

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS MICROCICLOS EN LA DEGRADACIÓN DE LAS BATERÍAS DE IONES DE LITIO



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autora: Miren Mateos Inza

Directores: Alberto Berrueta Irigoyen

Adrián Soto Cabria

Pamplona, 4 de junio de 2021

upna
Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Resumen:

Hoy en día, con el aumento de la generación de energía a través de fuentes renovables y con el fin de hacer frente al cambio climático y conseguir un sistema eléctrico más sostenible, los sistemas de almacenamiento se han vuelto imprescindibles.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado de manera experimental el efecto que tienen los microciclos en la degradación y en la vida útil de las baterías de iones de litio. En el estudio se analizaron los efectos para dos tipos de celdas, las Panasonic NCR18650B y las LG 18650HG2. Para ello, se diseñaron 3 tipos de ensayos de microciclos en función del estado de carga (SOC). Además, para poder comprobar el efecto que estos podían tener en las celdas, también se diseñó un ensayo de referencia de cargas y descargas completas. Con el fin de conseguir una interpretación clara sobre el estudio, se diseñaron distintos ensayos de caracterización que proporcionarían información determinante sobre la funcionalidad de la batería como lo son la capacidad, la resistencia interna R_{DC} o la relación V_{OC} -SOC. Además de esta información, para conseguir una interpretación más completa de la impedancia se les aplicó la técnica llamada espectroscopia de impedancia (EIS) y con ella también se obtuvieron las gráficas sobre la distribución de los tiempos de relajación (DRT) para conocer con más detalle los resultados de las EIS.

Palabras clave: Celda, microciclos, SOC, EIS, DRT.

Abstract:

Nowadays, storage systems have become essential due to the increase in the generation of energy through renewable sources and to tackle climate change and achieve a more sustainable electricity system.

In this Final Degree Project, the effect of microcycles on the degradation and on the lifespan of lithium-ion batteries has been experimentally studied. The effects were analysed for two types of cells, the Panasonic NCR18650B and the LG 18650HG2. For this purpose, 3 types of microcycle tests were designed depending on the state of charge (SOC). To check the effect that these could have on the cells, a reference test of full charges and discharges was also designed. In order to get a clear interpretation of the study, different characterisation tests were designed to provide decisive information on the functionality of the battery, such as capacity, internal resistance R_{DC} or V_{OC} -SOC relationship. In addition to this information, to obtain a more complete interpretation of the impedance, the technique known as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied and, with it, graphs of the distribution of relaxation times (DRT) were also obtained to get more detailed results of the EIS.

Key words: Cell, microcycles, SOC, EIS, DRT.

Contenido

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Fundamentos teóricos de las baterías de iones de litio.....	1
1.1.1 Conceptos clave.....	2
1.2 Características técnicas de las celdas	3
1.2.1 Celdas Panasonic NCR18650B	3
1.2.2 Celdas LG 18650HG2	4
Capítulo 2: Objetivos	6
Capítulo 3: Técnicas de caracterización	7
3.1 Ciclo de carga-descarga	7
3.2 Pulsos de corriente	7
3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	8
3.3.1 Distribución de los tiempos de relajación (DRT)	10
Capítulo 4: Ensayo de caracterización (RPT).....	13
4.1 Diseño de ciclo de carga y descarga	13
4.2 Diseño de los pulsos de corriente.....	13
4.3 Diseño de EIS	16
4.3.1 Diseño de DRT.....	20
Capítulo 5: Matriz de ensayos de degradación	21
5.1 Ensayo de referencia	21
5.2 Ensayos de microciclos	22
Capítulo 6: Resultados	27
6.1 Celdas Panasonic NCR18650B	27
6.1.1 Primer ciclado.....	27
6.1.2 Sigüientes ciclados en celdas restantes	29
6.2 Celdas LG 18650HG2	37
Capítulo 7: Conclusiones.....	50
7.1 Líneas futuras	51
Referencias	52
Anexos	54

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de una batería de iones de litio [1].	2
Figura 2. Ciclo de vida de Panasonic NCR18650B.	4
Figura 3. Ciclo de vida de LG 18650HG2.	5
Figura 4. Espectroscopia típica de una batería de litio [3].	9
Figura 5. DRT de una batería de litio [3].	11
Figura 6. Diagrama de flujo de ensayos.	13
Figura 7. Ejemplo de corriente de un ensayo de pulsos de corriente.	15
Figura 8. (a) EIS para velocidad "fast", (b) EIS para velocidad "medium" y (c) EIS para velocidad "slow".	17
Figura 9. EIS del caso 8 con distintas amplitudes.	17
Figura 10. EIS al cambiar de zócalo.	18
Figura 11. EIS después de reiniciar el equipo.	19
Figura 12. Ejemplo en herramienta DRT Tools.	20
Figura 13. Ejemplo de modificación de gráfica DRT.	20
Figura 14. Corrientes de microciclos en celdas PAN.	22
Figura 15. Corrientes de microciclos en celdas LG.	23
Figura 16. Diseño matriz de ensayos de degradación en función del SOC.	24
Figura 17. Ejemplo de tensión y corriente de una celda en ensayo de microciclo al 0,5 %SOC.	25
Figura 18. Ciclo de vida de las celdas Panasonic (respecto a su valor inicial).	31
Figura 19. Valores de R_{DC} y V_{OC} de PAN en función del SOC.	33
Figura 20. EIS de PAN para distintos RPTs (a) y (b) Carga-descarga; (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC.	34
Figura 21. DRT de PAN para distintos RPTs (a) y (b) Carga-descarga; (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC.	35
Figura 22. R_{SEI} de PAN y su frecuencia.	36
Figura 23. R_{Ohm} de PAN y su frecuencia.	36
Figura 24. $R_{Polarización}$ de PAN y su frecuencia.	36
Figura 25. R_{AC} de PAN medida a 1 kHz.	37
Figura 26. Ciclo de vida de las celdas LG (respecto a su valor inicial).	38
Figura 27. Valores de R_{DC} y V_{OC} de LG en función del SOC.	42
Figura 28. EIS de LG para distintos RPTs (a), (b), (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC; (i) y (j) Carga-descarga.	45
Figura 29. R_{Ohm} de LG y su frecuencia.	45
Figura 30. $R_{Polarización}$ de LG y su frecuencia.	46
Figura 31. DRT de LG para distintos RPTs (a), (b), (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC; (i) y (j) Carga-descarga.	48
Figura 32. R_{SEI} de LG y su frecuencia.	48
Figura 33. R_{AC} de LG medida a 1 kHz.	49

Capítulo 1: Introducción

Hoy en día, con el aumento de la generación de energía a través de fuentes renovables y con el fin de hacer frente al cambio climático y conseguir un sistema eléctrico más sostenible, los sistemas de almacenamiento se han vuelto imprescindibles.

Esto se debe a que se debe reducir, e incluso eliminar en la medida de lo posible, la producción de energía con fuentes convencionales y perjudiciales y, para sustituirlas, cada vez se introduce una mayor cantidad de energía renovable. Esto hará que la estructura del sistema eléctrico cambie hacia un sistema de generación distribuido integrado en sistemas de autoconsumo. Sin embargo, estas tecnologías tienen un gran inconveniente en comparación con las tradicionales ya que son completamente dependientes del recurso.

Por eso, es necesario desarrollar e implementar sistemas de almacenamiento que hagan frente a este gran problema del sistema eléctrico. Aunque algunos de estos sistemas han sido estudiados durante décadas, en muchos casos están todavía a nivel de desarrollo en laboratorio. Otra de las aplicaciones de las baterías se va a dar y se está dando actualmente en la movilidad eléctrica, ya que con el fin de emitir la menor cantidad de emisiones perjudiciales como emisiones de efecto invernadero como el CO₂, se están fabricando formas de transporte eléctricas.

En este estudio en concreto se van a estudiar las celdas de iones de litio, que son sistemas de almacenamiento de energía electroquímicas. Agrupando varias celdas en serie y en paralelo y consiguiendo una determinada estructura se forma una batería de ion-litio. Estas baterías son comercializadas desde principios de los años 90 y han experimentado una contundente reducción de costes en los últimos años debido a su desarrollo. Entre sus ventajas se encuentra su alta densidad en volumen y peso o su alta eficiencia. Por el contrario, entre sus inconvenientes está su alta sensibilidad a la temperatura y, además, no han alcanzado su máximo potencial.

1.1 Fundamentos teóricos de las baterías de iones de litio

Una batería de iones de litio (Li-ion) es una tecnología avanzada de baterías que utiliza iones de litio como componente clave de su electroquímica. Durante un ciclo de descarga, los átomos de litio del ánodo se ionizan y se separan de sus electrones. Los iones de litio salen del ánodo y atraviesan el electrolito hasta llegar al cátodo, donde se recombinan con sus electrones y se neutralizan eléctricamente. Los iones de litio son lo suficientemente pequeños como para poder moverse a través de un separador microporoso entre el ánodo y el cátodo. En parte debido al pequeño tamaño del litio, las baterías de iones de litio son capaces de tener un voltaje y un almacenamiento de carga muy altos por unidad de masa y de volumen [1].

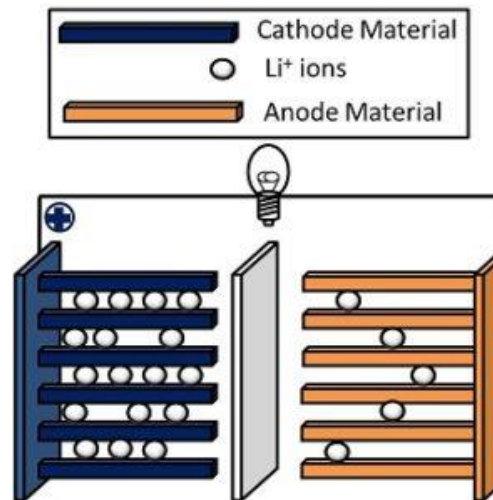


Figura 1. Esquema de una batería de iones de litio [1].

Las baterías de iones de litio pueden utilizar diferentes materiales como electrodos. La combinación más común es la de óxido de cobalto de litio (cátodo) y grafito (ánodo), que es la que se encuentra más comúnmente en los dispositivos electrónicos portátiles, como los teléfonos móviles y los ordenadores portátiles. Otros materiales del cátodo son el óxido de manganeso de litio (utilizado en los automóviles eléctricos e híbridos) y el fosfato de hierro de litio. Las baterías de iones de litio suelen utilizar éter (una clase de compuestos orgánicos) como electrolito.

1.1.1 Conceptos clave

A continuación se han definido los parámetros más importantes sobre las celdas o baterías que se usarán a lo largo del informe.

Capacidad

La capacidad de una batería o celda se define como la cantidad de energía que puede entregar en una sola descarga. La capacidad de la batería se especifica normalmente en amperios-hora (o miliamperios-hora).

Ciclo equivalente

Un ciclo equivalente de carga y descarga es un proceso completo de carga y descarga de la celda en el que se tiene el mismo estado de carga (SOC) antes y después del ciclo.

Microciclo

En este estudio se define un microciclo como un cambio rápido y continuo de la corriente con un cambio de dirección, es decir, de carga a descarga y viceversa. La frecuencia de este proceso se diseñará en función del estado de carga (SOC) de la celda.

Estado de carga (SOC)

El estado de carga (SOC) de una celda indica la capacidad disponible en función de su capacidad. El valor del SOC varía entre el 0% y el 100%. Si el SOC es del 100%, se dice que la celda está completamente cargada, mientras que un SOC del 0% indica que la celda está completamente descargada.

Estado de salud (SOH)

El estado de salud (SOH) de una celda indica la capacidad actual en función de su capacidad nominal. El valor del SOH varía entre el 0% y el 100%. Si el SOH es del 100%, quiere decir que la batería es nueva, mientras que un SOH del 70% indica que la celda ha llegado al final de su vida útil.

Degradación por calendario

La degradación por calendario es el envejecimiento que se produce en la batería o celda como consecuencia del paso del tiempo, aunque no haya sido ciclada o utilizada. Esta degradación depende de la temperatura y el estado de carga.

Degradación por ciclado

La degradación por ciclado es el envejecimiento que se produce en la batería o celda como consecuencia de su ciclado. Esta degradación depende, además de la temperatura y el estado de carga como en la degradación de calendario, del ratio de carga o descarga y de la profundidad de los ciclos.

Ratio de C (C-rate)

El ratio de carga/descarga o C-rate se define como la relación entre la corriente de carga o descarga de la batería y su capacidad nominal y se usa para facilitar comparaciones.

1.2 Características técnicas de las celdas

A continuación, se van a mostrar las características más importantes como la capacidad, el rango de tensiones o el número de ciclos de la vida útil de los dos tipos de celdas que se van a utilizar en el estudio: Panasonic NCR18650B y LG 18650HG2.

1.2.1 Celdas Panasonic NCR18650B

Se muestran las características más importantes de la celda de Panasonic proporcionadas por el fabricante.

Tabla 1. Características de celda Panasonic NCR18650B

Capacidad típica (a 25 °C)	3350 mAh
Tensión nominal	3,6 V
Carga	CC-CV. Std. 1625 mA; 4,2 V
Densidad energética	243 Wh/kg
Peso (max.)	48,5 g

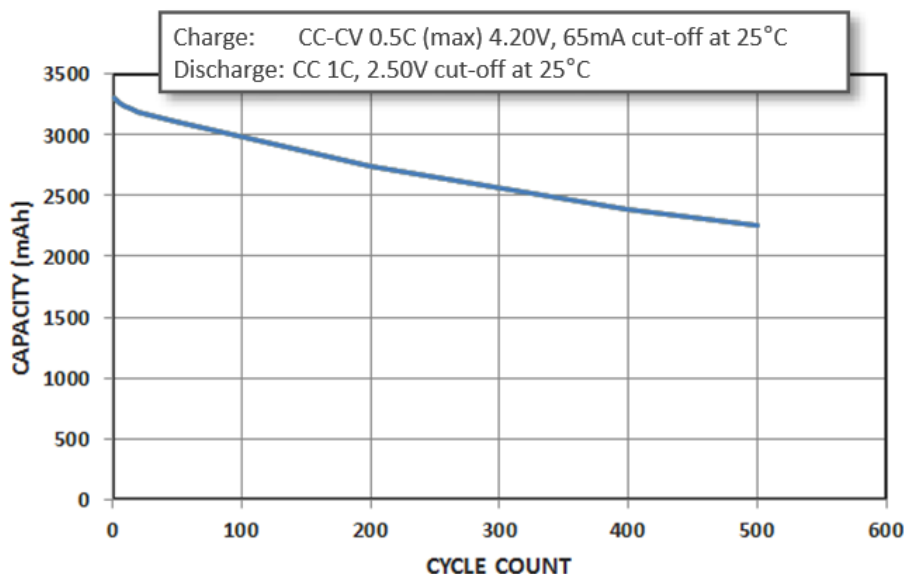


Figura 2. Ciclo de vida de Panasonic NCR18650B.

Como se puede ver, promete una vida útil de 500 ciclos realizando los siguientes ciclos de carga y descarga. En el proceso de carga se realiza una carga a corriente constante de 0,5C seguida por una carga a tensión constante al alcanzar la tensión máxima de 4,2 V y hasta alcanzar la corriente de corte, en este caso de 65 mA. Por el contrario, en el proceso de descarga, únicamente se realiza una descarga a corriente constante de 1C hasta llegar a la tensión mínima de 2,5 V. Además, también indica que la tensión nominal de la celda es de 3,6 V.

1.2.2 Celdas LG 18650HG2

Estas son las características principales de la celda LG 18650HG2 proporcionadas por su fabricante.

Tabla 2. Características de celda LG 18650HG2

Capacidad nominal	3 Ah
Tensión nominal	3,6 V
Carga	CC-CV. Std. 1,5 A; 4,2 V
Densidad energética	240 Wh/kg
Peso (máx.)	48 g
Corriente máxima	20 A

- Charge (CC/CV): 4A charge to 4.2V, 0.1A cut-off
- Discharge (CC) : 10A discharge, 2.0V cut-off

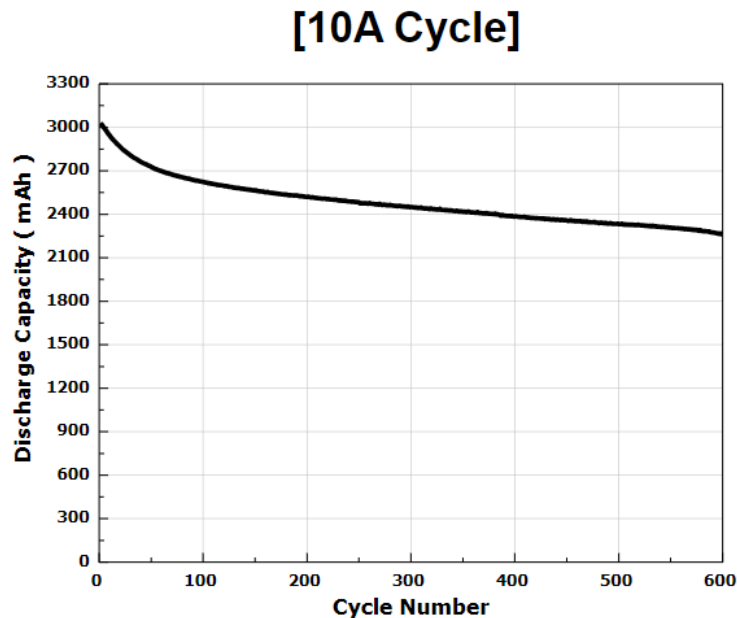


Figura 3. Ciclo de vida de LG 18650HG2.

Esta celda es parecida a la primera en cuanto a sus tensiones o capacidad. Aunque en este caso, la tensión mínima es aún más baja, de 2 V, y la capacidad también, de 3 Ah. Sin embargo, un parámetro destacable en comparación con la de Panasonic es la corriente máxima que soporta, de hasta 20 A. Además, la vida útil de la celda es mayor, de 600 ciclos, y en este caso el ciclo de carga y descarga se hace de la misma manera, pero con corrientes mucho mayores que en el caso anterior. Aparte de esta, hay otras dos gráficas de ciclos de vida con corrientes aún mayores, de 14 A y 20 A, pero también prometen 600 ciclos de vida útil, aunque llegando a una capacidad menor.

Capítulo 2: Objetivos

El principal objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado es realizar un estudio para validar de manera experimental el efecto que tienen los microciclos frente a ciclos de carga y descarga completas en la salud o en la vida útil de las baterías de iones de litio.

Objetivos específicos:

1. Diseño de ensayo de caracterización de las celdas.

Es necesario diseñar el ensayo de caracterización que se les va a realizar a las distintas celdas a lo largo del estudio con el fin de obtener después una correcta interpretación de los resultados. Este objetivo consiste en diseñar el Reference Performance Test (RPT), compuesto por las distintas técnicas de caracterización.

2. Diseño de matriz de ensayos de degradación de las celdas que incluya diferentes escenarios de microciclos.

Para analizar el efecto que tiene la degradación por ciclado mediante los microciclos en las celdas de iones de litio es necesario hacer el diseño de cada uno de los ensayos, tanto los distintos ensayos de microciclos como el ensayo de referencia con el que se van a comparar.

3. Interpretación de los resultados.

Una vez obtenidos los resultados gracias a las distintas técnicas de caracterización (como EIS o DRT) y después de aplicar a las celdas los distintos ensayos de degradación, se procederá a estudiarlos consiguiendo una buena interpretación de ellos.

Capítulo 3: Técnicas de caracterización

Una caracterización adecuada de las celdas de iones de litio proporciona información determinante sobre la funcionalidad de la batería como lo son la capacidad, la resistencia interna R_{DC} o la relación V_{OC} -SOC. En el caso de este estudio, se va a diseñar una matriz de ensayos de caracterización que se le llamará reference performance test o ensayo de rendimiento de referencia (RPT). Dentro de él se han realizado 3 pruebas de caracterización para cuantificar la degradación de las distintas celdas: ciclo de carga y descarga, pulsos de corriente y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

3.1 Ciclo de carga-descarga

En lo que respecta a las pruebas utilizadas para medir la capacidad, generalmente consisten en una carga de corriente continua, seguida de una fase de carga de voltaje constante hasta alcanzar una corriente mínima (Carga CCCV). A continuación, se realiza una descarga a corriente constante hasta alcanzar un voltaje menor (Descarga CC). En la literatura, algunos autores han establecido una descarga CCCV para medir la capacidad, a fin de asegurar que se reduzca el efecto de la resistencia interna y la temperatura [2]. El valor de la capacidad depende principalmente de la corriente de descarga y la temperatura. La corriente suele mantenerse por debajo de $C/3$ para una correcta medición de la capacidad, con el fin de evitar procesos de autocalentamiento no deseados [3].

3.2 Pulsos de corriente

La impedancia es un compendio de fenómenos producidos cuando una corriente eléctrica fluye a través de la batería. Este parámetro abarca la conductividad electrónica del cátodo, el ánodo, el colector, cada contacto eléctrico; la conductividad iónica de la membrana y el electrolito; y los fenómenos de polarización y difusión. El valor de la impedancia puede ser medida excitando la celda con un pulso de corriente o con una señal sinusoidal. En relación con la parte real de la impedancia, la resistencia, normalmente se proporcionan dos valores relevantes: R_{DC} , la cual es la resistencia de la celda para el funcionamiento de baja frecuencia, y R_{AC} , la resistencia para el funcionamiento de alta frecuencia [3].

La técnica más común para la medición de R_{DC} consiste en la aplicación de un pulso de corriente a una batería relajada. Con la medición de la respuesta del voltaje, la cual está relacionada con la resistencia óhmica y la resistencia de polarización de la celda, se puede calcular el valor de R_{DC} por medio de la ley de Ohm (1). Esta técnica es llamada normalmente Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) o Hybrid Pulse Power Characterization (HPPT). Además, aparte de conseguir la medición de la resistencia, se puede obtener la relación entre esta y el estado de carga.

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (1)$$

En este punto, también se va a hablar sobre la relación entre el estado de carga de la celda y la tensión de circuito abierto V_{OC} , que es necesaria para la estimación del SOC. Existen dos metodologías principales para medir esta relación, la técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT) y la prueba pseudo- V_{OC} [2].

La primera se basa en la aplicación de una variación galvanostática en el SOC hasta alcanzar el estado de carga deseado y, a continuación, se realiza un periodo de descanso hasta que se garantiza la estabilización de la tensión. Por el contrario, en la segunda metodología se carga la batería continuamente mediante una corriente constante baja. Con esta corriente, el equilibrio electroquímico puede asumirse durante todo el proceso de carga-descarga. En cambio, el principal inconveniente de este segundo método es la larga duración del ensayo.

Por lo tanto, en este estudio, como se explicará más adelante, se van a realizar las mediciones a través de la técnica de caracterización de los pulsos de corriente, ya que, de esta manera, se pueden obtener los datos de ambos parámetros en función del estado de carga, tanto los de la resistencia interna como los de la tensión de circuito abierto. Así, la técnica consiste en aplicar una corriente de carga constante hasta alcanzar el estado de SOC deseado. Después, se deja reposar durante un cierto período de tiempo para que la tensión de la celda se pueda estabilizar. Estos pulsos se aplican una vez se ha descargado la celda hasta su mínimo valor de tensión y transcurrido un tiempo de reposo.

En este tipo de ensayos, al igual que en la medición de la capacidad, se recomienda utilizar una corriente de ratio C (C-rate), es decir, una corriente igual o inferior a C/3, ya que, con corrientes superiores a ese valor, la temperatura superficial de la celda aumenta ligeramente. Además, el valor de la resistencia depende también de la duración del pulso de corriente, de su estado de carga ($\Delta\%SOC$) y de los tiempos de descanso entre ellos. Por eso, es necesario diseñar un ensayo con unos valores y, por ejemplo, los descansos deben ser mínimo de 10 minutos. A lo largo de los años se han estudiado distintos tiempos de reposo [4] y finalmente, un valor típico con el que el método es eficaz y con el que se puede ahorrar tiempo frente a periodos más largos, es 1 hora.

Por último, esta técnica de caracterización tiene una gran simplicidad, por lo que se pueden modelizar las celdas de iones de litio con bajo coste computacional. Además, como se ha mencionado, del mismo ensayo se obtienen más datos.

3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Se puede realizar una medición más completa de la impedancia de la batería mediante la siguiente técnica, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Esta es una técnica mediante la cual se puede conocer de manera no invasiva el estado de salud de una batería de litio [3]. La correcta interpretación de los resultados permite conocer los procesos de degradación mayoritarios en cada batería. Además, mediante esta metodología se obtiene información sobre el comportamiento dinámico de la batería en el dominio de la frecuencia, las propiedades de los materiales, los fenómenos interfaciales y las reacciones electroquímicas. Los resultados obtenidos de la prueba EIS se basan en los supuestos de un sistema lineal, invariante temporal y causal.

Para ello, se excita una celda electroquímica con una señal de tensión de corriente alterna sinusoidal de baja amplitud a distintas frecuencias. Así, como respuesta, se obtiene la corriente asociada, también de AC, que tendrá el mismo rango de frecuencias, pero con distinta amplitud y fase. A través de la tensión y corriente se obtiene el valor de la impedancia de la celda, tanto su valor real como el imaginario, para distintas frecuencias. La impedancia compleja depende, entre otros, del estado de carga, la temperatura y del estado de salud de la batería.

La representación gráfica de un EIS típico de una batería de ion-litio se presenta a través de un diagrama de Nyquist. En este diagrama se muestra el valor de la impedancia, tanto su componente real en el eje X como su componente imaginaria con signo negativo en el eje Y. La intersección del diagrama con el eje real, es decir, el punto en el que la componente imaginaria de la impedancia $-\text{Im}(Z)$ es igual a 0, tiene una frecuencia en la que el comportamiento inductivo y capacitivo están equilibrados y, por ello, únicamente permanece el comportamiento óhmico, el cual corresponde a la resistencia óhmica interna, que incluye la conductividad iónica del electrolito y la conductividad electrónica de los electrodos, colectores de corriente y contactos eléctricos [5]. La diferencia entre la resistencia óhmica y el valor de resistencia que se encuentra en el punto mínimo de la curva, donde acaba el fenómeno capacitivo y empieza el fenómeno de difusión, es llamada resistencia de polarización. Esta resistencia, al contrario que la resistencia óhmica, disminuye ante un aumento de la temperatura [6]. Gracias a los resultados que se obtienen en esta técnica se van a calcular y graficar los valores de R_{Ohm} y $R_{\text{Polarización}}$.

Si se analiza el diagrama de Nyquist (Figura 4) que se obtiene después de realizar un EIS a una batería LIB, se pueden diferenciar varias zonas.

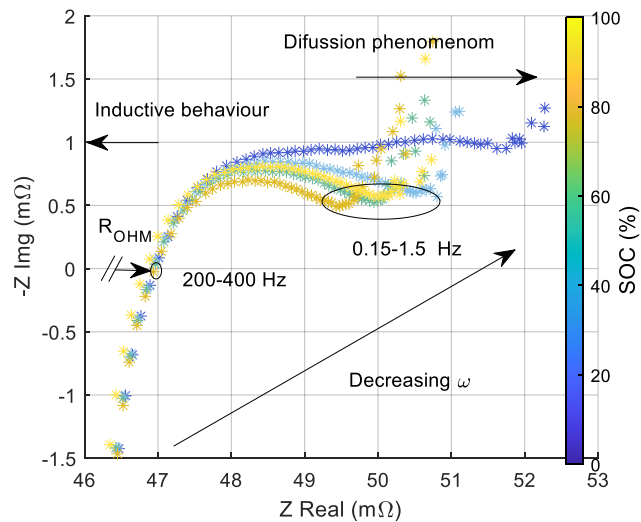


Figura 4. Espectroscopia típica de una batería de litio [3].

En la zona de la izquierda se encuentra la parte inductiva, que corresponde a altas frecuencias y en la que la impedancia aumenta en función de la frecuencia. En la zona central del diagrama, a frecuencias medias, se encuentra la parte capacitiva, en la que la impedancia aumenta con la inversa de la frecuencia y donde se puede ver el comportamiento capacitivo de la batería. En este tramo se pueden ver uno o dos arcos dependiendo del estado de la batería, generalmente llamados como pérdidas de polarización, que son debidas a la lenta difusión del litio en los componentes de la batería durante la carga y la descarga, y que provocan una diferencia

de potencia en el interior que se disipa en forma de calor [6]. Los arcos corresponden a los efectos capacitivos y resistivos en cada electrodo y en el electrolito. Los fenómenos electroquímicos que ocurren en esos arcos son la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa en el ánodo y el cátodo, y la resistencia en la interfaz de electrolitos superficiales en el ánodo (SEI) y en el cátodo (IEC). La impedancia en esa zona es altamente dependiente del SOC de la batería, ya que la concertación iónica y la estructura cristalina de los electrodos dependen de ello. La transferencia de carga del cátodo es el proceso dominante del arco en SOC bajos, mientras que, en SOC altos, el componente crítico es el ánodo [3]. Además, la mayor parte de la impedancia es causada por el cátodo y su impedancia aumenta mucho más rápido que la del ánodo cuando ambos, ánodo y cátodo, se imponen al mismo número de ciclos [7]. Por último, en la zona de la derecha, se ubica el fenómeno de difusión a bajas frecuencias, inferiores a 0,5 Hz. La difusión puede ser representada con una impedancia llamada impedancia de Warburg [8]. La impedancia depende de la frecuencia de la perturbación potencial. A altas frecuencias, la impedancia de Warburg es pequeña ya que los reactivos en difusión no tienen que moverse muy lejos. Sin embargo, a bajas frecuencias, los reactivos tienen que difundirse más, aumentando la impedancia de Warburg. En el diagrama de Nyquist, la impedancia de Warburg aparece como una línea diagonal con una pendiente de 45°.

3.3.1 Distribución de los tiempos de relajación (DRT)

Para obtener una interpretación más detallada de los resultados obtenidos en las EIS se realiza un análisis matemático llamado distribución de los tiempos de relajación, (DRT). Este método ha ganado popularidad en los últimos años con el objetivo de lograr una mejor, o más adecuada, interpretación de los resultados ya que toma una espectroscopia de impedancia como argumento de entrada y calcula la probabilidad de que ocurra un proceso dominante a una frecuencia específica. De esta manera, se pueden conocer mejor los efectos en cada electrodo y en el electrolito que pueden corresponder a los arcos del diagrama de Nyquist de una EIS.

El análisis de la distribución de los tiempos de relajación está basado en la probabilidad de que un proceso se produzca con una cierta constante de tiempo [3]. Los datos de la impedancia medida en el dominio de la frecuencia se deconvolucionan para encajar con la siguiente expresión:

$$Z(f) = R_{ohm} + \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j2\pi f\tau} d\tau \quad (2)$$

donde R_{ohm} es la resistencia óhmica, $g(\tau)$ es la distribución de los tiempos de relajación, j la unidad imaginaria, f la frecuencia y τ la constante de tiempo. Los datos de impedancia se adquieren generalmente en una escala logarítmica. Por lo tanto, (2) se puede reescribir como

$$Z(f) = R_{ohm} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(\ln\tau)}{1 + j2\pi f\tau} d\ln\tau \quad (3)$$

siendo

$$\gamma(\ln\tau) = \tau g(\tau). \quad (4)$$

Antes de aplicar la técnica de DRT, se deben identificar los fenómenos electroquímicos. En las superficies de los electrodos se forma una capa pasiva llamada interfaz de electrolitos sólidos o SEI a partir de productos de descomposición de los electrolitos. Esto ocurre en los ánodos de las baterías de iones de litio. Por eso, uno de los obstáculos para la mejora del rendimiento de la batería de litio es la interfaz electrodo-electrolito, donde se combinan el electrón y el Li-ion y después se almacenan en el electrodo [9]. Esa capa es eléctricamente aislante y conductora de iones.

Por un lado, un SEI denso e intacto puede restringir el túnel de electrones y así prohibir una mayor reducción del electrolito, que es vital para la estabilidad química y electroquímica de una batería. Por otro lado, la formación y el crecimiento de SEI consumen litio activo y materiales de electrolitos, lo que provoca una disminución de la capacidad, un aumento de la resistencia de la batería y una baja densidad de potencia. El SEI en el ánodo es más inestable debido a las reacciones de reducción evidentes y la expansión de volumen más grande de los materiales del ánodo. El SEI del ánodo generalmente consiste en productos de reducción de electrolitos formados a través de las reacciones entre el electrodo y los electrolitos debido a la fuga de electrones del ánodo.

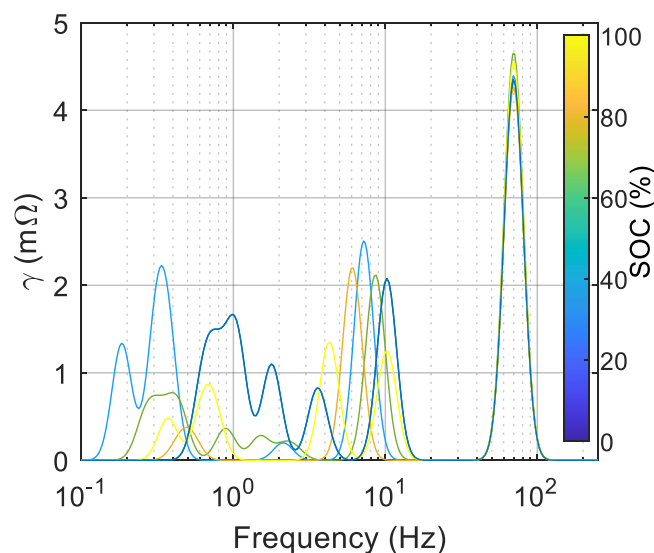


Figura 5. DRT de una batería de litio [3].

Gracias a las investigaciones en las que se ha estudiado acerca de esta nueva técnica, la DRT, se han podido conocer los procesos predominantes que suceden en las baterías de iones de litio. En la Figura 5 puede verse la representación obtenida de una DRT en función del SOC. En el estudio [7] se estudiaron los efectos en los electrodos por separado. De esta manera, en el ánodo se atribuyen dos procesos en dos rangos de frecuencias. Primero, se asigna la impedancia del interfaz sólido – electrolito (SEI) a unas frecuencias de alrededor de los 100 Hz, mientras que a las frecuencias de entre 0,2 Hz y 5 Hz se les asigna la transferencia de carga. En el caso del cátodo, se muestran otros dos procesos dominantes, uno en el mismo rango que los procesos asociados a la SEI, que se correlaciona principalmente con el CEI (interfaz del cátodo). El otro proceso se muestra para frecuencias de 0,1 a 4 Hz aproximadamente, cuya frecuencia depende del SOC y el cual es también asignado a una transferencia de cargas.

En resumen, los espectros de impedancia de la celda completa están dominados por la transferencia de carga del cátodo ya que la mayor parte de la impedancia es causada por el cátodo. Además, es posible que, a un SOC alto, los espectros de impedancia de la celda completa estén influenciados por la transferencia de carga del ánodo. Pero, en este caso, esta información no es muy relevante, ya que en este estudio se van a llevar a cabo las técnicas de caracterización de las celdas a un 50 %SOC.

Capítulo 4: Ensayo de caracterización (RPT)

Antes de empezar a aplicar los ensayos de degradación a las celdas de iones de litio, es necesario diseñar el ensayo de caracterización que se va a realizar a lo largo del estudio, es decir el reference performance test o ensayo de rendimiento de referencia (RPT). Como se ha comentado, consta de 3 técnicas distintas (Ciclo de carga y descarga, Pulsos de corriente y EIS) que se realizarán después de los ciclos de degradación, pero también antes del primer ciclado. A continuación, se va a explicar el diseño de este ensayo.

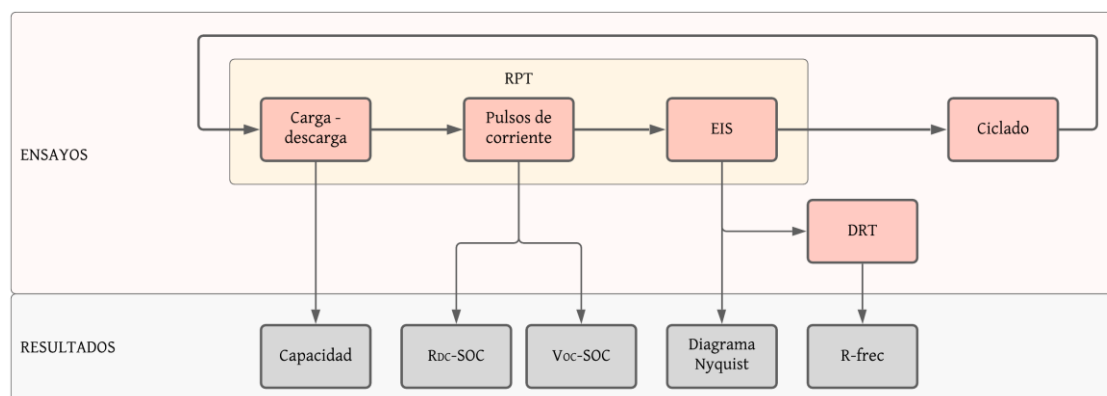


Figura 6. Diagrama de flujo de ensayos.

4.1 Diseño de ciclo de carga y descarga

Primero, y antes de realizar los pulsos de corrientes, se le aplica a la celda un ciclo de carga y descarga con una corriente de $C/3$ para conocer la capacidad que tiene en ese momento. Es decir, en las celdas PANASONIC NCR18650B se aplica una corriente de 1,116 A y en las celdas LG 18650HG2 de 1 A. Este ensayo se realiza utilizando el software BTS de Neware y las máquinas cicladoras del laboratorio. Se debe conocer la capacidad de la celda antes de los pulsos debido a que después de los ciclados de degradación la capacidad irá disminuyendo. El ciclo de carga y descarga comienza cuando la celda está a su mínimo valor de tensión para que el ciclo sea completo, y en este caso, la tensión mínima de ambas celdas es de 2,5 V. En las celdas de LG, de acuerdo con las características técnicas proporcionadas por el fabricante, se le puede disminuir la tensión hasta los 2 V, pero el valor elegido en este caso es un valor más típico, y, además, de esta manera el rango de tensiones de ambas celdas es el mismo.

4.2 Diseño de los pulsos de corriente

Como se ha visto en la parte teórica, con este ensayo se van a obtener los valores de R_{DC} y V_{OC} , que después se representarán gráficamente en función del estado de carga de la celda. Para eso, también se utilizará el software BTS de Neware y con él se realizará el siguiente ensayo.

Como se ha expresado anteriormente, en el caso de la carga se realiza una carga de corriente continua, seguida de una fase de carga de voltaje constante hasta alcanzar una corriente mínima (Carga CCCV). En los dos tipos celdas utilizadas en este estudio se ha hecho de la misma manera. En la carga se ha cargado la celda hasta los 4,2 V y para la corriente mínima de corte se ha escogido el valor típico de C/25. Es decir, para las celdas de marca Panasonic 0,134 A y para las de LG 0,12 A. Sin embargo, en cuanto a la descarga, únicamente se le aplica una descarga a corriente constante (Descarga CC) hasta alcanzar el voltaje mínimo de 2,5 V. Este proceso de carga CCCV y descarga CC se hace de esta manera porque, tal y como se muestran en las hojas de características de las celdas, los datos que proporcionan en cuanto al número de ciclos que aguantan durante su vida útil está medida de este modo. Además, este ensayo, como el ciclo de carga y descarga anterior a los pulsos, se realiza con una corriente de C/3.

De esta manera, antes de comenzar el ensayo de los pulsos de corriente, la celda habrá llegado a su valor de tensión mínimo. No obstante, antes de aplicarle el primer pulso la celda debe mantenerse en reposo durante 1 hora ya que, para aplicarle los pulsos de corriente del ensayo, la celda debe estar relajada y por eso, la tensión cuando comiencen los pulsos no será igual a la mínima, sino que será algo mayor. Después del periodo de reposo se aplicarán los pulsos que llegarán al valor de capacidad del 20 %SOC. Por este motivo, como los pulsos deben ser diseñados en función de la capacidad que tiene la celda en ese momento, se deben hacer por separado el ciclo de carga y descarga y los pulsos. Ha habido varios estudios sobre los valores del tiempo de descanso y los pulsos de $\Delta\%SOC$ [2], pero en este caso se decidió utilizar valores típicos para ambos.

Así, una vez acabado el ciclo de carga y descarga, se recoge el valor de la capacidad en descarga dado que, es la energía que es capaz de ceder la celda y se calcula el 20 %SOC en función de esta. Para asegurar que antes de aplicar el primer pulso la celda se encuentra en el estado que debe estar, alcanzado su valor mínimo de tensión y después del tiempo de reposo, el ensayo de pulsos se diseña empezando con una descarga a corriente constante hasta alcanzar los 2,5 V y después se deja en reposo 1 hora. De esta forma, la celda está lista para empezar el ensayo. A continuación, se le aplica el primer pulso de corriente en carga y cuando alcanza el valor de capacidad del 20 %SOC se vuelve a dejar en reposo otra hora. En este periodo y los siguientes ocurre lo contrario que en el primero ya que, ahora, al venir de un proceso de carga y no de descarga, la tensión de la celda disminuirá ligeramente. Este proceso de pulsos se repite hasta que la celda llega al valor máximo de tensión. En ese momento, se vuelve a dejar 1 hora de reposo y posteriormente se realiza una descarga a corriente continua, seguida de una fase de descarga de voltaje constante hasta alcanzar la tensión de 3,6 V y una corriente mínima de paro de C/25. Este voltaje se ha fijado en 3,6 V ya que es el equivalente a un 50 %SOC y este es el valor en el que los fabricantes almacenan las celdas. Además, con esta tensión se va a realizar la siguiente técnica de caracterización, la espectroscopia de impedancia electroquímica.

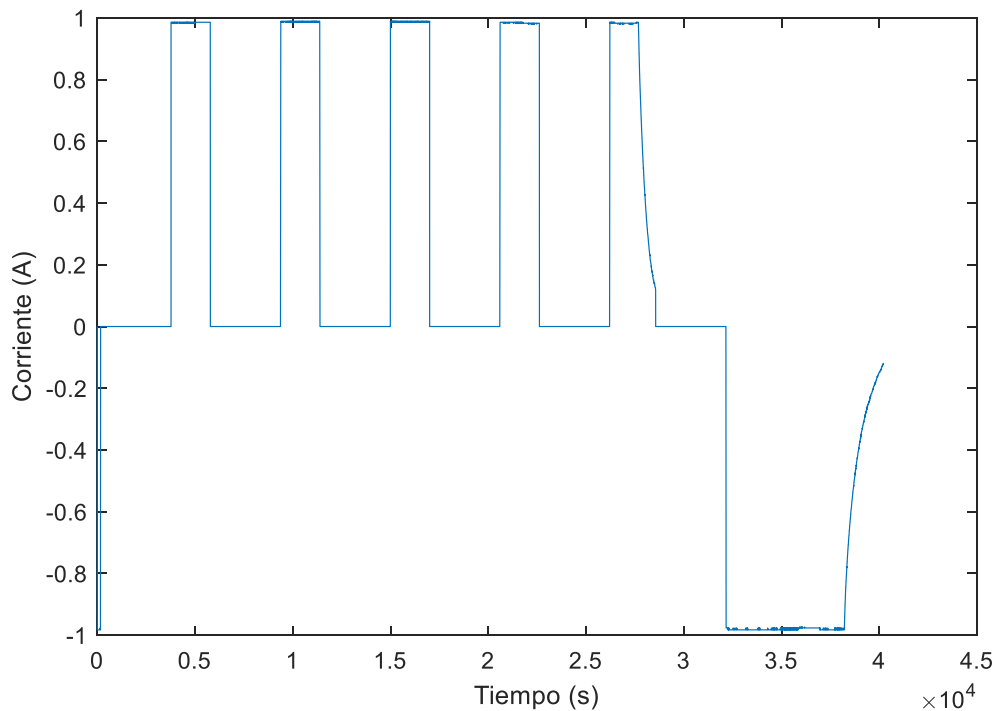


Figura 7. Ejemplo de corriente de un ensayo de pulsos de corriente.

Como se observa en la Figura 7 los pulsos aplicados en total en el ensayo son 5 ya que en cada pulso la capacidad aumenta un 20 % SOC, es decir, $C/5$. De estos se obtendrán los valores de R_{DC} y V_{OC} .

R_{DC} , la resistencia interna, se mide utilizando la ley de Ohm en los primeros instantes de cada pulso calculando la diferencia de tensión entre la tensión de equilibrio y la tensión en bornes tras los primeros 10 segundos del pulso. En total se obtendrán 5 valores de resistencia en función del estado de carga de la celda ya que, al medirse la resistencia en los primeros instantes del pulso, no se obtendrá un valor de esta para valores de SOC cercanos al 100 % donde el pulso ya no es de corriente constante por encontrarse en la fase CCCV.

Por su parte, V_{OC} , la tensión de circuito abierto no se puede medir en el mismo periodo de tiempo ya que debe estar en circuito abierto y no conectada como en el caso de la medición de la resistencia. Por lo tanto, y gracias a que el propio programa sí que facilita los datos de tensión para cada tiempo de paso, se obtiene directamente del ensayo, y en este caso se toma la tensión del último punto del tiempo de reposo o estabilización, justo antes de aplicar el siguiente pulso de corriente. Respecto a este parámetro, y a diferencia de la resistencia, se obtendrán 6 valores en función del SOC, desde el 0% SOC y hasta el 100 %SOC.

Como estos datos se representarán en función del estado de carga de la celda, se deben obtener los valores concretos del SOC en el mismo momento que se miden los anteriores dos parámetros, que se calcularán tomando los datos de capacidad que también facilita el software.

4.3 Diseño de EIS

Antes de empezar con los ensayos de degradación de las celdas, se realizaron pruebas de espectroscopias de impedancia electroquímica con una celda LG 18650HG2 con el fin de encontrar el ensayo óptimo para después aplicarlo al resto de celdas una vez definidas las matrices de ensayos de caracterización y degradación. Como se ha comentado anteriormente, con este ensayo se consigue un diagrama que muestra el valor de la impedancia en función de frecuencia y que, con una correcta interpretación, muestra el nivel de degradación que padece la celda.

Para ello, se utilizó el software PSM y el equipo de EIS PSM3750 y BATT470m-200 del Laboratorio de Almacenamiento y microrredes de la universidad. Se realizaron distintas pruebas para conocer los parámetros óptimos con los que después se realizarían las demás EIS. El rango de frecuencia utilizado fue de entre 1 Hz y 3 kHz, con el que se observa sobre todo el comportamiento capacitivo de la celda. Además, se fijaron los pasos (steps) a 64. Es decir, durante la EIS completa, se cogerían 64 puntos de forma logarítmica a lo largo del rango de frecuencia. Una vez fijados estos parámetros, se variaron los valores de los siguientes parámetros: amplitud, número mínimo de ciclos y velocidad.

Primera variable: Número mínimo de ciclos y velocidad

En los tres turnos de la primera tanda de pruebas se mantuvo el valor de la amplitud de la señal de la tensión a 15 V. En el primer turno, se fijó la velocidad de las espectroscopias a una velocidad rápida “fast”, con el fin de variar un parámetro distinto fijando los demás. La velocidad se puede fijar en 5 valores: very slow, slow, medium, fast y very fast.

Por lo tanto, el parámetro que se varió en este caso fue el número mínimo de ciclos, el cual representa cuántos ciclos debe realizar antes de empezar a recabar los datos. Este parámetro tiene también 5 valores posibles, desde el 1 hasta el 5. Se hizo una EIS para cada valor y todas terminaron en un tiempo menor a 1 minuto.

En el siguiente turno se llevó a cabo el mismo procedimiento, pero con el parámetro de la velocidad en “medium” y con similitud al caso anterior, la duración de las diferentes EIS variaron desde 20 segundos hasta 1 minuto.

En el último, se fijó la velocidad a “slow” y su duración, en comparación a los otros dos turnos fueron significativamente mayores, desde los 3 minutos las más corta y hasta los 6 minutos la más larga.

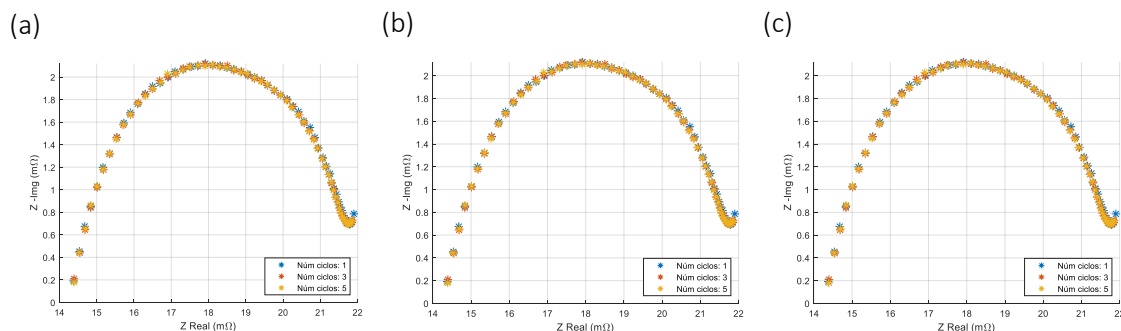


Figura 8. (a) EIS para velocidad "fast", (b) EIS para velocidad "medium" y (c) EIS para velocidad "slow".

Por lo tanto, la primera conclusión es que cuanto mayor es el número mínimo de ciclos, mayor es la duración de la EIS, y, además, esto se aprecia sobre todo cuando la velocidad del ensayo es media o baja, no tanto cuando la velocidad es alta. Sin embargo, cuanto más lento se hace el ensayo, mejores resultados se obtienen, ya que la curva EIS es más definida. Teniendo en cuenta la relación entre la precisión de la curva y el tiempo de ensayo, se obtiene un resultado satisfactorio en el caso medio, con los parámetros fijados en velocidad media y número mínimo de ciclos 3 (llamado caso número 8). Comparando este caso con otros de duración similar no hay diferencias significativas, por lo tanto, para la siguiente tanda, se mantendrán los valores fijados en este caso.

Segunda variable: Amplitud

Para esta segunda tanda se mantuvieron los valores fijados en la primera y se dispuso a realizar más pruebas variando esta vez el valor de la amplitud de tensión. Así, en estas pruebas se hicieron 4 ensayos con los siguientes valores de amplitud: 10, 7.5, 5 y 1.5 V.

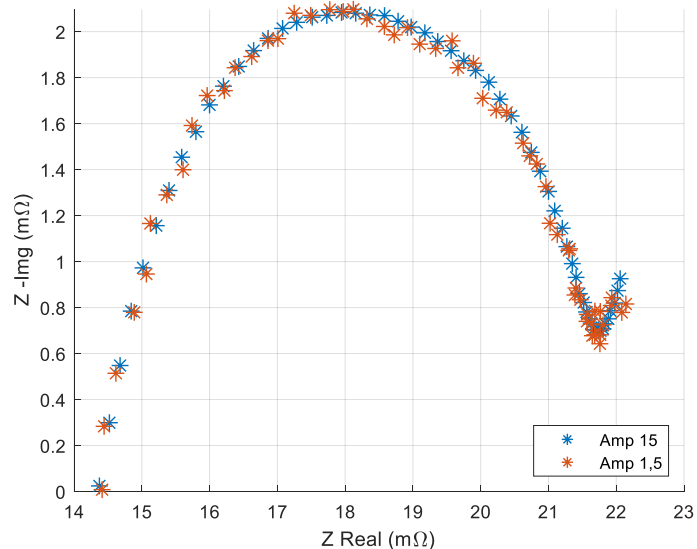


Figura 9. EIS del caso 8 con distintas amplitudes.

Es destacable que el tiempo de los 4 test realizados fueron muy similares, por lo tanto, este parámetro no influye demasiado en el tiempo de ensayo. El aspecto más susceptible a esta variación es la precisión de la curva que se obtiene. Como puede observarse, cuanto menor amplitud se utilice, menor definición se alcanza, mucho menor que en las distintas variaciones los parámetros en las pruebas de la primera tanda. Además, la zona de la curva que más se deforma en comparación con las demás es la derecha, a partir de donde empezaría el fenómeno de difusión y de esta manera, sería difícil analizarlo. Por ese motivo, se decidió mantener la amplitud a 15 V, con la que se obtiene una buena forma de la curva de impedancia y con un tiempo de ensayo apropiado.

Tercera variable: Cambio de zócalo

También se probó a hacer varias EIS con los parámetros asignados en las dos primeras tandas (caso número 8), después quitar la celda del zócalo, volver a colocarla y realizar otras EIS para ver el efecto que tiene, ya que al ponerla de nuevo puede que no se coloque en la misma posición que anteriormente.

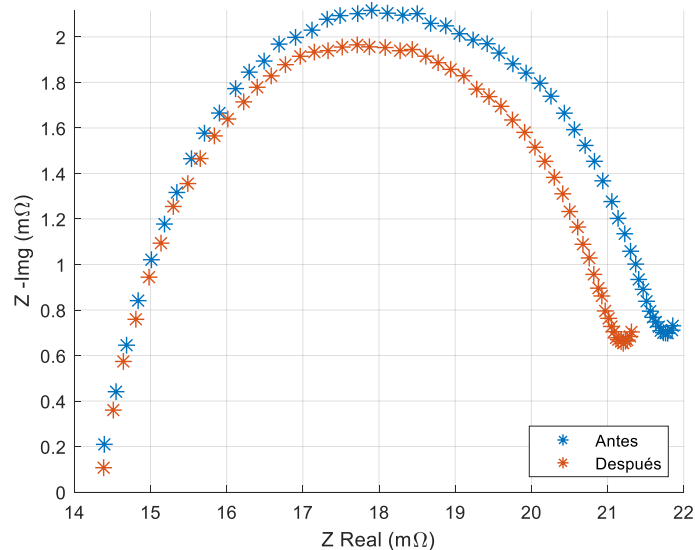


Figura 10. EIS al cambiar de zócalo.

En este caso, se puede observar que el cambio de zócalo afectó no tanto en la definición de la curva, sino en el radio de la semicircunferencia. Esto puede deberse a que al volver a colocar la celda en el zócalo no se haya ajustado de la misma forma que la primera vez. Por eso, se decidió hacer una marca en el zócalo con la posición de ajuste para que todas las espectroscopias realizadas en el estudio tuviesen la misma precisión.

Pruebas finales: Apagado de equipo EIS y mayor rango de frecuencia

Por último, se hicieron unas últimas pruebas después de apagar y volver a encender el equipo de EIS para ver su efecto. Además, para ver el comportamiento en un mayor rango de frecuencia, se amplió disminuyendo la frecuencia más baja y así, el nuevo rango de frecuencias se fijó desde los 0,1 Hz hasta los 3 kHz.

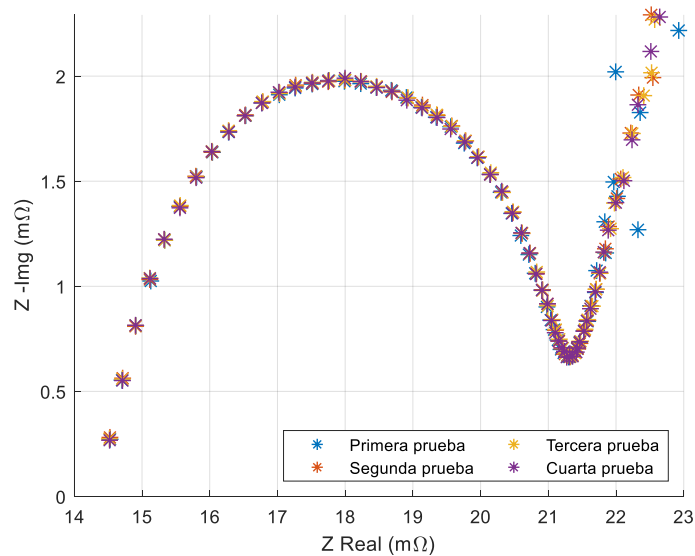


Figura 11. EIS después de reiniciar el equipo.

En esta última prueba se observó que, una vez encendido el equipo, en las primeras pruebas se obtienen resultados peores que en las siguientes una vez se mantiene la celda en el zócalo, sobre todo en bajas frecuencias, en la zona donde se observa el fenómeno de difusión. Por eso, para conseguir una buena definición en las espectroscopias del estudio, se decidió realizar más de una EIS por celda durante el estudio, 3 ensayos en concreto. Ya que en la tercera repetición se obtiene un buen resultado, y, además, esta diferencia solo se va a dar en la primera celda ya que luego no se apagará el equipo para realizar las EIS a las siguientes celdas, sino que solamente se quitará la anterior del zócalo y se colocará la nueva. Y como se ha visto en la anterior prueba, ese cambio no tiene un gran efecto.

Tabla 3. Parámetros de configuración de la EIS (caso 8)

Amplitud	15 V
Rango de frecuencia	0,1 Hz – 3 kHz
Número mínimo de ciclos	3
Pasos (steps)	64
Velocidad	Media

Como los dos tipos de celdas son parecidas en cuanto a capacidad y tensiones, en ambas se decidió mantener los valores fijados finalmente en las anteriores pruebas, más concretamente los valores del caso 8 (Tabla 3) pero con el último rango de frecuencias probado, de 0,1 Hz hasta 3 kHz, para poder observar también, aparte del comportamiento capacitivo, el fenómeno de difusión.

Cabe destacar que, como se puede ver en la Figura 6, las espectroscopias de impedancia se van a realizar después del ensayo de pulsos de corriente, cuando las celdas tienen una tensión de 3,6 V, que corresponde al 50 %SOC y, además, como se ha explicado, se van a realizar 3 EIS por cada celda, aunque se analizarán únicamente las últimas de cada celda.

4.3.1 Diseño de DRT

La técnica de DRT, distribución de los tiempos de relajación, se realizarán con la herramienta DRT Tools de Matlab [10]. La aplicación de esta técnica es sencilla, ya que se realiza con los resultados de las EIS y consiste en el siguiente proceso:

1. Se modifican los propios resultados de las EIS, ya que esta técnica analiza en detalle el efecto capacitivo y resistivo de la celda. Por eso, se eliminan tanto la parte inductiva de la curva como la parte de la curva a bajas frecuencias en la que se muestra el fenómeno de difusión.

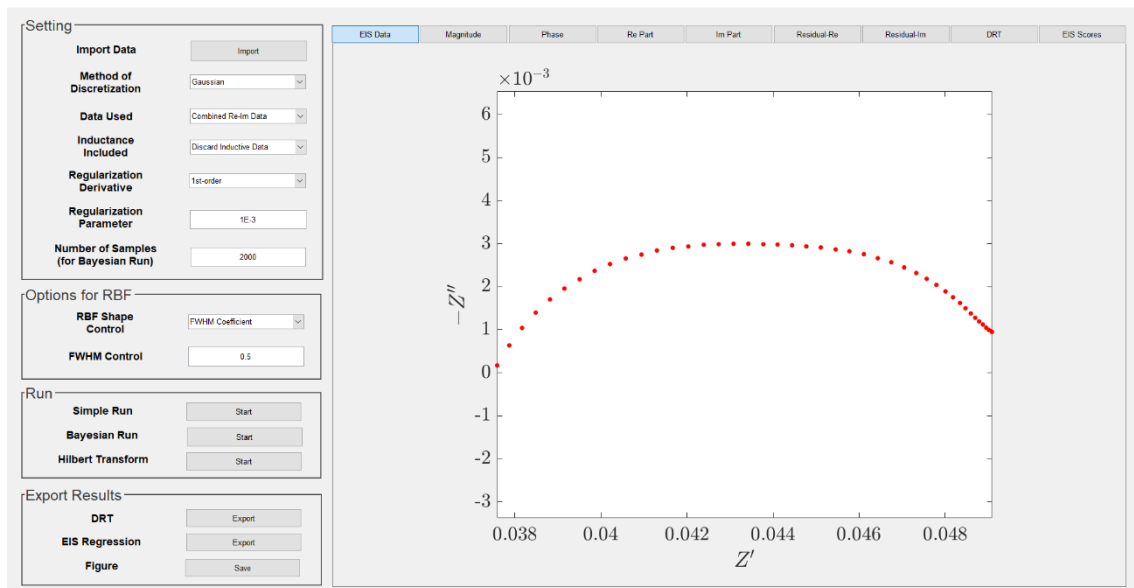


Figura 12. Ejemplo en herramienta DRT Tools.

2. Se introduce en la herramienta DRT Tools y esta devuelve los datos con una gráfica de γ frente al tiempo. En este caso, para poder realizar una interpretación de manera más intuitiva y cómoda, se modifica el eje horizontal para obtener una gráfica en función a la frecuencia.

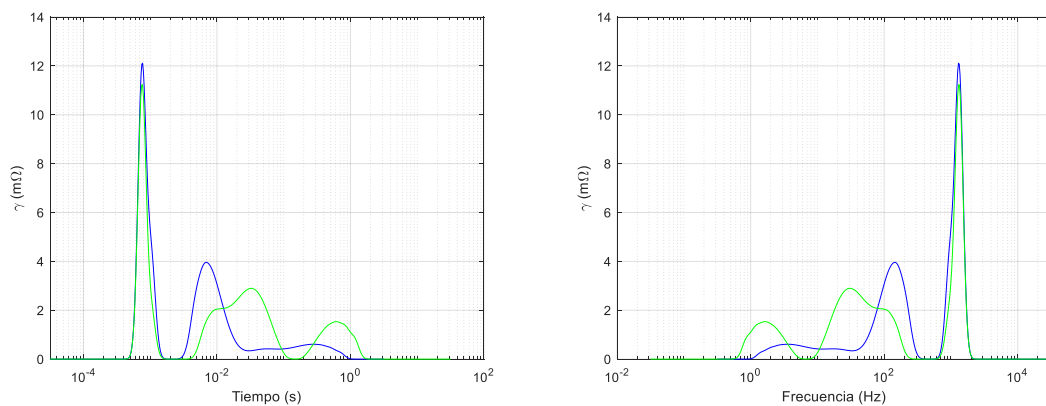


Figura 13. Ejemplo de modificación de gráfica DRT.

Capítulo 5: Matriz de ensayos de degradación

Una vez se han diseñado y definido todos los ensayos de caracterización que se van a utilizar en el estudio, se debe diseñar la matriz de ensayos de degradación. Esta matriz está diseñada para los dos tipos de celdas utilizadas en el estudio, las Panasonic NCR18650B y las LG 18650HG2, ya que los dos únicos parámetros que cambian entre ellas son el valor de las corrientes y el número de ciclos, como se verá posteriormente.

Con el objetivo de observar el efecto de los microciclos en la vida útil de las celdas, se fijaron 4 ensayos distintos. El primero un ensayo de referencia y los tres restantes 3 ensayos de microciclos con distintos valores. Cada ensayo se aplicaría a 2 celdas, por eso, se utilizaron 8 celdas Panasonic NCR18650B de 3,35 Ah. En este caso, el fabricante muestra los datos de ciclado de las celdas para cargas a 0,5C y descargas a 1C. Y, con estos valores, la vida útil de las celdas equivale a 500 ciclos. Para poder ver esta degradación, en el estudio se realizarían 100 ciclos entre los ensayos de caracterización. De esta manera, con 5 puntos se vería el efecto que causarían los microciclos comparándolo con un ensayo de referencia. Además, se decidió utilizar una corriente de carga y descarga iguales, por lo tanto, se fijó a 1C referida a la capacidad nominal de la celda, es decir, a 3,35 A.

Por otro lado, en los ensayos de degradación de las celdas LG 18650HG2 se utilizaron 10 en total, ya que se quiso analizar con más detalle el ensayo que menos degradación había producido a las celdas de Panasonic y por eso, este ensayo se aplicó a 4 celdas. Con los otros tres ensayos, sin embargo, se siguió el primer criterio aplicándoles uno por cada dos celdas. Uno de los parámetros distintos en estos ensayos es el número de ciclos de los ciclados. En este caso, para tener un análisis más detallado, se fijaron 20 ciclos en los microciclos, que corresponde a 33,33 ciclos equivalentes. Respecto a las celdas a las que se les aplicó el ensayo de referencia, se fijaron ciclados de 70 ciclos, únicamente para tener una referencia para comparar los ensayos de microciclos ya que se tuvo un tiempo menor para llevar a cabo este ensayo. Además, se escogieron las celdas LG 18650HG2 de 3 Ah por sus características técnicas, especialmente por las corrientes que puede soportar. El fabricante asegura una vida útil equivalente a 600 ciclos con cargas a 4 A y descargas a 10, 14 o 20 A, llegando a una capacidad más baja cuanto mayor sea la corriente de descarga. Para continuar con los mismos ensayos que en las celdas de Panasonic, se decidió fijar la corriente de carga y descarga con el mismo criterio que en el primer caso, a 1C, por lo tanto, en este caso a 3 A.

Además, se debe señalar que estos ciclados se harían siempre y cuando el estado de salud de la batería fuera mayor al 60 %, ya que por debajo de ese valor puede llegar a ser peligroso. Además, se recomienda dejar de usar una batería para valores menores del 80 %.

5.1 Ensayo de referencia

El ensayo de referencia se fijó como un ciclado de cargas y descargas completas para poder después comparar el comportamiento de un ciclado “normal” con el de los microciclos. Es decir, el ensayo de referencia consiste en una carga CC desde 2,5 V hasta 4,2 V y una descarga CC de

4,2 V a 2,5 V. Así, durante el tiempo de carga únicamente se realizaría la carga y lo mismo en la descarga.

$$\frac{C}{I} = \frac{3,35 \text{ Ah}}{3,35 \text{ A (1C)}} \text{ o } \frac{3 \text{ Ah}}{3 \text{ A(1C)}} \quad (5)$$

Como la corriente tanto de carga como de descarga es igual a 1C, ambos procesos tardarían alrededor de 1 hora cada uno teniendo en cuenta que la capacidad de la celda fuera igual a la nominal. Y, además, un ciclo de carga y descarga equivale en este caso a un ciclo equivalente.

Este ensayo de referencia se aplicaría a las celdas llamadas PAN5, PAN6, LG14 y LG15.

5.2 Ensayos de microciclos

Para analizar los efectos que distintos microciclos pueden tener en la vida útil de una celda de ion-litio se fijaron 3 ensayos de microciclos definidos por el valor del SOC. Este es el valor de capacidad que se cargaría en el proceso contrario, el de descarga, en cada microciclo, y de igual manera, lo que se descargaría en el proceso de carga. Estos procesos, por lo tanto, están diseñados sobre el tiempo más corto del microciclo que se fijó al 20 % del tiempo total del microciclo. Además, todos los ensayos, al igual que el de referencia, se realizarían con cargas y descargas CC con una corriente de 1C. Al hacerse con la misma corriente, pero estar cargando el 80 % del tiempo en el proceso de carga y el 20 % en el proceso de descarga, en total, un ciclo de carga y descarga equivaldría a más de un ciclo equivalente. En concreto, un ciclo de estas características equivale a 1,67 ciclos equivalentes. Por lo tanto, el ciclado de estos 3 ensayos de microciclos se realizarían de 60 ciclos, el equivalente a 100 ciclos equivalentes y a los 100 ciclos del ensayo de referencia. Ya que así, los 4 ensayos harían el mismo número de ciclos equivalentes.

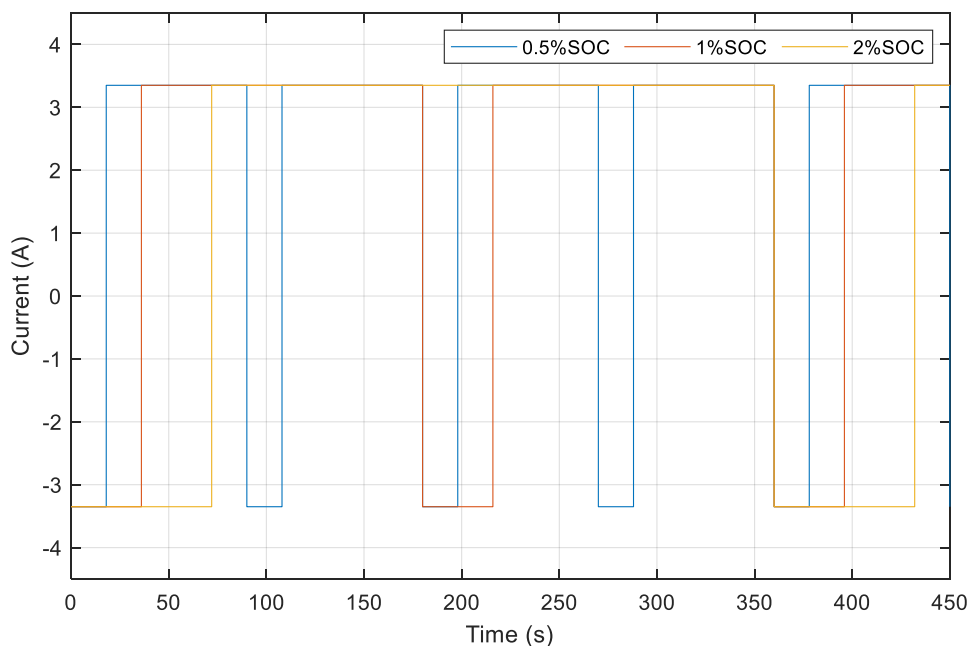


Figura 14. Corrientes de microciclos en celdas PAN.

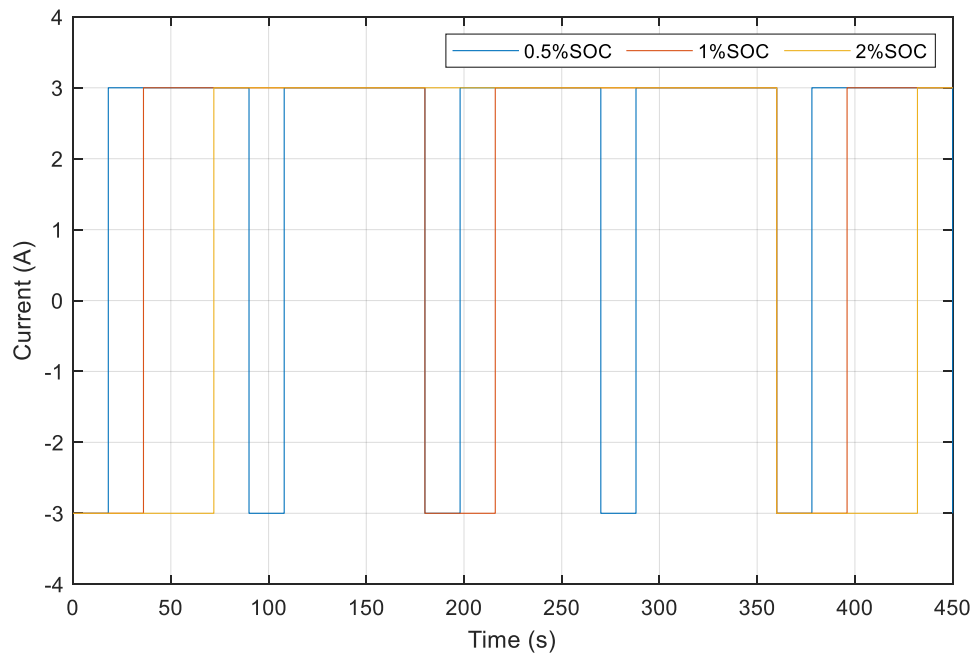


Figura 15. Corrientes de microciclos en celdas LG.

Cabe destacar antes de explicar los 3 ensayos detalladamente que todos ellos están también diseñados de manera absoluta, es decir, respecto a la capacidad nominal de la celda. Esto se diseñó así porque es más sencillo y, además, se podría haber diseñado para la capacidad de la celda en el momento de lanzar los ensayos de ciclado, pero de haber sido así, únicamente estaría bien diseñado para los primeros ciclos, ya que después de varios ciclos la capacidad de la celda variaría de nuevo y el diseño ya no valdría para los siguientes.

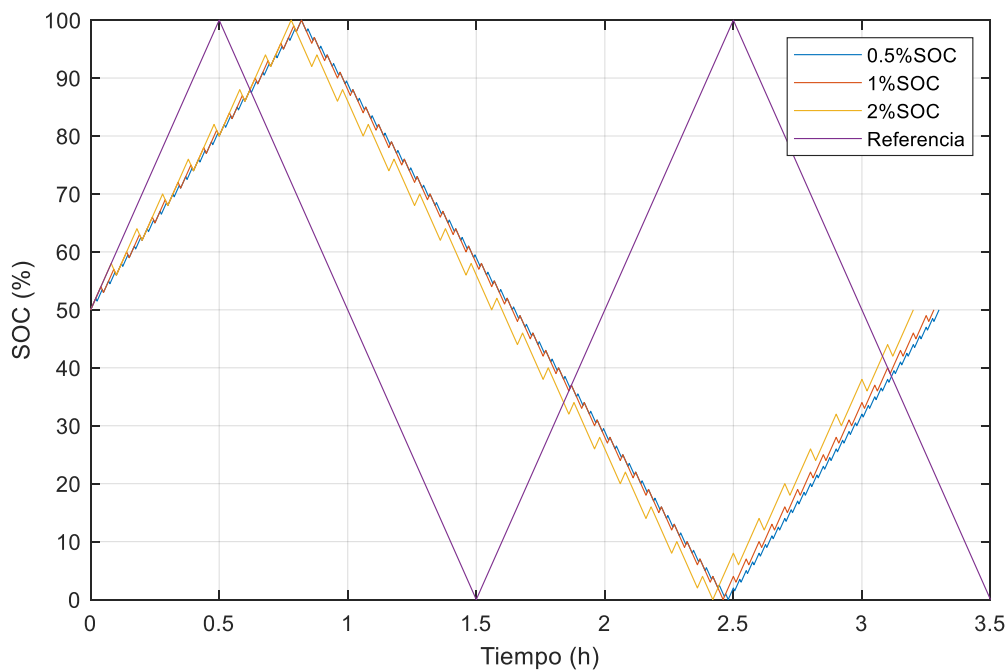


Figura 16. Diseño matriz de ensayos de degradación en función del SOC.

Microciclo al 0,5 %SOC

Para explicar los cálculos hechos para el diseño del primer ensayo de microciclos se van a utilizar los datos de las celdas de Panasonic. En este se fijó el tiempo corto al 0,5 %SOC. Así, el 0,5 %SOC es igual a 0,01675 Ah. Como la corriente es igual a 1C, es decir, es igual a 3,35 A, ese tiempo de carga o descarga es igual a 0,005 h, que equivale a 18 segundos (6). De esta manera, si el tiempo corto calculado es igual a 18 segundos, el tiempo largo del microciclo es el 80 % restante, 72 segundos.

$$\frac{3,35 \text{ (Ah)} \times 0,5 \%}{3,35 \text{ (A)}} = 0,005 \text{ h} = 18 \text{ s} \quad (6)$$

Esto significa que, en el proceso de carga, por ejemplo, se estará cargando un 80 % del tiempo y descargando un 20 %, en cada microciclo 72 y 18 segundos respectivamente. Durante ese tiempo, en los 72 segundos se realizará una carga CC de un 2 % de la capacidad y en los 18 segundos una descarga CC de un 0,5 %.

Al realizarse los ensayos en las celdas LG con una corriente inferior, de 3 A, pero siendo de ratio C igual a 1C, los mismos valores sirven para estas celdas.

El ensayo de microciclos al 0,5 %SOC se aplicaría a las celdas llamadas PAN7, PAN8, LG6, LG7, LG8 y LG9.

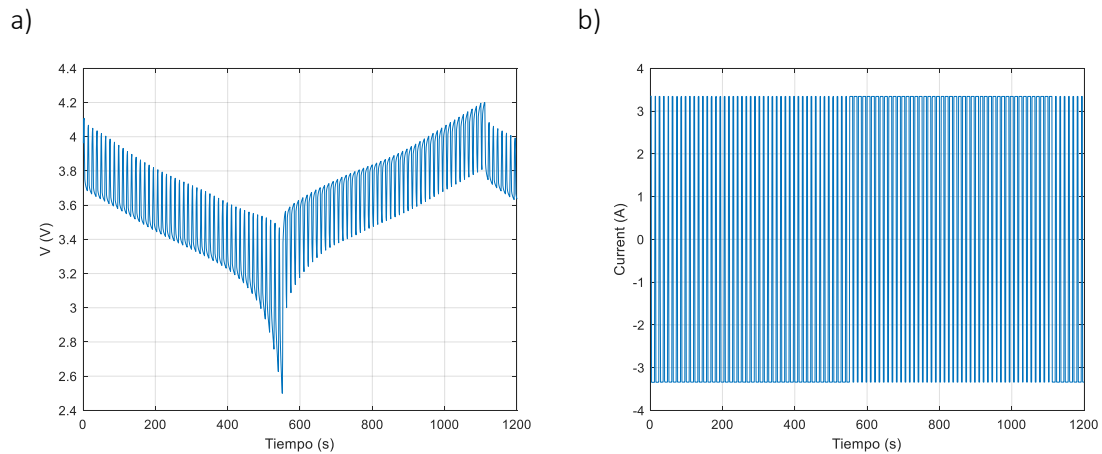


Figura 17. Ejemplo de tensión y corriente de una celda en ensayo de microciclo al 0,5 %SOC.

Microciclo al 1 % SOC

El segundo ensayo de microciclos se fijó con un periodo de microciclo algo mayor que el anterior, en concreto se fijó el tiempo corto a 1 % SOC. Por lo tanto, en este caso el tiempo corto equivalente al 20 % del tiempo total del microciclo es igual a 36 segundos (7) y el 80 % restante serán 144 segundos.

$$\frac{3,35 \text{ (Ah)} \times 1 \%}{3,35 \text{ (A)}} = 0,01 \text{ h} = 36 \text{ s} \quad (7)$$

Por consiguiente, durante el proceso de la carga CC se descargará durante los 36 segundos un 1 % de la capacidad y durante los 144 segundos se cargará un 4 %. De igual manera, pero al contrario en la descarga CC, donde los microciclos estarán compuestos por 36 segundos de carga y 144 segundos de descarga.

El ensayo de microciclos al 1 %SOC se aplicaría a las celdas llamadas PAN9, PAN10, LG10 y LG11.

Microciclo al 2 %SOC

Por último, el tercer ensayo de microciclos se fijó a un tiempo aún mayor que el de los anteriores ensayos, al 2 %SOC. Así, en este caso el tiempo corto del microciclo es igual a 72 segundos (8) y el tiempo largo 288 segundos, el 80 % restante.

$$\frac{3,35 \text{ (Ah)} \times 2 \%}{3,35 \text{ (A)}} = 0,02 \text{ h} = 72 \text{ s} \quad (8)$$

Por eso, en el proceso de carga de este último ensayo, se descargará un 2% de la capacidad durante los 72 segundos y se cargará un 8 % durante los 288 segundos. Los mismos valores se dan en el proceso de descarga, pero a la inversa.

El ensayo de microciclos al 2 %SOC se aplicaría a las celdas llamadas PAN11, PAN12, LG12 y LG13.

Tabla 4. Resumen de matriz de ensayos de degradación

CELDA	ENSAYO
PAN5	Carga-descarga con corriente de 3,35 A
PAN6	
PAN7	Microciclos a 0,5 %SOC con corriente de 3,35 A
PAN8	
PAN9	Microciclos a 1 %SOC con corriente de 3,35 A
PAN10	
PAN11	Microciclos a 2 %SOC con corriente de 3,35 A
PAN12	
LG6	Microciclos a 0,5 %SOC con corriente de 3 A
LG7	
LG8	
LG9	
LG10	Microciclos a 1 %SOC con corriente de 3 A
LG11	
LG12	Microciclos a 2 %SOC con corriente de 3 A
LG13	
LG14	Carga-descarga con corriente de 3 A
LG15	

Es necesario mencionar que la matriz de ensayos de degradación en las celdas de Panasonic se había diseñado con ciclados de 100 ciclos. Sin embargo, después de los primeros 100 ciclos, se retiraron 4 de las 8 celdas ya que sus valores de capacidad habían disminuido considerablemente. Por eso, para analizar más detalladamente los siguientes ciclos, se decidió modificar este valor a uno menor. Así, se siguieron lanzando ensayos de degradación de 30 ciclos, o 50 ciclos equivalentes, en las 4 celdas restantes.

Capítulo 6: Resultados

En este capítulo se van a mostrar los resultados obtenidos a través de los distintos ensayos aplicados a las celdas.

6.1 Celdas Panasonic NCR18650B

6.1.1 Primer ciclado

Después del primer ciclado, es decir, los 100 ciclos equivalentes en los 4 ensayos, se realizaron los distintos ensayos de caracterización y se obtuvieron los siguientes resultados en las distintas celdas comparando los ensayos de antes y después del ciclado.

Capacidad

Antes de analizar la diferencia de capacidad que se ha dado después de los primeros ciclos, es destacable comentar que, pese a que la capacidad nominal de la celda es 3,35 Ah, antes de hacerles ningún ciclo tenían una capacidad de alrededor de los 3 Ah, es decir, un 90 % de SOH aproximadamente, como se puede observar en el Anexo 1. Esto se debe a que las celdas llevaban almacenadas en el laboratorio un par de años y, debido al envejecimiento de calendario, sufrieron una disminución de la capacidad.

Otra cuestión que hay que mencionar es que los ensayos de microciclos hicieron más ciclos de los diseñados en un principio debido a un error en la programación que fue solucionado para los siguientes ciclos.

Así, después de realizar los primeros ciclos, se puede ver una gran diferencia entre las capacidades de los distintos ensayos. Las capacidades más bajas se dieron en el ensayo de referencia y en el ensayo de microciclo a 2 % SOC. Como se muestra en la Figura 18, se redujo la capacidad de las 4 celdas casi un 40 %. En todas ellas, las celdas tenían una salud menor de la recomendada, la cual es del 80 %. En el caso del último ensayo incluso menor al 60 %. Por este motivo, y ya que puede incluso ser peligroso seguir ciclando las celdas, se decidió retirar del estudio las 4: PAN5, PAN6, PAN11 y PAN12.

En cuanto a las otras 4 celdas, en las del ensayo de microciclo de 0,5 % SOC apenas habían sufrido una disminución, únicamente bajó su capacidad alrededor del 3 %. Por último, las capacidades de las celdas del ensayo de microciclos a 1 % SOC disminuyeron algo más que las del ensayo anterior, sobre todo la PAN10 que bajó un poco más del 16 %, ya que ha hecho varios ciclos más que la PAN9. Pero, aun así, al estar su estado de salud cerca del 80 %, se decidió seguir con los dos últimos ensayos comentados, los de microciclos a 0,5 % y 1 % SOC. Por lo tanto, en este apartado se van a analizar más detalladamente los resultados de las celdas retiradas y posteriormente, se analizarán los resultados de las celdas restantes una vez hayan hecho más ciclos.

R_{DC}-SOC y V_{OC}-SOC

Con el envejecimiento, se puede observar que, excepto el primer valor del primer pulso, que hace que la resistencia sea menor debido posiblemente a que la tensión anterior al pulso es mayor cuanto menor capacidad tiene la celda, las resistencias son mayores (Figura 19), aumentando su valor desde los 65 mΩ hasta los 110 mΩ para un SOC cercano al 30% (Figura 19 (m)). El motivo de este cambio puede ser que las celdas se cargan más rápido al introducir la misma corriente, pero al tener una menor capacidad, la diferencia de las tensiones en el tramo medido es mayor. Precisamente, este efecto es más notorio en las celdas retiradas del estudio, ya que sus capacidades son sensiblemente menores. Además, otro de los motivos por los que puede suceder esto es la degradación que sufren relacionada con los fenómenos que se han comentado antes. En las demás, tras la segunda RPT, el aumento de la resistencia es menor que en las anteriores.

Respecto a la tensión V_{OC}, se observa que el rango de tensiones está siempre entre 3,2 V y 4,2 V. Esto es así, porque, como bien se ha comentado anteriormente, aunque el ensayo de pulsos de corriente empieza con la celda completamente descargada con 0 %SOC y a 2,5 V, antes de aplicarle el primer pulso, la celda debe estar relajada y se le aplica un tiempo de estabilización. Por eso, su tensión aumenta, y en todos los casos, es de alrededor de 3,2 V. Esto puede deberse a una disminución de la capacidad, y cuanto menor capacidad tenga la celda, mayor va a ser esta tensión, como se ve en la Figura 19. Con el 100 %SOC, la tensión de la celda es cercana a la tensión máxima. Sin embargo, en este caso ocurre lo contrario que para el 0% SOC. Entonces, para este caso, cuanto menor sea la capacidad, menor tensión va a tener porque en un mismo tiempo la celda se carga o descarga con mayor rapidez. Siguiendo este razonamiento, la pendiente de la tensión frente al SOC es menor cuanto menor es la capacidad.

EIS y DRT

Esta disminución de la capacidad de las 4 celdas más degradadas también puede observarse en las espectroscopias de impedancia y las gráficas obtenidas mediante la técnica de la distribución de los tiempos de relajación. En todas ellas se observa una gran diferencia entre la primera toma de datos y la segunda, tanto en la forma de la curva, pudiéndose contemplar de manera más significativa en las celdas PAN6 y PAN11 (Figura 20(b) y (g)), donde se distinguen dos arcos, en vez de uno único como se encontraba en antes del ciclado. Los arcos también se aprecian en las celdas que menor degradación sufrieron después de los primeros ciclos. Este fenómeno puede analizarse más detalladamente en las gráficas DRT (Figura 21). En este caso, en el primer RPT se aprecian 3 picos para las frecuencias 1-10 Hz, 10-500 Hz y 500-3000 Hz aproximadamente que, aplicando lo que se ha expresado en la parte teórica [3], [7], se pueden atribuir a la transferencia de carga (cátodo y ánodo) y al SEI, respectivamente. Después del primer ciclado se observa que el primer proceso sufre un aumento de su resistencia y a su vez una disminución de la frecuencia. En el segundo, el proceso que se asociaría a la transferencia de carga en el ánodo sufre el mayor cambio en su forma extendiéndose en el rango de frecuencia de 10-500 Hz y mostrando dos picos en vez de uno único como en el DRT inicial. Estos dos picos son más notorios en las celdas PAN6 y PAN11, como también ocurre en las EIS. Por este motivo, los arcos que se ven en las EIS pueden deberse a una mayor degradación del ánodo. Por último, el último proceso se le atribuiría al SEI. En este caso, tanto la resistencia R_{SEI} (Figura 22) como la frecuencia a la que se encuentra, aumentan. En las 4 celdas retiradas el valor de R_{SEI} crece unos 8 mΩ y la frecuencia 500 Hz aproximadamente. Este aumento en la resistencia del SEI es destacable en estas primeras

celdas porque en las demás, que siguieron sus ensayos de degradación y que no sufrieron una gran disminución de la capacidad, no se dio.

Además, en las celdas retiradas del estudio se puede observar un desplazamiento de la curva, es decir, el aumento de la resistencia óhmica de entre unos 6 y 10 mΩ, cuyo valor es el equivalente al valor de la resistencia cuando corta el eje Y (Figura 23). Asimismo, la resistencia de polarización también experimenta un aumento algo menor de 10 mΩ debido a la degradación en las celdas (Figura 24). Al darse estas variaciones, las frecuencias a las que se encuentran las resistencias son mayores después de los primeros ciclos en ambos casos. La frecuencia de la resistencia óhmica pasa de valores cercanos a 1400 Hz a los 2000 Hz y la frecuencia de la resistencia de polarización sufre un cambio mucho menor de alrededor de 0,2 Hz, aunque en el caso de la celda PAN12 este valor asciende a un valor mayor de 0,9 Hz. Estos cambios en las resistencias óhmicas y de polarización también se dan en un primer ciclado de las celdas ensayadas al 0,5 %SOC y al 1 %SOC, pero en menor medida, y sin embargo las frecuencias se mantienen más estables. Cabe destacar que el desplazamiento es más notorio para frecuencias bajas que para las frecuencias más altas. Más adelante, se analizarán los resultados después de un número mayor de ciclos.

6.1.2 Sigüientes ciclados en celdas restantes

Los siguientes 50 ciclos equivalentes se aplicaron a las 4 celdas de Panasonic restantes: el ensayo de degradación al 0,5 %SOC a las celdas PAN7 y PAN8 y el ensayo a 1 %SOC a las celdas PAN9 y PAN10.

Capacidad

Tal y como se muestra en la Figura 18, las capacidades de las 4 celdas apenas sufrieron cambios, se mantuvieron con más del 80 % de su capacidad inicial e incluso en llegaron a experimentar un incremento que puede deberse a la temperatura de las celdas. Sin embargo, sí que se observan cambios en las curvas EIS o las gráficas DRT.

R_{DC} -SOC y V_{OC} -SOC

Como se ha mencionado en los primeros resultados, los siguientes parámetros pueden estar relacionados con la capacidad de a celda. Como en estas celdas la capacidad no ha sufrido grandes cambios, los valores de R_{DC} y V_{OC} tampoco lo han hecho (Figura 19). En el caso de la tensión de circuito abierto sí se ve la misma tendencia que se observaba las celdas retiradas, aunque en menor medida, ya que cuando la capacidad aumenta las tensiones también lo hacen, excepto para el 100 %SOC, disminuyendo así el rango de tensiones ligeramente. Esto se aprecia especialmente en las celdas PAN8 y PAN10, y no tanto en las otras dos. En esas celdas el rango disminuye de 3,2-4,2 V a 3,5-4,2 V aproximadamente. En esas mismas celdas también se nota una diferencia respecto a las otras dos en las gráficas de la resistencia interna. Aunque, por lo general, en todas ellas se puede decir que no ha habido grandes cambios, teniendo en cuenta que la capacidad tampoco los ha sufrido. Sin embargo, en las celdas PAN8 y PAN10 la resistencia R_{DC} para el 0 %SOC ha disminuido considerablemente, desde 140-150 mΩ hasta cerca de los 70 mΩ. Por el contrario, en las celdas PAN7 y PAN9, después de los cinco RPTs, el valor apenas se ha reducido 20 mΩ.

EIS y DRT

En las 4 celdas (Figura 20(c), (d), (e) y (f)) se observa una gran diferencia entre el primer RPT, antes de los ciclados, y después de hacer más de 250 ciclos equivalentes. Como se ve, el radio del semicírculo ha aumentado ligeramente, aunque lo que más llama la atención es el cambio que se observa en la forma de la curva. En las 4 celdas en el primer RPT únicamente se apreciaba un arco, mientras que en los siguientes se distinguen dos, y en cada RPT se ven más notoriamente. Para conocer las causas de estos arcos, como se ha mencionado anteriormente, se realizaron las gráficas DRT (Figura 21). En estas celdas, el comportamiento y los valores de los primeros dos procesos, los que probablemente son debidos a la transferencia de carga en el cátodo y ánodo siguen la misma tendencia que la mencionada en las celdas retiradas. Es decir, hay un aumento de las resistencias y, además, se aprecian en el segundo proceso los dos picos, tal y como ocurre en las EIS. Sin embargo, el comportamiento del pico atribuido al SEI es distinto, aunque en el primer RPT tienen valores parecidos. A medida que avanzan los números de ciclos aplicados, la resistencia R_{SEI} disminuye ligeramente en las dos celdas a las que se les aplicó el ensayo de microciclos a 0,5 %SOC (Figura 22), 1 m Ω aproximadamente. Y las dos celdas a las que se les aplicaron los microciclos a 1 %SOC actúan de distinta manera, ya que la resistencia de la PAN9 también disminuyó cerca de 1 m Ω , pero la de la PAN10 aumentó más de 2 m Ω . En cuanto a la frecuencia a la que se encuentran estas resistencias, después de los más de 250 ciclos aumenta ligeramente para las dos primeras celdas (PAN7 y PAN8) y más significativamente para las dos últimas (un aumento de alrededor de 200 Hz), aunque en todas ellas un valor menor al de las celdas retiradas.

Respecto al radio del semicírculo, se pueden observar los distintos valores de las resistencias de polarización (Figura 24) obtenidas en cada EIS. En el caso de las dos celdas a las que se les ha realizado el ensayo de microciclos del 0,5 %SOC, el cambio de este valor es prácticamente insignificante ya que apenas hay 2 m Ω de diferencia entre las distintas RPTs. Por otro lado, en las celdas del ensayo de microciclos del 1 %SOC se observa un aumento algo mayor a las anteriores, llegando casi a 5 m Ω de diferencia en el caso de la celda PAN10, la más degradada de las 4. Sin embargo, cabe destacar que a medida que el valor de la resistencia de polarización ha ido aumentando, la frecuencia a la que esta se encuentran ha disminuido. Un aspecto importante que mencionar es que, después del primer ciclado, el valor del radio, o la resistencia de polarización ha disminuido, y esto puede deberse a que, en los primeros ciclos, la resistencia tiene una tendencia a disminuir. Sin embargo, después de aplicarle un mayor número de ciclos, la resistencia empieza a aumentar. Otro parámetro que ha cambiado, aunque ligeramente, es el valor de la resistencia óhmica (Figura 23), que corta el eje Y en su origen, que ha variado menos de 5 m Ω y el cual ha causado un pequeño desplazamiento de la curva hacia la derecha, siendo también más notorio en la celda más degradada, la PAN10, respecto a las tres restantes. En este caso, la frecuencia a la que se encuentra la resistencia óhmica ha ido variando de manera proporcional al propio valor de la resistencia. Es decir, cuando la resistencia aumenta, también lo hace la frecuencia. Cabe destacar que en el caso de las celdas PAN7 y PAN8, las que se han ensayado al 0,5 %SOC, han sufrido un menor cambio tanto de resistencia como de frecuencia ya que la capacidad tampoco ha variado tanto como en las demás celdas.

R_{AC} a 1 kHz

Por último, en la Figura 25 aparecen los valores de la resistencia de las celdas a la frecuencia de 1 kHz. Estas han sido medidas con un multímetro después de los ciclados, en las mismas condiciones que las espectroscopias de impedancia. Es decir, al 50 %SOC, a 3,6 V. Se hicieron 3 mediciones por celda y en la figura se muestra el valor medio.

Al igual que los valores de las resistencias obtenidas en los resultados anteriores, estas siguen la misma tendencia. Los valores de estas resistencias son algo mayores (cercanos a los 40 mΩ en el caso de los ensayos de microciclos a 0,5 %SOC y 1 %SOC y algo mayores para las celdas retiradas después del primer ciclado) a los de las resistencias óhmicas ya que se encuentran a una frecuencia menor.

A continuación se muestran todas las gráficas obtenidas de las celdas de Panasonic en distintas RPTs. Como se ha mencionado anteriormente, de las celdas PAN5, PAN6, PAN11 y PAN12 únicamente se hicieron dos RPTs y de las restantes, PAN7, PAN8, PAN9 y PAN10 se realizaron 5.

Nota: los resultados están referidos a ciclos equivalentes.

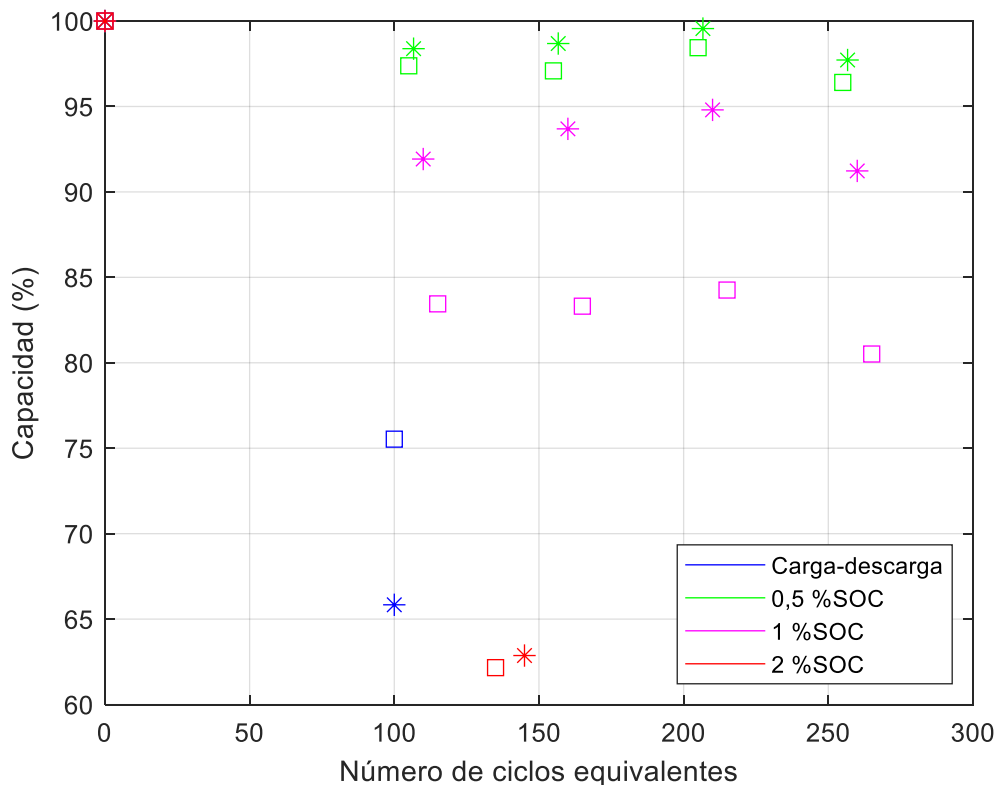
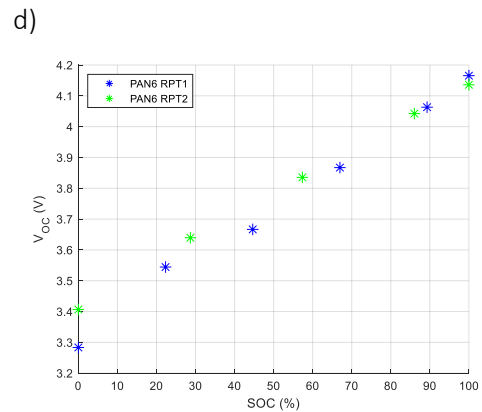
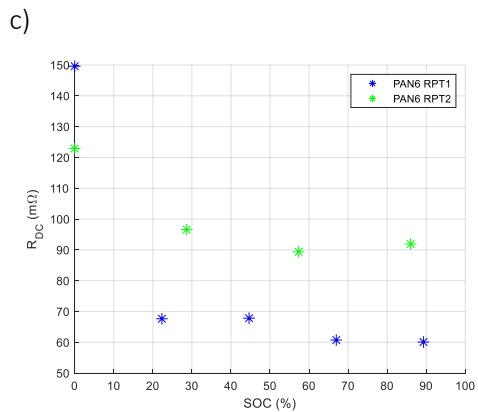
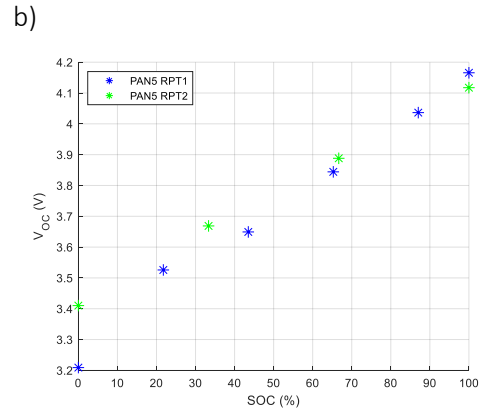
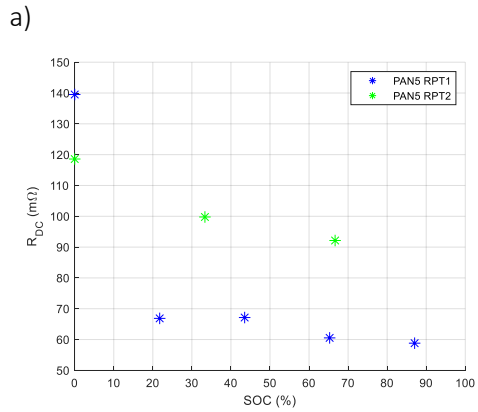
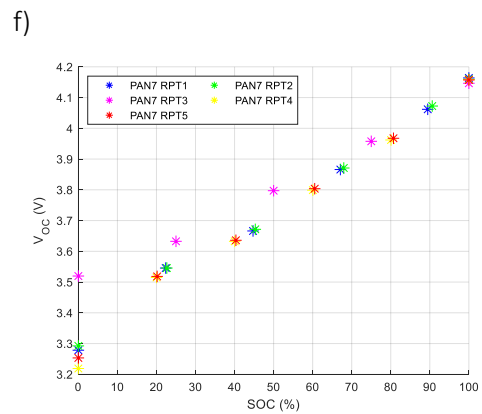
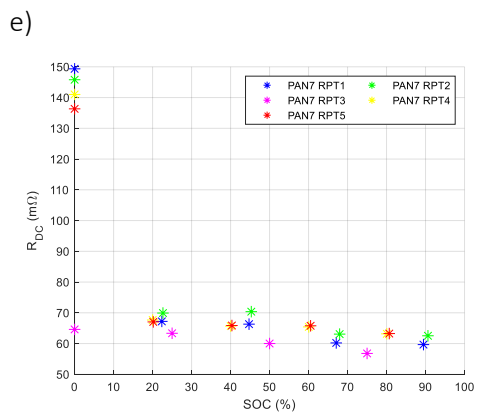


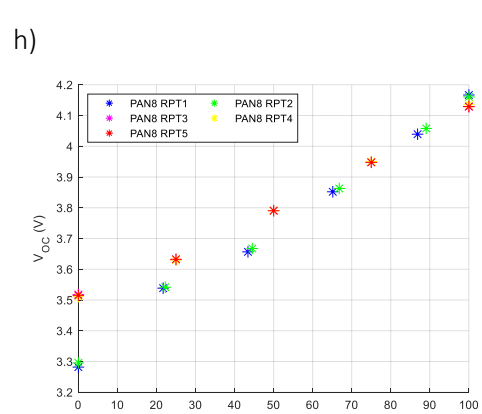
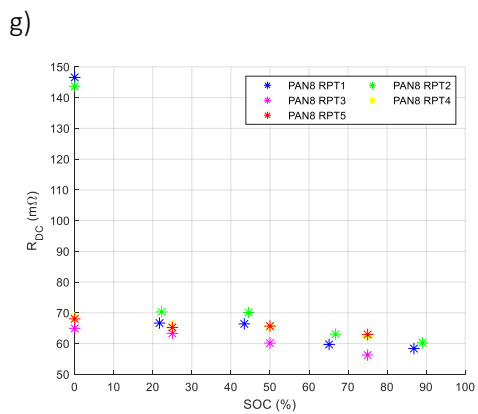
Figura 18. Ciclo de vida de las celdas Panasonic (respecto a su valor inicial).



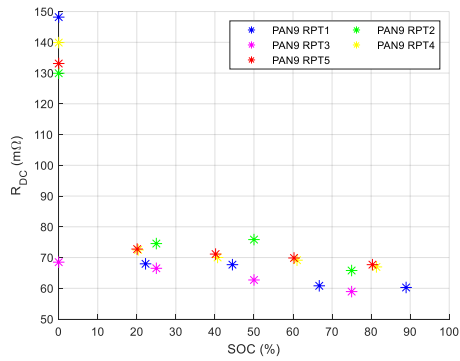
(a), (b), (c) y (d) Carga-descarga



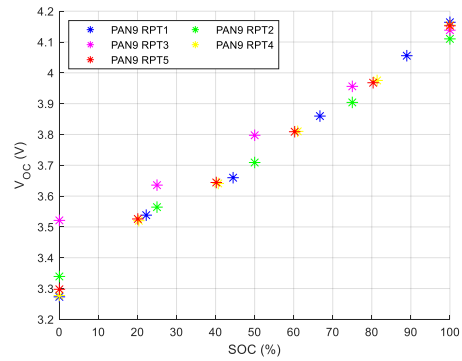
(e), (f), (g) y (h) Microciclos a 0,5 %SOC



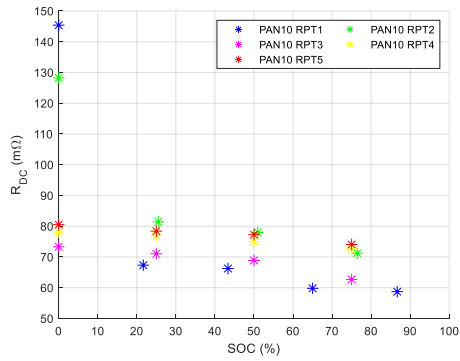
i)



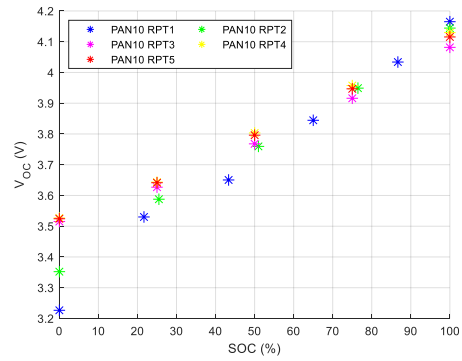
j)



k)

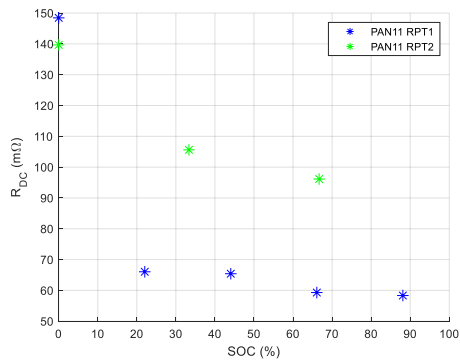


l)

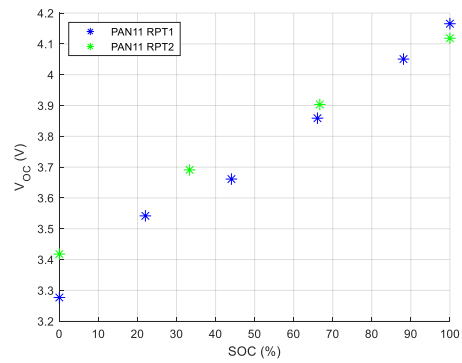


(i), (j), (k) y (l) Microciclos a 1%SOC

m)

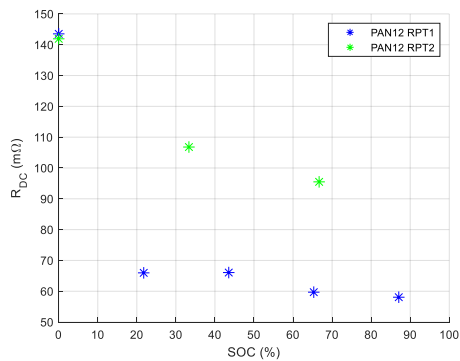


n)



(m), (n), (ñ) y (o) Microciclos a 2%SOC

ñ)



o)

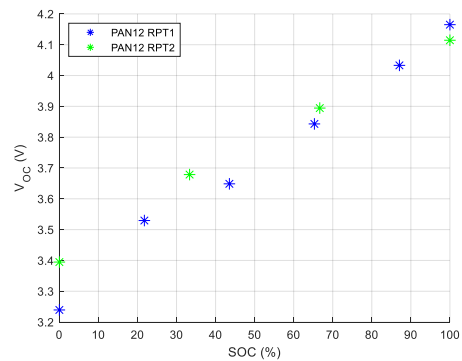


Figura 19. Valores de R_{DC} y V_{OC} de PAN en función del SOC.

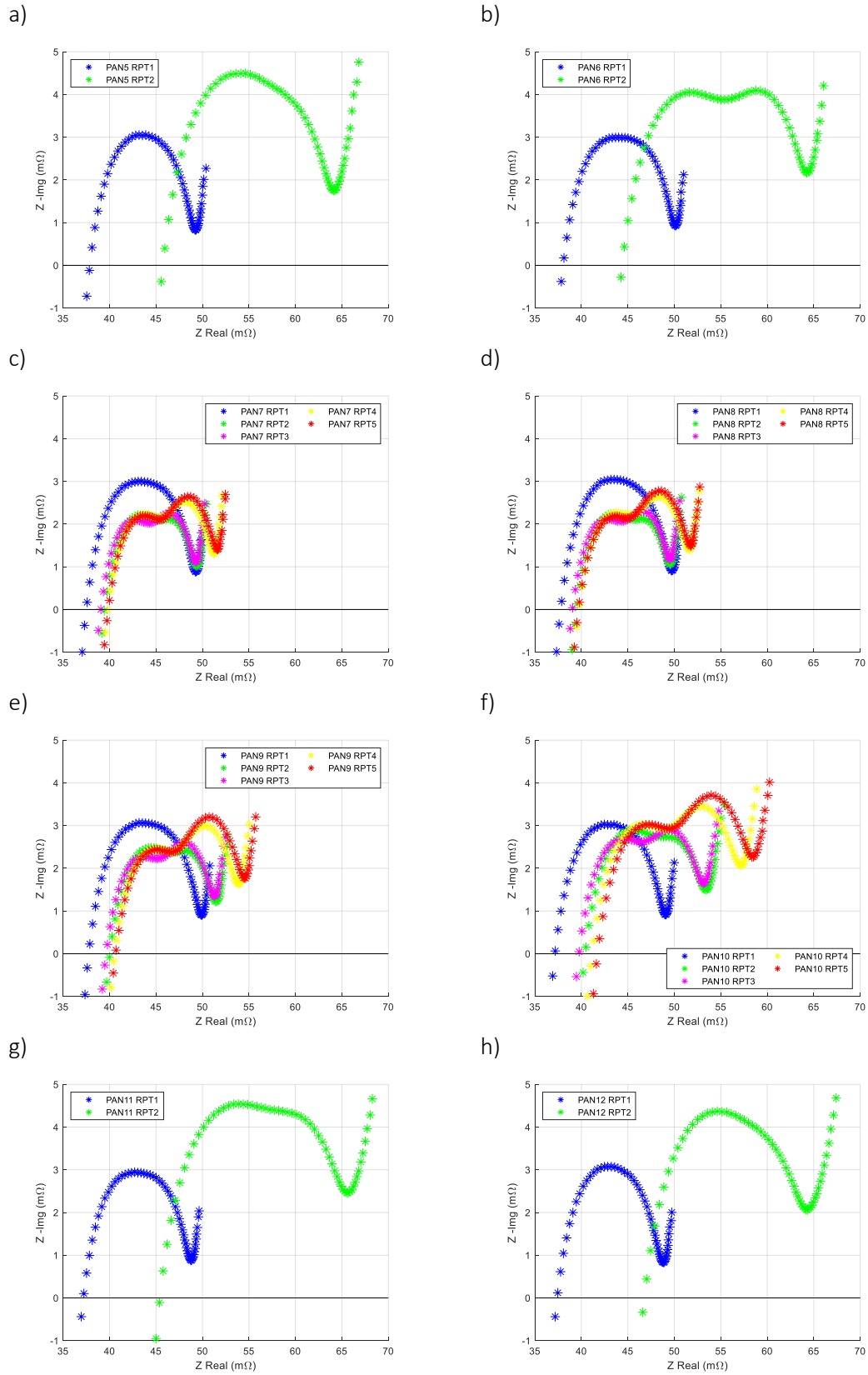
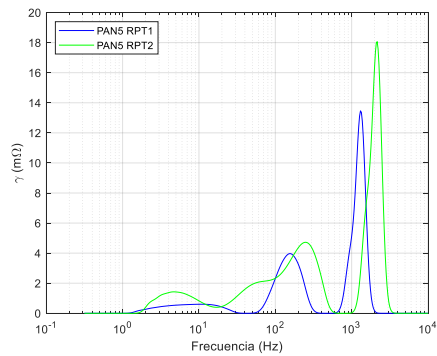
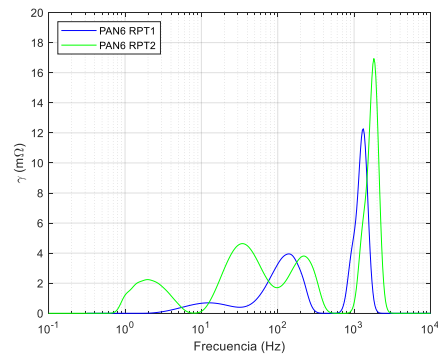


Figura 20. EIS de PAN para distintos RPTs (a) y (b) Carga-descarga; (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC.

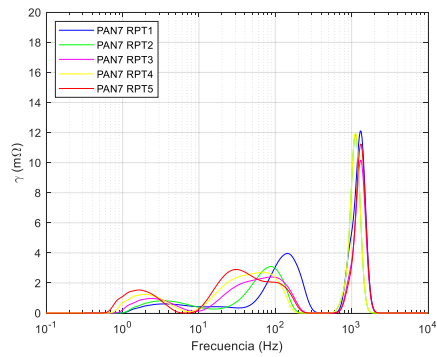
a)



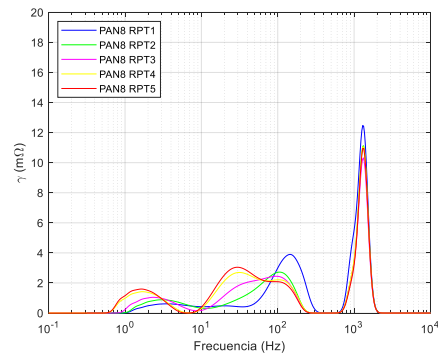
b)



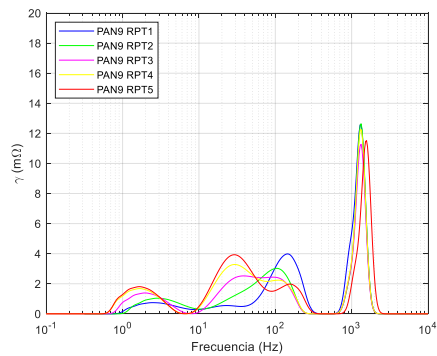
c)



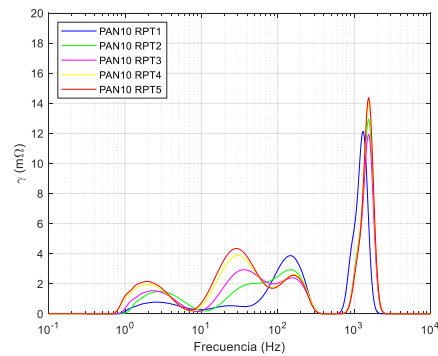
d)



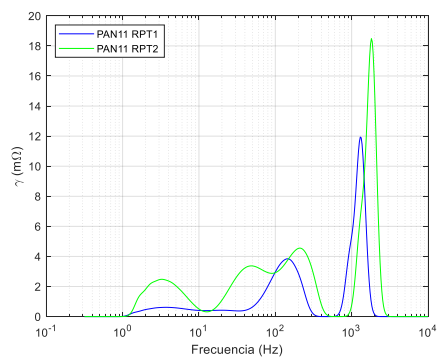
e)



f)



g)



h)

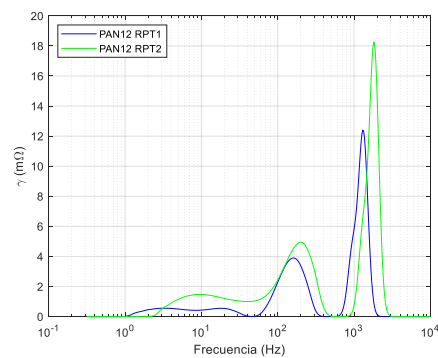


Figura 21. DRT de PAN para distintos RPTs (a) y (b) Carga-descarga; (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC.

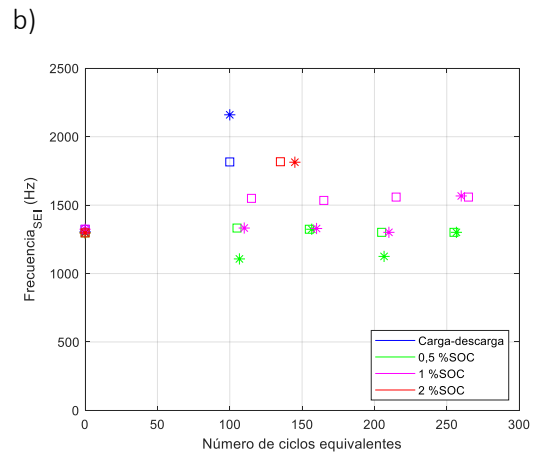
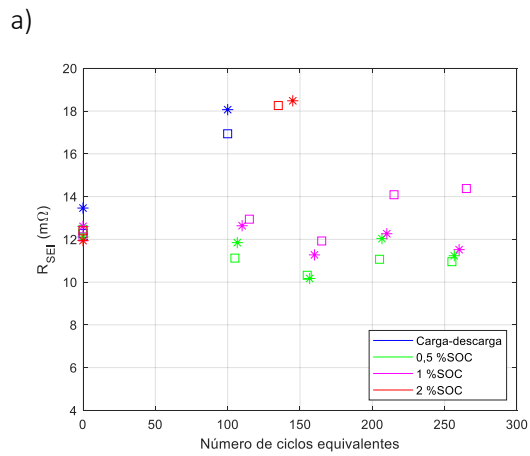


Figura 22. R_{SEI} de PAN y su frecuencia.

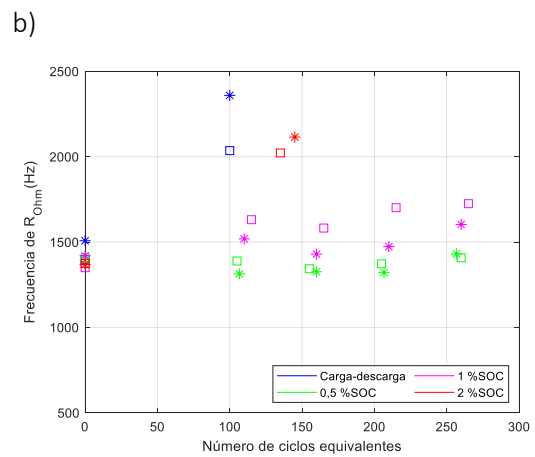
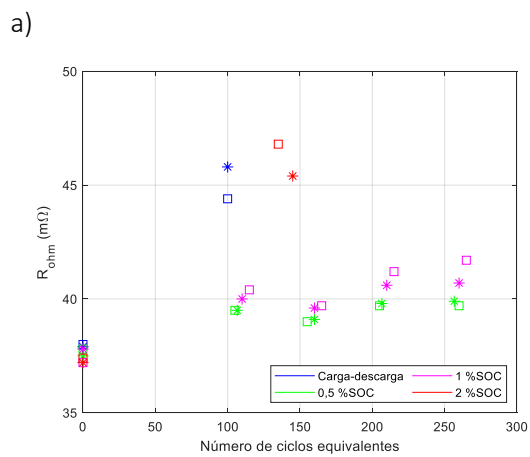


Figura 23. R_{ohm} de PAN y su frecuencia.

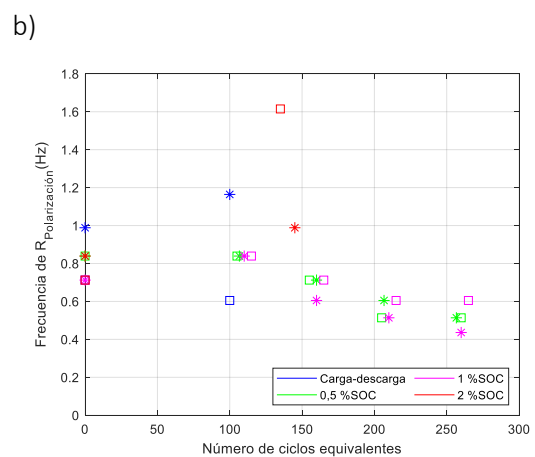
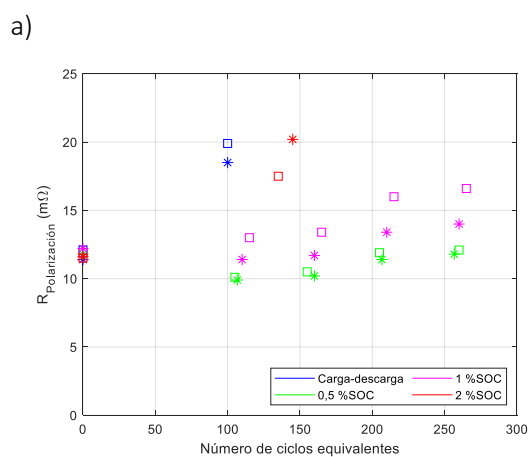


Figura 24. $R_{polarización}$ de PAN y su frecuencia.

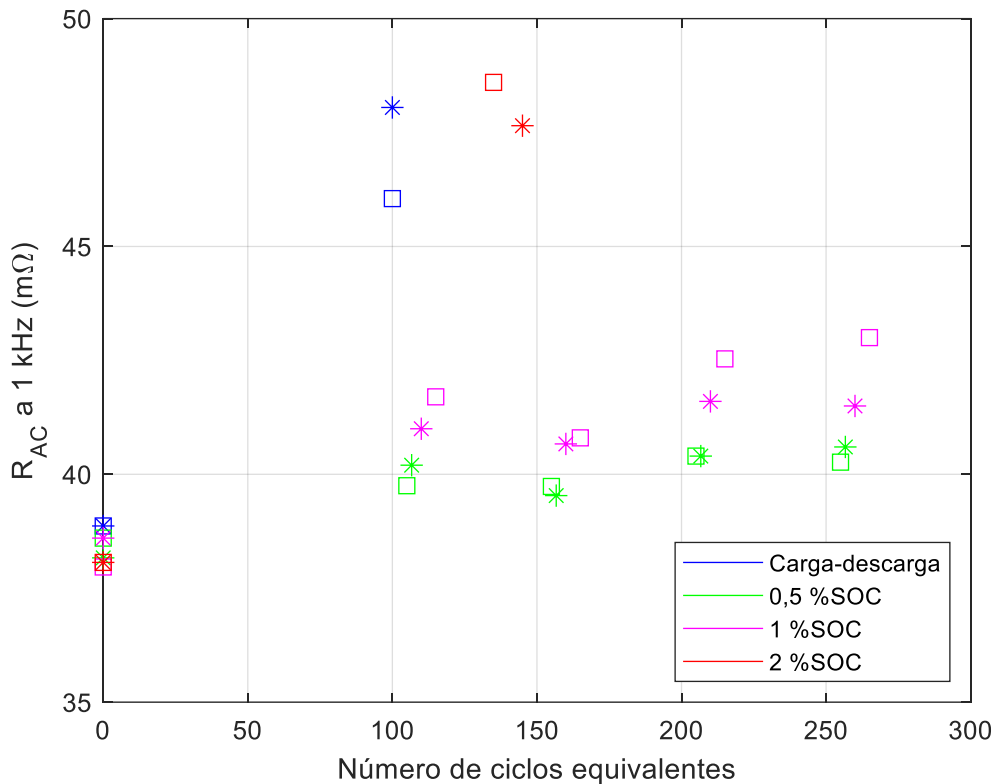


Figura 25. R_{AC} de PAN medida a 1 kHz.

6.2 Celdas LG 18650HG2

A continuación, se muestran los resultados de las celdas de LG. En las celdas LG6, LG7, LG8 y LG9 se realizaron 11 RPTs, en las celdas LG10, LG11, LG12 y LG13 8 y en las celdas LG14 y LG15 únicamente se realizaron 4.

Capacidad

Al igual que se ha hecho para las celdas de Panasonic, antes de analizar los resultados de la capacidad después de los ciclos aplicados a las celdas LG, es destacable comentar que, en este caso, antes de hacerles ningún ciclo la capacidad inicial de todas las celdas era muy cercana al 100 %, es decir, a 3 Ah, como puede corroborar en la tabla del Anexo 2. Más concretamente, la celda con menor capacidad inicial de todas (LG11) tenía una capacidad de 2,84 Ah, que equivale a un 95 % del SOH aproximadamente.

En la Figura 26 se pueden observar los distintos valores de capacidad de cada una de las celdas representados respecto al valor de capacidad inicial antes de aplicárseles los ensayos diseñados con anterioridad. Es decir, en la gráfica representada aparece como valor inicial de la capacidad en todos los casos el 100 %. Si se quiere conocer los valores de capacidad en Ah, se puede ver el Anexo 2.

Para empezar, cabe destacar que, a simple vista, la degradación de la capacidad en todas las celdas se acentúa más en los primeros ciclos que en los últimos realizados, donde, gracias a la mayor toma de datos de las celdas LG6, LG7, LG8 y LG9, se aprecia una pendiente más horizontal. Esta tendencia confirma el ciclo de vida que proporciona el fabricante de las celdas (Figura 3). Sin embargo, la pendiente inicial es más pronunciada en las 2 celdas a las que se les aplicó el ensayo de referencia de carga y descarga. Así, estas han sido las que más disminución de capacidad han recibido. En 210 ciclos equivalentes su capacidad se ha reducido a un 86 %, hasta los 2,46 Ah aproximadamente. Para un número de ciclos parecido, en 200 ciclos equivalentes las demás celdas se han degradado menos. En concreto, las capacidades de todas ellas en ese punto están comprendidas entre el 89,9 y el 91,5 % aproximadamente, sobre el 85 %SOH. Dentro de estas, las celdas que menor degradación han sufrido son las que recibieron el ensayo de microciclos al 0,5 %SOC. Sin embargo, la diferencia entre estas y las otras 4 celdas a las que se les aplicó otro tipo de ensayo de microciclos es muy pequeña. Incluso entre estas últimas 4 celdas, entre el ensayo de microciclos al 1 %SOC y al 2 %SOC, la diferencia es prácticamente insignificante.

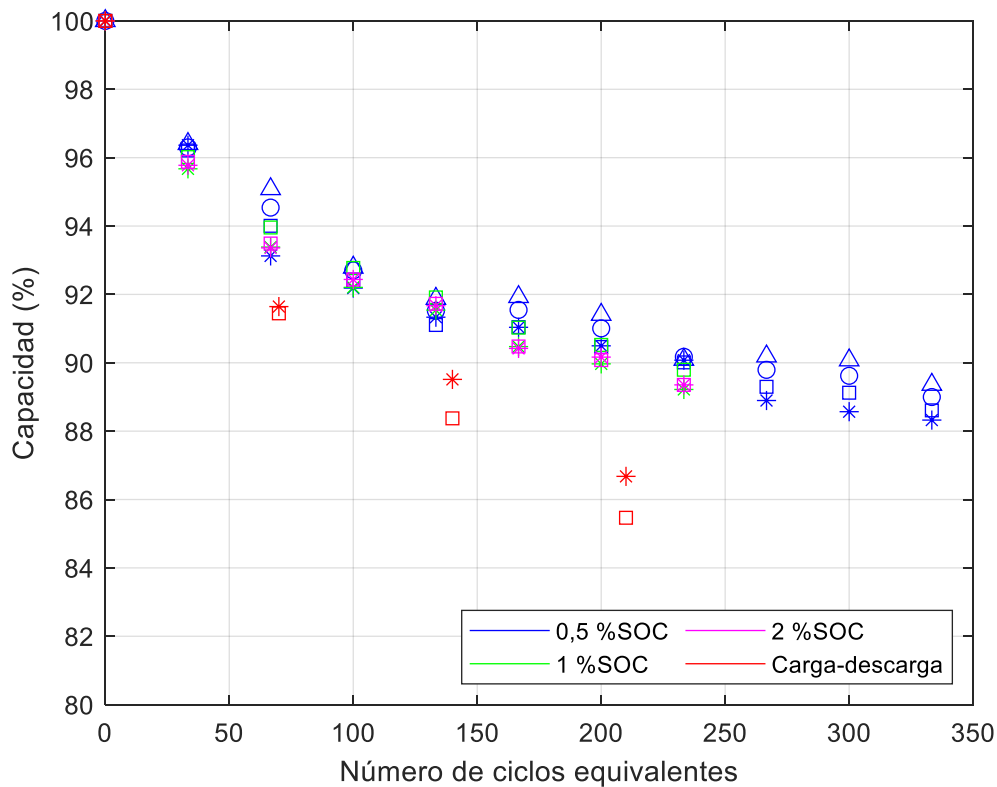


Figura 26. Ciclo de vida de las celdas LG (respecto a su valor inicial).

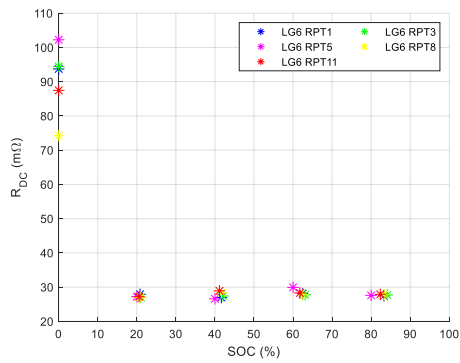
R_{DC} -SOC y V_{OC} -SOC

Aunque la capacidad de todas las celdas haya disminuido a lo largo del estudio, no han sufrido una gran degradación, ya que, como se ha mencionado anteriormente todas ellas están por encima del 85 %SOH. Y, además, tampoco se aprecia una mayor degradación a través de las EIS y DRTs, como se verá más adelante. Por eso, siguiendo el razonamiento realizado en los anteriores apartados, los valores de R_{DC} y V_{OC} tampoco han variado notablemente (Figura 27). En

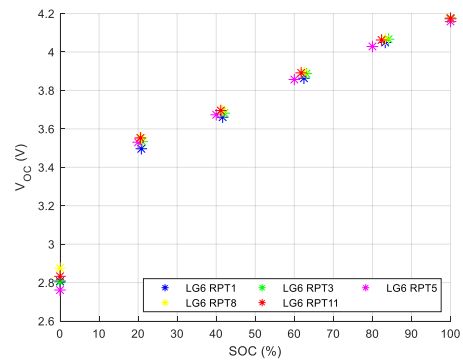
cuanto a la resistencia interna, el mayor cambio se observa para el 0 %SOC, donde hay grandes variaciones de unos RPTs a otros. Sin embargo, si únicamente analizamos el primer dato con el último, la disminución de la R_{DC} es menor de 10 m Ω para las celdas de microciclos a 0,5 %SOC, 20-25 m Ω para las celdas de microciclos a 1 %SOC y 2 %SOC y 5 m Ω para las celdas con el ensayo de referencia. Para los demás valores del SOC, se mantienen bastante constante, aunque en este caso no se puede sacar una conclusión clara ya que, en algunas celdas, las de microciclos a 0,5 %SOC y las dos del ensayo de referencia tienden a aumentar ligeramente, y, sin embargo, las 4 celdas restantes tienen una tendencia contraria.

En relación con la tensión V_{OC} , se observa que el rango de tensiones está siempre entre 2,7 V y 4,2 V. Como se ha comentado con anterioridad, el valor mínimo de la tensión de circuito abierto siempre es superior a la tensión mínima a la que se descarga la celda porque, aunque el ensayo de pulsos de corriente empieza con la celda completamente descargada con 0 %SOC y a 2,5 V, antes de aplicarle el primer pulso se le debe haber aplicado un tiempo de estabilización. Por eso, su tensión aumenta, y en todos los casos, es de alrededor de los 2,8 V. De esta manera, cuanto menor sea la capacidad de la celda, mayores van a ser estas tensiones. Cuando se alcanza el 100 %SOC, la tensión de la celda es prácticamente igual a la tensión máxima. Esto ocurre para los valores de la tensión al 100 %SOC en todos los RPTs porque precisamente en el último pulso de carga se mantiene la tensión constante hasta alcanzar un valor mínimo de corriente concreto. Debido a este comportamiento, la pendiente de la tensión de circuito abierto frente al SOC es menor cuanto menor es la capacidad. Sin embargo, en estas celdas, esta diferencia, como en el caso de la resistencia interna, es muy pequeña.

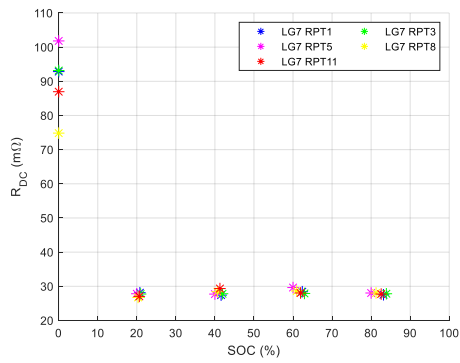
a)



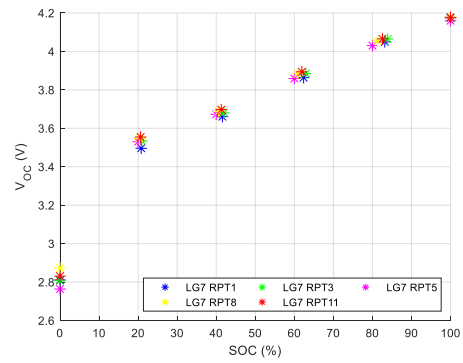
b)



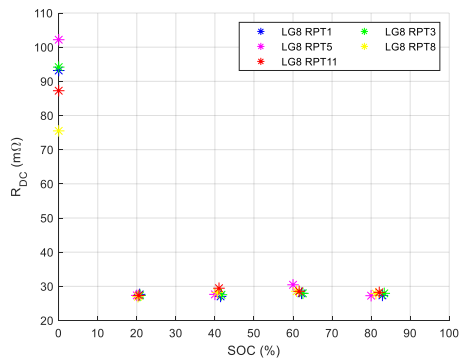
c)



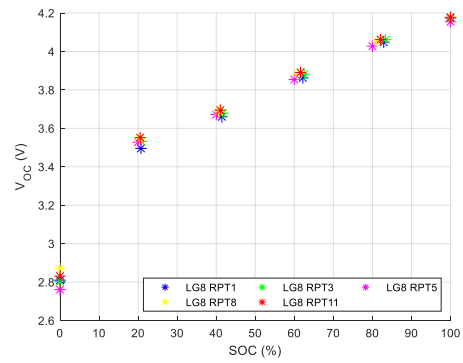
d)



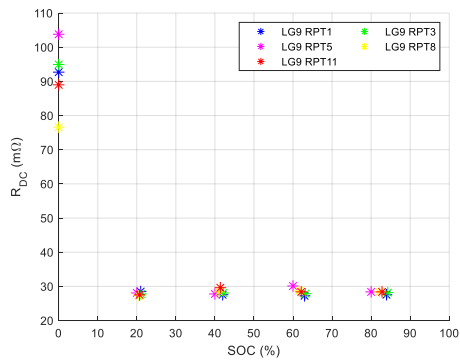
e)



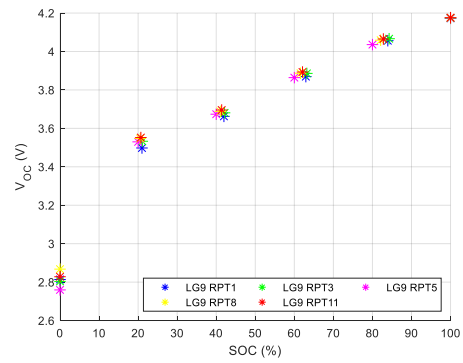
f)



g)

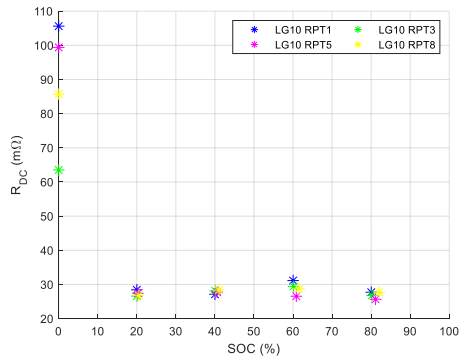


h)

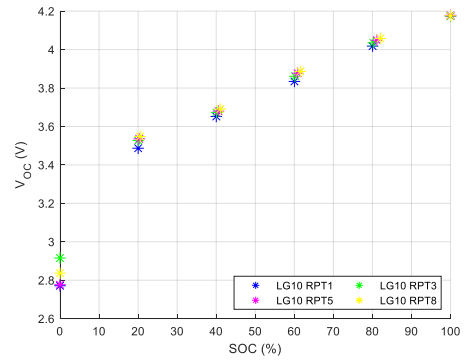


Microciclos a 0,5 %SOC

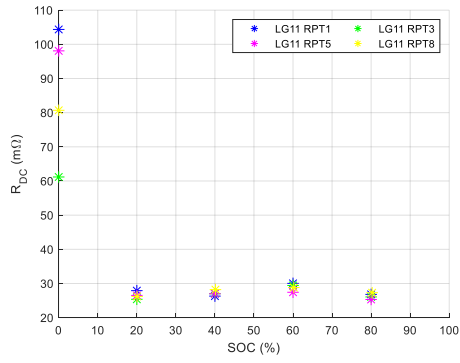
i)



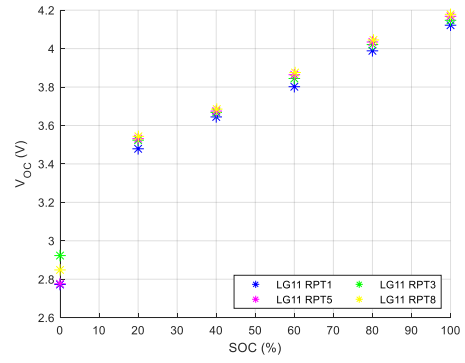
j)



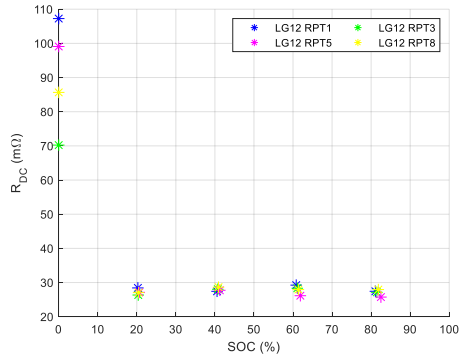
k)



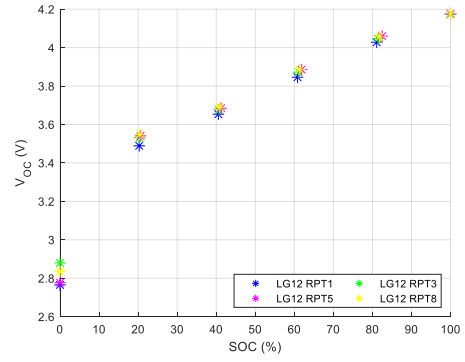
l)



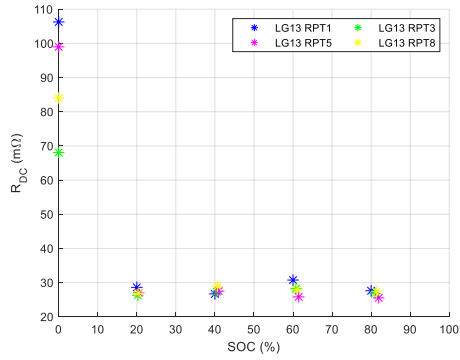
m)



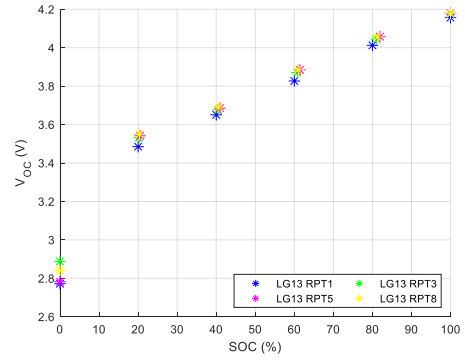
n)



ñ)



o)



Microciclos a 1 %SOC

Microciclos a 2 %SOC

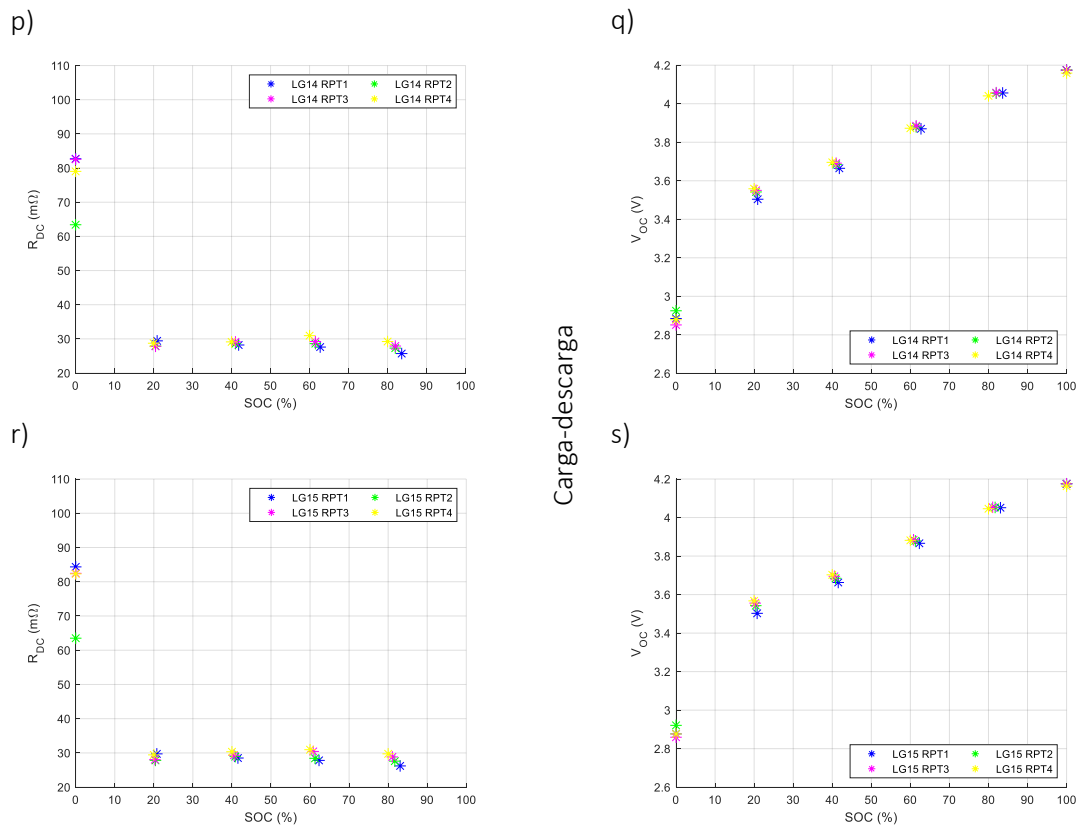


Figura 27. Valores de R_{DC} y V_{OC} de LG en función del SOC.

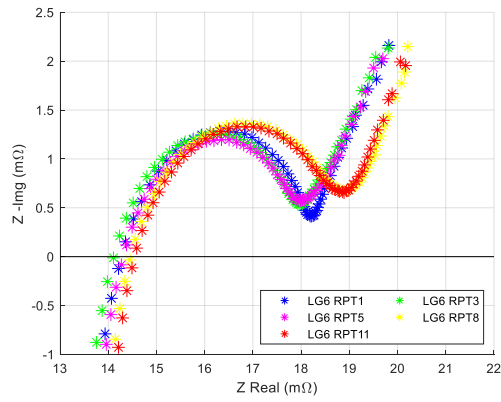
EIS y DRT

En este caso, en la Figura 28 pueden observarse los resultados de las EIS realizadas a todas las celdas. Para empezar, cabe destacar que en estas gráficas no se muestran los resultados de todos los RPTs, ya que había muchos y a la hora de representarlos no se apreciaba demasiado bien la diferencia entre ellos. Por eso, excepto para las dos últimas celdas que únicamente se les realizaron 4 RPTs, las de referencia, se han seleccionado únicamente los resultados de los RPTs número 1, 3, 5, 8 y 11 para las celdas a las que se les pudo realizar los 11 RPTs. Este mismo criterio también se mantuvo para las gráficas de DRTs.

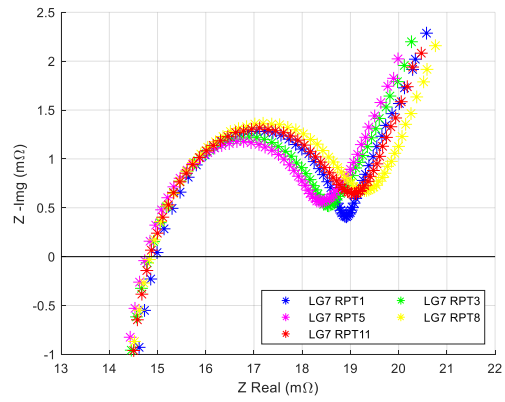
En cuanto a los resultados de las EIS, en rasgos generales, el comportamiento de todas las celdas sigue la misma tendencia. El valor de la resistencia óhmica inicial, R_{Ohm} , está en un rango de 14-15 $m\Omega$ (Figura 29) y después de los ciclados no ha sufrido una gran variación ya que siempre se ha mantenido en ese mismo rango de valores. Salvo en alguna excepción (Figura 28 (b), (e) y (b)), donde el último valor de la resistencia óhmica es ligeramente menor (0,2 $m\Omega$ menor), la tendencia de R_{Ohm} es a aumentar, aunque también muy ligeramente. Por ello, la curva de la impedancia representada en las EIS se desplaza sutilmente hacia la derecha. Este desplazamiento es causado por la degradación de la batería, entonces, y debido a que las celdas que mayor degradación han sufrido no han bajado del 85 % de su capacidad inicial, no se considera que estén gravemente degradadas, de tal forma que el desplazamiento de la curva, y por lo tanto la diferencia en el valor de la resistencia óhmica es muy leve. Sin embargo, la variación que se obtiene

de la frecuencia a la que se encuentra esta resistencia es más significativo ya que esta representación se realiza con una escala logarítmica. Su valor inicial es cercano a los 900 Hz-1 kHz y después de los ciclados es de alrededor de los 700 Hz. Asimismo, la resistencia de polarización tampoco ha sufrido grandes cambios en su valor (Figura 30) ya que antes y después de aplicarles los ciclos tienen valores comprendidos entre los 3 y 5 mΩ. Sí que es digno de mención que en casi todas las celdas después de recibir los primeros ciclos, la resistencia de polarización disminuyó. Esto puede deberse a que la resistencia en los primeros ciclos tiene una tendencia a disminuir [11]. Sin embargo, después de aplicarle más ciclos, la resistencia vuelve a aumentar. Además, este aumento es más notorio en las celdas a las que se les aplicó el ensayo de referencia (Figura 28 (i) y (j)), que son las que mayor degradación en la capacidad han sufrido. La celda LG15 es la que mayor disminución de la capacidad ha padecido y la que mayor resistencia de polarización tiene, empezando con 3,7 mΩ y acabando con 5,1 mΩ después de 210 ciclos equivalentes. En cuanto a su frecuencia, los resultados obtenidos son interesantes ya que se mantiene constante en 2,24 Hz excepto para los últimos ciclos de las celdas a las que se les aplicó el ensayo de micro-ciclos a 0,5 %SOC, que disminuye, aunque esta diferencia es menor a 1 Hz.

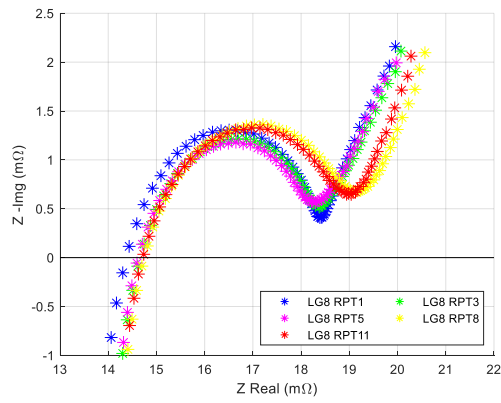
a)



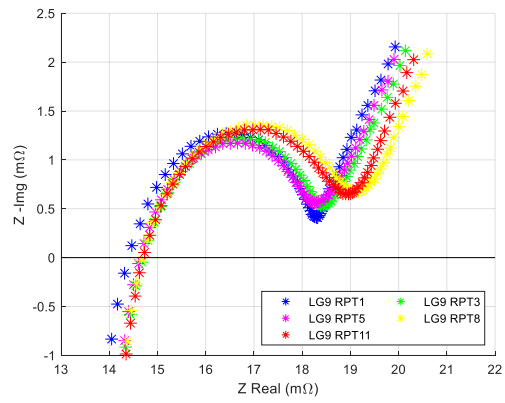
b)



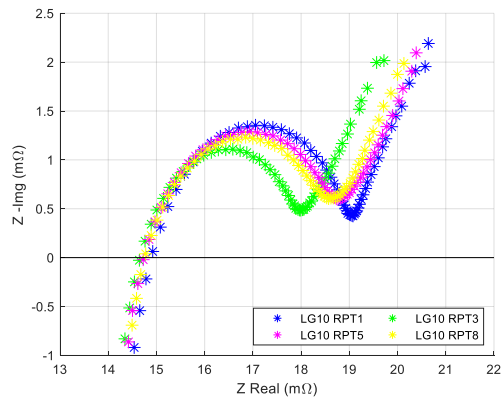
c)



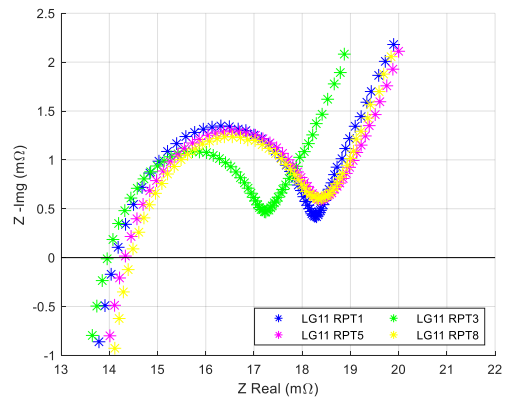
d)



e)



f)



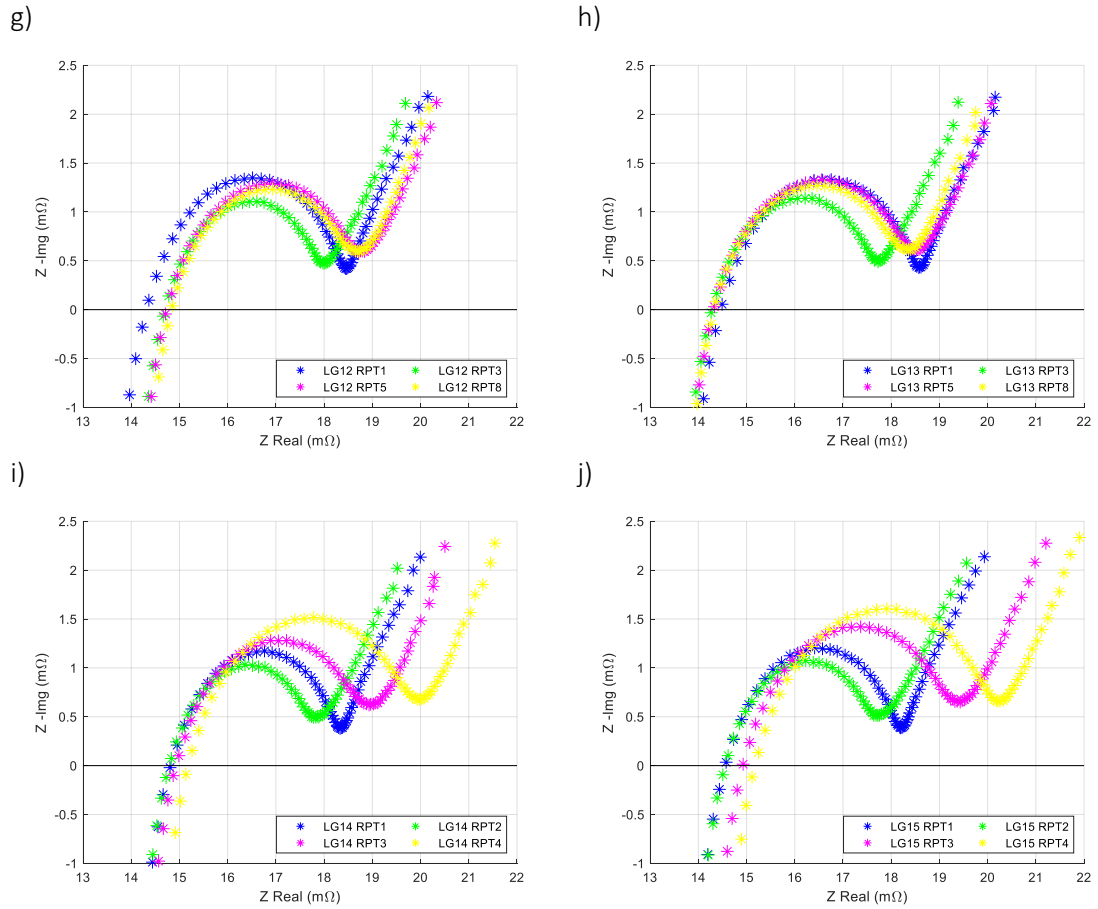


Figura 28. EIS de LG para distintos RPTs (a), (b), (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC; (i) y (j) Carga-descarga.

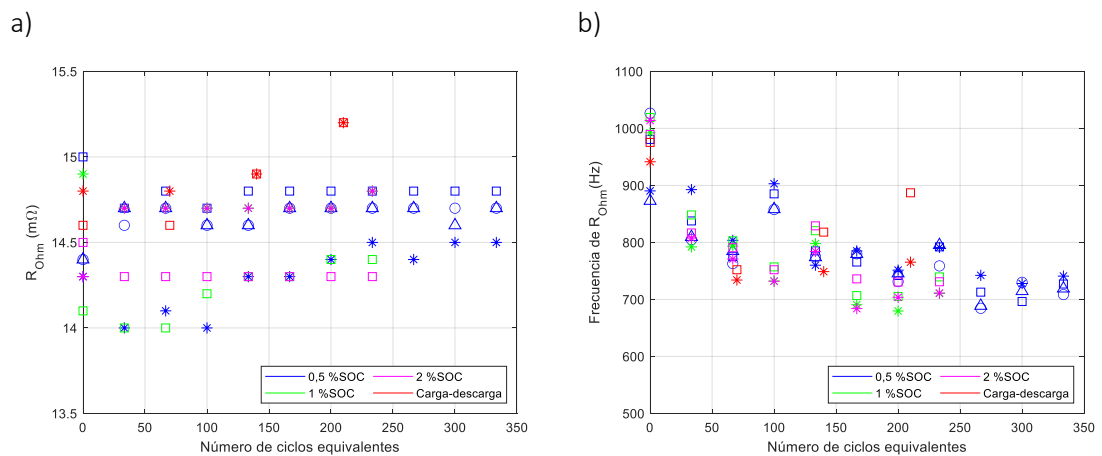


Figura 29. R_{Ohm} de LG y su frecuencia.

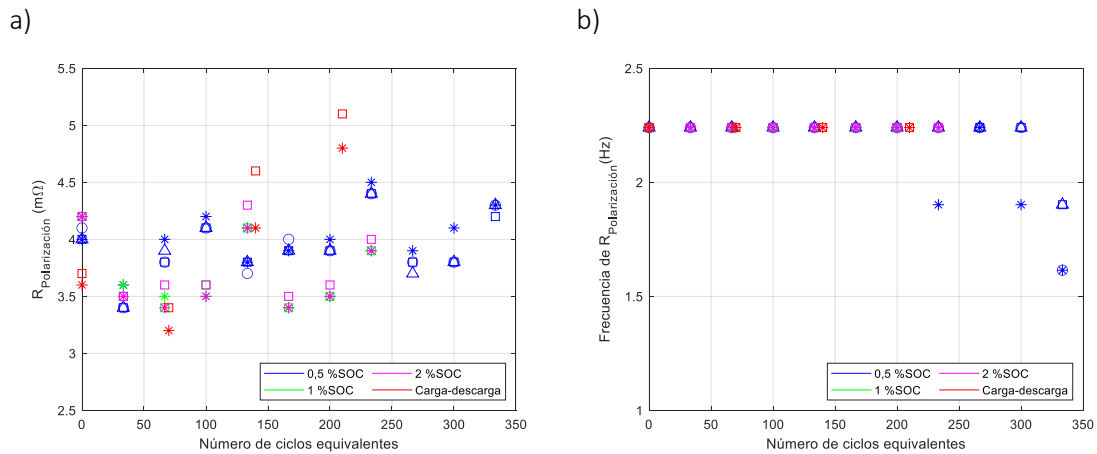
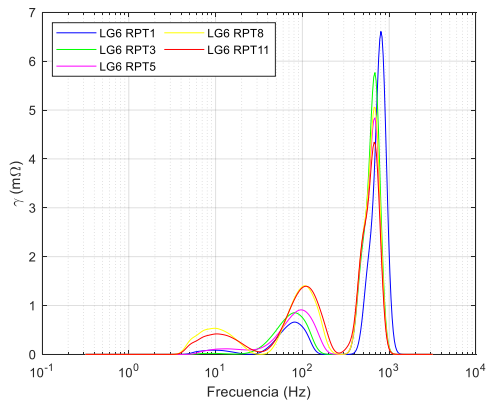


Figura 30. $R_{polarización}$ de LG y su frecuencia.

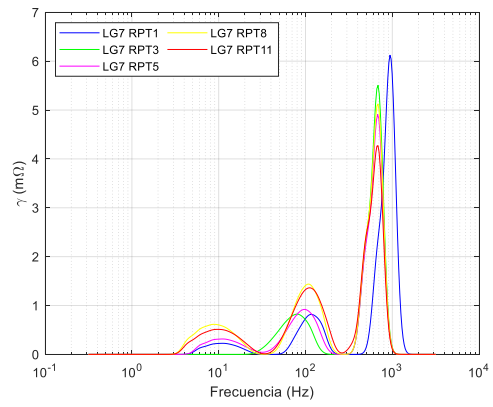
En la Figura 31 se muestran los resultados obtenidos de DRT. En este caso, igual que para las distintas EIS, todas las celdas presentan un comportamiento parecido, ya que todas ellas muestran la misma tendencia. En las gráficas se aprecian 3 picos para las frecuencias 3-30 Hz, 30-300 Hz y 300-2000 Hz aproximadamente. En base al apartado teórico mencionado anteriormente [3], [7], se pueden atribuir a la transferencia de carga (cátodo y ánodo) y al SEI, respectivamente. A medida que se van degradando las celdas se observa un aumento de las resistencias que se asociarían a la transferencia de carga de los electrodos. Aunque se produzca este aumento, las frecuencias a la que ocurren estos dos procesos no varían significativamente. Por último, el último pico de la gráfica se le atribuiría al SEI. En este caso, tanto la resistencia R_{SEI} (Figura 32) como la frecuencia a la que se encuentra, disminuyen. En un estado inicial, la resistencia del SEI tiene un valor de entre 6 y 6,5 mΩ aproximadamente, mientras que después de realizarles los ciclos de degradación este valor ronda los 4 mΩ para los 3 ensayos de microciclos. Hay que tener en cuenta que este último valor se obtiene cuando las celdas de microciclos a 0,5 %SOC han realizado más de 300 ciclos equivalentes, mientras que las de los microciclos a 1 %SOC y 2 %SOC solo han realizado unos 230 ciclos equivalentes. Por lo tanto, se podría creer analizando el primer y último punto de medida, que la tendencia que sigue esta resistencia puede ser proporcional a la capacidad. Es decir, cuanto menor capacidad tuviese la celda, más disminuiría la resistencia, aunque en la figura se aprecian aumentos en algunas RPTs. Sin embargo, las resistencias R_{SEI} de las celdas con el ensayo de referencia, que han realizado 210 ciclos equivalentes, han sufrido un aumento. Los valores iniciales eran muy parecidos a las de las demás celdas y en el primer ciclado sí disminuyó su valor, pero después de los últimos ciclos las resistencias son de casi 6 mΩ. Estos comportamientos de las distintas celdas no permiten sacar una conclusión clara acerca de este parámetro. En cuanto a su frecuencia, como se ha mencionado, ha disminuido con los ciclados, aunque el comportamiento de este parámetro es distinto. La primera disminución, y la más importante ya que es la más notable, se da después de los primeros ciclos. En el estado inicial la frecuencia está en un rango de 800-1000 Hz y en las siguientes RPTs la frecuencia se reduce hasta los 700-800 Hz. En los siguientes ciclos, excepto para algunos casos donde la frecuencia vuelve a bajar hasta alcanzar esta vez los 700 Hz, se mantiene prácticamente constante.

Un último aspecto que se debe mencionar es que, al contrario que en las celdas de Panasonic, en las EIS de las celdas de LG no se han producido dos arcos, tal y como se puede corroborar en las gráficas DRT.

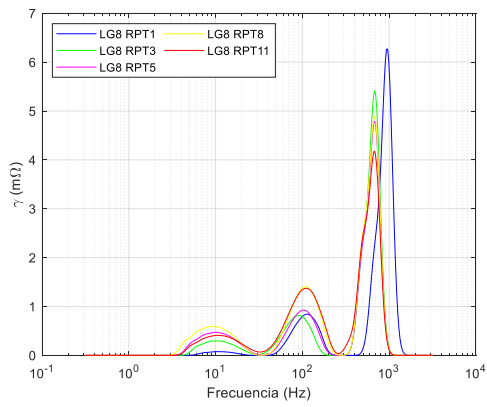
a)



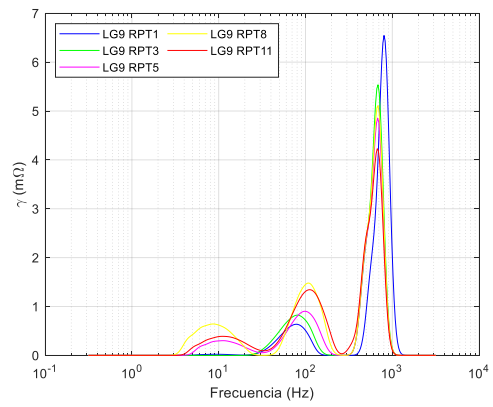
b)



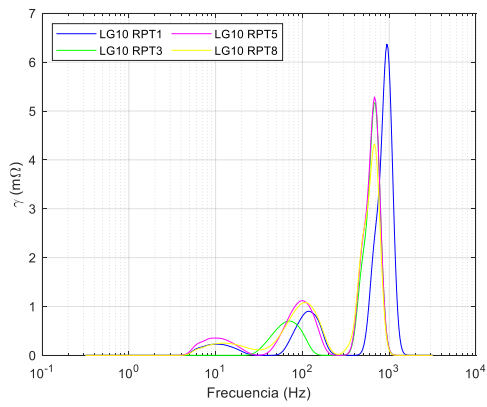
c)



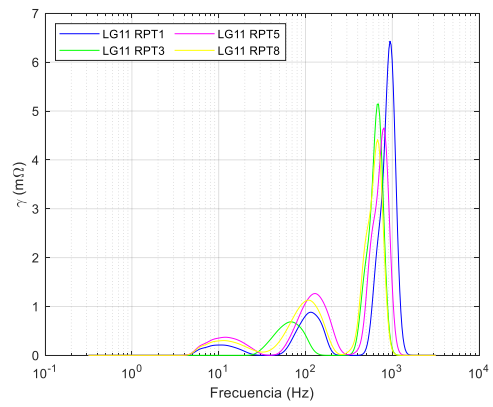
d)



e)



f)



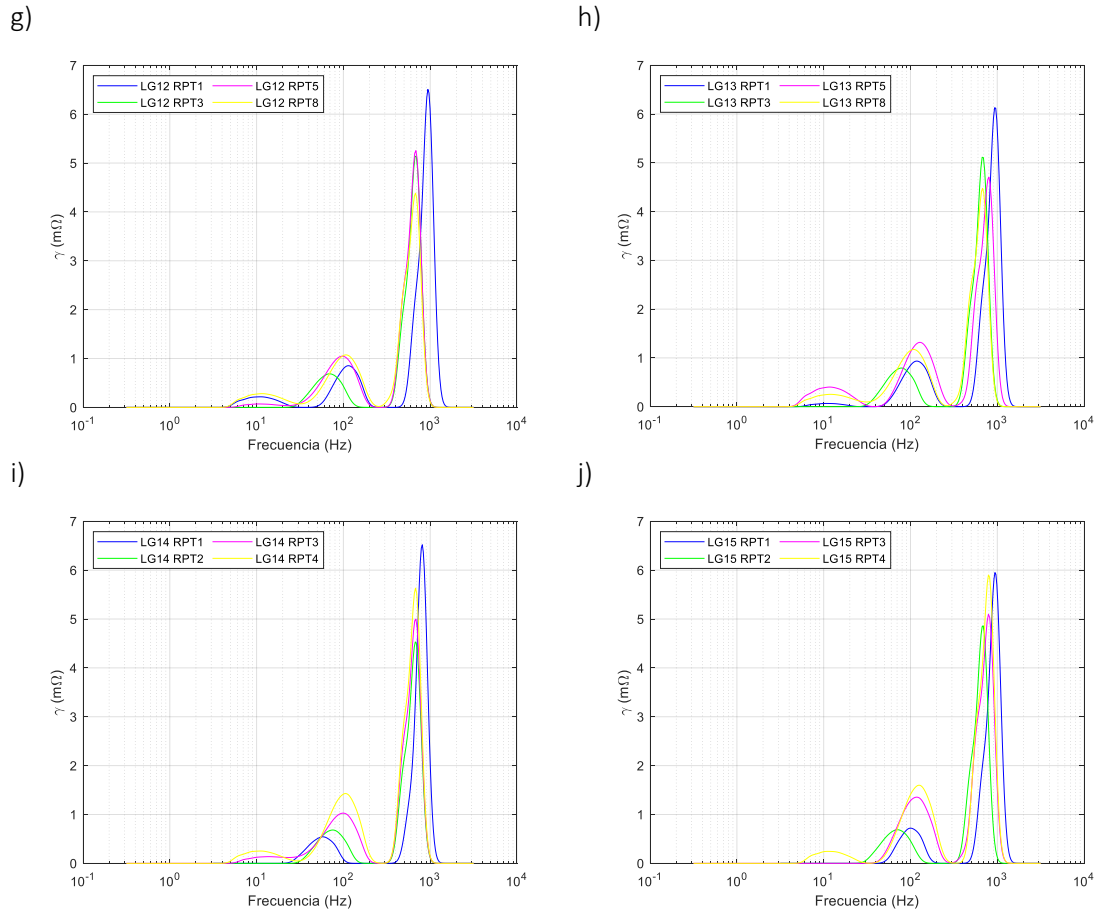


Figura 31. DRT de LG para distintos RPTs (a), (b), (c) y (d) Microciclos a 0,5 %SOC; (e) y (f) Microciclos a 1 %SOC; (g) y (h) Microciclos a 2 %SOC; (i) y (j) Carga-descarga.

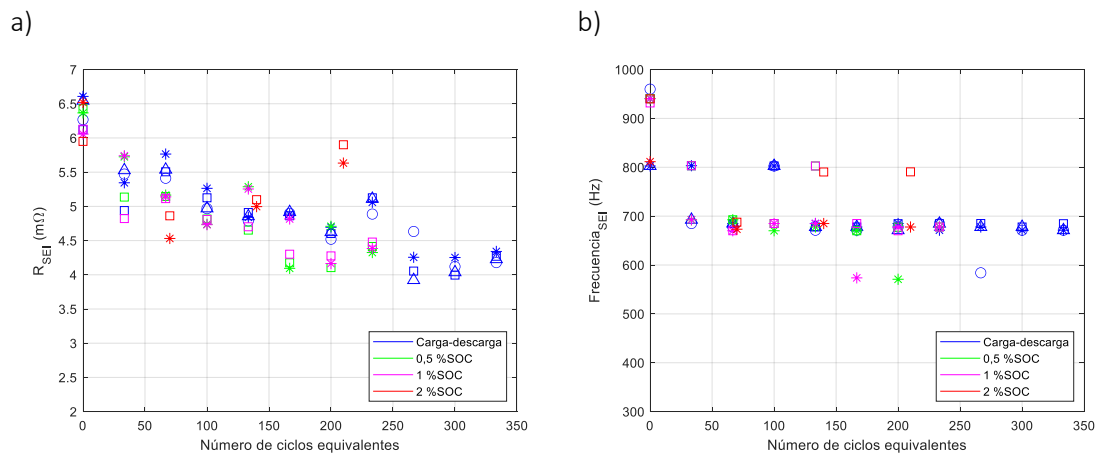


Figura 32. R_{SEI} de LG y su frecuencia.

R_{AC} a 1 kHz

Respecto a la resistencia medida a 1 kHz, estas tampoco han sufrido grandes cambios en su valor (Figura 33) ya que antes y después de aplicarles los ciclos, casi todas tienen valores comprendidos entre los 14 y 15 mΩ. Estos resultados son lógicos teniendo en cuenta que los valores de la resistencia interna graficadas en función del SOC para distintos RPTs (Figura 27) apenas tuvieron variaciones. Además, no se puede sacar una conclusión clara ya que no manifiestan una tendencia concreta, es decir, unas sufren una pequeña disminución en los primeros ciclos y después un aumento y en otras celdas sucede lo contrario. Aun así, la variación es tan pequeña que puede ser despreciable.

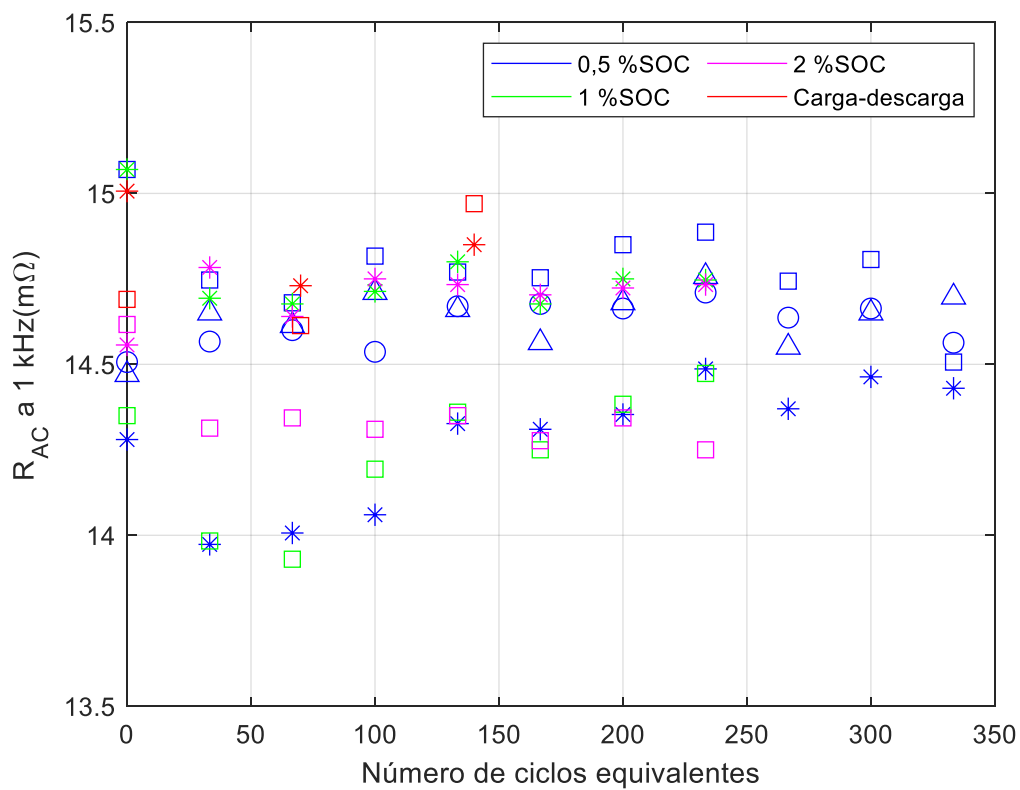


Figura 33. R_{AC} de LG medida a 1 kHz.

Capítulo 7: Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado de manera experimental el efecto que tienen los microciclos en la degradación o en la vida útil de las baterías de iones de litio. En el estudio se analizaron los efectos para dos tipos de celdas, las Panasonic NCR18650B y las LG 18650HG2. Para ello, se diseñaron 3 tipos de ensayos de microciclos en función del estado de carga. Además, para poder comprobar el efecto que estos podían tener en las celdas, también se diseñó un ensayo de referencia de cargas y descargas completas. Con el fin de conseguir una interpretación clara sobre el estudio, se diseñaron distintos ensayos de caracterización que proporcionarían información determinante sobre la funcionalidad de la batería como lo son la capacidad, la resistencia interna R_{DC} o la relación V_{OC} -SOC. Además de esta información, para conseguir una interpretación más completa de la impedancia, se les aplicó la técnica llamada espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y con ella también se obtuvieron las gráficas sobre la distribución de los tiempos de relajación (DRT) para conocer con más detalle los resultados de las EIS.

Después de analizar los distintos resultados de los ensayos realizados en el estudio, se puede observar que los microciclos sí afectan a la degradación de las celdas de iones de litio. Analizando los resultados de las celdas de LG, el principal efecto se encuentra en la reducción de la capacidad de las celdas, ya que, aquellas a las que se les aplicó el ensayo de referencia han sufrido una mayor degradación que las celdas a las que se les realizaron ciclados de microciclos. Dentro de los 3 tipos de ensayos de microciclos, se puede decir que las celdas menos degradadas, y por lo tanto con mayor capacidad, corresponden al ensayo de microciclos de 0,5 %SOC, es decir, el ensayo que menor periodo de microciclos tiene. Aun así, la diferencia en la disminución de la capacidad entre los 3 ensayos es más pequeña que la que estos tienen respecto al ensayo de referencia.

Por el contrario, el comportamiento en los últimos ciclos de las capacidades de las celdas de Panasonic ha sido inesperado, por lo tanto, no se puede sacar una conclusión del todo clara de estas.

Respecto a los valores de R_{DC} y V_{OC} en función del SOC, se intuye un aumento a medida que se van degradando las celdas. Sin embargo, la diferencia ha sido muy leve para las celdas de LG, ya que su degradación también lo ha sido. En las celdas de Panasonic que mayor degradación han sufrido, las que fueron retiradas después del primer ciclado, sí que se aprecia un mayor cambio.

Por último, en cuanto a la interpretación de las gráficas EIS y DRT, se han visto comportamientos distintos para cada tipo de celda. Cabe destacar cuál ha sido la mayor diferencia entre los resultados de las celdas de Panasonic y LG. En las primeras se observa una degradación de la curva de la impedancia en la que aparecen dos arcos y que, después de ser interpretada mediante la DRT, se ha concluido que puede estar vinculado a la degradación del electrodo negativo de la celda, el ánodo. Sin embargo, en las celdas de LG no se ha producido este efecto. Esta diferencia puede haber sido debido a que, en estas últimas, la corriente de descarga y carga (ratio C) utilizada en los ensayos de degradación, comparándola con la corriente máxima que soporta por la celda según el fabricante, es menor. Por el contrario, en las celdas de Panasonic, aunque se haya utilizado el mismo ratio de C, 1C, la corriente máxima que aguanta es menor a esta, por lo que el

efecto de degradación es más notorio. Otra diferencia que se ha dado en las gráficas DRT es el efecto asociado al SEI. En todas las celdas LG se ha producido la misma tendencia y la resistencia R_{SEI} ha disminuido en función de la degradación de la celda, mientras que las Panasonic han mostrado conductas contrarias entre ellas. Pero, como se ha mencionado, al haber resultados inusuales, de estas últimas no se puede dar una conclusión clara.

7.1 Líneas futuras

Con el fin de realizar una interpretación más completa y detallada del estudio se proponen las siguientes líneas futuras:

1. Continuidad con el ciclado de las celdas hasta alcanzar el final de su vida útil (EOL).

Aunque se ha podido ver la tendencia de degradación en la capacidad de las celdas estudiadas, para poder estudiar los efectos que los microciclos tienen en las celdas de iones de litio sería interesante poder seguir con el ciclado de las celdas ya que en este Trabajo de Fin de Grado no se ha podido realizar el número de ciclos con el que las celdas sufrirían una degradación por debajo del 80 % de la capacidad. Por esa razón, algunos resultados, como los valores de R_{DC} y V_{OC} en función del SOC, pueden ser insuficientes para tener una conclusión detallada.

2. Interpretación de los resultados.

Un aspecto importante del proyecto ha sido la interpretación de los resultados a través de las espectroscopias de impedancia electroquímicas (EIS) y la distribución de los tiempos de relajación (DRT). En este estudio se ha hecho una interpretación de ambos resultados, pero para que esta pueda ser más completa, se deberían analizar los aspectos más internos de las celdas relacionados con la degradación de los propios materiales y los electrodos de las celdas. De esta manera, se podría corroborar la interpretación dada.

3. Repetición de los ensayos.

Por último, sería interesante realizar los mismos ensayos con un número mayor de celdas, ya que en este estudio se han usado un máximo de 10 en el caso de las de LG. Además, también se podría estudiar celdas de otras marcas para ver si el comportamiento que siguen es el mismo.

Referencias

- [1] University of Washington, «Clean Energy Institute, University of Washington,» [En línea]. Available: <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology/>.
- [2] A. Soto, A. Berrueta, P. Sanchis y A. Ursúa, «Analysis of the main battery characterization techniques and experimental comparison of commercial 18650 Li-ion cells,» *IEEE*, 2019.
- [3] A. Soto, A. Berrueta, I. Oficialdegui, P. Sanchis y A. Ursúa, «A comprehensive study of the aging of lithium-ion batteries under extreme cold temperatures».
- [4] A. Barai, K. Uddin, M. Dubarry, L. Somerville, A. McGordon, P. Jennings y I. Bloom, «A comparison of methodologies for the non-invasive characterisation of commercial Li-ion cells,» 2019.
- [5] C. Fleischer, W. Waag, H.-M. Heyn y D. UweSauer, «On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models: Part 1. Requirements, critical review of methods and modeling,» 2014.
- [6] G. Olmo Esteban, «Caracterización de baterías de litio para el estudio del envejecimiento,» 2019.
- [7] P. S. Sabet, G. Stahl y D. U. Sauer, «Non-invasive investigation of predominant processes in the impedance spectra of high energy lithium-ion batteries with nickel–cobalt–aluminum cathodes,» 2020.
- [8] Gamry Instruments, «Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,» [En línea]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- [9] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi y Y. Qi, «Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries,» 2018.
- [10] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen y F. Ciucci, «Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools,» 2015.
- [11] D. Andrea, Battery Management Systems for large Lithium-ion Battery Packs, 2010.

Anexos

Anexo 1. Valores de capacidad y eficiencias para celdas Panasonic.

ENSAYO	CELDA	TRAS RPT1			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT2		
		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}
Chg- Dchg	PAN5	3,0773	0,9904	0,9208	100	2,026	0,9047	0,7969
	PAN6	3,0054	0,9903	0,9219	100	2,27	0,9296	0,8254
0,5%SOC	PAN7	2,9935	0,9892	0,9219	64	2,9451	0,9763	0,9042
	PAN8	2,9999	0,961	0,8949	63	2,9213	0,9576	0,8847
1%SOC	PAN9	3,046	1	0,9317	66	2,8	0,9679	0,887
	PAN10	3,0801	0,9892	0,921	69	2,5703	0,9492	0,8559
2%SOC	PAN11	3,0351	0,9858	0,9189	87	1,9081	0,8852	0,765
	PAN12	3,1395	1,0115	0,9445	81	1,9515	0,9121	0,7909

ENSAYO	CELDA	Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT3			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT4			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT5		
			C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}
Chg- Dchg	PAN5												
	PAN6												
0,5%SOC	PAN7	94	2,9541	0,9821	0,9114	124	2,9803	0,99775	0,9264	154	2,9252	0,9879	0,9161
	PAN8	93	2,9124	0,94749	0,8774	123	2,9531	0,96924	0,8988	153	2,8921	0,9615	0,8901
1%SOC	PAN9	96	2,8538	0,98457	0,9053	126	2,8876	1,001	0,9232	156	2,7788	0,9797	0,9004
	PAN10	99	2,5661	0,93581	0,8505	129	2,5952	0,95756	0,8728	159	2,4799	0,9466	0,8586

Anexo 2. Valores de capacidad y eficiencias para celdas LG.

ENSAYO	CELDA	TRAS RPT1			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT2			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT3			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT4		
		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}
0,5%SOC	LG6	2,9008	0,991	0,9612	20	2,7953	0,9976	0,9643	40	2,7014	0,989	0,9567	60	2,6741	0,9993	0,9676
	LG7	2,8862	0,9952	0,959	20	2,7768	0,991	0,9574	40	2,7132	0,9933	0,9601	60	2,6667	0,9943	0,9624
	LG8	2,8804	0,9932	0,961	20	2,7738	0,988	0,9549	40	2,7231	0,9911	0,9582	60	2,6702	0,9934	0,9614
	LG9	2,8836	0,9977	0,96	20	2,7799	0,9993	0,9657	40	2,7418	1,0096	0,9761	60	2,6756	1,0063	0,974
1%SOC	LG10	2,8867	1,0039	0,9647	20	2,7618	0,9943	0,9609	40	2,6957	1,0087	0,9766	60	2,6617	0,9956	0,9642
	LG11	2,8412	0,9741	0,9363	20	2,728	0,9618	0,9298	40	2,6695	0,9784	0,9479	60	2,6359	0,964	0,9341
2%SOC	LG12	2,9051	1,0127	0,9734	20	2,7824	1,0008	0,9674	40	2,7122	1,0064	0,9742	60	2,6854	1,0014	0,9703
	LG13	2,8917	1,0009	0,962	20	2,7725	0,99	0,9572	40	2,7034	0,9956	0,9641	60	2,673	0,9905	0,9595
Chg- Dchg	LG14	2,859	0,9972	0,9584	70	2,6201	1,0021	0,9705	140	2,5592	0,9855	0,9551	210	2,4781	0,9845	0,954
	LG15	2,8782	0,9969	0,9579	70	2,632	1,0047	0,973	140	2,5436	0,9879	0,957	210	2,4599	0,9855	0,9544

ENSAYO	CELDA	Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT5			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT6			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT7			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT8		
			C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}
0,5%SOC	LG6	80	2,6494	0,9947	0,9631	100	2,6408	0,9967	0,9668	120	2,6251	0,9983	0,968	140	2,6129	0,9986	0,9674
	LG7	80	2,6295	0,991	0,9591	100	2,6277	0,9936	0,9633	120	2,6109	0,9942	0,9636	140	2,5979	0,9879	0,9573
	LG8	80	2,6362	0,9887	0,9569	100	2,6369	0,9919	0,9617	120	2,6213	0,9918	0,9615	140	2,5974	0,9856	0,9552
	LG9	80	2,6493	1,0061	0,9739	100	2,6508	1,0029	0,9723	120	2,6358	1,0036	0,973	140	2,5979	0,9933	0,9627
1%SOC	LG10	80	2,6425	0,997	0,9657	100	2,6117	1,0082	0,9722	120	2,5971	0,9969	0,9666	140	2,5755	1,0041	0,9732
	LG11	80	2,6114	0,9656	0,9354	100	2,5863	0,9784	0,9487	120	2,5719	0,9641	0,9351	140	2,5513	0,9752	0,9457
2%SOC	LG12	80	2,6631	1,0034	0,972	100	2,6268	1,0086	0,9775	120	2,6194	1,0016	0,9713	140	2,5958	1,0059	0,9751
	LG13	80	2,6524	0,9915	0,9605	100	2,6163	0,9947	0,9642	120	2,6048	0,9902	0,9603	140	2,5838	0,9948	0,9644

ENSAYO	CELDA	Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT9			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT10			Ciclos ENTRE RPTs	TRAS RPT11		
			C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}		C (Ah)	E _{COULOMB}	E _{ENERG}
0,5%SOC	LG6	160	2,5787	1,0034	0,9733	180	2,5692	0,9936	0,9638	200	2,5621	1,0012	0,9711
	LG7	160	2,5773	1,0002	0,9698	180	2,5723	0,9946	0,9646	200	2,5574	1,0005	0,9701
	LG8	160	2,5864	0,9975	0,9673	180	2,5814	0,9924	0,9627	200	2,5635	0,9998	0,9695
	LG9	160	2,6007	1,0103	0,9797	180	2,5974	1,0041	0,9742	200	2,5768	1,01	0,9795