

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Método aplicado para modelar el thermal runaway en baterías de iones de litio



Máster Universitario
en Ingeniería Industrial

Trabajo Fin de Máster

Autor: Iñaki Lalinde Sainz

Tutores: Alfredo Ursúa Rubio

Alberto Berrueta Irigoyen

Pamplona, 29/06/2021

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Resumen

El thermal runaway es uno de los fenómenos más peligrosos relacionados con las baterías de iones de litio. Por esta razón, hay diversas propuestas en la literatura para su modelado. La mayoría de esos modelos propuestos tienen en cuenta las reacciones de descomposición entre los componentes internos de la celda, y necesitan de numerosos ensayos de abuso que llevan a la aparición de un thermal runaway para poder ajustar los parámetros de las reacciones. Sin embargo, esos ensayos son destructivos, requieren de equipos adecuados, presentan un elevado coste económico y consumen mucho tiempo. Este trabajo propone un método de modelado que permite el desarrollo de modelos de thermal runaway con el uso de menos recursos. Este método está basado en la cinética química, que permite una simplificación del proceso de modelado general publicado en la literatura. Al mismo tiempo mantiene buena precisión y hace posible definir el comportamiento de thermal runaway de cualquier tipo de celda, con independencia de su química, forma o tamaño. Además, el método propuesto permite el uso de los resultados experimentales más comúnmente presentados en la literatura especializada, lo que reduce significativamente la necesidad de ensayos destructivos. El método de modelado propuesto consigue obtener una buena relación de compromiso entre precisión y aplicabilidad en las validaciones que se muestran en la contribución. Además, se ha enviado una contribución al congreso del EEEIC con los resultados más relevantes del trabajo y ha sido aceptada para su publicación en el congreso.

Palabras clave: Thermal runaway, baterías de iones de litio, modelado, cinética química.

Abstract

The thermal runaway (TR) is one of the most dangerous phenomena related to lithium-ion batteries. For this reason, there are different proposals in the literature for its modelling. Most of these proposed models take into account the decomposition reactions between the internal components of the cell, and base the adjustment of the parameters on numerous abuse tests that lead to the appearance of TR. However, these tests are destructive, require specific equipment, present a high economic cost and are very time consuming. This paper proposes a modelling method, which enables the development of TR models with the use of fewer resources. This method is based on chemical kinetics, which allow a simplification of the general modelling process published in the literature. At the same time, it maintains good accuracy and makes it possible to define the TR behavior of any type of cell, regardless of its chemistry, shape or size. Furthermore, the proposed method allows the use of the experimental results most commonly presented in the specialized literature, which significantly reduces the need for destructive testing. The presented modelling method achieves a good compromise between accuracy and applicability in the validations shown in the contribution. In addition, a contribution with the most relevant results has been sent to the EEEIC congress, and it has been accepted.

Keywords: Thermal runaway, lithium-ion batteries, modelling, chemical kinetics.

ÍNDICE

1. Introducción	4
2. Objetivos	6
3. Contexto del fenómeno de Thermal Runaway	6
4. Estado del arte del modelado de thermal runaway.....	8
5. Método de modelado propuesto.....	11
5.1. Modelado	12
5.2. Parámetros cinéticos de la reacción	13
6. Resultados	15
6.1. Experimento 1	16
6.2. Experimento 2	25
6.3. Experimento 3	30
7. Conclusiones.....	33
8. Líneas futuras	34
9. Bibliografía y referencias.....	36
Anexo: Implementación del modelo en Simulink	38

Abreviaturas

ARC:	Accelerating rate calorimeter
BMS:	Sistema de gestión de la batería (Battery Management System)
DSC:	Differential scanning calorimeter
EEEIC:	International Conference on Environment and Electrical Engineering
LCO:	Lithium cobalt oxide
LFP:	Lithium iron phosphate
LIB:	Batería de iones de litio (lithium-ion battery)
NCA:	Lithium nickel cobalt aluminium oxide
NMC:	Lithium nickel manganese cobalt oxide
SEI:	Intefase sólido electrolito (solid electrolyte interphase)
SOC:	Estado de carga (state of charge)
SOH:	Estado de salud (state of health)
TR:	Thermal runaway

Nomenclatura

A	Área de la celda (m^2)
A_{SEI}	Factor de frecuencia de la reacción de descomposición de la capa SEI (s^{-1})
A_a	Factor de frecuencia de la reacción de descomposición del ánodo (s^{-1})
A_c	Factor de frecuencia de la reacción de descomposición del cátodo (s^{-1})
A_{elec}	Factor de frecuencia de la reacción de descomposición del electrolito (s^{-1})
A_{cell}	Energía de activación de la reacción global de la celda (s^{-1})
C_p	Calor específico de la celda ($J g^{-1} K^{-1}$)
E_{SEI}	Energía de activación de la reacción de descomposición de la capa SEI (J)
E_a	Energía de activación de la reacción de descomposición del ánodo (J)
E_c	Energía de activación de la reacción de descomposición del cátodo (J)
E_{elec}	Energía de activación de la reacción de descomposición del electrolito (J)
E_{cell}	Energía de activación de la reacción global de la celda (J)
h_{conv}	Coefficiente de transferencia de calor por convección ($W m^{-2} K^{-1}$)

h_{SEI}	Entalpía específica de la reacción de descomposición de la capa SEI (J g^{-1})
h_a	Entalpía específica de la reacción de descomposición del ánodo (J g^{-1})
h_c	Entalpía específica de la reacción de descomposición del cátodo (J g^{-1})
h_{elec}	Entalpía específica de la reacción de descomposición del electrolito (J g^{-1})
h_{cell}	Energía específica de la reacción global de la celda (J g^{-1})
HR	Rampa de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
k_b	Constante de Boltzmann ($k_b=1.38\cdot 10^{-23} \text{ J kg}^{-1}$)
m_{cell}	Masa de la celda (g)
m_a	Masa del ánodo (g)
m_c	Masa del cátodo (g)
m_{elec}	Masa del electrolito (g)
\dot{Q}_{cell}	Flujo de calor generado por la celda (W)
\dot{Q}_{conv}	Flujo de calor intercambiado por convección (W)
\dot{Q}_{rad}	Flujo de calor intercambiado por radiación (W)
SOC	Estado de carga de la celda (–)
t	Tiempo (s)
T_{amb}	Temperatura ambiente (K)
$T_{amb,0}$	Temperatura ambiente inicial (K)
T_{cell}	Temperatura de la celda (K)
T_{max}	Temperatura máxima de la celda (K)
T_0	Temperatura de inicio de la reacción exotérmica de la celda (K)
ΔT_{ad}	Incremento de temperatura en condiciones adiabáticas (K)
x_{SEI}	Fracción de litio en la SEI (–)
x_a	Fracción de litio intercalado en el ánodo (–)
x_c	Grado de conversión de la reacción del cátodo (–)
x_{elec}	Concentración del electrolito (–)
x_{cell}	Grado de conversión de la reacción global de la celda (–)
z	Medida adimensional del espesor de la capa SEI (–)
ε	Emisividad superficial (–)
σ	Constante de Stefan Boltzmann ($\sigma = 5.67\cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)

1. Introducción

En la actualidad, los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica están cobrando una mayor importancia, ya que permiten una mayor gestionabilidad de las energías renovables, mejorando su integración en red, y favorecen el autoconsumo. Además, la fuerte apuesta que se está realizando desde el sector de la automoción para dar el paso hacia el vehículo eléctrico, está consiguiendo un mayor desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica. Las baterías de iones de litio son la tecnología de almacenamiento que más se está desarrollando por las atractivas ventajas que ofrece (gran densidad de energía, larga vida útil, mínimo efecto memoria, una reducción constante de costes...). Sin embargo, tienen inconvenientes en temas de seguridad, ya que tienen un área de operación segura muy reducida, lo que les obliga a trabajar siempre dentro de unos límites de tensión y temperatura. Fuera de esta área, se pueden producir diversas reacciones químicas indeseadas que pueden provocar el deterioro de las baterías, su pérdida de rendimiento, o incluso, producir la autodestrucción de la batería [1].

A este fenómeno de autodestrucción de la batería se le conoce como thermal runaway y se puede definir como un proceso rápido de autocalentamiento que se produce en el interior de las celdas debido a una serie de reacciones químicas exotérmicas en cadena que se retroalimentan y provocan el aumento de la temperatura y presión interna de las celdas, hasta que llega un momento en que se produce un aumento brusco de la temperatura que viene acompañado de una liberación de gases y puede provocar un incendio o explosión [2]. Además, una de las características principales de este fenómeno es que pese a tener origen en una única celda, puede propagarse al resto de celdas que componen un módulo. Esta propagación puede llegar a afectar a toda la batería, incrementando el riesgo para la seguridad de la instalación y las personas. Los BMS (Battery Management System) son los encargados de velar por la seguridad de las baterías, midiendo variables como la tensión de todas las celdas, la corriente del pack o la temperatura de las celdas, y controlando que dichas variables se mantengan dentro de los rangos de funcionamiento seguro. Sin embargo, no son capaces de reducir a cero el riesgo de que se produzca un thermal runaway en la batería, ya que hay ciertas situaciones en las que no son capaces de proteger a la batería [3]. Por lo tanto, es fundamental tener en consideración el fenómeno de thermal runaway a la hora de diseñar una batería de iones de litio.

Para poder analizar el comportamiento de las celdas frente a un thermal runaway, es necesario realizar ensayos en condiciones de abuso (sobrecalentamiento, sobrecarga, nail penetration...). Este tipo de ensayos requiere de equipos adecuados y resultan costosos económicamente, lo que provoca que no se puedan realizar infinidad de ensayos en diferentes condiciones para estudiar en mayor profundidad dicho fenómeno. Por fortuna, diversos investigadores publican los resultados que obtienen a partir de este tipo de ensayos y se puede conocer un poco más del comportamiento de las celdas de iones de litio. Sin embargo, existe una gran variabilidad en el comportamiento de las celdas ante un thermal runaway dependiendo de la química, del tamaño, de la forma o del fabricante. Por ello, se hace indispensable tener que realizar ensayos específicos para la celda que se quiera usar en una aplicación dada si se quiere conocer de la manera más precisa el comportamiento de dicha celda. Esto hace que la realización de ensayos de abuso sea imprescindible para garantizar la seguridad de la instalación y de las personas.

Por todo esto surge la necesidad de ser capaces de crear un modelo de simulación que permita recrear las condiciones de este tipo de ensayos y proporcione la información de las

variables más indicativas de las celdas. Con la ayuda del modelo se podrían realizar infinidad de ensayos sin coste alguno y se permitiría una mayor flexibilidad a la hora de cambiar las condiciones de partida y recrear multitud de escenarios posibles, de cara a conocer en mayor profundidad la seguridad de las baterías de iones de litio. Sin embargo, el modelado del thermal runaway en las baterías no es nada sencillo, ya que entran en juego diferentes campos y áreas de conocimiento como son la química, la termodinámica, la ingeniería térmica, la ingeniería de fluidos... Por suerte, en diversos artículos científicos publicados se proponen modelos que han demostrado que se puede llegar a modelar el fenómeno de thermal runaway en baterías de iones de litio. Estos modelos planteados, bajo la asunción de ciertas simplificaciones, son capaces de obtener resultados muy similares a los de los experimentos reales. La mayoría de estos modelos se basan en las reacciones químicas de descomposición que se producen en los componentes internos de la celda (SEI, ánodo, electrolito y cátodo) y que fueron propuestas inicialmente por Dahn, Hatchard y Kim [4]–[6]. Por medio de estas reacciones químicas planteadas por estos investigadores se consigue modelar de una manera precisa el calor que genera una celda en función de la temperatura que alcance. Además, determinan los parámetros empleados para el modelado de dichas reacciones basándose en sus experimentos reales. Sin embargo, el inconveniente surge del hecho de que la mayoría de modelos que han surgido con posterioridad, y se basan en las mismas reacciones, utilizan gran parte de los mismos parámetros, sin tener en cuenta que los experimentos que quieren modelar se han realizado sobre unas celdas distintas a las de los experimentos originales [7]–[11]. Por ello, por lo general, suelen tender a ajustar algunos de esos parámetros para hacer que los resultados obtenidos por el modelo concuerden con la mayor precisión posible con los del experimento real que quieren modelar. De esta manera no se está planteando un método de modelado en base a las propiedades de la celda concreta que se está analizando, sino a partir de unos parámetros que fueron estimados para otras celdas. Este hecho se debe a que, para estimar exactamente dichos parámetros, se necesitan realizar numerosos ensayos por medio de calorímetros ARC o DSC con cada componente de la celda por separado, combinado con otros y para toda la celda. Esto implica un elevado coste en términos económicos y por ello es por lo que se tiende a considerar los mismos parámetros y a hacer ajustes aleatorios.

El principal objetivo de este trabajo es el proponer un método de modelado del comportamiento térmico de las baterías de iones de litio ante la aparición de un thermal runaway que sea fácil de implementar y que sea útil para modelar cualquier tipo de celda sin importar su química, tamaño o forma. Además, se va a realizar una simplificación que consiste en agrupar todas las reacciones químicas de cada componente de la celda, por una única reacción química que modele el comportamiento de toda la celda. También, se quiere evitar el hecho de tener que utilizar parámetros de otros modelos publicados, por lo que se incluirá el método para poder estimar los parámetros necesarios. Tampoco será necesario realizar ningún ajuste aleatorio de los parámetros. Por último, se comprobará la validez del método de modelado propuesto comparándolo con los resultados publicados en la literatura sobre experimentos reales. Por todo ello, se quiere animar a cualquier persona interesada en desarrollar sus propios modelos que puedan ayudarle a entender mejor el fenómeno de thermal runaway y a diseñar soluciones más seguras para sus baterías.

Por último, a partir del trabajo realizado durante esta investigación, se decidió redactar una contribución, que ha sido aceptada, con los resultados más relevantes para enviarla al congreso del IEEE (International Conference on Environment and Electrical Engineering) que se celebrará en la ciudad italiana de Bari del 7 al 10 de septiembre de 2021.

2. Objetivos

Los principales objetivos que se pretenden conseguir con la realización de este proyecto se recogen a continuación:

- Analizar la necesidad de tener en cuenta el fenómeno de thermal runaway en las baterías de iones de litio.
- Entender la información proporcionada por los ensayos de abuso que provocan thermal runaways en celdas de iones de litio sobre las características de este fenómeno.
- Realizar un estado del arte sobre el modelado de thermal runaway.
- Presentar un método de modelado que permita simular el comportamiento térmico de las celdas de iones de litio sometidas a un ensayo de sobrecalentamiento con independencia de la química, tamaño, forma o fabricante de las celdas.
- Presentar un método de modelado simplificado y que no requiera de ajustes.
- Comprobar la validez del método de modelado en comparación con los resultados de experimentos reales publicados en la literatura.

3. Contexto del fenómeno de Thermal Runaway

Como se ha comentado en la introducción, las baterías de iones de litio son la tecnología de almacenamiento de energía eléctrica que más se está desarrollando. Esto se debe principalmente a las atractivas ventajas que ofrecen [12], [13]:

- Alta densidad de energía y de potencia.
- Larga vida útil.
- Alta eficiencia.
- No tienen efecto memoria.
- Capacidad para cargarse rápidamente.

Sin embargo, su principal inconveniente está relacionado con la seguridad, ya que tienen un área de operación segura muy reducida (tanto en tensión como en temperatura) como puede verse en la Figura 1. Por lo tanto, las celdas son muy sensibles a la tensión y, en especial, a la temperatura. Esto quiere decir que si se trabaja fuera de esas condiciones se pueden producir ciertas reacciones indeseadas que pueden provocar el deterioro de las celdas, su pérdida de rendimiento o incluso llevar a su autodestrucción.

El thermal runaway se puede definir como un proceso rápido de autocalentamiento que se produce dentro de la propia celda de litio y que se debe a una serie de reacciones químicas exotérmicas en cadena que se retroalimentan y provocan el aumento de la temperatura y presión interna de las celdas, hasta que llega un momento en que se produce un aumento brusco de la temperatura que viene acompañado de una liberación de gases y puede provocar un incendio o explosión [2]. Además, una de las características principales del thermal runaway es que pese a originarse en una única celda, puede propagarse al resto de celdas que componen un módulo, pudiendo llegar a afectar a toda la batería, e incrementando el riesgo para la seguridad de la instalación y de las personas.

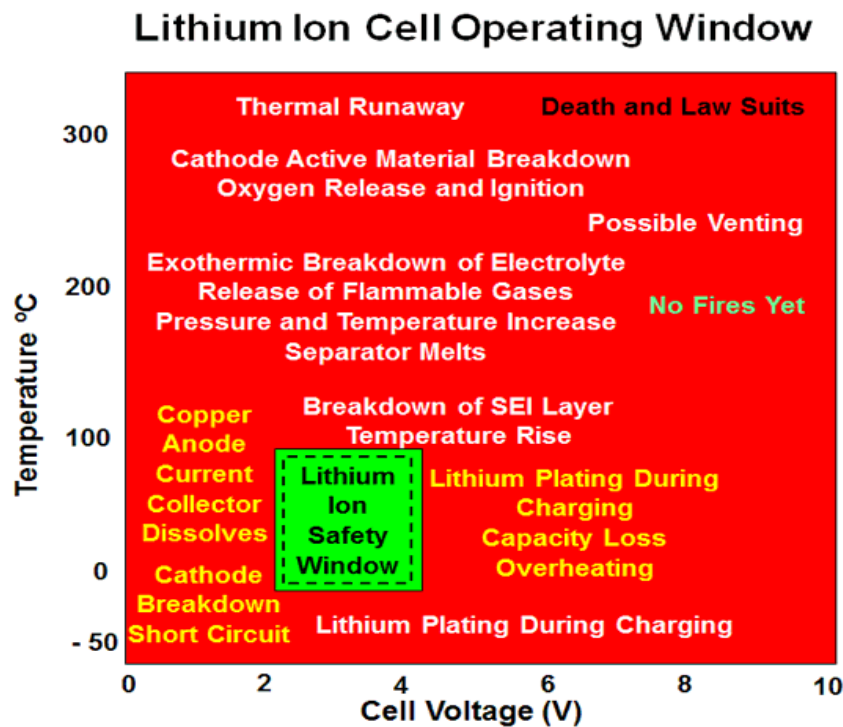


Figura 1: Ventana de operación segura de las baterías de iones de litio.
 Recuperado de: https://www.mpoweruk.com/lithium_failures.htm

La causa general que puede provocar la aparición de un thermal runaway puede deberse a que el calor que genera la celda es superior al calor que es capaz de disipar. De esta manera, se está produciendo un incremento de la temperatura de la celda que, si no se hace nada por evitarlo, puede empezar a desencadenar ciertas reacciones que se ha comprobado que pueden acabar desembocando en el fenómeno de thermal runaway. La propia celda genera calor por sí misma durante su operación normal, por lo que no necesita que se produzca ningún abuso extraordinario para que su temperatura aumente. No obstante, si la celda está bien diseñada, debería ser capaz de evacuar ese calor sin llegar a alcanzar temperaturas peligrosas. Sin embargo, sí existen posibles eventos que pueden provocar la aparición de un thermal runaway y se pueden dividir en internos o externos, según dónde esté la fuente del problema. En cambio, en este caso se han clasificado en función del tipo de fallo [13]:

- **Térmicos:** Calentamiento externo o interno, cargas a bajas temperaturas, diseño deficiente que dificulta la disipación del calor generado.
- **Eléctricos:** Cortocircuito externo o interno, sobrecarga o sobredescarga.
- **Mecánicos:** Impacto, deformación o perforación.
- **Otros:** Envejecimiento y defectos de fabricación.

Los BMS (Battery Management System) son los encargados de velar por la seguridad de las baterías de iones de litio midiendo variables como las tensiones de todas las celdas, la corriente que circula por la batería o la temperatura de las celdas. Sin embargo, no son capaces de proteger a la celda de todos los posibles eventos que pueden provocar la aparición del thermal runaway como se indica en [12]. Además, con el desarrollo del vehículo eléctrico, se están usando químicas que ofrecen mayores densidades de energía, pero que tienen peor estabilidad térmica, por lo que son más propensas a la aparición de un thermal runaway. De esta manera, se aprecia la importancia de considerar este fenómeno.

En el comportamiento de una celda ante un thermal runaway influyen diversos factores que pueden hacer que el comportamiento varíe. Entre los principales factores que afectan a las características del thermal runaway que sufre una celda están el tipo de química, el tamaño, la forma, el tipo de abuso, el estado de carga (SOC), el estado de salud (SOH)...[14]–[17]. Por ello es necesario realizar numerosos ensayos de abuso en diferentes condiciones para poder conocer en mayor profundidad el fenómeno de thermal runaway en las baterías de iones de litio. Sin embargo, la realización de este tipo de ensayos implica unos costes económicos elevados y no todo el mundo tiene los medios para poder realizarlos. Aquí entraría la importancia que puede tener el modelado de cara a ser una herramienta que permita reducir el número de ensayos y recrear infinidad de escenarios posibles de cara a evaluar la seguridad de las baterías antes el thermal runaway.

4. Estado del arte del modelado de thermal runaway

A raíz de las ventajas que ofrece el modelado de este fenómeno, diversos investigadores comenzaron a realizar estudios para entender el mecanismo de las reacciones que se producen en el interior de las celdas y, apoyados en ensayos experimentales, fueron publicando sus aportaciones. Dichas aportaciones contribuyeron en el desarrollo de métodos de modelado del comportamiento de las celdas ante el fenómeno de thermal runaway. En este apartado se ha querido realizar un pequeño estado del arte sobre el modelado de thermal runaway en base a los modelos publicados en la literatura.

De entre las diferentes causas que pueden provocar la aparición de un thermal runaway, este documento se centra en el modelo de ensayos de sobrecalentamiento. En este tipo de ensayos, la celda de iones de litio es calentada en un horno o calorímetro que permite elevar la temperatura de la celda y desatar las reacciones exotérmicas que acaban provocando la aparición de un thermal runaway. En este trabajo se van a analizar aquellos ensayos de sobrecalentamiento donde el horno o calorímetro se calienta con una rampa de calentamiento dada y la celda ve aumentada su temperatura por transferencia de calor por convección y radiación con el ambiente, hasta que empiezan a producirse las reacciones exotérmicas entre los componentes internos que incrementan la temperatura a mayor velocidad hasta que se produce el thermal runaway y la temperatura de la celda aumenta de manera muy brusca en poco tiempo.

Diversos autores propusieron las reacciones principales que tienen lugar en dicho proceso a partir de ensayos de sobrecalentamiento. Estas reacciones se centran en la descomposición que sufren los componentes internos de la celda (SEI, ánodo, cátodo y electrolito) y fueron introducidas por Dahn, Hatchard y Kim [4]–[6]. También existen artículos que proponen modelos más complejos que tienen en consideración un mayor número de reacciones químicas [18], u otros que modelan más eventos como el venting, la evaporación del electrolito, la fusión del separador o el cortocircuito interno [10], [19], [20]. Sin embargo, cuantos más efectos se quieren modelar, mayor es la complejidad del modelo y el coste computacional a pagar. Por lo tanto, en este estudio no se van a considerar este tipo de eventos, ya que se pueden obtener resultados aceptables de una manera más sencilla. Además, solo se va a analizar la evolución de la temperatura de la celda durante el ensayo.

A continuación, se presenta la estructura tradicional que siguen la mayor parte de los modelos publicados en la literatura, que simulan la evolución de la temperatura de la celda cuando es calentada externamente hasta que tiene lugar el thermal runaway.

A) Balance de energía

La ley de la conservación de la energía establece que la cantidad total de energía en cualquier sistema físico aislado permanece invariable con el tiempo, aunque dicha energía pueda transformarse en otro tipo de energía. De esta manera, puede calcularse la temperatura de la celda se puede calcular por medio de la ecuación (1) basada en la ecuación del balance de energía.

$$m_{cell}C_p \frac{dT_{cell}}{dt} = \dot{Q}_{cell} + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad} \quad (1)$$

donde la m_{cell} (g) es la masa de la celda, C_p ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) es el calor específico de la celda, T_{cell} (K) es la temperatura de la celda, \dot{Q}_{cell} (W) es el flujo de calor debido a las reacciones químicas internas de la celda, mientras que \dot{Q}_{conv} y \dot{Q}_{rad} (W) son el flujo de calor intercambiado por convección y radiación.

B) Flujos de calor

Los flujos de calor intercambiados por convección (2) y radiación (3) entre la celda y el ambiente se expresan de la siguiente manera.

$$\dot{Q}_{conv} = -Ah_{conv}(T_{cell} - T_{amb}) \quad (2)$$

$$\dot{Q}_{rad} = -A\varepsilon\sigma(T_{cell}^4 - T_{amb}^4) \quad (3)$$

donde A (m^2) es el área exterior de la celda, h_{conv} ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) es el coeficiente de transferencia de calor por convección, ε es la emisividad superficial, σ es la constante de Stefan Boltzmann ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$) y T_{amb} (K) es la temperatura ambiente.

El flujo de calor generado por las reacciones internas es la suma de las contribuciones del flujo de calor generado por cada reacción (SEI, ánodo, cátodo y electrolito) y se expresa mediante la ecuación (4).

$$\dot{Q}_{cell} = \dot{Q}_{SEI} + \dot{Q}_a + \dot{Q}_c + \dot{Q}_{elec} \quad (4)$$

El flujo de calor generado por cada reacción que tiene lugar en el interior de la celda se calcula por medio de las ecuaciones (5)-(8).

$$\dot{Q}_{SEI} = -m_a h_{SEI} \frac{dx_{SEI}}{dt} \quad (5)$$

$$\dot{Q}_a = -m_a h_a \frac{dx_a}{dt} \quad (6)$$

$$\dot{Q}_c = m_c h_c \frac{dx_c}{dt} \quad (7)$$

$$\dot{Q}_{elec} = -m_{elec} h_{elec} \frac{dx_{elec}}{dt} \quad (8)$$

donde m_a , m_c y m_{elec} (g) son la masa del ánodo, del cátodo y del electrolito respectivamente, y h_{SEI} , h_a , h_c y h_{elec} ($J \cdot g^{-1}$) son la entalpía específica de cada reacción.

C) Reacciones de descomposición

Para describir las reacciones de descomposición que se producen internamente entre los componentes principales de la celda (SEI, ánodo, cátodo y electrolito) se utilizan ecuaciones de Arrhenius. Estas ecuaciones fueron descubiertas por Dahn, Hatchard y Kim [4]–[6] por medio de ensayos de sobrecalentamiento con calorímetros. Fueron capaces de distinguir picos de calor que genera la celda a medida que su temperatura aumenta y hallaron qué componentes eran los que estaban reaccionando y liberando esa energía. Sus ecuaciones se consideran válidas para modelar el comportamiento térmico de los diferentes componentes que tienen las celdas y numerosos artículos posteriores las incluyen en los modelos que proponen. Dichas ecuaciones se describen a continuación:

1) Reacción de descomposición de la capa SEI

La SEI es una capa pasiva creada durante la primera carga de la celda y que se interpone entre el ánodo y el electrolito con el objetivo de evitar que reaccionen entre sí, comenzando una reacción exotérmica que pueda acabar desatando otras reacciones hasta producir un thermal runaway. Sin embargo, cuando la temperatura de la celda alcanza los 90°C hasta los 120°C, se puede producir la reacción exotérmica de descomposición de la capa SEI, que hace que se degrade y pueda permitir el contacto entre el ánodo y el electrolito [21]. En otro tipo de celdas la descomposición de la SEI se puede llegar a producir a los 60-80°C [13].

A partir de los resultados obtenidos mediante experimentos con ARC, Richard y Dahn [4] formularon un modelo matemático basado en las velocidades de descomposición del ánodo y la capa SEI midiendo el autocalentamiento que sufría la celda. A continuación, se recogen las expresiones que propusieron para modelar dichas reacciones de la descomposición de la capa SEI (9) y del ánodo (10) y (11), y que han sido utilizadas por muchos autores durante los años posteriores.

$$\frac{dx_{SEI}}{dt} = -A_{SEI}x_{SEI}\exp\left(\frac{-E_{SEI}}{k_bT_{cell}}\right) \quad (9)$$

donde la x_{SEI} es la fracción de litio en la (SEI), A_{SEI} (1/s) es el factor de frecuencia de la reacción de descomposición de la SEI y E_{SEI} (J) su energía de activación. Además, k_b representa la constante de Boltzmann ($k_b=1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

2) Reacción de descomposición del ánodo

A temperaturas superiores a los 120°C, la capa SEI se ha degradado y ya no evita el contacto entre el ánodo y el electrolito. De esta manera, se puede producir una reacción exotérmica entre el litio intercalado en la estructura del electrodo negativo y el electrolito [21].

Como ya se ha comentado, esta reacción fue descrita matemáticamente por Richard y Dahn [4] por medio de dos ecuaciones que representan la variación del litio contenido en el ánodo (10) y del espesor de la capa SEI (11).

$$\frac{dx_a}{dt} = -A_ax_a\exp\left(\frac{-z}{z_0}\right)\exp\left(\frac{-E_a}{k_bT_{cell}}\right) \quad (10)$$

$$\frac{dz}{dt} = A_ax_a\exp\left(\frac{-z}{z_0}\right)\exp\left(\frac{-E_a}{k_bT_{cell}}\right) \quad (11)$$

donde x_a es la fracción de litio intercalado en el ánodo, A_a (1/s) es el factor de frecuencia de la reacción de descomposición del ánodo y E_a (J) su energía de activación, z es una medida adimensional del espesor de la capa SEI y z_0 es el espesor inicial de dicha capa.

3) Reacción de descomposición del cátodo

A altas temperatura, el material activo del cátodo (un óxido por lo general) puede descomponerse exotérmicamente y liberar oxígeno. Este oxígeno liberado puede reaccionar con el electrolito. O quizás, el material del cátodo puede reaccionar directamente con el electrolito. De cualquier manera, se trata de una reacción química altamente exotérmica [21].

Hatchard et al. [5] propusieron la expresión matemática para formular la reacción de descomposición del cátodo, que se presenta a continuación (12).

$$\frac{dx_c}{dt} = A_c x_c (1 - x_c) \exp\left(\frac{-E_c}{k_b T_{cell}}\right) \quad (12)$$

donde la x_c es el grado de conversión de la reacción del cátodo, A_c (1/s) es el factor de frecuencia de la reacción de descomposición del cátodo y E_c (J) su energía de activación.

4) Reacción de descomposición del electrolito

A temperatura superiores a 200°C el electrolito puede descomponerse exotérmicamente. Kim et al. [6] propusieron una expresión para definir esta reacción (13) que tiene una forma similar a la reacción de descomposición de la capa SEI (9).

$$\frac{dx_{elec}}{dt} = -A_{elec} x_{elec} \exp\left(\frac{-E_{elec}}{k_b T_{cell}}\right) \quad (13)$$

donde la x_{elec} es la medida adimensional de la concentración del electrolito, A_{elec} (1/s) es el factor de frecuencia de la reacción de descomposición del electrolito y E_{elec} (J) su energía de activación.

Estas 13 ecuaciones representan la estructura típica que tienen la mayor parte de los modelos publicados. Como puede comprobarse, se necesitan 5 ecuaciones diferenciales (9)-(13) para modelar las reacciones químicas indicadas. Cada una de ellas necesita de 5 condiciones iniciales y de sus correspondientes factores de frecuencia y energías de activación. Además, para conocer los flujos de calor que generan dichas reacciones, también es necesario conocer las masas de cada componente y las entalpías específicas de cada reacción. Ya se ha comentado que para obtener dichos parámetros sería necesario realizar diversos ensayos en calorímetros específicos para poder analizar el comportamiento térmico de los componentes tanto por separado como combinados. Esto supondría un esfuerzo considerable en términos económicos, por lo que la mayoría de autores tiende a considerar los mismos parámetros y a ajustar algunos para que los resultados del modelo sean similares a los de sus experimentos.

5. Método de modelado propuesto

El método de modelado del comportamiento térmico de las celdas de iones de litio ante un thermal runaway que se propone en este documento, pretende simplificar el presentado en la mayor parte de la literatura, agrupando las diferentes reacciones de descomposición de los componentes internos de la celda en una única reacción global. Además, se presenta el método para estimar los parámetros que son necesarios para definir dicha reacción y que son específicos para la celda objeto de estudio. Con esta idea se pretende por un lado facilitar el modelado, y por otro, reducir el número de ensayos que son necesarios para obtener los parámetros

correspondientes de la celda cuyo comportamiento se quiere modelar, sin tener que suponer ningún parámetro, ni realizar ningún tipo de ajuste.

Como se ha comentado, se está centrando la investigación en el modelado de ensayos por sobrecalentamiento, con lo que la celda es calentada externamente hasta que se produce el thermal runaway.

5.1. Modelado

Para el modelado que se propone se van a seguir manteniendo las ecuaciones (1)-(3), ya que no se ven afectadas por la simplificación que se añade en este trabajo. En cambio, el flujo de calor generado por la celda (\dot{Q}_{cell}) sí varía, ya que, en este caso, solo se va a considerar una reacción global para toda la celda, a diferencia de las diferentes reacciones de los componentes internos que se han comentado anteriormente. Esta simplificación surge del hecho de que cuantas más reacciones se tienen, más parámetros se necesitan para poder realizar el modelado. Además, se añade el inconveniente de que para conocer dichos parámetros se tiene que realizar numerosos ensayos de los componentes por separado, lo que incrementa el coste de cara a realizar un modelado preciso. Por ello, los autores que proponen modelos, de cara a evitar tener que realizar ensayos, suelen suponer que los parámetros sean los mismos que los que ya hay publicados en ciertos artículos. Sin embargo, esta práctica es adecuada si se quiere modelar el comportamiento de la misma celda de la que se estimaron dichos parámetros, porque si lo que se quiere es modelar el comportamiento de una celda con propiedades distintas con los parámetros obtenidos para otra celda, se puede estar cometiendo una imprecisión. Por ello, es que en muchos artículos se suele ajustar ciertos parámetros de cara a modelar precisamente el comportamiento de la celda.

En este estudio se ha considerado que las reacciones que ocurren con anterioridad al fenómeno de thermal runaway son importantes de cara a determinar si la celda está sufriendo algún tipo de abuso y sus componentes internos se estén deteriorando, pero de cara a determinar la temperatura de la celda no tienen tanta importancia, porque la energía que liberan es muy baja en comparación con la energía que se libera en el momento en que tiene lugar el thermal runaway. Por ello, para simplificar el modelado, se ha considerado una única reacción para toda la celda que se corresponde con el evento de thermal runaway. De esta manera, la ecuación que expresa el flujo de calor generado por la celda sería la siguiente:

$$\dot{Q}_{cell} = -m_{cell} h_{cell} \frac{dx_{cell}}{dt} \quad (14)$$

donde m_{cell} (g) es la masa de la celda y h_{cell} (J/g) es la energía específica de la reacción global de la celda y dx_{cell}/dt (1/s) es la variación del grado de conversión del reactivo en la reacción global de la celda, que se define como:

$$\frac{dx_{cell}}{dt} = -A_{cell} x_{cell} \exp\left(\frac{-E_{cell}}{k_b T_{cell}}\right) \quad (15)$$

donde A_{cell} (1/s) es el factor de frecuencia de la reacción de la celda y E_{cell} (J) su energía de activación. x_{cell} es el grado de conversión de la reacción global de la celda. Este valor solo puede estar en el intervalo de 1 a 0, comenzando inicialmente en 1, que simboliza que ningún reactivo se ha consumido).

En resumen, para el modelo que se propone únicamente habría que considerar cinco ecuaciones en total (1), (2), (3), (14), (15) para poder realizar el modelado. Esto supone una simplificación con respecto a las trece ecuaciones (1)-(13) que son necesarias según lo visto en el

apartado de estado del arte del modelado de thermal runaway. En la Tabla 1 se muestra un análisis comparativo entre ambas metodologías de modelado de este fenómeno.

Tabla 1: Análisis comparativo entre el modelado tradicional y el propuesto

	Modelado tradicional	Modelado propio
Ecuaciones no diferenciales	7	3
Ecuaciones diferenciales	6	2
Condiciones iniciales de las ecuaciones diferenciales (c.i.)	6	2
Parámetros comunes ($m_{cell}, C_p, A, h_{conv}, \varepsilon, \sigma, T_{amb}, k_b$)	7	7
Parámetros diferentes (m_i, h_i, A_i, E_i)	16	3
Resumen	13 Ecuaciones 29 Parámetros + c.i.	5 Ecuaciones 12 Parámetros + c.i.

Como puede observarse en la tabla, la simplificación realizada de agrupar las diferentes reacciones de la celda en una única permite reducir el número de ecuaciones de 13 a 5, y el número de parámetros de 29 a 12. Esto supone una reducción considerable que permite facilitar el proceso de modelado y del número de parámetros que son necesarios. Además, como ya se ha comentado, para calcular los parámetros es necesario realizar ensayos si se quiere conocer el mecanismo de las reacciones que intervienen, por lo que cuantos menos parámetros se tengan, menor será el número de ensayos a realizar.

En el siguiente apartado se presentará el método para determinar los parámetros necesarios para definir la reacción global de la celda.

5.2. Parámetros cinéticos de la reacción

En esta sección se describe el proceso para calcular los parámetros que caracterizan la reacción química global de la celda (h_{cell}, A_{cell} y E_a). El método que se presenta es muy ampliamente conocido en la cinética química para definir los parámetros de la ecuación de Arrhenius de una reacción. Además, este método se ha comprobado que tiene validez como para describir el comportamiento ante un thermal runaway de las baterías de iones de litio en ensayos de sobrecalentamiento con calorímetros en condiciones adiabáticas [22], [23].

1) Experimentación previa

Como punto de partida para poder proceder a estimar los parámetros de la reacción de la reacción de la celda es necesario llevar a cabo un ensayo de sobrecalentamiento sobre la celda. A partir de los resultados que arroje dicho experimento, se podrá obtener los parámetros correspondientes de cara a modelar el ensayo experimental. Por lo tanto, es necesario realizar un ensayo de sobrecalentamiento donde la celda sea expuesta a una rampa de calentamiento constante hasta que se produzca el thermal runaway. De la información que es necesaria disponer para poder estimar los parámetros, únicamente es obligatorio medir la evolución de la temperatura de la celda durante el tiempo que dure el ensayo. A partir de los valores de temperatura en función del tiempo se debe crear una gráfica que represente la velocidad de

variación de la temperatura (dT_{cell}/dt) en función del tiempo (t). Un ejemplo de este tipo de gráficas se puede ver en la Figura 4. A partir de dicha gráfica se podrá conocer los parámetros correspondientes con la energía de la reacción (h_{cell}), el factor de frecuencia (A_{cell}) y la energía de activación (E_{cell}).

2) Energía de la reacción

Para calcular la energía de la reacción se va a suponer que la celda es calentada adiabáticamente, suponiéndose despreciables las pérdidas de calor con el ambiente y considerándose que el incremento de la temperatura de la celda se debe únicamente a la energía liberada por la reacción global de la celda [22]. De esta manera, la energía específica de la reacción se obtiene con la siguiente expresión:

$$h_{cell} = C_p \cdot \Delta T_{ad} \quad (16)$$

donde C_p ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) es el calor específico de la celda y ΔT_{ad} (K) es el incremento de la temperatura en condiciones adiabáticas. Dicho incremento se obtiene de la diferencia entre la temperatura máxima, T_{max} , y la temperatura a la que empieza a manifestarse el comportamiento exotérmico de la reacción de la celda, T_0 .

$$\Delta T_{ad} = T_{max} - T_0 \quad (17)$$

Tanto T_0 como T_{max} se pueden conocer a partir de la gráfica de la velocidad de variación de la temperatura de la celda (dT_{cell}/dt) en función del tiempo (t). Atendiendo al ejemplo de este tipo de gráficas que se muestra en la Figura 4, T_0 se obtendría a partir del punto en que comienza el comportamiento exotérmico de las reacciones que tienen lugar en la celda y que se observa claramente con el incremento de dT_{cell}/dt . Mientras que T_{max} se correspondería con el punto más a la derecha en la gráfica (máxima temperatura).

3) Factor de frecuencia y energía de activación

El factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción son estimados a partir de la velocidad de variación de la temperatura de la celda o tasa de autocalentamiento (dT_{cell}/dt), usando la ecuación simplificada propuesta por Jhu et al. [22]. Esta ecuación está basada en la ley de Arrhenius y se expresa de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cell} \approx \ln(\Delta T_{ad} \cdot A_{cell}) - \frac{E_{cell}}{k_b \cdot T} \quad (18)$$

Se puede observar que esta expresión se corresponde con la ecuación de una recta ($y = m \cdot x + n$) donde x sería la inversa de la temperatura ($1/T$) e y vendría a ser el logaritmo natural de la velocidad de variación de la temperatura de la celda ($\ln(dT/dt)_{cell}$). Si se representan en una gráfica, que tenga en el eje de abscisas $1/T$ y en el eje de ordenadas $\ln(dT/dt)_{cell}$, los puntos de la gráfica dT_{cell}/dt en función de t a partir de T_0 y que describen el aumento de la velocidad a la que se incrementa la temperatura de la celda una vez se empiezan a producir las reacciones exotérmicas, se puede observar que dichos puntos tienen una relación lineal. Por medio de obtener la recta de ajuste de dichos puntos (como se hace en la Figura 5), se puede determinar el valor de A_{cell} a partir de su ordenada en el origen, y el del E_{cell} a partir de la pendiente de dicha recta de ajuste, según los visto en la ecuación (18).

6. Resultados

En este apartado se va a comprobar la validez del método de modelado propuesto para simular el comportamiento térmico de las celdas de iones de litio ante la aparición de un thermal runaway. Además, se va a demostrar si el método es válido para modelar cualquier tipo de celda con independencia de la química, forma, capacidad o fabricante.

Como no se han podido realizar ensayos de abuso propios, para poder comprobar si el modelo es capaz de recrear el comportamiento de las celdas ante un thermal runaway, se van a utilizar los resultados publicados en diversos artículos de la literatura y obtenidos para ensayos de sobrecalentamiento como los que se quieren modelar. Por lo tanto, otra ventaja de este método de modelado es que no es necesario llevar a cabo un ensayo propio, sino que puede modelarse cualquier ensayo publicado.

Se han escogido tres artículos con experimentos del estilo cuyos resultados se van a comparar con los que obtiene el modelo propuesto. Se trata de tres ensayos de sobrecalentamiento donde se aplican rampas de calentamiento constante a las celdas hasta que se produce el thermal runaway. Las celdas ensayadas son cilíndricas del tipo 18650. En todos los ensayos la temperatura inicial de la celda es de 25°C y se conoce la rampa de calentamiento que se aplica. Sin embargo, no se tiene información de la temperatura inicial del horno ni de la máxima que alcanza en el ensayo. Para el caso de la máxima temperatura del horno se va a suponer que cuando la rampa llega a los 230°C se mantiene constante a dicho valor hasta el final del ensayo. En cambio, el valor de la temperatura inicial del horno se utilizará para ajustar el calentamiento previo de la celda y que la temperatura de la celda en el modelo sea similar a la del experimento real instantes previos al thermal runaway para comprobar la validez del método de modelado propuesto. Por ello, la temperatura ambiente (que se corresponde con la del horno o del calorímetro utilizado para calentar la celda) se define con la siguiente expresión:

$$\begin{cases} T_{amb} = T_{amb,0} + HR \cdot t & \text{if } T_{amb} < 503.15 \text{ K} \\ T_{amb} = 503.15 \text{ K} & \text{if } T_{amb} \geq 503.15 \text{ K} \end{cases} \quad (19)$$

siendo $T_{amb,0}$ (K) la temperatura inicial del horno, HR (°C/min) el valor de la rampa de calentamiento constante aplicada a la celda y t (s) el tiempo del ensayo.

Se recuerda que en este método de modelado no se pretende comparar la evolución de la temperatura de la celda durante el calentamiento previo al thermal runaway ni durante el enfriamiento posterior, sino modelar la evolución de la temperatura de la celda cuando tiene lugar el fenómeno de thermal runaway. Es por ello por lo que el parámetro $T_{amb,0}$ se va a ajustar en cada ensayo para que la temperatura del experimento real y la del modelo sean similares en el momento en que se vaya a producir el thermal runaway. De esta manera se podrá hacer una comparación justa entre los resultados experimentales y los obtenidos con el modelo, ya que como se ha comentado, el método de modelado propuesto desprecia el calor liberado por las reacciones previas al thermal runaway, así como otros efectos como el venting que pueden hacer que los resultados obtenidos con el modelo no sean precisos a la hora de simular el experimento.

El modelo implementado en Simulink es el mismo para todos los ensayos que se van a validar a continuación. Además, para poder modelar la transferencia de calor por convección y radiación se van a suponer unos valores de $h_{conv} = 7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ y $\varepsilon = 0.8$ para todos los tests, ya que son valores típicos utilizados en la literatura. En cambio, cada celda tiene sus propios parámetros en función de los obtenidos siguiendo el proceso de estimación presentado.

Dentro del apartado de cada experimento se detallan todos los parámetros utilizados para el modelado del correspondiente experimento.

A continuación, se da paso a los diferentes experimentos reales publicados en artículos científicos y que van a servir para comprobar la validez del método de modelado presentado en este trabajo.

6.1. Experimento 1

Para el primer experimento se ha escogido el artículo publicado por Golubkov et al. [14]. Se trata de un artículo muy recurrido en la literatura de thermal runaway en baterías de iones de litio. En él se presentan los resultados obtenidos para diferentes experimentos de sobrecalentamiento en celdas cilíndricas 18650 de tres químicas distintas: LCO/NMC, NMC y LFP. Para cada ensayo correspondiente la celda es cargada al 100% de su estado de carga y se introduce en un reactor diseñado por los autores para llevar a cabo dichos experimentos. El reactor eleva la temperatura con una rampa constante y se mide tanto la evolución de la temperatura, como de la presión interna del reactor. A partir de dicha presión se puede estimar la cantidad de gases liberados por la celda durante el ensayo.

Se realizan diferentes ensayos sobre cada tipo de celda con una rampa de calentamiento de 2°C/min. Además, para la celda LFP se llevan a cabo dos ensayos extra con rampas de calentamiento de 1.5°C/min y 3.5°C/min. Al realizar idénticos ensayos sobre el mismo tipo de celda se puede observar la variabilidad que se produce en este tipo de experimentos de thermal runaway, ya que el momento en que se produce el fenómeno y la temperatura máxima que se alcanza puede variar. En la Figura 2 se presentan los resultados experimentales de la evolución de la temperatura medida durante los ensayos.

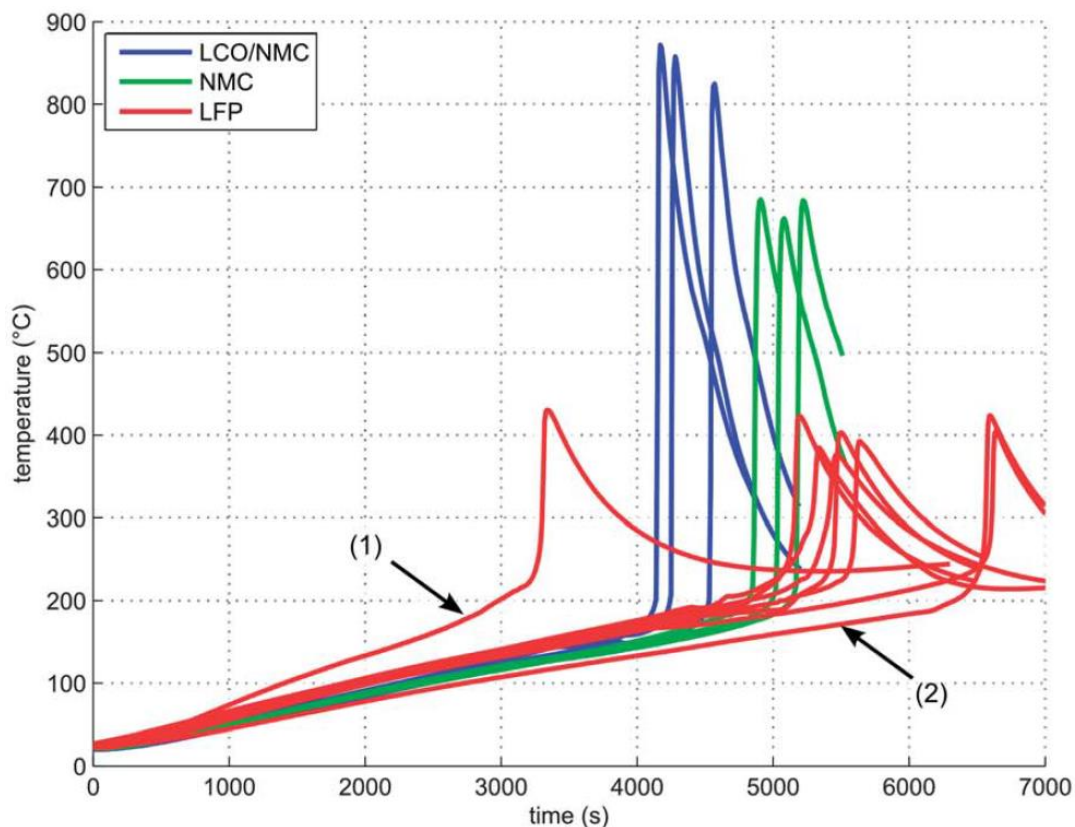


Figura 2: Evolución de la temperatura en función del tiempo para cada ensayo realizado.
(1) Ensayo con HR = 3.5°C/min. (2) Ensayo con HR = 1.5°C/min. Fuente: [14]

Para poder modelar el comportamiento de las celdas se va a escoger una curva característica de cada química. En la Figura 3 se muestran los datos obtenidos de la Figura 2 de las celdas que se van a modelar.

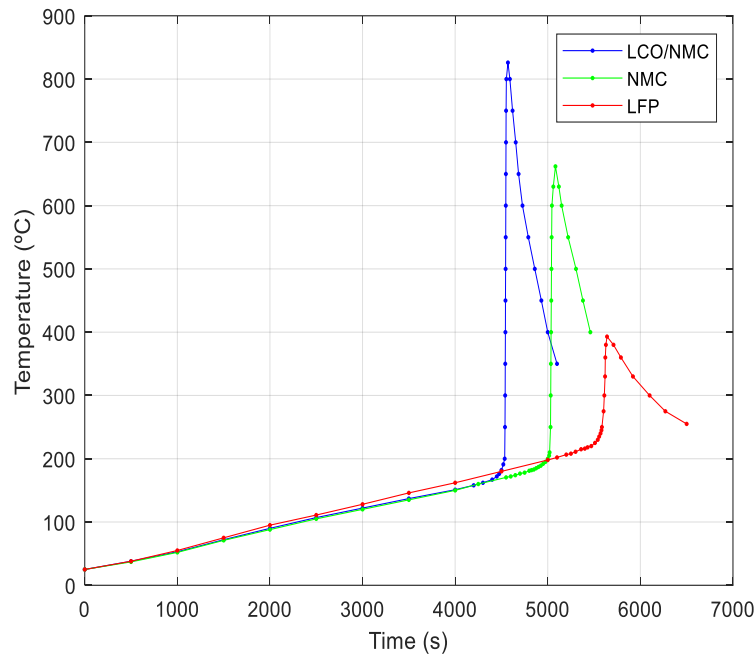


Figura 3: Datos de partida de las celdas cuyo comportamiento se va a modelar.
Fuente: Elaboración propia en base a los resultados publicados en [14]

Como se ha descrito en el proceso de estimación de los parámetros, a partir de los datos de temperatura en función del tiempo, se representa la gráfica de la velocidad de variación de la temperatura de la celda en función de la temperatura, que se muestra en la Figura 4.

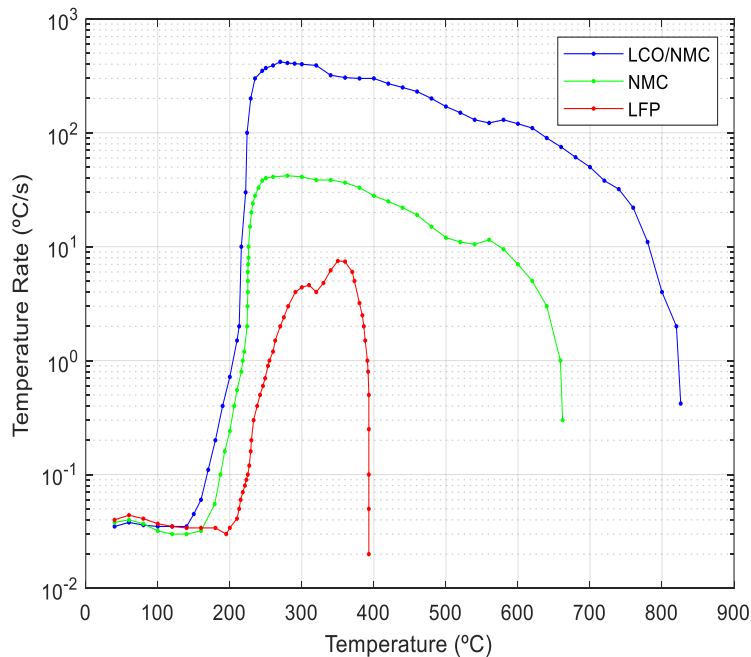


Figura 4: Velocidad de variación de la temperatura en función de la temperatura de la celda.
Fuente: Elaboración propia en base a los resultados publicados en [14]

En la Figura 4 se observa la temperatura de inicio de la reacción exotérmica (T_0), que se caracteriza por ser el punto a partir del cual se incrementa considerablemente la velocidad de variación de la temperatura de la celda. También se puede apreciar fácilmente la temperatura máxima que alcanza la celda (T_{max}), que se corresponde con el final de las curvas representadas en la Figura 4.

A partir de la gráfica de la Figura 4 se crea una gráfica que represente el logaritmo natural de la velocidad de variación de la temperatura de la celda en función de la inversa de la temperatura. Los puntos que se deben incluir son los correspondientes al intervalo de la gráfica de la Figura 4 cuando comienza el comportamiento exotérmico de la celda a partir de la temperatura de inicio de la reacción exotérmica. En la Figura 5 se muestran dichos puntos junto con la recta de ajuste correspondiente.

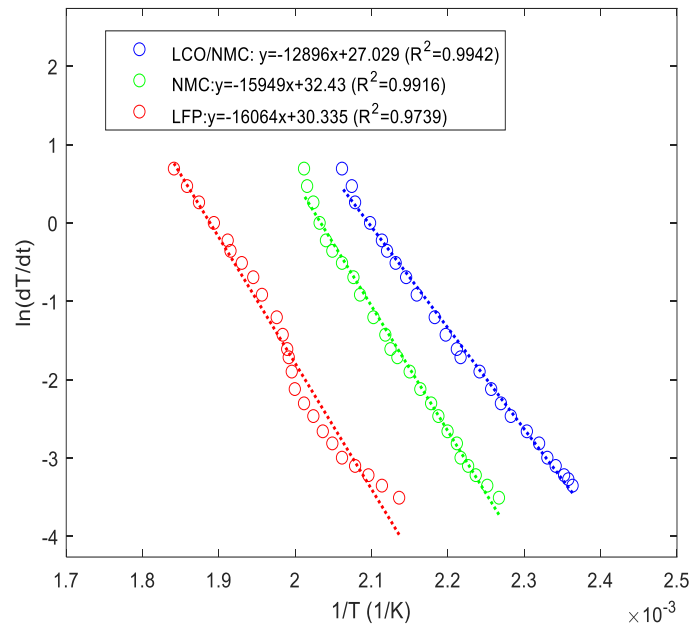


Figura 5: Gráfica que representa $\ln(dT_{cell}/dt)$ en función de $1/T_{cell}$ para cada celda, junto con sus rectas de ajuste. Fuente: Elaboración propia

A partir de la ordenada en el origen y la pendiente de las rectas de ajuste se puede determinar el factor de frecuencia y la energía de activación de la reacción de cada celda respectivamente.

Llegados a este punto ya se habrían determinado los parámetros de la reacción de cada celda, y en la Tabla 2 se muestran dichos parámetros junto con el resto que son necesarios para el modelado de este primer experimento. Los valores de las masas de las celdas se publican en el propio artículo, mientras que los valores del C_p se han obtenido de la referencia [23], en el caso de la celda NMC y la celda LFP. En cambio, dado que no se conocía el valor para la celda LCO/NMC, se ha aproximado igual a 1. El resto de parámetros se han obtenido en base a las curvas de la Figura 3, según el proceso descrito.

Tabla 2: Parámetros utilizados para el modelado del experimento 1

Exp.	Química	HR (°C/min)	SOC (%)	m_{cell} (g)	C_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)	T_{amb0} (°C)	T_0 (°C)	T_{max} (°C)	h_{cell} (J/g)	A_{cell} (1/s)	E_a (J)
1	LCO/NMC	2	100	44.3	1	24	150	826	642.20	$8.102 \cdot 10^8$	$1.780 \cdot 10^{-19}$
	NMC	2	100	43.1	0.95	25	168	662	469.30	$2.457 \cdot 10^{11}$	$2.201 \cdot 10^{-19}$
	LFP	2	100	39	1.19	39	195	393	235.62	$7.545 \cdot 10^{10}$	$2.217 \cdot 10^{-19}$

En la Figura 6 se presentan los resultados obtenidos por el modelo para este primer experimento en comparación con los del experimento real.

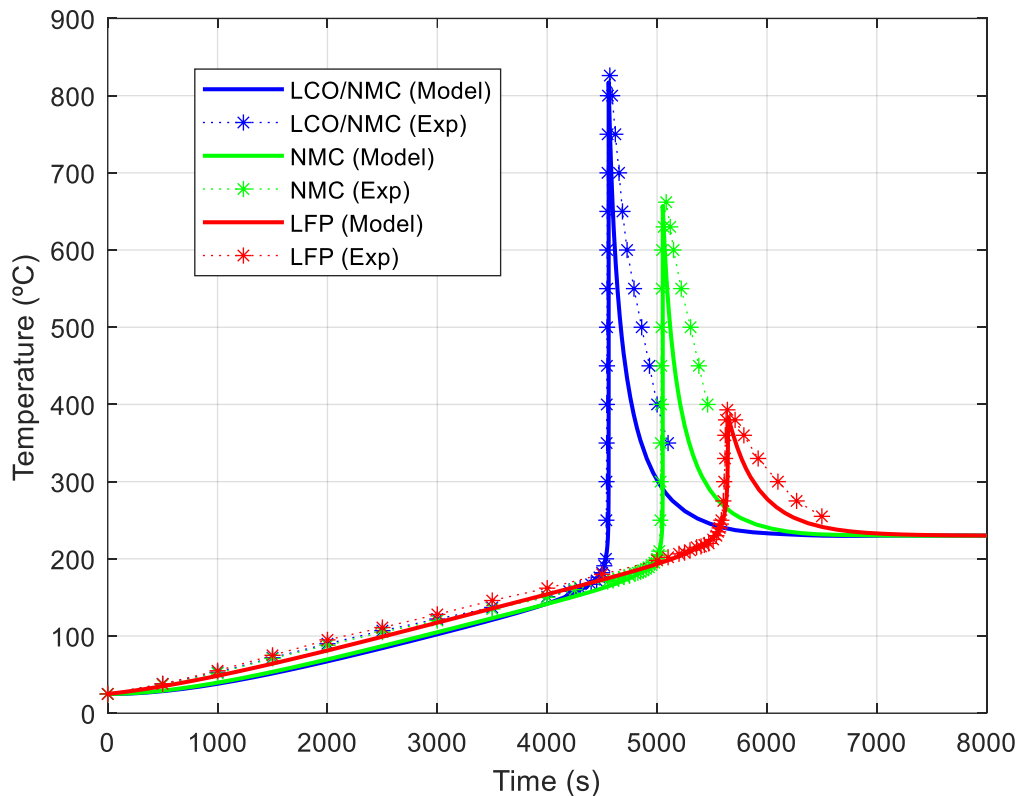


Figura 6: Comparativa entre los resultados obtenidos por el modelo y los del experimento 1

Como puede comprobarse, los resultados proporcionados por el modelo son muy similares a los del experimento real para las tres celdas distintas. Se observa que, con las temperaturas iniciales del horno ajustadas, se consigue que la temperatura de la celda en el modelo sea similar a la del experimento real instantes previos al thermal runaway, y una vez que se inicia el fenómeno, el modelo describe precisamente el comportamiento de la celda. Este era el objetivo del método de modelado propuesto, por lo que para este experimento se puede comprobar su validez a la hora de simular el comportamiento térmico de las celdas con independencia del tipo de química. Por lo tanto, se observa que la simplificación realizada al agrupar todas las reacciones, que tienen en cuenta la mayoría de los modelos de la literatura, en una única reacción que defina el comportamiento térmico de la celda ante el thermal runaway no implica una imprecisión considerable, ya que proporciona una información precisa del momento en que tiene lugar el fenómeno.

Si atendemos a la zona de calentamiento previa al thermal runaway, se observa en la Figura 6 que desde el comienzo del ensayo la temperatura del experimento real es superior a la obtenida con el modelo. Esto, por lo tanto, no tiene nada que ver con el despreciar las reacciones previas al thermal runaway, ya que la primera reacción de descomposición que tiene lugar es la de la capa SEI, y ésta se degrada a partir de una temperatura de 90°C, por lo que la diferencia en temperaturas viene de antes. Como se ha comentado, este método de modelado no se centra en estudiar el calentamiento previo al thermal runaway, ni su enfriamiento posterior, pero se puede destacar que la diferencia obtenida para este experimento entre los resultados reales y los del modelo, puedan estar más relacionadas con las características de la transferencia de calor por convección y radiación, ya que se han supuesto unos valores de h_{conv} y ε constantes en

base a los utilizados en otros modelos de la literatura. Por lo tanto, estas diferencias no se deben al método de modelado planteado, sino a otros factores.

En la Figura 7 se muestra una gráfica que compara la velocidad de variación de la temperatura de la celda con respecto del tiempo (dT_{cell}/dt) en función de la propia temperatura de la celda entre los datos del experimento real y los obtenidos en el modelado.

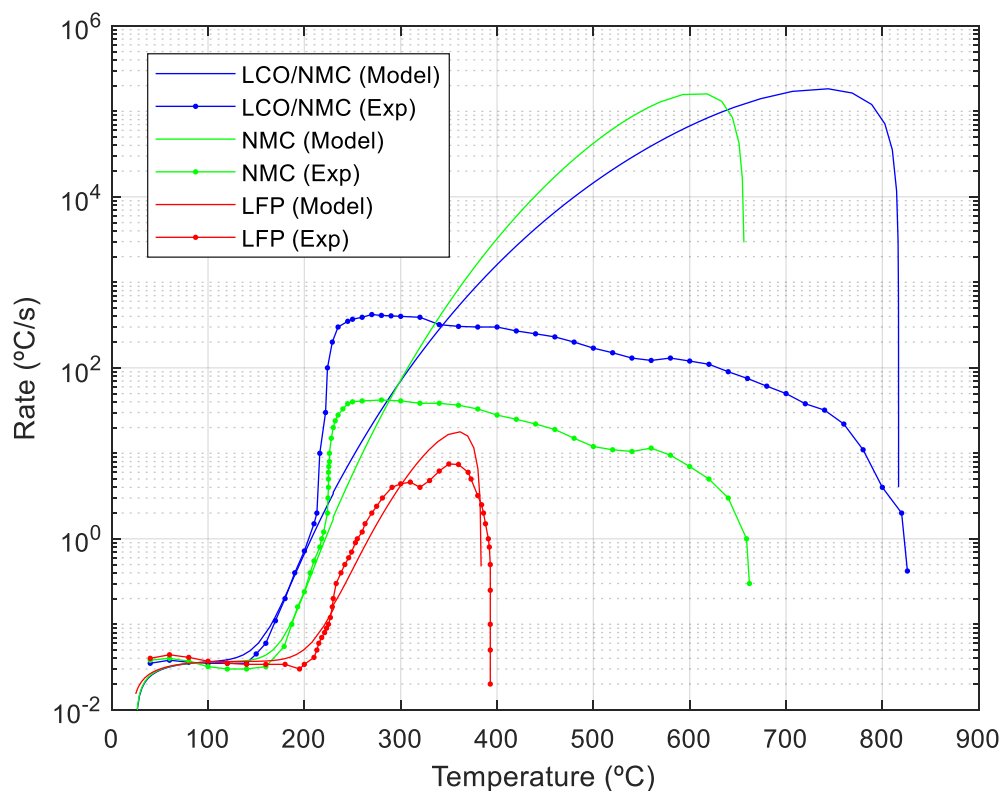


Figura 7: Comparativa entre la velocidad de variación de la temperatura en función de la temperatura de la celda en el experimento real y en el modelo

En esta gráfica puede comprobarse que el método comentado para estimar los parámetros de la reacción de la celda consigue definir con buena precisión la pendiente de inicio del comportamiento exotérmico de la celda, ya que se corresponde con los puntos ajustados con rectas de ajuste en la Figura 5, y que estiman la energía de activación y el factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius que define la reacción. Por lo tanto, las ecuaciones utilizadas para modelar la reacción tienen muy buena precisión a la hora de modelar esta primera etapa de calentamiento exotérmico. El perfil de la celda LFP obtenido con el modelo es bastante similar al del experimento real. Sin embargo, se observa una mayor diferencia en el resto de las curvas para la celda LCO/NMC y la NMC. Por un lado, se puede ver que a unos 230°C la curva del experimento real sube de manera brusca en ambas celdas, lo que puede deberse a la energía liberada al producirse el cortocircuito interno en la celda. En este modelado no se ha tenido en cuenta dicho fenómeno. En cambio, la forma que tiene este tipo de ecuaciones de Arrhenius en las que se ha basado el modelado de la reacción, hace que la curva del modelo supere de manera considerable a la curva del experimento real. Ya que como puede observarse, la velocidad de variación de la temperatura de la celda se mantiene constante, con tendencia a disminuir, una vez que se alcanza el valor pico. Sin embargo, no ocurre lo mismo con la obtenida con el modelo, que aumenta constantemente hasta casi alcanzar la temperatura máxima. Esta diferencia que se hace notable en esta gráfica, no se aprecia apenas en la gráfica de la Figura 6.

Y como se comprobará a continuación, sí puede estar relacionada con el hecho de que el tiempo de la reacción desde la temperatura de inicio hasta la máxima sea más breve para los resultados del modelo en comparación con los reales.

En la Tabla 3 se presenta la comparación cuantitativa entre los resultados obtenidos con el modelo y los publicados en el experimento real:

Tabla 3: Análisis cuantitativo de la precisión del modelo para el experimento 1

Comparativa en el tiempo en que se alcanza la temperatura de inicio (T_0)				
Celda	t_{T_0} (Exp.) (s)	t_{T_0} (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
LCO/NMC	3980	4150	- 170	4.27 %
NMC	4480	4618	- 138	3.08 %
LFP	4920	5035	- 115	2.34 %
Comparativa en el tiempo en que se alcanza la temperatura máxima (T_{max})				
Celda	$t_{T_{max}}$ (Exp.) (s)	$t_{T_{max}}$ (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
LCO/NMC	4570	4559.3	10.7	0.23 %
NMC	5083	5051.7	31.3	0.62 %
LFP	5640	5648.8	- 8.8	0.16 %
Comparativa en el tiempo entre T_0 y T_{max}				
Celda	$t_{T_0-T_{max}}$ (Exp.) (s)	$t_{T_0-T_{max}}$ (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
LCO/NMC	590	409.3	180.7	30.6 %
NMC	603	433.7	169.3	28.1 %
LFP	720	613.8	106.2	14.75 %
Comparativa en la temperatura máxima (T_{max})				
Celda	T_{max} (Exp.) (°C)	T_{max} (Modelo) (°C)	Error (°C)	Error relativo (%)
LCO/NMC	826	816.82	9.18	1.11 %
NMC	662	656.6	5.4	0.82 %
LFP	393	383.6	9.4	2.39 %

A partir de los resultados presentados en la tabla se puede comparar de una manera cuantitativa la precisión del modelo a la hora de estimar el inicio del thermal runaway y la temperatura máxima que llega a alcanzar la celda.

Por un lado, analizando los tiempos, se observa una mayor precisión a la hora de estimar el momento en que se alcanza el pico máximo de temperatura, con un error por debajo de medio minuto aproximadamente. En cambio, se tiene un mayor error a la hora de estimar el momento en que se alcanza la temperatura de inicio del thermal runaway, siendo el modelo más lento en llegar a dicha temperatura. Además, se observa que el tiempo que tarda la reacción en pasar de la temperatura de inicio de la reacción a la temperatura máxima es menor para el modelo que para el experimento real. Esto puede deberse principalmente a lo comentado para la gráfica de la Figura 7, donde se observa que las tasas de crecimiento de la temperatura de la celda del modelo son superiores a las del experimento real, lo que quiere decir, que la temperatura aumenta más rápidamente en el modelo y, por lo tanto, el tiempo que tarda la reacción en pasar de la temperatura de inicio a la máxima es menor. Esto se corrobora al comparar que el error

relativo de las celdas LCO/NMC y NMC es superior al de la celda LFP, la cual tenía una tasa de crecimiento de la temperatura de la celda más parecida a la del experimento real.

Por último, analizando las temperaturas máximas alcanzadas, se observa que el error en temperatura está por debajo de los 10°C, por lo que la precisión es muy buena, ya que ese error puede considerarse despreciable teniendo en cuenta la corta duración de este evento.

Demostrada la capacidad del método de modelado propuesto para simular el comportamiento térmico de las celdas ante un thermal runaway, con independencia de la química que tengan, se va a proceder a analizar si a partir de los resultados para un experimento dado, se podrían cambiar las condiciones de partida del modelo para recrear un experimento distinto para la misma celda. En este caso, se va a analizar si el modelo es capaz de recrear con precisión qué pasaría si se modificara la rampa de calentamiento $HR = 2^\circ\text{C}/\text{min}$. Para ello, se va a aprovechar el mismo artículo publicado por Golubkov et al. [14], ya que se presentan los resultados de dos ensayos extra realizados sobre la celda LFP con rampas de calentamiento de $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ y $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$. Para el modelado, únicamente se va a cambiar esta condición, al igual que el valor de la $T_{amb,0}$ que se utiliza para ajustar el calentamiento previo al thermal runaway. Los parámetros definidos para la celda LFP con una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ se van a mantener constante para valorar si es posible reducir el número de ensayos con esta metodología de modelado. En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos para este estudio.

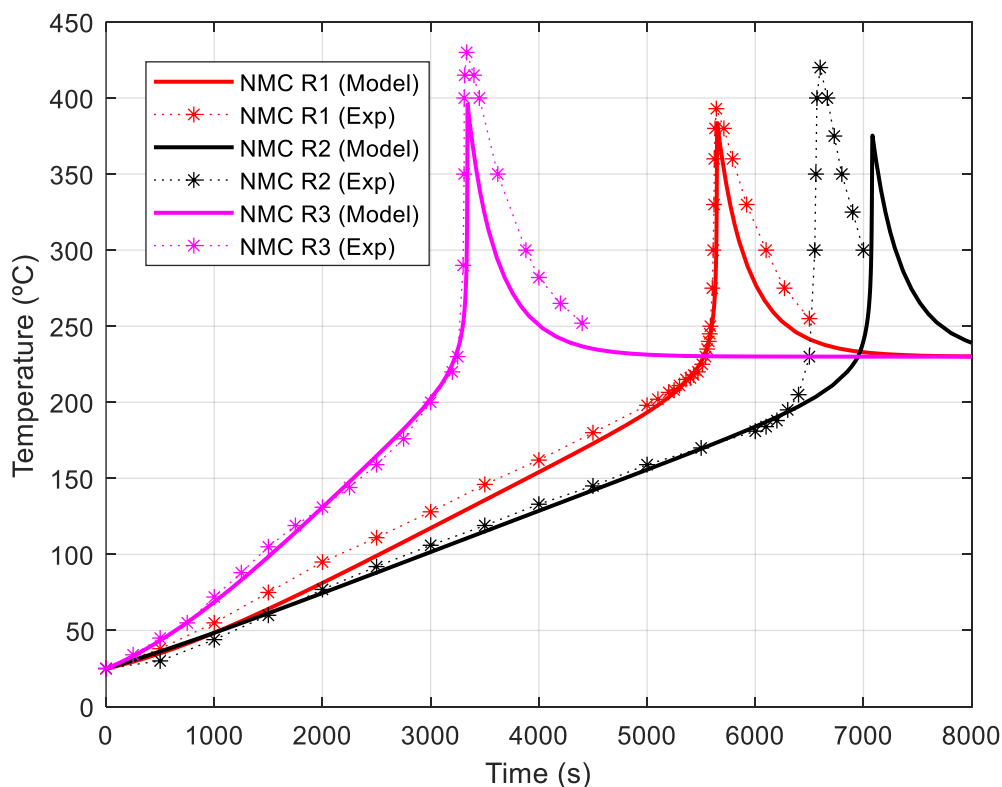


Figura 8: Análisis de los resultados obtenidos con el modelo y los del experimento 1 para distintas rampas de calentamiento. R1 ($HR = 2^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_{amb,0} = 39^\circ\text{C}$), R2 ($HR = 1.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_{amb,0} = 44^\circ\text{C}$) y R3 ($HR = 3.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_{amb,0} = 50^\circ\text{C}$)

Como puede comprobarse, los resultados obtenidos con el modelo para la rampa de calentamiento de $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ son muy similares, en cuanto a la evolución de la temperatura una vez se alcanza la temperatura de inicio del thermal runaway. En cambio, no ocurre lo mismo

para el ensayo con una rampa de 1.5°C/min, donde el fenómeno del thermal runaway se produce varios minutos después a lo que ocurre en el experimento real. Esto puede deberse al hecho de que los parámetros de la reacción se han estimado en base a las características de la curva para el ensayo con rampa de 2°C/min, y se puede ver que el aumento brusco de la temperatura a causa del thermal runaway en dicho ensayo se produce a unos 230°C. Sin embargo, ese aumento brusco se empieza a producir a poco más de 200°C para el ensayo con rampa de 1.5°C/min. Esta diferencia hace que la curva producida por el modelo tarde algo más en llegar a dicha temperatura de en torno a 230°C y producirse el aumento brusco a causa del thermal runaway. Además, atendiendo a la Figura 2, se observa que pese a realizar idénticos ensayos sobre celdas iguales, se obtienen resultados que pueden variar y esto es indicativo de la variabilidad que tienen este tipo de experimentos. Por ello, se puede considerar que el método de modelado no falla a la hora de predecir el comportamiento de la celda para una rampa de 1.5°C/min, sino que, debido a la variabilidad de este tipo de ensayos, el resultado obtenido puede ser fiable al encontrarse dentro de ese margen de error. Seguramente si se realizaran más ensayos con estas condiciones, podrían salir nuevos perfiles de temperatura que se asemejarían más a la curva producida por el modelo.

Por otro lado, se observa que la temperatura máxima estimada por el modelo tiene un error mayor para estos dos nuevos ensayos. Esto se debe a que la reacción modelo en base a la cual se han estimado los parámetros cinéticos tenía una temperatura máxima de 393°C. Sin embargo, las temperaturas máximas que alcanza la celda en estos ensayos a diferente rampa de calentamiento llegan a superar los 400°C. A esto se debe el hecho de que el modelo cometa una mayor imprecisión, ya que los parámetros del modelo se estiman en base a la reacción que se toma como modelo. Por ello, resulta muy importante que dicha reacción sea característica del proceso de thermal runaway que se quiere analizar, ya que posteriormente, si se cambian las condiciones de partida, los resultados del modelo se corresponderán a dicho comportamiento modelo.

En definitiva, se ha comprobado que el método de modelado planteado es válido para recrear ensayos con diferentes rampas de calentamiento, por lo que permitiría reducir costes y tiempo.

Este estudio del modelo a diferentes rampas de calentamiento ha permitido darse cuenta de que debido al tipo de ecuaciones utilizadas (Arrhenius), cuanto mayor es la rampa de calentamiento, mayor es la temperatura máxima alcanzada. Esta propiedad puede comprobarse en la Figura 9, donde se han simulado ensayos con diferente rampa de calentamiento. Además, también se ha comprobado que a mayor rampa de calentamiento, menor es el tiempo de la reacción y por lo tanto, el tiempo entre que la temperatura pasa de T_0 a T_{max} . En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos por el modelo para la temperatura máxima que alcanza la celda y el tiempo de la reacción para pasar de T_0 a T_{max} .

Tabla 4: Análisis de los resultados del modelo en función de la rampa de calentamiento aplicada

Rampa	HR (°C/min)	T_{max} (Modelo) (°C)	$t_{T_0-T_{max}}$ (Modelo) (s)
R2	1.5	375.3	747.4
R1	2	383.6	613.8
R3	3.5	395.8	426.2

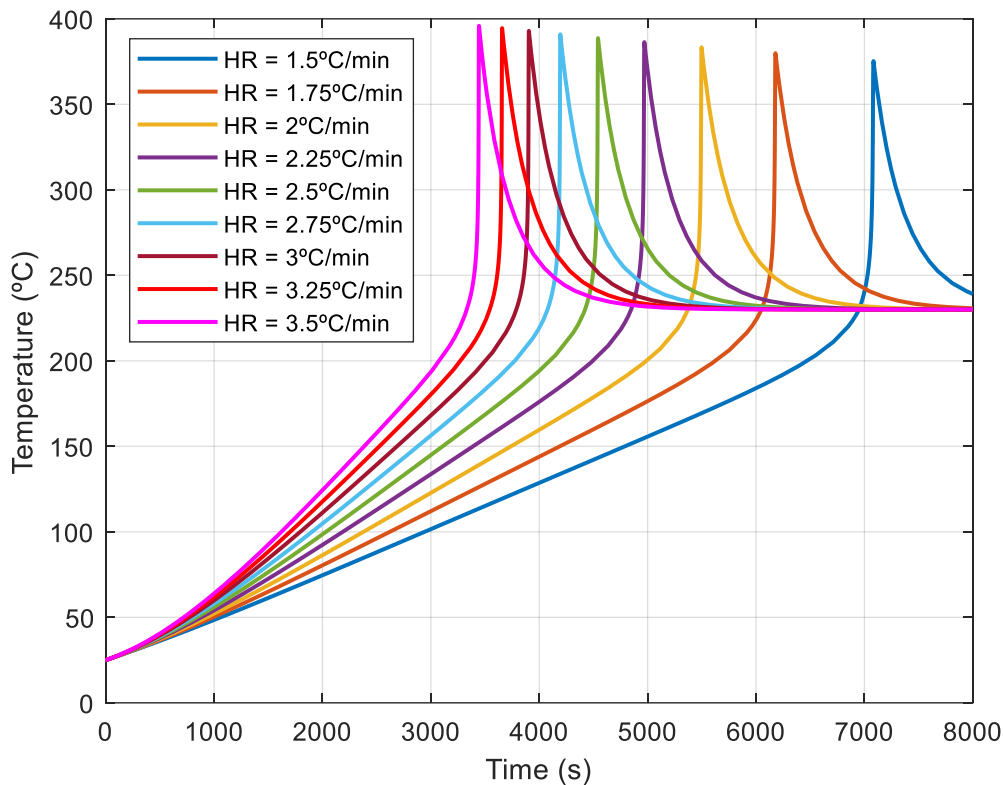


Figura 9: Resultados del modelo para distintas rampas de calentamiento ($T_{amb,0} = 44^{\circ}\text{C}$)

La gráfica permite comprobar de manera visual como a medida que el valor de la rampa de calentamiento desciende, también lo hace la temperatura máxima que alcanza la celda. Esta propiedad puede hacer reducir la precisión del modelo a la hora de estimar la temperatura máxima que alcanza la celda para rampas de calentamiento demasiado bajas. También se observa que, a menor rampa de calentamiento, el tiempo en que tarda en producirse el thermal runaway aumenta exponencialmente. Ambas consideraciones se pueden apreciar en la gráfica de la Figura 10.

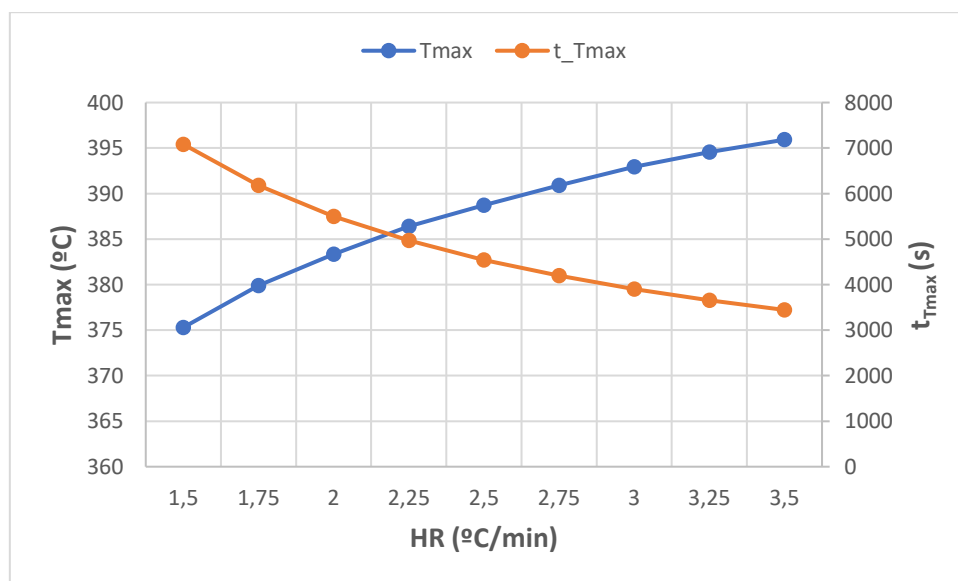


Figura 10: Análisis de T_{max} y t_{Tmax} en función de HR

6.2. Experimento 2

Para este segundo experimento se ha escogido el artículo publicado por Zhao et al. [24]. En él se presentan los resultados obtenidos para evaluar el thermal runaway en un tipo de celda comercial a partir de abusos por rampa de calentamiento en un calorímetro ARC. Además, resulta interesante puesto que analizan como varían las características del thermal runaway en función del estado de carga de la celda, ya que realizan el mismo ensayo sobre la misma celda, pero a distinto SOC. Los resultados que obtienen demuestran que la temperatura máxima que alcanza la celda en el ensayo aumenta con el incremento del SOC. También en el mismo artículo analizan el comportamiento de la celda ante el thermal runaway en función de su envejecimiento. Sin embargo, de cara a comprobar la validez del método de modelado propuesto se van a modelar únicamente los ensayos para distinto SOC (25%, 50%, 75% y 100%).

En estos ensayos de abuso se aplican rampas de calentamiento de 2.5°C/min a celdas del tipo 18650 con química NMC. El valor de la masa de la celda se proporciona en el propio artículo, al igual que el valor del calor específico de la celda (C_p). Sin embargo, de cara a poder modelar correctamente la curva de calentamiento previa al thermal runaway de la celda con SOC del 25%, se ha modificado el valor del calor específico de la celda. El resto de parámetros necesarios para modelar el comportamiento térmico de la celda ante el thermal runaway se han estimado a partir de las gráficas de temperatura en función del tiempo publicadas en el artículo, según el método descrito para la estimación de los parámetros cinéticos de la reacción de la celda. Todos los parámetros necesarios para el modelado de este experimento se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5: Parámetros utilizados para el modelado del experimento 2

Exp.	Química	HR (°C/min)	SOC (%)	m_{cell} (g)	C_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)	$T_{amb,0}$ (°C)	T_0 (°C)	T_{max} (°C)	h_{cell} (J/g)	A_{cell} (1/s)	E_a (J)
2	NMC	2.5	25	43.7	1.4 ^a	18	190	476.4	400.96	$1.081 \cdot 10^7$	$1.590 \cdot 10^{-19}$
		2.5	50	43.7	1.06	22	188	562	396.44	$1.530 \cdot 10^{10}$	$2.081 \cdot 10^{-19}$
		2.5	75	43.7	1.06	22	180	648.19	496.28	$4.362 \cdot 10^7$	$1.678 \cdot 10^{-19}$
		2.5	100	43.7	1.06	20	170	681.7	542.40	$2.829 \cdot 10^7$	$1.602 \cdot 10^{-19}$

^a Valor modificado para ajustar el calentamiento previo de la celda.

Como se comprueba en la tabla en base a los resultados publicados en el artículo, a medida que el SOC aumenta, también lo hace la temperatura máxima que alcanza la celda. En cambio, la temperatura de inicio de la reacción exotérmica (T_0) decrece a medida que aumenta el SOC.

Una vez conocidos todos los parámetros necesarios para el modelado del comportamiento térmico ante el thermal runaway de los ensayos del experimento 2, en la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos con el modelo en comparación con los experimentales publicados en el artículo.

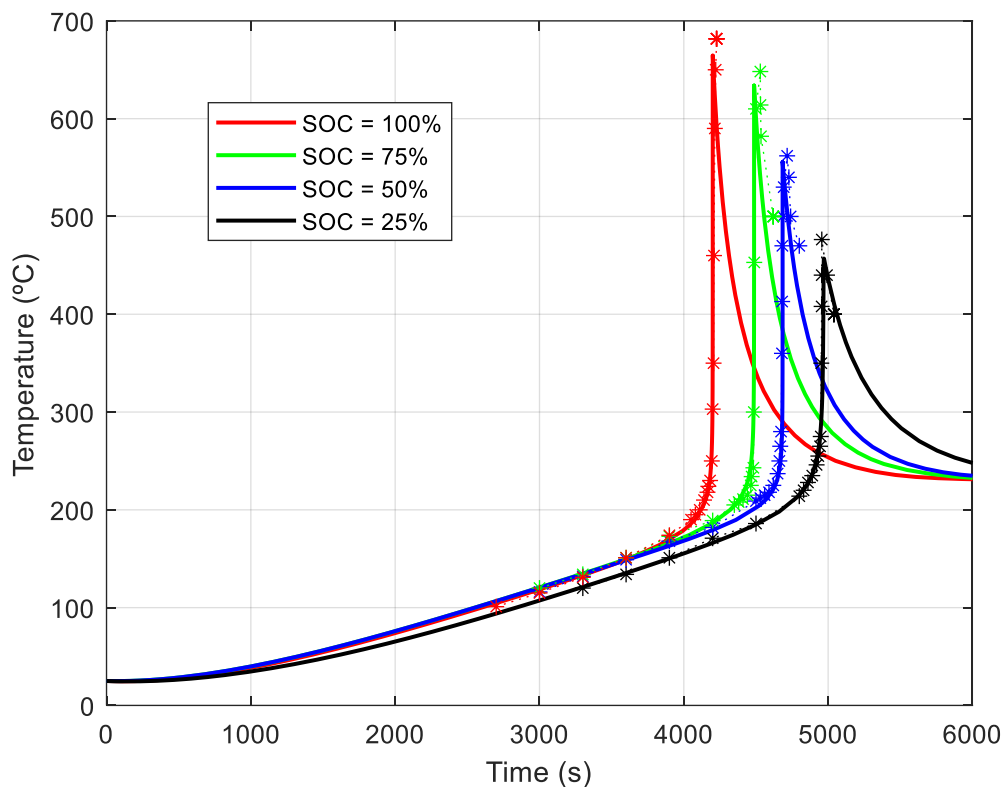


Figura 11: Comparativa entre los resultados obtenidos por el modelo y los del experimento 2

Como puede observarse, los resultados del modelo vuelven a ser nuevamente muy similares a los del experimento real. Además, en este caso, el calentamiento previo al thermal runaway se modela de manera más precisa, a diferencia del experimento 1 donde habría otros factores que influyeran en dicho calentamiento y que no se tienen en cuenta en este modelado, ya que no está dentro de los objetivos del trabajo. Esa mayor precisión en el calentamiento previo permite apreciar mejor la precisión del modelo de cara al modelado del thermal runaway.

Atendiendo a las curvas del ensayo para cada SOC, se observa como la temperatura máxima que alcanza la celda es mayor a medida que aumenta el SOC. También se observa que la temperatura de inicio del thermal runaway es menor a medida que se incrementa el SOC.

Para poder comprobar mejor la precisión del modelo, en la Figura 12 se ha realizado un zoom de la Figura 11, haciendo foco en el intervalo en que tiene lugar con el momento en que se produce el thermal runaway. Se observa que el modelo es muy preciso a la hora de simular el inicio de la reacción cuando se produce el aumento brusco de la temperatura a causa del thermal runaway. Sin embargo, no es tan preciso a la hora de estimar la temperatura máxima que alcanza la celda, ya que el modelo predice una temperatura máxima algo más pequeña, al igual que ocurría en el experimento 1.

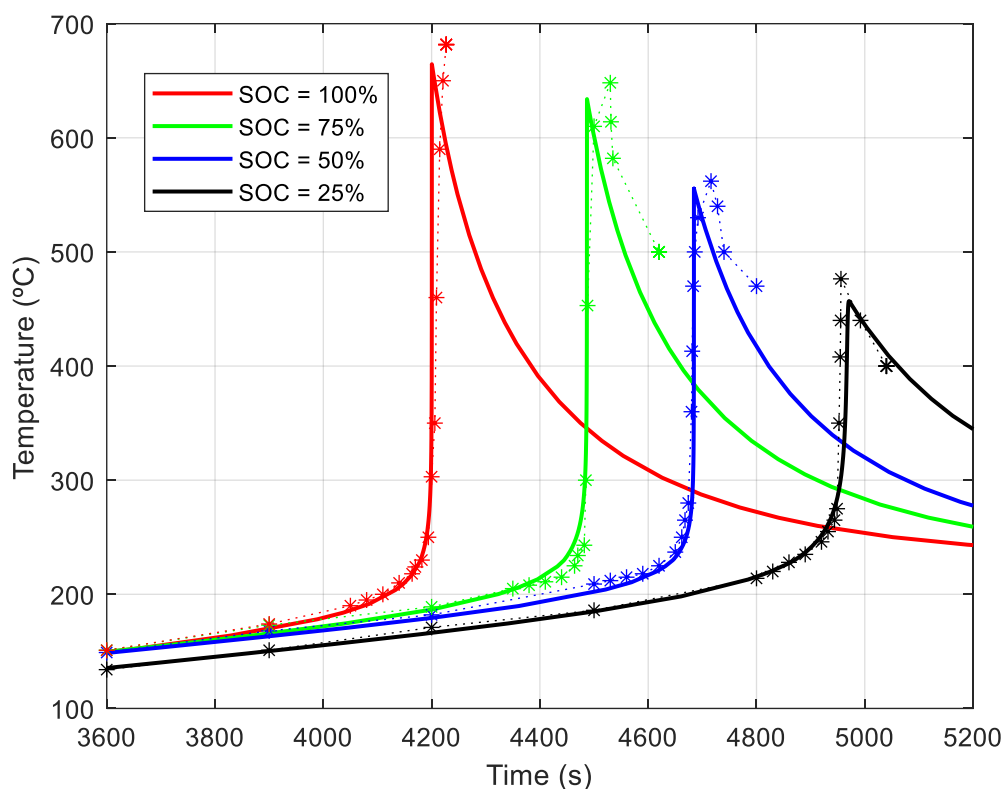


Figura 12: Zoom comparativa entre los resultados obtenidos por el modelo y los del experimento 2

En la Tabla 6 se presenta la comparación cuantitativa entre los resultados obtenidos con el modelo y los publicados en el experimento real:

Tabla 6: Análisis cuantitativo de la precisión del modelo para el experimento 2

Comparativa en el tiempo en que se alcanza la temperatura de inicio (T_0)				
SOC (%)	t_{T_0} (Exp.) (s)	t_{T_0} (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
25 %	4542	4560	- 18	0.4 %
50 %	4266	4332	- 66	1.5 %
75 %	4032	4110	- 78	1.9 %
100 %	3846	3900	- 54	1.4 %
Comparativa en el tiempo en que se alcanza la temperatura máxima (T_{max})				
SOC (%)	$t_{T_{max}}$ (Exp.) (s)	$t_{T_{max}}$ (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
25 %	4956	4971	- 15	0.3 %
50 %	4716	4685	31	0.66 %
75 %	4530	4487	43	0.95 %
100 %	4227	4200	27	0.64 %
Comparativa en el tiempo entre T_0 y T_{max}				
SOC (%)	$t_{T_0-T_{max}}$ (Exp.) (s)	$t_{T_0-T_{max}}$ (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
25 %	414	411	3	0.72 %
50 %	450	353	97	21.56 %
75 %	498	377	121	24.30 %
100 %	381	301	80	21.00%

Comparativa en la temperatura máxima (T_{max})				
SOC (%)	T_{max} (Exp.) (°C)	T_{max} (Modelo) (°C)	Error (°C)	Error relativo (%)
25 %	476.4	456.96	19.44	4.08 %
50 %	562	555.28	6.72	1.2 %
75 %	648.19	633.9	14.29	2.2 %
100 %	681.7	664.47	17.23	2.53 %

A partir del análisis estadístico entre el modelo y el experimento real, se puede observar que el error obtenido a la hora de estimar el momento en que se alcanza T_0 y T_{max} es menor del obtenido para el experimento 1, teniendo un error por debajo de los 78 segundos en el caso de T_0 y de 43 segundos en el caso de T_{max} . Estos errores son casi despreciables teniendo en cuenta la duración del ensayo.

Por otro lado, analizando el tiempo que tarda la celda en pasar de T_0 a T_{max} , se observa que hay una diferencia máxima de 2 minutos, lo que sí implica un mayor error relativo en base a que dicho tiempo es del orden de 6-8 minutos. Esto se debe a lo mismo que se ha comentado para el experimento 1 analizando la Figura 7, ya que la forma de la ecuación de Arrhenius describe precisamente el inicio de la reacción, pero luego toma valores de dT_{cell}/dt demasiado elevados en comparación con los reales. De ahí que el tiempo en pasar de T_0 a T_{max} sea más corto.

Por último, analizando la temperatura máxima estimada por el modelo, se observa un mayor error en comparación con el experimento 1 donde la imprecisión cometida estaba por debajo de los 10°C, mientras que en este caso está por debajo de los 20°C. Pero de la misma manera se trata de un evento de muy corta duración por lo que ese error puede considerarse despreciable. Sin embargo, se ha analizado el porqué de que el modelo estime temperaturas máximas por debajo de las del experimento real y se cree que se debe al hecho de que el método para estimar los parámetros de la reacción está basado en las curvas de temperatura de la celda obtenidas en los ensayos reales. En dichos ensayos es posible que se puedan producir algunas pérdidas de calor por convección y radiación por lo que en realidad la energía que libera la celda por el fenómeno de thermal runaway sea superior a la que se mide de la temperatura de la celda. Y, además, en el modelado propuesto, se vuelven a aplicar transferencias de calor por convección y radiación que vuelven a reducir de nuevo la energía total que ve la celda y que provoca su aumento de temperatura. De esta manera se estaría explicando el porqué de que la temperatura máxima que alcanza la celda es siempre inferior a la máxima del experimento real.

Se ha comprobado como aumentando el parámetro de la energía de la reacción global de la celda (h_{cell}) la temperatura máxima que predice el modelo aumenta y se acerca más a la temperatura máxima del ensayo real, o incluso puede superarla. Por ello, en la Figura 13 se muestran los resultados del modelo en comparación con los de los experimentos reales cuando se aumenta el valor de h_{cell} en un 2% del estimado y presentado en la Tabla 5. En la Tabla 7 se muestran los resultados de la temperatura máxima que alcanza la celda a causa de aumentar el valor de h_{cell} en un 2%.

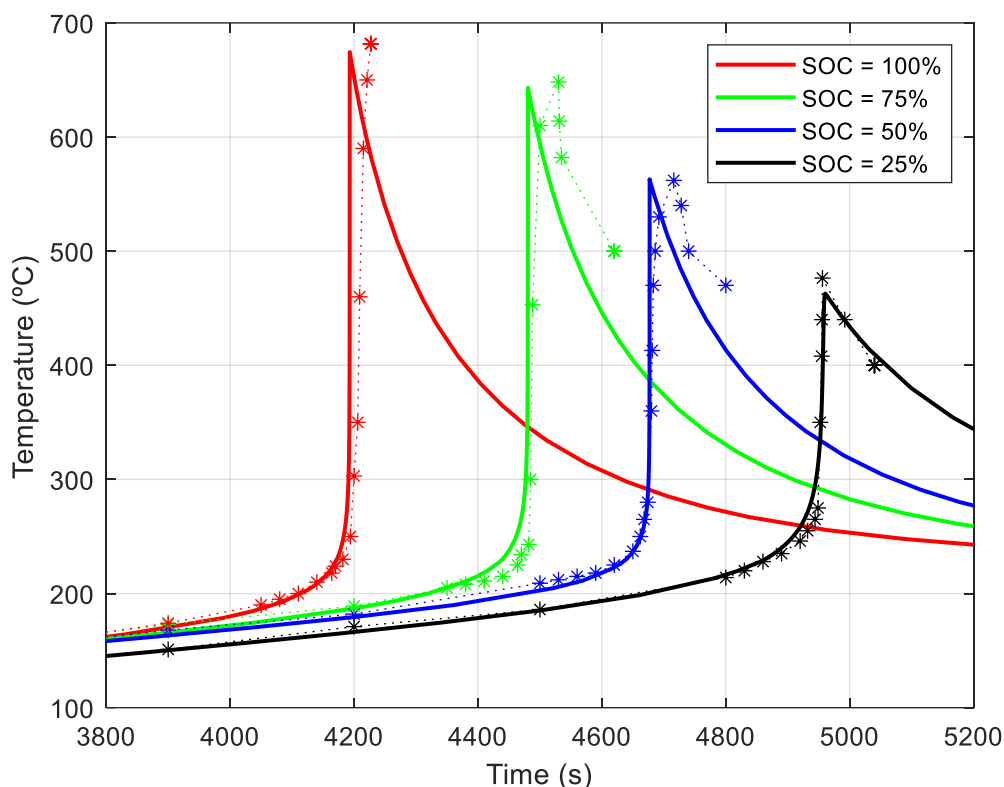


Figura 13: Comparativa entre los resultados obtenidos por el modelo y los del experimento 2 con un aumento del valor de la energía de la reacción (h_{cell}) en un 2%

Tabla 7: Análisis de la temperatura máxima que alcanza la celda en función del incremento de h_{cell} en un 2%

SOC (%)	h_{cell} original		h_{cell} aumentada un 2%		ΔT_{max} (°C)
	h_{cell} (J/g)	T_{max} (°C)	h_{cell} (J/g)	T_{max} (°C)	
25 %	400.96	456.96	408.98	462.79	5.83
50 %	396.44	555.28	404.37	562.75	7.47
75 %	496.28	633.9	506.21	643.19	9.29
100 %	542.40	664.47	553.25	674.42	9.95

De esta manera se demuestra como aumentando el valor de la energía de la reacción global de la celda se puede aproximar mejor la temperatura máxima que alcanza la celda. Sin embargo, modificar dicho parámetro puede alterar las curvas de temperatura como se puede observar analizando las gráficas de la Figura 12 y Figura 13. Puede verse un ligero cambio en el comienzo de la reacción que se produce segundos antes a los resultados originales. Por ello, hay que tener cuidado si se va a modificar algún parámetro de la reacción ya que puede verse afectado su comportamiento.

6.3. Experimento 3

El último experimento en el que se ha comprobado la validez de método de modelado propuesto ha sido el publicado por Golubkov et al. [16], donde utilizando el mismo reactor que en el artículo del experimento 1 [14], analizan la influencia del SOC en las características del thermal runaway en celdas cilíndricas del tipo 18650 y de químicas LFP y NCA. En este caso, se va a comprobar la validez del método de modelado propuesto para simular el comportamiento de los resultados de los ensayos para diferentes SOC de las celdas NCA. Además, los ensayos de sobrecalentamiento se realizan con rampas de 2°C/min.

Siguiendo el proceso de estimación de los parámetros de la reacción descrito en este documento, se obtienen los parámetros que definen el comportamiento térmico de celda en cada ensayo a diferente SOC. Dichos parámetros se recogen en la Tabla 8. En el artículo se proporciona información de la masa de la celda, pero no del calor específico, por lo que este valor se ha supuesto que es igual a uno.

Tabla 8: Parámetros utilizados para el modelado del experimento 3

Exp.	Química	HR (°C/min)	SOC (%)	m_{cell} (g)	C_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)	T_{amb0} (°C)	T_0 (°C)	T_{max} (°C)	h_{cell} (J/g)	A_{cell} (1/s)	E_a (J)
3	NCA	2	25	45.4	1	20	168	710	542	$3.844 \cdot 10^4$	$1.233 \cdot 10^{-19}$
		2	75	45.4	1	17	143	955	812	$4.139 \cdot 10^5$	$1.346 \cdot 10^{-19}$
		2	100	45.4	1	35	155	900	745	$3.600 \cdot 10^8$	$1.764 \cdot 10^{-19}$
		2	132	45.4	1	45	146	928	782	$1.593 \cdot 10^8$	$1.666 \cdot 10^{-19}$
		2	143	45.4	1	54	110	1012	902	$2.252 \cdot 10^6$	$1.333 \cdot 10^{-19}$

Los resultados obtenidos con el modelo para este experimento se presentan en la Figura 14, donde puede comprobarse que nuevamente el modelo es capaz de simular con buena precisión el comportamiento térmico de las celdas cuando se alcanza la temperatura de inicio del thermal runaway, y el incremento brusco de ésta a causa de dicho fenómeno. Se puede ver cómo una vez que la temperatura de la celda alcanza la temperatura de inicio del thermal runaway, el modelo predice con precisión el incremento de la temperatura y el valor de la temperatura máxima que alcanza la celda. Sin embargo, hay una mayor imprecisión por parte del modelo a la hora de estimar la temperatura máxima de la celda para el ensayo con SOC del 25%.

Se observa que en este caso sigue habiendo una tendencia de que, a mayor SOC, mayor es la temperatura máxima que alcanza la celda, pero a diferencia de lo que ocurría en el experimento 2, en este experimento se observa que esa relación se rompe en el caso del ensayo para la celda con SOC del 75%, ya que la temperatura máxima que alcanza la celda en el ensayo supera las máximas de los ensayos con la celda al 100% y al 132% de SOC. Aquí entra la variabilidad que tienen este tipo de ensayos que analizan el thermal runaway, y la complejidad que tiene el modelado de este fenómeno para predecir con precisión el comportamiento de la celda.

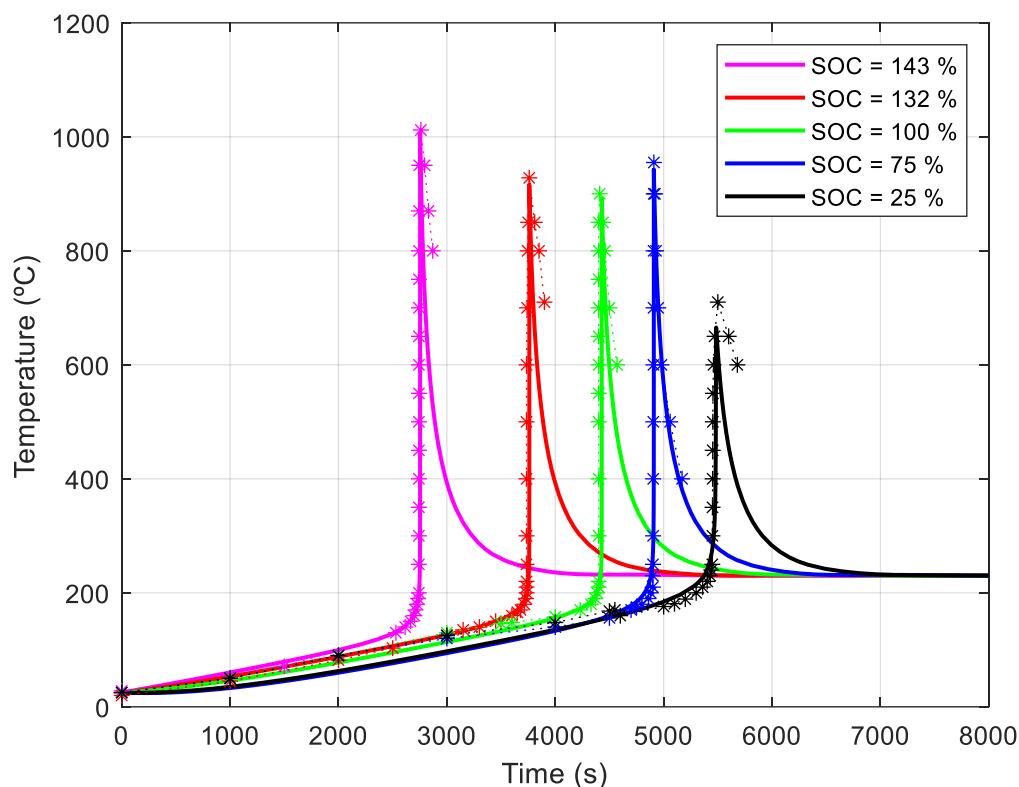


Figura 14: Comparativa entre los resultados obtenidos por el modelo y los del experimento 3

Para comparar estadísticamente la precisión del modelo, en la Tabla 9 se presenta la comparación cuantitativa entre los resultados obtenidos con el modelo y los publicados en el experimento real:

Tabla 9: Análisis cuantitativo de la precisión del modelo para el experimento 3

Comparativa en el tiempo en que se alcanza la temperatura de inicio (T_0)				
SOC (%)	t_{T_0} (Exp.) (s)	t_{T_0} (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
25 %	4800	4727	73	1.52 %
75 %	4094	4206.5	- 112.5	2.75 %
100 %	3880	3981.6	- 101.6	2.62 %
132 %	3390	3390.6	- 0.6	0.02 %
143 %	2181	2213.5	- 32.5	1.49 %
Comparativa en el tiempo en que se alcanza la temperatura máxima (T_{max})				
SOC (%)	$t_{T_{max}}$ (Exp.) (s)	$t_{T_{max}}$ (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
25 %	5500	5484.7	15.3	0.28 %
75 %	4910	4909.5	0.5	0.01 %
100 %	4410	4428.7	- 18.7	0.42 %
132 %	3760	3760.6	0.6	0.02 %
143 %	2760	2753.1	6.9	0.25 %

Comparativa en el tiempo entre T_0 y T_{max}				
SOC (%)	$t_{T_0-T_{max}}$ (Exp.) (s)	$t_{T_0-T_{max}}$ (Modelo) (s)	Error (s)	Error relativo (%)
25 %	700	757.7	- 57.7	7.62 %
75 %	816	703	113	13.85 %
100 %	530	447.1	82.9	15.64 %
132 %	370	370	0	0 %
143 %	579	539.6	39.4	6.80 %
Comparativa en la temperatura máxima (T_{max})				
SOC (%)	T_{max} (Exp.) (°C)	T_{max} (Modelo) (°C)	Error (°C)	Error relativo (%)
25 %	710	665.4	44.6	6.28 %
75 %	955	942.2	12.8	1.34 %
100 %	900	891.3	8.7	0.97 %
132 %	928	915.7	12.3	1.33 %
143 %	1012	1006.9	5.1	0.50 %

En este caso se observan características similares a la de los dos experimentos anteriores, siendo la precisión del modelo buena a la hora de estimar el momento en que se alcanza la temperatura de inicio del thermal runaway y el pico de temperatura de la celda, pero el tiempo en pasar de T_0 a T_{max} sigue siendo más rápido en el modelo que en el ensayo real. No obstante, se observa que en el caso del ensayo con 25% de SOC, dicho tiempo es más corto en el modelo que en el experimento real, aunque puede deberse a que se comete una mayor imprecisión (44.6°C) a la hora de estimar la temperatura máxima. Además, se puede destacar que en el caso del ensayo con 132% de SOC, la precisión del modelo es muy elevada, ya que el error obtenido en comparación con el resultado experimental es menor del segundo.

Analizando la precisión del modelo a la hora de estimar la temperatura máxima de la celda, nuevamente se vuelve a comprobar que el modelo predice una temperatura inferior que se puede deber a lo comentado en el experimento 2. Con excepción del ensayo con 25% de SOC, el modelo comete una imprecisión que está por debajo de los 12.8°C por lo que es muy buena teniendo en cuenta que se habla de temperaturas tan altas.

7. Conclusiones

En primer lugar, se quiere destacar la importancia que tiene el modelado del fenómeno de thermal runaway para poder conocer más en profundidad sus mecanismos y propiedades. Dado el alto coste económico de este tipo de ensayos, es difícil abordar todos los escenarios a los que se pueden enfrentar las baterías de iones de litio, por lo que lograr métodos adecuados para su modelado puede permitir reducir notablemente los costes y el tiempo dedicado.

Este trabajo ha servido como manera para introducirse en lo referente al modelado del thermal runaway de batería de iones de litio. Se ha llevado a cabo un análisis de los diversos modelos que se proponen en la literatura para conocer la estructura y ecuaciones que utilizan. En base a lo observado, se ha comprobado que la mayoría de los modelos propuestos están basados en las mismas reacciones de descomposición de los componentes internos de las celdas, y que de cara a reducir o evitar el esfuerzo de experimentación, se suele suponer los mismos parámetros sin preocuparse de las propiedades específicas de la celda cuyo comportamiento quieren modelar. Esto hace que se puedan cometer ciertas imprecisiones que evitan por medio de ajustar ciertos parámetros para que coincidan los resultados del modelo con los del ensayo real.

Por ello, se ha presentado en este TFM una manera alternativa y sencilla que permite modelar el comportamiento térmico ante un thermal runaway de las celdas de iones de litio, sin la necesidad de tener que hacer un gran trabajo de experimentación previo, ni de implementación del modelo, capaz de obtener resultados fiables y precisos en comparación con los reales. Además, se ha demostrado que la simplificación incluida en el modelo presentado, de agrupar todas las reacciones de los componentes de la celda en una única reacción global para toda la celda, no conlleva una imprecisión considerable. Esto quiere decir que pese a que dichas reacciones de descomposición son importantes de cara a conocer si la celda está sufriendo algún tipo de abuso que pueda estar deteriorándola, no tienen apenas influencia en el incremento de la temperatura de la celda.

Se ha comprobado la validez del método de modelado propuesto para simular el comportamiento térmico de las celdas cuando ocurre un thermal runaway por abuso de sobrecalentamiento. El modelo se ha probado con experimentos de calentamiento publicados en la literatura que utilizan diferentes tipos de celdas en cuanto a su química o incluso estado de carga, y los resultados obtenidos con el modelo son muy similares a los reales. Por lo tanto, el método de modelado propuesto es adecuado para caracterizar el comportamiento térmico de las celdas de iones de litio. Además, el modelo ha demostrado que los parámetros estimados para un ensayo concreto con una rampa de calentamiento específica, pueden ser válidos para llevar a cabo la simulación de otras pruebas con rampas de calentamiento distintas. Esto quiere decir que no es necesario recalcular los parámetros, por lo que se puede reducir el esfuerzo en costes y tiempo.

El método de modelado propuesto también tiene ciertas deficiencias a la hora de estimar la temperatura máxima que alcanza la celda en el ensayo o el tiempo que tarda en pasar la temperatura de la celda de T_0 a T_{max} . También se realiza una simplificación agrupando todas las reacciones de la celda en una única, por lo que al despreñar las reacciones previas al thermal runaway, no se tiene información de cuándo la celda ha comenzado a deteriorarse a causa del

abuso. Además, tampoco se tienen en cuenta otros efectos como el venting o el cortocircuito de los electrodos cuando se funde el separador. Sin embargo, la consideración de estos eventos puede llevar a aumentar la complejidad del modelo considerablemente, al igual de requerir de un mayor esfuerzo de experimentación, de costes y de tiempo. En resumen, se presenta un método simplificado para facilitar la implementación del modelado y que arroje resultados con cierta precisión, teniendo en cuenta de que se puede conseguir una mayor precisión si se tienen en cuenta otros efectos.

El modelado se ha realizado con el programa Matlab en su entorno de programación visual Simulink, que permite simular el comportamiento de sistemas dinámicos mediante el uso de diagramas de bloques. Sin embargo, las ecuaciones y condiciones del modelo se pueden implementar en otro tipo de programas.

En conclusión, se espera que el método de modelado propuesto pueda resultar interesante para cualquier parte interesada en conocer cómo evoluciona la temperatura de las celdas de iones de litio que están sufriendo un abuso por sobrecalentamiento, y ser capaces de estimar la máxima temperatura que se alcanza debido al fenómeno de thermal runaway. La principal ventaja de este método de modelado es su simplicidad y practicidad, que permite que cualquier persona pueda utilizarlos sin necesidad de poseer un conocimiento excelso de la química de las baterías o habilidad en el manejo de programas de simulación complejos.

Por último, es importante destacar que la contribución elaborada para el congreso del EEEIC, en base a los resultados obtenidos en este Trabajo Fin de Máster, ha sido aceptada y será publicada. De esta manera, se comprueba la relevancia del estudio realizado en la materia del modelado del thermal runaway en baterías de iones de litio.

8. Líneas futuras

Se tiene pensado continuar con la investigación en esta línea y poder llegar a desarrollar un modelo más complejo que incluya más reacciones, eventos y consideraciones de cara a alcanzar una mayor precisión y semejanza con la realidad. Sin ir más lejos, en estos momentos se está trabajando en añadir al modelado el fenómeno del venting, ya que puede proporcionar una información muy valiosa de cómo está aumentando la presión interna de la celda debido al aumento de la temperatura. El venting consiste en la liberación de los gases que se han generado internamente, una vez que comienzan las reacciones de descomposición (en especial la de la SEI) y la vaporización de los disolventes orgánicos del electrolito. Esa generación de gases interna hace que la presión en el interior de las celdas aumente y las propias celdas suelen estar diseñadas con una válvula de escape (“safety vent”) que se abre cuando la presión interna alcanza un valor dado, liberando los gases producidos y reduciendo la presión en el interior de la celda. Como este evento tiene lugar antes que el thermal runaway, ser capaces de modelar el momento en que se produce el venting y el thermal runaway puede ser útil de cara a conocer el tiempo que se tiene de margen entre ambos eventos para por ejemplo poder detectar la presencia de los gases liberados antes de que se produzca el thermal runaway.

En la Figura 15 se observan los resultados obtenidos para el modelado del venting según las ecuaciones que definen dicho evento según Coman et al. [19]. Se observa que el modelo que se está desarrollando en base a dichas expresiones que definen el venting se corresponde con

alta precisión a los resultados del artículo, pero a la hora de modelar el thermal runaway, el modelo propio tiene mayor precisión a la hora de estimar la energía máxima que se alcanza.

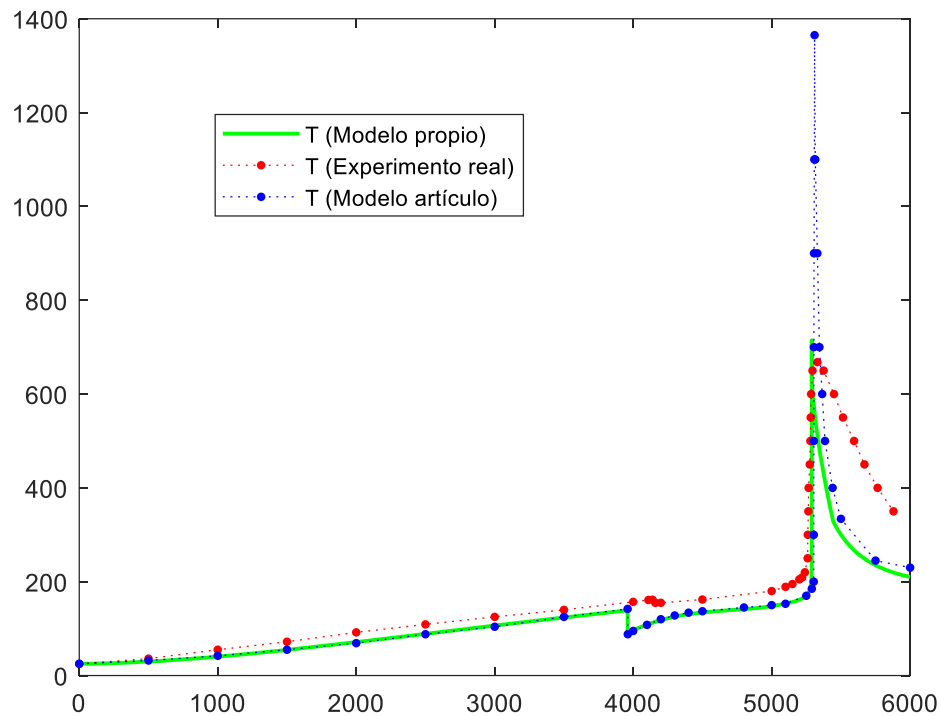


Figura 15: Modelado del venting en base a lo publicado en [19]

Además, se van a realizar ensayos experimentales propios que van a permitir conseguir una mejor información de partida sobre la que desarrollar el modelado. De igual manera se van a poder realizar ensayos modificando las condiciones para valorar si el modelo sigue manteniendo la precisión al modificar las condiciones.

La futura investigación se va a enmarcar en una tesis a 3 años donde se va a seguir analizando el fenómeno de thermal runaway, su modelado y en especial, el estudio de métodos de detección que permitan prever la posible aparición de un thermal runaway de cara a evitar que se produzca. Uno de los objetivos finales de la tesis consistirá en desarrollar un dispositivo de detección del thermal runaway que sea externo al BMS, de cara a tener un nivel más de seguridad en caso de que el BMS no sea capaz de garantizar la seguridad de la batería. También se valora la posibilidad de modificar las funciones del BMS para que sea capaz de medir otras variables que adviertan de la aparición de un thermal runaway.

9. Bibliografía y referencias

- [1] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, and M. Ouyang, "A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles," *J. Power Sources*, vol. 226, pp. 272–288, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.060.
- [2] Y. Chen *et al.*, "A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards," *J. Energy Chem.*, vol. 59, pp. 83–99, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.
- [3] F. Larsson, Ph.D. Thesis "Lithium-ion Battery Safety-Assessment by Abuse Testing, Fluoride Gas Emissions and Fire Propagation," Chalmers University of Technology, Göteborg, 2017. ISBN: 978-91-7597-612-9.
- [4] M. N. Richard and J. R. Dahn, "Accelerating Rate Calorimetry Study on the Thermal Stability of Lithium Intercalated Graphite in Electrolyte. II. Modeling the Results and Predicting Differential Scanning Calorimeter Curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 6, pp. 2078–2084, 1999, doi: 10.1149/1.1391894.
- [5] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, A. Basu, and J. R. Dahn, "Thermal Model of Cylindrical and Prismatic Lithium-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, p. A755, 2001, doi: 10.1149/1.1377592.
- [6] G. H. Kim, A. Pesaran, and R. Spotnitz, "A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells," *J. Power Sources*, vol. 170, no. 2, pp. 476–489, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.018.
- [7] P. T. Coman, E. C. Darcy, C. T. Veje, and R. E. White, "Modelling Li-Ion Cell Thermal Runaway Triggered by an Internal Short Circuit Device Using an Efficiency Factor and Arrhenius Formulations," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. A587–A593, 2017, doi: 10.1149/2.0341704jes.
- [8] S. Abada, M. Petit, A. Lecocq, G. Marlair, V. Sauvant-Moynot, and F. Huet, "Combined experimental and modeling approaches of the thermal runaway of fresh and aged lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 399, no. July, pp. 264–273, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.094.
- [9] T. Cai, A. G. Stefanopoulou, and J. B. Siegel, "Early Detection for Li-Ion Batteries Thermal Runaway Based on Gas Sensing," *ECS Trans.*, vol. 89, no. 1, pp. 85–97, 2019, doi: 10.1149/08901.0085ecst.
- [10] J. K. Ostanek, W. Li, P. P. Mukherjee, K. R. Crompton, and C. Hacker, "Simulating onset and evolution of thermal runaway in Li-ion cells using a coupled thermal and venting model," *Appl. Energy*, vol. 268, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114972.
- [11] Y. Jia, M. Uddin, Y. Li, and J. Xu, "Thermal runaway propagation behavior within 18,650 lithium-ion battery packs: A modeling study," *J. Energy Storage*, vol. 31, no. July, p. 101668, 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101668.
- [12] F. Larsson and B. Mellander, "Safety and transport," pp. 1–25, 2017.
- [13] National Highway Traffic Safety Administration (NHTSA), "Lithium-ion Battery Safety Issues for Electric and Plug-in Hybrid Vehicles (Report No. DOT HS 812 418)," no. October, 2017.

- [14] A. W. Golubkov *et al.*, “Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 7, pp. 3633–3642, 2014, doi: 10.1039/c3ra45748f.
- [15] C. Essl, A. W. Golubkov, and A. Fuchs, “Comparing Different Thermal Runaway Triggers for Two Automotive Lithium-Ion Battery Cell Types,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 13, p. 130542, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abbe5a.
- [16] A. W. Golubkov *et al.*, “Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes - Impact of state of charge and overcharge,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 70, pp. 57171–57186, 2015, doi: 10.1039/c5ra05897j.
- [17] M. Lammer, A. Königseder, P. Gluschwitz, and V. Hacker, “Influence of aging on the heat and gas emissions from commercial lithium ion cells in case of thermal failure,” *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 1, pp. 101–110, 2018, doi: 10.5599/jese.476.
- [18] D. Ren *et al.*, “Model-based thermal runaway prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components,” *Appl. Energy*, vol. 228, no. June, pp. 633–644, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.126.
- [19] P. T. Coman, S. Rayman, and R. E. White, “A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical Lithium Cobalt Oxide lithium-ion cell,” *J. Power Sources*, vol. 307, pp. 56–62, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.088.
- [20] P. T. Coman, S. Mátéfi-Tempfli, C. T. Veje, and R. E. White, “Modeling Vaporization, Gas Generation and Venting in Li-Ion Battery Cells with a Dimethyl Carbonate Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, pp. A1858–A1865, 2017, doi: 10.1149/2.0631709jes.
- [21] R. Spotnitz and J. Franklin, “Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 81–100, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00488-3.
- [22] C. Y. Jhu, Y. W. Wang, C. M. Shu, J. C. Chang, and H. C. Wu, “Thermal explosion hazards on 18650 lithium ion batteries with a VSP2 adiabatic calorimeter,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 1, pp. 99–107, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.097.
- [23] B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde, and H. J. Seifert, “Experimental analysis of thermal runaway in 18650 cylindrical Li-Ion cells using an accelerating rate calorimeter,” *Batteries*, vol. 3, no. 2, pp. 1–14, 2017, doi: 10.3390/batteries3020014.
- [24] C. Zhao, J. Sun, and Q. Wang, “Thermal runaway hazards investigation on 18650 lithium-ion battery using extended volume accelerating rate calorimeter,” *J. Energy Storage*, vol. 28, no. January, p. 101232, 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101232.

Anexo: Implementación del modelo en Simulink

Se ha utilizado la toolbox de Matlab conocida como Simulink para implementar el modelo propuesto. Simulink es un entorno gráfico que permite simular el comportamiento de sistemas dinámicos por medio de diagramas de bloques. La principal ventaja que ofrece es lo sencillo que resulta introducir las ecuaciones y condiciones empleadas en el modelado propuesto.

A continuación, se va a presentar la manera en que se han implementado las diferentes ecuaciones y condiciones que son necesarias para poder realizar el modelado planteado.

Balace de Energía

La ecuación (1) describe el balance de energía de la celda y que determina cómo evoluciona la temperatura de la celda con el tiempo en función de los flujos de calor que le afectan. Dicha expresión es la siguiente:

$$m_{cell} C_p \frac{dT_{cell}}{dt} = \dot{Q}_{cell} + \dot{Q}_{conv} + \dot{Q}_{rad} \quad (1)$$

Para su implementación en Simulink sería necesario disponer del siguiente diagrama de bloques presentado en la Figura 16.

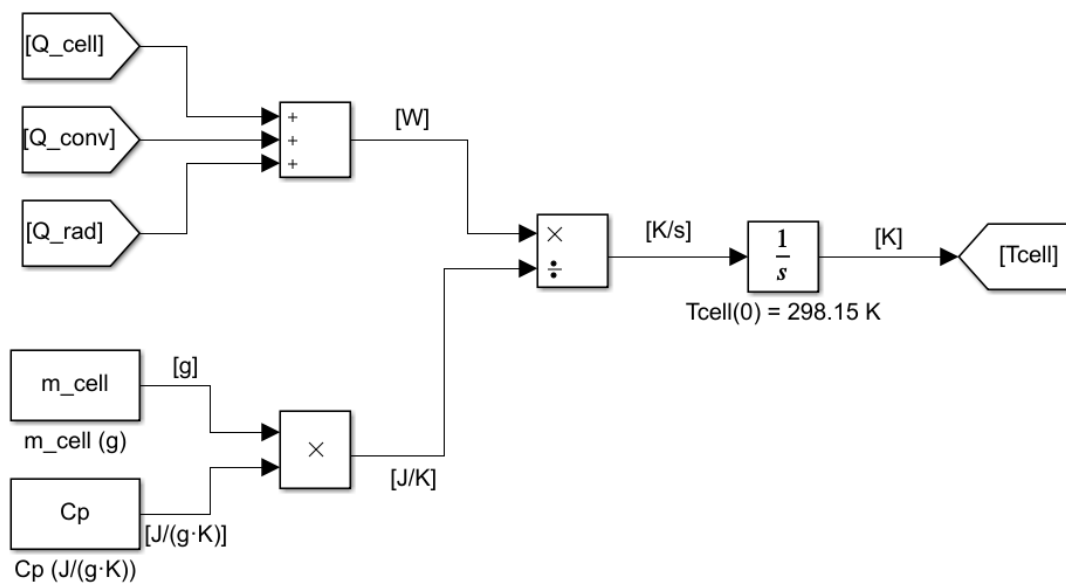


Figura 16: Diagrama de bloques en Simulink para la ecuación (1)

Siendo el bloque “Integrator” el más importante, ya que permite resolver la ecuación diferencial (1). La condición inicial que se debe colocar en este bloque se corresponde con el valor de la temperatura de la celda al comienzo del ensayo.

Flujos de calor por convección y radiación

Para calcular los flujos de calor intercambiados por convección y radiación entre la celda y el ambiente se necesitan las ecuaciones (2) y (3) respectivamente.

$$\dot{Q}_{conv} = -Ah_{conv}(T_{cell} - T_{amb}) \quad (2)$$

$$\dot{Q}_{rad} = -A\varepsilon\sigma(T_{cell}^4 - T_{amb}^4) \quad (3)$$

Implementadas en Simulink quedarían de la siguiente forma:

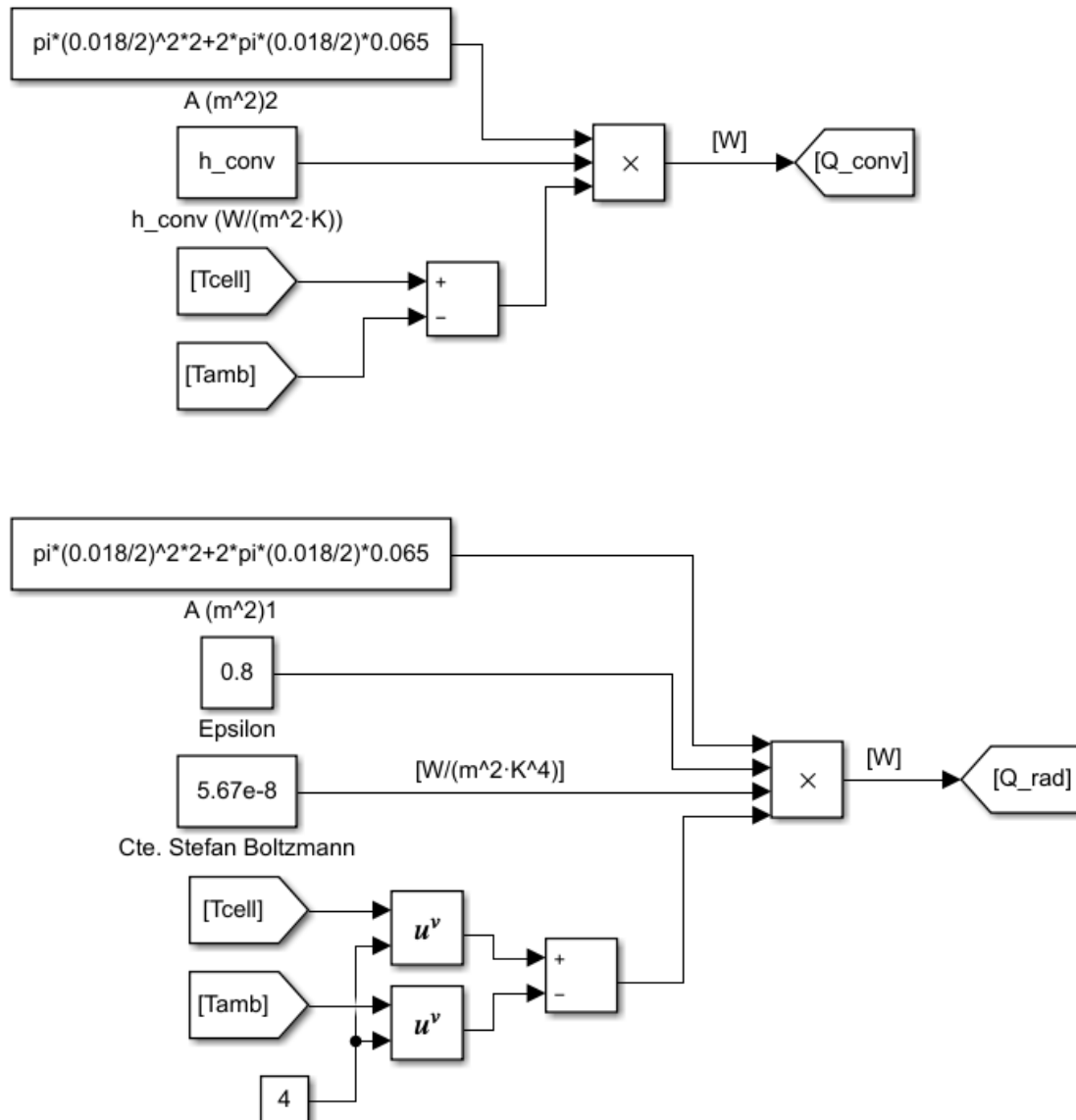


Figura 17: Diagrama de bloques en Simulink para las ecuaciones (2) y (3)

Flujos de calor generado por la celda

Según lo planteado en método de modelado propuesto, el flujo de calor generado por la celda se obtiene con la siguiente expresión.

$$\dot{Q}_{cell} = -m_{cell}h_{cell}\frac{dx_{cell}}{dt} \quad (14)$$

Y su representación en Simulink se muestra en la Figura 18.

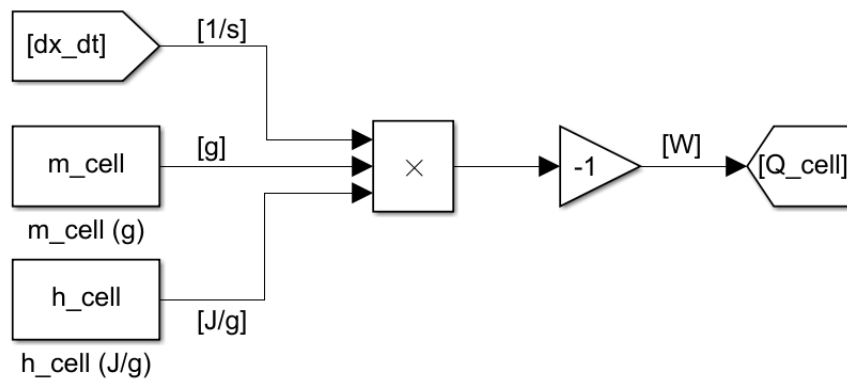


Figura 18: Diagrama de bloques en Simulink para la ecuación (14)

Reacción global de la celda

La reacción global de la celda empleada para modelar el comportamiento térmico de la celda ante la aparición de un thermal runaway se expresa con la ecuación (15).

$$\frac{dx_{cell}}{dt} = -A_{cell} x_{cell} \exp\left(\frac{-E_{cell}}{k_b T_{cell}}\right) \quad (15)$$

Cuya implementación en Simulink se corresponde con la Figura 19.

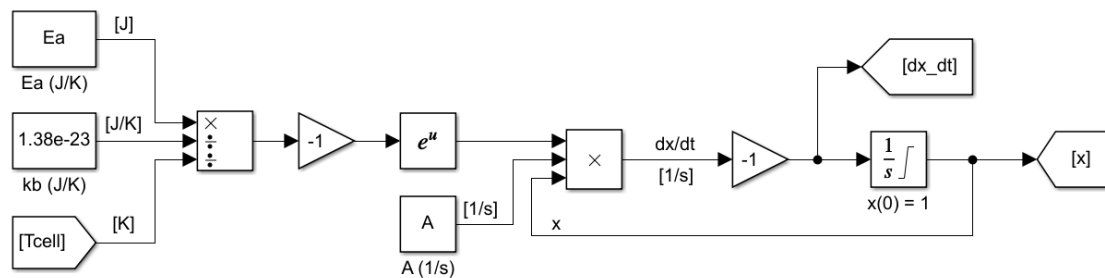


Figura 19: Diagrama de bloques en Simulink para la ecuación (15)

De nuevo se hace necesario utilizar un bloque “Integrator” para poder obtener el grado de conversión de la reacción (x_{cell}). Además, en este bloque se ha definido “1” como condición inicial y se ha limitado la salida del bloque al intervalo [0-1].

Temperatura ambiente

La temperatura ambiente es la variable que simboliza la temperatura del horno y condiciona las características del ensayo de sobrecalentamiento que se está aplicando a la celda. Según lo descrito en este trabajo se define como según la expresión (19).

$$\begin{cases} T_{amb} = T_{amb,0} + HR \cdot t & \text{if } T_{amb} < 503.15 \text{ K} \\ T_{amb} = 503.15 \text{ K} & \text{if } T_{amb} \geq 503.15 \text{ K} \end{cases} \quad (19)$$

Para poder implementarla en Simulink se han utilizado los diagramas de bloques representados en la Figura 20.

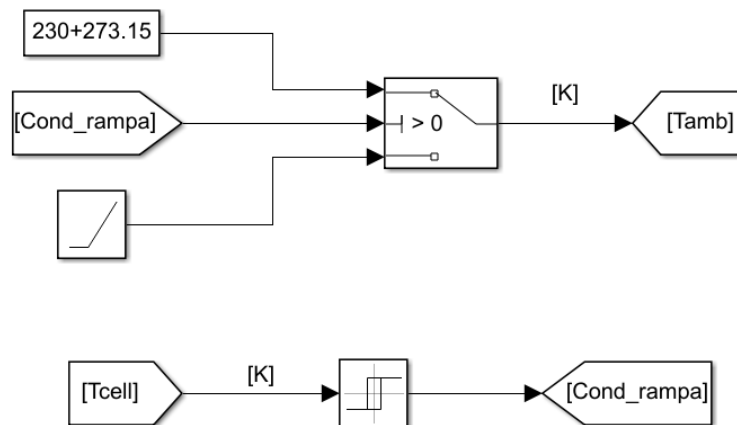


Figura 20: Diagrama de bloques en Simulink para la expresión (19)

En el diagrama de bloques superior sea utilizado un bloque “Switch” para determinar el valor de la temperatura ambiente. Dicho valor depende del valor de “Cond_rampa” que representa una condición cuyo valor puede ser “0” cuando la temperatura de la celda está por debajo de los 230°C o “1” cuando la temperatura de la celda supera los 230°C. De la manera en que está programado el bloque “Switch”, cuando “Cond_rampa” sea “0” la temperatura ambiente será igual a una rampa con salida inicial igual a $T_{amb,0}$ y pendiente igual a HR . En cambio, una vez que la temperatura de la celda llegue a los 230°C, “Cond_rampa” valdrá “1” y la temperatura ambiente tomará un valor constante de 230°C, que se mantendrá hasta el final de la simulación gracias al bloque “Relay” que sirve para evitar que el valor de “Cond_rampa” cambie de “1” una vez que se ha puesto a “1”. Internamente, los parámetros de dicho bloque se han ajustado para que se ponga en modo on cuando a la entrada se llegue a “230+273.15” y dé una salida de “1”, y cambie a modo off cuando se baje a “200+273.15” y dé una salida de “0”. De esta manera se asegura que “Cond_rampa” se mantiene a “1” hasta el final de la simulación una vez que la temperatura de la celda supera los 230°C.

Otras consideraciones

Para poder simular el modelo diseñado se ha utilizado como método de resolución el solver de paso variable “ode15s (Stiff/NDF)”.

El tiempo de simulación varía en función del experimento que se quiere modelar.