

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL LA PLATA

TESIS DOCTORAL:

**DISEÑO DE SISTEMAS EFICIENTES DE
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA
ELECTROQUÍMICA**

DOCTORANDO:

ING. FACUNDO QUIÑONES

DIRECCIÓN:

DR. RUBEN H. MILOCCO

CO-DIRECCIÓN:

DRA. SILVIA G. REAL

La Plata, Buenos Aires

Abril 2021

Agradecimientos

Quiero aprovechar este espacio para agradecer a las instituciones y personas que hicieron posible la realización de este trabajo.

En primer lugar le agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por financiar mis estudios a través de una beca doctoral. A la Universidad Nacional del Comahue por brindarme un lugar de trabajo, a la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata por organizar mis estudios de posgrado y al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) por recibirme en reiteradas oportunidades para que pudiera complementar mis estudios.

Además, no puedo dejar de agradecerle al Dr. Ruben H. Milocco y a la Dra. Silvia G. Real por guiarme permanentemente a través de este proceso de aprendizaje clarificándome el camino, no solo académico sino también personal. El tiempo y la paciencia infinita que ambos dedicaron a mi formación fue esencial para culminar este trabajo. A ambos, muchas gracias.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco el apoyo incondicional de mi familia: mi hermana, mi padre, Titina, Esther, mis primos y primas y mis hermanos elegidos Sebastian y Francisco. El entorno creado por todos ellos fue fundamental para recorrer armónicamente este camino.

Resumen

Los sistemas eficientes de almacenamiento de energía basados en reacciones electroquímicas están compuestos por dos partes. Una de ellas es el sistema electroquímico almacenador de energía eléctrica propiamente dicho, y la otra es el sistema de gestión encargado de la energía electroquímica almacenada, de manera que el conjunto brinde una respuesta adecuada frente a una cierta demanda de corriente. En aplicaciones de baterías, al sistema de gestión se lo conoce como BMS. Una de las principales tareas que realiza el BMS es el cálculo de variables e indicadores como el estado de carga, el envejecimiento, el tiempo remanente, la energía disponible y otros, a partir de las mediciones de corriente, voltaje y temperatura. En esta tesis, en particular, se estudia la estimación del estado de carga y la predicción del tiempo remanente. Para esto es necesario conocer los modelos existentes y proponer aquellos que mejor interpreten al sistema. Estos modelos son la base para la optimización de los algoritmos de estimación. En este sentido, se propone el uso de un modelo electroquímico de orden reducido que permite obtener la predicción de tiempo remanente en un menor tiempo de cálculo. Complementariamente, se presenta una extensión del modelo que permite modelar celdas electroquímicas de combustible microbianas.

Finalmente, se desarrolla la idea de un módulo inteligente de baterías, que consiste en equipar a cada una de las baterías que lo conforman, con un sistema distribuido de monitoreo y control con la capacidad de procesar sus propias mediciones. De esta manera, se tiene un módulo formado por baterías que pueden intercambiar información entre ellas, para lograr un funcionamiento descentralizado y eficiente de todo el conjunto. Se presenta un prototipo desarrollado para este propósito.

Palabras clave: Baterías recargables, Modelo electroquímico, Celda inteligente, BMS, Predicción del tiempo remanente, Estimación del estado de carga, Celda de combustible microbiana.

Abstract

The efficient energy storage systems based on electrochemical reactions are compounded by two parts. One of them is the electrochemical element that store the energy, and the other is the management system used to control the electrochemical energy stored, in order to give an adequate response when a certain current is demanded. In applications that uses batteries, the management system is called BMS. One of the main tasks of the BMS includes the estimation and prediction of the state of charge, the aging, the remaining time, the remaining energy, and others; all from voltage, current and temperature measurements. From all of the services covered by the BMS, in this thesis, the study of the estimation of the state of charge and the prediction of the remaining time (RT), are carried out. To this end, it is necessary to know the existing models and propose them that outperform the interpretation of the system. These models are the basis to optimize the estimation algorithms. In this way, we proposed a reduced-order electrochemical model that obtain an efficient trade-off between the prediction error of the RT and the time used to obtain the solution. Additionally, an extension to model electrochemical microbial fuel cells is presented.

Finally, the concept of smart battery pack formed by batteries equipped with a distributed BMS, that are capable to process your own measurements, is developed. Thereby, it is obtained a battery pack formed by batteries that can exchange information among them, in order to perform a decentralized and efficient operation. We present a prototype developed to this purpose.

Keywords: Rechargeable battery, Electrochemical model, Smart cell, BMS, Remaining time prediction, State of charge estimation, Microbial fuel cell.

Índice general

1. Introducción	1
2. Modelado electroquímico de una batería	4
2.1. Transferencia de carga	4
2.2. Celdas electroquímicas	6
2.3. Proceso difusional	11
2.4. Modelo electroquímico de una batería	14
2.5. Modelo electroquímico de orden reducido	18
2.5.1. Comparación con el modelo eléctrico	21
2.5.2. Identificación de los parámetros del modelo de una batería	23
2.6. Resultados experimentales	24
2.7. Conclusiones	26
3. Predicción de tiempo remanente en baterías	27
3.1. Predicción de tiempo remanente utilizando el modelo eléctrico	28
3.2. Predicción de tiempo remanente utilizando el modelo electroquímico	29
3.2.1. Descarga con corriente constante	29
3.2.2. Descarga empleando escalones de corriente	33
3.3. Resultados experimentales	34
3.4. Conclusiones	38
4. Tiempo remanente en bancos de baterías	43
4.1. Modelado de un módulo de baterías	44
4.2. Predicción de tiempo remanente en módulos de baterías	46
4.3. Observador de estados	47
4.3.1. Filtro de Kalman Extendido	48
4.3.2. Filtro de Kalman	49
4.3.3. Análisis del desempeño del EKF y del KF	50
4.4. Resultados experimentales	51
4.5. Conclusiones	53
5. Desarrollo tecnológico: prototipo de celdas inteligentes para aplicaciones de BMS	59
5.1. Componentes electrónicos	60
5.2. Programación de las celdas	62
5.2.1. Adquisición y procesamiento de las mediciones	62

5.2.2. Transmisión de datos	64
5.3. Resultados experimentales	65
5.3.1. Adquisición de las mediciones	66
5.3.2. Predicción de tiempo remanente	68
5.4. Conclusiones	70
6. Utilización del modelo electroquímico para modelar una celda de combustible microbiana	73
6.1. Modelado electroquímico de una CCM	73
6.2. Potencia máxima extraíble con una CCM	76
6.3. Resultados experimentales	78
6.3.1. Identificación de parámetros del modelo de la CCM	79
6.3.2. Máxima potencia	81
6.4. Conclusiones	82
7. Conclusiones generales y trabajos futuros	84
7.1. Conclusiones	84
7.2. Trabajos futuros	85

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas ha habido un fuerte impulso para reemplazar las fuentes energéticas provenientes de la quema de combustibles fósiles debido al gran impacto de esta en el calentamiento global. Una de las tantas soluciones que surgen para producir y almacenar la energía es el uso de sistemas electroquímicos. Productos electrónicos portables, movilidad y abastecimiento domiciliario e industrial; son las aplicaciones en las que se utilizan estos sistemas en mayor medida, [1]. Solamente en 2018, la cantidad de vehículos eléctricos vendidos en todo el mundo fue de cinco millones con una tendencia que va en aumento ya que se prevé que el stock en 2030 supere los 250 millones, [2, 3]. También en el ámbito de la generación eléctrica, los sistemas de almacenamiento electroquímico están siendo utilizados. Estos pueden verse en parques solares y eólicos, con el fin mitigar los problemas relacionados con la intermitencia de estas fuentes de energía, [4, 5, 6].

El auge de los sistemas electroquímicos, en parte se debe al creciente desarrollo de baterías recargables que utilizan litio en su funcionamiento. Si bien el uso de este compuesto comenzó en el año 1991, [7], con el tiempo la fabricación de baterías basadas en esta tecnología fue en aumento utilizando diversos materiales que permitieron maximizar la energía y la potencia específica, la durabilidad y la seguridad, [8, 9]. El término batería se utilizará en esta tesis para referirse a un dispositivo electroquímico que constituye una unidad de almacenamiento formada por un cátodo, un ánodo, un electrolito y un separador, todo junto ensamblado en un recipiente cilíndrico o prismático. Estas baterías se conectan eléctricamente en serie o en paralelo para formar módulos. La conexión en paralelo aumenta la capacidad de sostener una corriente en el tiempo, mientras que la conexión en serie aumenta la diferencia de potencial en bornes y por ende la potencia del módulo. Finalmente, un banco de baterías se forma conectando módulos en serie y/o en paralelo, para conseguir una determinada potencia y capacidad de almacenamiento de energía.

Para un funcionamiento eficiente, seguro y de rápida respuesta dinámica frente a una demanda de corriente determinada, este gran número de baterías requiere no solo un adecuado esquema de interconexión, sino también del balance de cargas entre ellas durante la operación y de la estimación de variables e indicadores de cada batería individual y del banco, [10, 11]. Esto se consigue utilizando un sistema de manejo y gestión de la energía, llamado BMS (por sus siglas en inglés correspondientes a *Battery Management System*), que se encarga de garantizar la operación segura de las baterías, de optimizar el funcionamiento y de prolongar la vida útil del banco, [12]. Para esto, el BMS utiliza medidores, actuadores y controladores programables que adquieren y procesan en tiempo real las mediciones de tensión, corriente y temperatura.

Dentro de los indicadores calculados por el BMS los más utilizados, en la mayoría de las aplicaciones, son el estado de carga o *SoC* (*State of Charge*), el estado de salud o *SoH* (*State of Health*) y la energía y potencia disponible, [10, 13]. Conociendo estos indicadores se tiene conocimiento de la carga almacenada (*SoC*), del envejecimiento (*SoH*) y de la disponibilidad energética del banco. Por otro lado, para evitar sobrecargas y maximizar la capacidad de almacenamiento, el BMS realiza el balance de cargas o equalización. Esta tarea consiste en la distribución homogénea de la carga almacenada entre todas las baterías y/o módulos del banco. Si bien existen diferentes técnicas para llevar a cabo esta tarea, todas ellas consisten en disipar o en distribuir la carga excesiva de aquellas baterías (y/o módulos) que están más cargadas que el resto [14, 15, 16].

En cuanto a la implementación del BMS, todos sus componentes pueden conformar una única unidad de procesamiento central o distribuirse entre varias unidades que se encarguen de monitorear módulos, [17]. En el primer caso, la información de todas las baterías se centraliza en un único procesador que maneja todas las mediciones. El acceso a estas mediciones requiere la conexión de todas las baterías a la unidad central, por lo que el cableado puede ser un problema en bancos de gran cantidad de baterías. Además, el procesador del BMS debe tener la capacidad de procesamiento necesaria para manejar simultáneamente la información de todas las baterías del banco. La otra opción es utilizar un esquema distribuido-modular en donde las mediciones eléctricas y térmicas de cada módulo del banco son pre-procesadas localmente por una unidad de procesamiento. De esta manera se consigue reducir el cableado hasta el computador central, a costa de aumentar el número de unidades de procesamiento. Este esquema requiere, además, incluir un sistema de comunicación entre las unidades locales y el dispositivo central, [18].

En esta tesis se introduce una propuesta de monitoreo diferente que consiste en que cada batería tenga su propia inteligencia, de manera que pueda procesar sus propias mediciones. Para esto, se utiliza el concepto de celda inteligente, formada por una batería equipada con un circuito integrado. De esta manera, cada celda comparte información con las demás, para llevar a cabo acciones coordinadas. La idea es tener un procesamiento distribuido que intercambie solo la información necesaria para un funcionamiento eficiente del conjunto.

La contribución de esta tesis incluye algunos de los tantos desafíos que involucra el desarrollo de un esquema basado en celdas inteligentes. En particular, se consiguieron avances sobre un algoritmo de monitoreo que, utilizando un reducido costo computacional y de memoria, es capaz de estimar el estado de carga y el tiempo remanente de una batería y de un banco. El algoritmo desarrollado utiliza un modelo electroquímico que surge a partir de representar matemáticamente los procesos involucrados en la transformación de la energía química en eléctrica. Se demuestra y se comprueba experimentalmente que utilizar este modelo, en vez del eléctrico, consigue ventajas en relación a la implementación, ya que se reduce la complejidad computacional de los algoritmos.

Concretamente, en esta tesis pueden reconocerse cuatro aportes originales. Tres de ellos están en la línea del almacenamiento, mientras que el cuarto es un aporte en el campo de la producción electroquímica utilizando celdas de combustibles microbianas. Estos pueden resumirse en:

- i. El desarrollo de un algoritmo que permite calcular, de manera directa, la predicción del tiempo remanente de una batería. El algoritmo propuesto utiliza solo dos variables de estado y supera en tiempo de cálculo a uno de los métodos existente, basado en iterar las ecuaciones del modelo eléctrico.
- ii. El uso de un esquema modelo-observador lineal que permite conocer tanto los estados

como el tiempo remanente de un módulo de baterías. Se consigue una ventaja al utilizar el modelo electroquímico ya que este permite implementar un observador lineal para conocer las variables del sistema. Esto reduce la complejidad computacional ya que se evita el proceso de linealización.

- iii. La adaptación e implementación de los algoritmos desarrollados en un prototipo de celda inteligente. Se presenta el diseño y desarrollo de placas electrónicas que realizan el monitoreo local de una batería utilizando un microcontrolador.
- iv. El uso del modelo electroquímico para modelar una celda de combustible microbiana, con el fin de encontrar la máxima potencia que puede entregarle a una carga resistiva.

Estos aportes mencionados se basan en el estudio y aplicación de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la transformación de energía química en eléctrica. En este sentido el contenido de esta tesis se completa introduciendo los procesos involucrados en la transformación de la energía y el modelado. Los temas están estructurados en cuatro bloques que pueden identificarse como: modelado electroquímico, algoritmos de monitoreo, celda inteligente y celda de combustible microbiana. El primer bloque está conformado por el capítulo 2 en donde se presentan los fundamentos electroquímicos en los que está basado el modelado de la batería. El segundo bloque corresponde a los capítulos 3 y 4 en donde se presenta el algoritmo de predicción de tiempo remanente y de estimación de estados de la batería y de un módulo. El tercer bloque corresponde al capítulo 5, en donde se presenta el desarrollo del prototipo de celda inteligente y los resultados obtenidos al implementar los algoritmos en cuatro de ellas. En el último bloque, presentado en el capítulo 6, se muestra como el modelo electroquímico puede ser utilizado para modelar una celda de combustible microbiana con el fin de encontrar la expresión de la máxima potencia extraíble. Finalmente, el capítulo 7 es un resumen de las conclusiones obtenidas a lo largo de la tesis y se presentan algunas líneas de trabajos futuros.

Capítulo 2

Modelado electroquímico de una batería

El funcionamiento de una batería recargable está basado en la conversión de energía química en energía eléctrica y viceversa. En esta conversión pueden diferenciarse dos procesos intervinientes, uno de ellos se relaciona con la transferencia de cargas y el otro con la difusión del material reactivo que da lugar a dicha transferencia.

El objetivo de este capítulo es encontrar un modelo que describa las variables eléctricas (corriente y diferencia de potencial en bornes) de una batería a partir del análisis de estos dos procesos. Además, se busca que el modelo utilice una cantidad reducida de parámetros para poder ser utilizado en aplicaciones de BMS.

El capítulo está organizado de la siguiente manera; primero se introduce el tema de transferencia de cargas en una interfase para luego explicar el funcionamiento combinado de los dos de estas en una celda electroquímica. En la sección 2.3 se obtiene una descripción matemática del proceso difusional de reactivos (y/o productos) y luego en la sección 2.4 se presenta el modelo electroquímico de una batería recargable. En esta misma se presenta el modelo de reducidos parámetros y se compara con el muy utilizado modelo eléctrico. En la sección 2.6 se muestran resultados experimentales obtenidos en la identificación del modelo de baterías comerciales de iones de litio. Finalmente, en la sección 2.7 se resumen las conclusiones del capítulo.

2.1. Transferencia de carga

La transferencia de cargas es en sí el proceso que permite que un dispositivo electroquímico convierta la energía química (que se encuentra almacenada en la sustancia reactiva) en una corriente eléctrica. Para que este proceso tenga lugar, es necesario poner en contacto dos materiales que contengan las sustancias entre las que se producirá la transferencia de cargas. Básicamente en la zona de contacto de dos materiales distintos se produce un reordenamiento de sus partículas que buscan adaptarse a la nueva situación de proximidad. En esta zona se modifica la estructura de ambos materiales dando lugar a una región con propiedades nuevas conocida como interfase. Desde el punto de vista eléctrico, la interfase es neutra ya que el contacto no introduce nuevas cargas. Sin embargo, existe una distribución no-homogénea de la densidad de cargas producto del reordenamiento estructural de las partículas. Esto da lugar a regiones dentro de la interfase que son eléctricamente más positivas y otras que son más negativas. Este proceso se conoce como electrificación de la interfase, [19]. El caso más simple

es cuando esta distribución se asemeja a un capacitor de placas paralelas formando lo que se conoce como la doble capa eléctrica. La Figura 2.1 muestra un esquema de esta situación en donde las cargas negativas libres de un compuesto metálico se han reagrupado enfrentando a los iones positivos presentes en una solución iónica. En este caso, el modelo de la doble capa permite representar la situación eléctrica de la interfase sugiriendo que el campo eléctrico en esta región es constante y en consecuencia el potencial desarrollado es lineal.

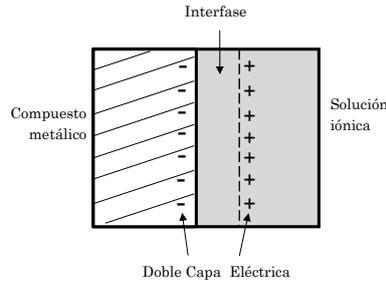
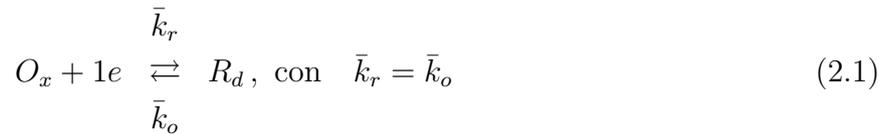


Figura 2.1 – Esquema de una interfase formada por una solución iónica y un compuesto metálico. La doble capa eléctrica simula un capacitor de placas paralelas.

En una interfase en equilibrio como la esquematizada en la Figura 2.1 no existe una transferencia neta de cargas. Esta situación es un equilibrio dinámico en donde las reacciones de reducción/oxidación intercambian electrones con la misma rapidez. Una reacción redox de este tipo se representa con la ecuación (2.1). La diferencia de potencial en la interfase, según esta ecuación es (2.2), llamada ecuación de Nernst, [20].



$$E_r = E_0 - \psi \ln \frac{C_{R_d}}{C_{O_x}} \quad (2.2)$$

Siendo \bar{k}_r y \bar{k}_o las constantes de velocidad de la reacción de reducción y oxidación respectivamente, en el equilibrio. Al potencial E_r también se lo llama reversible debido a que la reacción en equilibrio (2.1) se produce en condiciones muy cercanas a la reversibilidad termodinámica. Esto significa que prácticamente toda la energía libre de Gibbs¹ de la reacción se transforma en trabajo eléctrico desarrollando así el potencial de la interfase E_r .

En la reacción (2.1) se supone que la especie O_x se oxida liberando un electrón que es captado por la especie reducida R_d . E_0 es la diferencia de potencial de la interfase cuando la concentración de la especie reducida, C_{R_d} , es igual a la concentración de la especie oxidada, C_{O_x} ; la constante ψ está dada por $\psi = RT/F$ en donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y F es la constante de Faraday.

La transferencia de carga bidireccional de la ecuación (2.1) produce una corriente de intercambio de equilibrio, I_0 . Este es un parámetro que depende de los materiales que están en

¹Máximo trabajo que puede realizar, sobre el entorno, un proceso termodinámicamente reversible.

contacto y de las reacciones involucradas. Resulta de destacada importancia en el diseño de nuevos materiales ya que refleja la velocidad de la reacción tanto directa como inversa en el equilibrio.

Por otro lado, en presencia de una fuerza impulsora aplicada a la interfase (como por ejemplo una diferencia de potencial externa, que saque a la interfase del equilibrio) se originará el proceso de transferencia de cargas neta en la interfase. En esta situación, la ecuación (2.1) se convierte en la (2.3) en donde ahora se tiene que las constantes de velocidad de la reacción, fuera del equilibrio, no resultan iguales: $k_r \neq k_o$.



La relación entre la diferencia potencial externa aplicada, Δ_ϕ , y la corriente neta, I , que atraviesa la interfase está dada por una de las leyes fundamentales de la electroquímica que se conoce como la ecuación de Butler-Volmer, [19], que puede ser expresada como sigue:

$$I = k_r C_{R_d} e^{(1-\alpha)\psi\Delta_\phi} - k_o C_{O_x} e^{-\alpha\psi\Delta_\phi} \quad (2.4)$$

El parámetro α es una constante que da una idea de la fracción del potencial aplicado que se utiliza para favorecer la reacción en un sentido determinado, [21]. La diferencia entre el potencial reversible en el equilibrio y Δ_ϕ se conoce como sobrepotencial, η , de manera que $\eta = \Delta_\phi - E_r$. Este sobrepotencial se asocia a la energía de activación y al gradiente de concentración.

De la ecuación (2.4) puede verse que la corriente que atraviesa una interfase depende tanto de la diferencia de potencial como de las concentraciones de la especie oxidada y reducida. La intensidad y sentido de circulación de esta corriente depende de cuál de los dos términos del lado derecho de (2.4) tome preponderancia.

2.2. Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica es la combinación de dos interfases con el fin de producir una interacción química y eléctrica entre ellas. En ambas interfases se producen reacciones de oxidación y reducción de manera que el funcionamiento combinado es complementario. Estas reacciones pueden ocurrir de forma espontánea, como es el caso de una batería o una celda de combustible cuando entrega corriente. En este caso, la corriente es producida como consecuencia de las reacciones químicas que ocurren sin necesidad de aplicarles energía. Contrario a esto, es el caso de las celdas electrolíticas en donde las reacciones químicas ocurren como consecuencia del paso de una corriente eléctrica. Este tipo de dispositivos se utilizan, entre otras aplicaciones, en la producción de hidrógeno a partir de la electrolisis del agua, en el tratamiento de ciertos contaminantes como cromo y dióxido de carbono y en la protección catódica contra la corrosión de metales, [22].

En el caso de baterías, por lo general, las interfases interactuantes están constituidas por el contacto entre un medio acuoso conductor de iones llamado electrolito y un material conductor de electrones llamado electrodo en donde se encuentra el material activo que contiene los reactivos que se oxidarán/reducirán.

La conversión de energía química en eléctrica de forma espontánea tiene lugar cuando la transferencia de cargas entre las interfases genera trabajo eléctrico sobre una carga externa. Para esto se vinculan ambos electrodos con un conductor eléctrico externo de manera que los electrones transferidos durante la oxidación en una de las interfases sean consumidos por la otra interfase en el proceso de reducción. En la Figura 2.2 se muestra un esquema de esta situación, en donde el conductor externo tiene conectado además, la resistencia externa R_L . El flujo de electrones circula desde el ánodo (o borne negativo) hacia el cátodo (borne positivo) y por convención se supone que la corriente eléctrica lo hace en sentido inverso. En el interior, de la misma forma que los electrones viajan por el conductor externo de un electrodo a otro, los iones positivos migran a través de la membrana desde la interfase del ánodo hacia la del cátodo. Esta membrana o separador es un material que solo permite el paso de iones manteniendo aislados eléctricamente a ambos electrodos.

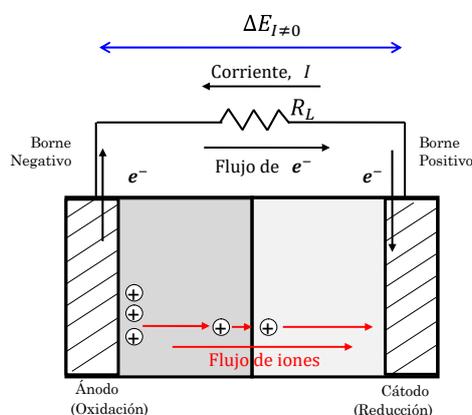


Figura 2.2 – Esquema básico de una batería entregando corriente a una carga resistiva.

Las baterías que funcionan solamente entregando energía son llamadas primarias o descartables, algunos ejemplos son: la celda de Leclanché, la celda de Daniell, la celda de Grove, la celda de ácido crómico, entre otras. En estas, una vez que se agota el material reactivo durante la descarga, no es posible realizar la recarga de la misma.

Por otro lado, existen baterías que una vez descargadas, es posible conectar una fuente de corriente en sus bornes que fuerce una circulación de electrones en sentido inverso al mostrado en la Figura 2.2. De esta manera se inducen reacciones redox que producen los reactivos necesarios en los electrodos para luego ser utilizados en la producción de corriente eléctrica. De aquí en adelante el término batería será utilizado para este tipo de dispositivos.

De igual forma que en una interfase, la corriente establecida en una batería, se relaciona con la concentración de reactivos y con la diferencia de potencial. Para encontrar estas relaciones se consideran dos situaciones: la batería a circuito abierto y la batería a circuito cerrado. Este último caso corresponde a la batería entregando (o recibiendo) corriente.

La diferencia de potencial en bornes de la batería a circuito abierto, es decir cuando no circula corriente, denotada $\Delta E_{I=0}$, está dada por la diferencia de los potenciales reversibles de cada uno de sus electrodos:

$$\Delta E_{I=0} = E_{r,c} - E_{r,a} \quad (2.5)$$

En donde $E_{r,c}$ y $E_{r,a}$ son los potenciales del cátodo y del ánodo respectivamente calculados con la ecuación de Nernst (2.2). En esta situación las dos interfases que componen a la batería están en equilibrio y no existe una transferencia neta de cargas. De la ecuación (2.5) puede verse como, debido a la relación de estos potenciales con la concentración de reactivos, el potencial en bornes de una batería a circuito abierto es un indicador de la concentración de reactivos disponibles en el interior de la batería.

Por otro lado, la circulación de una determinada corriente entre los bornes de la batería modifica a la diferencia de potencial respecto del valor obtenido con la ecuación (2.5). La transferencia de carga neta se manifiesta a través de los sobrepotenciales de cada electrodo, que en el caso de la descarga tienden a disminuir el valor de $\Delta E_{I=0}$. Esto es debido a que parte de la energía química que contienen los reactivos debe ser utilizada para vencer la energía de activación que da lugar al inicio de la transferencia de cargas. Sumado a esto, el gradiente de concentración producido por el consumo de reactivos en la interfase produce también una caída de potencial respecto del equilibrio. Ambos efectos se traducen en el sobrepotencial de activación y de concentración respectivamente. La suma de estos dos constituyen al sobrepotencial total de ambos electrodos, [19]. Además, otro efecto que contribuye a disminuir el potencial en bornes es la resistencia al paso de la corriente y de los iones en el electrolito, R_i . Teniendo esto en cuenta, la diferencia de potencial en bornes cuando circula una determinada corriente, $\Delta E_{I \neq 0}$, queda expresada de la siguiente manera:

$$\Delta E_{I \neq 0} = \Delta E_{I=0} + \eta^c - \eta^a - IR_i \quad (2.6)$$

$$\Delta E_{I \neq 0} = E^c - E^a - IR_i \quad (2.7)$$

Los términos η^c y η^a son los sobrepotenciales totales del cátodo y del ánodo respectivamente de manera que $E^c = E_{r,c} + \eta^c$ y $E^a = E_{r,a} + \eta^a$. En el caso de la descarga, el signo de η^c es negativo ya que genera que el potencial del cátodo sea menor respecto del equilibrio mientras que η^a es positivo debido a que tiende a aumentar el potencial de equilibrio del ánodo. En la Figura 2.3 se muestra un esquema vectorial de esta situación donde puede verse la relación entre la diferencia de potencial en bornes a circuito abierto y la misma cuando circula una corriente. Suponiendo que en bornes se conecta una carga resistiva de valor R_L como en la Figura 2.2, el vector azul de la Figura 2.3 corresponde a $\Delta E_{I \neq 0} = IR_L$. Además, $\Delta E_{I=0}$, $E_{r,a}$ y $E_{r,c}$ son constantes al igual que la caída de tensión IR_i (si se asume que R_i es constante). Esto provoca que los sobrepotenciales η^c y η^a adecúen sus valores para cumplir con la ecuación de la malla eléctrica dada por (2.6). De igual manera, cuando se conecta una fuente de alimentación externa que fuerza una corriente en sentido inverso al mostrado en la Figura 2.2, la diferencia de potencial en bornes resulta mayor a la de circuito abierto, $\Delta E_{I \neq 0} > \Delta E_{I=0}$. En este caso, los signos de los sobrepotenciales η^c y η^a se invierten de manera que la ecuación de la malla se sigue cumpliendo. De esta manera, la ecuación (2.7) describe el comportamiento de la diferencia de potencial en bornes tanto en la descarga (corriente positiva) como en la carga de la batería (corriente negativa).

El sobrepotencial total (dado por $\eta^c - \eta^a$) que se produce para mantener el balance de la ecuación de la malla cerrada (2.6) depende de la concentración de reactivos en la interfase de los dos electrodos. Sin embargo, el proceso global es controlado por la interfase en la que el consumo de reactivos se produce a mayor velocidad. Este electrodo se llama limitante y sin pérdida de generalidad se supone de aquí en adelante que este es el cátodo. Considerar que un

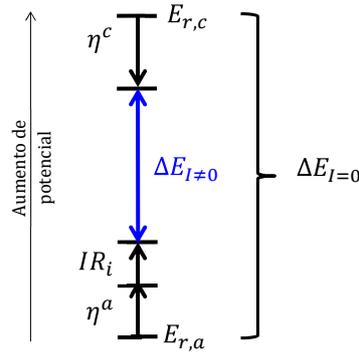


Figura 2.3 – Esquema representativo de la diferencia de potencial en bornes de la batería cuando está entregando corriente.

electrodo controla el proceso global, conlleva a dos suposiciones que son utilizadas para modelar $\Delta E_{I \neq 0}$:

- i) El potencial del electrodo no-limitante se mantiene constante.
- ii) La ecuación (2.6) planteada en función del electrodo limitante resulta en una relación de dependencia entre tres variables: la corriente I , la tensión en bornes E y la concentración de reactivos en la interfase del electrodo limitante.

La vinculación entre las tres variables mencionadas en **ii)** se obtendrá cualitativamente a partir de la ecuación de Butler-Volmer (2.8) del electrodo limitante:

$$I = k_r C_{R_d} e^{(1-\alpha)\psi E^c} - k_o C_{O_x} e^{-\alpha\psi E^c} \quad (2.8)$$

De la ecuación (2.7) se despeja E^c y luego se reemplaza en (2.8) para obtener la siguiente expresión:

$$I = K_r X e^{(1-\alpha)\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_i)} - K_o (1 - X) e^{-\alpha\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_i)} \quad (2.9)$$

En donde, $K_r = \tilde{k}_r \bar{C}_{R_d}$ y $K_o = \tilde{k}_o \bar{C}_{O_x}$; $\tilde{k}_r = k_r e^{(1-\alpha)\psi E_{r,a}}$ y $\tilde{k}_o = k_o e^{-\alpha\psi E_{r,a}}$. Esta ecuación se obtiene multiplicando y dividiendo el primer y segundo miembro del lado derecho por \bar{C}_{R_d} y \bar{C}_{O_x} respectivamente las cuales son las máximas concentraciones que pueden ser acumuladas en la región de la interfase del electrodo limitante de las especies reducidas y oxidadas. De esta forma, se obtiene la descripción en términos de una variable adimensional X que representa la concentración normalizada $X = C_{R_d} / \bar{C}_{R_d}$, con $X \in (0, 1)$. Debido a que los dos términos de esta ecuación son complementarios es posible describir ambas concentraciones en función de una de ellas ya que la suma siempre es la unidad².

La ecuación (2.9) es una expresión que relaciona la corriente, la concentración de reactivos y la diferencia de potencial. Esta relación se escribirá convenientemente expresando a la diferencia

²Cuando la concentración de la especie que se reduce es máxima, la concentración de la especie que se oxida es mínima y viceversa, de esta forma siempre la suma de las concentraciones normalizadas es la unidad.

de potencial $\Delta E_{I \neq 0}$ como suma de dos contribuciones que dependen de la concentración de reactivos y de la corriente. Para ello, de la ecuación (2.9) se despeja el cociente $X/(1 - X)$, obteniendo (2.10). Luego, el lado derecho se escribe como una función exponencial resultando en (2.11), en donde R_{eq} un valor resistivo que consigue esta igualdad.

$$\frac{X}{1 - X} = \frac{K_o e^{\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_i)} - I}{K_r e^{-\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_i)} + I} \quad (2.10)$$

$$\frac{X}{1 - X} = \frac{K_o}{K_r} e^{\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_{eq})} \quad (2.11)$$

De esta manera se obtiene la siguiente relación entre la corriente, la diferencia de potencial y la concentración de reactivos del electrodo limitante:

$$\Delta E_{I \neq 0} = f_E(X) + IR_{eq} \quad (2.12)$$

En esta descomposición, la función $f_E(X)$ modela la dependencia de $\Delta E_{I \neq 0}$ con la concentración de reactivos, mientras que los efectos que no dependen de esta concentración están agrupados en la R_{eq} . Las expresiones de estas dos funciones están dadas por:

$$R_{eq} = R_i + \frac{1}{2\psi I} \ln \left(\frac{1 - I/K_o e^{-\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_i)}}{1 + I/K_r e^{\psi(\Delta E_{I \neq 0} + IR_i)}} \right) \quad (2.13)$$

$$f_E(X) = K_a + K_b \ln \left(\frac{X}{1 - X} \right) \quad (2.14)$$

En donde $K_b = 1/2\psi$ y $K_a = K_b \ln(K_r/K_o)$.

La función $f_E(X)$ representa a la fuerza electromotriz (EMF) de la batería. La EMF, en términos eléctricos es la energía por unidad de carga eléctrica (es decir tiene unidades de voltaje) que impulsa a una corriente a través de un circuito cerrado. En este sentido, bajo la hipótesis del electrodo limitante, es la concentración de reactivos en este electrodo la que mueve a las cargas a través de la carga externa (resistencia R_L en la Figura 2.2) conectada en bornes de la batería.

Cabe aclarar que en ambos electrodos existen reacciones secundarias que hacen que la EMF, si bien tiene una descripción similar, no es exactamente la encontrada con la ecuación (2.14) a partir de la Butler-Volmer. Entonces, denotando genéricamente a la EMF como $f(X)$, la relación mencionada en **ii)** que existe entre la corriente, la concentración de reactivos y la diferencia de potencial en bornes, $F(X, I, E)$, tiene la siguiente expresión:

$$F(X, I, E) = E - f(X) - IR_{eq} = 0 \quad (2.15)$$

De aquí en adelante se utilizará la nomenclatura E para denominar a la diferencia de potencial, o tensión, en bornes de la batería. De esta manera, E será igual a $\Delta E_{I=0}$ cuando no exista circulación de corriente y resultará $E = \Delta E_{I \neq 0}$ cuando se establezca una corriente determinada entre sus bornes.

La forma de la curva $f(X)$ depende de varios parámetros dentro de los que se pueden mencionar: el material utilizado en los electrodos (sobre todo en el cátodo), [23], la temperatura

y el envejecimiento de la batería, [24, 25]. En la Figura 2.4 se muestra la forma típica que adopta esta curva en en baterías de: iones de litio (Li-ion) con cátodo de fosfato de hierro-litio (LFP), Li-ion níquel-manganeso y óxido de cobalto (NMC), plomo ácido (Pb) y de níquel con cátodo de aleación de metal hidruro (NiMH). En estas dos últimas se observa el fenómeno de histéresis.

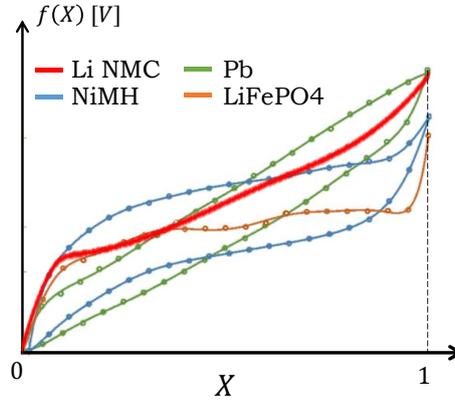


Figura 2.4 – Forma típica de la función de la EMF en distintas baterías.

2.3. Proceso difusional

La sustancia reactiva que produce la tensión en bornes de la batería y da lugar a la circulación de corriente, se aproxima a la interfase mediante un proceso difusional producido por un gradiente de concentración. Este gradiente se produce (en la descarga) por un consumo de reactivos en la interfase que genera una diferencia entre la concentración de esta región y la concentración media del electrolito y/o del electrodo. Tanto los reactivos como los productos difunden desde (hacia) el seno de la fase hacia (desde) la interfase, luego, el proceso dominante será el que gobierne el proceso global.

La dinámica de procesos difusionales que involucran transporte de materia se describen utilizando las dos leyes de Fick. La primera, conocida también como ley de estado estacionario, establece una relación de proporcionalidad entre el flujo difusional J (medido en unidades de masa/tiempo) y el gradiente de concentración. Considerando el electrodo limitante y suponiendo un flujo planar unidimensional (es decir, solo considerando variaciones de la concentración en una dirección espacial) esta ley se escribe como sigue:

$$J(z) = -D\bar{C}_{R_d} \frac{\partial X(z)}{\partial z} \quad (2.16)$$

En donde D es el coeficiente de difusión y la variable z representa el eje espacial donde existe el gradiente de concentración. La máxima concentración \bar{C}_{R_d} aparece multiplicando a D debido la utilización de la concentración normalizada para expresar el flujo $J(z)$. El signo negativo de la ecuación indica que el flujo de materia será siempre en dirección opuesta a la región de mayor concentración. La segunda ley de Fick expresa la variación temporal de la concentración con la variación espacial del flujo $J(z)$. La relación se obtiene al considerar el movimiento de materia que se produce en un diferencial de tiempo entre dos regiones adyacentes del espacio

con diferente concentración. De esta manera es posible escribir la velocidad de cambio en la concentración ($\partial X/\partial t$) de la siguiente manera:

$$\frac{\partial X(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.17)$$

En donde $X(z, t)$ es la concentración en el espacio z en el tiempo t . Combinando estas dos ecuaciones es posible encontrar un conjunto de ecuaciones diferenciales que modelan el proceso difusional utilizando una representación en variables de estado. Para esto se utiliza el método de discretización espacial, [26], en el cual la región total del espacio donde la difusión ocurre es dividida en M compartimientos de igual volumen, V_{ol} . El caso más sencillo corresponde a suponer que estas ecuaciones modelan una difusión planar que resulta en dividir a la región en compartimientos cubiculares iguales cuya longitud de cada lado es Δz , como se muestra en la Figura 2.5. Sin embargo, el desarrollo es similar si se consideran otras formas para los compartimientos y este método puede adaptarse a cualquier tipo de estructura difusional como puede ser la esférica o cilíndrica (por ejemplo ver [27] para más detalles).

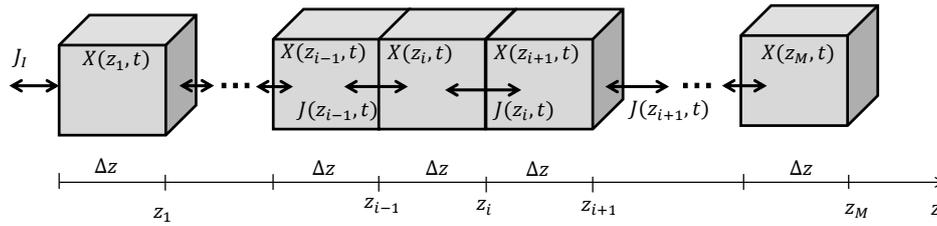


Figura 2.5 – Esquema de un proceso difusional planar.

Entre dos compartimientos adyacentes la derivada espacial se aproxima utilizando una diferencia finita de manera que :

$$J(z_i) = -D \frac{\partial X(z_i)}{\partial z} \simeq -D \bar{C}_{R_d} \frac{X(z_i) - X(z_{i+1})}{\Delta z}, \quad (2.18)$$

En donde $J(z_i)$ es el flujo de materia que difunde desde el compartimiento i al $i + 1$. Luego, reemplazando (2.18) en la ecuación (2.17) se tiene que:

$$\frac{\partial X(z_i, t)}{\partial t} \simeq \begin{cases} \delta [X(z_i, t) - X(z_{i+1}, t)] - \gamma J_I(t) & i = 1 \\ \delta [-X(z_{i-1}, t) + 2X(z_i, t) - X(z_{i+1}, t)] & i = 2, \dots, M - 1 \\ \delta [-X(z_{i-1}, t) + X(z_i, t)] & i = M \end{cases}$$

En donde el factor $\delta = D \bar{C}_{R_d} / (\Delta z)^2$ tiene unidades de 1/tiempo. En la ecuación correspondiente a $i = 1$ se ha incluido el flujo $J_I(t)$ producido por la corriente a través de la constante de Faraday, $J_I(t) = I(t)/F$. La constante $\gamma = 1/\bar{C}_{R_d} V_{ol}$ es necesaria para convertir a J_I en un

flujo por unidad de volumen escalado por la concentración máxima de los compartimientos. El producto γJ_I puede interpretarse como el flujo másico producido por la corriente, relativo al volumen de los compartimientos y a la máxima concentración que puede acumularse en este volumen. El signo negativo que acompaña a este término es necesario debido a la convención de la corriente.

Este conjunto de ecuaciones diferenciales se resuelve considerando las condiciones de borde del sistema y las condiciones iniciales del mismo. Matricialmente siempre puede escribirse de la siguiente manera:

$$\dot{\chi}(t) = \phi\chi(t) + \Gamma_\chi I(t) \quad (2.19)$$

En donde el vector $\chi = [X(z_1, t), \dots, X(z_M, t)]^T$ contiene las acumulaciones en cada compartimento considerado y el símbolo $(\dot{\cdot})$ se ha utilizado como notación para la derivada temporal. Diferentes geometrías difusionales se obtienen al cambiar los valores de los componentes de los vectores y matrices ϕ, Γ_χ teniendo en cuenta que:

- Los valores no nulos de Γ_χ indican cuántos y cuáles son los compartimientos que están en contacto con la interfase. En el caso considerado de difusión planar es el compartimento $i = 1$ resultando en $X(t) = X(z_1, t)$. Además, la suma de todos los elementos de esta matriz siempre resulta en $-\gamma/F$.
- La matriz ϕ modela el intercambio de materia entre compartimientos que están en contacto.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.6 se muestran cuatro geometrías distintas formadas con $M = 4$ junto con las matrices ϕ, Γ_χ resultantes. Las cuatro estructuras difieren en la cantidad de compartimientos con los que cada uno intercambia materia y en la cantidad de compartimientos que están en contacto con la interfase. Por ejemplo, en la estructura S_2 se supone que los compartimientos 1 y 2 son los que están en contacto con la interfase y por ende reciben la mitad del flujo total J_I que ingresa/egresa en la carga/descarga de la batería. Esto se ve reflejado en el factor $1/2$ que multiplica al vector Γ_χ . Estas estructuras fueron utilizadas en el trabajo [28] para modelar una batería comercial de iones de litio de $Q_{max} = 2,8Ah$ de capacidad nominal. Experimentalmente se demostró que las estructuras S_3 y S_4 consiguen un mejor desempeño respecto a las otras dos al representar a la tensión en bornes de la batería considerada.

Si bien esta forma de modelar el proceso difusional es versátil y permite incluir diferentes estructuras, en muchas aplicaciones se prioriza el uso de reducidos parámetros para modelar esta dinámica. Estos se conocen como modelos de orden reducido y uno muy utilizado es el eléctrico. En la sección 2.5 se realiza una comparación entre este y el modelo electroquímico que surge al considerar solo dos compartimientos ($M = 2$) en la estructura difusional.

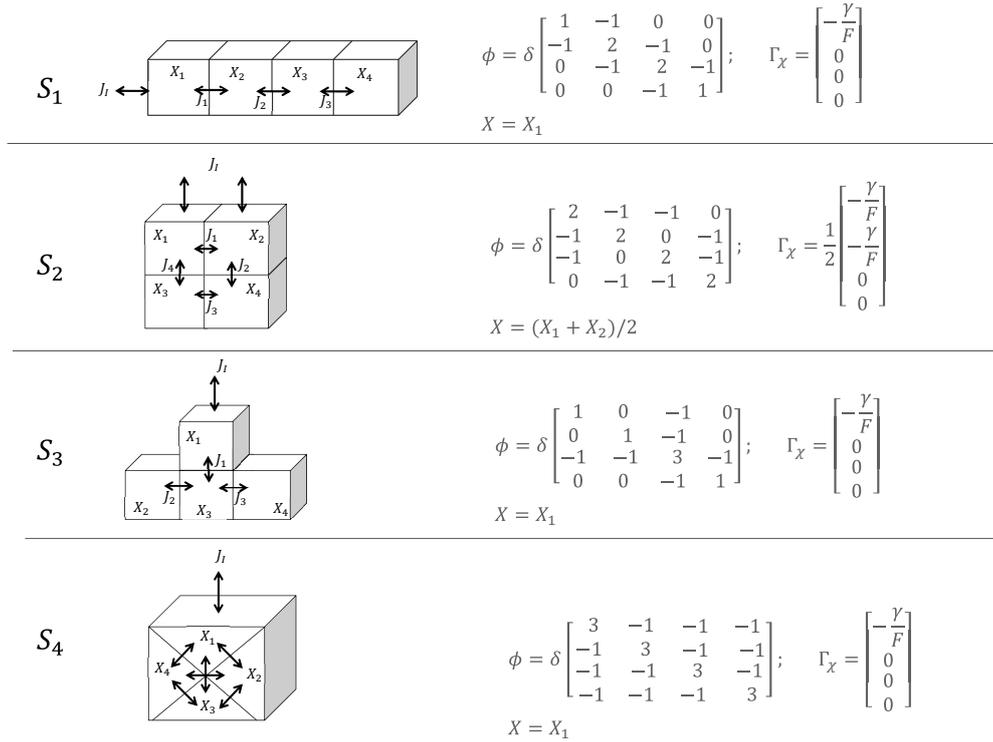


Figura 2.6 – Ejemplo de estructuras formadas con $M = 4$ para modelar el proceso difusional.

2.4. Modelo electroquímico de una batería

El modelo electroquímico se conforma al combinar las ecuaciones que describen los dos procesos desarrollados en la sección anterior. A partir de las ecuaciones (2.19) se obtiene una relación entre la corriente y la concentración de reactivos en el electrodo limitante que depende de la estructura difusional considerada. Luego utilizando la ecuación (2.15), se completa el modelo incluyendo la descripción de la tensión en bornes de acuerdo al valor de X e I utilizando $f(X)$ y R_{eq} . De esta manera se obtiene el comportamiento dinámico que relaciona la corriente que está entregando (o recibiendo) la batería con la tensión en sus bornes.

El modelo se formulará incluyendo una variable muy utilizada en aplicaciones de BMS que es el SoC . Esta variable indica la cantidad de carga neta almacenada en el interior de la batería respecto de la cantidad máxima que esta puede almacenar. Es una variable adimensional que toma valores entre 0 y 1 indicando que la batería está totalmente descargada y totalmente cargada respectivamente.

En términos del método utilizado para describir las acumulaciones del proceso difusional, el SoC es el promedio de las concentraciones de reactivos en todos los M compartimentos considerados en la discretización,

$$SoC(t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X_i \quad (2.20)$$

De esta ecuación puede verse que la condición de $SoC = 1$ solo es posible si la concentración

de reactivos en el electrodo limitante es la máxima en todos los compartimientos. Mientras que lo opuesto a esto ocurre en la condición de $SoC = 0$.

La ecuación dinámica del SoC se obtiene derivando miembro a miembro la ecuación (2.20), obteniendo la ecuación (2.21). Luego, reemplazando las M derivadas \dot{X}_i de la ecuación (2.19) en la sumatoria de (2.21), se obtiene la relación entre la derivada del SoC y la corriente, de la siguiente manera:

$$S\dot{o}C(t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \dot{X}_i \quad (2.21)$$

$$= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \phi\chi(t) + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \Gamma_\chi I(t) \quad (2.22)$$

$$= -\frac{\gamma}{FM} I(t) \quad (2.23)$$

La última ecuación se obtiene sabiendo que la suma de las columnas de la matriz ϕ siempre es cero y que la suma de los elementos Γ_χ siempre es $-\gamma/F$. Reemplazando γ en (2.23), se obtiene (2.24) indicando que la relación de proporcionalidad entre la corriente y la derivada del SoC es la máxima concentración de reactivos que puede acumularse en todo el volumen considerado ($MV_{ol}\bar{C}_{R_d}$), convertida a unidades de carga eléctrica por la constante de Faraday. Este parámetro suele ser indicado por el fabricante de baterías en unidades de Ah (o mAh) y se lo conoce como máxima capacidad de la batería, Q_{max} . La expresión de Q_{max} que surge de este análisis está dada por la ecuación (2.25).

$$\frac{\gamma}{FM} = \frac{1}{MV_{ol}\bar{C}_{R_d}F} = \frac{1}{Q_{max}} \quad (2.24)$$

$$Q_{max} = MV_{ol}\bar{C}_{R_d}F \quad (2.25)$$

La evolución temporal del SoC se obtiene resolviendo la ecuación (2.23) a partir de una condición inicial $SoC(0)$, resultando en:

$$SoC(t) = SoC(0) - \left(\frac{1}{Q_{max}} \int_0^t I(\tau) d\tau \right) \quad (2.26)$$

Esta ecuación no depende de la estructura del proceso difusional lo que significa que no importa de qué manera se distribuya la sustancia reactiva en el electrodo, siempre se acumula, en promedio, una cantidad neta que es proporcional a la integral (en el tiempo) de la corriente. En estos términos, el SoC es un indicador de este valor neto almacenado, en donde $SoC = 1$ significa que la carga almacenada es Q_{max} .

Finalmente, la ecuación (2.23) se incluye en la formulación del modelo sustituyendo a alguna de las M ecuaciones de (2.19). Luego, la acumulación $X(z_i)$ eliminada puede conocerse a partir del SoC y de las demás variables $X(z_j)$ (con $j \neq i$) utilizando (2.20).

El modelo electroquímico de una batería recargable queda definido entonces por el siguiente conjunto de ecuaciones que relacionan la corriente de descarga/carga con la tensión en sus bornes:

$$\dot{\zeta}(t) = \Phi\zeta(t) + \Gamma I(t) \quad (2.27)$$

$$X(t) = C\zeta(t) \quad (2.28)$$

$$E(t) = f(X(t)) - I(t)R_{eq} \quad (2.29)$$

Se utiliza ζ para definir al vector de estados, cuyas dimensiones son $(1 \times M)$ y siempre el primer estado corresponde al *SoC*, como puede verse en la ecuación (2.30). Φ y Γ , de dimensiones $(M \times M)$ y $(1 \times M)$ respectivamente, se utilizan para describir la dinámica de manera similar a (2.19) incluyendo en estas la ecuación de *SoC*. El vector C es tal que el producto $C\zeta(t)$ resulta en la variable $X(t)$ que representa la concentración de reactivos en la interfase del electrodo limitante. Esta variable es la que se utiliza en la ecuación (2.29) para modelar la tensión en bornes.

$$\zeta(t) = \begin{bmatrix} SoC(t) \\ X(z_2)(t) \\ \vdots \\ X(z_M)(t) \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

De las ecuaciones (2.27)-(2.29), puede verse que el modelo electroquímico de la batería es la combinación en cascada de los dos procesos mencionados en las secciones anteriores. Por un lado, la parte correspondiente a las derivadas espaciales del proceso difusional se modelan como un sistema dinámico lineal e invariante en el tiempo. Luego, a la salida de este sistema lineal se aplica una función no-lineal que corresponde al proceso de transferencia de cargas, obtenido a partir de la descomposición de la ecuación de Butler-Volmer. De esta manera, los dos procesos que dan lugar a la transformación de la energía quedan modelados con ecuaciones diferentes, representando en lo global, una relación entre una variable de entrada (I), una de salida (E) y una interna (X). La cuarta variable de interés del modelo es el *SoC* quien junto con la variable X modelan la dinámica de la batería.

Analizando la parte lineal del modelo, puede verse como la relación entre el *SoC* y la variable X es interpretada por el modelo como una dinámica adicional que se agrega a la acumulación neta de cargas. A continuación se presenta este análisis, que será utilizado en la sección siguiente para formular el modelo electroquímico de una batería de orden reducido.

Para el análisis se utiliza la transformada de Laplace (cuyo operador se denota en esta tesis como $\mathcal{L}\{\cdot\}$) para expresar la relación entre la corriente y la variable X como una función de transferencia, [29]. Llamando $I(S) = \mathcal{L}\{I(t)\}$ y $X(S) = \mathcal{L}\{X(t)\}$ a la transformada de Laplace de la corriente y de X respectivamente, la función de transferencia $H(S)$ que las relaciona es:

$$X(S) = H(S)I(S) \quad (2.31)$$

$$H(S) = C(S\mathcal{I} - \Phi)^{-1}\Gamma \quad (2.32)$$

Donde \mathcal{I} es la matriz identidad. Introduciendo la relación entre el *SoC* y la corriente, se obtiene la descomposición dada por las ecuaciones (2.33)-(2.35). Un diagrama en bloques que permite representar al modelo electroquímico con esta descomposición se muestra en la Figura 2.7. Las flechas azules representan la operación de transformación directa (\mathcal{L}) e inversa (\mathcal{L}^{-1})

de Laplace que permite la conversión de señales en el dominio temporal al dominio complejo y viceversa.

$$SoC(S) = \frac{-I(S)}{SQ_{max}} \quad (2.33)$$

$$X(S) = G(S)SoC(S) \quad (2.34)$$

$$G(S) = H(S)SQ_{max} \quad (2.35)$$

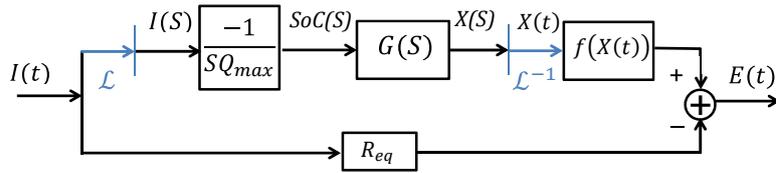


Figura 2.7 – Representación en diagrama en bloques del modelo electroquímico.

Esta descomposición indica que el modelo interpreta a la dinámica de la batería como un acumulador puro, en donde se integra la corriente para dar el valor de SoC (ecuación (2.33)) seguido de un sistema lineal dinámico cuya función de transferencia es $G(S)$. Este sistema es el que produce la variable X a partir del SoC y modela el efecto conocido como *rate capacity* (RCE), [30].

El RCE es el fenómeno por el cual la capacidad efectiva de la batería se ve afectada por la amplitud de la corriente de descarga. Básicamente, debido a que el transporte de sustancia reactiva desde el seno del electrolito hacia la interfase es un proceso difusional, la concentración X en la interfase decrecerá, durante la descarga, más rápido que la concentración de reactivos en el seno de la disolución. Es por esto que grandes corrientes de descarga producen un rápido agotamiento de los reactivos disponibles en la interfase imposibilitando la transferencia de cargas. De esta manera, la totalidad de la carga almacenada no puede ser entregada y en consecuencia la capacidad de la batería se ve disminuida. De igual manera, el RCE se relaciona con el tiempo de recuperación de la batería que se manifiesta por un aumento de la tensión al anular la corriente de descarga.

En resumen, puede decirse que el RCE aparece debido a que existe una diferencia entre la velocidad de variación de X y la del SoC , cuando la batería entrega o recibe una corriente determinada. En términos del modelo, el subsistema $G(S)$ describe estas diferencias de velocidades y puede demostrarse que esto, sumado a otras características que se mencionan a continuación, hacen que $G(S)$ tenga características de un filtro pasa-altos de mínima fase, [31]. Estas características se obtienen analizando la respuesta en frecuencia de $G(S)$. Se sabe que:

- En estado estacionario ($t \rightarrow \infty$) y cuando la corriente es nula, la solución de (2.19) es $X(z_i, t) = X(z_j, t)$ para todo i, j , ya que $\dot{\chi}(t) = 0$. Esto significa que en un tiempo lo suficientemente grande si la batería no entrega ni recibe corriente, la carga almacenada está homogéneamente distribuida. Además, la concentración de reactivos en cada uno de los M compartimientos toma un valor que coincide con el SoC , según la ecuación (2.20), sin importar el tipo de difusión considerada. Esto implica que en el estado estacionario,

que en sistemas lineales es equivalente a considerar $S \rightarrow 0$ (es decir ganancia en bajas frecuencias), la ganancia del subsistema G es unitaria:

$$G(S = 0) = 1 \quad (2.36)$$

- Desde el punto de vista de respuesta en frecuencia, el sistema $H(S)$ que relaciona a $I(S)$ con $X(S)$ es una impedancia, en algunos casos llamada impedancia de difusión, [32]. Una impedancia es un sistema de mínima fase cuyo aporte de fase³ absoluto nunca es mayor a $\pi/2$ radianes, [33]. Esto significa que debido a que $H(S)$ contiene el elemento integrador ($1/Q_{max}S$), cuyo aporte de fase es $-\pi/2$ radianes, el aporte de fase de $G(S)$ necesariamente tiene que ser positivo. Luego, considerando que la ganancia de G en bajas frecuencias es unitaria (2.36) se tiene que el subsistema $G(S)$ amplifica las frecuencias altas.

Por último cabe mencionar que el subsistema $G(S)$, ha sido modelado para tres tipos de difusión en el trabajo [32] en donde pueden apreciarse las características pasa-altos. En la Tabla 2.1 se resumen los resultados obtenidos donde $\varphi = \sqrt{S\tau}$ y τ es la constante de tiempo de la difusión también conocida como longitud característica del electrodo. I^0 y I^1 son las funciones de Bessel de primer especie modificadas de orden cero y uno respectivamente.

Planar	Esférica	Cilíndrica
$G(S) = \varphi \coth \varphi$	$G(S) = \frac{\varphi^2}{3} \frac{\tanh \varphi}{(\tanh \varphi - \varphi)}$	$G(S) = \frac{\varphi I^0(\varphi)}{I^1(\varphi)}$

Tabla 2.1 – Expresión analítica de $G(S)$ para diferentes tipo de difusión.

Estas representaciones de $G(S)$ corresponden a modelos infinito-dimensionales, es decir su representación matricial utilizaría compartimientos infinitesimales para modelar la difusión.

2.5. Modelo electroquímico de orden reducido

La necesidad de utilizar un modelo de orden reducido recae en el uso de estos en aplicaciones de BMS que por lo general son implementados en microcontroladores y/o computadoras. El desafío es utilizar modelos que conlleven pocos parámetros en su implementación sin perder precisión al representar la dinámica de la batería.

En esta tesis se propone analizar la factibilidad de utilizar una aproximación de primer orden para modelar el RCE, que consiste en un sistema descrito por una función de transferencias con un polo y un cero que se denotará G^1 dado por:

$$G^1(S) = \frac{aS + 1}{pS + 1}; \quad 0 < p < a. \quad (2.37)$$

Note que este sistema cumple con lo visto en la sección anterior ya que $G^1(S = 0) = 0$ y la condición $0 < p < a$ garantiza que G^1 sea de mínima fase y además tenga características pasa altas.

³Nombre que se le da en ingeniería al argumento del número complejo que surge al reemplazar $S = j\omega$ en $H(S)$ cuando se analiza la respuesta en frecuencia de un sistema.

Para comparar el desempeño de esta aproximación de orden reducido respecto de los modelos completos de la Tabla 2.1, se utiliza la respuesta a un pulso de corriente como el de la Figura 2.8. La amplitud y la duración de este pulso están relacionados de manera que el área total es Q_{max} . Esta relación amplitud/duración se suele indicar utilizando la tasa de descarga C (o C/T), lo que significa que idealmente una batería completamente cargada se descarga totalmente en T -horas. Utilizando distintos valores de la tasa de descarga en el rango $[0,1, 10]C$, se optimizaron los parámetros a y p de $G^1(S)$ de manera de obtener el menor valor posible de RMSE (*Root-Mean-Square Error* correspondiente a: raíz cuadrada del error medio cuadrático). Para esto se utilizó la diferencia de los modelos al representar el comportamiento de la variable X ante el pulso de la Figura 2.8. El cálculo del RMSE se realizó en el dominio de la frecuencia a partir del teorema de Parseval, [34], con la ecuación (2.38).

$$RMSE = \left[\int_{-\infty}^{\infty} |(G(j\omega) - G^i(j\omega))|^2 |SoC(j\omega)|^2 d\omega \right]^{1/2}, \quad i = 0, 1. \quad (2.38)$$

El reemplazo de $S = j\omega$ en esta ecuación para obtener la expresión en el dominio de la frecuencia es posible debido a la estabilidad del subsistema G . Los valores de $i = 0, 1$; hacen referencia a la aproximación de primer orden $G^1(S)$ y a la aproximación de orden cero $G^0 = 1$. Esta última corresponde a considerar a la batería como un integrador puro sin RCE. De la Tabla 2.1 se utilizó $G(S)$ correspondiente a una difusión esférica y planar adoptando valores típicos de la constante de tiempo de la difusión de $G(S)$, $\tau = 37,5s^{-1}$.

En la Figura 2.9 se muestra el RMSE en función de C para $i = 0$ y $i = 1$. Los valores de G_{LB}^1 corresponden al RMSE obtenido al optimizar los parámetros de a y p mientras que $G_{0,1}^1$ y G_1^1 son los valores de RMSE obtenidos cuando los parámetros son identificados usando pulsos de $0,1C$ y de un $1C$ respectivamente. La proximidad de los resultados graficados muestran que el error está muy cerca del menor valor sin importar el valor de la tasa de descarga. También puede verse que la aproximación de primer orden reduce el error significativamente con respecto a la aproximación de orden cero, $G^0 = 1$, y que el error tiende a cero cuando la tasa de descarga es menor que uno.

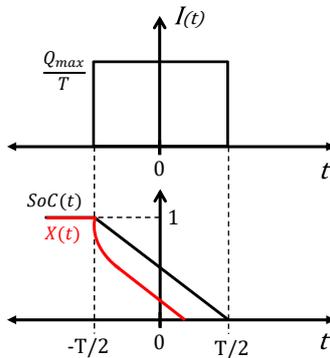


Figura 2.8 – Pulso de corriente y respuesta temporal de las variables SoC y X .

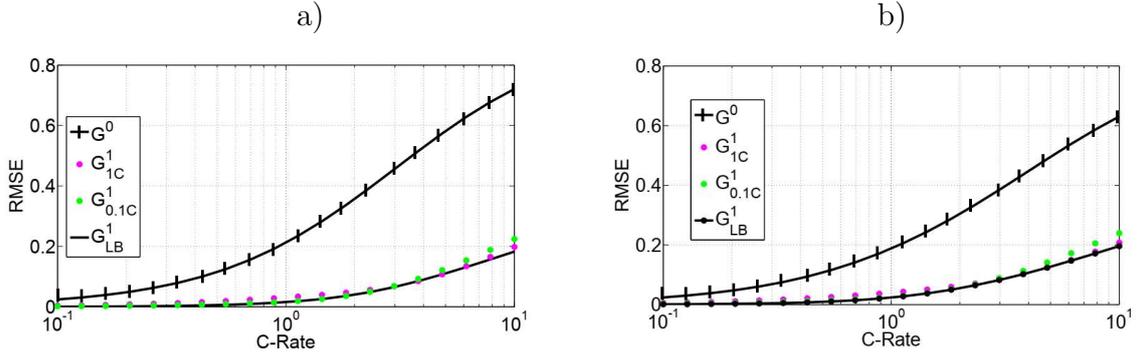


Figura 2.9 – Desempeño de las aproximaciones de orden cero, $G^0(S)$, y uno, $G^1(S)$, del RCE para un proceso difusional del tipo a) esférica y b) planar.

El modelo electroquímico de orden reducido (MEQ) se define entonces como el modelo que resulta al utilizar $G^1(S)$ para vincular a las variables SoC y X . El diagrama en bloques de este modelo es el de la Figura 2.7 utilizando $G^1(S)$ en vez de $G(S)$. Las ecuaciones que lo describen son las siguientes:

$$SoC(S) = \frac{1}{Q_{max}S}I(S); \quad I(S) = \mathcal{L}\{I(t)\} \quad (2.39)$$

$$X(S) = \frac{aS + 1}{pS + 1}SoC(S) \quad (2.40)$$

$$E_q(t) = f(X(t)) - I(t)R_{eq}; \quad X(t) = \mathcal{L}^{-1}\{X(S)\} \quad (2.41)$$

La nomenclatura $E_q(t)$ se utiliza para diferenciar a la tensión modelada por el MEQ de la tensión real de la batería, $E(t)$. Las ecuaciones en el campo transformado pueden resolverse para cualquier señal de corriente cuya transformada de Laplace exista. El resultado obtenido al utilizar una señal tipo escalón de amplitud I (es decir $I(S) = I/S$) queda dado a partir de las condiciones iniciales $X(0)$ y $SoC(0)$ por:

$$\zeta_q(t) = A_q(t)\zeta_q(0) + B_q(t)I \quad (2.42)$$

$$E_q(t) = f(X(t)) - IR_{eq}, \quad (2.43)$$

Donde

$$\zeta_q(t) = \begin{bmatrix} SoC(t) \\ X(t) \end{bmatrix}; \quad A_q(t) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 - e^{-t/p} & e^{-t/p} \end{bmatrix}; \quad B_q(t) = \begin{bmatrix} -t \\ (p-a)(1 - e^{-t/p}) - t \end{bmatrix} \frac{1}{Q};$$

Esta formulación basada en la respuesta al escalón es útil para obtener rápidamente una versión en tiempo discreto de este sistema, simplemente evaluando estas ecuaciones en los instantes de muestreo. De las expresiones (2.42) - (2.43) se ve que para conocer el valor de las variables del modelo es necesario conocer la amplitud de la corriente, las condiciones iniciales y los parámetros del modelo:

- la capacidad Q_{max} ,
- el polo y el cero del subsistema $G^1(S)$: $1/a$ y $1/p$,
- la función que modela la EMF: $f(\cdot)$,
- la resistencia R_{eq} .

Note que si bien la formulación matricial se desarrolló suponiendo una corriente constante, las mismas ecuaciones pueden emplearse si la señal de corriente puede formarse como suma de escalones de distintas amplitudes.

2.5.1. Comparación con el modelo eléctrico

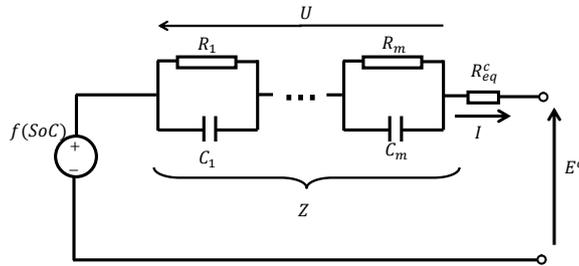


Figura 2.10 – Modelo eléctrico de una batería.

Uno de los modelos más utilizados para representar el comportamiento dinámico de una batería es el modelo eléctrico. Debido a los diversos programas de computadora que existen para simular circuitos, este modelo ha sido y es muy utilizado en aplicaciones de BMS. El mismo está basado en una analogía eléctrica formada por resistencias, capacitores y fuentes de tensión y/o corriente. Si bien las ecuaciones que lo describen no surgen de los procesos electroquímicos que ocurren en el interior de la batería, el modelo permite representar correctamente la tensión en bornes a partir de la corriente si se ajustan adecuadamente los valores de sus parámetros. Existen algunas variantes de estas analogías, [35], pero todas incluyen una fuente de tensión controlada por el *SoC* ($f(\text{SoC})$), una resistencia interna en serie (R_{eq}^c) y una etapa de filtros pasivos compuesta por redes resistivas-capacitivas (RC) cada una de ellas formada por la conexión en paralelo entre una resistencia y un capacitor, como puede verse en la Figura 2.10. La impedancia de estas redes, Z , que produce la caída de tensión U cuando circula la corriente I está dada en términos de la transformada de Laplace por:

$$Z(S) = \frac{R_1}{1 + SR_1C_1} \cdots \frac{R_m}{1 + SR_mC_m} \quad (2.44)$$

El estado de carga, necesario para controlar la fuente de tensión puede simularse utilizando un capacitor conectado a una fuente de corriente ideal o resolviendo la ecuación (2.23). En este modelo, la dinámica del RCE es modelada por la impedancia $Z(S)$. De esta manera, puede verse que la gran diferencia entre ambos modelos es la interpretación de este efecto. En el

2.5. MODELO ELECTROQUÍMICO DE ORDEN REDUCIDO

electroquímico, el RCE modifica al SoC produciendo la variable X que luego produce la tensión en bornes a partir de la función EMF. En eléctrico en cambio, primero la función EMF opera sobre el SoC y luego interviene el aporte del RCE como la caída de tensión U . Esta diferencia puede apreciarse en el diagrama en bloques mostrado en la Figura 2.11, que esquematiza la relación de las variables del circuito eléctrico. Aquí puede verse gráficamente como el RCE actúa en paralelo al integrador que produce el SoC y finalmente su aporte contribuye como un sumando que produce la tensión en bornes.

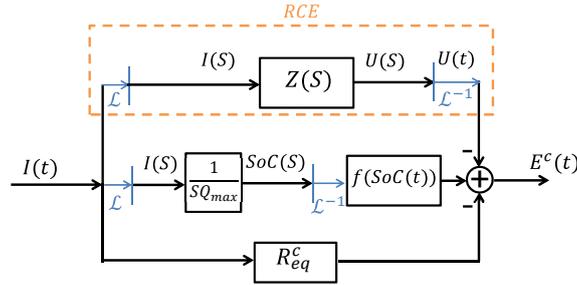


Figura 2.11 – Diagrama en bloques del modelo eléctrico de una batería.

La versión de orden reducido de este modelo, que se llamará de aquí en adelante MEC, se obtiene al utilizar, para describir al RCE, la impedancia de primer orden ($Z^1(S)$) dada por la ecuación (2.45).

$$Z^1(S) = \frac{R}{1 + SRC} \quad (2.45)$$

Utilizando esta aproximación y considerando una corriente constante de amplitud I para $t > 0$ de la misma forma que se hizo para el MEQ, se obtiene la siguiente descripción matricial de este modelo:

$$\zeta_c(t) = A_c(t)\zeta_c(0) + B_c(t)I \quad (2.46)$$

$$E_c(t) = f(SoC(t)) - U(t) - IR_{eq}^c \quad (2.47)$$

En este caso el vector de estados $\zeta_c(t)$ contiene a las dos variables del modelo: el SoC y la caída de tensión $U(t)$, de manera que:

$$\zeta_c(t) = \begin{bmatrix} SoC(t) \\ U(t) \end{bmatrix}; \quad A_c(t) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-t/RC} \end{bmatrix}; \quad B_c(t) = \begin{bmatrix} -t/Q_{max} \\ R(1 - e^{-t/RC}) \end{bmatrix};$$

Comparando las expresiones (2.46)-(2.47) con las correspondientes del MEQ, puede verse que si bien el RCE es interpretado de maneras diferentes por los dos modelos, existen algunas equivalencias entre ambos que pueden resumirse en:

- El valor de tensión a circuito abierto (llamado OCV por sus siglas en inglés: *Output Circuit Voltage*) en estado estacionario de ambos modelos coincide. El valor que toma es $OCV = f(SoC) = f(X)$ ya que, debido a la propiedad $G^1(S = 0) = 1$ se tiene que en estado estacionario se cumple la igualdad $SoC = X$.

- La dinámica de ambos modelos resulta equivalente si *i)* $R_{eq} = R_{eq}^c$, *ii)* la función EMF es una función lineal de la forma $f(X) = nX$ en el MEQ y $f(SoC) = nSoC$ en el MEC, con n una constante medida volts. Luego las equivalencias están dadas por las ecuaciones (2.48)-(2.51).

$$U(t) = n(SoC(t) - X(t)) \quad (2.48)$$

$$Z^1(S) = n \frac{G^1(S) - 1}{Q_{max}S} \quad (2.49)$$

$$p = RC \quad (2.50)$$

$$a = \left(\frac{Q_{max}}{nC} + 1 \right) RC \quad (2.51)$$

Cabe mencionar que la condición *ii)* mencionada en el párrafo anterior no se cumple en todo el rango de variación de SoC , como puede verse en la Figura 2.4, por lo que se obtendrán resultados diferentes en estas zonas dependiendo de cual modelo sea utilizado.

2.5.2. Identificación de los parámetros del modelo de una batería

Se propone para la identificación de los parámetros de los modelos de orden reducido de una batería, un único ensayo que consiste en descargar a la batería desde una condición de totalmente cargada (es decir, la tensión en bornes en circuito abierto y en reposo es la máxima tensión admisible dada por el fabricante, $OCV = E_{max}$) hasta que se alcance en bornes la tensión mínima admisible. La descarga se realiza utilizando un perfil periódico de corriente pulsante. Este perfil está formado por pulsos de descarga de duración T y amplitud I_0 , seguidos por un tiempo de relajación lo suficientemente largo para que el transitorio del RCE se extinga. En la Figura 2.12 se muestra un esquema de esta señal de corriente junto con la respuesta típica de tensión y de SoC . En cada pulso de descarga se extrae una cantidad de carga, DQ , dada por $DQ = I_0 \times T$. La duración de los pulsos y la amplitud de corriente puede ser ajustada de acuerdo a la precisión que se requiera obtener en los distintos puntos de operación de la batería.

Este procedimiento permite identificar los parámetros tanto del MEQ como del MEC y son estimados a posteriori una vez finalizado el ensayo. Para la identificación es necesario registrar las mediciones de corriente y tensión en instantes $t = kh_s$ siendo k un entero. El período de muestreo h_s debe ser elegido lo suficientemente chico para capturar la dinámica del sistema, por ejemplo cumpliendo con los requisitos del teorema de muestreo de Nyquist.

Primero se obtiene una estimación de la capacidad Q_{max} sumando todos los decrementos de carga DQ extraídos durante el ensayo:

$$Q_{max} = \sum_1^K DQ \quad (2.52)$$

Donde K es el número de pulsos necesarios para llevar a la batería desde E_{max} hasta E_{min} . Luego, el siguiente paso es obtener muestras de la curva EMF. Para esto, se calcula el SoC al final de cada período de relajación utilizando la ecuación (2.23). Luego, utilizando los valores de tensión en estos mismos instantes se obtienen pares de puntos (SoC , OCV) que son muestras

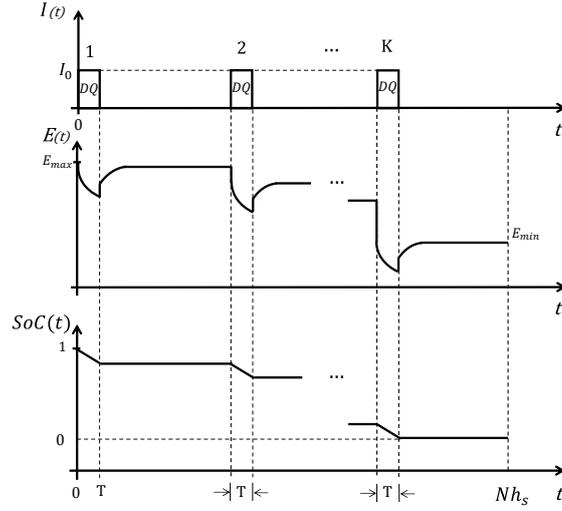


Figura 2.12 – Forma de onda de la señal de corriente de descarga propuesta para identificar los parámetros de los modelos y respuesta típica de la tensión y del SoC.

de la curva EMF. A partir de estas, una estimación de la curva EMF es obtenida utilizando algún método de interpolación.

Una vez obtenida la capacidad Q_{max} y la curva EMF, se ajustan los parámetros restantes: a , p y R_{eq} en el caso del MEQ y R , C , y R_{eq}^c en el caso del MEC. El valor de estos es obtenido minimizando el costo $J(\epsilon)$ dado por la ecuación (2.53).

$$J(\epsilon) = \sqrt{\sum_{k=1}^N \frac{\epsilon_i(k)^2}{N}}, \quad i = q, c. \quad (2.53)$$

En donde el valor N es la cantidad de muestras de todo el ensayo de manera tal que la duración total es Nh_s . El error $\epsilon(k)$ es la diferencia entre la tensión medida y la obtenida con ambos modelos. Se calcula a partir de las ecuaciones (2.54) y (2.55).

$$\epsilon_q(k) = E(k) - E_q(k) \quad (2.54)$$

$$\epsilon_c(k) = E(k) - E_c(k) \quad (2.55)$$

2.6. Resultados experimentales

En esta sección se muestran resultados obtenidos en la identificación de los modelos de distintas baterías comerciales de iones de litio (Li-ion). Todas las baterías utilizadas fueron del tipo Li-ion NMC con ánodo de grafito. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y en todos ellos las mediciones de corriente y tensión fueron obtenidas utilizando un período de muestreo de $h_s = 10$ segundos. Utilizando el procedimiento descrito en la sección anterior se identificaron los parámetros tanto del modelo MEQ como del MEC. El procesamiento necesario se llevó a cabo utilizando el software *Matlab*.

La identificación de los modelos con el ensayo propuesto, se realizó sobre cinco baterías de capacidad nominal $Q_{nom} = 2,8Ah$ y $Q_{nom} = 1,5Ah$ y tensión nominal $3,8V$. Comenzando en estado estacionario con un $SoC = 0,98$ y una tensión de $4,4V$, se aplicaron pulsos de corriente de descarga de $I_0 = 0,15A$ de amplitud cada uno de duración $T = 0,25h$ hasta que la tensión de $3,4V$ fue alcanzada. El tiempo de reposo luego de cada pulso de descarga fue de $1,75h$. La señal de corriente utilizada en la batería 1 se muestra en la Figura 2.13 (a) y la tensión medida durante el ensayo en la Figura 2.13(b). La capacidad estimada con la ecuación (2.52) fue de $Q_{max} = 2,8Ah$ y la curva EMF obtenidas a partir de la interpolación cúbica de los puntos experimentales (SoC , OCV) se muestra en la Figura 2.13(c). En la Figura 2.13(b) también puede verse el ajuste del MEQ y del MEC utilizando el conjunto de parámetros óptimos que minimizan el costo $J(\epsilon)$ de la ecuación (2.53).

El mismo procedimiento se repitió para el resto de las baterías necesitando una menor cantidad de pulsos de corriente ya que la capacidad nominal de estas es menor. La curva EMF de estas baterías se muestra en la Figura 2.13(d) y en la Tabla 2.2 se listan los parámetros óptimos de las cinco baterías junto con el costo $J(\epsilon)$, obtenido en el proceso de identificación. Puede verse que el valor de este, mostrado en la última columna de la Tabla 2.2, siempre es menor a $5mV$. Esto indica que en promedio el error cometido por ambos modelos fue menor al $0,5\%$ ya que el intervalo de variación total de la tensión de la batería fue de $1V$. Esto indica que ambos modelos de orden reducido poseen la capacidad de modelar tanto el transitorio como el estacionario en diferentes valores de SoC , con un error aceptable. Cabe mencionar que el valor constante de la resistencia interna del MEQ, que según la ecuación (2.13) depende de la variable X y del valor de la corriente, representa el valor promedio de este parámetro que junto con a y p consiguen el mejor ajuste del modelo. El buen desempeño del modelo ajustado con un valor constante de R_{eq} , como el mostrado en la Tabla 2.2, indica que el segundo término de la ecuación (2.13) es despreciable frente al primero en baterías nuevas. Este parámetro por lo general aumenta con el envejecimiento, lo que produce que su valor deba ser monitoreado periódicamente por el BMS, en lo que se denomina, estimación del SoH . Este tema excede a los estudiados en esta tesis, aunque cabe aclarar que la ecuación de salida del modelo propuesto representará a la tensión en bornes siempre que se conozca el valor de R_{eq} , sin importar si este es constante o variable.

		Parámetros Identificados								
Batería	Q_{nom} [Ah]	Q_{max} [Ah]	MEQ				MEC			
			a [h]	p [h]	R_{eq} [Ω]	J [mV]	R [Ω]	C [F]	R_{eq}^c [Ω]	J [mV]
1	2.8	2.7	0.591	0.436	0.152	3.18	0.089	13900	0.144	2.34
2	1.5	1.3	0.618	0.432	0.219	4.02	0.146	8170	0.207	3.15
3	1.5	1.3	0.64	0.447	0.214	3.93	0.146	7920	0.201	3.31
4	1.5	1.3	0.765	0.49	0.244	3.55	0.192	6560	0.231	4.2
5	1.5	1.3	0.755	0.475	0.259	3.73	0.217	6520	0.248	3.69

Tabla 2.2 – Parámetros óptimos identificados obtenidos al minimizar el costo $J(\epsilon)$ de la ecuación (2.53). Q_{nom} es la capacidad según el fabricante.

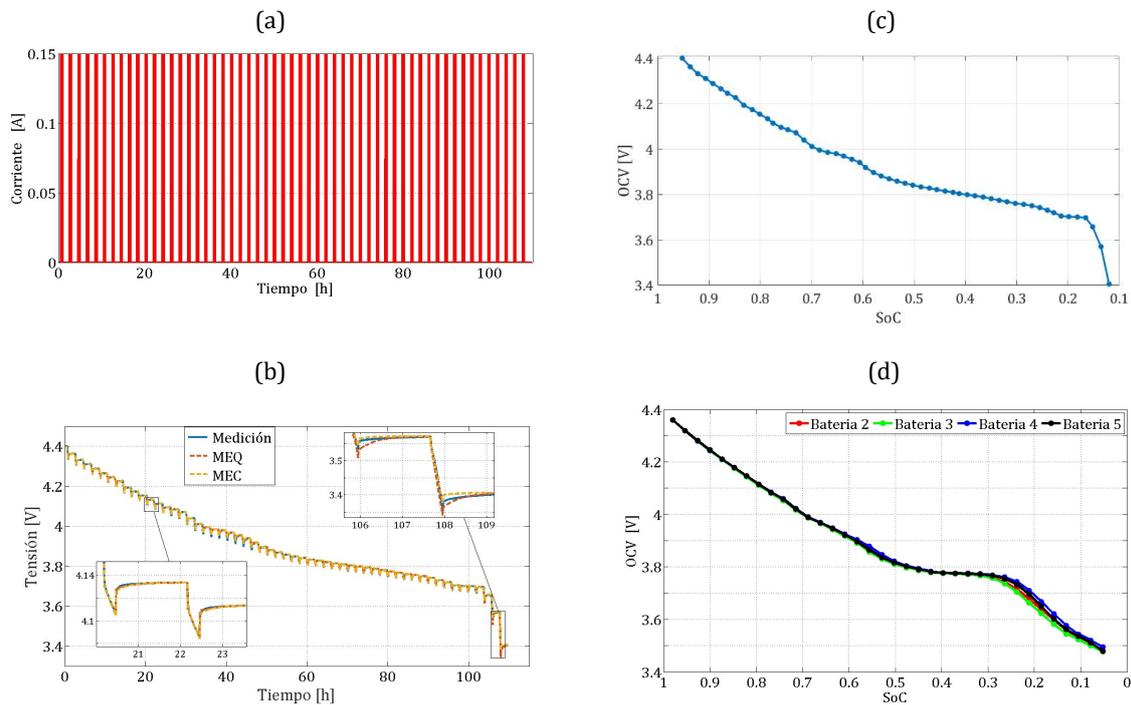


Figura 2.13 – a) Corriente aplicada a la batería 1 para identificar los parámetros óptimos de los modelos de orden reducido. b) Tensión medida y modelada en el ensayo de identificación correspondiente a la batería 1. Curva EMF interpolada correspondiente a c) la batería 1. d) las baterías 2, 3, 4 y 5.

2.7. Conclusiones

- Se dedujo un modelo capaz de representar la relación corriente-tensión en baterías recargables basado en los procesos de transferencia de carga y difusión de sustancia reactiva.
- El modelo incluye un subsistema que modela el importante efecto de *rate capacity* y se demostró que utilizando un sistema de primer orden es posible modelar correctamente este efecto. Además se encontraron las equivalencias con el modelo eléctrico.
- Utilizando un único ensayo se identificaron los parámetros del modelo de cinco baterías comerciales de iones de litio. Los errores experimentales obtenidos al modelar la tensión de estas baterías en distintos puntos de operación de *SoC* fueron menores al 0,5%.

Capítulo 3

Predicción de tiempo remanente en baterías

El tiempo remanente (TR) es un indicador que tiene información acerca de la disponibilidad energética de la batería. Se define como el período de tiempo en que puede mantenerse una corriente de descarga constante hasta que la tensión en bornes de la batería alcance un valor mínimo admisible provisto por el fabricante, E_{min} . Este valor indica que si se mantiene a la tensión en bornes de la batería por encima de este límite inferior, se evitarán daños por sobredescargas.

En este sentido, una manera de calcular el TR es mediante la predicción de la tensión en bornes utilizando un modelo dinámico. Esta estrategia se aplica en [36, 37], en donde el TR se obtiene simulando el modelo eléctrico hasta que la ecuación de la tensión alcanza el valor E_{min} . De esta manera, la cantidad de iteraciones necesarias para alcanzar dicha condición es proporcional al TR. Si bien esta es una manera sencilla de encontrar la solución, tiene la desventaja de utilizar bucles iterativos cada vez que se quiera conocer el TR.

Uno de los primeros trabajos en proponer una solución analítica con el objetivo de no realizar iteraciones del modelo fue [38], en donde a partir de un modelo electroquímico se obtiene una expresión del TR. Sin embargo debido a la complejidad de la ecuación resultante, deben utilizarse algoritmos de búsqueda de raíces para obtener la solución.

Teniendo esto en cuenta, el objetivo de este capítulo es demostrar que el modelo electroquímico presentado en el capítulo anterior permite encontrar una solución directa a la predicción del TR sin la necesidad de realizar iteraciones ni búsqueda de raíces. La solución encontrada tiene una precisión similar al método iterativo basado en el modelo eléctrico.

El capítulo está organizado en cuatro secciones. En la primera de ellas se muestra el método basado en la simulación del modelo eléctrico. Luego, en la sección 2 se introduce la propuesta original que consiste en predecir el TR utilizando una ecuación explícita basada en la solución del modelo electroquímico. Además, en esta sección se presenta una aproximación que permite predecir el TR directamente a partir de las mediciones de tensión y corriente sin utilizar las demás variables del modelo. Luego al final de la sección se extiende la solución al caso de descarga con escalones de corriente. Finalmente en las dos últimas secciones se muestran resultados experimentales obtenidos sobre dos baterías comerciales de iones de litio y las conclusiones del capítulo.

3.1. Predicción de tiempo remanente utilizando el modelo eléctrico

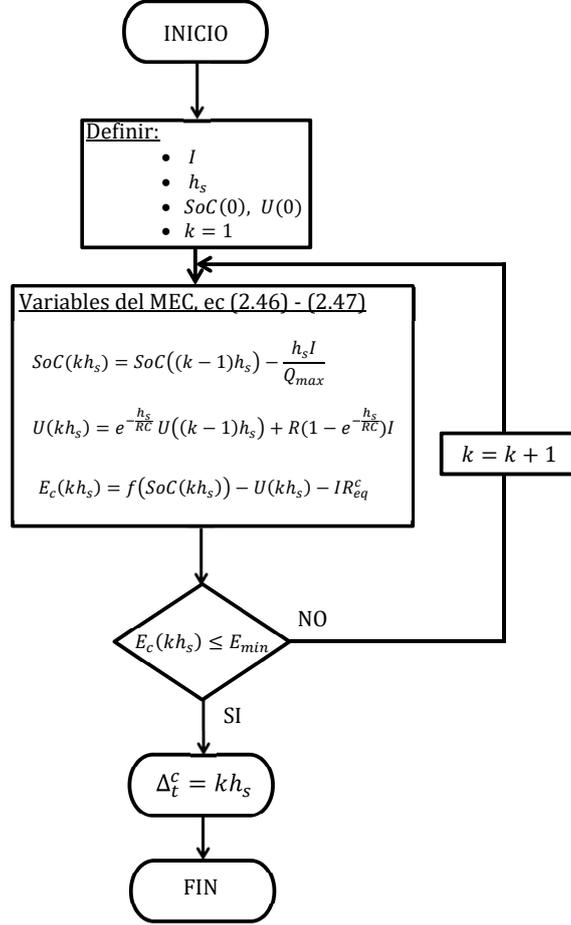


Figura 3.1 – Diagrama de flujo del algoritmo de cálculo de TR basado en iterar las ecuaciones del MEC.

El método basado en iterar las ecuaciones del MEC, consiste en utilizar el valor de los parámetros del modelo presentado en el capítulo anterior, R , C , R_{eq}^c , Q_{max} , $f(\cdot)$ para calcular la tensión en bornes. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de flujo de este algoritmo. Los datos de entrada son las condiciones iniciales de las variables $SoC(0)$, $U(0)$, la amplitud de la corriente de descarga y el paso con el que se efectuarán las simulaciones, que suele coincidir con el período de muestreo. A partir de estos datos se calculan las dos variables del modelo reemplazando $t = kh_s$ en la ecuación (2.46). Luego, con estos valores se evalúa la ecuación (2.47) para conocer $E_c(kh_s)$. El proceso se repite iterando estas ecuaciones hasta que se cumple la condición de tensión mínima para algún k . De esta manera, el tiempo remanente obtenido con este método, Δ_t^c , es el producto entre el valor del entero k y h_s . Esto siempre resulta en un valor mayor o igual a Δ_t por lo que el error obtenido siempre es menor que h_s :

$$0 < \Delta_t^c - \Delta_t \leq h_s \quad (3.1)$$

Estas desigualdades se obtienen a partir de la condición $E_c(kh_s) \leq E_{min}$ que implica (3.2):

$$(k - 1)h_s < \Delta_t \leq kh_s \quad (3.2)$$

Luego, restando $\Delta_t^c = kh_s$ miembro a miembro se obtiene (3.1).

Como ventajas de esta solución puede mencionarse la rápida implementación a partir del modelo y la versatilidad de la solución. Note que el método no se restringe a descarga con corriente constante ya que si se utiliza cualquier otra señal conocida, el método se aplica de la misma manera utilizando los valores de la corriente en cada $t = kh_s$. Como desventaja de esta solución puede mencionarse que la precisión de Δ_t^c esta estrechamente relacionada con el tiempo de cómputo necesario para encontrar la solución. De la ecuación (3.1) puede verse que a media que el período de muestreo disminuye, la precisión mejora. Sin embargo, disminuir h_s implica aumentar la cantidad de iteraciones necesarias hasta encontrar Δ_t^c .

3.2. Predicción de tiempo remanente utilizando el modelo electroquímico

En esta sección se presenta el cálculo de la predicción de TR utilizando el MEQ. La solución se divide en dos situaciones diferentes. Primero, se aborda el caso en el que la batería es descargada con una corriente constante de amplitud conocida y se deriva el método propuesto, basado en la función de Lambert, [39]. Luego, esta solución se extiende al caso de considerar una descarga utilizando escalones de corriente de distinta amplitud.

3.2.1. Descarga con corriente constante

Utilizando las ecuaciones (2.42) del MEQ presentadas en el capítulo anterior, se sabe que si la batería es descargada con una corriente constante de amplitud I , la evolución temporal de las variables para todo $t > 0$ está dada por:

$$SoC(t) = SoC(0) - t \frac{I}{Q_{max}} \quad (3.3)$$

$$X(t) = (1 - e^{-t/p})SoC(0) + e^{-t/p}X(0) + ((p - a)(1 - e^{-t/p}) - t) \frac{I}{Q_{max}} \quad (3.4)$$

El método propuesto se basa en utilizar la función de Lambert para encontrar la solución de la ecuación (3.4) cuando se introduce la condición de tensión mínima. Para ello, utilizando la ecuación (2.43) se obtiene el valor de la variable $X(\Delta_t)$ sabiendo que en el tiempo $t = \Delta_t$ se cumple $E(\Delta_t) = E_{min}$. Definiendo $X_{min} = X(\Delta_t)$ se tiene que:

$$X_{min} = f^{-1}(E_{min} + IR_{eq}) \quad (3.5)$$

La función $f^{-1}(\cdot)$ representa la inversa de la EMF. Es una función monótonamente decreciente que mapea los valores de tensión de la batería en valores de $X \in [0, 1]$. La existencia de $f^{-1}(\cdot)$ está garantizada por ser $f(\cdot)$ una función inyectiva. Note que el valor de X_{min} puede

3.2. PREDICCIÓN DE TIEMPO REMANENTE UTILIZANDO EL MODELO ELECTROQUÍMICO

considerarse como una predicción a priori del valor que tomará la variable X cuando la tensión de la batería alcance el valor E_{min} , al ser descargada con una amplitud de corriente I .

Luego, reemplazando $t = \Delta_t$ en la ecuación (3.4) e igualando a (3.5), se llega a una expresión del tipo:

$$\Delta_t + \rho_1 + e^{-\Delta_t/p} \rho_2 = 0. \quad (3.6)$$

Donde ρ_1 y ρ_2 son constantes conocidas dadas por:

$$\rho_1 = (X_{min} - SoC(0)) \frac{Q_{max}}{I} - (p - a), \quad (3.7)$$

$$\rho_2 = (SoC(0) - X(0)) \frac{Q_{max}}{I} + (p - a). \quad (3.8)$$

Los valores iniciales de las variables $SoC(0)$ y $X(0)$ son los valores de estas variables al comienzo de la descarga. Multiplicando por $(1/p)e^{(\Delta_t + \rho_1)/p}$ ambos lados de (3.6) se obtiene una ecuación del tipo:

$$we^w = y, \quad (3.9)$$

donde $y = -(\rho_2/p)e^{\rho_1/p}$ y $w = (\Delta_t + \rho_1)/p$. El valor de w se obtiene resolviendo la ecuación (3.9) usando la función de Lambert $w = \mathcal{W}[y]$, [40]. Finalmente el tiempo remanente obtenido con este método, Δ_t^L , está dado por:

$$\Delta_t^L = wp - \rho_1. \quad (3.10)$$

Se utiliza la nomenclatura Δ_t^L para diferenciar a esta predicción (obtenida a partir de la función de Lambert) del TR real, Δ_t . Aunque la función de Lambert no tiene una expresión explícita puede ser muy bien aproximada utilizando expresiones analíticas cuando el argumento es un valor positivo (por ejemplo ver [41]) como es en el caso de la ecuación (3.10). También pueden utilizarse tablas pre-calculadas haciendo un barrido tan aproximado como se quiera del argumento y almacenando el valor de la función $\mathcal{W}[y]$. En la Figura 3.2 se muestra una gráfica de esta función para valores positivos del argumento.

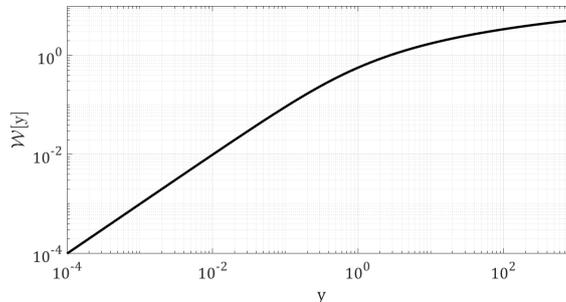


Figura 3.2 – Función de Lambert $\mathcal{W}[y]$.

Al igual que en el método iterativo basado en el MEC, para predecir el TR utilizando la ecuación (3.10), es necesario conocer los parámetros del modelo y también el valor de las variables. Estos últimos pueden ser obtenidos a partir de las ecuaciones dinámicas del modelo

utilizando condiciones iniciales conocidas o utilizando un observador de estados. Esta última opción será retomada en el capítulo siguiente.

Para finalizar esta sección, resta mencionar que a partir de las equivalencias mostradas en el capítulo anterior entre los modelos MEQ y MEC, puede deducirse que la predicción del TR utilizando ambos modelos resulta igual sólo en la zona donde la función EMF tiene un comportamiento lineal. Sin embargo, a medida que la tensión disminuye y se acerca al valor E_{min} , esta curva tiene un comportamiento no-lineal y por lo tanto la predicción del TR resultará diferente dependiendo de cuál modelo se utilice. No obstante, la diferencia entre el TR calculado con el método de Lambert y con el método iterativo del MEC está acotada por un valor κ dado por:

$$|\Delta_t^c - \Delta_t^L| \leq \kappa; \text{ con } \kappa = \frac{\bar{\epsilon}}{|f'(\Delta_t)|} \frac{Q_{max}}{I}. \quad (3.11)$$

Donde $\bar{\epsilon}$ es una cota superior dada por el valor absoluto de la máxima diferencia entre la tensión modelada por ambos modelos. $f'(\Delta_t) = \partial f / \partial SoC$ es la derivada parcial de la curva EMF con respecto al SoC evaluada en el verdadero TR, Δ_t . La demostración de esta cota está en el Apéndice I de este capítulo.

De la ecuación (3.11) se ve que si el MEQ puede modelar a la tensión tan bien como el MEC, entonces conviene utilizar el primero de estos y aplicar el método basado en la función de Lambert en vez de iterar las ecuaciones del MEC. A modo de ejemplo, usando un valor razonable de $f'(\Delta_t) = 2$ al final de la descarga y suponiendo que la diferencia entre las tensiones modeladas por ambos modelos está acotada por $\epsilon = 0,02$ V, la cota superior κ para una descarga de $1C$ es menor que $0,01h$. La ventaja es que Δ_t^L se obtiene explícitamente con la ecuación (3.10), mientras que para conocer Δ_t^c se requiere el cálculo de Δ_t^c/h_s iteraciones.

Si bien el cálculo de Δ_t^L requiere el conocimiento de las dos variables del MEQ, una vez que se extinguen los transitorios del RCE, el valor de estas es proporcional a la corriente. Utilizando esta relación de estado estacionario es posible obtener una aproximación para calcular el TR en donde no es necesario conocer el valor de SoC ni de X . A esta aproximación, desarrollada a continuación, se le llamará método Directo.

Aproximación de estado estacionario: el método Directo

Analizando las ecuaciones (3.3) y (3.4) puede verse que en estado estacionario, es decir cuando se han extinto los transitorios del RCE, se cumple la siguiente igualdad:

$$SoC(t) - X(t) = (a - p)I/Q_{max} \quad (3.12)$$

La diferencia constante entre ambas variables depende tanto de la tasa de descarga (I/Q_{max}) como de las constantes de $G^1(S)$. Esta relación, provoca que las ecuaciones (3.7) y (3.8) resulten en $\rho_1 = (X_{min} - X(t)) Q_{max}/I$ y $\rho_2 = 0$ respectivamente. Reemplazando estos valores en la ecuación (3.10) se tiene que:

$$\Delta_t^L = (X(t) - X_{min}) Q_{max}/I \quad (3.13)$$

3.2. PREDICCIÓN DE TIEMPO REMANENTE UTILIZANDO EL MODELO ELECTROQUÍMICO

Esto significa que en estado estacionario, la variación temporal de $X(t)$ será lineal y Δ_t^L será proporcional a la diferencia entre el valor actual y el valor mínimo de esta variable. Utilizando la ecuación de salida del MEQ para vincular la tensión en bornes y la corriente de la batería con la variable $X(t)$, se obtiene un método rápido y aproximado de predicción de tiempo remanente. Para diferenciar la solución obtenida con esta estrategia de la obtenida con la función Lambert, se define con el nombre de método Directo al algoritmo que consiste en utilizar la relación (3.13) para calcular la predicción de tiempo remanente directamente a partir de las mediciones de tensión y corriente. Para ello, la variable $X(t)$ se obtiene utilizando el valor de R_{eq} y $f^{-1}(\cdot)$ en la ecuación (3.14).

$$X(t) = f^{-1}(E(t) + I(t)R_{eq}) \quad (3.14)$$

Reemplazando en la ecuación (3.13) el valor de X_{min} dado por (3.5) y el valor de $X(t)$ dado por (3.14), el TR puede escribirse en términos de las mediciones de la tensión y de la corriente:

$$\Delta_t^X = \frac{Q_{max}}{I} (f^{-1}(E(t) + IR_{eq}) - f^{-1}(E_{min} + IR_{eq})) \quad (3.15)$$

La nomenclatura Δ_t^X se utiliza para la predicción del TR utilizando este método. De esta manera se tiene una aproximación a la predicción del TR basada solo en las medidas de tensión y de corriente sin utilizar la dinámica del MEQ.

En la Figura 3.3 se esquematiza una interpretación gráfica de la predicción Δ_t^X calculada con el método Directo. En esta figura puede verse en color rojo, la evolución temporal genérica de la variable X en una descarga a corriente constante. Las líneas punteadas corresponden a proyecciones lineales de esta variable en distintos momentos de la descarga.

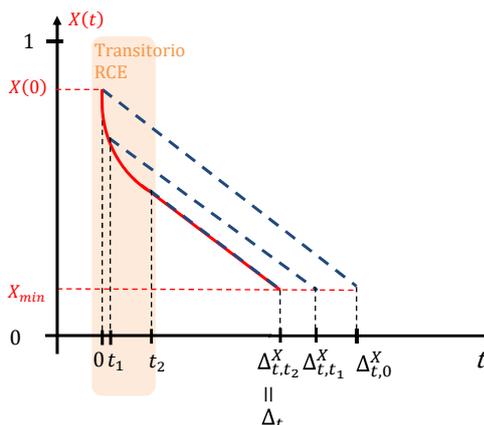


Figura 3.3 – Representación gráfica de la variación de X cuando la batería se descarga con una corriente constante (rojo). En líneas punteadas: predicción del tiempo remanente, Δ_t^X , en diferentes momentos de la descarga.

Debido a la relación lineal (3.13), la intersección de éstas con el valor de X_{min} corresponde a la predicción Δ_t^X . En el tiempo 0, al inicio de la descarga, es donde se comete el mayor error en la predicción del TR. En el tiempo t_1 este error se reduce y se hace cero a partir del tiempo t_2 que es cuando se extinguen los transitorios del RCE. En este sentido, el error cometido al

utilizar la ecuación (3.15) para predecir el TR disminuye con el tiempo siempre y cuando la duración del transitorio sea despreciable comprado con la duración total de la descarga.¹ Es decir, esta aproximación es útil cuando la descarga es lenta (lo que es equivalente a descargas con corrientes de baja amplitud).

3.2.2. Descarga empleando escalones de corriente

En esta sección se presenta una estrategia que permite obtener el valor medio de la corriente de descarga cuando esta no es constante, con el fin de obtener luego la predicción del TR. Para el análisis se supone que la batería se descarga utilizando un perfil de corriente formado por escalones de distintas amplitudes, como el mostrado en la Figura (3.4).

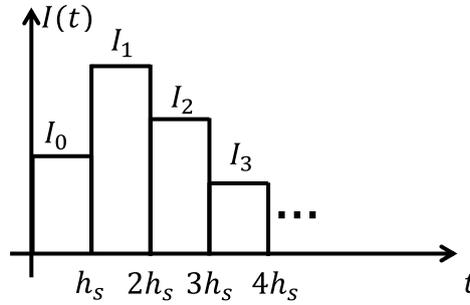


Figura 3.4 – Corriente arbitraria formada por escalones de corriente de diferente amplitud y duración constante h_s .

Utilizando los valores de las amplitudes que ha tomado la corriente en el pasado es posible predecir un valor probable de amplitud que tomará la corriente en el presente realizando el cálculo de la media móvil, con la ecuación (3.16).

$$\bar{I}(k) = \frac{\sum_{i=1}^k \lambda^{k-i} I(i)}{\sum_{i=1}^k \lambda^{k-i}}, \quad (3.16)$$

Donde $\bar{I}(k)$ es la corriente media en el tiempo k obtenida con información pasada y presente. El parámetro $\lambda \in (0, 1]$ es un escalar llamado factor de olvido, que permite ponderar las muestras pasadas exponencialmente. Si $\lambda < 1$, las predicciones previas contribuyen solo marginalmente a la estimación presente de $\bar{I}(k)$. En el caso en que $\lambda = 1$, la totalidad de las amplitudes pasadas de la corriente son igualmente ponderadas obteniéndose el clásico valor medio o promedio. De esta manera, el valor de λ determina la memoria considerada para calcular $\bar{I}(k)$, resultando útil cuando se trata de dinámicas variantes con el tiempo. Una formulación recursiva del numerador $n(k)$ y del denominador $d(k)$ de la ecuación (3.16) es conveniente para reducir el costo computacional del algoritmo que calcula $\bar{I}(k)$. Una manera de hacerlo es a partir de las siguientes expresiones, ambas válidas para $k \geq 1$:

¹Note que siempre existirán los errores asociados a la identificación de los parámetros del modelo de orden reducido y los asociados a la precisión de las mediciones (al igual que en el método basado en la función de Lambert y en las iteraciones de las ecuaciones del MEC).

$$n(k) = \sum_{i=1}^k \lambda^{k-i} I(i) = I(k) + \lambda \sum_{i=1}^{k-1} \lambda^{k-i-1} I(i) = I(k) + \lambda n(k-1) \quad (3.17)$$

$$d(k) = \sum_{i=1}^k \lambda^{k-i} = 1 + \lambda \sum_{i=1}^{k-1} \lambda^{k-i-1} = 1 + \lambda d(k-1). \quad (3.18)$$

Finalmente, a partir de las condiciones iniciales $n(0) = I(0)$ y $d(0) = 1$, el valor medio variante con el tiempo en cada paso k , estimado sobre las muestras pasadas, es:

$$\bar{I}(k) = \frac{I(k) + \lambda n(k-1)}{1 + \lambda d(k-1)}. \quad (3.19)$$

Luego, con esta estimación de la corriente, los métodos vistos de predicción de TR son planteados considerando a \bar{I} como la corriente constante que descarga a la batería.

3.3. Resultados experimentales

En esta sección se muestran resultados obtenidos en la predicción del TR utilizando dos baterías diferentes. Utilizando los modelos identificados en el capítulo anterior se evaluó la predicción del TR utilizando la función de Lambert, la iteración del modelo eléctrico y la aproximación del método Directo aplicados a las baterías 1 y 2 cuyos parámetros se muestran en la Tabla 2.2 del capítulo anterior. Si bien el objetivo principal del capítulo es evaluar la propuesta de utilizar el método de la función de Lambert basado en el MEQ frente el método iterativo basado en el MEC, se incluye también en esta sección los resultados obtenidos con el método Directo. Debido a que esta aproximación no contempla el efecto dinámico del RCE, comparar estos resultados con los obtenidos utilizando el método de Lambert permite estudiar la influencia de este efecto en la predicción del TR.

El desempeño de estos tres métodos se evaluó utilizando un conjunto de diferentes experimentos conformados cada uno por varios ciclos de carga y descarga con corriente constante de amplitudes aleatorias. La descarga se mantuvo hasta que la tensión $E_{min} = 3,4V$ fue alcanzada. En ambas baterías se utilizaron 30 descargas que fueron recopiladas de un conjunto de ensayos cuyos registros de tensión y corriente pueden verse en el Apéndice II de este capítulo. En el caso de la batería 1 se realizaron seis ensayos con diversos ciclos de carga descarga, mientras que en el caso de la batería 2 se utilizaron cuatro ensayos. A partir de estos, los algoritmos fueron implementados a partir de las muestras de la corriente y de la tensión adquiridas, utilizando un período de muestreo de $h_s = 10s$. Al igual que en el capítulo anterior, estas mediciones, fueron procesadas utilizando el software *Matlab*.

En cada uno de los experimentos, la batería fue inicializada desde el estado estacionario lo que permitió conocer el valor inicial de las variables de estado. Tanto el *SoC* de ambos modelos como la variable X del MEQ se obtuvieron a partir de la tensión inicial y de la curva EMF. La variable U del MEC fue inicializada en cero debido a la condición de reposo. Luego, a partir de estos valores, el valor de los estados a lo largo de los experimentos se obtuvo recursivamente evaluando en cada instante de muestreo $t = kh_s$ las ecuaciones dinámicas de los modelos. Estas ecuaciones corresponden a (2.42) en el caso del MEQ y a (2.46) en el caso del MEC.

Así mismo, en cada descarga se obtuvieron las predicciones del TR: $\Delta_t^c(k)$, $\Delta_t^L(k)$ y $\Delta_t^X(k)$ para luego calcular el error de predicción de cada método en cada paso k , $\varepsilon(k)$, según las ecuaciones (3.20)-(3.22):

$$\varepsilon_c(k) = \Delta_t(k) - \Delta_t^c(k) \quad (3.20)$$

$$\varepsilon_L(k) = \Delta_t(k) - \Delta_t^L(k) \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_X(k) = \Delta_t(k) - \Delta_t^X(k) \quad (3.22)$$

El TR real fue obtenido a posteriori contabilizando el tiempo que le tomo a la tensión alcanzar el valor E_{min} en cada descarga. Llamando genéricamente $N_D h_s$ a la duración total de una descarga, se tiene que el Δ_t en cada paso k , esta dado por:

$$\Delta_t(k) = (N_D - k)h_s, \quad k = 0, \dots, N_D \quad (3.23)$$

Los errores de predicción (3.20)-(3.22) se calcularon en cada instante de muestreo $k = 0, \dots, N_D$ de cada descarga y se utilizó el costo $J(\varepsilon)$ dado por la ecuación (3.24) para cuantificar a cada uno de ellos. Este costo es un estimador del error medio cuadrático indicando el error promedio obtenido durante toda la descarga, expresado en las mismas unidades de tiempo que $\Delta_t(k)$ y $\varepsilon(k)$.

$$J(\varepsilon_i) = \sqrt{\sum_{k=1}^{N_D} \frac{\varepsilon_i^2(k)}{N_D}}, \quad i = c, L, X \quad (3.24)$$

El valor del costo $J(\varepsilon)$ obtenido en cada descarga se muestra en la Figura 3.5 donde puede verse este valor en función de la duración de la descarga, $N_D h_s$, en minutos. La Figura 3.5 (a) corresponde a la batería 1 mientras que la Figura 3.5 (b) corresponde a la batería 2. En azul se muestran los resultados obtenidos con el método de Lambert, en verde con el método Directo, y en rojo con el método iterativo basado en el MEC. Las líneas punteadas de estas figuras indican el valor promedio del costo obtenido sobre todas las descargas consideradas. Teniendo en cuenta estos valores puede decirse que el método de Lambert cometió en promedio un error de 1,6 minutos en las predicciones realizadas sobre la batería 1 y de 1 minuto en las predicciones realizadas sobre la batería 2; mientras que el error cometido por método iterativo fue, en promedio, de 1,7 minutos en la batería 1 y de 1,8 minutos en la batería 2. Estos resultados permiten comprobar que el método propuesto consigue un desempeño similar al método basado en el modelo eléctrico, con la ventaja de no necesitar iteraciones para encontrar la solución. En cuanto al método Directo, el error promedio cometido fue de 5,1 minutos en las predicciones realizadas sobre la batería 1 y de 3,3 minutos en las predicciones realizadas sobre la batería 2. Esto indica que el costo J aumentó aproximadamente tres veces respecto al método de Lambert.

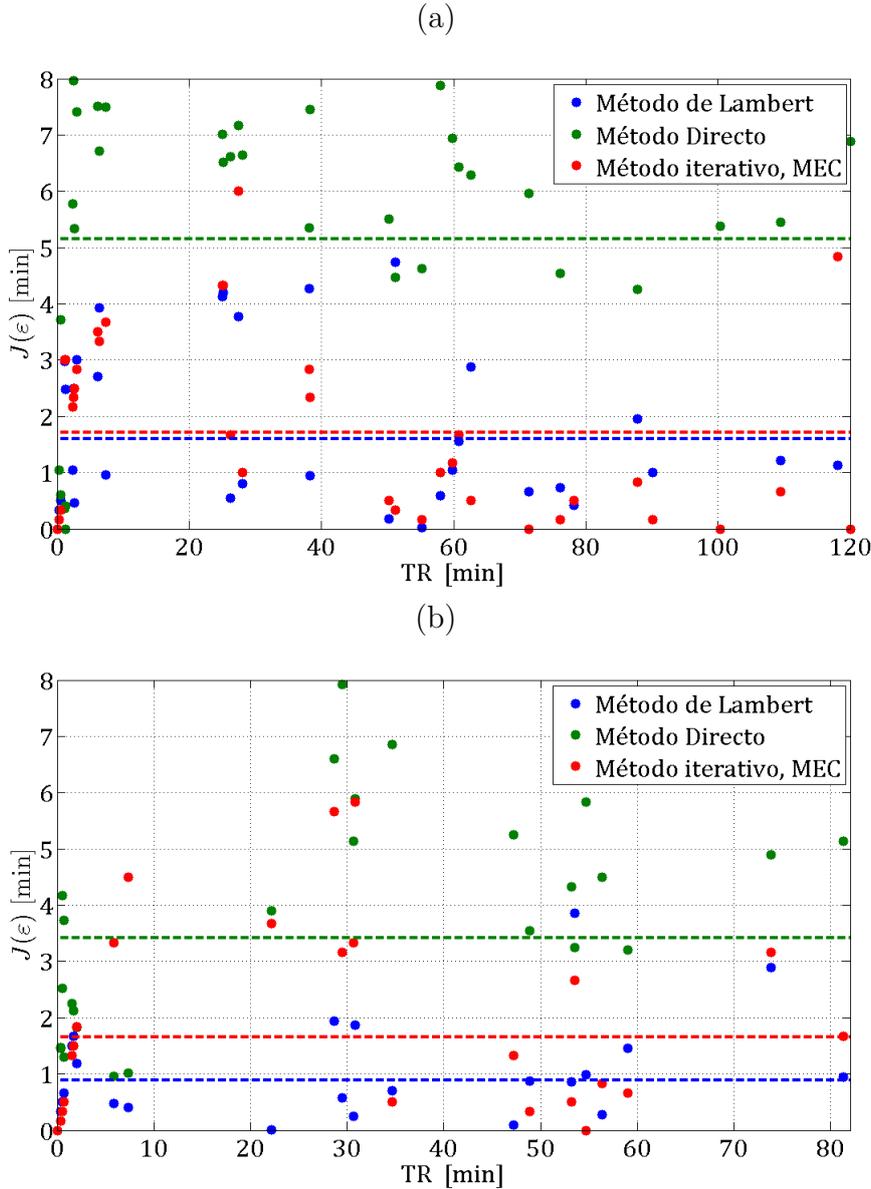


Figura 3.5 – Valores del costo $J(\varepsilon)$ en función de la duración de la descarga, $TR = N_D h_s$. a) Batería 1. b) Batería 2. Las líneas punteadas indican el valor promedio de $J(\varepsilon)$.

Además del error promedio, se calculó el error relativo (ε^r) dado por el cociente entre el costo obtenido en cada descarga y la duración total de esta:

$$\varepsilon_i^r [\%] = \frac{J(\varepsilon_i)}{N_D h_s} \times 100, \quad i = c, L, X \quad (3.25)$$

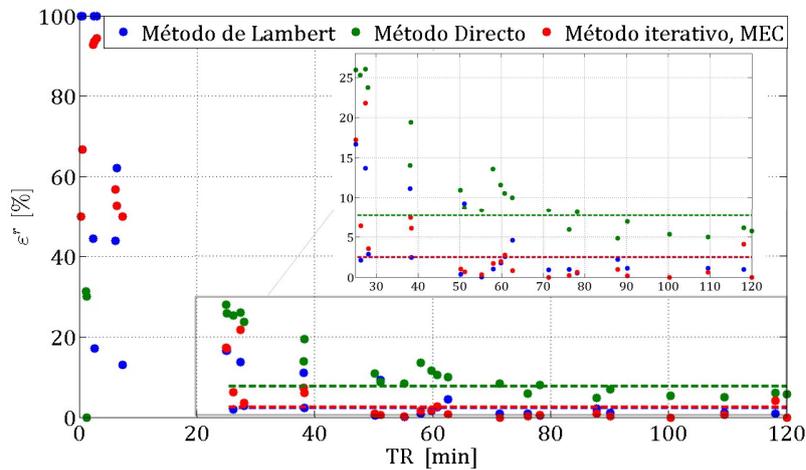
El gráfico de estos valores, mostrado en la Figura 3.6, indica que el error relativo disminuye conforme la duración de la descarga aumenta. La zona ampliada en este gráfico, corresponde a descargas mayores a 20 minutos. En líneas punteadas se muestra el valor promedio de ε^r . Estos valores indican que en esta zona, en promedio el error relativo cometido con el método de Lambert, fue de 2,4 %, en los ensayos de la batería 1 y de 1,3 % en los de la batería 2. En cuanto al método basado en las iteraciones del MEC, el valor promedio de ε_c^r en la zona ampliada fue

de 2,5 %, en los ensayos de la batería 1 y de 3,3 % en los de la batería 2. Estos resultados son una muestra más de que el método propuesto basado en la función de Lambert, representa una ventaja ya que el tiempo de cálculo no depende de la duración de la descarga y los resultados obtenidos son similares a las simulaciones iterativas del MEC.

Además, como puede verse en, [37, 38, 42, 43, 44], los resultados obtenidos en este capítulo están en el orden de los obtenidos en otros trabajos. No en todos estos trabajos se utiliza el método iterativo del MEC para obtener el TR, sino que en algunos de ellos se utilizan simplificaciones para evitarlas incluyendo tablas que deben calibrarse *ad-hoc*. Sin embargo, en ninguna de estas propuesta la solución es encontrada de manera explícita, como lo es en el método de Lambert. Así mismo, el método Directo representa una opción atractiva para realizar la predicción de TR ya que su implementación no requiere ecuaciones dinámicas y los errores relativos obtenidos también están en el orden de los publicados en otros trabajos. El valor promedio de ε_X^r en la zona ampliada de la Figura 3.6 obtenido en los ensayos de la batería 1, fue de 7,7 % y 6,6 % en los de la batería 2.

Por último se muestran resultados obtenidos al realizarle descargas a la batería 1, con una señal de corriente formada por escalones de diferente amplitud. En la Figura 3.7(a) se muestra la señal de corriente utilizada y el valor medio de esta obtenido utilizando las ecuaciones (3.17)-(3.19) con $\lambda = 0,985$, $\lambda = 0,99$ y $\lambda = 1$. Luego, las predicciones del TR utilizando el método basado en la función de Lambert con la corriente \bar{I} calculada para cada valor de λ se muestra en la Figura 3.7(b). Puede verse que es posible calcular TR utilizando un valor apropiado para el parámetro λ , utilizando este método si se considera \bar{I} en vez de I .

(a)



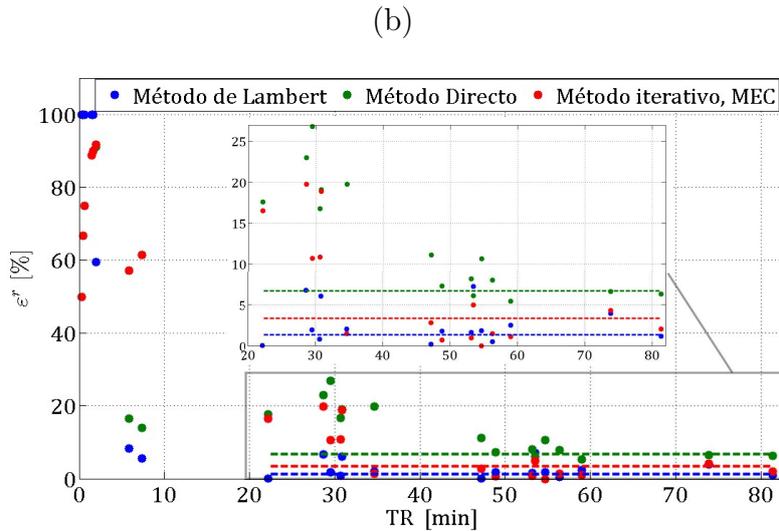


Figura 3.6 – Valores de ε^r en función de la duración de la descarga, $TR = N_D h_s$. a) Batería 1. b) Batería 2.

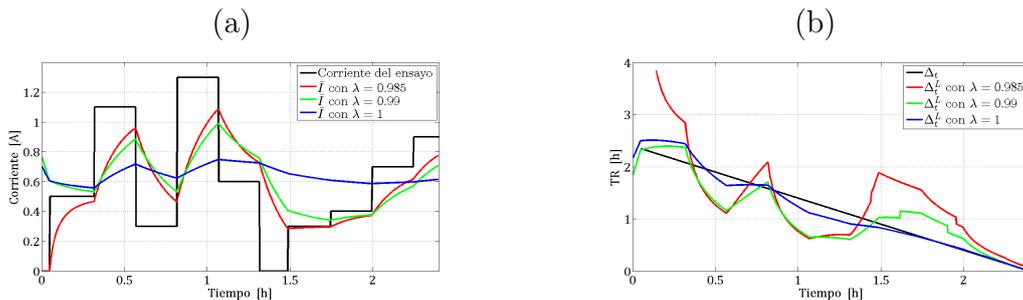


Figura 3.7 – a) Señal de corriente formada por escalones de corriente y corriente media calculada para diferentes valores de λ . b) Predicción del TR utilizando el enfoque de Lambert para los diferentes valores de λ .

3.4. Conclusiones

En este capítulo se presentó una solución directa al cálculo de la predicción de tiempo remanente en baterías recargables, las conclusiones se resumen a continuación:

- El modelo electroquímico de orden reducido permite encontrar una solución explícita al problema de predicción de tiempo remanente utilizando la función de Lambert. Se pudo demostrar y comprobar experimentalmente que este método obtiene resultados similares al basado en el modelo eléctrico, con la ventaja que el propuesto no necesita iteraciones del modelo para conseguir la solución.
- Utilizando resultados experimentales sobre dos baterías comerciales de iones de litio se obtuvieron errores similares a los publicados por otros autores. Esto indica que el método propuesto representa un aporte ya que se obtienen resultados similares a otros existentes con la diferencia que la solución es directa.
- Se presentó además una segunda propuesta de muy bajo costo computacional que calcula

la predicción del tiempo remanente directamente a partir de las mediciones de tensión y corriente sin usar variables del modelo. Si bien el error cometido por esta solución es mayor respecto a los alcanzados con el método de Lambert, el error relativo promedio obtenido está en el orden de los obtenidos en otras publicaciones con otros métodos. Esto hace atractiva a esta solución sobre todo a la hora de implementar estos algoritmos en dispositivos dedicados a tareas de BMS.

- Finalmente, se presentó una estrategia de predicción de la corriente media a partir de muestras pasadas, que permite utilizar los métodos propuestos aún cuando la batería es descargada con una corriente cuya amplitud no es constante.

Apéndice I

Demostración de la cota de error en la predicción de TR

El error entre el valor verdadero de la tensión y la modelada por el MEC, para una descarga a corriente constante I , en el tiempo Δ_t es $\epsilon_c(\Delta_t)$ y está dado por,

$$E_{min} - E_c(\Delta_t) = E_{min} - f(SoC(\Delta_t)) + U(\Delta_t) + IR_{eq}^c = \epsilon_c(\Delta_t) \quad (3.26)$$

Y en el tiempo Δ_t^c es,

$$E_{min} - E_c(\Delta_t^c) = E_{min} - f(SoC(\Delta_t^c)) + U(\Delta_t^c) + IR_{eq}^c = 0. \quad (3.27)$$

Restando la ecuación (3.27) a (3.26) se obtiene,

$$[f(SoC(\Delta_t^c)) - f(SoC(\Delta_t))] - [U(\Delta_t^c) - U(\Delta_t)] = \epsilon_c(\Delta_t). \quad (3.28)$$

Asumiendo que Δ_t está cerca de Δ_t^c , el lado izquierdo de esta última ecuación puede ser bien aproximado por el primer término de la expansión de Taylor alrededor de $t = \Delta_t$ de la siguiente manera:

$$\epsilon_c(\Delta_t) \approx [f' SoC' - U'](\Delta_t)[\Delta_t^c - \Delta_t], \quad (3.29)$$

Donde $f' = \partial f / \partial SoC$, $SoC' = \partial SoC / \partial t$ y $U' = \partial U / \partial t$.

Usando un razonamiento similar para el modelo MEQ, en el tiempo $t = \Delta_t^L$ se tiene que el error entre el valor verdadero de la tensión y la modelada por el MEQ, $\epsilon_q(\Delta_t)$, está dado por:

$$\epsilon_q(\Delta_t) \approx [f' X'](\Delta_t)[\Delta_t^L - \Delta_t]. \quad (3.30)$$

Donde $f' = \partial f / \partial SoC = \partial f / \partial X$ y $X' = \partial X / \partial t$. Usando las equivalencias dadas por las ecuaciones (2.48)-(2.51) ambos modelos son localmente equivalentes, además se cumple que $f' SoC' - U' \approx f' X'$. Luego, restando la ecuación (3.30) a (3.29) y tomando valor absoluto se obtiene una cota para la diferencia entre el TR obtenido utilizando ambos métodos de la siguiente manera:

$$|\Delta_t^c - \Delta_t^L| \approx \frac{|\epsilon_c(\Delta_t) - \epsilon_q(\Delta_t)|}{|(f' X')(\Delta_t)|} \quad (3.31)$$

$$\leq \frac{\bar{\epsilon}}{|(f' X')(\Delta_T)|} \quad (3.32)$$

$$\leq \frac{\bar{\epsilon}}{|(f' SoC')(\Delta_t)|} = \frac{\bar{\epsilon}}{|f'(\Delta_t)|} \frac{Q_{max}}{I}. \quad (3.33)$$

Donde $\bar{\epsilon}$ es la cota superior de la diferencia entre las tensiones de ambos modelos $\bar{\epsilon} = \max |E_c(t) - E_q(t)| \forall t$. La desigualdad (3.33) se obtiene usando el hecho de que $SoC' = I/Q_{max}$ para una descarga a corriente constante y que $|X'|$ siempre es mayor o a lo sumo igual a $|SoC'|$ para todo t (ver la Figura 2.8).

□

Apéndice II

Mediciones de tensión y corriente de los ensayos realizados para obtener los resultados de este capítulo.

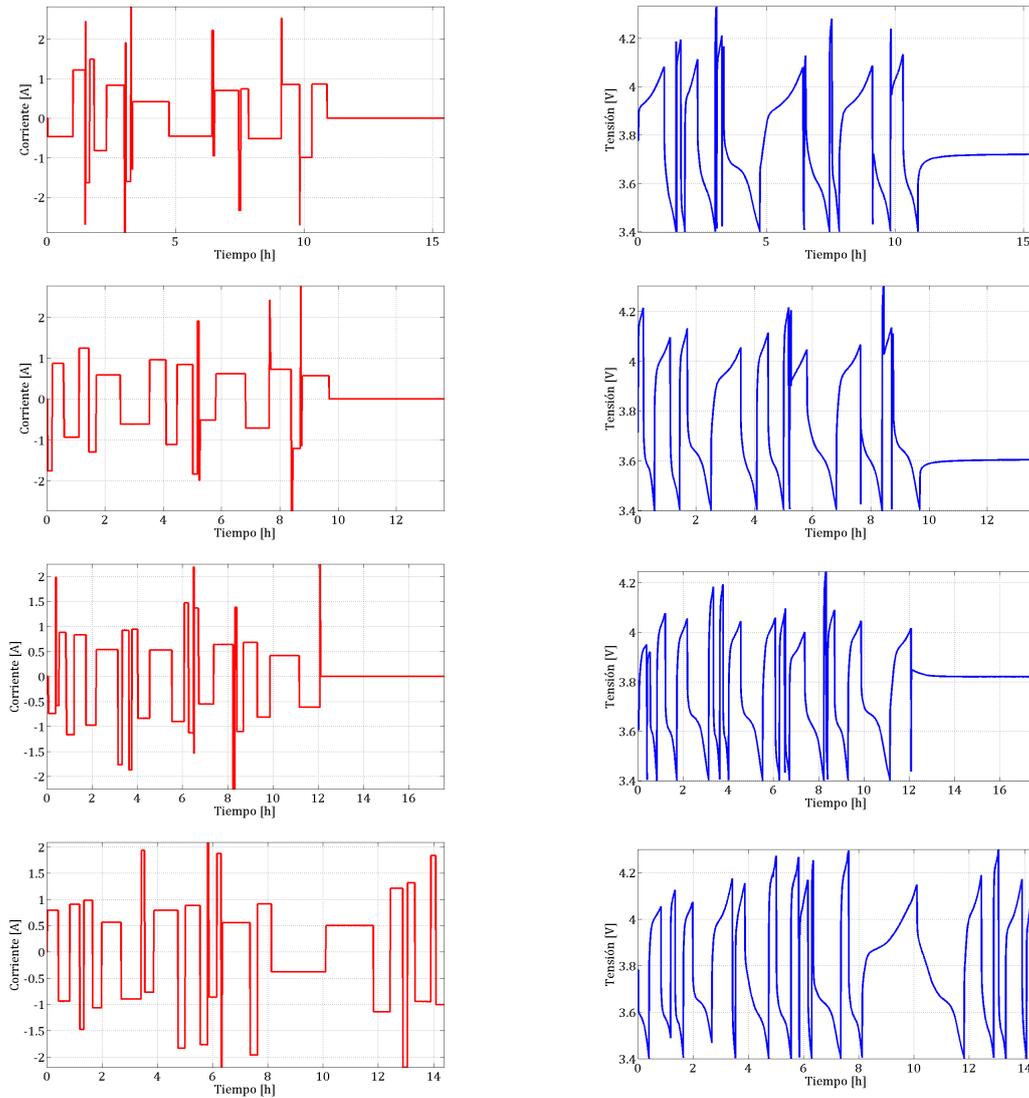


Figura 3.8 – Perfiles de corriente (izquierda) y tensiones (derecha) obtenidas en bornes de la batería 2.

3.4. CONCLUSIONES

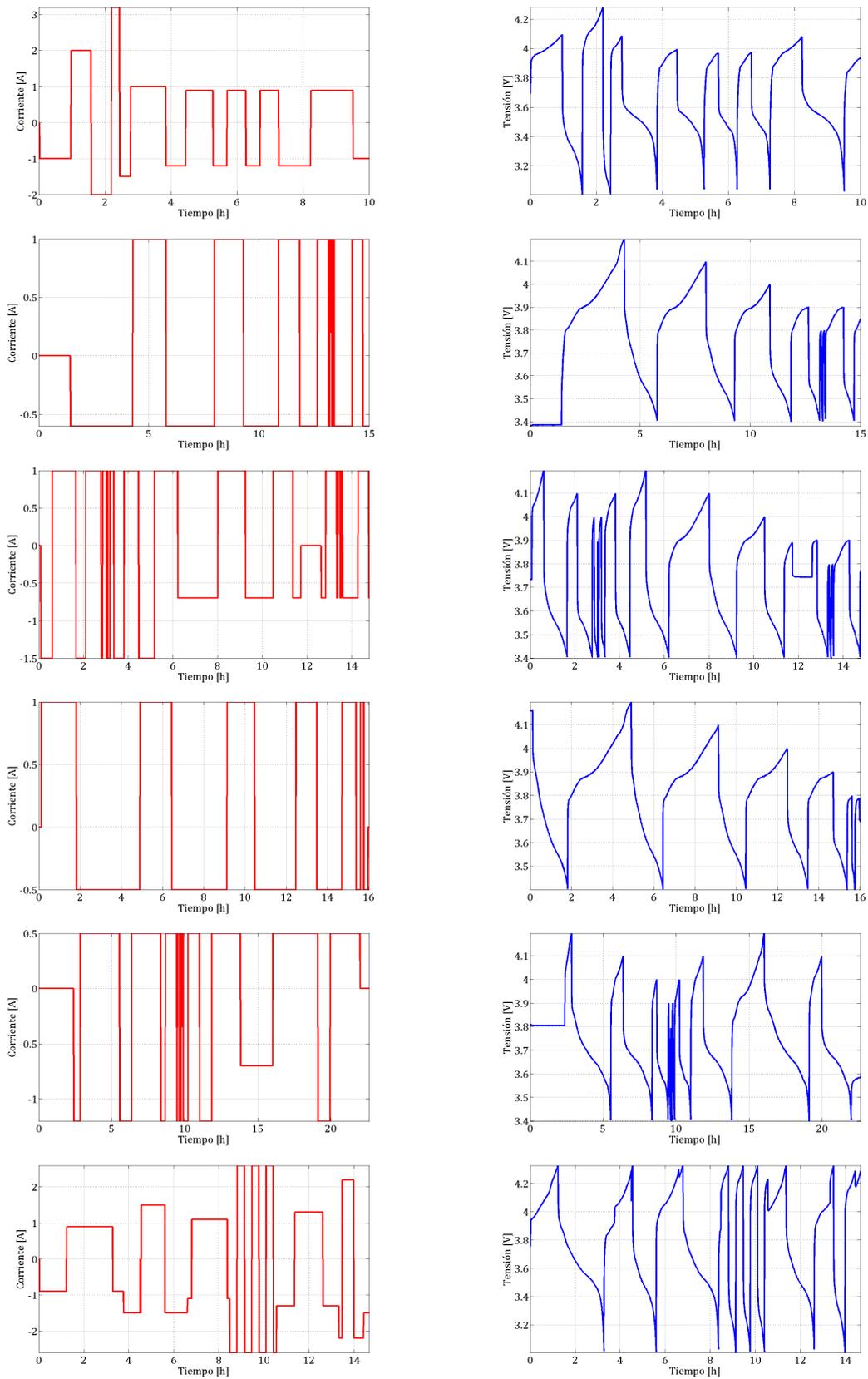


Figura 3.9 – Perfiles de corriente (izquierda) y tensiones (derecha) obtenidas en bornes de la batería 1.

Capítulo 4

Tiempo remanente en bancos de baterías

En este capítulo se presenta una propuesta basada en la solución encontrada en el capítulo anterior, para ser utilizada en la predicción de TR de un banco de baterías. Como se mencionó anteriormente, un banco esta formado por la combinación de varias baterías que se organizan en módulos conectándolas en paralelo o en serie con el fin de aumentar la capacidad y/o la tensión en bornes. En la Figura 4.1 (a) se muestra una topología muy utilizada que se basa en combinar eléctricamente en paralelo módulos formados por baterías en serie. En este caso, cada módulo es monitoreado por un BMS, que se comunica a su vez con un computador central que tiene información global de todo banco. En este sentido, el TR del banco está dado por el tiempo en que todo el conjunto pueda entregar una determinada corriente constante sin que ninguna de sus baterías se sobre-descargue por debajo del valor mínimo admisible, E_{min} . Para conocer este tiempo es necesario conocer el TR de cada módulo.

Por otro lado, si cada batería de los N módulos se conectan entre sí de manera que todas tengan la misma tensión, el banco se reduce a la estructura mostrada en 4.1 (b). En este caso, el banco se comporta como un único módulo en serie en donde cada elemento es la combinación de M baterías en paralelo. El cálculo de TR del banco en este caso es el cálculo del único módulo que conforma el banco.

El análisis del esquema de conexión mostrado en la figura, ayuda a comprender que la solución a la predicción del TR de un banco de baterías se obtiene encontrando el TR de un conjunto elementos conectados en serie. Estos elementos pueden ser baterías como en la Figura 4.1 (a) o módulos como en en la Figura 4.1 (b).

En el presente capítulo se propone una solución que resuelve la predicción de TR en un módulo de baterías en serie utilizando un único modelo electroquímico de orden reducido. La propuesta utiliza el modelo junto con un observador lineal para estimar el SoC y la variable X .

El capítulo está organizado de la siguiente manera: primero, en la sección 4.1 se repasa el estado del arte en modelos de módulos de baterías en serie y como se aborda la predicción de TR utilizando estos modelos. En las secciones 4.2 y 4.3 se presenta la propuesta original que incluye: el uso del MEQ para modelar y predecir el TR de un módulo y el uso de un filtro de kalman lineal como observador. En la sección 4.4 se presentan resultados experimentales obtenidos sobre un módulo conformado por la conexión de cuatro baterías comerciales en serie. Finalmente se presentan las conclusiones en la sección 4.5.

4.1. MODELADO DE UN MÓDULO DE BATERÍAS

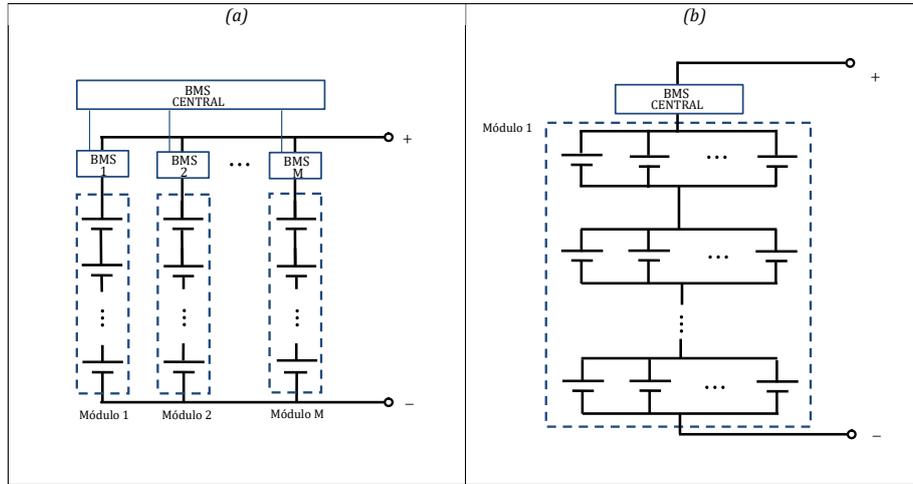


Figura 4.1 – a) Banco de baterías formado por el paralelo de M módulos de baterías en serie. b) Estructura equivalente surgida al conectar en paralelo las baterías de los módulos de a).

4.1. Modelado de un módulo de baterías

El modelado del módulo de baterías conectadas en serie es fundamental para realizar el cálculo de TR. En el desarrollo del presente capítulo se consideran las siguientes hipótesis acerca de un módulo de baterías: *i)* el módulo está formado por elementos conectados en serie, *ii)* el sistema de BMS se implementa sobre una unidad central que se encarga de monitorear a todo el módulo a partir de las mediciones de las tensiones individuales, $E_n(t)$, $n = 1, \dots, N$, y de la corriente, $I(t)$. Un esquema de esto se muestra en la Figura 4.2, donde también se resumen dos maneras que existen de abordar el modelado.

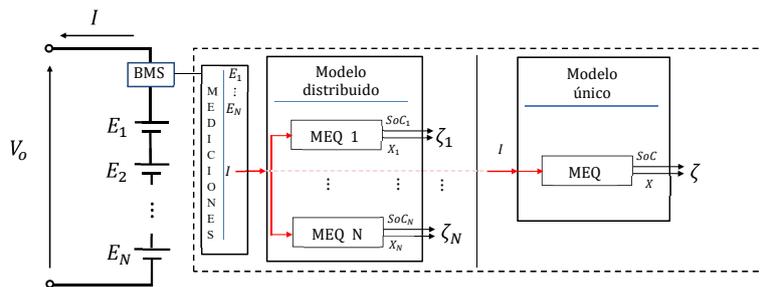


Figura 4.2 – Esquema general de un módulo de baterías conectadas a un BMS central.

Por un lado, existe el modelo llamado distribuido que se forma al combinar los N modelos individuales de todas las baterías. La ventaja de esta estrategia es la información completa que se obtiene del módulo, ya que se modela el comportamiento de las variables de estado de cada una de las baterías que lo conforman. Considerando el MEQ como base para formular el modelo distribuido, la respuesta temporal de las variables ante una corriente constante para $t > 0$, se describe matricialmente de la siguiente manera:

$$\zeta_d(t) = \Phi(t)\zeta_d(0) + \Gamma_P(t)I \quad (4.1)$$

$$X_n(t) = C\zeta_n(t) \quad (4.2)$$

$$E_n(t) = f_n(X_n(t)) - IR_{eq}^n; \quad n = 1, \dots, N. \quad (4.3)$$

Donde el vector ζ_d , dado por la ecuación (4.4) de dimensiones $2N \times 1$, contiene todas las variables de estado del MEQ de las baterías del módulo. Las matrices Φ y Γ , de orden $2N \times 2N$ y $2N \times 1$ respectivamente, dadas por (4.5), están formadas por la concatenación de las matrices A_q y los vectores B_q del MEQ de cada una de las baterías.

$$\zeta_d(t) = \begin{pmatrix} \zeta_1(t) \\ \vdots \\ \zeta_N(t) \end{pmatrix}; \quad \zeta_n(t) = \begin{pmatrix} SoC_n(t) \\ X_n(t) \end{pmatrix}, \quad n = 1, \dots, N \quad (4.4)$$

$$\Phi(t) = \begin{pmatrix} A_q^1(t) & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & A_q^N(t) \end{pmatrix}; \quad \Gamma_P(t) = \begin{pmatrix} B_q^1(t) \\ \vdots \\ B_q^N(t) \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Al tener conocimiento completo de todas las variables internas del módulo, es posible conocer variables completas de todo el módulo. Esta estrategia se ha utilizado con el modelo eléctrico en diversos trabajos para estimar el estado de carga del módulo, [45, 46, 47, 48], el estado de salud, [49, 50] y la energía remanente [51, 52].

Sin embargo, la mayor desventaja de este enfoque es el elevado costo computacional de los algoritmos debido al orden de las matrices Φ y Γ_P . Por otro lado, la otra forma de modelar a todo el conjunto es utilizando un único modelo. Esta estrategia reduce el costo computacional significativamente, a costa de perder información de las variables internas del módulo. El modelo obtenido es del tipo caja negra, en donde a partir de la corriente se tiene conocimiento de las variables de un MEQ que representa a todo el conjunto. La única diferencia entre este modelo y el de una batería individual, recae sobre la curva EMF y sobre la resistencia interna que resultan aumentadas debido a la conexión en serie. Siendo $f(\cdot)$ y R_{eq} la EMF y resistencia interna de cada una de las baterías, se tienen las siguientes relaciones:

$$V_o(t) = \sum_{n=1}^N f(X(t)) - I \sum_{n=1}^N R_{eq} \quad (4.6)$$

$$f_M(X) = Nf(X) \quad (4.7)$$

$$R_M = NR_{eq} \quad (4.8)$$

En donde $f_M(\cdot)$ es la función EMF del módulo y R_M la resistencia interna de este. La función $f_M(\cdot)$ mapea la variable $X \in [0, 1]$ en un valor de tensión dentro del intervalo $[NE_{min}, NE_{max}]$. Las ecuaciones del modelo único del módulo están dadas por:

$$\zeta_M(t) = A_q(t)\zeta_M(0) + B_q(t)I \quad (4.9)$$

$$X_M(t) = C\zeta_M(t) \quad (4.10)$$

$$V_o(t) = f_M(X_M(t)) - IR_M \quad (4.11)$$

Las matrices A_q y B_q de dimensiones 2×2 y 2×1 son las presentadas en el capítulo 2 para modelar matricialmente la respuesta al escalón de una batería individual. El vector de estados $\zeta_M(t)$ contiene el estado de carga y la variable X del módulo. Este modelo se conoce como modelo unificado o modelo único y su mayor ventaja es la rápida implementación debido al uso de escasos parámetros. En este sentido, cualquier algoritmo diseñado para una batería individual puede extenderse directamente a un módulo si se utilizan las consideraciones que dieron lugar a este modelo. Considerando baterías con parámetros similares para la construcción de bancos y la implementación de sistemas de ecualización, el modelo unificado basado en el MEC se ha utilizado en algunos trabajos para predecir la tensión en bornes del módulo, [53] y para conocer el estado de carga [54, 55, 56] y el estado de salud, [57] de todo el conjunto.

Debido a que la ecualización de un módulo no siempre es perfecta, hay que considerar todas las variables de estado y por ende es necesario estimarlas. En este sentido, en la sección siguiente se propone un esquema que permite predecir el TR del módulo, aún cuando las baterías no están ecualizadas perfectamente, sin la necesidad de conocer el vector de estados completo del modelo distribuido.

4.2. Predicción de tiempo remanente en módulos de baterías

Como se mencionó anteriormente, para conocer el TR de un banco de baterías es necesario conocer el TR de cada uno de los módulos que conforman. Por esta razón, se estudia el cálculo de TR en un módulo de baterías, definiéndolo como el período de tiempo en que puede mantenerse la descarga hasta que al menos una de las baterías alcance en sus bornes el valor mínimo de tensión admisible. Para el análisis se considera además, que no existe un balance perfecto de tensión entre las baterías, por lo que es necesario considerar las descargas individuales de cada una de ellas para calcular el TR del módulo. Esto implica que no es posible detectar a priori cuál será la batería que primero alcance el valor E_{min} en sus bornes, es decir, es igualmente probable que cualquier batería sea la primera en descargarse hasta la tensión mínima. En este caso, el TR del módulo será el menor de entre todos los TR de cada una de las baterías. La manera más simple, aunque compleja computacionalmente, de resolver esta situación es calcular el TR de cada una de las baterías y seleccionar el mínimo de entre todos. Esto implica conocer en todo t el valor de todos los estados del módulo, por ejemplo utilizando el modelo distribuido y calculando (o estimando) en tiempo real el vector $\zeta_d(t)$.

Para evitar el cálculo de todas las variables de todas las baterías del módulo, se utilizó el modelo de la batería equivalente. Básicamente, la batería equivalente es una batería ficticia que tiene una dinámica similar a las baterías que conforman el módulo y además la tensión en sus bornes siempre coincide con la menor tensión de entre todas las baterías del módulo. Si bien esta estrategia asume que todas las baterías deben ser modeladas utilizando el mismo valor de parámetros del MEQ (esta hipótesis es idéntica a la que se asume en el modelo único), ha sido utilizada en algunos trabajos tomando como base el MEC, como puede verse en [58, 59].

La estrategia adoptada en esta tesis se muestra en la Figura 4.3. La misma consiste en obtener la predicción del TR del módulo a partir del modelo de la batería equivalente. Las variables de este modelo son estimadas utilizando un observador de estados que corrige dichas estimaciones utilizando en cada instante de muestreo, el valor de la tensión mínima \bar{E} . De esta manera, las estimaciones de los estados se dirigen en todo momento a modelar la batería cuya

tensión es la mínima de entre todas, lo cual es útil para predecir el TR. De esta manera se consigue utilizar un esquema modelo-observador de segundo orden (en vez de utilizar el modelo distribuido de orden $2N$) que considera las N tensiones del módulo.

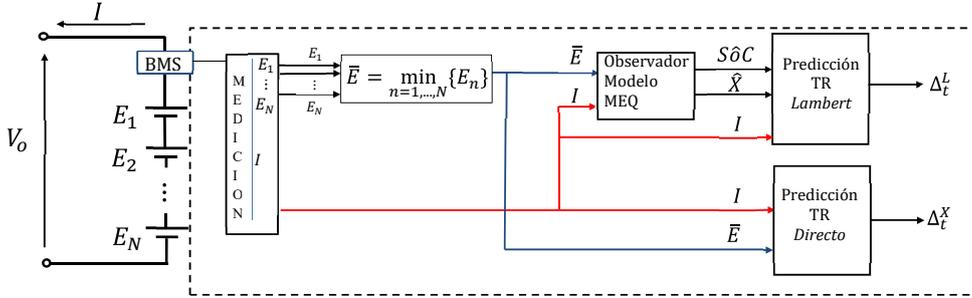


Figura 4.3 – Estrategia propuesta para predecir el tiempo restante en un módulo de baterías utilizando el modelo electroquímico de segundo orden.

4.3. Observador de estados

Un observador de estados es un algoritmo que permite estimar variables internas de un sistema que no pueden ser medidas directamente. Para ello es necesario conocer la dinámica del sistema y tener acceso a las mediciones de la entrada y de la salida. El procedimiento básico del observador consiste en utilizar el conocimiento del modelo junto con la medida de la entrada para producir una estimación de los estados internos y a partir de estas, una estimación de la salida. Luego, esta se compara con la medida de la salida y el error producido se pondera con una ganancia para corregir la estimación futura de los estados. El error en la salida puede llevarse a cero a medida que transcurre el tiempo si el valor de la ganancia está ajustado correctamente. De esta manera los estados estimados convergen a los estados del sistema.

En el esquema propuesto de la Figura 4.3, el observador se utiliza para conocer los dos estados del MEQ de la batería equivalente a partir de las mediciones de la tensión mínima y de la corriente. En el caso ideal en donde el modelo y las mediciones son exactamente las mismas que en el sistema real, se podría utilizar un observador de Luengerberg extendido, [60].

Sin embargo, el ruido presente en las mediciones y el uso de la aproximación de orden reducido para modelar la dinámica de la batería, representan incertidumbres que deben ser consideradas en el algoritmo del observador. Por esta razón el algoritmo utilizado es un filtro de kalman (KF), [61]. El algoritmo del KF estima de manera óptima, los estados de un sistema lineal contaminado con ruido estocástico aditivo. En este sentido, el análisis y desarrollo del algoritmo del observador asume las siguientes hipótesis: *i*) todas las baterías del módulo pueden ser modeladas utilizando el MEQ con un único conjunto de parámetros, *ii*) el sistema está contaminado con ruido estocástico blanco y gaussiano con media cero y varianzas conocidas. Cabe aclarar que si la distribución de la señal de ruido no es gaussiana, la solución no es óptima pero sigue siendo de mínima varianza, [62].

Las ecuaciones del algoritmo del observador se implementan en tiempo discreto utilizando el período de muestreo h_s (de manera que $t = kh_s$ igual que en el capítulo anterior). Matricialmente, el sistema queda expresado de la siguiente manera:

$$\zeta(k+1) = A(h_s)\zeta(k) + B(h_s)I(k) + w(k) \quad (4.12)$$

$$\bar{E}(k) = f(C\zeta(k)) - I(k)R_{eq} + v(k) \quad (4.13)$$

La ecuación (4.13) modela la tensión de la batería equivalente. Además, k es usado en vez de kh_s para simplificar la notación y las señales $w(k)$ y $v(k)$ son perturbaciones estocásticas que modelan las incertidumbres mencionadas anteriormente. Se asumen como conjuntamente gaussianas y mutuamente independientes con distribuciones de densidad de probabilidad dadas por: $w(k) \sim \mathcal{N}(0, R_1)$ y $v(k) \sim \mathcal{N}(0, r_2)$.

Debido a la no-linealidad del modelo, el algoritmo del KF se aplica linealizando la ecuación de la tensión con la aproximación de primer orden de Taylor, [63]. Esta estrategia recibe el nombre de filtro de kalman extendido (EKF) y si bien resuelve el caso no-lineal, tiene la desventaja de garantizar solo una convergencia local de las estimaciones, ya que no es un filtro óptimo, [64]. Además, requiere el conocimiento de la derivada de las no-linealidades involucradas, lo que aumenta la complejidad del algoritmo respecto del KF. En lo que concierne a aplicaciones de BMS, el EKF se ha utilizado en varios trabajos sobre el modelo eléctrico (por ejemplo, ver [47, 65, 66]).

La propuesta que se presenta en este capítulo es utilizar un KF para estimar los estados del MEQ. Para ello es necesario reformular la ecuación de salida del MEQ evitando la ecuación no-lineal de la EMF. De esta manera, se utiliza un algoritmo lineal en la implementación del observador de estados. Este cambio de paradigma no afecta demasiado el desempeño del observador respecto del no-lineal, debido a la forma de la curva EMF. Un análisis de la varianza del error de estimación de ambos enfoques (EKF y KF) se realiza en la sección 4.3.3, utilizando valores típicos de la curva EMF.

4.3.1. Filtro de Kalman Extendido

Como se mencionó anteriormente, la base de un EKF es linealizar las ecuaciones no-lineales del sistema en cada instante de muestreo. En el caso del MEQ se procede a linealizar la ecuación (4.13) evaluando la derivada de la función EMF en el valor \hat{X} . Las ecuaciones del algoritmo representan dos partes diferenciadas: el cálculo de la estimación a partir de la medición de la salida y la actualización temporal obtenida a partir de la estimación anterior. Las ecuaciones del algoritmo que se presentan a continuación se formularon siguiendo la estructura presentada en [63]:

Actualización de la medida:

$$\hat{\zeta}(k) = \hat{\zeta}^-(k) + K(k) \left(\bar{E}(k) - C_E(k)\hat{\zeta}^-(k) + I(k)R_{eq} \right) \quad (4.14)$$

$$Q^{-1}(k) = P^{-1}(k) + \frac{C_E(k)^T C_E(k)}{r_2^2} \quad (4.15)$$

Actualización temporal:

$$\hat{\zeta}^-(k+1) = A(h_s)\hat{\zeta}(k) + B(h_s)I(k) \quad (4.16)$$

$$P(k+1) = A(h_s)Q(k)A(h_s)^T + R_1R_1^T \quad (4.17)$$

El vector $\hat{\zeta}(k) = [S\hat{\delta}C(k) \hat{X}(k)]$ es el vector de estados estimados, $I(k)$ y $\bar{E}(k)$ son las medidas de la corriente y de la menor tensión adquiridas en el paso k respectivamente. $P(k)$ y $Q(k)$ son las matrices de covarianza del error de estimación de los estados a priori y a posteriori.

En cada paso k previo a la actualización de la medida, se calcula el vector C_E proveniente de la linealización de la EMF, dado por la ecuación (4.18), y la ganancia del observador, $K(k)$, dada por (4.19). El algoritmo comienza con los valores iniciales: $\hat{\zeta}(0)$ y $P(0)$.

$$C_E(k) = [0 \ f'(k)]; \quad f'(k) = \left. \frac{\partial f}{\partial X} \right|_{\hat{X}(k)} \quad (4.18)$$

$$K(k) = \frac{P(k)C_E(k)^T}{C_E(k)P(k)C_E(k)^T + r_2^2} \quad (4.19)$$

Para el lector interesado, las condiciones que garantizan la convergencia de este algoritmo pueden verse en [63].

4.3.2. Filtro de Kalman

La propuesta original de implementar un KF para estimar los estados del MEQ se basa en utilizar la medida indirecta de la variable X para corregir las estimaciones del observador, en vez de usar para tal fin la tensión como lo hace el algoritmo del EKF.

Debido a que las ecuaciones dinámicas del MEQ son lineales, la modificación necesaria para implementar el algoritmo del KF es definir como salida del modelo a la variable X de la batería equivalente, \bar{X} . Luego, la salida «ruidosa» que se considera bajo el paradigma del KF está dada por la ecuación (4.20).

$$\bar{X}(k) = C\zeta(k) + v_x(k) \quad (4.20)$$

En donde $v_x(k)$, es una señal aleatoria presente en la nueva salida del modelo.

La segunda modificación necesaria para aplicar el algoritmo del KF es acceder a la medición de $\bar{X}(k)$ para ser utilizada en la etapa de actualización de la medida. Esta medición indirecta, que será llamada \bar{X}_m , se obtiene utilizando la ecuación (4.21) que es similar a la utilizada en el método Directo de predicción del TR.

$$\bar{X}_m(k) = f^{-1}(\bar{E}(k) + I(k)R_{eq}) \quad (4.21)$$

Con esto se consigue que la no-linealidad forme parte del proceso de medición y no del modelo. Bajo este nuevo enfoque, el sistema al que se le aplica el observador KF, está dado por las ecuaciones (4.12) y (4.20) de manera que la salida es la variable \bar{X} .

Este cambio, en donde se separa la no-linealidad del sistema, plantea dos paradigmas diferentes. Por un lado, se tiene el caso de un observador EKF que se aplica a un sistema no-lineal en donde la salida es la tensión de la batería equivalente \bar{E} . Por el otro lado, se tiene el caso de un KF aplicado a un sistema lineal cuya salida es la variable \bar{X} . Un análisis del desempeño entre estos dos enfoques será tratado a continuación. Antes, se completa la formulación teniendo en cuenta que el algoritmo del KF utiliza la diferencia $\bar{X}_m - C\hat{\zeta}$ para corregir las estimaciones. De esta manera la ecuación (4.14) se convierte en (4.22).

$$\hat{\zeta}(k) = \hat{\zeta}^-(k) + K(k) \left(\bar{X}_m(k) - C\hat{\zeta}^-(k) \right) \quad (4.22)$$

La mayor ventaja de este enfoque es que la no-linealidad queda afuera del problema de estimación garantizando la convergencia del observador y además se simplifica el cálculo del vector $K(k)$ (que puede ser obtenido a priori) ya que ahora no es necesario evaluar $f'(k)$ en cada paso. Finalmente, las ecuaciones del KF están dadas por (4.22), (4.15)-(4.19). El algoritmo completo de cálculo de TR utilizando el KF y el método basado en la función de Lambert se resume a continuación:

Algoritmo:

1. $k = 0$. Definir valores iniciales: $P(0)$ y $\hat{\zeta}^-(0)$.
2. Adquirir mediciones: $I(k)$ y $E_n(k)$, $n = 1, 2, \dots, N$.
3. Calcular $\bar{E}(k) = \min_{n=1, \dots, N} E_n(k)$.
4. Calcular $K(k)$ con la ecuación (4.19) reemplazando C_E por C .
5. Calcular $\bar{X}_m(k)$ con la ecuación (4.21).
6. Calcular $\hat{\zeta}(k)$ con la ecuación (4.22).
7. Calcular $Q(k)$ a partir de la ecuación (4.15).
8. Calcular $\hat{\zeta}^-(k+1)$ con la ecuación (4.16).
9. Calcular $P(k+1)$ con la ecuación (4.17).
10. Calcular ρ_1 y ρ_2 con las ecuaciones (3.7) - (3.8).
11. Calcular $y = -(\rho_2/p)e^{\rho_1/p}$.
12. Calcular $w = \mathcal{W}[y]$ a partir de la función de Lambert.
13. Calcular la predicción del TR: Δ_t^L con la ecuación (3.10).
14. $k = k + 1$. Ir al paso 2.

4.3.3. Análisis del desempeño del EKF y del KF

La comparación del desempeño del KF frente al EKF se analiza a partir la ecuación de la matriz de covarianza Q . Los elementos de la diagonal de esta matriz corresponden a las varianzas del error de estimación a posteriori de cada uno de los estados. La ecuación de esta matriz está dada por (4.15) y note que la única diferencia entre los dos paradigmas es el segundo término de esta ecuación. En el caso del EKF la matriz Q está dada por la ecuación (4.23) mientras que en caso del KF está dada por (4.24), como sigue:

$$Q_{EKF}^{-1}(k) = P^{-1}(k) + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \frac{(f'(k))^2}{r_2^2} \quad (4.23)$$

$$Q_{KF}^{-1}(k) = P^{-1}(k) + \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \frac{1}{r_x^2} \quad (4.24)$$

La relación entre r_x^2 (siendo esta la varianza de v_x) y r^2 se obtiene comparando la ecuación de salida de ambos enfoques. Asumiendo que la tensión \bar{E} se produce a partir de \bar{X} y de la corriente se tiene que:

$$\bar{E}(k) = f(\bar{X}(k)) - I(k)R_{eq} \quad (4.25)$$

$$\bar{E}(k) = f(C\zeta(k) + v_x(k)) - I(k)R_{eq} \quad (4.26)$$

En donde la segunda ecuación surge de reemplazar la ecuación (4.20) en (4.25). Comparando la ecuación (4.26) con (4.13), puede verse que la relación entre las señales $v_x(k)$ y $v(k)$ está dada por la ecuación (4.27). La segunda igualdad de esta ecuación contiene el desarrollo en series de Taylor alrededor de $C\zeta(k)$.

$$f(C\zeta(k) + v(k)) = f(C\zeta(k) + v_x) = f(C\zeta(k)) + f'(k)v_x(k) + \mathcal{O} \quad (4.27)$$

$$v(k) = f'(k)v_x(k) + \mathcal{O} \quad (4.28)$$

$$v(k) \simeq f'(k)v_x(k) \quad (4.29)$$

En donde \mathcal{O} representa todos los términos de orden mayor no considerados en la aproximación de primer orden. En este sentido, la ecuación (4.29) será una buena aproximación de $v(k)$ si los términos contenidos en \mathcal{O} son bastante menor al término lineal considerado. Asumiendo que esto se cumple, se tiene que la varianza de $v(k)$ está dada por la ecuación (4.30) lo que demuestra que ambos enfoques obtienen el mismo desempeño por obtener la misma varianza del error de estimación en los estados. Además cabe mencionar que la igualdad de las matrices Q_{EKF} y Q_{KF} se cumple para todo k ya que $f'(k) \neq 0 \forall C\zeta(k) \in [0, 1]$.

$$r_2^2 = (f'(k))^2 r_x^2 \quad (4.30)$$

En el Apéndice I de este capítulo se analizan los términos contenidos en \mathcal{O} respecto del término lineal $f'(k)$, para evaluar la factibilidad de la igualdad dada por la ecuación (4.30).

4.4. Resultados experimentales

Los resultados mostrados en esta sección corresponden a un módulo de baterías conectadas en serie, formado por las baterías 2, 3, 4 y 5 las cuales fueron escogidas debido a la consistencia en el valor de los parámetros del modelo. El modelo representativo de estas baterías se conformó utilizando los valores de la Tabla 4.1 que fueron calculados como el promedio de los parámetros de las cuatro baterías. De la misma forma, la curva EMF representativa de las baterías fue obtenida a partir de promediar los valores obtenidos experimentalmente para cada una de las baterías.

Q_{max} [Ah]	a [h]	p [h]	R_{eq} [Ω]
1.3	0.694	0.461	0.234

Tabla 4.1 – Parámetros representativos de las baterías que conforman el módulo.

De la misma forma que en el caso de una batería individual, para evaluar la predicción del TR, se utilizaron ensayos que consistieron en aplicar al módulo distintos perfiles de corriente formados por pulsos continuos de carga y descarga. La corriente se mantuvo constante durante la descarga hasta que la tensión de alguna de sus baterías alcanzó el valor de $E_{min} = 3,4V$. Seguido a esto, el conjunto fue cargado hasta que la tensión de alguna de sus baterías alcanzó el valor de $4,4V$. Las amplitudes de las corrientes de carga y descarga fueron elegidas aleatoriamente en el intervalo $[0,5C, 2C]$. En cada ensayo, utilizando resistencias que se conectaron durante un tiempo aleatorio entre los bornes de las baterías, se produjeron desbalances en las tensiones simulando una ecualización no ideal. De esta manera, no fue siempre la misma batería la que alcanzó el valor mínimo en sus bornes.

La tensión y la corriente de los ensayos fueron registradas con un período de muestreo $h_s = 10s$. En el Apéndice II pueden verse los registros de los ensayos utilizados. En cada descarga, el TR del módulo fue obtenido utilizando el esquema de trabajo mostrado en la Figura 4.3. Por un lado se utilizó el algoritmo del KF en conjunto con el método basado en la función de Lambert, y por el otro, a partir de las medidas de la corriente y de la tensión mínima se calculó el TR con el método Directo.

De todos los ensayos, se obtuvo un conjunto de 32 descargas que se utilizaron para evaluar la predicción del TR. La duración de las descargas esta en el intervalo $[2, 60]$ minutos. Las predicciones realizadas con ambos métodos propuestos fueron comparadas a posteriori con el TR real obtenido a partir de contabilizar el tiempo que le tomo a al menos una de las baterías alcanzar el valor límite admisible E_{min} en sus bornes. Por cada descarga se obtuvo el costo $J(\varepsilon)$ dado por la ecuación (4.31) de manera similar al procedimiento llevado a cabo en el capítulo anterior:

$$J(\varepsilon) = \sqrt{\sum_{k=1}^{N_D} \frac{\varepsilon_i(k)^2}{N_D}}, \quad i = L, X \quad (4.31)$$

En donde el error de predicción ε_i está dado por las ecuaciones (3.21) y (3.22). Note que en contraste a los resultados presentados en el capítulo anterior es esperable, en este caso, obtener valores mayores de $J(\varepsilon)$, debido al tiempo de convergencia del observador.

En la Figura 4.4 se muestra este valor en función de la duración total de la descarga. El valor medio mostrado con líneas punteadas fue calculado en cada intervalo de 10 minutos. Estas líneas indican que el error promedio en la predicción del TR estuvo entre 1,4 y 7,6 minutos cuando se utilizó el método basado en la función de Lambert, y estuvo entre 2,4 y 10,8 minutos cuando se utilizó el método Directo.

De igual forma que se hizo en el capítulo anterior, en la Figura 4.5 se presentan los resultados de la predicción del TR en términos del costo relativo. El indicador ε^r , cuya ecuación se repite en (4.32), se calculó para cada descarga en donde $N_D h_s$ es la duración total de la descarga considerada. En estos resultados se observa, de igual manera que en los obtenidos en el capítulo anterior, la tendencia del aumento del error relativo conforme disminuye la duración de la descarga. Aunque esta tendencia no se aprecia significativamente para el método basado en la función de Lambert; puede verse, en la ampliación mostrada en el gráfico inferior, que los errores relativos mayores al 20% ocurren para duraciones menores a 10 minutos. En este sentido, sin considerar estos resultados se obtuvo el valor promedio de ε^r que se gráfica en líneas punteadas. El valor promedio obtenido de este indicador es de 11,5% para el método de Lambert y de 26% para el método Directo. Cabe mencionar que el aumento de este error respecto de los obtenidos

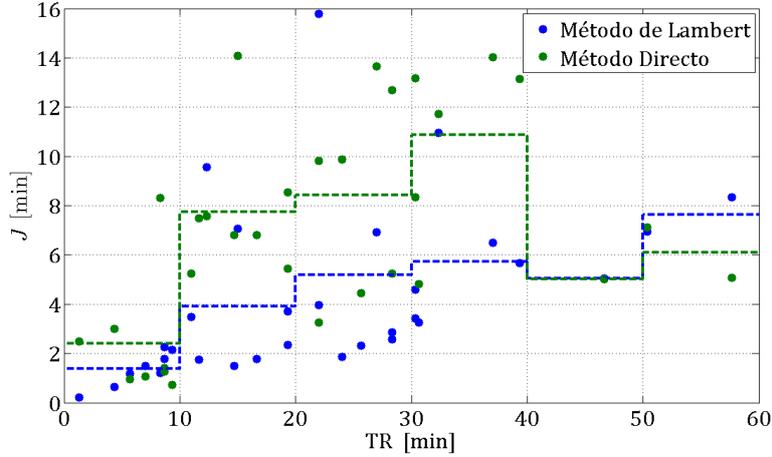


Figura 4.4 – Valores del costo $J(\varepsilon)$ en función de la duración de la descarga. Las líneas punteadas corresponden al valor promedio en cada intervalo de 10 minutos.

en baterías individuales no solo se debe al uso del observador sino también a la existencia de la corriente de fuga que produce el desbalance de las tensiones. Este último hecho, perjudica en mayor medida al método Directo.

$$\varepsilon_i^r [\%] = \frac{J(\varepsilon_i)}{N_D h_s} \times 100, \quad i = L, X \quad (4.32)$$

En cuanto a los resultados del observador, en la Figura 4.6 (a) se muestra la medida indirecta de la variable X , obtenida con la ecuación (3.14), correspondiente a las cuatro baterías del módulo y la estimada por el KF (en líneas punteadas) a lo largo de uno de los ensayos utilizados para predecir el TR. Puede verse que siempre el observador se encarga de estimar el menor valor de entre todas las variables X , aún cuando existen desbalances en las tensiones. En la Figura 4.6 (b) se muestra el SoC estimado por el filtro de kalman en este mismo ensayo, que corresponde al estado de carga de la batería equivalente.

En la Figura 4.7 se muestra el costo $J(\varepsilon)$ en función de la corriente de fuga. Los valores de estas corrientes se comprenden entre $[0, C/5]$ y tomando intervalos de $50mA$ se calculó el costo de ε_L y ε_X . Puede verse que el error aumenta en promedio cuando lo hace la corriente de fuga, llegando a valores de 12 min cuando esta corriente es de $0,3A$.

4.5. Conclusiones

- En este capítulo se presentó un algoritmo que permite predecir el tiempo restante de un módulo de baterías, a partir de la medida de la corriente y de las tensiones de las baterías. El algoritmo está basado en el modelo electroquímico de orden reducido.
- Se demostró que es posible utilizar un filtro de kalman lineal para estimar las dos variables de estado del modelo electroquímico. Además se comprobó con resultados experimentales que estas estimaciones pueden utilizarse para predecir el tiempo restante con el método basado en la función de Lambert.

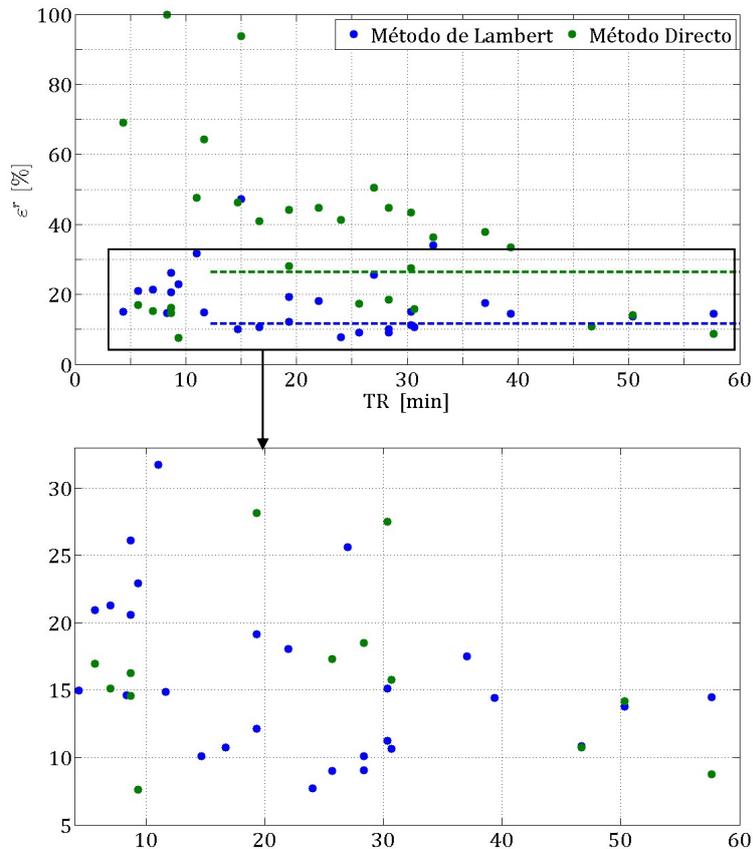


Figura 4.5 – Valores de ε^r en función de la duración de la descarga, $TR = N_D h_s$. La figura inferior es una ampliación del recuadro marcado.

- Los resultados muestran que aún cuando existen desbalances en las tensiones de las baterías del módulo, el algoritmo propuesto obtuvo en promedio un error de 6,6 minutos en la predicción del tiempo remanente utilizando el método Directo, y de 4,2 minutos al utilizar el método de Lambert, en descargas de hasta 1 h.
- Analizando el error relativo puede verse que en promedio el método de Lambert comete un error del 11,5 %, mientras que el método Directo, que no utiliza la dinámica del modelo, obtiene un error del 25 %. Este método evita el uso del observador, resultando en un algoritmo más simple respecto del método de Lambert, pero el error relativo aumenta al doble.

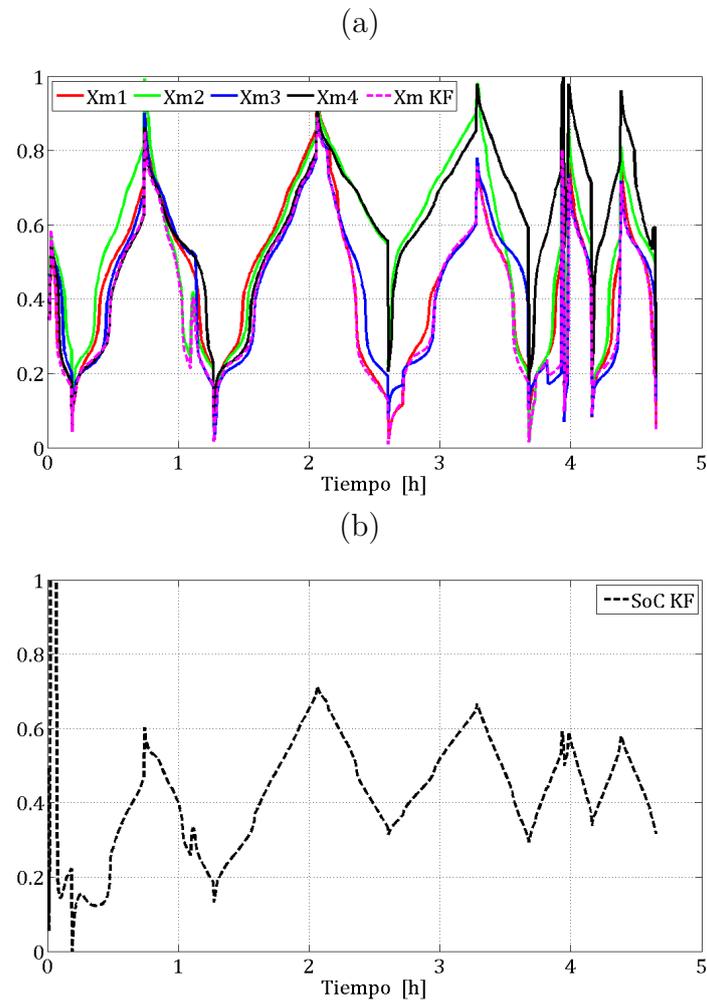


Figura 4.6 – a) Medida indirecta de la variable X de las cuatro baterías del módulo y la estimada por el observador (en líneas punteadas). b) Estado de carga del módulo estimado por el observador.

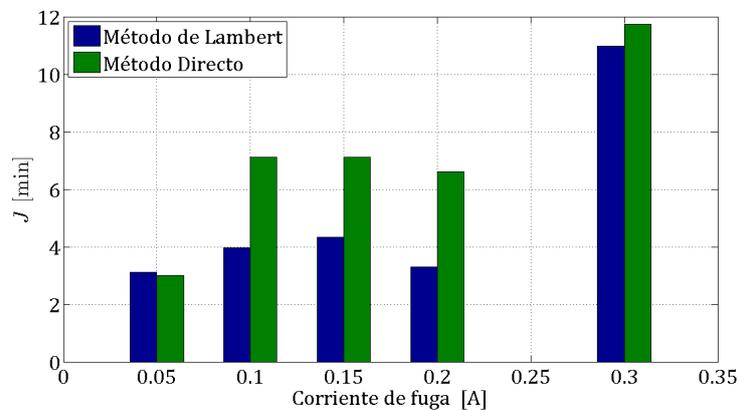


Figura 4.7 – $J(\varepsilon)$ de ambos métodos en función de la corriente de fuga que produce desbalances en las tensiones de las baterías.

Apéndice I

El objetivo de este apéndice es comparar los términos despreciados en la aproximación lineal de Taylor de la ecuación (4.29) con respecto al término lineal considerado. Para ello, se analizan la expresión \mathcal{O} de esta ecuación:

$$\mathcal{O} = \sum_{i=2}^{\infty} \frac{f^{(i)}v_x^i}{i!} \quad (4.33)$$

En donde $f^{(i)}$ denota la i -ésima derivada de la función EMF. Debido a la forma de la función EMF, se sabe que sus derivadas toman preponderancia en los extremos. En cuanto a la señal v_x , hay que considerar que esta modela el error cometido al encontrar la señal X a partir de una medición de tensión afectada por la señal v .

Teniendo en cuenta que la variable X está en el intervalo $[0, 1]$, en el peor de los casos v_x toma el valor 1. Esto correspondería a una situación en donde al medir el valor mínimo de tensión, la variable X encontrada es $X = 1$. Si este fuera el caso, el error en la medición de tensión sería de aproximadamente $1V$. Debido a que la medición de tensión puede lograrse con un error menor a este exagerado valor, para el análisis de este apéndice se supone que la amplitud de la señal v_x está en el intervalo $0,05 < v_x < 0,2$.

A partir de estos valores se calcularon, por un lado, numéricamente las derivadas de la función EMF de las baterías identificadas en esta tesis, y por el otro, las derivadas de la EMF teórica dada por la expresión (2.14) del capítulo 2, utilizando valores típicos de K_a y K_b .

Estas derivadas se utilizaron para calcular los términos de la sumatoria de la ecuación (4.33) en los valores extremos de la variable X , ya que es aquí en donde las derivadas toman preponderancia. Se consideró para ello un funcionamiento de la batería en la zona $0,1 < X < 0,9$. En la Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos. La Figura 4.8 a) muestra los resultados teóricos obtenidos al utilizar $Ka = 3,8V$ y $Kb = 0,3$, mientras que en la Figura 4.8 b) se muestran los resultados obtenidos a partir del cálculo numérico de las derivadas. En el caso del cálculo teórico, debido a la simetría de la función EMF en ambos extremos ($X = 0,1$ y $X = 0,9$) el resultado es el mismo. Por el contrario, en el caso de la EMF identificada (que no resulta simétrica, como puede verse en la Figura 2.13 c) y d)) los valores de las derivadas difiere según se trate del extremo inferior o superior. Esto está indicado en los gráficos utilizando el símbolo « \times » para representar el resultado obtenido en el extremo inferior y el símbolo « $+$ » para el extremo superior.

En ambos gráficos se normalizó el valor de los términos respecto del término lineal. Como puede verse, tanto en el cálculo teórico como en el experimental, el término lineal es, en el peor de los casos ($v_x = 0,2$), 2,5 veces mayor que los términos cuadrático y cúbicos¹. Esta relación aumenta a medida que la señal v_x disminuye su amplitud, obteniéndose un valor máximo de 10 cuando esta señal toma el valor $v_x = 0,05$.

La conclusión de este análisis es que el KF obtendrá un desempeño similar al obtenido con el EKF siempre que se garantice un valor de v_x menor a 0,2. Debido a que esta señal es ficticia y se la utiliza para modelar las incertidumbres al encontrar la variable X , cabe aclarar que un valor bajo de v_x se logra al obtener un bajo error en la medición de la tensión (respecto del rango de

¹Cabe mencionar que los términos de orden mayor no fueron considerados en el análisis debido a que resultan significativamente menor al término cúbico.

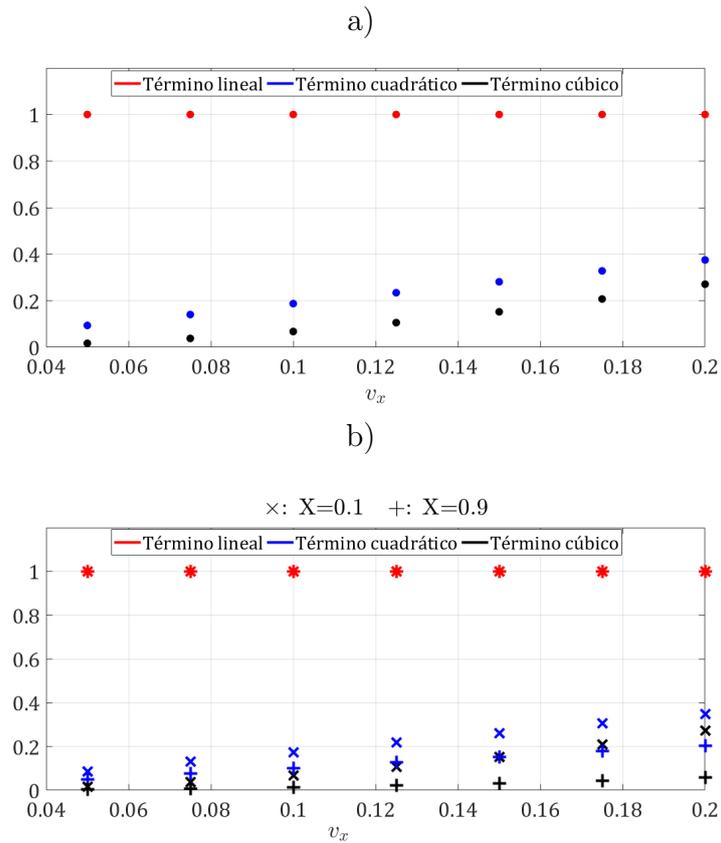


Figura 4.8 – Comparación de los términos contenidos en la expresión \mathcal{O} respecto del término lineal considerado, en los extremos de la curva EMF. a) Utilizando la función EMF teórica. b) Utilizando la EMF experimental.

medición que en estas baterías es de 1V) y también al conseguir una buena identificación de la curva EMF y de la resistencia interna del modelo.

Apéndice II

Mediciones de tensión y corriente de los ensayos realizados para obtener los resultados de este capítulo.

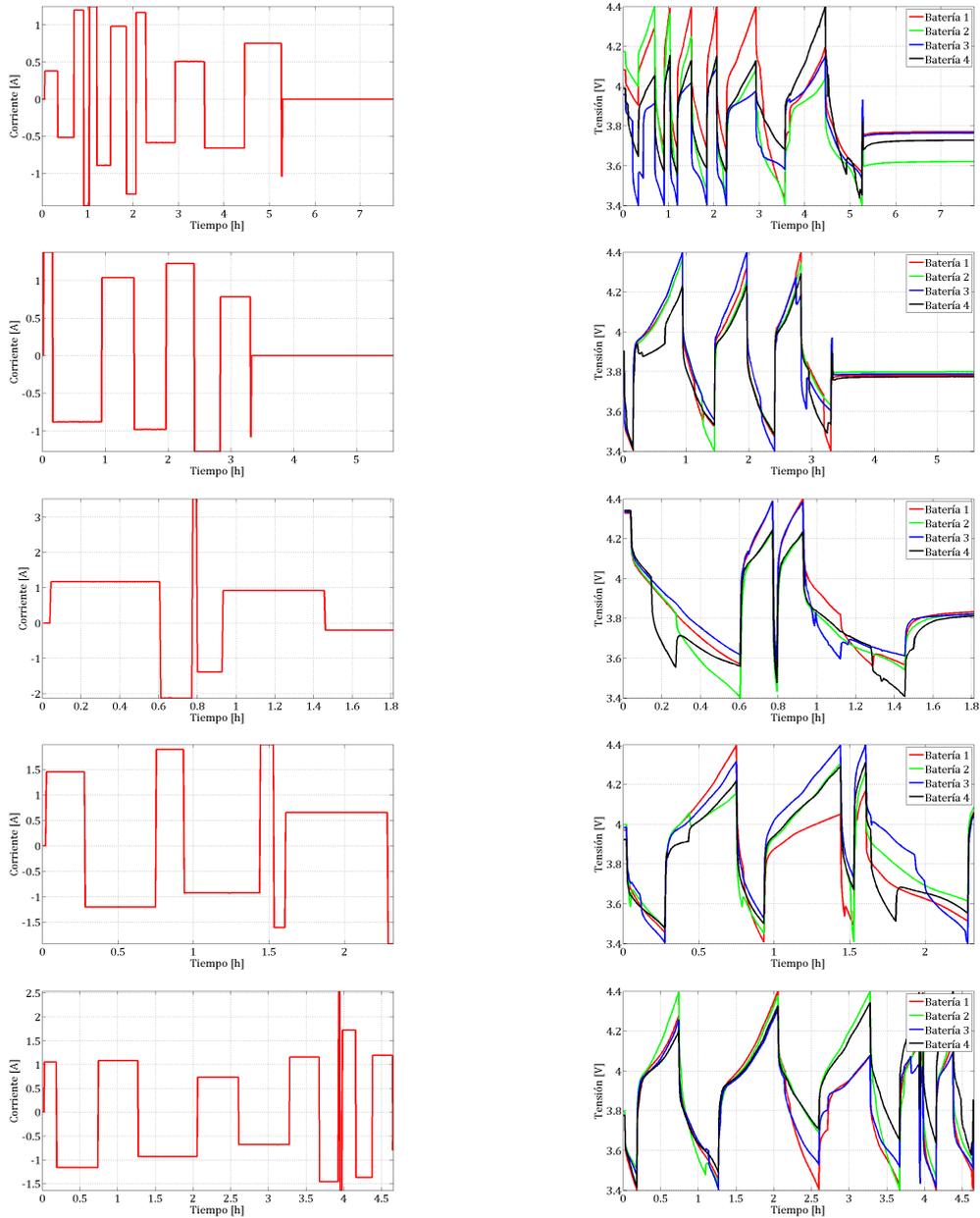


Figura 4.9 – Perfiles de corriente (izquierda) aplicadas al módulo y tensiones (derecha) obtenidas en bornes de las cuatro baterías. La corriente mostrada no incluye la de fuga.

Capítulo 5

Desarrollo tecnológico: prototipo de celdas inteligentes para aplicaciones de BMS

En este capítulo se muestra el diseño y desarrollo de un sistema de BMS distribuido que consiste en unidades electrónicas de procesamiento individual. Cada una de estas posee medidores de corriente, tensión y temperatura, un microcontrolador programable, y otros componentes que permiten hacer un seguimiento local de una batería. Estas unidades conectadas a las baterías forman lo que se denomina celda inteligente (CI). En el desarrollo electrónico de este prototipo participo el Ing. Alexey Sidenko y el grupo de transferencia tecnológica: Laboratorio de Sistemas Digitales Inteligentes de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue¹. La idea original de celda inteligente surge en el año 2014 con la solicitud de una patente presentada por el CONICET². El desarrollo se estructuró en dos etapas siendo la primera dirigida por el Dr. Ruben Milocco y la segunda y última por el autor de esta tesis, el Ing. Facundo Quiñones.

Básicamente una CI es una batería auto-monitoreada que puede intercambiar información con otras CI y/o con algún otro dispositivo que funcione como BMS central. En el desarrollo llevado a cabo, las CI se ensayaron en un módulo de cuatro baterías conectadas en serie. Para las pruebas de laboratorio se utilizó una PC como dispositivo maestro, representando a un BMS central. En la Figura 5.1 se muestra un esquema del sistema implementado en donde puede verse a cada CI formada por una batería y por las unidades desarrolladas representadas por los bloques *bms* conectados a las baterías. La comunicación entre las CI y la PC se efectuó de manera inalámbrica utilizando antenas de radio-frecuencia (RF).

La estructura de este capítulo utiliza dos secciones para describir el desarrollo de las CI y dos secciones para resultados y conclusiones. En la sección 5.1 se especifican las características generales de los componentes utilizados y en 5.2 se describe el algoritmo programado en estas CI. Finalmente, en 5.3 y 5.4 se muestran resultados experimentales y las conclusiones.

¹Los integrantes de este grupo que participaron de este proyecto son: el Dr. Nicolás Calarco, el Ing. Ismael Pottoliccio, el Ing. Carlos Canal y el Ing. Cliver Carrascal.

²INPI Exp 20140101250, trámite 13268089, el 17/03/2014. Autores: R.H.Milocco, B.E. Castro, y J.E. Thomas, titulado *Método y aparato para determinar el estado de carga de una batería y modelo electroquímico de batería*.

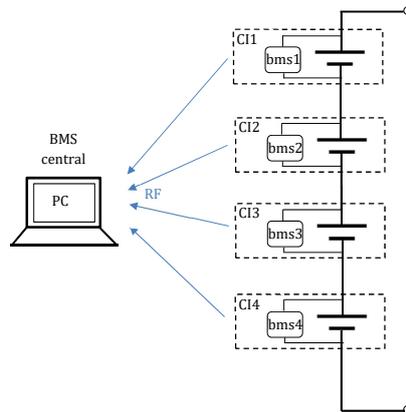


Figura 5.1 – Esquema del sistema BMS distribuido implementado basado en las celdas inteligentes.

5.1. Componentes electrónicos

Los componentes principales de las placas que conforman las CI son:

- Un microcontrolador programable (PIC).
- Un sensor de corriente de efecto hall.
- Un sensor digital de temperatura.
- Una memoria flash.
- Un regulador de tensión.

El microcontrolador utilizado es el PIC18f14k50 (del fabricante *Microchip*) siendo este un dispositivo de prestaciones básicas de 16 Kbytes de memoria de programa y 768 bytes de memoria RAM, [67]. Para la medición de tensión y corriente se utiliza el módulo de conversión analógico/digital (ADC) integrado en el PIC que utiliza 10 bits para representar el valor de la conversión. Debido a que el rango de medición de este es de $[0V, 3,3V]$, la tensión de la batería es adaptada a este valor utilizando un divisor resistivo de alta impedancia consiguiendo así una resolución de $5mV$ en la medición de esta magnitud. Para la medición de la corriente se utiliza un sensor efecto hall externo al PIC, [68], que convierte el intervalo $[-5A, 5A]$ a una señal proporcional de tensión en el rango de medición del conversor ADC, obteniendo una resolución de $10mA$ en esta medición.

La alimentación de todos los componentes la provee un regulador de tensión del tipo buck/boost, [69], que mantiene el valor en $3,3V$ siempre que la tensión de la batería no esté por debajo de los $2,5V$ o por encima de los $5,5V$. Este regulador tiene una implicancia directa en la precisión de las mediciones ya que el conversor ADC del PIC requiere un valor de tensión fijo para comparar y luego convertir las magnitudes medidas.

El sensor digital de temperatura utilizado registra un rango de entre los 0 y 70 grados centígrados y el valor de la medición es enviada al PIC utilizando el estándar de comunicación SPI, [70].

CAPÍTULO 5. DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE BMS

La memoria externa tipo flash utilizada tiene una capacidad de almacenamiento de 2 Mbytes y su lectura/escritura también se realiza por SPI, [71]. Este dispositivo fue incorporado con el objetivo de almacenar valores históricos de las mediciones y también aquellos que requieran ser recuperados ante una eventual falla de alimentación; por ejemplo estimaciones pasadas del filtro de kalman o valores de los parámetros del modelo de la batería.

Además de estos componentes seleccionados para el funcionamiento de las placas, se incorporó un módulo transceiver de RF, [72], que permite la transmisión inalámbrica de los resultados obtenidos con los algoritmos ejecutados en el PIC. Los datos enviados son recibidos por un módulo conectado a la PC que los decodifica y los visualiza utilizando un programa desarrollado para tal fin.

En la Figura 5.2, se muestra una diagrama esquemático de los componentes y su correspondiente conexión en cada placa de las CI, y en la Figura 5.3 pueden verse fotografías de la placa terminada, del regulador y del módulo de RF con la antena utilizada.

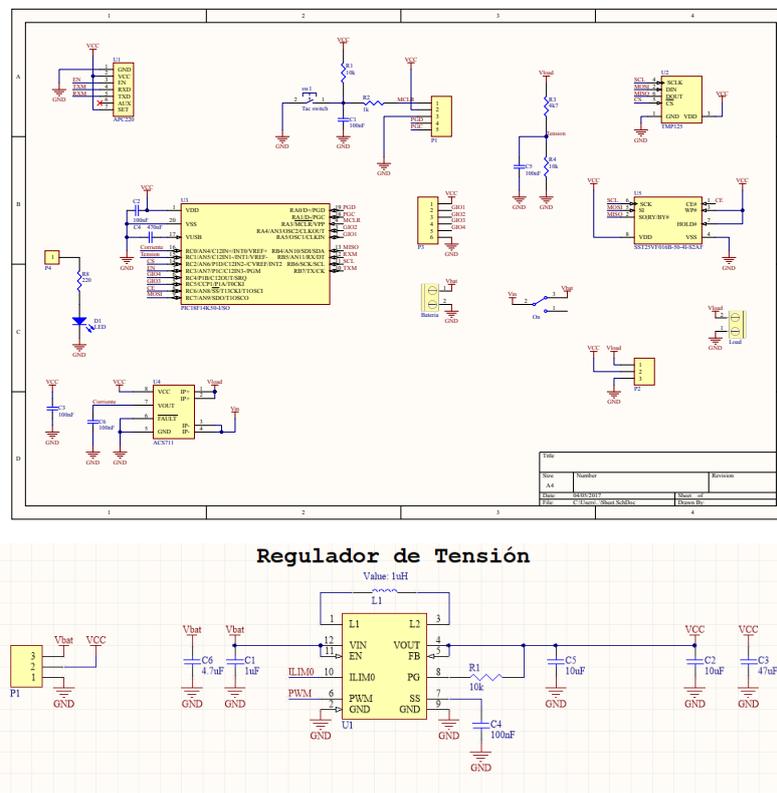


Figura 5.2 – Diagrama esquemático de conexión de los componentes de las placas desarrolladas.

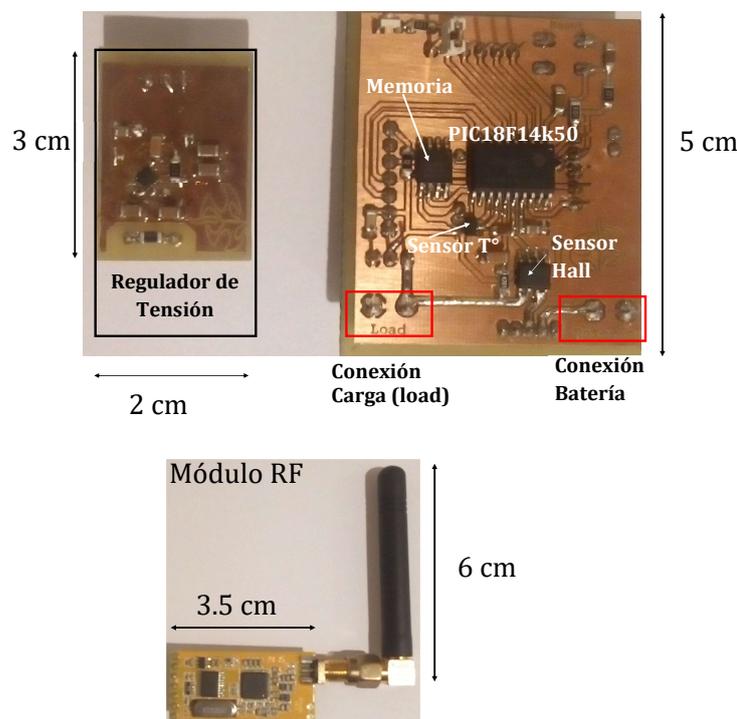


Figura 5.3 – Fotografía de la placa desarrollada junto con el regulador de tensión (superior) y del módulo de transmisión y recepción RF utilizado (inferior).

5.2. Programación de las celdas

La programación de cada celda se efectúa utilizando el lenguaje de programación C, y para la edición y programación del código se utilizó el *software* MPLABx (desarrollado por la empresa Microchip Technology) con compilador C18. El algoritmo programado en el PIC de cada placa se encarga de dos tareas fundamentales:

1. Adquirir las mediciones de corriente, tensión y temperatura periódicamente y realizar los cálculos de variables e indicadores a partir de estas.
2. Responder a las solicitudes de información de las celdas. En este caso, la PC solicita periódicamente el valor de los estados y la predicción del tiempo remanente.

5.2.1. Adquisición y procesamiento de las mediciones

En cuanto a las mediciones, el programa se diseñó para adquirirlas cada 8 milisegundos de manera que en 1 segundo se promedian 125 muestras obteniéndose así un valor filtrado de la medición. Este valor se almacena en la memoria interna del PIC para ser utilizado en los algoritmos de monitoreo. Con este período de muestreo de 1 segundo la capacidad de almacenamiento interna del PIC es de 24 horas. Para almacenar un historial mayor de las mediciones y cálculos se utiliza la memoria externa.

El diagrama de flujo del algoritmo de monitoreo programado en el PIC se muestra en la Figura 5.4. Con cada medición de tensión y corriente se ejecutan las instrucciones mostradas en

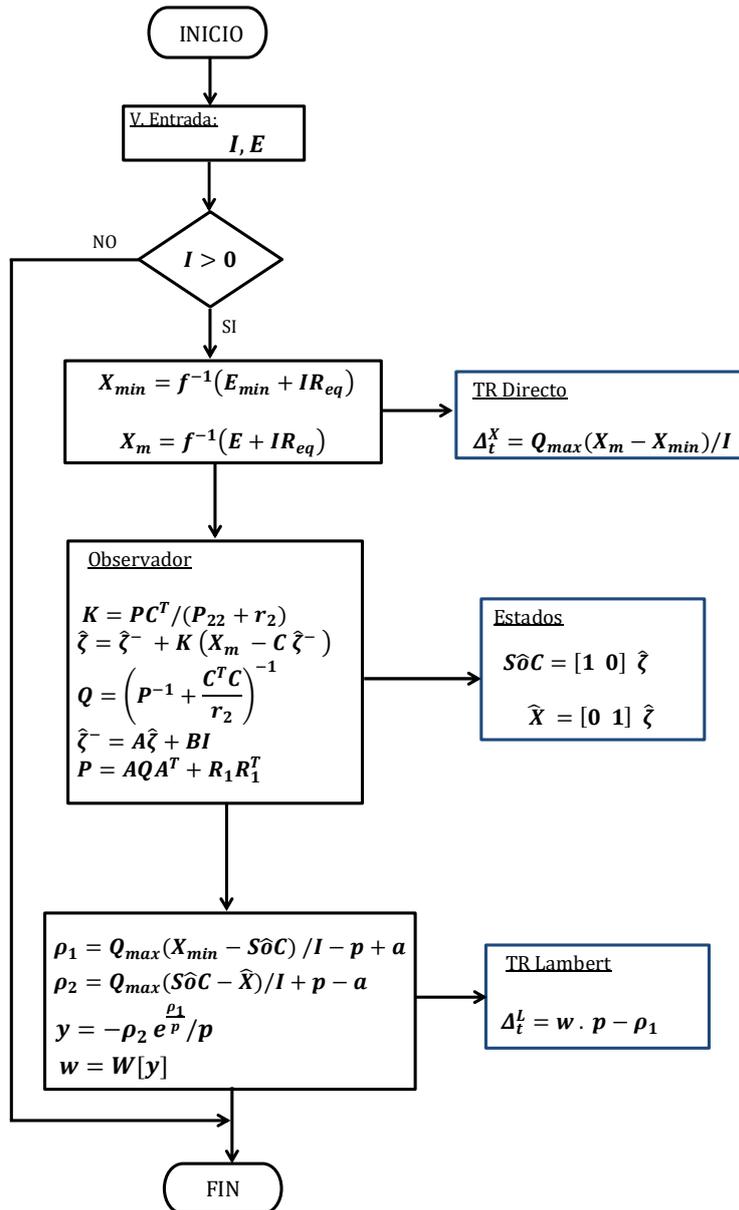


Figura 5.4 – Diagrama de flujo del programa del microcontrolador utilizado en las placas fabricadas. Datos de entrada: I , E . Datos de salida: Δ_t^L , Δ_t^X , SoC , \hat{X} .

los bloques del diagrama de la figura. Los resultados del algoritmo son las dos predicciones de tiempo remanente del modelo electroquímico, Δ_t^L y Δ_t^X , y las dos estimaciones de las variables de este modelo, \hat{SoC} y \hat{X} .

El algoritmo utiliza dos tablas, una para representar a la función de la EMF inversa ($f^{-1}(\cdot)$) y la otra para la función de Lambert ($\mathcal{W}[\cdot]$). Ambas fueron almacenadas en la memoria de programa del PIC previamente. Se utilizaron 512 valores para representar a la EMF consiguiendo una resolución de aproximadamente 2 mV . El tamaño de la tabla utilizada para representar a la función $\mathcal{W}[\cdot]$ fue escogida analizando los valores que tomó el argumento en todos los ensayos realizados en los capítulos anteriores. Considerando esto y los valores típicos de los parámetros de las baterías utilizadas en los ensayos mencionados, se dedujo que un rango aceptable para el argumento de esta función es $[0, 1]$. Tomando esto como referencia se discretizó dicho intervalo con un paso de 0,01 obteniendo una tabla de 100 puntos para representar a esta función. El acceso a estas tablas se realiza mediante la búsqueda de los dos valores más cercanos al argumento buscado y realizando una interpolación lineal entre estos dos. En la Figura 5.5 se muestran estas tablas en forma de gráficos. Cada punto de la tabla fue cargado en el PIC utilizando variables en punto flotante simple, es decir utilizando 4 bytes para cada valor.

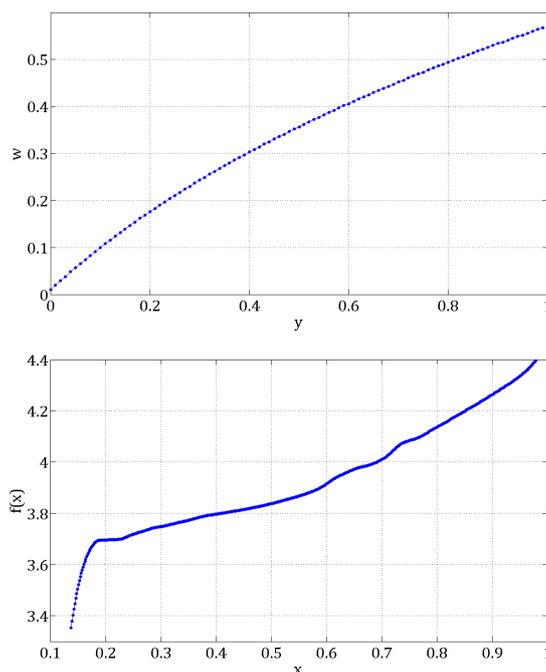


Figura 5.5 – Valores cargados en forma de tablas en el PIC de: a) función de Lambert $w = \mathcal{W}[y]$.
b) EMF.

5.2.2. Transmisión de datos

La comunicación por RF es comandada por el PIC utilizando el módulo usart (transmisor/receptor síncrono/asíncrono universal). La comunicación es controlada en todo momento por la PC utilizando un programa diseñado para tal fin. Tanto los dispositivos esclavos como la PC tienen previo conocimiento de la cantidad de dispositivos que conforman el sistema de comunicación. Para ahorrar energía, cada CI lleva registro del tiempo de espera aproximado

hasta la siguiente comunicación con el maestro para encender el módulo de comunicación RF sólo en esos momentos.

El programa cargado en cada celda tiene un diagrama de estados como el de la Figura 5.6. Al encender cada celda, esta necesita ser configurada. Esto significa que la PC debe comunicarse con el PIC de cada placa e informarle la cantidad de celdas conectadas y el período con el cual se realizará la petición de los datos. Una vez estos datos han sido recibidos de manera exitosa, la celda se encuentra activada lista para comenzar. Cuando todas las celdas han sido configuradas, desde la PC se da la orden simultánea para comenzar con el envío de datos. Cada una de las celdas entra en el modo de adquisición y envío de datos en el que la celda responde periódicamente a la solicitud de la PC. En cada comunicación le envía las mediciones de tensión corriente y temperatura y un paquete formado por cuatro bloques de 1 byte cada uno en los que se envía la siguiente información: $S\hat{o}C$ y \hat{X} , Δ_t^L y Δ_t^X . La comunicación continuará permanentemente hasta que la PC no solicite más datos en cuyo caso la celda permanece en el mismo estado, solo que no enviará la información ya que no existirá solicitud de los mismos. Si se reinicia la placa por interrupción de la alimentación (presionando el pulsador de *reset* instalado en cada placa), el programa vuelve al estado de inicio donde puede ser nuevamente configurada.

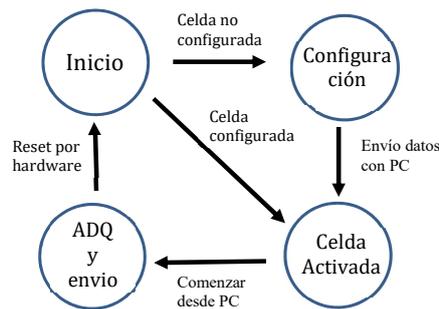


Figura 5.6 – Diagrama de estados del programa del microcontrolador utilizado en las placas fabricadas.

5.3. Resultados experimentales

Los resultados mostrados en esta sección corresponden a la precisión obtenida en las mediciones de tensión y corriente y en el cálculo de TR utilizando los métodos mencionados. Para evaluar esto se realizaron distintos ensayos de carga/descarga del módulo de baterías adquiriendo en tiempo real muestras de tensión y corriente. Los ensayos se controlaron utilizando una fuente programable de tensión y corriente que fue considerada como patrón. Este instrumento tiene una clase 0,05 en la medición de la tensión con un alcance $[0, 5V]$ y una clase 1 en la medición de la corriente con un alcance $[-4A, 4A]$, [73]. En la Figura 5.7 se muestra una fotografía del diseño experimental utilizado, compuesto por las cuatro baterías, las CI, la fuente controlada y la PC. Además se muestra una impresión de la pantalla de esta en donde se visualizan los datos enviados por las cuatro CI. Los valores mostrados corresponden a la tensión y corriente medidas, además, $X1$ es $S\hat{o}C$, $X2$ es \hat{X} , $X3$ es Δ_t^X y $X4$ es Δ_t^L .

5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

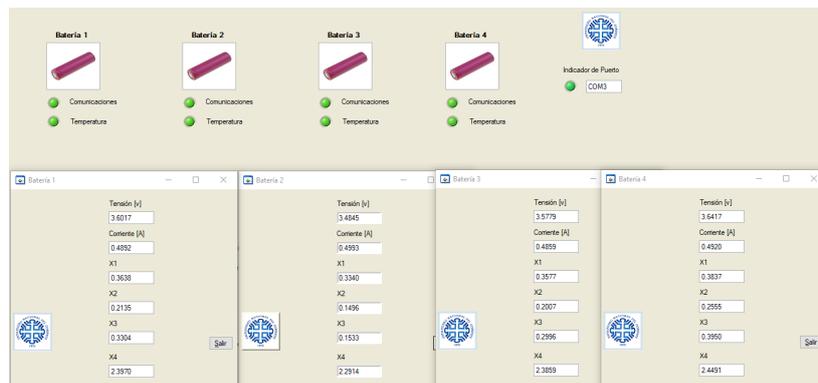
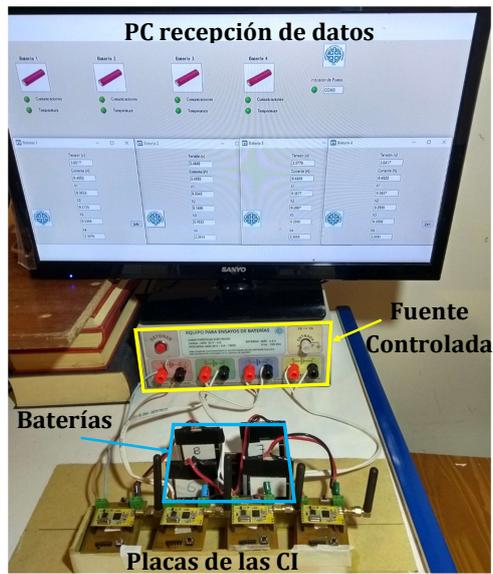


Figura 5.7 – Superior: Fotografía del instrumental utilizado para ensayar las placas construidas. Inferior: pantalla de visualización de datos enviados por las CI.

5.3.1. Adquisición de las mediciones

Los perfiles de tensión y corriente utilizados para evaluar el desempeño de las CI se muestran en el Apéndice de este capítulo en donde puede verse los valores medidos por cada una de las CI y por la fuente utilizada como medida patrón. Estos ensayos consistieron en aplicar valores aleatorios de corriente manteniendo la descarga hasta que alguna de las baterías alcance el valor de $3,4V$ en sus bornes. Seguido a esto, todo el conjunto se cargó hasta que alguna alcanzara el valor de $4,4V$. Los valores de corriente utilizados están en el rango $[-2A, 2A]$ y las tensiones registradas se comprenden entre los valores $[3,4, 4,4V]$. El error de medición obtenido fue cuantificado utilizando el costo J (de igual manera que en los capítulos anteriores), calculado a partir de las mediciones de tensión (E_{CI}) y corriente (I_{CI}) adquiridos con las CI:

$$J(I) = \sqrt{\sum_{k=1}^{N_D} \frac{(I(k) - I_{CI}(k))^2}{N_D}} \quad (5.1)$$

$$J(E) = \sqrt{\sum_{k=1}^{N_D} \frac{(E(k) - E_{CI}(k))^2}{N_D}} \quad (5.2)$$

El valor N_D corresponde a la cantidad de muestras de tensión y corriente obtenida a lo largo de los ensayos utilizados. Ambos costos, $J(E)$ y $J(I)$ fueron calculados para las cuatro CI obteniendo los valores que se resumen a continuación:

	CI 1	CI 2	CI 3	CI 4
$J(I)[A]$	0.03	0.034	0.039	0.033
$J(E)[V]$	0.03	0.034	0.023	0.012

Tabla 5.1 – Error medio cuadrático calculado sobre todas las mediciones registradas de tensión y corriente.

El error de medición de la corriente en función de la corriente medida puede verse en la Figura 5.8. Considerando intervalos de $200mA$ se agruparon los errores relativos, e^r , obtenidos en cada CI con la ecuación (5.3).

$$e^r [\%] = 100 \times \frac{|I(k) - I_{CI}(k)|}{I(k)} \quad (5.3)$$

La altura de las barras del gráfico de la Figura 5.8, representa el valor promedio de e^r . Puede verse que en todas las mediciones el error se mantiene, en promedio, por debajo del 4,5% excepto para la CI número 3 en la que se supera este valor para corrientes positivas (de descarga). Sin embargo nunca supera el 5,5%.

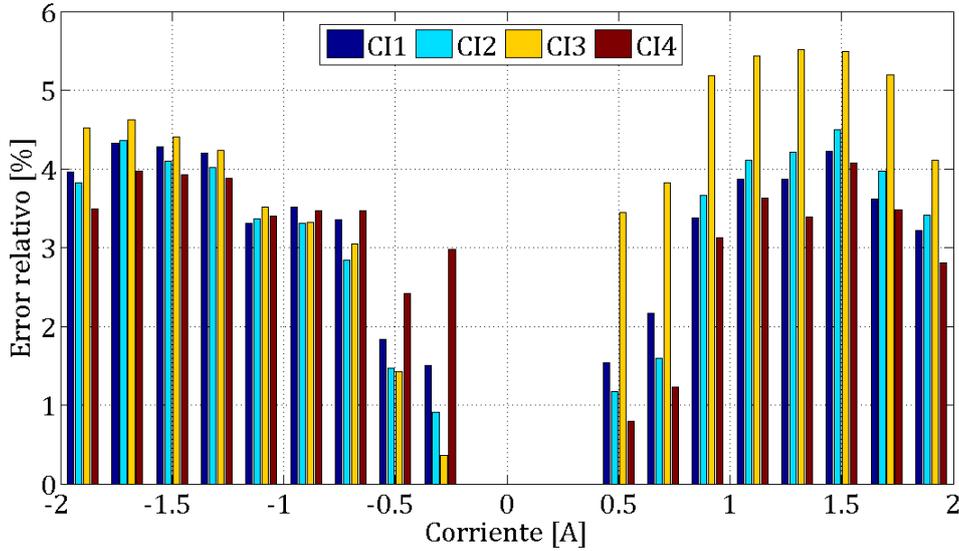


Figura 5.8 – Error relativo en la medición de corriente en función de la medición. Cada barra representa el error relativo promedio, agrupado en intervalos de 200 mA.

5.3.2. Predicción de tiempo remanente

La predicción de TR en las CI se evaluó con ensayos similares a los presentados en el capítulo 3. Cada una de las CI fue cargada y luego descargada con diferentes amplitudes de corriente constante. De esta manera, a partir de las mediciones de tensión y corriente se calculó el TR, en tiempo real, con el método de Lambert y con el método Directo. Los resultados de estos algoritmos fueron almacenados en la PC para luego ser comparados con el TR real calculado a posteriori a partir del registro de las tensiones de las CI.

En la Figura 5.9 se muestran algunos resultados obtenidos en un ensayo de carga/descarga a corriente constante realizado sobre las 4 baterías en serie. En esta figura puede verse el TR real y el calculado con ambos métodos a lo largo del ensayo.

A partir de los valores de Δ_t^L y Δ_t^x se calcularon los errores de predicción de TR de igual manera que en los capítulos anteriores y posteriormente se calculó el error medio cuadrático, $J(\varepsilon)$, para cada descarga. Los valores obtenidos se muestran en la Figura 5.10. Las líneas punteadas corresponden al valor promedio de este costo, cuyos valores son: 6,6 minutos para el método de Lambert y 8,2 minutos para el método Directo.

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que el método Directo obtuvo un desempeño similar al obtenido en el capítulo 3, a diferencia del método de Lambert que empeoró debido al uso del observador de estados. Esto sugiere que una ventaja del método Directo es la robustez debido a la simpleza del algoritmo. Como se ve en la Figura 5.4, la solución solo requiere evaluar la función inversa de la EMF. Contrariamente, en el método de Lambert se requiere un algoritmo más complejo que ejecuta también las ecuaciones del observador. Este introduce errores adicionales que se trasladan al cálculo del TR. En este sentido hay que evaluar si conviene incluir las ecuaciones adicionales del observador o simplemente calcular el TR a partir de las mediciones.

La precisión del método Directo depende de la precisión en la identificación de la resistencia interna y de la EMF inversa. En este sentido, queda pendiente como trabajo futuro implementar

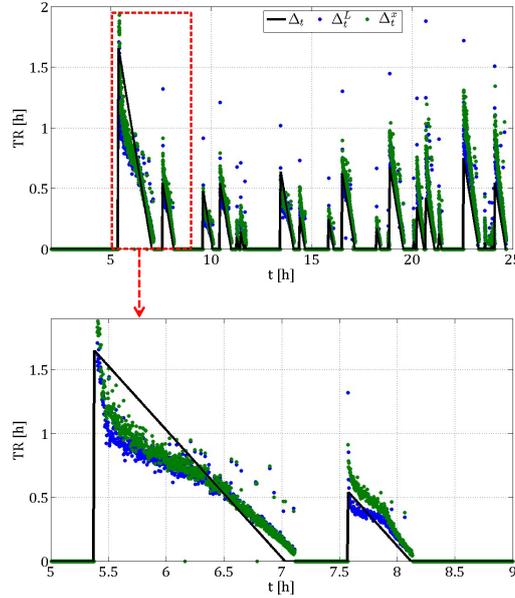


Figura 5.9 – Superior: Gráfica de tiempo restante en función del tiempo a lo largo de un ensayo de carga/descarga a corriente constante. Negro: TR real. Azul TR obtenido con el método basado en la función de Lambert. Verde: TR obtenido con el método Directo. Inferior: ampliación del recuadro rojo.

una rutina de estimación que actualice el valor de este parámetro con cierta periodicidad con el objetivo de tener una mejor estimación del TR. Si bien se espera que la resistencia interna no varíe considerablemente, una actualización periódica puede realizarse a partir de evaluar el cociente entre saltos instantáneos de tensión y de corriente. Por ejemplo, calculando la media móvil de estos cocientes con un algoritmo similar al presentado en el capítulo 3 para calcular la corriente media \bar{I} . Las ecuaciones (5.4) - (5.7) pueden utilizarse para calcular la estimación de la resistencia interna, \hat{R} . Utilizando un factor de olvido cercano a la unidad, $0,98 \leq \lambda < 1$ los cambios en este parámetro se verán reflejados en $\hat{R}(k)$ para grandes valores de k .

$$\tilde{R}(k) = \frac{E(k) - E(k-1)}{I(k) - I(k-1)} \quad (5.4)$$

$$n(k) = \tilde{R}(k) + \lambda n(k-1) \quad (5.5)$$

$$d(k) = 1 + \lambda d(k-1) \quad (5.6)$$

$$\hat{R}(k) = \frac{n(k)}{d(k)} \quad (5.7)$$

Esta rutina comienza con los valores $n(0) = R_{eq}$ y $d(0) = 1$ y puede ejecutarse con cada cambio en la corriente mayor a un cierto umbral, por ejemplo $0,1C$. Cada un cierto número de ciclos de carga/descarga de la batería, el valor de $\hat{R}(k)$ puede utilizarse para actualizar R_{eq} del MEQ.

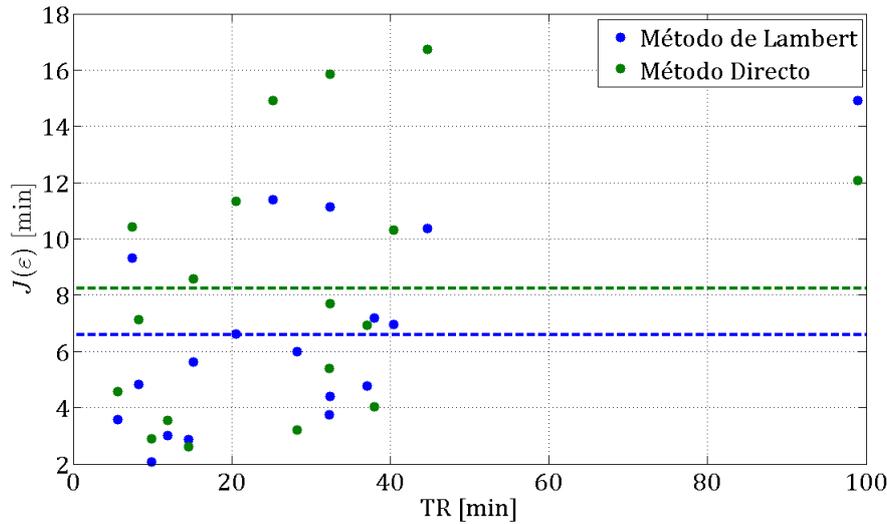


Figura 5.10 – Error medio cuadrático obtenido en la predicción de tiempo restante con ambos métodos.

5.4. Conclusiones

- En este capítulo se mostraron resultados sobre el desarrollo de un prototipo de celda inteligente que puede ser utilizada para implementar un sistema de BMS distribuido.
- Los algoritmos presentados en los capítulos anteriores se implementaron en estas celdas inteligentes. Cada una esta formada por una batería adosada a una placa electrónica que realiza un procesamiento sobre sus propias mediciones de tensión y corriente.
- La calibración de las CI permitió obtener errores relativos en las mediciones de tensión y corriente menores al 5%.
- En la predicción del tiempo restante el error medio cuadrático obtenido con el método de Lambert fue de 6,6 minutos y de 8,8 minutos para el método directo en descargas de hasta 100 minutos, aunque la mayoría de las descargas no supera los 50 minutos. En algunas descargas, el error relativo supera el 90 %, sobre todo en las menores a 10 minutos.

Apéndice

Registro de tensiones y corrientes obtenidos por las CI y por la fuente patrón en los ensayos utilizados para obtener los resultados de este capítulo.

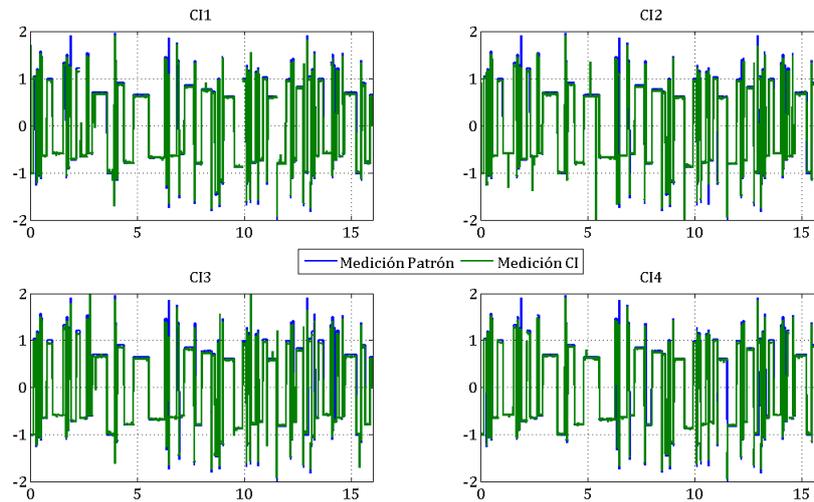


Figura 5.11 – *Ensayo de corrientes rápidas. Eje de abscisas: tiempo en horas. Eje de ordenadas: corriente en amperes.*

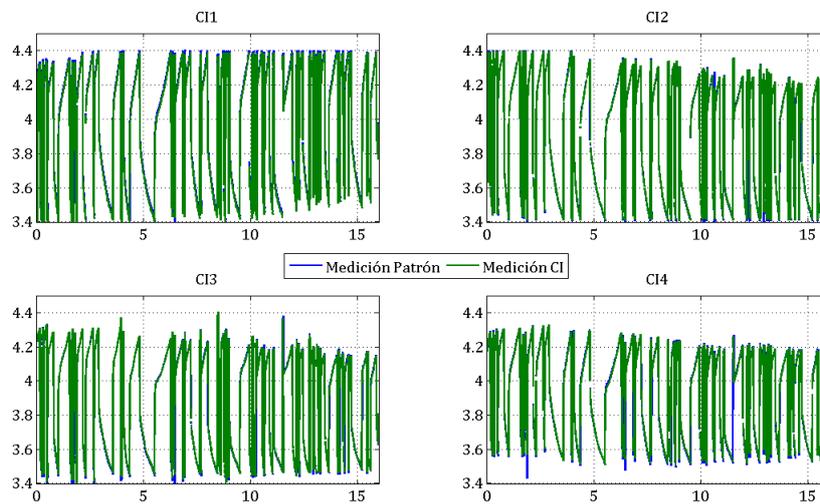


Figura 5.12 – *Ensayo de corrientes rápidas. Eje de abscisas: tiempo en horas. Eje de ordenadas: Tensión en volts.*

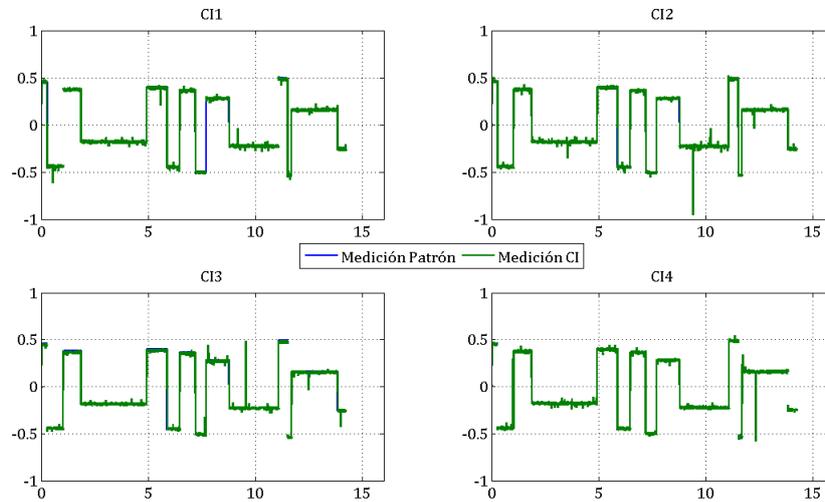


Figura 5.13 – *Ensayo de corrientes lentas. Eje de abscisas: tiempo en horas. Eje de ordenadas: corriente en amperes.*

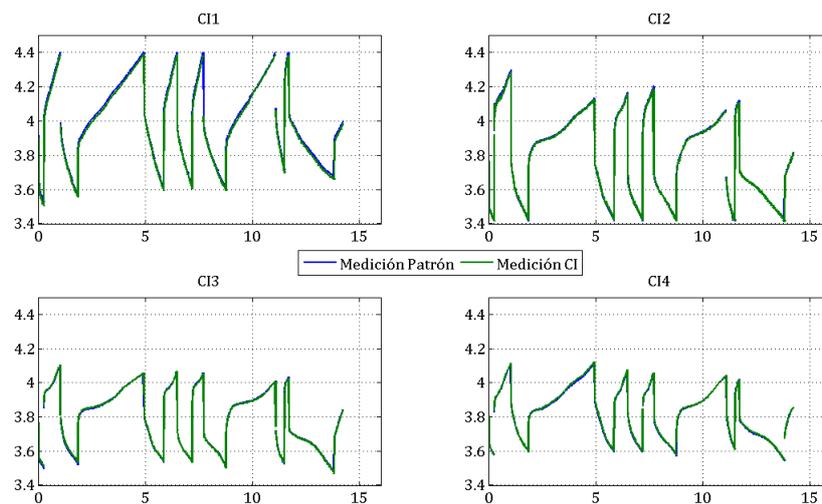


Figura 5.14 – *Ensayo de corrientes lentas. Eje de abscisas: tiempo en horas. Eje de ordenadas: Tensión en volts.*

Capítulo 6

Utilización del modelo electroquímico para modelar una celda de combustible microbiana

El modelo electroquímico empleado sobre baterías en los capítulos anteriores puede utilizarse para modelar el comportamiento de una celda de combustible. En particular, en este capítulo se muestra como el modelo de una batería puede adaptarse para representar el comportamiento de una celda de combustible microbiana (CCM). El modelo resultante se utilizó para analizar la máxima potencia que puede ser extraída en estado estacionario.

Si bien el funcionamiento de una CCM involucra sustancia orgánica, la conversión de energía química en eléctrica se basa en los mismos procesos difusionales y de transferencia de cargas explicados en el capítulo 2.

Una CCM es una tecnología moderna que utiliza la bioenergía almacenada en sustancias orgánicas, especialmente en aguas residuales para producir energía eléctrica. Las bacterias tienen el papel principal como biocatalizadores de la oxidación de la materia orgánica produciendo electrones, [74]. De la misma forma que esta construida una batería, las CCMs están formadas por dos electrodos inmersos en un medio líquido como se esquematiza en la Figura 6.1. En el ánodo las bacterias responsables del proceso se alimentan de un sustrato orgánico formando una biopelícula en la interfase del electrodo. Como productos de la reacción biológica se generan protones y electrones. Estos se transfieren al ánodo, y a través de un circuito externo alcanzan el cátodo. Los protones circulan por el medio líquido atravesando un dispositivo de intercambio de protones para posteriormente reaccionar en la superficie del cátodo generando agua. Por lo general, la cámara anódica funciona en condiciones anaeróbicas mientras que la cámara catódica se airea en forma activa, aunque también existen esquemas de una cámara en la cual se emplea un cátodo aireado en forma pasiva, [75].

6.1. Modelado electroquímico de una CCM

Para modelar la CCM se utilizan las mismas ecuaciones que una batería, incluyendo una variable de estado más que representa una acumulación en la biopelícula. Esta dinámica puede modelarse eléctricamente utilizando un capacitor de manera que parte de la corriente producida

6.1. MODELADO ELECTROQUÍMICO DE UNA CCM

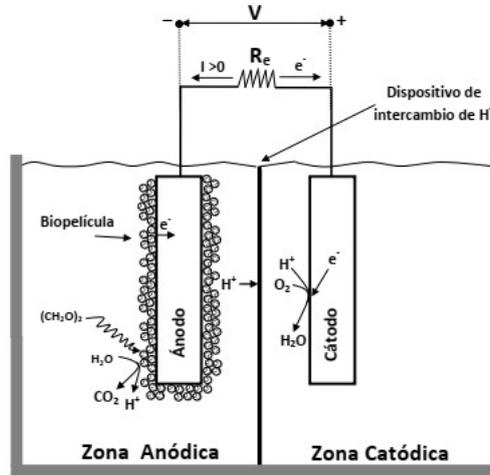


Figura 6.1 – Esquema general del funcionamiento de una CCM.

se utiliza para almacenar energía en él¹. El modelo completo, [76], se puede representar con las ecuaciones (6.1)-(6.3) en donde V es la tensión en bornes de la CCM y I es la corriente total entregada por la celda, I_f es la corriente faradaica producida por la concentración de sustrato en la interfase de la biopelícula, S , a través de una ecuación del tipo Butler-Volmer (6.1).

$$I_f(t) = K^r S(t) e^{-\alpha x(t)} - K^o e^{\alpha x(t)}, \quad (6.1)$$

$$\dot{S}(t) = \Theta S(t) + \Gamma_C I_f(t) \quad (6.2)$$

$$S(t) = [1 \ 0 \ \dots \ 0] \mathbf{S} \quad (6.3)$$

$$\dot{x}(t) = \frac{I_f(t) - I(t)}{C_{dl}} \quad (6.4)$$

$$V(t) = x(t) - I(t) R_{int} \quad (6.5)$$

La variable $S \in (0, 1)$ está escalada respecto de la máxima concentración de sustrato de igual manera que X y SoC en una batería. C_{dl} es la capacidad de la doble capa y R_{int} es la resistencia interna. En la ecuación de Butler-Volmer que describe a la corriente faradaica, el sustrato puede considerarse unitario en el término que corresponde a la oxidación debido a que en estas celdas es posible mantener una concentración constante de sustrato en el seno de la disolución. De la misma forma que en el modelo de una batería, las matrices Θ y Γ_C definen el tipo de estructura del proceso difusional. Suponiendo una difusión planar con compartimentos cubiculares de longitud Δz (como el de la Figura 2.6 del capítulo 2), estas matrices están dadas por:

¹Note que una batería está diseñada para eliminar este efecto de acumulación en la interfase.

CAPÍTULO 6. UTILIZACIÓN DEL MODELO ELECTROQUIMICO PARA MODELAR UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

$$\Theta = \delta_C \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{bmatrix}; \Gamma_C = \begin{bmatrix} \gamma_C/F \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix};$$

En donde, $\delta_C = D/\Delta_z^2$. γ_C , al igual que en el modelo de una batería, está dado por la inversa de la máxima concentración (en este caso de sustrato) multiplicada por el volumen de los compartimentos considerados en la discretización espacial de la difusión. El diagrama en bloques que representan estas ecuaciones se muestra en la Figura 6.2.

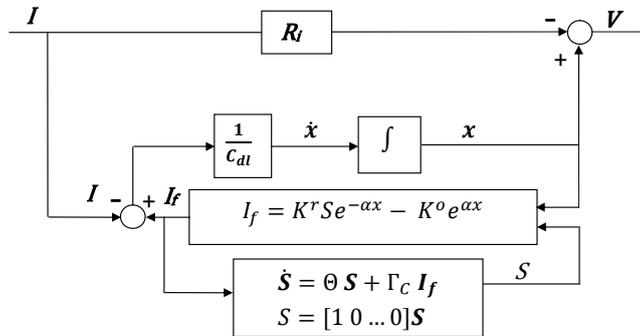


Figura 6.2 – Diagrama en bloques del modelo electroquímico de una CCM.

Las hipótesis mas relevantes que se han tenido en cuenta para la formulación de estas ecuaciones se destacan a continuación:

- La única fuente de carbono es el acético y es la única fuente limitante de sustrato y no existen efectos de saturación de sustrato.
- En la biopelícula las bacterias se encuentran uniformemente distribuidas.
- El sustrato carbonoso difunde hacia el ánodo a través de la biopelícula, siendo la difusión el mecanismo controlante del transporte de materia.
- Los electrones se transfieren desde las bacterias al ánodo en forma directa y por mediadores solubles generados naturalmente por las bacterias².
- La temperatura y el pH son constantes.

²Este mecanismo necesariamente existe dado que explica el estado de equilibrio de corriente nula cuando el circuito está abierto. En esta condición la transferencia de carga en el sentido de la oxidación es igual al de la reducción.

6.2. Potencia máxima extraíble con una CCM

La energía liberada por una CCM depende de la estructura, los materiales, y del punto de operación de esta. Al conectar una carga resistiva en bornes, se establece una corriente de manera que la caída de tensión coincide con la tensión de la CCM. El objetivo de esta sección es encontrar la expresión de la máxima potencia que puede extraerse de una CCM en estado estacionario, si se conecta una carga resistiva en sus bornes.

Se dice que un sistema está en estado estacionario cuando las derivadas de la dinámica que lo describen son nulas. Para sistemas estables esto es equivalente a considerar una entrada constante y $t \rightarrow \infty$ cuando se extinguen los transitorios.

Al analizar el modelo de la CCM en estado estacionario, puede verse que el sustrato en la interfase permanece constante y es proporcional a la corriente estacionaria, impuesta por la resistencia conectada. Esta relación se obtiene anulando las derivadas de las variables del modelo debido a la condición estacionaria:

$$\dot{x}(t) = 0 \quad (6.6)$$

$$\dot{\mathbf{S}}(t) = 0 \quad (6.7)$$

La primer ecuación de estas resulta en la igualdad $I_f(t) = I(t)$ indicando que la corriente total coincide con la faradaica. La segunda ecuación resulta en:

$$\Theta \mathbf{S}(t) + \Gamma_C I = 0 \quad (6.8)$$

$$S = [1, 0 \dots 0] \mathbf{S} \quad (6.9)$$

De aquí en adelante no se explicitará la dependencia del tiempo cuando se considere la variable en el estado estacionario.

Considerando la concentración constante de valor unitario en el seno de la disolución, la relación entre la concentración de sustrato en la biopelícula y la corriente esta dada por:

$$I = d(1 - S) = d\Delta S, \quad (6.10)$$

En donde ΔS es la diferencia de concentración que existe entre el seno de la disolución y la interfase en estado estacionario. El parámetro $d = \delta_C / M \gamma_C$, cuyas unidades son amperes, incluye al coeficiente de difusión en δ_C y a otras constantes como el espesor de la biopelícula en γ_C , [77]. El parámetro d convierte la diferencia de sustrato estacionario a una corriente.

La ecuación (6.10) significa que en el punto de operación estacionario de la CCM la corriente está relacionada con el valor estacionario del sustrato en la interfase. A su vez, estas dos variables (sustrato y corriente) están relacionadas con la diferencia de potencial en bornes de la celda través de la ecuación (6.5) y (6.1) vía la variable x . Analizando la ecuación de Butler-Volmer (6.1), se tiene que:

$$S = \frac{K^o e^{\alpha x} + I}{K^r e^{-\alpha x}} = \frac{K^o}{K^r} e^{2\alpha(V + IR_x)}, \quad (6.11)$$

Esta relación, al igual que en el modelo de la batería, se puede escribir en función de una resistencia equivalente R_x tal que consigue la igualdad de (6.11):

$$R_x = R_{int} + \frac{1}{2I\alpha} \ln \left(1 + \frac{I}{K^o} e^{-\alpha x} \right). \quad (6.12)$$

Notar que si se reemplaza (6.10) en el segundo término de (6.12) es posible obtener una descripción que muestra la dependencia de R_x con la difusión. De esta manera es razonable interpretar el segundo término de (6.12) como una resistencia debido al proceso difusional.

Aplicando logaritmos a ambos lados de (6.11), se obtiene la ecuación (6.13) que describe la tensión en bornes a partir de la corriente y del sustrato:

$$V = A + B \ln(S) - IR_x \quad (6.13)$$

donde las constantes A y AB están dadas por $B = 1/(2\alpha)$ y $A = B \ln(K^r/K^o)$, siendo esta última el OCV en estado estacionario con $I = 0$ y $S = 1$. Esta ecuación se representa con el circuito equivalente de Thévenin mostrado en la Figura 6.3, en donde R_L representa la resistencia de carga.

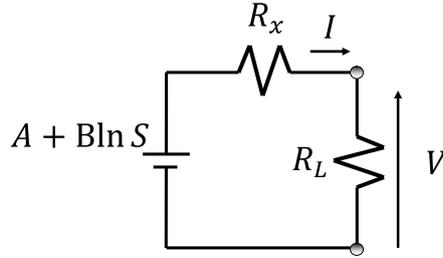


Figura 6.3 – Circuito equivalente de Thévenin que permite modelar el comportamiento estacionario de una CCM.

Este circuito significa que en estado estacionario, la CCM se comporta como una fuente de tensión cuya resistencia interna es R_x . Más aún, la fuerza electromotriz de esta fuente es la concentración de sustrato en la biopelícula.

A partir de este modelo, utilizando el teorema de máxima transferencia de potencia se sabe que la máxima potencia (\bar{P}) transferida por una fuente a una carga resistiva ocurre cuando esta es igual a la resistencia interna de la fuente. En el caso de la CCM, $R_x = R_L$ y entonces la caída de tensión en ambas resistencias es:

$$\bar{V} = \frac{A + B \ln(\bar{S})}{2} \quad (6.14)$$

La barra indica el valor de la variable en la condición de máxima transferencia de potencia. Luego, utilizando (6.10) y (6.14) la máxima potencia liberada por la CCM en función del sustrato es:

$$\bar{P} = \bar{I} \bar{V} = d(1 - \bar{S}) \frac{A + B \ln(\bar{S})}{2}. \quad (6.15)$$

Esto significa que para un dado par (d, A) la potencia máxima es solo función de \bar{S} . Finalmente, para conocer tanto \bar{P} como \bar{S} , se incluye una segunda ecuación que las relacione. Para esto, empleando (6.10) y (6.14), se tiene:

$$\bar{\mu} = \bar{V} + \bar{I}R_x = \frac{A + B \ln(\bar{S})}{2} + dR_x(1 - \bar{S}) \quad (6.16)$$

Reemplazando en la ecuación de Buttler-Volmer y considerando que

$$K^o = K^r e^{-A/B}, \quad (6.17)$$

se tiene que,

$$d(1 - \bar{S}) = K^r e^{-\bar{\mu}/(2B)} \left(\bar{S} - e^{(\bar{\mu}-A)/B} \right). \quad (6.18)$$

Entonces, a partir de esta ecuación y conociendo los parámetros $\theta = (A, K_r, d, R_{int})$, es posible obtener el valor del sustrato \bar{S} en el punto de operación de potencia máxima. Luego, \bar{P} se obtiene con la ecuación (6.15). Desafortunadamente no existe una expresión explícita para $\bar{S} \in [0, 1]$. Este valor es encontrado a partir de cualquier método de minimización numérica utilizando las ecuaciones (6.16) y (6.18).

Note que la expresión de R_x no es necesaria para obtener \bar{P} ya que el teorema de máxima transferencia de potencia establece que la tensión será igual a la mitad de la fuente del circuito equivalente de Thevenin. Mas aún, R_x estará dada por el cociente entre \bar{V}/\bar{I} :

$$R_x = \frac{A + B \ln(\bar{S})}{2d(1 - \bar{S})} \quad (6.19)$$

Las expresiones (6.15) y (6.18) determinan la sensibilidad de \bar{P} con respecto a los parámetros de la CCM, θ . Estas dos ecuaciones pueden utilizarse para conocer qué tanto es posible aumentar la máxima potencia de una cierta CCM, y para comparar potenciales mejoras entre celdas diferentes. En la sección siguiente, utilizando valores de θ identificados en las CCM, se realizó un barrido alrededor de estos para estudiar la dependencia de \bar{P} con los parámetros.

6.3. Resultados experimentales

Se estudiaron dos celdas distintas identificadas como CCM_1 a la de una cámara y CCM_2 la de dos cámaras. Ambas están construidas de vidrio con un volumen de cámara individual de 0,12 L. El ánodo es de tela de carbono y el cátodo de tela de carbono con tratamiento con politetrafluoroetileno, capa microporosa y un recubrimiento de 0,5mg/cm² Pt catalítico. En la CCM_2 se empleó una membrana Nafion como membrana de intercambio de protones (MIP). Tanto el ánodo como el cátodo y la MIP se montaron sobre en teflón espumado y tienen un área de 0,0016 m². En la Figura 6.4 se muestran fotos de los dispositivos construidos con las características mencionadas.

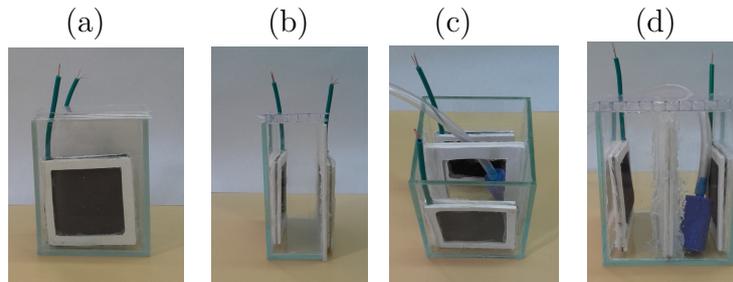


Figura 6.4 – Fotografías de frente y perfil de las celdas estudiadas. (a) y (b): CCM_1 . (c) y (d): CCM_2

Tabla 6.1 – Valores óptimos de los parámetros del modelo identificados. Los electrodos de ambas CCM tienen un área de $0,0016m^2$.

Parámetro	CCM_1	CCM_2
K^r (mA)	$2,07 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^5$
K^o (mA)	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$
R_{int} (Ω)	$1,66 \cdot 10^2$	$1,41 \cdot 10^2$
C_{dl} (F)	$6,1 \cdot 10^{-1}$	$8,32 \cdot 10^{-1}$
δ_C (s^{-1})	$9,22 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
γ_C ($mA s^{-1}$)	$1,83 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$

6.3.1. Identificación de parámetros del modelo de la CCM

La identificación de los parámetros del modelo requiere primero la puesta en marcha de las CCMs. Para esto es necesario un período de tiempo en el cual se forma la biopelícula en el ánodo. Para conseguir esto se sembraron las celdas con sedimento anaerobio extraído del río Negro (ubicado en la Patagonia Argentina). En la cámara anódica se empleó como fuente de carbono una solución de acetato de sodio de 0,5 g/L disuelta en: 50 mM de buffer fosfato (Na_2HPO_4 , 4,58 g/L; $Na_2PO_4 \cdot H_2O$ 2,45 g/L); NH_4Cl 0.31 g/L; KCl 0.13 g/L; minerales traza y vitaminas, [78]. En la cámara catódica de la CCM_2 se empleó solamente buffer fosfato y se mantuvo en condiciones aeróbicas. En la CCM_1 la aireación se realizó en forma pasiva dado que el cátodo permite el paso del oxígeno. En ambas CCMs se mantuvo una entrada continua de sustrato, con un caudal de 18 mL/h. Para fomentar la producción de corriente durante el período de puesta en marcha se conectaron ambas celdas a una R_L de 1000 Ω . Las celdas se operaron a $pH = 7 \pm 0,5$ y una temperatura de 25 ± 1 °C. Una vez transcurrido el período de puesta en marcha, el cual termina una vez que el OCV alcanza un valor estacionario, se realizó la identificación de los parámetros del modelo.

Para ello se realizaron una serie de ensayos, en donde se sometió a las CCM a operar en diferentes puntos de tensión y corriente. Los experimentos consistieron en imponerle a las CCM cambios en la resistencia externa, midiendo la tensión en bornes. Haciendo un barrido con diferentes valores de resistencia los valores medidos de tensión se comparan con los arrojados por el modelo y se ajustan los valores de manera de minimizar el costo $J(\epsilon)$ dado por la diferencia entre la tensión medida y la modelada por la ecuación (6.5).

En cada CCM se llevaron a cabo 8 experimentos, de los cuales la mitad se empleó para la identificación del modelo y la otra para validación del mismo. Los valores de resistencia externa utilizada estuvieron en el intervalo $R_L \in [50, 45000]\Omega$. Para la medición de la tensión en bornes se utilizó un período de muestreo de 5 segundos. Cada experimento duró como máximo $3 \sim 4h$ garantizando una concentración de sustrato constante en el seno de la solución. Antes de la realización del siguiente experimento se renovó el volumen de las cámaras.

Utilizando una estructura planar de $M = 14$ compartimientos para modelar la difusión, los seis parámetros (K^r , K^o , R_{int} , C_{dl} , δ_C y γ_C) se obtuvieron minimizando el costo $J(\epsilon)$. Valores superiores de M no permitieron disminuir significativamente la suma del cuadrado del error. Los valores de los parámetros identificados se muestran en la Tabla 6.1.

En la Figura 6.5 se muestran dos experimentos empleados para la validación del modelo.

6.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se observa que el modelo representa de manera adecuada los datos experimentales obtenidos de las CCMs tanto las zonas transitorias como estacionarias. El modelo estima además la concentración de sustrato en la superficie del ánodo. Se aprecia que al imponer saltos de corrientes significativos disminuye de forma sustancial esta concentración limitando la producción de corriente.

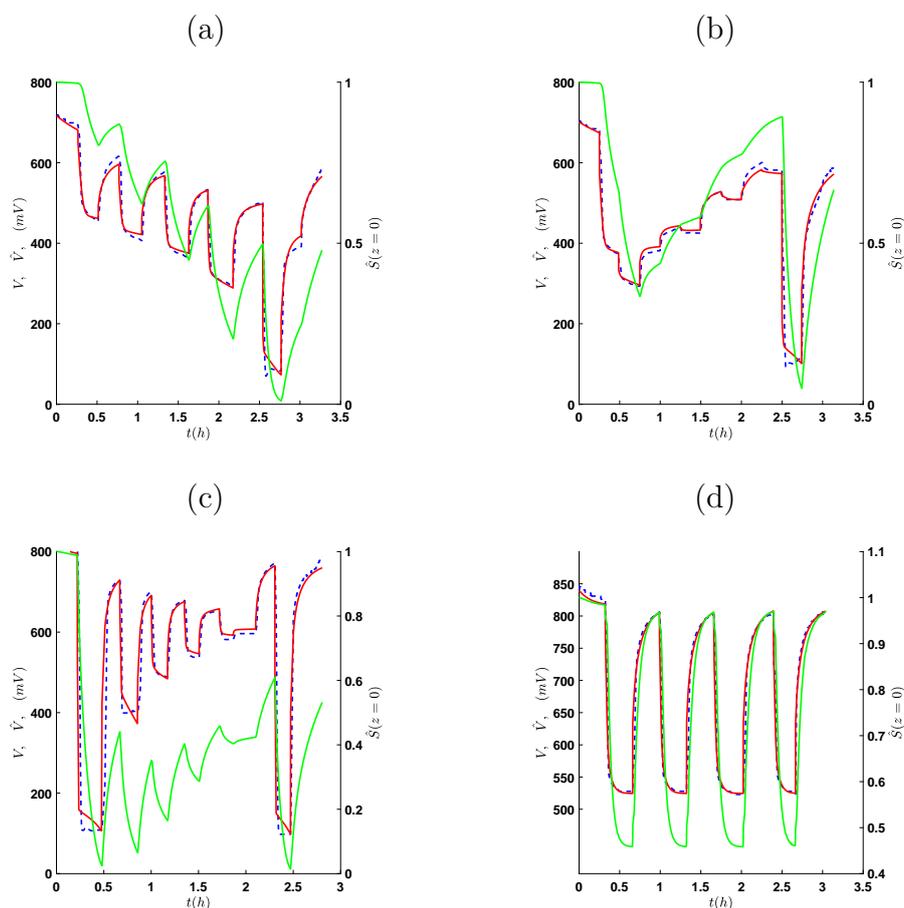


Figura 6.5 – Resultados obtenidos en la validación del modelo de las CCMs. Eje izquierdo: Tensión medida (en línea punteada azul) y estimada por el modelo (rojo). Eje derecho: concentración de sustrato en la superficie del ánodo estimada con por modeo \hat{S} (verde). (a) y (b): CCM_1 . (c) y (d): CCM_2

6.3.2. Máxima potencia

La potencia máxima transferible a una carga resistiva se calculó utilizando las ecuaciones presentadas en la sección anterior. En primer lugar se obtuvo el valor del sustrato en la condición de potencia máxima. Para esto se utilizaron los valores de los parámetros de ambas CCMs de la Tabla 6.1 en la ecuación (6.18) la cual se resolvió numéricamente. Luego, la potencia máxima de cada CCM se determinó utilizando la ecuación (6.15). Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.2, en donde la \bar{P} se ha expresado también como densidad superficial de potencia considerando el área efectiva de los electrodos: $0,0016m^2$. Esta unidad es útil para comparar resultados obtenidos con celdas de diferente tamaño.

Tabla 6.2 – Valores de las variables del modelo en estado estacionario en la condición de potencia máxima.

	CCM_1	CCM_2
\bar{S}	0.30	0.03
\bar{V} (mV)	345	368
\bar{I} (mA)	0.69	1.53
\bar{P}	241 μW (= 150mW/m ²)	563 μW (= 353mW/m ²)

Con el propósito de estudiar la dependencia de la potencia máxima alcanzable con los parámetros electroquímicos, se repitió el cálculo de \bar{P} por simulación, variando los valores de θ . La variación se llevo a cabo en un entorno dado por $\theta_o \times (1 - g) \leq \theta \leq \theta_o \times (1 + g)$ con $g \in (0, 1)$, siendo θ_o los parámetros identificados de cada una de las CCM de la Tabla 6.1.

En la Figura 6.6 se muestran los resultados de este análisis donde puede verse: la máxima potencia (\bar{P}), el sustrato estacionario (\bar{S}) y los parámetros θ en función de g . En la Figura 6.6 (a) se observa que la CCM de dos cámaras permite entregar una mayor potencia ($850mW/m^2$) que la CCM de una cámara ($400mW/m^2$). Estos valores de potencia ocurren en un punto de operación tal que el sustrato estacionario de la CCM_1 es de 0,15 y de 0,1 para la para la CCM_2 como se ve en la Figura 6.6 (b). Analizando los gráficos de la Figura 6.6 (c)-(d) puede verse que en ambas celdas, la potencia máxima aumenta si la resistencia R_{int} disminuye y si el parámetro d , aumenta. Estos dos parámetros tienen una mayor influencia en \bar{P} , respecto a K_r y A , debido a la mayor pendiente de los gráficos de la Figura 6.6 (c) y (d).

La disminución de la R_{int} puede lograrse acortando las distancias que recorren los protones desde la celda anódica a la catódica, lo que implica una reducción del tamaño de celda sin sacrificar área de electrodos. En la CCM_2 , mejorar el paso de los protones a través de la membrana de intercambio de cationes también permitiría disminuir la R_{int} .

En segundo lugar, el coeficiente d , vinculado a la difusión en el sustrato, muestra una significativa sensibilidad. Una mejora, es decir un aumento, de este parámetro genera un aumento en \bar{P} . La inclusión de un mecanismo de agitación de la cámara anódica puede disminuir el numero de capas difusivas acercando el límite del seno de la solución a la superficie del ánodo. Este mecanismo de control, sin embargo, requiere una fuente externa de energía.

Por último, los otros dos parámetros restantes A y K_r también deben ser aumentados para aumentar la potencia transferida. Sin embargo, la CCM_1 es prácticamente insensible a las variaciones en estos parámetros. Ambos dependen del material y de la estructura del electrodo.

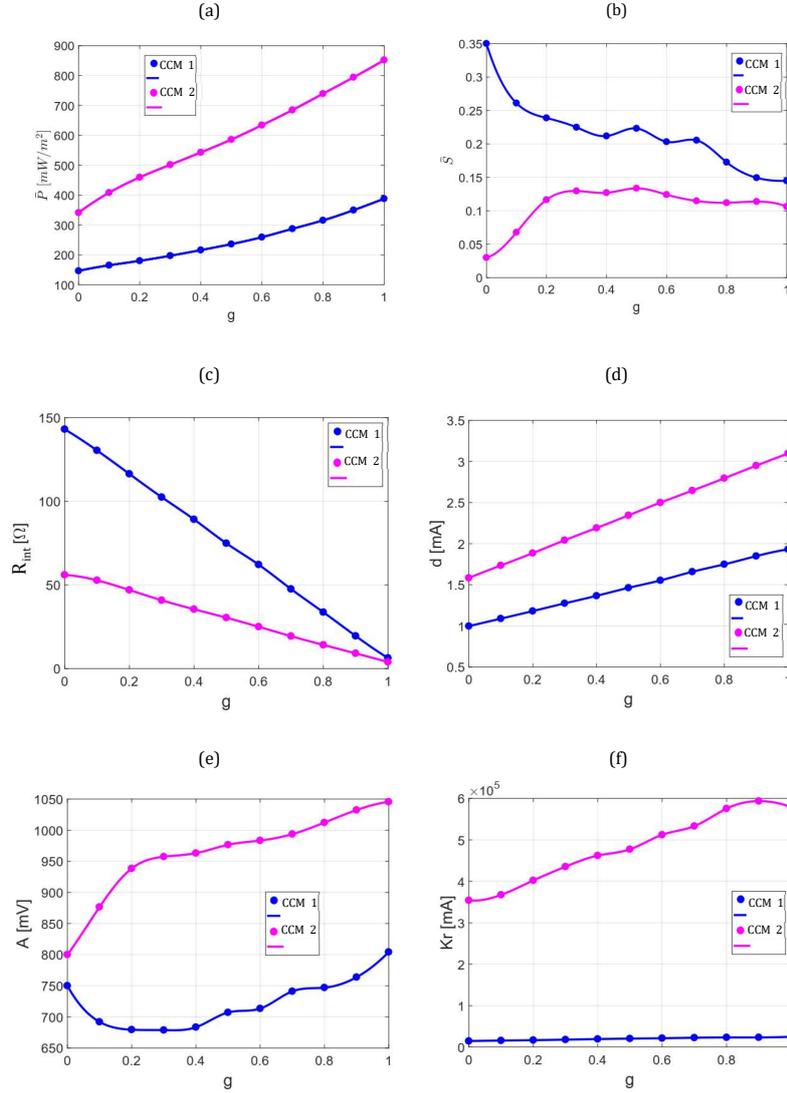


Figura 6.6 – Análisis de variación con respecto a los parámetros de estado estacionario: a) Potencia máxima transferible a una carga. b) Sustrato. c) Resistencia interna. d) Parámetro d proporcional al coeficiente de difusión. e) Diferencia de potencial a circuito abierto. f) K^T .

6.4. Conclusiones

En este capítulo se demostró que el modelo electroquímico utilizado para modelar baterías recargables, puede ser utilizado para modelar a una celda de combustible microbiana.

- El modelo consta de las mismas ecuaciones que el de una batería, incluyendo un estado extra que modela la acumulación de carga en la doble capa eléctrica. En total se utilizan seis parámetros para modelar la dinámica y se demostró que es posible identificarlos utilizando ensayos de variación de una resistencia externa.
- Resultados experimentales obtenidos sobre dos celdas de combustible de baja potencia de distinta configuración, demuestran que el modelo permite representar tanto los transitorios como los estados estacionarios de estas.

- El modelo electroquímico permite encontrar la expresión de la máxima transferencia de potencia que una CCM puede entregarle a una carga resistiva.
- Los parámetros del modelo que más influyen en la máxima potencia que puede ser extraída de una CCM son la resistencia interna y el coeficiente de difusión.

Capítulo 7

Conclusiones generales y trabajos futuros

Los sistemas de almacenamiento electroquímico no solo están formados por las baterías que almacenan la energía, sino también por un conjunto de elementos electrónicos que realizan el control y manejo de esta energía. Todos los componentes electrónicos y los algoritmos ejecutados por estos, conforman el sistema de monitoreo y gestión llamado BMS. El diseño del BMS es fundamental ya que de este depende el uso eficiente y seguro de la energía. En este sentido, se presentó en esta tesis el concepto de celda inteligente como propuesta de batería auto-monitoreada que procesa en tiempo real sus propias mediciones eléctricas. A partir de esta propuesta se lograron aportes originales en algoritmos que se encargan de estimar y predecir, a partir de estas mediciones, indicadores como el estado de carga y el tiempo remanente. La base sobre la que están fundamentados los algoritmos son los procesos electroquímicos involucrados en el almacenamiento de la energía.

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas en los capítulos de esta tesis y luego se plantean algunas líneas de investigación a futuro que pueden abordarse.

7.1. Conclusiones

- En el capítulo 3 se demostró y comprobó experimentalmente que la propuesta del modelo electroquímico (presentado en el capítulo 2) permite encontrar una solución explícita al cálculo de la predicción de tiempo remanente. Esto representa una ventaja frente al modelo eléctrico, cuya solución al cálculo de esta predicción, se basa en iterar una serie de ecuaciones.
- En el capítulo 4 se demostró que la solución encontrada puede ser utilizada para predecir el tiempo remanente de un banco de baterías. Se presentó una estrategia de reducido costo computacional que utiliza un único modelo de segundo orden en conjunto con un observador lineal para encontrar la predicción. Resultados experimentales demuestran que la estrategia propuesta consigue un buen desempeño aún cuando las baterías del banco no están ecualizadas.
- En el capítulo 4 también se demostró bajo qué condiciones los estados del modelo electroquímico pueden ser estimados utilizando un filtro lineal. Esto simplifica las ecuaciones

del algoritmo del observador, evitando el cálculo y la evaluación de derivadas parciales en tiempo real. Esto es una ventaja ya que con otros modelos, como por ejemplo el eléctrico, esta estrategia no puede ser abordada.

- La solución encontrada a la predicción del tiempo remanente tiene la ventaja de converger en estado estacionario, a un cálculo que se aplica simplemente las mediciones de tensión y corriente, sin utilizar ninguna variable del modelo. Esta solución, aunque es aproximada, mostró una precisión aceptable y buena robustez a la hora de ser implementada en las celdas inteligentes.
- En el capítulo 5 se presentó el diseño y la implementación del primer prototipo de celda inteligente. Utilizando un microcontrolador y medidores de tensión y corriente se programaron los algoritmos presentados y se ensayaron en baterías de iones de litio. Los primeros resultados obtenidos indican que el concepto de celda inteligente es una alternativa viable para implementar sistemas de BMS distribuido. Los algoritmos desarrollados pudieron implementarse utilizando un reducido número de líneas de código y los resultados obtenidos son aceptables. Existen distintas líneas que pueden abordarse en pos de continuar con la idea de celda inteligente que son abordados a continuación.
- Finalmente, en el capítulo 6, se comprobó que el modelo electroquímico puede ser utilizado para modelar una celda de combustible microbiana de baja potencia. La formulación planteada se utilizó para encontrar la expresión de la máxima potencia que puede ser extraída de una celda en estado estacionario.

7.2. Trabajos futuros

Los avances logrados en esta tesis demuestran que el concepto de celda inteligente tiene un gran potencial en aplicaciones de BMS. En este sentido, el paso siguiente es abordar el diseño e implementación de un circuito integrado diseñado para la aplicación específica de realizar el monitoreo autónomo de una batería. Este circuito integrado se implementa con mejoras en el algoritmo de predicción de tiempo remanente, por ejemplo estimando la resistencia interna de manera *on-line*.

Estas celda inteligente integrada (CII) conforman lo que se denomina un sistema-en-chip (*all in one* en inglés), siendo un único circuito integrado que contiene todos los elementos necesarios. Para la fabricación de estas CII, se proponen las siguientes etapas:

- Diseñar la electrónica analógica encargada de las mediciones de tensión y corriente. Para esto se utilizarán comparadores y medidores diferenciales basados en amplificadores operacionales.
- Diseñar la electrónica digital encargada de procesar las mediciones de tensión y corriente y temperatura. Para esto se utiliza un circuito integrado de aplicación específica (abreviado *ASIC* en inglés) que ejecute los algoritmos del observador y de predicción de tiempo remanente. El diseño y las pruebas se llevarán a cabo utilizando una *FPGA*¹.

¹*Field-Programmable Gate Array*. En español corresponde a: matriz de puertas lógicas programable en campo.

- Diseñar un módulo que permita medir N tensiones diferenciales y seleccionar el valor mínimo de entre ellas. De esta manera, las CII podrán ser utilizadas para monitorear una sola batería o un módulo de N conectadas en serie. En este punto se debe estudiar si conviene realizar la búsqueda de la tensión mínima de forma analógica utilizando comparadores, o de manera digital multiplexando las N mediciones y procesándolas digitalmente.

En cuanto al algoritmo de estimación de estados y predicción de tiempo remanente queda pendiente:

- Estudiar la estimación de la resistencia interna. El método propuesto en el capítulo 5 se ejecuta independientemente a las estimaciones de las variables del modelo. Otra opción es formular el problema incluyendo al parámetro como variante en el tiempo y estimarlo junto con el SoC y X . En este caso, debe utilizarse un observador no-lineal debido a la influencia de la resistencia en la variable X a través de la tensión. La corrección de esta estimación puede llevarse a cabo con un período de tiempo mayor al resto de las estimaciones (\hat{SoC} y \hat{X}) debido a que la dinámica de este parámetro es más lenta respecto a la dinámica de estas variables.
- Estudiar la influencia de la temperatura en la estimación de estados y en la predicción de tiempo remanente.
- Estudiar la factibilidad de implementar un sistema de ecualización en donde la función objetivo sea maximizar el tiempo remanente en vez de igualar las tensiones de las baterías. Notar que si las baterías del módulo tienen distinto valor en sus resistencias internas, entonces, igual tensión en bornes no implicará igual tiempo remanente. En este sentido, implementar una estrategia de ecualización basada en el tiempo remanente puede lograr un mejor rendimiento en aplicaciones donde se busque maximizar el consumo a corriente constante.

Bibliografía

- [1] Annette von Jouanne Alexandre Yokochi Yu Miao, Patrick Hynan. Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*, 12, 2017.
- [2] Global EV Outlook 2019. International energy agency. 120, 2019.
- [3] H.S. Das; M.M. Rahman; S. Li; C.W. Tan. Electric vehicles standards, charging infrastructure, and impact on grid integration: A technological review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 2020.
- [4] Alfred J. Cavallo. Energy storage technologies for utility scale intermittent renewable energy systems. *International Energy Agency*, 123, 2001.
- [5] M. Perrin; Y.M. Saint-Drenan; F. Mattera; P. Malbranche. Lead acid batteries in stationary applications competitors and new markets for large penetration of renewable energies. *Journal of Power Sources*, pages 402–410, 2005.
- [6] J. Munderlein; et al. Analysis and evaluation of operations strategies based on a large scale 5 mw and 5 mwh battery storage system. *Journal of Energy Storage*, 24, 2019.
- [7] M. Armand; J. M. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, pages 652–657, 2008.
- [8] D. Linden; T. B. Reddy. *Handbook of Batteries. Third edition*. McGrill-Hill. USA, 2001.
- [9] Bruno Scrosati; Jurgen Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, pages 2419–2430, 2010.
- [10] W. Waag, C. Fleischer, and D.U. Sauer. Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles. *Journal of Power Sources*, pages 321–339, 2014.
- [11] Xiaosong Hu; et al. State estimation for advanced battery management: Key challenges and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 1960.
- [12] John Warner. *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design. Chemistry, Components, Types and Terminology*. USA, 2015.
- [13] Y. Wang; et al. A comprehensive review of battery modeling and state estimation approaches for advanced battery management systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, page 110015, 2020.
- [14] F. Feng; X. Hu; J. Liu; X. Lin; B. Liu. A review of equalization strategies for series battery packs: variables, objectives, and algorithms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, page 109464, 2019.
- [15] W. Han; L. Zhang; Y. Han. *Advances in Battery Manufacturing, Service, and Management Systems. Chapter12: Mathematical Modeling, Performance Analysis And Control Of Battery Equalization Systems: Review And Recent Developments*. Willey, 2016.
- [16] J. Carter; Z. Fan; J. Cao. Cell equalisation circuits: A review. *Journal of Power Sources*, page 227489, 2020.
- [17] M. Leile; et al. Battery management system hardware concepts: An overview. *applied science*, 534, 2018.
- [18] John Warner. The handbook of lithium-ion battery pack design. chemistry, components, types and terminology. chapter 8:battery management system controls. *Elsevier*, 114, 2015.
- [19] J. Bockris and Reddy A.K.N. *Modern Electrochemistry, Fundamentals of Electrodics, 2nd edition*. New York, 2000.

-
- [20] A. J. Bard and R. Faulkner. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd edition*. New York, 2001.
- [21] D. Posadas. *Introducción a la Electroquímica*. La Plata, Argentina, 1980.
- [22] Nicolas Alonso Vante et al. *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Buenos Aires, 2003.
- [23] Y. Miao.; A. Von Jouanne; A. Yokochi. Current li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*, 12, 2019.
- [24] V. PoP et al. *Battery Management Systems. Accurate State-of-Charge Indication for Battery-Powered Applications*. Springer-USA, 2008.
- [25] C. Zhang.; et al. A generalized soc-ocv model for lithium-ion batteries and the soc estimation for lnmco battery. *Energies*, 9, 2016.
- [26] D. Britz. *Digital Simulation in Electrochemistry. 2nd edition*. Springer, Berlin, 1988.
- [27] A. N. Ford Versypt; R. D. Braatz. Analysis of finite difference discretization schemes for diffusion in spheres with variable diffusivity. *Computers and Chemical Engineering*, 71, 2014.
- [28] F. Quiñones; R. H. Milocco; S. G. Real. Modeling, parameterization, and identification of rechargeable lithium-ion batteries. *20th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 2017.
- [29] Katsuhiko Ogata. *Modern Control Engineering. Fifth Edition*. Prentice Hall - New Jersey, USA, 2010.
- [30] M. Doyle; J.S. Newman. Analysis of capacity rate data for lithium batteries using simplified models of the discharge process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1997.
- [31] R.H. Milocco, J.E. Thomas, and B.E. Castro. Generic dynamic model of rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, pages 609–620, 2014.
- [32] Jacobsen T. and West K. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica Acta*, 40, 1995.
- [33] Omar Wing. *Classical Circuit Theory*. Springer Science, New York, 2008.
- [34] A. V. Oppenheim; A. S. Willsky. *Signals and Systems*. Prentice Hall - New Jersey, USA, 1996.
- [35] H. Xiaosong et al. A comparative study of equivalent circuit models for li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, pages 359–367, 2012.
- [36] M. Chen and G. Rincon-Mora. Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and i-v performance. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, pages 504–511, 2006.
- [37] Guangzhong Dong; Jingwen Wei; Zonghai Chen; Han Sun; Xiaowei Yu. Remaining dischargeable time prediction for lithium-ion batteries using unscented kalman filter. *Journal of Power Sources*, pages 316–327, 2017.
- [38] D.N. Rakhmatov; S. Vrudhula. An analytical high-level battery model for use in energy management of portable electronic systems. *Proc. IEEE/ACM Int. Conf. Comput. Aided Design*, 2001.
- [39] F. Quiñones; R.H. Milocco; S.G. Real. Remaining discharge-time prediction for batteries using the lambert function. *Journal of Power Sources*, pages 256–263, 2018.
- [40] R. M. et al. Corless. On the lambert w function. *Advances in Computational Maths*, page 329 359, 1996.
- [41] D.A. Barry; et al. Analytical approximations for real values of the lambert w-function. *Mathematics and Computers in Simulation*, 53, 2000.
- [42] G.V. Avvari; et al. Experimental set-up and procedures to test and validate battery fuel gauge algorithms. *Applied Energy*, 160, 2015.
- [43] V. Pop; H.J. Bergveld; et al. Accuracy analysis of the state-of-charge and remaining run-time determination for lithium-ion batteries. *Measurement*, pages 1131–1138, 2009.

BIBLIOGRAFÍA

- [44] Yu Jinsong; Liang Shuang; Tang Diyin; Liu Hao. Remaining discharge time prognostics of lithium-ion batteries using dirichlet process mixture model and particle filtering method. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2017.
- [45] Z. Chen Y. Kang J. Wei, G. Dong. System state estimation and optimal energy control framework for multicell lithium-ion battery system. *Appl. Energy*, 187, 2017.
- [46] D. Yang Z. Chen X. Zhang, Y. Wang. An on-line estimation of battery pack parameters and state-of-charge using dual filters based on pack model. *Energy*, 115, 2016.
- [47] Haifeng Dai; et al. Online cell soc estimation of li-ion battery packs using a dual time-scale kalman filtering for ev applications. *Applied Energy*, 95, 2012.
- [48] R. Xiong F. Sun. A novel dual-scale cell state-of-charge estimation approach for series-connected battery pack used in electric vehicles. *Journal of Power Source*, 274, 2016.
- [49] Minggao Ouyang; et al. Determination of the battery pack capacity considering the estimation error using a capacity-quantity diagram. *Applied Energy*, 177, 2016.
- [50] Chang Liu Zonghai Chen Xu Zhang, Yujie Wang. A novel approach of battery pack state of health estimation using artificial intelligence optimization algorithm. *Journal of Power Sources*, 376, 2018.
- [51] Yujie Wang; Zonghai Chen; Chenbin Zhang. On-line remaining energy prediction: A case study in embedded battery management system. *Applied Energy*, 2016.
- [52] Xu Zhang; Yujie Wang; Chang Liu; Zonghai Chen. A novel approach of remaining discharge energy prediction for large format lithium-ion battery pack. *Journal of Power Sources*, 343, 2017.
- [53] Jianwei Li; M. S. Mazzola. Accurate battery pack modeling for automotive applications. *Journal of Power Source*, 237, 2013.
- [54] Xianzhi Gong Hongwen He Rui Xiong, Fengchun Sun. Adaptive state of charge estimator for lithium-ion cells series battery pack in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 242, 2013.
- [55] B.Y. Liaw S. Sepasi, R. Ghorbani. Improved extended kalman filter for state of charge estimation of battery pack. *Journal of Power Source*, 255, 2014.
- [56] Duo Yang Zonghai Chen Xu Zhang, Yujie Wang. An on-line estimation of battery pack parameters and state-of-charge using dual filters based on pack model. *Energy*, 115, 2016.
- [57] Jun Bi; Ting Zhang; Haiyang Yu; Yanqiong Kang. State-of-health estimation of lithium-ion battery packs in electric vehicles based on genetic resampling particle filter. *Applied Energy*, 182, 2016.
- [58] Zhiliang Zhang; Xiang Cheng; Zhou-Yu Lu Lu; DongDong-Jie Gu. Soc estimation of lithium lithium-ion battery pack considering balancing current current. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 33(3):2216–2226, 2017.
- [59] Deyang Huang, Ziqiang Chen, Changwen Zheng, and Haibin Li. A model-based state-of-charge estimation method for series-connected lithium-ion battery pack considering fast-varying cell temperature. *Energy*, 185:847–861, 2019.
- [60] M. Zeit. The extended luenberger observer for nonlinear systems. *Systems and Control Letters*, pages 149–156, 1987.
- [61] R. E. Kalman. A new approach to linear filtering and prediction problems. *Journal Basic Eng*, 82, 1960.
- [62] K. J. Astrom and B. Wittenmark. *Computer-Controlled Systems: Theory and Design*. 3rd Edition, 1997.
- [63] Jessy W. Grizzle Yongkyu Song. The extended kalman filter as a local asymptotic observer for nonlinear discrete-time systemst. *ACC/FM12*, pages 3365–3369, 1992.
- [64] Torsten Soderstrom. *Discrete-Time Stochastic System Estimation & Control*. 1994.
- [65] G. Plett. Extended kalman filtering for battery management systems of lipb-based hev battery packs part 3. state and parameter estimation. *Journal of Power Sources*, pages 277–292, 2004.

-
- [66] Wei Sun Zhihui Xu Weiwei Zheng Yong Tian, Bizhong Xia. A modified model based state of charge estimation of power lithium-ion batteries using unscented kalman filte. *Journal of Power Sources*, 270, 2014.
- [67] Microchip Technology Inc. 20-pin usb flash microcontrollers with xlp technology. *PIC18(L)F1XK50 datasheet.*, pages 1 – 413, 2015.
- [68] Allegro MicroSystems LLC. Hall effect linear current sensor with overcurrent fault output for <100 v isolation applications. *ACS711 datasheet.*, pages 1 – 16, 2015.
- [69] Texas Instruments. Tps6305x single inductor buck-boost with 1-a switches and adjustable soft start. *TPS63050, TPS63051 datasheet.*, pages 1 – 36, 2019.
- [70] Burr-Brown Products from Texas Instruments. 2c accurate digital temperature sensor with spiTM interface. *TMP125 datasheet.*, pages 1 – 15, 2005.
- [71] Microchip Technology Inc. 16 mbit spi serial flash. *SST25VF016B datasheet.*, pages 1 – 30, 2015.
- [72] Shenzhen APPCON Technologies CO.LTD. Apc series transparent transceiver module apc220-43. *APC220-43 datasheet.*, pages 1 – 11, 2008.
- [73] G. Martinez; F. Quiñones. Desarrollo de un equipo para ensayos de baja potencia en baterias recargables. *Libro de Resúmenes. 4 Jornadas de Investigacion, Extension y Posgrado. Fain - UNCo*, 4, 2019.
- [74] Logan BE. *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [75] Oliveira VB, Simoes M, Melo LF, and Pinto AMFR. Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochem Eng J.*, 73:53 – 64, 2013.
- [76] Marcela N. Gatti and Ruben H. Milocco. A biofilm model of microbial fuel cells for engineering applications. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2017.
- [77] M. N. Gatti; F. Quiñones; R. H. Milocco. *Recent Trends in Biofilm Science and Technology. Chapter 8:Biofilm fuel cells*. Elsevier; UK, 2020.
- [78] Zhang F, Xia X, Luo Y, Sun D, Call DF, and Logan BE. Improving startup performance with carbon mesh anodes in separator electrode assembly microbial fuel cells. *Bioresource Technol*, 133:74–81, 2013.