



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de un modelo de batería de ion-litio para estimar su vida útil utilizando un sistema de carga-descarga

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Alberto Lorca Tobalina

DIRECTORES: Víctor Ángel Alfonsín Pérez

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de un modelo de batería de ion-litio para estimar su vida útil utilizando un sistema de carga-descarga

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

El creciente uso de baterías de ion de litio en sistemas navales y de alta exigencia energética hace necesario contar con herramientas que permitan anticipar su degradación. Este trabajo desarrolla un modelo de batería con química de litio-ferrofosfato para estimar su vida útil a partir de ensayos experimentales. Para analizar el efecto de la intensidad en la degradación, se han realizado ciclos de carga y descarga completos a dos niveles de corriente: baja (2 A) y alta (5 A). Durante los ensayos, se ha registrado la evolución de parámetros como tensión, capacidad y temperatura, y se ha realizado un seguimiento periódico, cada 10 ciclos, de la curva de tensión en circuito abierto frente al estado de carga de la batería como indicador de envejecimiento. A partir de estos datos, se ha implementado en Simulink un modelo basado en un circuito equivalente con parámetros variables (resistencia interna, coeficiente de Peukert, etc.), capaz de reproducir el comportamiento dinámico de la celda tanto en carga como en descarga. La validación del modelo frente a los datos reales mostró un error cuadrático medio inferior al 1% respecto de la tensión total en todos los casos analizados, lo que confirma su utilidad como herramienta predictiva. Este enfoque permite anticipar la degradación y optimizar la gestión energética, siendo especialmente relevante para aplicaciones en entornos críticos.

PALABRAS CLAVE

Tensión de circuito abierto (OCV), Estado de carga (SOC), Batería LiFePO_4 , Envejecimiento, Modelado

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible la realización de este Trabajo Fin de Grado.

En primer lugar, a mi tutor, el Dr. Víctor Ángel Alfonsín Pérez, por su constante apoyo, dedicación y orientación a lo largo de todo el desarrollo del proyecto. Y, sobre todo, por sus ánimos en los momentos más críticos, ha sido ese pilar estable que aparecía en los peores momentos.

Por supuesto, a mi familia y amigos, es muy fácil no valorar la ayuda cuando sabes que con una simple llamada te la darán de manera desinteresada.

Y, muy especialmente, a Laura, por estar a mi lado en todo momento, por tu comprensión infinita, por recordarme siempre de lo que soy capaz. Gracias por ser faro, timón y puerto.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	4
Índice de Tablas.....	6
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Introducción	7
1.2 Objetivos	8
2 Estado del arte	9
2.1 Introducción	9
2.2 Introducción a las Baterías Recargables	9
2.2.1 Historia y Evolución de las Baterías Recargables	9
2.2.2 Comparación entre Tecnologías de Baterías Recargables.....	10
2.2.2.1 Baterías de Plomo-Ácido	10
2.2.2.2 Baterías de Níquel-Cadmio (NiCd) y Níquel-Hidruro Metálico (NiMH)	11
2.2.2.3 Baterías de Ion-Litio y sus Variantes.....	11
2.2.2.4 Comparación Global de Tecnologías.....	12
2.3 Baterías de iones de litio y LiFePO_4	12
2.3.1 Principio de funcionamiento de las baterías de iones de litio.....	12
2.3.2 Química de la batería: composición y reacciones.....	13
2.3.3 Modelos de baterías de ion-litio y ecuaciones relevantes.....	14
2.3.4 Baterías LiFePO_4 : características, funcionamiento y aplicaciones	14
2.4 Factores que Afectan la Vida Útil de una Batería de Ion-Litio	15
2.4.1 Mecanismos de degradación en baterías de ion-litio	15
2.4.1.1 Pérdida de capacidad y aumento de resistencia interna	15
2.4.1.2 Degradación del ánodo: formación de SEI y plateado de litio	16
2.4.1.3 Degradación del cátodo: pérdida estructural y deposición de electrolito	16
2.4.2 Factores de Operación y su Influencia en la Vida Útil de las Baterías de Ion-Litio	18
2.4.2.1 Influencia de la Temperatura	18
2.4.2.2 Profundidad de Descarga y Estado de Carga.....	18
2.4.2.3 Impacto de la Tasa de Carga/Descarga.....	19
2.4.2.4 Envejecimiento de baterías: ciclos y calendario	20
2.5 Métodos Experimentales para Evaluar la Degradación de Baterías	21
2.5.1 Ciclos de carga y descarga controlados.	21
2.5.2 Seguimiento de la evolución de OCV-SOC	22
2.5.3 Parámetros de salud de la batería (SOH, RUL)	23

3 Ensayos Experimentales	25
3.1 Introducción	25
3.2 Baterías y equipos de ensayo	25
3.2.1 Batería LiFePO_4 de 2500 mAh	25
3.2.2 Batería de Litio-ion de 3450 mAh	26
3.2.3 Batería LiFePO_4 LFP26650GA FULLWAT	27
3.2.4 Montaje para la realización de los ensayos	28
3.3 Ensayos	30
3.3.1 Realización de los ciclos	30
3.4 Cálculo de la curva OCV	31
3.4.1 Introducción	31
3.4.2 Fundamento teórico	31
3.4.3 Toma y análisis de datos LFP26650GA a 2 A	32
3.4.3.1 Análisis del primer ciclo	33
3.4.3.2 Análisis de OCV	34
3.4.4 Toma y analisis de datos LFP26650GA a 5 A	35
3.4.4.1 Análisis del primer ciclo	35
3.4.4.2 Análisis de OCV	36
3.4.5 Comparación entre 2 A y 5 A	37
4 Modelado de la batería	40
4.1 Descripción del apartado	40
4.1.1 Introducción	40
4.2 Circuito equivalente de la batería	40
4.3 Modelo general de la batería	41
4.4 Resistencia interna	42
4.5 Corriente de la batería	44
4.6 Coeficiente de Peukert	45
4.7 Carga eliminada y suministrada	46
4.8 Capacidad de Peukert	47
4.9 Estado de Carga (SOC)	48
4.10 Cálculo de la OCV	50
4.11 Comparación de resultados	51
4.11.1 Comparación a 5 A Ciclo 10	51
4.11.2 Comparación a 2 A Ciclo 40	52
4.11.3 Análisis cuantitativo del error (RMSE)	54
5 Conclusiones y líneas futuras	56

5.1 Introducción	56
5.2 Conclusiones	56
5.3 Líneas futuras	57
6 Bibliografía.....	58
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	63
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Comparación de la química de baterías según su energía y potencia específica [5]	10
Figura 2-2 Batería de Plomo-Ácido [7]	11
Figura 2-3 Batería de Níquel-Cadmio [9]	11
Figura 2-4 Componentes de una batería ion-litio [11]	12
Figura 2-5 Química de una batería LiFePO_4 [16]	13
Figura 2-6 Mecanismos de degradación internos en una celda de ion-litio [24]	17
Figura 2-7 Relación entre SoC y DoD en una batería [30]	19
Figura 2-8 Efectos de la carga rápida: relajación de voltaje y redistribución del litio metálico en el ánodo [10]	20
Figura 2-9 Curvas OCV de diferentes baterías [35]	22
Figura 3-1 Cargador ZKETech EBC-A 20 [41]	28
Figura 3-2 Software Eb Tester [fuente propia]	28
Figura 3-3 Cargador SkyRC T1000 Maestro [42]	29
Figura 3-4 Software del cargador SkyRC [fuente propia]	29
Figura 3-5 Montaje experimental Elegoo [fuente propia]	29
Figura 3-6 Montaje experimental [fuente propia]	29
Figura 3-7 Representación de los datos de voltaje e intensidad en una carga [44]	30
Figura 3-8 Representación de un ciclo de carga/descarga [fuente propia]	32
Figura 3-9 Análisis OCV del primer ciclo a 2 A [fuente propia]	33
Figura 3-10 Análisis curvas OCV a 2 A (ciclos 1 al 50) [fuente propia]	34
Figura 3-11 Análisis OCV primer ciclo a 5ª [fuente propia]	35
Figura 3-12 Análisis OCV a 5 A (ciclos del 1 al 50) [fuente propia]	36
Figura 4-1 Modelo de circuito equivalente de RC de polarización dual [47]	41
Figura 4-2 Modelo general de la batería [fuente propia]	41
Figura 4-3 Estructura interna modelado [fuente propia]	42
Figura 4-4 Módulo de cálculo de la resistencia interna [fuente propia]	43
Figura 4-5 Módulo de cálculo de la corriente de la batería [fuente propia]	44
Figura 4-6 Módulo del cálculo del coeficiente de Peukert [fuente propia]	46
Figura 4-7 Módulo del cálculo del bloque CRCS [fuente propia]	47
Figura 4-8 Módulo del cálculo de la capacidad de Peukert [fuente propia]	48
Figura 4-9 Módulo del cálculo del Estado de carga (SOC) [fuente propia]	49
Figura 4-10 Módulo del cálculo de la función OCV [fuente propia]	50
Figura 4-11 Comparación Curva Descarga Experimental-Modelada a 5 A Ciclo 10 [fuente propia]	51
Figura 4-12 Comparación Curva Carga Experimental-Modelada a 5 A Ciclo 10 [fuente propia] ..	52

Figura 4-13 Comparación Curva Descarga Experimental-Modelada a 2 A Ciclo 40 [fuente propia]

.....53

Figura 4-14 Comparación Curva Carga Experimental-Modelada a 2 A Ciclo 40 [fuente propia] ..53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Características batería LiFePo4 ANR26650M1-B Lithium Werks [37]	26
Tabla 3-2 Características batería Li-ion NCR18650GA PANASONIC [38].....	27
Tabla 3-3 Características batería LFP26650GA FULLWAT [39].....	28
Tabla 3-4 Resumen comparación curvas OCV a 2 y 5 A [fuente propia].....	39

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

La creciente electrificación de sistemas en el ámbito naval y militar ha incrementado la necesidad de almacenamiento de energía fiable y duradera. En los buques y equipos de la Armada Española, las baterías de ion de litio son usadas para alimentar sistemas embarcados y vehículos no tripulados. En este contexto, estimar con precisión la vida útil de dichas baterías es de vital importancia, ya que un fallo inesperado en un sistema energético crítico puede suponer un fracaso de la misión. Por ello, el mantenimiento predictivo y la gestión eficiente de la energía se han convertido en prioridades; disponer de modelos que anticipen la degradación de las baterías permite planificar sustituciones o mantenimientos antes de que ocurra una avería [1], asegurando la máxima disponibilidad operativa de los equipos.

Dentro de las baterías de ion de litio, la tecnología LiFePO_4 (fosfato de hierro y litio) destaca por su seguridad, estabilidad térmica y largo ciclo de vida [1]. Este tipo de baterías es especialmente apropiado para aplicaciones militares y de ingeniería por su baja tendencia al sobrecalentamiento y su capacidad para soportar numerosos ciclos de carga y descarga manteniendo un buen rendimiento. No obstante, incluso baterías tan robustas como las LiFePO_4 sufren degradación con el uso y el paso del tiempo. Factores operativos como la profundidad de descarga, la tasa de carga aplicada o la temperatura de funcionamiento influyen significativamente en la velocidad de envejecimiento de la celda, provocando una disminución gradual de la capacidad de carga y un aumento de la resistencia interna [2]. Esta degradación se manifiesta en una menor autonomía y rendimiento, por lo que entender y modelizar dichos procesos resulta en predecir cuándo una batería dejará de ser útil.

Para abordar este problema, el presente trabajo se basa en el desarrollo de un modelo de circuito eléctrico equivalente de una batería LiFePO_4 que permita reproducir su comportamiento y estimar su degradación a lo largo de sucesivos ciclos. Los modelos de circuito equivalente (por ejemplo, el modelo RC de polarización dual) representan la batería mediante componentes eléctricos ideales, como una fuente de tensión de circuito abierto, una resistencia interna y dos pares RC que simulan los fenómenos de polarización electroquímica. Ajustando adecuadamente estos elementos es posible emular la respuesta dinámica de la batería (tanto en carga como en descarga) y, lo que es más relevante, seguir la evolución de sus parámetros internos según la batería envejece. En otras palabras, mediante este modelo se pueden correlacionar cambios en los parámetros eléctricos con la pérdida de salud de la batería (*State of Health, SoH*), habilitando una predicción de la vida útil restante [3].

El desarrollo experimental constituye una parte central de este trabajo de fin de grado. Se ha utilizado un sistema de carga-descarga controlado para realizar ensayos cíclicos, bajo distintas condiciones, en la batería objeto de estudio. A lo largo de los ensayos, en cada ciclo, se registraron mediciones de parámetros tales como la capacidad de descarga disponible, la tensión en bornes, la resistencia interna y la temperatura de la celda, entre otras. Estos datos experimentales sirven para parametrizar y validar el modelo de circuito equivalente: mediante técnicas de identificación se ajustan los valores de los componentes del modelo para que reproduzcan los resultados medidos. Asimismo, gracias a los ensayos a distintas intensidades, el modelo incorpora la dependencia de la degradación con estos factores, haciendo la estimación de vida útil más robusta y realista frente a diferentes escenarios de operación.

1.2 Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es desarrollar un modelo de circuito equivalente que permita estimar la vida útil de una batería de ion-litio LiFePO_4 a partir de datos experimentales obtenidos mediante ciclos de carga y descarga. Para lograr este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos secundarios:

- Realizar ensayos experimentales con celdas LiFePO_4 sometidas a diferentes intensidades de carga y descarga.
- Obtener y ajustar la curva de tensión en circuito abierto respecto del estado de carga a partir de datos reales mediante interpolación.
- Analizar el efecto de la intensidad sobre la capacidad disponible aplicando la ley de Peukert.
- Implementar un modelo de batería en Simulink basado en un circuito equivalente con resistencia interna variable y comportamiento dinámico.
- Validar el modelo con datos experimentales, comparando la tensión simulada con la medida en distintos ciclos.
- Evaluar la precisión del modelo y proponer mejoras o futuras líneas de desarrollo.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Introducción

Este capítulo recoge una revisión de las principales tecnologías de baterías recargables, centrándose en las de litio-ferrofosfato (LiFePO_4) por sus buenas propiedades en términos de seguridad, estabilidad térmica y durabilidad. Se describe su funcionamiento básico y se comparan sus características con las de otras tecnologías como plomo-ácido, NiCd, NiMH o distintas variantes de ion-litio, teniendo en cuenta sus aplicaciones y limitaciones.

A continuación, se analizan los mecanismos internos que provocan la degradación de las baterías de ion-litio, como la pérdida de capacidad, el aumento de la resistencia interna o la formación de capas pasivadoras en los electrodos. También se examina cómo factores externos como la temperatura, el estado de carga, la profundidad de descarga o la intensidad de uso influyen en esa degradación a lo largo del tiempo.

Por último, Se describen los métodos más utilizados para estudiar el envejecimiento de estas celdas, como los ciclos de carga y descarga controlados, la evolución de la curva de tensión en circuito abierto respecto al estado de carga y el cálculo de indicadores como el estado de salud y la vida útil remanente, que permiten evaluar el rendimiento de la batería durante su vida útil.

2.2 Introducción a las Baterías Recargables

El uso de baterías recargables ha sido clave en el desarrollo de múltiples tecnologías. A lo largo del tiempo, estas han evolucionado para ofrecer mayor densidad energética, mejor eficiencia en los procesos de carga y descarga, mayor seguridad y menor impacto ambiental.

En este capítulo se repasa la evolución histórica de las baterías recargables, desde sus primeros desarrollos hasta las tecnologías actuales. Además, se analizan las principales composiciones químicas empleadas en baterías comerciales, comparando sus propiedades, ventajas y limitaciones según el tipo de aplicación.

2.2.1 Historia y Evolución de las Baterías Recargables

El almacenamiento electroquímico de energía ha sido un campo en constante evolución desde los primeros descubrimientos de Alessandro Volta en el siglo XVIII. No obstante, el concepto de baterías recargables surgió formalmente en 1859 con la invención de la batería de plomo-ácido por Gaston Planté [4]. Este avance representó un hito en la tecnología energética, ya que permitió la reutilización de las celdas mediante la inversión de la reacción electroquímica. A lo largo de las décadas siguientes, refinamientos en la composición del electrolito y en la estructura de los electrodos permitieron una

mayor eficiencia en la recarga y una mejora en la durabilidad del sistema, lo que consolidó a las baterías de plomo-ácido como una opción viable para almacenamiento estacionario y automotriz.

En el siglo XX, la búsqueda de baterías más eficientes y compactas llevó al desarrollo de las baterías de níquel-cadmio (NiCd), que fueron introducidas comercialmente en la década de 1940. Estas baterías ofrecían una mayor densidad de energía en comparación con las de plomo-ácido y eran más resistentes a ciclos de carga y descarga. Sin embargo, su toxicidad y el efecto memoria limitaron su adopción en ciertos sectores [4]. Con el tiempo, fueron reemplazadas en muchas aplicaciones por las baterías de níquel-hidruro metálico (NiMH), desarrolladas en la década de 1980, que ofrecían una mayor capacidad específica sin los problemas ambientales del cadmio.

El avance más significativo en la tecnología de almacenamiento de energía se produjo con la introducción de las baterías de ion-litio en la década de 1990. Estas baterías superaron en densidad energética y eficiencia a todas las tecnologías previas [4], convirtiéndose en la opción dominante en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y almacenamiento de energía renovable. A partir de esta base tecnológica, han surgido distintas químicas de ion-litio, optimizadas según requerimientos específicos de seguridad, vida útil y rendimiento [4].

2.2.2 Comparación entre Tecnologías de Baterías Recargables

En este apartado se comparan las principales tecnologías de baterías recargables, incluyendo plomo-ácido, níquel-cadmio (NiCd) y níquel-hidruro metálico (NiMH) e ion-litio. Se analizarán y compararán sus características, ciclo de vida, proporcionando una visión clara de su evolución y aplicaciones.

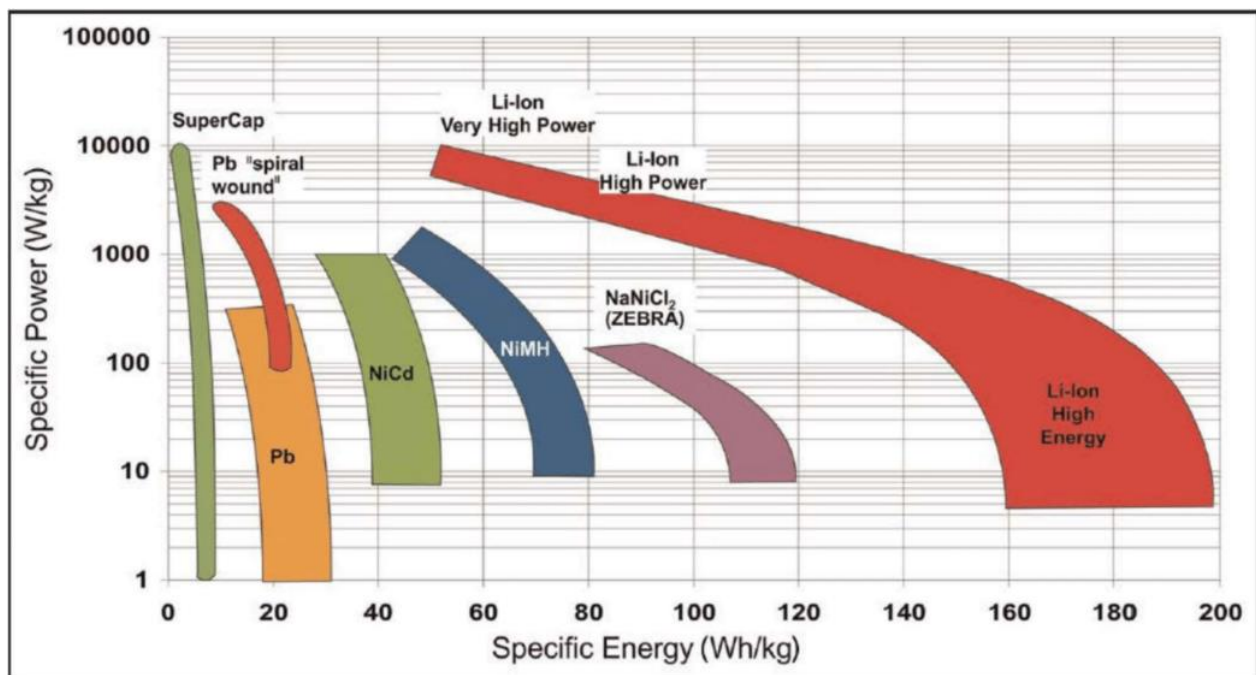


Figura 2-1 Comparación de la química de baterías según su energía y potencia específica [5]

2.2.2.1 Baterías de Plomo-Ácido

Las baterías de plomo-ácido están formadas por electrodos de plomo y dióxido de plomo sumergidos en un electrolito de ácido sulfúrico. Su funcionamiento se basa en la conversión reversible de sulfato de plomo durante los procesos de carga y descarga. Esta tecnología sigue siendo ampliamente utilizada en aplicaciones estacionarias y de automoción debido a su bajo costo y facilidad de manufactura [6]. Sin

embargo, su baja densidad energética y su tendencia a degradarse con ciclos incompletos de carga y descarga limitan su uso en sistemas modernos que requieren mayor eficiencia.

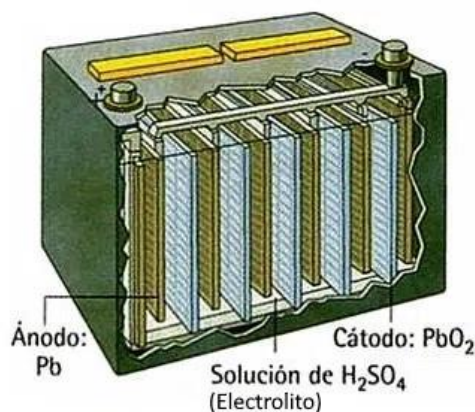


Figura 2-2 Batería de Plomo-Ácido [7]

2.2.2.2 Baterías de Níquel-Cadmio (NiCd) y Níquel-Hidruro Metálico (NiMH)

Las baterías NiCd emplean un ánodo de cadmio y un cátodo de hidróxido de níquel con un electrolito de hidróxido de potasio [8]. Su capacidad para entregar corrientes elevadas y resistir condiciones extremas hizo que fueran ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales y aviación. No obstante, el efecto memoria y la toxicidad del cadmio llevaron a su declive con el surgimiento de alternativas más saludables.

Las baterías NiMH, desarrolladas como una evolución de las NiCd, sustituyeron el cadmio por una aleación absorbente de hidrógeno en el ánodo, lo que permitió aumentar su capacidad específica y reducir el impacto ambiental [6]. Son utilizadas en electrónica de consumo y en vehículos híbridos debido a su mayor densidad energética y menor efecto memoria en comparación con NiCd.

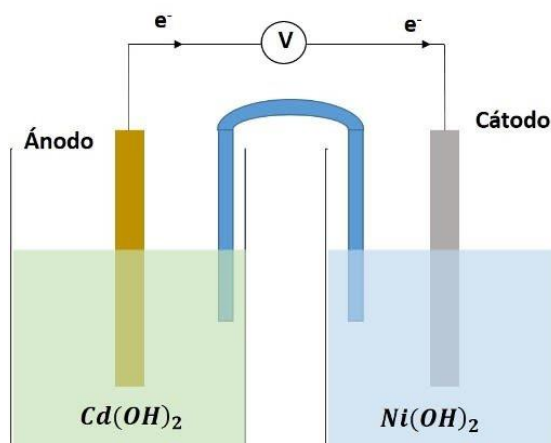


Figura 2-3 Batería de Níquel-Cadmio [9]

2.2.2.3 Baterías de Ion-Litio y sus Variantes

Las baterías de ion-litio han supuesto una revolución en el almacenamiento de energía debido a su elevada densidad energética, alta eficiencia y versatilidad en distintas aplicaciones [10]. A diferencia de las tecnologías anteriores, emplean un electrolito de sales de litio en solventes orgánicos y electrodos basados en materiales intercalados, lo que permite un almacenamiento y transferencia de carga altamente eficiente. Existen diversas formulaciones dentro de esta categoría, entre las que destacan el óxido de cobalto de litio (LiCoO_2), el níquel-manganeso-cobalto (NMC) y el litio-hierro-fosfato (LFP). Cada una de estas variantes presenta compromisos en términos de capacidad, seguridad y vida útil, lo que las hace más adecuadas para aplicaciones específicas.

Si bien las baterías de ion-litio han demostrado ser superiores en densidad energética y eficiencia de conversión, presentan algunas desventajas inherentes, como un costo de fabricación más elevado y una sensibilidad a temperaturas extremas que puede afectar su seguridad [6]. Además, el ciclo de vida de algunas químicas es inferior al de otras tecnologías en aplicaciones de alta demanda, lo que ha llevado a la investigación de nuevos materiales para mejorar su estabilidad y durabilidad.

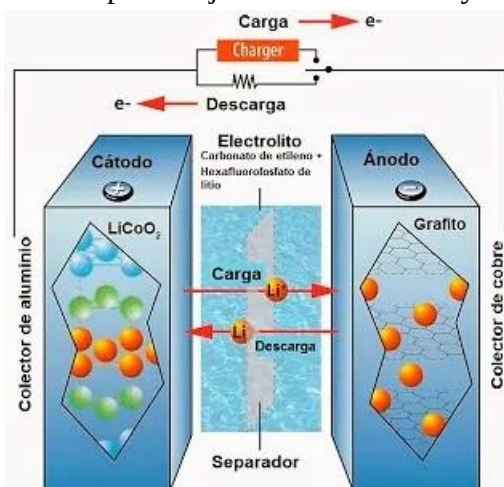


Figura 2-4 Componentes de una batería ion-litio [11]

2.2.2.4 Comparación Global de Tecnologías

Cada tecnología presenta ventajas y desventajas según su aplicación. Mientras que las baterías de plomo-ácido siguen siendo una solución económica y robusta para sistemas estacionarios, las NiCd y NiMH han sido relegadas a aplicaciones específicas debido a su menor densidad energética y problemas ambientales. En contraste, las baterías de ion-litio han emergido como la opción más viable en la mayoría de aplicaciones modernas, gracias a su excelente relación entre capacidad y eficiencia, así como un peso ligero, aunque con retos en costos y seguridad que continúan siendo objeto de investigación y mejora [12].

2.3 Baterías de iones de litio y LiFePO_4

Este apartado analiza las baterías de iones de litio y su variante LiFePO_4 , abordando su principio de funcionamiento, composición química y modelos de representación. Se explicarán los procesos electroquímicos que permiten su carga y descarga, los materiales utilizados en su fabricación y los modelos matemáticos que describen su comportamiento. Además, se destacarán las ventajas de las baterías LiFePO_4 en términos de seguridad, vida útil y aplicaciones, proporcionando una visión clara de su importancia en el almacenamiento energético actual.

2.3.1 Principio de funcionamiento de las baterías de iones de litio

Las baterías recargables de iones de litio (Li-ion) almacenan y liberan energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas reversibles de intercalación de litio entre un cátodo y un ánodo. Estas baterías constan de cuatro componentes principales: un ánodo (electrodo negativo), un cátodo (electrodo positivo), un electrolito y un separador [13].

Durante la descarga, el ánodo (típicamente grafito litiado) cede iones de litio y electrones; es decir, el material del ánodo se oxida (pierde electrones), mientras que el cátodo se reduce al incorporar esos electrones. Los iones de litio (Li^+) migran a través del electrolito desde el ánodo hasta el cátodo, el llamado fenómeno de intercalación, y el separador permite el paso de estos iones, pero impide el contacto directo entre los electrodos. Simultáneamente, los electrones liberados en el ánodo fluyen por el circuito externo hacia el cátodo, generando la corriente eléctrica utilizable. Este movimiento de cargas establece la diferencia de potencial (voltaje) entre los electrodos que impulsa la corriente a través del circuito. Durante la carga de la batería ocurre el proceso inverso: una fuente externa aplica una tensión mayor

que la de la celda, forzando a los iones de litio a desintercalarse del cátodo y regresar al ánodo, y a los electrones a fluir desde el cátodo de vuelta al ánodo [14]. Gracias a que la reacción química global este fenómeno es reversible, las baterías de iones de litio pueden recargarse numerosas veces con una degradación moderada de sus materiales activos.

2.3.2 Química de la batería: composición y reacciones

En las baterías Li-ion comerciales, el cátodo está compuesto por un material litiado, típicamente un óxido de metal de transición, como LiCoO_2 o LiMn_2O_4 una mezcla tipo NMC [Ni-Mn-Co] o LiFePO_4 [15], mientras que el ánodo suele ser un carbono grafitico, capaz de alojar átomos de litio en su estructura en capas. El electrolito es una solución de una sal de litio (por ejemplo, LiPF_6) en una mezcla de disolventes orgánicos [14], que proporciona los iones Li^+ móviles; y el separador es una membrana porosa que evita cortocircuitos, permitiendo solo el paso de iones [15].

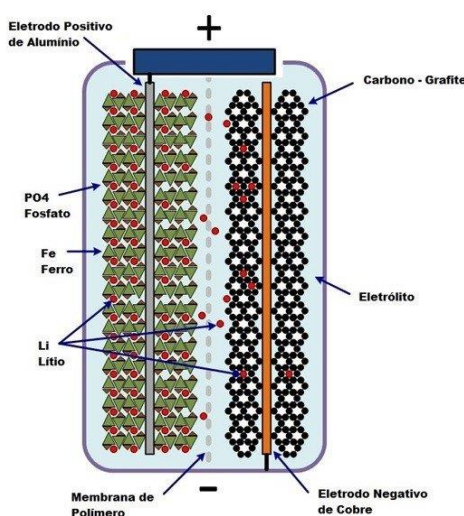
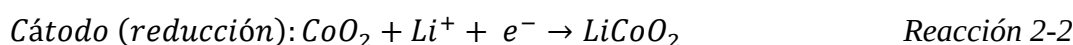
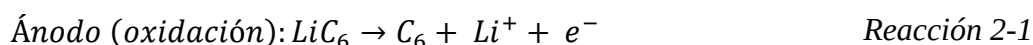


Figura 2-5 Química de una batería LiFePO_4 [16]

La reacción global de una celda de ion-litio durante la descarga puede representarse de forma simplificada según los materiales activos. Por ejemplo, para una celda con ánodo de grafito litiado (LiC_6) y cátodo de óxido de litio-cobalto (LiCoO_2), las semirreacciones electroquímicas son:



La reacción neta resultante es:



donde el litio se transfiere del ánodo al cátodo. Como ya se ha explicado en el apartado anterior, durante la descarga, estas reacciones avanzan hacia la derecha, liberando energía eléctrica, mientras que al cargar la batería ocurren en sentido inverso (el litio vuelve a intercalarse en el ánodo y el cátodo se deslita). En este proceso, el ion metálico del material catódico suele cambiar de estado de oxidación; por ejemplo, el Co en LiCoO_2 pasa de Co^{4+} a Co^{3+} al reducirse durante la descarga, y se invierte a Co^{4+} en la carga. La diferencia de potencial electroquímico entre las semirreacciones del ánodo y el cátodo produce un voltaje nominal de alrededor de 3,6–3,7 V por celda en las químicas LiFePO_4 [15].

Si bien estas reacciones definen el funcionamiento teórico de la celda, el comportamiento real durante la carga y la descarga puede diferir debido a fenómenos adicionales, entre los que destaca la histéresis observada en la tensión. La histéresis en baterías de ion-litio se refiere a la diferencia de voltaje que se observa entre los procesos de carga y descarga para una misma condición. Este comportamiento

se debe a la naturaleza no reversible de ciertas reacciones electroquímicas y a cambios estructurales en los materiales de los electrodos. En tecnologías como LiFePO_4 , la histéresis es especialmente marcada y puede influir en la interpretación de datos experimentales o en la precisión de los modelos eléctricos empleados.

2.3.3 Modelos de baterías de ion-litio y ecuaciones relevantes

El comportamiento eléctrico de una batería Li-ion puede representarse mediante diversos modelos matemáticos, desde esquemas de circuito equivalente simples hasta complejas simulaciones electroquímicas detalladas. Un parámetro fundamental para describir su estado es el estado de carga (SOC, del inglés *State of Charge*), que representa el porcentaje de la capacidad disponible en la batería [17]. Por definición, $\text{SOC} = 100\%$ para una batería completamente cargada, y $\text{SOC} = 0\%$ cuando está totalmente descargada. La evolución del SOC se puede calcular integrando la corriente entregada o absorbida:

$$\text{SOC}(t) = \text{SOC}(0) - \frac{1}{C_{\text{nom}}} \int_0^t I(\tau) d\tau \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Siendo C_{nom} la capacidad nominal (en Ah) e $I(\tau)$ la corriente (positiva al descargar).

Otra variable clave es la tensión de circuito abierto (OCV) de la celda, que corresponde al voltaje de la batería en equilibrio (sin corriente). El OCV depende fuertemente del SOC: a cada nivel de litio intercalado en los electrodos le corresponde una tensión de equilibrio determinada [17]. Esta relación OCV–SOC se caracteriza típicamente mediante curvas obtenidas experimentalmente para cada química.

Cuando la batería suministra o recibe corriente, la tensión en bornes se desvía del OCV debido a la resistencia interna del sistema y a los fenómenos de polarización electroquímica [17]. En el modelo más sencillo, la batería se modela como una fuente de voltaje ($\text{OCV}(\text{SOC})$) en serie con una resistencia interna (R_{int}). Así, bajo descarga, la relación entre tensión y corriente se aproxima como:

$$V_{\text{bat}} \approx \text{OCV}(\text{SOC}) - I \cdot R_{\text{int}} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

donde R_{int} engloba tanto la resistencia óhmica de los materiales y conexiones como ciertas resistencias de polarización debidas a la activación de las reacciones y a la difusión de especies en el electrolito.

A medida que aumenta la corriente demandada, se hacen más evidentes las polarizaciones: caídas de tensión adicionales por la cinética finita de las reacciones (polarización de activación) y por los gradientes de concentración de litio entre el electrolito y los electrodos (polarización de concentración) [18]. Para reproducir estos efectos transitorios, los modelos eléctricos equivalentes suelen incorporar uno o más circuitos RC en serie con R_{int} (modelo de Thévenin ampliado), que emulan la respuesta dinámica de la celda [19] (por ejemplo, la caída inmediata óhmica y la caída más lenta debida a la polarización). En aplicaciones avanzadas, también se emplean modelos electroquímicos más complejos, por ejemplo, el modelo de Doyle-Fuller-Newman, que resuelve las ecuaciones de transporte de iones y cinética de las reacciones en los electrodos, ofreciendo una descripción más detallada del comportamiento interno de la batería a cambio de un mayor costo computacional.

2.3.4 Baterías LiFePO_4 : características, funcionamiento y aplicaciones

La batería de fosfato de hierro y litio LiFePO_4 , también denominada LFP por *Lithium Iron (Fe) Phosphate*, es una variante de las baterías Li-ion que emplea LiFePO_4 como material catódico y un ánodo de carbono grafitico. Esta química ofrece un voltaje nominal ligeramente menor que otras Li-ion, aproximadamente 3,2 V por celda. Consecuentemente, su densidad de energía gravimétrica es algo inferior a la de baterías de óxido de cobalto (LCO) o de óxidos NMC [18]. Sin embargo, las baterías LiFePO_4 destacan por su elevada seguridad y su larga vida útil. El material de fosfato ofrece una excelente estabilidad térmica y química, reduciendo al mínimo el riesgo de combustión o fuga térmica incluso en condiciones de abuso. Así mismo, soportan un número de ciclos de carga-descarga muy

superior al de otras químicas (habitualmente >2000 ciclos antes de perder una fracción importante de su capacidad) [18]. También presentan menor toxicidad ambiental al prescindir de metales críticos como el cobalto en su composición [14].

En cuanto a su funcionamiento electroquímico, el mecanismo de almacenamiento de energía es análogo al de cualquier Li-ion: el litio se intercala reversiblemente entre el cátodo LiFePO_4 y el ánodo. Por ejemplo, la reacción global durante la carga puede expresarse así:



Mientras que en la descarga ocurre la reacción inversa (el litio regresa al fosfato), operando la celda en torno a 3,2 V. Un desafío técnico de los electrodos LiFePO_4 es su baja conductividad eléctrica intrínseca; esta limitación se mitiga fabricando las partículas de LiFePO_4 en tamaños nanométricos y recubriéndolas con materiales conductores (p.ej. carbón), mejorando así la entrega de corriente y el rendimiento a altas tasas de descarga [18].

La química LiFePO_4 se ha consolidado como una opción atractiva cuando se priorizan la seguridad y la longevidad por encima de la densidad de energía. Por ejemplo, numerosos vehículos eléctricos (especialmente flotas de autobuses y coches de fabricación asiática) emplean baterías LFP para aprovechar su larga vida de ciclo y robustez [18], y son comunes en sistemas de almacenamiento estacionario (respaldos energéticos, baterías para energía solar) donde su estabilidad a largo plazo es crítica. También se usan baterías LiFePO_4 en vehículos de movilidad personal (bicicletas y patinetes eléctricos) y en sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS), aplicaciones en las que su capacidad de entrega de potencia segura y su resistencia a ciclos profundos aportan un gran beneficio a largo plazo [14].

2.4 Factores que Afectan la Vida Útil de una Batería de Ion-Litio

Este apartado analiza los principales factores que influyen en la degradación de las baterías de ion-litio. Se estudiarán los mecanismos internos de deterioro, como la pérdida de capacidad, el aumento de la resistencia interna y los procesos de degradación en el ánodo, cátodo y electrolito. Además, se abordará la influencia de las condiciones de operación, incluyendo temperatura, profundidad de descarga, tasa de carga y envejecimiento por calendario, explicando cómo afectan la longevidad de la batería.

2.4.1 Mecanismos de degradación en baterías de ion-litio

2.4.1.1 Pérdida de capacidad y aumento de resistencia interna

Las baterías de ion-litio experimentan una degradación progresiva reflejada en la pérdida de capacidad y el incremento de la resistencia interna. La pérdida de capacidad se manifiesta en la reducción de la carga máxima que la batería puede almacenar [20], mientras que el aumento de la resistencia interna disminuye la eficiencia con la que entrega energía [21]. Estos efectos son los principales indicadores del envejecimiento de la batería y se emplean para evaluar su estado de salud (SoH).

La degradación de la capacidad se debe, principalmente, a la pérdida de iones de litio ciclables, que quedan atrapados en compuestos inactivos, y a la reducción del material activo en los electrodos [10]. Esto provoca una disminución en los sitios de almacenamiento de litio y, en consecuencia, una menor capacidad de entrega de energía. Además, la formación de capas y los cambios estructurales en los materiales incrementan la resistencia interna de la batería, afectando su rendimiento [10].

La degradación de capacidad sigue un patrón no lineal, caracterizado por una pérdida inicial acelerada durante los primeros ciclos y una reducción más lenta en etapas posteriores [21]. Este fenómeno se debe a la formación de la capa de la interfase de sólido-electrolito (*Solid Electrolyte Interphase, SEI*) en el ánodo, que consume una fracción de los iones de litio disponibles [10]. Con el tiempo, la capa crece y limita la progresión de este proceso, ralentizando la degradación.

Matemáticamente, la evolución de la capacidad (C) con el número de ciclos (N) se modela empíricamente. Un modelo común es la degradación exponencial:

$$C(N) = C_0 \cdot e^{-kN} \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Donde C_0 es la capacidad inicial y k es una constante que caracteriza la tasa de degradación.

Otro modelo considera una relación con la raíz cuadrada del número de ciclos:

$$C(N) \approx C_0 - A\sqrt{N} \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Aquí, A es una constante asociada a la cinética de crecimiento de la SEI. Ambos modelos reflejan la disminución paulatina de la capacidad debido a la pérdida de litio activo y el deterioro del material del electrodo.

2.4.1.2 Degradación del ánodo: formación de SEI y plateado de litio

En el ánodo, se presentan dos mecanismos principales de degradación: la formación de la capa SEI y el plateado de litio metálico (Li plating).

Desde los primeros ciclos de carga y descarga, los iones de litio del electrolito reaccionan con el ánodo formando la SEI. Esta capa está compuesta por productos inorgánicos y orgánicos que recubren la superficie del ánodo [22]. Su formación permite estabilizar la batería, pero al mismo tiempo consume litio disponible, reduciendo la capacidad de la celda desde el inicio. Además, la SEI aumenta la resistencia interna y bloquea parcialmente el paso de iones de litio [18].

A lo largo del ciclo de vida de la batería, la SEI se vuelve más densa y resistente, lo que ralentiza la degradación inicial. Sin embargo, las variaciones de volumen del ánodo durante los ciclos pueden agrietar la SEI, exponiendo nuevas superficies que reaccionan para formar más SEI [10]. Esto lleva a una pérdida progresiva de litio y a un incremento de la impedancia interna, lo que contribuye a la degradación de la batería, incluso cuando no está en uso [20].

Por otro lado, el plateado de litio ocurre cuando los iones de litio se depositan como metal sobre el ánodo en lugar de intercalarse en su estructura. Parte del litio metálico puede reutilizarse en el siguiente ciclo, pero otra parte queda inactiva como "litio muerto" [10], reduciendo la capacidad efectiva de la batería. Este fenómeno se produce bajo condiciones adversas como cargas rápidas a bajas temperaturas o sobrevoltajes elevados. Además, el litio metálico reacciona con el electrolito, promoviendo la formación de más SEI, lo que acelera la degradación.

Uno de los mayores riesgos del plateado de litio es la formación de dendritas, estructuras ramificadas de litio metálico que pueden perforar el separador de la celda [18] y causar un cortocircuito interno, lo que potencialmente puede desencadenar un fallo térmico y, en casos extremos, provocar incendios o explosiones.

Para mitigar este riesgo, las baterías comerciales incorporan un exceso de material en el ánodo para evitar que alcance su máxima capacidad de intercalación de litio. Asimismo, los fabricantes especifican límites de temperatura, corriente y estado de carga para minimizar la formación de litio metálico.

2.4.1.3 Degradación del cátodo: pérdida estructural y deposición de electrolito

El cátodo de una batería de iones de litio sufre múltiples procesos de degradación que afectan su rendimiento y vida útil [23]. Aunque gran parte del litio "perdido" se asocia con el ánodo debido a la formación de la SEI y la presencia de litio inactivo, muchas de estas degradaciones tienen su origen en el cátodo debido a su alta tensión de operación y a las reacciones que ocurren con el electrolito a voltajes elevados.

Los materiales catódicos, como los óxidos de metales de transición (LiCoO_2 , NMC, NCA, LiFePO_4), experimentan cambios en su estructura cristalina durante los ciclos de carga y descarga, especialmente

cuando se someten a altos estados de carga [13]. En cátodos en capas como NMC o NCA, la deslitización profunda puede inducir la formación de fases degradadas, como la estructura tipo "sal de roca" (NiO), que reduce la cantidad de sitios disponibles para el almacenamiento de litio [24].

Además, la expansión y contracción volumétrica del cátodo durante la inserción y extracción de litio genera tensiones mecánicas en sus partículas, lo que a lo largo de múltiples ciclos puede provocar fracturas y pulverización del material [13]. Como resultado, algunas partículas quedan aisladas eléctricamente y dejan de participar en las reacciones, reduciendo la capacidad efectiva de la batería. Esta fragmentación del material también expone nuevas superficies al electrolito, promoviendo reacciones adicionales y acelerando la degradación.

Los cátodos ricos en níquel, cobalto o manganeso pueden experimentar la disolución progresiva de estos metales en el electrolito, especialmente bajo condiciones de voltajes elevados o en presencia de especies ácidas como el HF [24], que se forma por la descomposición del electrolito en contacto con trazas de agua.

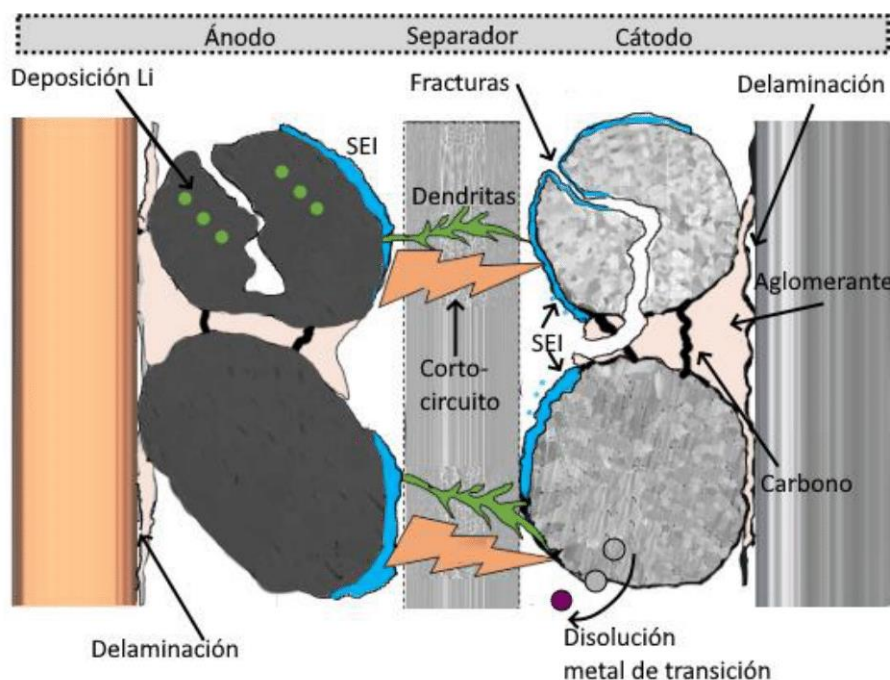


Figura 2-6 Mecanismos de degradación internos en una celda de ion-litio [24]

Los iones metálicos disueltos migran a través del electrolito y pueden depositarse en diferentes zonas de la batería [23]. En el ánodo, estos depósitos catalizan reacciones parasitarias y aceleran la formación de la SEI, mientras que, en el cátodo, la precipitación de fluoruros y carbonatos genera una película superficial denominada interfase electrolito-cátodo (*Cathode Electrolyte Interphase, CEI*) [25]. Esta capa aumenta la resistencia de la celda, disminuye la movilidad de los iones de litio y contribuye a la pérdida de capacidad.

A medida que estos mecanismos avanzan, la degradación del cátodo se convierte en un factor limitante del ciclo de vida de la batería, especialmente después de que se haya consumido gran parte del litio en la SEI del ánodo. Por ello, la ingeniería de materiales y la optimización de la ventana de operación son estrategias clave para mitigar su impacto.

El electrolito, compuesto por una solución de sales de litio en solventes orgánicos, también experimenta degradación química con el uso y el paso del tiempo [22]. Su estabilidad, facilita la conducción iónica entre los electrodos y participa en múltiples reacciones dentro de la celda.

A voltajes bajos, los solventes y la sal del electrolito pueden reducirse, contribuyendo a la formación de la SEI. En el cátodo, a voltajes superiores a 4 V, los componentes del electrolito pueden oxidarse, generando gases como CO₂ y compuestos orgánicos.

Estas reacciones consumen electrolito, reduciendo su cantidad efectiva y alterando su composición. La pérdida progresiva de electrolito afecta la conductividad iónica y, en casos severos, puede llevar a una desconexión interna de los electrodos.

Las reacciones de degradación del electrolito producen gases como CO_2 , CO , H_2 , metano y etileno. La acumulación de estos gases puede causar hinchazón en las celdas *pouch*, ampliamente usadas en coches eléctricos, o un aumento de presión en celdas cilíndricas y prismáticas [23]. En situaciones de abuso, como sobrecarga o sobrecalentamiento, la producción de gases se incrementa drásticamente, pudiendo activar válvulas de seguridad o incluso provocar explosiones si la presión no se libera adecuadamente. Incluso en condiciones normales, la generación lenta de gas con el ciclado contribuye a la degradación, ya que las burbujas pueden bloquear el contacto entre el electrolito y los electrodos, aumentando la resistencia interna.

Las impurezas en el electrolito, como trazas de agua, pueden desencadenar reacciones adversas, como la formación de ácido fluorhídrico (HF) [24]. Este ácido es altamente corrosivo y acelera la disolución de metales en el cátodo, además de inducir la formación de SEI en exceso en el ánodo.

Asimismo, los gases generados en las reacciones de oxidación pueden reaccionar con otros compuestos, formando carbonatos y precipitados que afectan la conductividad iónica y reducen la capacidad disponible.

2.4.2 Factores de Operación y su Influencia en la Vida Útil de las Baterías de Ion-Litio

Las baterías de ion-litio se degradan debido a procesos fisicoquímicos internos, pero la velocidad de esta degradación depende en gran medida de las condiciones de operación. Los principales factores de estrés incluyen la temperatura, la profundidad de descarga (DoD), la tasa de carga/descarga (C-rate) y el tiempo de almacenamiento. Controlar estos parámetros nos permite prolongar la vida útil de la batería [26].

2.4.2.1 Influencia de la Temperatura

La temperatura influye de manera significativa en la degradación de las baterías de ion-litio. Se recomienda operar dentro de un rango de temperatura de 20 a 40 °C, donde la degradación es mínima. Fuera de este rango, la batería envejece de manera más rápida [27].

A temperaturas elevadas, las reacciones químicas no deseadas se aceleran. De acuerdo con la ley de Arrhenius, un incremento de 10 °C puede duplicar o triplicar la velocidad de reacciones como el crecimiento de la SEI y la disolución de metales del cátodo [27]. Entre 40 y 60 °C, la formación de la SEI se acelera, provocando mayor pérdida de litio activo y solvente. En temperaturas superiores a 70 °C, las reacciones exotérmicas pueden desencadenar fallos que impidan el uso de la batería permanentemente.

A bajas temperaturas, la difusión de iones de litio es más lenta, lo que aumenta el riesgo de deposición de litio metálico en el ánodo, especialmente durante la carga [26]. Cargar la batería a temperaturas por debajo de 0 °C puede llevar a la formación de litio metálico, lo que reduce su capacidad y seguridad. Además, el electrolito puede cristalizarse parcialmente, aumentando la resistencia interna y afectando la eficiencia del sistema.

Los sistemas de gestión de baterías (BMS) incorporan estrategias de control térmico para mantener la temperatura en niveles óptimos, reduciendo los efectos negativos tanto del calor como del frío [28].

2.4.2.2 Profundidad de Descarga y Estado de Carga

La profundidad de descarga (DoD) y el rango de estado de carga (SOC) afectan directamente la longevidad de la batería [18]. Ciclos profundos (100% DoD) generan más estrés en los electrodos, reduciendo el número total de ciclos antes del final de su vida útil [29]. En cambio, ciclos más pequeños prolongan la vida útil de la batería.

A SOC elevados, el voltaje alto acelera la degradación del cátodo, favoreciendo la disolución de metales y la oxidación del electrolito [18]. Por otro lado, operar a bajos niveles de SOC puede generar desbalance en los electrodos y afectar la estructura del cátodo [29]. Además, los ciclos profundos inducen variaciones de volumen en los electrodos, provocando fatiga mecánica y posibles microfisuras.

Estudios muestran que baterías operadas a 80% DoD pueden alcanzar hasta 5000 ciclos antes de descender al 80% de su capacidad inicial, mientras que baterías con un DoD del 100% apenas logran 1500 ciclos. Por ello, se recomienda mantener el SOC en un rango de 30-80% para maximizar la vida útil [18]. Muchos sistemas de baterías, como los de vehículos eléctricos, incluyen buffers que evitan que el usuario utilice la capacidad total de la celda [29].

Si bien ciclos más superficiales significan extraer menos energía en cada uso, la energía total entregada a lo largo de la vida de la batería puede ser mayor debido a la mayor cantidad de ciclos posibles [18].



Figura 2-7 Relación entre SoC y DoD en una batería [30]

2.4.2.3 Impacto de la Tasa de Carga/Descarga

La tasa de carga/descarga, medida en C-rate, influye en la degradación de la batería [23]. Un C-rate de 1C indica una carga o descarga completa en una hora. A tasas altas, la degradación se acelera debido a efectos electroquímicos y mecánicos.

En el ánodo, una carga rápida puede exceder la velocidad de inserción de los iones de litio, provocando plating de litio, especialmente si la temperatura es baja o el SOC es alto [10]. En la descarga, altas corrientes generan gradientes de concentración y potencial, aumentando el estrés mecánico y favoreciendo la aparición de microfisuras [18]. Estas fisuras exponen nueva superficie al electrolito, lo que acelera la formación de SEI y reduce la eficiencia de la batería.

Además, el efecto Joule ($\Delta T \sim I^2 R$) causa sobrecalentamiento interno, lo que puede acelerar la degradación térmica [18]. Una batería descargada a 1C puede alcanzar 800 ciclos antes de su degradación crítica, mientras que una operada a 10C apenas supera los 200 ciclos. En modelado de vida útil, el impacto del C-rate se introduce como un factor multiplicativo: un ciclo a 2C puede representar 1,5 ciclos equivalentes a 1C en términos de desgaste.

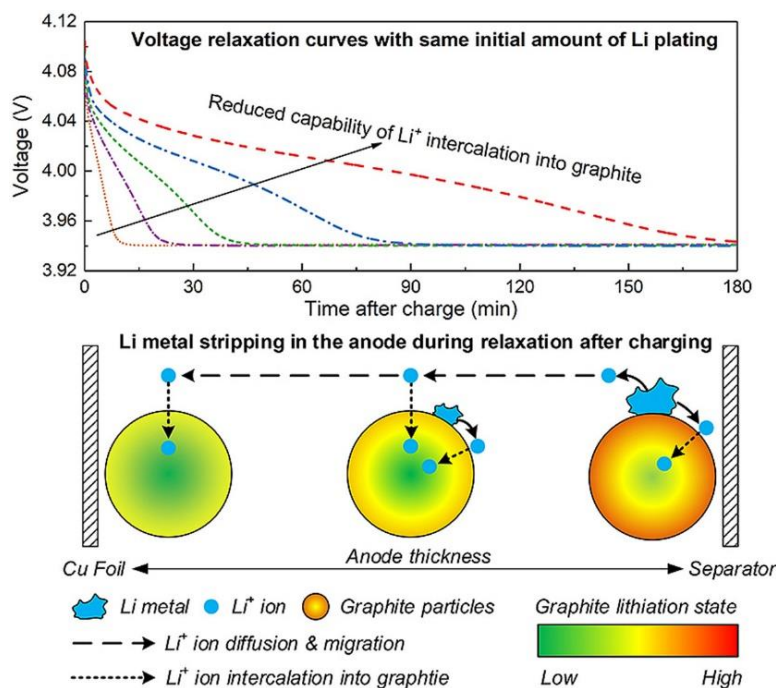


Figura 2-8 Efectos de la carga rápida: relajación de voltaje y redistribución del litio metálico en el ánodo [10]

Para prolongar la vida de la batería, es recomendable operar a bajas tasas de carga/descarga siempre que sea posible [23]. En aplicaciones donde la carga rápida es necesaria, se deben usar diseños específicos que minimicen el impacto de altas corrientes.

2.4.2.4 Envejecimiento de baterías: ciclos y calendario

Las baterías de ion-litio experimentan dos tipos principales de degradación: el envejecimiento cíclico y el envejecimiento por calendario. Ambos ocurren simultáneamente, pero su impacto depende del uso y las condiciones de almacenamiento [18].

El envejecimiento cíclico se produce debido a los procesos electroquímicos y mecánicos que tienen lugar en cada ciclo de carga y descarga. Durante estos procesos, se insertan y extraen iones de litio en los electrodos, lo que genera esfuerzos mecánicos y reacciones secundarias indeseadas [29]. Algunos de los efectos más comunes incluyen el crecimiento de la capa de interfase sólido-electrolito (SEI), la fractura de partículas activas y el depósito de litio metálico en cargas rápidas [10]. La degradación cíclica suele relacionarse con la cantidad total de carga procesada y el número de ciclos realizados.

Por otro lado, el envejecimiento por calendario ocurre incluso cuando la batería no está en uso. Se debe a reacciones químicas internas como la autodescarga, la corrosión y el crecimiento lento de la SEI, lo que reduce progresivamente la capacidad de la batería [18]. Este tipo de envejecimiento está fuertemente influenciado por la temperatura y el estado de carga (SOC) de almacenamiento. En baterías NMC/NCA, por ejemplo, mantener un SOC elevado o temperaturas altas acelera significativamente la degradación. Mientras que a 20 °C y un SOC del 10%, la pérdida de capacidad anual puede ser del 3%, si la batería se almacena al 100% de carga o a 45 °C, la degradación puede duplicarse o más [29]. En cambio, las baterías LFP muestran una menor degradación por calendario, perdiendo menos del 1% anual en condiciones moderadas.

Para modelar la degradación total de una batería, se considera la combinación de ambos tipos de envejecimiento [18]. Un uso intensivo de la batería provocará un predominio del envejecimiento cíclico, mientras que un almacenamiento prolongado sin uso generará mayor degradación por calendario.

Los fabricantes especifican la vida útil de las baterías en términos de ciclos de carga hasta un porcentaje de capacidad (por ejemplo, "≥500 ciclos al 80% de capacidad") o en términos de años bajo

condiciones específicas de almacenamiento (por ejemplo, “almacenada al 40% SOC a 25 °C, retiene ~80% tras 5 años”). En la práctica, la vida útil real de una batería estará limitada por el factor que se agote primero.

Para minimizar la degradación por calendario, se recomienda almacenar las baterías en condiciones óptimas: temperatura moderada (≈ 15 °C) y estado de carga intermedio (30–50% SOC) [18]. Para reducir el envejecimiento cíclico, es aconsejable evitar descargas profundas y cargas rápidas frecuentes. Aplicando estas estrategias, se puede prolongar significativamente la vida útil de las baterías, asegurando un mejor rendimiento a lo largo del tiempo.

2.5 Métodos Experimentales para Evaluar la Degradación de Baterías

Este apartado aborda las técnicas utilizadas para analizar la degradación de baterías de ion-litio. Se explicará la importancia de los ciclos de carga y descarga controlados para evaluar la pérdida de capacidad, así como el seguimiento de la curva OCV-SOC. Además, se analizarán parámetros clave como el estado de salud y la vida útil remanente, destacando su relevancia en la predicción del rendimiento y la fiabilidad de las baterías en aplicaciones prácticas.

2.5.1 Ciclos de carga y descarga controlados.

Un método para evaluar la degradación de baterías de ion-litio es someter celdas a ciclos de carga/descarga controlados en laboratorio. Típicamente, se utilizan protocolos estandarizados de carga a corriente constante seguida de fase de tensión constante (CC-CV) hasta la carga completa y descargas a corriente constante hasta un voltaje de corte especificado. Durante estos ensayos cíclicos, se monitorizan la capacidad entregada y la eficiencia culómbica en cada ciclo, lo que permite cuantificar la pérdida de capacidad a lo largo del tiempo. Por convención, el final de vida útil (*End of Life, EOL*) de una batería suele definirse cuando su capacidad cae por debajo de ~80% de la capacidad inicial. En consecuencia, la vida útil en ciclo se expresa como el número de ciclos de carga/descarga completos que la celda puede soportar antes de alcanzar ese umbral de degradación del 20% [31]. Por ejemplo, si una celda soporta 500 ciclos antes de reducir su capacidad al 80% de la nominal, se dice que su vida útil en ciclo son 500 ciclos. Estos ensayos se realizan típicamente bajo condiciones ambientales controladas (temperatura constante, normalmente 20–30 °C, a menos que el objetivo sea estudiar efectos térmicos) y utilizando equipos que ciclan las baterías programables para garantizar la repetibilidad y seguridad del proceso.

Para acelerar la obtención de resultados, los laboratorios implementan métodos de envejecimiento acelerado que intensifican las condiciones de estrés sobre la batería. Un factor clave es la temperatura: la elevación de la temperatura ambiental aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas parasitarias (como la formación de la película SEI en el ánodo o la descomposición del electrolito), exacerbando la degradación por unidad de tiempo [32]. Empíricamente, el efecto de la temperatura sobre la tasa de envejecimiento suele modelarse mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Ecuación 2-5}$$

Donde E_a es la energía de activación del mecanismo dominante de degradación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta [33]. Esta expresión indica que incrementos de temperatura producen un aumento exponencial en la tasa de degradación (un ejemplo práctico es la “regla del decenio”, según la cual aproximadamente cada 10 °C de aumento pueden duplicar o triplicar la velocidad de envejecimiento, dependiendo del sistema). No obstante, debe tenerse precaución: las baterías son sistemas complejos con múltiples reacciones, y el comportamiento real puede desviarse del modelo de Arrhenius en ciertos rangos de temperatura (por ejemplo, a temperaturas muy bajas algunos mecanismos de degradación se atenúan en lugar de acelerarse).

Como ya se ha mencionado en el anterior punto de este trabajo, además de la temperatura, otros factores de estrés influyen en la degradación durante los ciclos: la profundidad de descarga (*DoD*), la

corriente de carga/descarga, el estado de carga medio en el que opera la celda, y el régimen de carga (rápida o lenta). En general, cada celda química puede responder de forma distinta a estos factores; por ejemplo, ciertos cátodos NMC o NCA son más sensibles a la operación a alto SOC, mientras que las celdas LFP toleran mejores ciclos profundos. Por ello, los protocolos de ensayo se suelen adaptar a la química evaluada y pueden involucrar diseños de experimentos donde se varían sistemáticamente varios factores (temperatura, corriente, DoD) para mapear su influencia en la degradación [32]. Tras un número determinado de ciclos, se realiza una caracterización diagnóstica – típicamente una descarga a baja corriente para medir con precisión la capacidad restante y pruebas de resistencia interna – con el fin de cuantificar el estado de salud tras ese periodo de estrés. Esto permite trazar curvas de capacidad y de resistencia interna, ambas respecto al número de ciclos, de las que posteriormente se deducirá la vida útil y se estudian los mecanismos de fallo.

Un enfoque complementario es combinar envejecimiento calendar (en almacenamiento) con ciclos: por ejemplo, mantener celdas almacenadas a distintas temperaturas o SOC durante largos periodos para simular envejecimiento en reposo, intercalando ocasionalmente ciclos de referencia. De este modo se separan los efectos de envejecimiento por uso y por almacenamiento. En suma, los ciclos controlados en laboratorio – ya sean en condiciones normales o aceleradas – constituyen la base experimental para evaluar la degradación: proporcionan datos reproducibles sobre pérdida de capacidad y eficiencia energética de la batería a lo largo del tiempo, bajo condiciones bien definidas, lo que sienta las bases para análisis posteriores más detallados (electroquímicos, térmicos, mecánicos) de los modos de fallo.

2.5.2 Seguimiento de la evolución de OCV-SOC

La curva de voltaje en circuito abierto (OCV) respecto del estado de carga (SOC) de una batería de ion-litio proporciona una “firma” electroquímica de la celda, determinada por las características termodinámicas de los materiales del ánodo y cátodo. En una celda nueva, esta curva OCV-SOC tiene una forma bien definida: típicamente consiste en tramos relativamente planos intercalados con pendientes pronunciadas, reflejando regiones de dos fases o plateaus. Esta relación puede modelarse matemáticamente mediante funciones analíticas ajustadas a datos experimentales de OCV. Por ejemplo, se emplean funciones logarítmicas derivadas de la ecuación de Nernst (modelos conocidos como “Nernstian”) o combinaciones de exponenciales, que con un número reducido de parámetros reproducen adecuadamente la forma de la curva [34]. Dichos modelos logarítmicos capturan el comportamiento típico de que el OCV varía rápidamente al agotarse cierta fase activa (caídas abruptas de voltaje a bajos SOC) y se acerca asintóticamente a ciertos límites a SOC extremos.

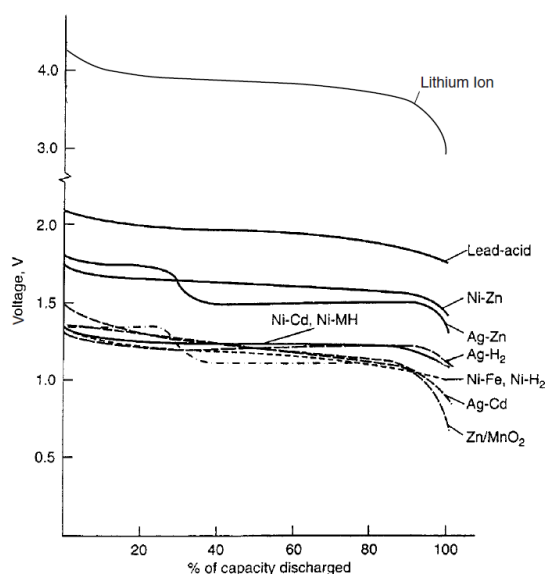


Figura 2-9 Curvas OCV de diferentes baterías [35]

Con el envejecimiento, la curva OCV-SOC de la celda evoluciona gradualmente. Principalmente, debido a la pérdida de capacidad utilizable, la misma ventana de SOC corresponde a menos cantidad de carga que antes; además, cambios en la química efectiva pueden alterar la forma de la curva. Un indicador común de envejecimiento es un desplazamiento horizontal de la curva OCV-SOC cuando se expresa en términos absolutos de carga. Es decir, si comparamos la curva OCV respecto de Q (cantidad de carga) de una celda envejecida contra la original, observamos que la capacidad total, el área bajo la curva, es menor y a igual Q entregada el SOC relativo de la celda vieja es mayor. Para cuantificar estos cambios, se suele redefinir el SOC de la celda degradada en función de su capacidad actual. Estudios han mostrado que, al recalcular el SOC considerando la capacidad real disminuida, las curvas OCV-SOC medidas bajo distintas condiciones de envejecimiento prácticamente se solapan [34]. Esto sugiere que la forma base de la curva OCV vs *fracción de capacidad* permanece similar, y que gran parte del efecto del envejecimiento es una reducción de la capacidad accesible. Sin embargo, también se han reportado distorsiones más sutiles en la curva OCV: por ejemplo, ligeras variaciones en la pendiente en ciertas regiones, atribuibles a cambios en la estequiometría de reacción de los electrodos. En particular, métodos de análisis como la capacidad incremental son muy útiles para resaltar picos y valles característicos en la curva OCV, los cuales se desplazan o reducen con la degradación [34]. Un pico en la curva corresponde a una región de voltaje donde una fase electroquímica se está agotando; el desplazamiento de estos picos con los ciclos puede indicar, por ejemplo, pérdida de litio activo en un electrodo (que mueve el equilibrio de fases) o pérdida de área activa.

Experimentalmente, el seguimiento de la curva OCV-SOC de una celda a lo largo de su vida se realiza realizando pruebas de descarga/descansos escalonados. Un protocolo típico es: completamente cargar la batería, luego descargarla a pasos de SOC (por ejemplo 10% de profundidad) y tras cada paso dejar reposar la celda en circuito abierto hasta que el voltaje se estabilice, registrando ese punto OCV vs SOC. Al repetir este procedimiento periódicamente (por ejemplo, cada cierto número de ciclos de envejecimiento), se obtienen curvas OCV-SOC “diagnóstico” en distintos estados de salud. Comparando la curva de OCV de una celda envejecida con la original de fábrica, es posible detectar la disminución de capacidad, los cambios en la forma y/o desplazamientos en el voltaje absoluto.

La evolución de OCV-SOC se ha propuesto como método para estimar el envejecimiento de manera no invasiva. Dado que medir la curva completa en un sistema operativo (p. ej., en un vehículo eléctrico) no es práctico, se han desarrollado algoritmos que infieren cambios en la curva OCV a partir de datos parciales. Por ejemplo, mediante filtros de Kalman extendidos se pueden estimar parámetros de la celda (como capacidad y resistencias internas) utilizando modelos eléctricos que incorporan la OCV-SOC de referencia [34]. Conforme la celda envejece, el filtro ajusta esos parámetros para seguir correspondiendo a las mediciones de voltaje real, reflejando la degradación. Incluso se han empleado técnicas de aprendizaje automático. Todo esto resalta que la curva OCV-SOC es una huella dactilar sensible al estado de salud de la batería. En resumen, el seguimiento de la OCV en función del SOC permite detectar y cuantificar el envejecimiento: cambios en capacidad utilizable, desplazamientos del voltaje de plato y variaciones en la pendiente de la curva son indicadores directos de la degradación [34]. Esta información complementa a otras mediciones (capacidad total, resistencia interna) proporcionando una visión más detallada de cómo está cambiando la batería internamente con la edad.

2.5.3 Parámetros de salud de la batería (SOH, RUL)

Los parámetros de salud de la batería permiten cuantificar su degradación y predecir su vida útil. Entre los más relevantes se encuentran el estado de salud (*SOH, State of Health*) y la vida útil remanente (*RUL, Remaining Useful Life*). El *SOH* representa la condición actual de la batería en comparación con su nuevo estado, expresándose comúnmente como un porcentaje de la capacidad máxima disponible respecto a la capacidad nominal. Una batería con *SOH* del 100 % mantiene su capacidad original, mientras que un valor del 80 % suele considerarse el umbral de fin de vida útil [29]. Alternativamente, el *SOH* puede definirse en términos de resistencia interna, ya que esta aumenta con la degradación; algunos fabricantes establecen el final de la vida útil cuando la resistencia interna se ha duplicado respecto a su valor inicial [36].

Por su parte, la vida útil remanente se refiere al tiempo o al número de ciclos de carga y descarga restantes antes de que la batería alcance el umbral de fin de vida. Esta predicción puede realizarse en función de la tasa de degradación observada bajo condiciones de uso específicas. Si, por ejemplo, una batería con *SOH* del 90 % pierde un 1 % de capacidad cada 100 ciclos, su *RUL* hasta alcanzar el 80 % será de aproximadamente 1000 ciclos. En términos generales, la *RUL* puede considerarse la integral del servicio útil restante bajo ciertas condiciones de operación. Su estimación precisa resulta relevante en aplicaciones donde se requiere una planificación eficiente del reemplazo o la gestión predictiva de la batería, como en vehículos eléctricos o sistemas de almacenamiento de energía.

El *SOH* puede determinarse en laboratorio mediante descargas completas de referencia o mediciones de resistencia interna con espectroscopia de impedancia electroquímica [36]. Sin embargo, en aplicaciones prácticas no siempre es viable realizar descargas completas de manera periódica, lo que ha impulsado el desarrollo de métodos indirectos basados en estimaciones. Uno de los enfoques más utilizados es el conteo de culombios combinado con modelos eléctricos, donde el sistema de gestión de batería (*BMS*) integra la corriente para calcular el estado de carga y ajusta su estimación de *SOH* comparando la tensión medida con modelos de circuito equivalente [36]. Otras técnicas incluyen el uso de algoritmos de filtrado, como el filtro de Kalman extendido o el filtro de partículas, que ajustan dinámicamente parámetros de capacidad y resistencia interna para mejorar la precisión de la estimación.

En los últimos años, el aprendizaje automático ha cobrado relevancia en la estimación de *SOH* y *RUL*. Redes neuronales entrenadas con datos de envejecimiento pueden predecir la capacidad restante a partir del historial de uso y parámetros medibles como la eficiencia culombica o la impedancia [36]. Adicionalmente, modelos empíricos de degradación permiten ajustar ecuaciones matemáticas (lineales, exponenciales o polinómicas) a datos históricos para extrapolar la evolución de la capacidad y estimar el punto en que la batería alcanzará el umbral de fin de vida. Algunos modelos semimecánicos incorporan factores de estrés, como la temperatura, la profundidad de descarga y la tasa de carga, proporcionando estimaciones más detalladas basadas en múltiples variables.

Las estrategias para predecir la *RUL* se agrupan en tres enfoques principales: los métodos basados en modelos físicos, los basados en datos y los híbridos [36]. Los modelos físicos incluyen desde descripciones electroquímicas detalladas, que simulan la difusión de iones y la formación de capas de pasivación, hasta modelos simplificados de circuito equivalente, que ajustan parámetros eléctricos de la celda en función de su envejecimiento. Los métodos basados en datos utilizan algoritmos de aprendizaje automático que identifican patrones en conjuntos de datos históricos de degradación. Por último, los enfoques híbridos combinan modelos físicos con técnicas de aprendizaje automático o filtrado adaptativo, lo que permite mejorar la precisión y robustez de las predicciones.

Dado que las baterías exhiben variabilidad en su degradación incluso bajo condiciones idénticas, toda estimación de *SOH* y *RUL* conlleva un grado de incertidumbre. Fenómenos como el *knee-point*, donde la capacidad disminuye abruptamente después de cierto número de ciclos, dificultan la extrapolación de tendencias mediante modelos simples [36]. Por esta razón, los métodos modernos integran métricas de confianza y mecanismos de actualización continua basados en datos operativos. En aplicaciones críticas, disponer de estimaciones confiables de la *RUL* nos permite optimizar el uso de las baterías, evitar fallos inesperados y reducir costos asociados al reemplazo prematuro.

3 ENSAYOS EXPERIMENTALES

3.1 Introducción

En los siguientes apartados se describirá detalladamente el proceso experimental llevado a cabo para caracterizar el comportamiento de distintas celdas de baterías. Se presentarán los tipos de baterías seleccionadas, los equipos empleados durante los ensayos, así como el procedimiento de carga y descarga utilizado. El objetivo principal es obtener los datos necesarios para el posterior cálculo de la curva de voltaje en circuito abierto, para la posterior modelización del sistema y el análisis de la degradación a lo largo del tiempo.

3.2 Baterías y equipos de ensayo

En el presente apartado se desglosan las baterías utilizadas en los ensayos experimentales, estas consisten en tres acumuladores, uno con tecnología de baterías de ion de litio y dos contaban con química de fosfato de hierro y litio (LiFePO_4). Además, se detallan los dos cargadores, junto a sus respectivos softwares, usados durante los ensayos, uno para la toma de datos y realización de ciclos y otro, debido a sus limitaciones, solo para la realización de ciclos.

Las celdas de baterías analizadas en este estudio pertenecen a la categoría de celdas cilíndricas recargables cuyo uso se está extendiendo por su fiabilidad y eficiencia. En comparación con las utilizadas en la industria energética, estas celdas presentan una menor capacidad, una característica seleccionada estratégicamente con el objetivo de reducir los tiempos de ensayo sin afectar la representatividad de los resultados.

3.2.1 Batería LiFePO_4 de 2500 mAh

La batería ANR26650M1-B, desarrollada por Lithium Werks, es una celda cilíndrica basada en la química fosfato de hierro y litio, conocida por su alta seguridad, estabilidad térmica y larga vida útil. Su funcionamiento se ve afectado cuando es sometido a altas intensidades, principalmente por su poca capacidad comparada con otras celdas de la industria. Su ciclo de vida puede superar los 2000 ciclos con una degradación mínima, dependiendo de las condiciones de uso y carga, lo que la convierte en una opción idónea para la estimación experimental de su vida útil y el análisis de su rendimiento a lo largo del tiempo.

Fabricante:	Lithium Werks
Modelo:	ANR26650M1-B
Química:	LiFePO ₄
Capacidad nominal:	2500 mAh
Voltaje nominal:	3,3 V
Tensión de carga:	3,6 V
Tensión de descarga:	2,0 V
Máxima corriente de descarga continua:	70 A
Corriente de carga nominal:	3,6 A
Corriente de descarga nominal:	3,6 A
Temperatura de operación:	Entre -30°C y 55°C
Resistencia interna	6 mΩ
Imagen:	

Tabla 3-1 Características batería LiFePO₄ ANR26650M1-B Lithium Werks [37]

3.2.2 Batería de Litio-ion de 3450 mAh

La batería NCR18650GA es una celda de ion-litio cilíndrica, reconocida por su alta densidad energética y por su equilibrio entre capacidad y rendimiento. Su diseño compacto y eficiencia la hacen ideal para aplicaciones que requieren una fuente de energía confiable y de larga duración, como dispositivos electrónicos, almacenamiento de energía y movilidad eléctrica. Su química, basada en materiales avanzados de ion-litio, proporciona una vida útil prolongada y una alta fiabilidad, siendo una opción destacada en el mercado de baterías recargables. Esta batería servirá, para realizar ensayos de seguimiento de la evolución de OCV-SOC en una batería que no es LiFePO₄.

Fabricante:	PANASONIC
Modelo:	NCR18650GA
Química:	Litio-ion
Capacidad nominal:	3450 mAh
Voltaje nominal:	3,6 V
Tensión de carga:	4,2 V
Tensión de descarga:	2,5 V
Máxima corriente de descarga continua:	10 A

Corriente de carga nominal:	1,675 A	
Corriente de descarga nominal:	6 A	
Temperatura de operación:	Entre 10°C y 45°C	
Resistencia interna	<38 mΩ	
Imagen:		
		
With tube	H	Max. 65.30mm
	D	Max. 18.50mm
	d	Max. 9.0mm

Tabla 3-2 Características batería Li-ion NCR18650GA PANASONIC [38]

Cabe destacar que esta batería ya fue usada en trabajos anteriores por lo que no parte de las condiciones iniciales para analizar su vida útil.

3.2.3 Batería LiFePO_4 LFP26650GA FULLWAT

La batería LFP26650GA es una celda de ion-litio con tecnología LiFePO_4 , conocida por su alta seguridad, larga vida útil y estabilidad térmica. Su formato 26650 indica un diámetro de 26 mm y una longitud de 65 mm, lo que la hace más grande que la celda mencionada inmediatamente antes, ofreciendo mayor capacidad y corriente de descarga.

Su resistencia interna ajustada reduce la generación de calor y mejora la eficiencia energética, permitiendo un mejor rendimiento en aplicaciones de alta demanda. Otra de sus ventajas clave es su mayor tolerancia a condiciones adversas, como temperaturas extremas o sobrecargas, lo que la hace más segura y fiable que otras tecnologías de ion-litio.

Durante el desarrollo del proyecto se ha contado con dos baterías de este tipo, lo que la ha convertido en la mejor opción para comparar sus resultados ante diferentes intensidades a lo largo de su vida útil. Sometiendo una a una corriente de baja intensidad (2 A) y otra a una corriente de alta intensidad (5 A).

Fabricante:	FULLWAT
Modelo:	LFP26650GA
Química:	LiFePO_4
Capacidad nominal:	3800 mAh
Voltaje nominal:	3,2 V
Tensión de carga:	3,65 V
Tensión de descarga:	2,5 V
Máxima corriente de descarga continua:	11,4 A
Corriente de carga nominal:	1,9 A
Corriente de descarga nominal:	1,9 A

Temperatura de operación:	Entre 0°C y 55°C
Resistencia interna	≤25 mΩ
Imagen:	
	

Tabla 3-3 Características batería LFP26650GA FULLWAT [39]

3.2.4 Montaje para la realización de los ensayos

Para la realización de los ensayos fue necesario un aparato capaz de cargar y descargar las baterías cíclicamente y un instrumento de medida. Para cumplir con estas funciones se hizo uso del comprobador de capacidad multifunción EBC-A20 de la empresa ZKETech, el cargador de baterías dual SkyRC T1000 Maestro junto con el descargador de baterías de alta potencia BD350 ambos de la empresa SkyRC y la placa de microcontrolador Elegoo mega 2560 r3 de la empresa ELEGOO.

El ZKETech EBC-A20 es un cargador y descargador programable de baterías, diseñado para realizar pruebas de carga y descarga con medición precisa de parámetros eléctricos. Es muy utilizado en laboratorios, investigación de baterías y pruebas de rendimiento en sistemas de almacenamiento de energía.

Permite una intensidad de descarga máxima de 20 A y una intensidad de carga máxima de 5 A, lo cual era el factor limitante para cargar y descargar baterías a la misma intensidad [40]. Este dispositivo cuenta con un software llamado “Eb Tester Software” en el que permite cargar, tanto en CC como en CV, y descargar pudiendo limitar tanto la intensidad, como el voltaje e incluso el tiempo. Lo que hace a este cargador el idóneo para este trabajo en comparación con el otro utilizado es la capacidad de poder crear ciclos automáticos limitando el tiempo entre paradas durante la carga o la descarga.



Figura 3-1 Cargador ZKETech EBC-A 20 [41]

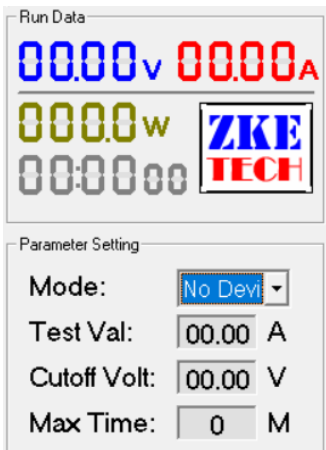


Figura 3-2 Software Eb Tester [fuente propia]

El SkyRC T1000 Maestro es un cargador de baterías dual con tecnología avanzada, diseñado para cargar, balancear y analizar baterías de diferentes tipos, incluyendo polímero de litio, litio-ferrofosfato, ion de litio, litio de alto voltaje, hidruro metálico de níquel, níquel-cadmio y plomo-ácido [42]. Es ampliamente usado en coches y dispositivos radiocontrol, ya que la empresa es ampliamente conocida en dicho sector. Al trabajar en conjunto con el descargador BD350 cuenta con mucha más potencia que el cargador mencionado anteriormente, con una intensidad de descarga máxima de 40 A y una intensidad de carga máxima de 20 A. A su vez, lo que lo convierte en un descargador de alta gama es su capacidad de balancear las cargas entre celdas de baterías multicelda. Pese a su mayor rendimiento, su software resulta menos intuitivo, sus gráficas son poco atractivas y no es tan adaptable a las baterías empleadas. Además, este software solo permite realizar como máximo tres ciclos seguidos.

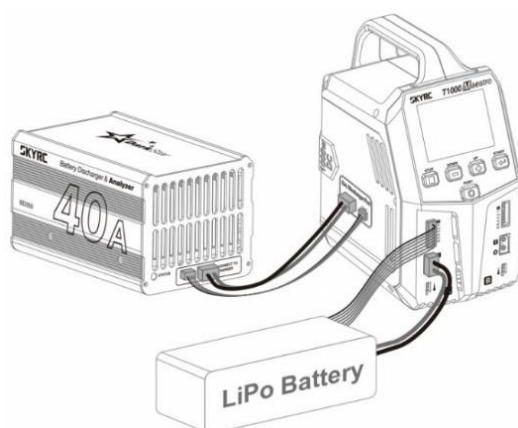


Figura 3-3 Cargador SkyRC T1000 Maestro [42]

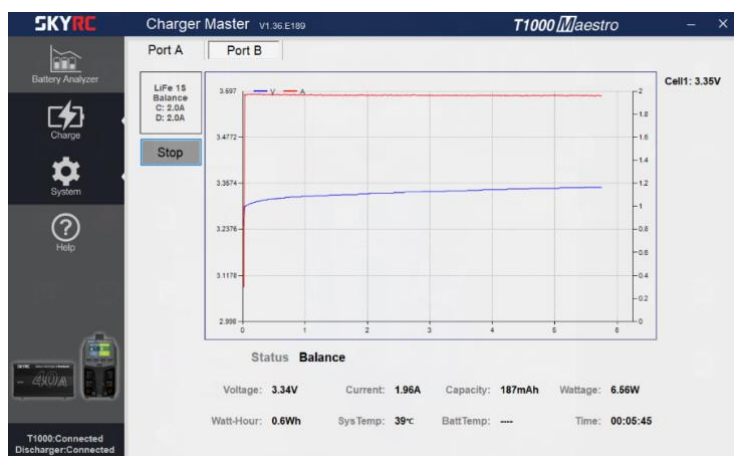


Figura 3-4 Software del cargador SkyRC [fuente propia]

La placa de microcontrolador Elegoo mega 2560 r3 es una placa de desarrollo compatible con Arduino Mega 2560 R3, cuenta con un microcontrolador ATmega2560 y una memoria flash de 256 KB, tiene 54 pines digitales y 16 entradas analógicas, su conectividad se puede llevar a cabo correctamente por un puerto USB y su alimentación es por este mismo o por un Jack de alimentación del que también cuenta [43].

A esta placa se le fue acoplada una sonda de temperatura y un medidor de tiempo y de voltaje, lo cual resultó sencillo gracias a ser compatible con el entorno de desarrollo integrado de Arduino. Estos datos sirvieron tanto como para elaborar las gráficas como para observar en tiempo real que los parámetros de seguridad eran cumplidos durante el desarrollo de los ciclos.

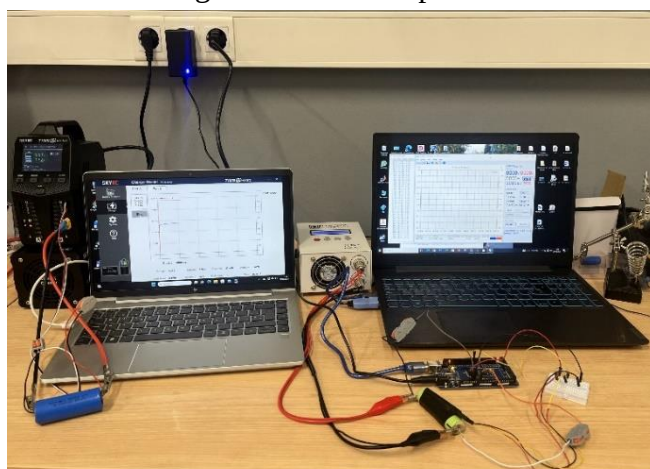


Figura 3-6 Montaje experimental [fuente propia]

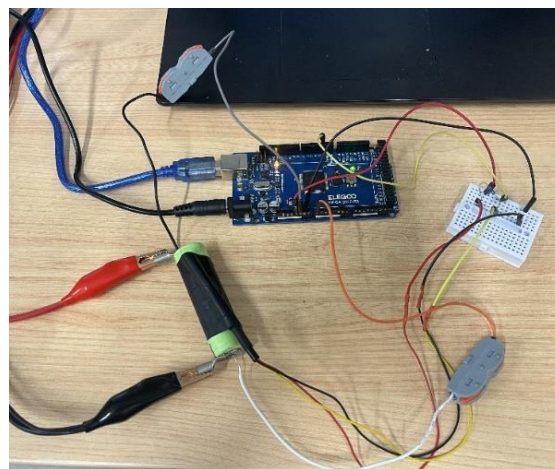


Figura 3-5 Montaje experimental Elegoo [fuente propia]

Como es observable en la figura 3-6, el ordenador era conectado al ZKETech EBC-A20 y a la placa Elegoo, midiendo así el tiempo y su intensidad, voltaje y temperatura. Por otro lado, el SkyRC T1000 Maestro era conectado a otro ordenador y ciclaba otra celda.

3.3 Ensayos

Para la realización de los ensayos que posteriormente nos conlleven al cálculo de la OCV y que nos permita la construcción del modelo matemático de la batería son necesarias una serie de cargas y descargas con sus correspondientes tiempos de reposo atendiendo a las características de la batería estudiada.

A continuación, se explicará más en detalle los procesos llevados a cabo para realizar los ensayos de forma que no se comprometía la seguridad y la recopilación de los datos de las baterías.

3.3.1 Realización de los ciclos

Para realizar la carga de la batería litio-ion NCR18650GA y la batería LiFePO₄ se utilizó el método de CC-CV que significa Corriente Constante – Voltaje Constante. Este método se divide en dos fases:

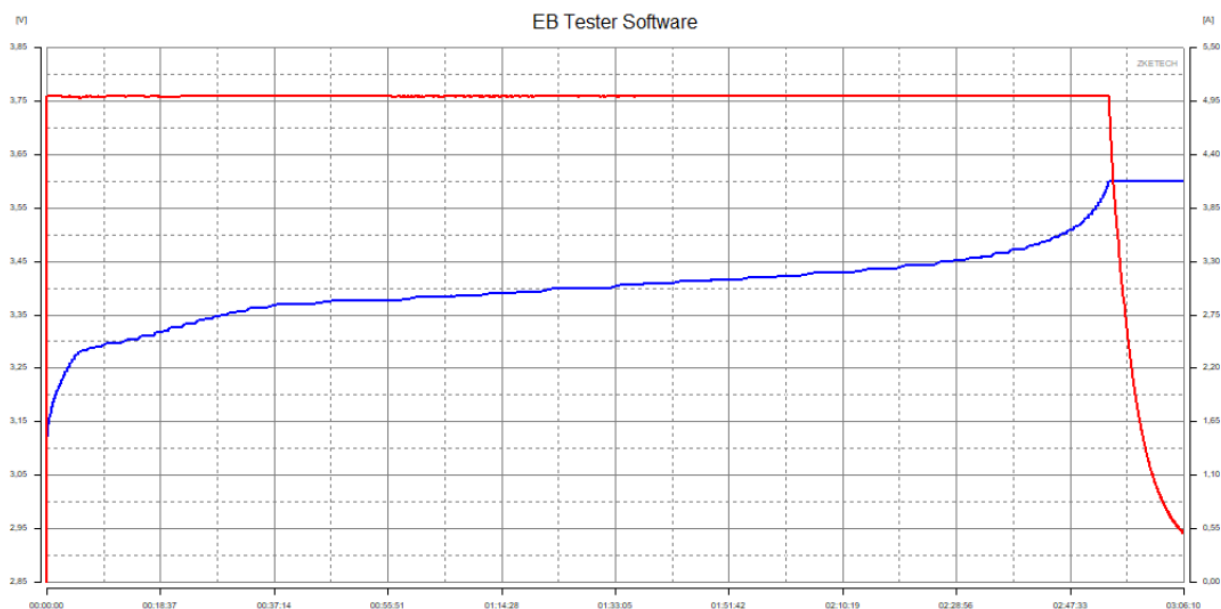


Figura 3-7 Representación de los datos de voltaje e intensidad en una carga [44]

La primera es una fase de corriente constante en la que se aplica una intensidad fija a la batería hasta que el voltaje alcanza un valor predefinido. En esta fase, el voltaje de la batería va aumentando progresivamente, la batería absorbe carga de manera eficiente y la mayor parte de la capacidad se llena.

Al alcanzar el voltaje deseado para la carga el equipo EBC-A20 cambia automáticamente a la siguiente fase, la de voltaje constante.

En la fase de voltaje constante, la batería se mantiene en ese voltaje máximo estipulado y la corriente no se mantiene fija. Al estar la batería rozando su plena capacidad, la intensidad empieza a disminuir gradualmente hasta caer por debajo de un umbral mínimo, entorno al 10% y el 5% de la intensidad inicial, donde se considera que la batería está ya completamente cargada.

Para realizar la descarga, esta se realizó a corriente constante durante todo el proceso. Cuando la batería está completamente cargada, inicia su descarga a la tensión nominal correspondiente y durante todo el proceso, se le aplica una intensidad constante hasta alcanzar el voltaje de corte recomendado por el fabricante.

Para una medición precisa es ampliamente recomendable dejar reposar la batería por varias razones clave. En primer lugar, permite el equilibrio electroquímico dando tiempo suficiente a los iones de litio

se redistribuyan homogéneamente, reduce la temperatura y disipa el calor acumulado y mitiga los efectos de histéresis en la OCV. Para asegurar esto todas las celdas han descansado como mínimo 10 minutos entre carga y descarga.

Concretamente, para la batería NCR18650GA, se realizaron 55 ciclos en los que se cargaba la batería a 5 A hasta los 4,2 V y tras un reposo se descargaba a la misma intensidad hasta los 2,5 V. Al realizar ciclos de 5 A con una batería de 3450 mAh, cada fase del ciclo tardaba en torno a 40 minutos, disminuyéndose este tiempo con la degradación de la capacidad de la batería, por ello era necesario fijar un intervalo de tiempo correcto para la toma de datos de la curva OCV. Para los ciclos 1, 13, 25 y 34 cada 5 minutos se pausaba el ciclo durante 1 minuto y se analizaba la variación del voltaje durante ese reposo, sacando entre 10 y 8 datos para construir la curva OCV. Debido a la gran degradación de la batería para los ciclos 46 y 55, los dos últimos en los que se tomaron datos, el periodo paso a ser de una pausa de 1 minuto cada 3 minutos para registrar más de diez puntos de la OCV.

Para las baterías LFP26650GA, se utilizó el mismo método para ciclar las baterías, pero una a una baja intensidad de 2 A ($\approx 0,5C$) y otra la mayor intensidad que nos permitía el equipo, 5 A ($\approx 1,3C$). Para ambas se realizaron 50 ciclos con una pausa de 10 minutos entre ciclos para el correcto reposo de la batería. Debido a ello fue necesario el uso en paralelo del cargador SkyRC T1000 Maestro, cada ciclo de 2 A duraba 4 horas lo que implicaba más de 8 días completos de uso continuo del otro equipo, lo que imposibilitaba avanzar en otros aspectos del proyecto.

Para la celda de baja intensidad, se realizaban paradas de 1 minuto cada 15 minutos para la toma de datos, esto nos habilitaba conseguir un muestreo de la OCV entorno al 15% de la capacidad total de la pila. Asimismo, para la celda de mayor intensidad, se realizaban paradas de 1 minuto cada 8, lo cual nos permitía también obtener un muestreo de la OCV entorno al 15% de la capacidad total de la pila.

3.4 Cálculo de la curva OCV

3.4.1 Introducción

En los siguientes apartados se establecerá el proceso de obtención de la curva de voltaje en circuito abierto de una batería de ion-litio en función de estado de carga. Para ello se analizará el fundamento teórico correspondiente a fenómenos como la relajación del voltaje, la histéresis y la influencia de la resistencia interna. A continuación, se presentará la metodología experimental utilizada para la obtención de las curvas OCV a diferentes intensidades de corriente, seguido de análisis comparativo entre los datos realizados a 2 A y 5 A. Finalmente, se considerará la evolución de la curva OCV con el envejecimiento y cómo esta se ve afectada por la corriente de operación, estableciendo bases para su uso en modelos predictivos de degradación.

3.4.2 Fundamento teórico

Las baterías del ion-litio son afectadas por un fenómeno denominado relajación del voltaje, que se presenta cuando, tras un tiempo de descarga o carga, el voltaje de la celda no se estabiliza instantáneamente, sino que evoluciona gradualmente hacia su condición de equilibrio. Este fenómeno se explica por la redistribución interior de cargas en los electrodos, y por varios efectos electroquímicos y cinéticos que se producen en la dinámica de la batería.

La tensión en una batería depende no sólo del nivel de carga (SOC), sino que también es influenciada por procesos físicos y químicos en el interior. Uno de los más relevantes es la difusión de los iones del litio en los electrodos, un fenómeno que es temporal y que provoca concentraciones que se estabilizan con el tiempo y que inciden en la tensión medida. Por el contrario, la histéresis en la curva de tensión en circuito abierto (OCV) es un factor relevante, ya que la tensión en reposo luego de una carga es distinta a la tensión en reposo luego de una descarga para el mismo SOC. Eso es debido a la formación de capas interfaciales y a procesos electroquímicos secundarios que tienen lugar dentro del interior de la celda. La otra consideración es el impacto del flujo de la corriente de carga y descarga: cuanto más alta es la

intensidad, más marcados son los procesos de polarización y la pérdida interior de tensión, lo que provoca una relajación más lenta luego de que pare el flujo de la corriente.

La investigación en relajación del voltaje es una gran herramienta en la estimación de la vida útil para baterías de ion-litio. Por una parte, mejora la precisión del modelado de la curva del OCV en función del SOC, que a su vez mejora los algoritmos para la estimación del estado de salud y carga del batería. Por otra parte, el análisis de la relajación del voltaje en baterías en condiciones distintas de operación facilita la detección del fenómeno del deterioro, como el aumento en la resistencia interior y la pérdida en capacidad útil en el transcurso del tiempo. Finalmente, la comparación entre datos experimental y modelos teóricos facilita la validación y mejora en modelos electroquímicos utilizados en la predicción del envejecimiento de la batería, lo que contribuye al diseño de estrategias más seguras y eficientes en la gestión energética.

3.4.3 Toma y análisis de datos LFP26650GA a 2 A

Para la toma de datos de la celda LFP26650GA se siguió el proceso mencionado anteriormente, teniendo en cuenta la intensidad aportada cada segundo se calculó la capacidad total de cada ciclo y el SOC en cada momento de la pila. Quedando estos resultados para el primer ciclo:

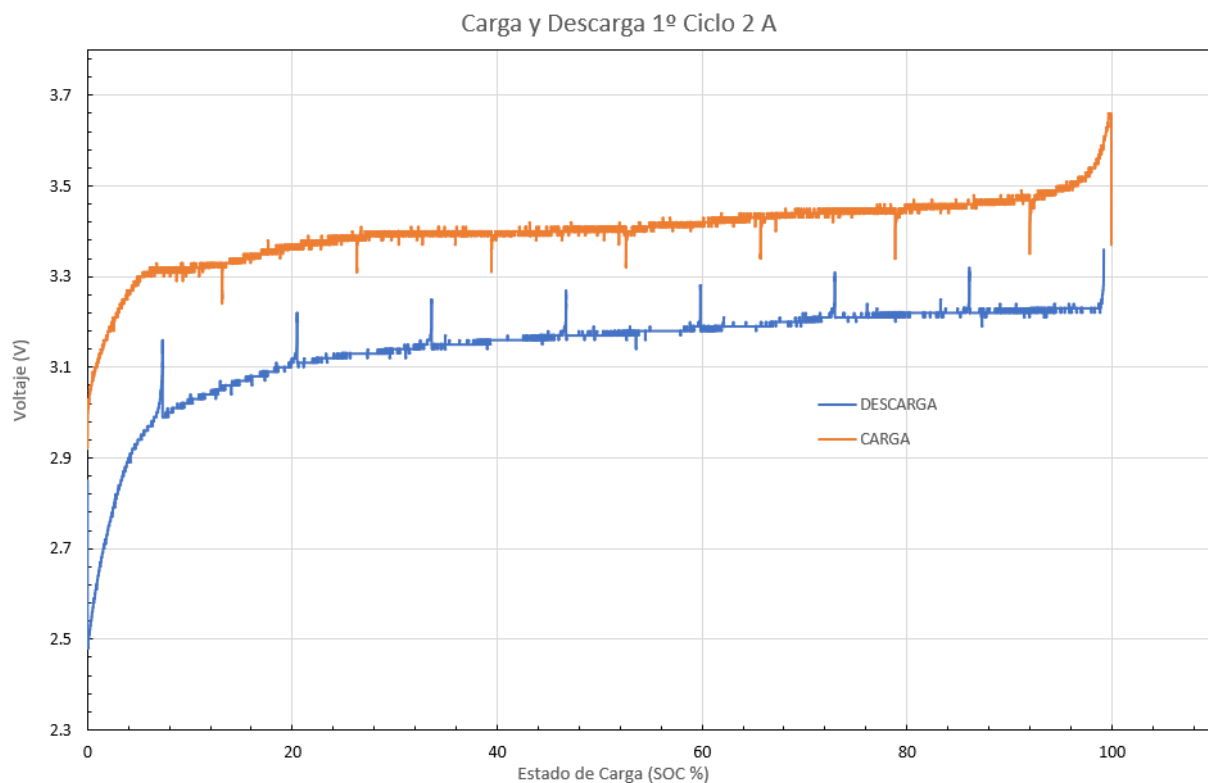


Figura 3-8 Representación de un ciclo de carga/descarga [fuente propia]

En la imagen superior podemos apreciar en el eje X el SOC de la celda, que va de 0% a datos ligeramente menores al 100% y en el eje Y podemos observar el voltaje de circuito abierto de la batería, que toma datos entre 2,5 V y 3,65 V. Los picos máximos en la curva de descarga son los utilizados para generar la curva OCV de descarga, antitéticamente, los picos mínimos de la función de carga son los utilizados para generar la curva OCV de carga. Para calcular la capacidad nominal de la batería se hizo un primer ensayo a 0,2C, este ensayo concluyo que la capacidad nominal de la batería y por lo tanto el 100% del SOC era equivalente a 3797 mAh.

3.4.3.1 Análisis del primer ciclo

Para generar las funciones OCV de cada grafica se hizo uso del software “*MATLAB*”, en el que introduciendo las coordenadas de SOC y Voltaje respectivas se generaron las funciones usando interpolación *PCHIP* (Interpolación con Polinomios Cúbicos de Hermite a Trozos). Para el primer ciclo estos fueron los resultados:

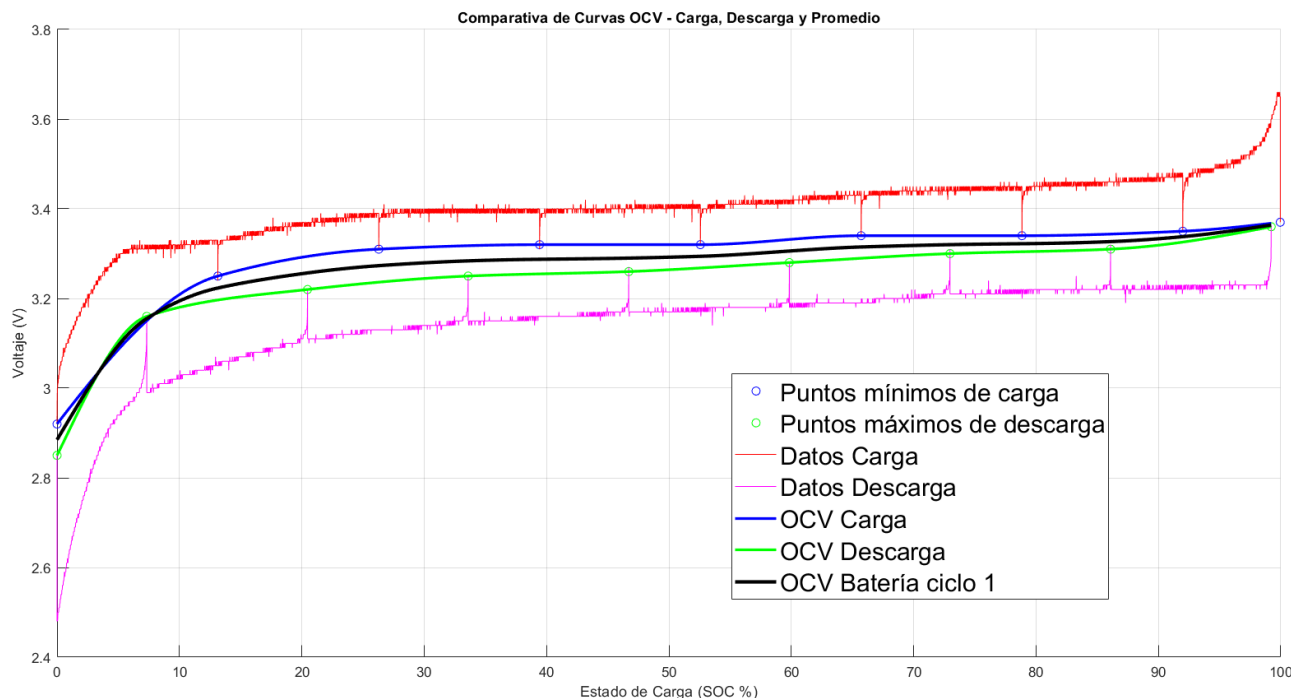


Figura 3-9 Análisis OCV del primer ciclo a 2 A [fuente propia]

Como es apreciable en la figura en rojo se encuentran los datos de carga, en color rosado se ven representados los datos de descarga. La curva azul se corresponde a los datos de la curva OCV de la carga, con los puntos interpolados redondeados en ese mismo color y la curva verde corresponde a la curva OCV de la descarga, con sus respectivos datos marcados con un círculo verde. La curva negra es la asociada a la curva OCV real de la batería durante el primer ciclo puesto que es el promedio entre la curva OCV de carga y la de descarga en cada punto.

De esta gráfica ya son analizables factores y fenómenos extrapolables a los diferentes ciclos analizados a 2 A. En primer lugar, la curva OCV de la batería consta de tres principales regiones.

La primera, del 0% al entorno 15% del estado de carga, muestra una repentina subida de la tensión. En esta región, la mayoría de los sitios de almacenamiento de iones de litio en el electrodo están ocupados, y queda poca capacidad disponible para la intercalación/desintercalación de iones. El material activo empieza a experimentar un cambio brusco en la concentración de iones de litio, lo que provoca una caída rápida del voltaje en la descarga y una subida rápida en la carga. Además, hay un aumento de la resistencia interna debido a una menor movilidad de los iones.

La segunda, del 15% al 85% del SOC la curva OCV es relativamente plana. Esto es debido a que la reacción electroquímica ocurre en una región estable del material activo, donde los cambios en la concentración de iones tienen un impacto menor en el voltaje. Esto concluye perfectamente con la teoría de las baterías LiFePO_4 puesto que para maximizar su rendimiento durante su uso tienen un comportamiento de meseta en su curva de descarga. A su vez, la resistencia interna también es más baja en esta zona, permitiendo una mejor eficiencia en la transferencia de carga.

Por último, entorno al 85% y al máximo estado de carga de la celda se vuelve a apreciar una subida en la pendiente de la curva, aunque en este primer ciclo es menos apreciable. Aquí, ocurre el efecto contrario al de la primera región, la mayoría de los sitios de almacenamiento ya han sido vaciados de

iones de litio, y los últimos iones que quedan requieren más energía para ser extraídos. A su vez, la resistencia interna y la polarización aumentan, aunque en menor medida.

Como es notorio, las tres curvas del voltaje en circuito abierto son crecientes y continuas en todo su dominio, pero entorno al 10% del SOC, ocurre el segundo fenómeno, la curva OCV de descarga es superior a la curva OCV de carga, lo que resulta atípico. Esto es debido a la combinación de efectos de relajación del voltaje, resistencia interna y distribución de fases en el cátodo de LiFePO_4 . Durante la carga, la extracción de iones de litio del cátodo se ve dificultada por una mayor resistencia interna y una menor disponibilidad de sitios de intercalación, lo que genera un mayor sobrepotencial y un voltaje inferior en esta zona. En contraste, en la descarga, los iones de litio se reincorporan al cátodo de manera más homogénea, lo que puede reducir el sobrepotencial y elevar el voltaje. Además, la diferencia en la dinámica de relajación entre ambos procesos podría contribuir a esta inversión temporal de la histéresis.

3.4.3.2 Análisis de OCV

En la siguiente grafica son visibles las OCV promedio de los diferentes ciclos analizados a esta intensidad de 2 A.

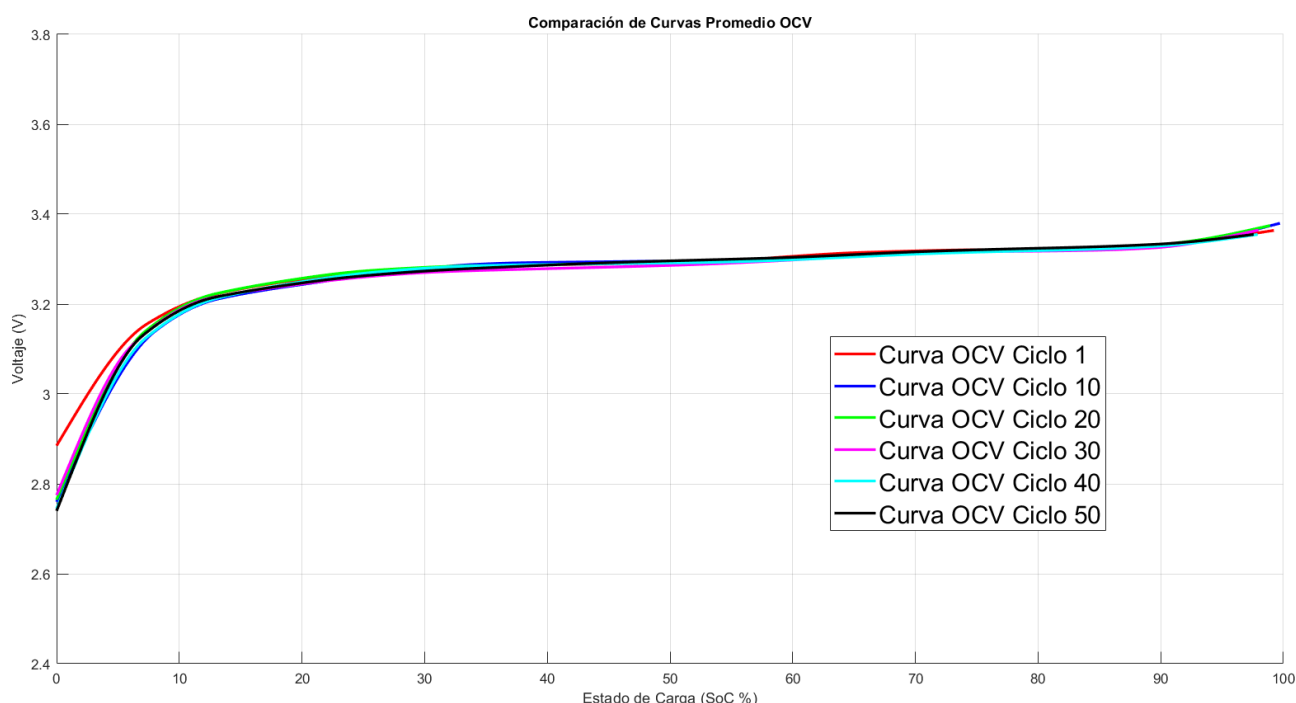


Figura 3-10 Análisis curvas OCV a 2 A (ciclos 1 al 50) [fuente propia]

Todas las curvas siguen un patrón similar, con una pendiente más pronunciada a bajos SOC y una tendencia más plana en la zona media, con una ligera subida final. A medida que avanzan los ciclos las funciones mantienen una forma muy similar, lo que indica que la degradación no ha afectado significativamente la OCV en este rango de ciclos.

Una ligera diferencia es observable, en la región de bajo estado de carga las curvas más avanzadas parecen mostrar una pequeña desviación respecto de la curva del primer ciclo. Esto puede ser debido a múltiples factores ya analizados anteriormente como la degradación del material activo o el aumento de la resistencia interna.

En conclusión, las curvas OCV se mantienen bastante estables hasta el ciclo 50, lo que indica que la batería no ha sufrido una degradación significativa en este rango de ciclos. La mayor diferencia se observa en los primeros 10-15% de SOC, lo que podría estar asociado a efectos de envejecimiento del material activo y resistencia interna o a que este tipo de ensayos no es el más recomendable para el análisis de la tensión de la celda en un bajo estado de carga. A su vez, este resultado sugiere que la OCV

no es un indicador primario de degradación en los primeros ciclos, por lo que sería útil complementar este análisis con otros parámetros como la capacidad disponible y la resistencia interna.

La capacidad de la batería en el ciclo uno es de 3,795 V lo que equivale a un 99,95% de la capacidad nominal, en cambio, al ciclo 50 la capacidad se reduce a 3,705 V, 97,57% de la capacidad nominal, esto nos indica que a 2 A la capacidad se degrada 0,0017 V por ciclo.

3.4.4 Toma y análisis de datos LFP26650GA a 5 A

3.4.4.1 Análisis del primer ciclo

Para la toma de datos de la celda a 5 A se siguió el mismo proceso que para la intensidad más baja, teniendo en cuenta la intensidad aportada cada segundo se calculó la capacidad total de cada ciclo y el SOC en cada momento de la pila, tomando como valor referencia la capacidad nominal calculada a 0,2C. A su vez, para generar las curvas OCV de carga y descarga se usó el mismo proceso y código en “MATLAB”. Quedando estos resultados para el primer ciclo:

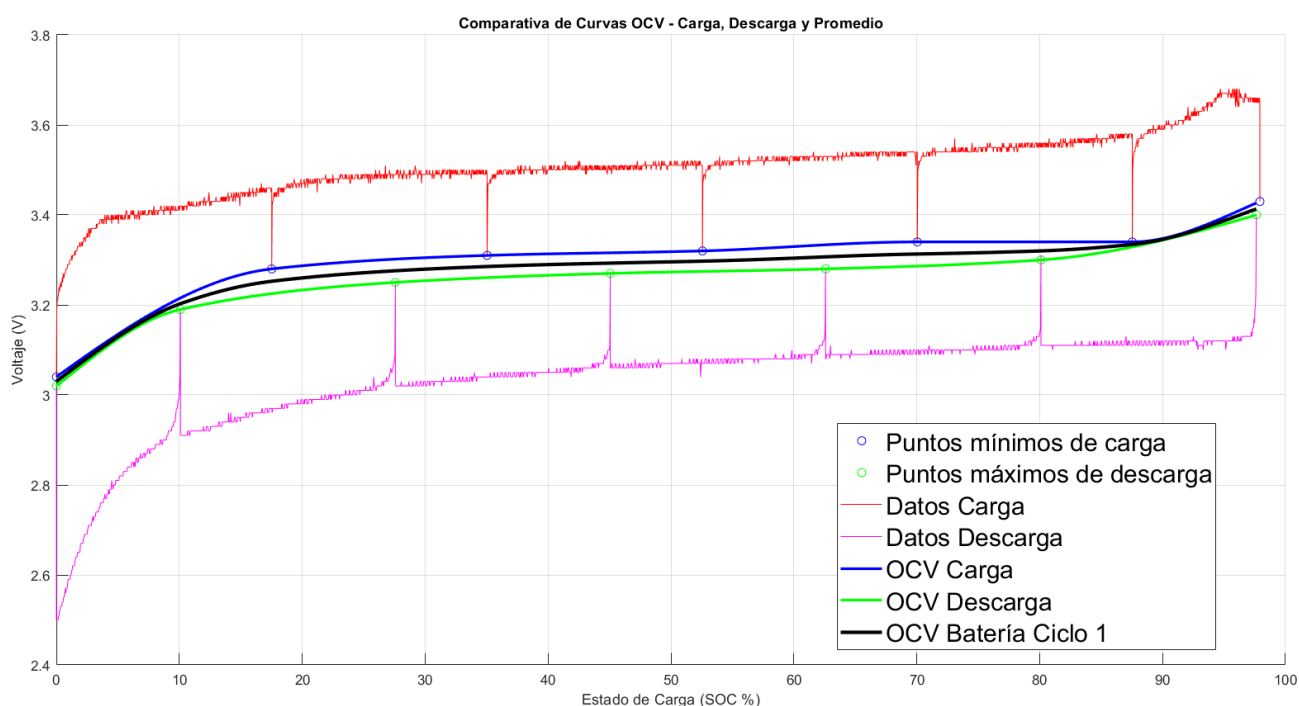


Figura 3-11 Análisis OCV primer ciclo a 5ª [fuente propia]

A simple vista, se pueden apreciar las diferencias entre este ciclo y el mismo ciclo con menor intensidad. La curva de carga, la roja, muestra una mayor tensión y la curva de descarga, la magenta, muestra una tensión más baja en comparación con su ciclo respectivo a 2 A, esto es debido a que el efecto de la histéresis química se acentúa con el aumento del efecto resistivo.

Existe una mayor caída de voltaje en el reposo de la carga y un aumento mayor en la descarga, esto es debido a que, a mayor corriente, mayor es la diferencia de voltaje para una misma resistencia interna, esto argumenta a su vez el fenómeno mencionado anterior, la histéresis, que se incrementa con la corriente aplicada, ya que el sobrepotencial en carga y la caída de voltaje en descarga aumentan.

Atendiendo a la forma de las funciones OCV, es destacable que atiende a la misma forma, una mayor pendiente en el primer tramo de SOC, seguida de una meseta de tensión y concluyendo con una última subida de pendiente, aunque menor que la inicial.

La menor pendiente de la función a mayor intensidad se debe a la mayor polarización a alta corriente, lo que reduce el cambio de voltaje progresivo y estabiliza la curva, y porque a mayor corriente los iones disponibles en la interfaz electrodo-electrolito se agotan rápidamente, y la difusión desde el interior del material activo se convierte en el factor limitante. Esto reduce la pendiente de la curva en esta región.

En la región intermedia de SOC, entre 15% y 80%, la curva de 5 A sigue una tendencia similar a la de 2 A, pero con una ligera separación en voltaje. Indicando que, en este rango, la batería se encuentra en su estado más eficiente, donde la resistencia interna y la polarización afectan menos el comportamiento de la OCV.

A SOC altos, superiores al 85%, la función de tensión en circuito abierto tiene una mayor pendiente que a menores intensidades lo que demuestra que la mayor dificultad para insertar más iones de litio en el ánodo, ya que se encuentra cerca de su capacidad máxima.

Este aumento de la resistencia interna y el efecto de una histéresis más pronunciada, con sus consecuencias, una mayor diferencia de voltaje que empuja la curva de descarga hacia abajo y la de carga hacia arriba, hace que la curva de descarga nunca tenga una mayor tensión que la curva de carga.

3.4.4.2 Análisis de OCV

En la siguiente gráfica son apreciables las OCV promedio de los diferentes ciclos analizados (1, 10, 20, 30, 40, 50) a esta intensidad de 5 A.

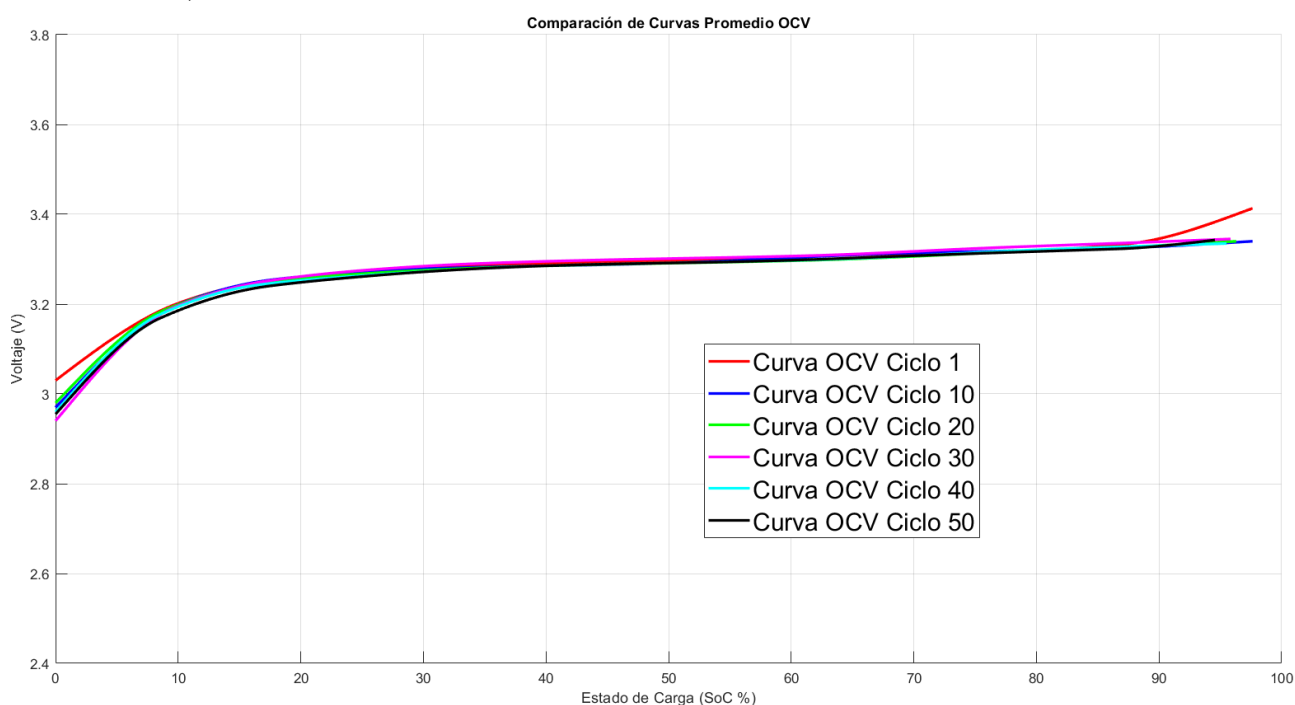


Figura 3-12 Análisis OCV a 5 A (ciclos del 1 al 50) [fuente propia]

Al igual que en el apartado anterior todas las funciones tienen un comportamiento muy parecido con sus ligeras diferencias reseñables. A medida que avanzan los ciclos las funciones mantienen una forma muy similar, lo que indica que la degradación no ha afectado significativamente la OCV en este rango de ciclos.

En el primer ciclo, la curva de tensión es ligeramente más elevada en la región de SOC bajo (<15%) en comparación con los ciclos posteriores, los cuales muestran una tendencia más estable. En la zona intermedia, la variación entre ciclos es mínima, lo que indica que la batería mantiene una buena estabilidad en esta región.

En el primer ciclo de carga, la curva OCV muestra una mayor pendiente a partir del 90% de SOC en comparación con los ciclos posteriores, debido a la formación inicial de la capa SEI (Solid Electrolyte Interphase) en el ánodo. Esta capa, generada por la descomposición del electrolito, aumenta la resistencia interfacial, provocando un sobrevoltaje más pronunciado en altos SOC. Además, la estructura del ánodo aún no ha experimentado ciclos previos de expansión y contracción, lo que incrementa la dificultad para intercalar iones de litio, aumentando la pendiente del voltaje. Con el envejecimiento de la celda, la SEI

se estabiliza y la resistencia interna disminuye, permitiendo que la pendiente en altos SOC se reduzca en ciclos posteriores. Este fenómeno debe considerarse en la modelización de la batería, ya que el primer ciclo presenta características atípicas respecto al resto del ciclo de vida.

La capacidad de la celda se ve mucho más degradada, lo que indica un mayor estrés en la batería a altas corrientes. La mayor histéresis indica que la batería experimenta un mayor esfuerzo electroquímico debido a la polarización y los efectos resistivos, lo que, con el tiempo, puede llegar a acelerar la degradación de los materiales activos, reduciendo la capacidad útil con el tiempo. Esto se ve reflejado a nivel numérico puesto que, la capacidad de la batería en el ciclo uno es de 3,718 V lo que equivale a un 97,92% de la capacidad nominal, en cambio, al ciclo 50 la capacidad se reduce a 3,590 V, 94,55% de la capacidad nominal, esto nos indica que a A la capacidad se degrada 0,0025 V por ciclo. Una degradación muy superior a la de 2 A.

3.4.5 Comparación entre 2 A y 5 A

Con el avance de los ciclos de carga/descarga, las curvas de voltaje en circuito abierto muestran cambios sutiles que dependen en gran medida de la corriente utilizada [45]. A baja corriente (2 A), la forma de la función OCV respecto del estado de carga permanece casi inalterada tras decenas de ciclos – es decir, el perfil de voltaje en función del SOC se conserva con el envejecimiento, observándose solo ligeras variaciones. En cambio, a corriente más elevada (5 A) se aprecian cambios más notorios en la curva promedio OCV conforme la batería se degrada. Específicamente, las curvas OCV medidas tras muchos ciclos tienden a situarse levemente por debajo de la curva del ciclo inicial para ciertos rangos de SOC, sobre todo hacia los extremos de carga. Esto indica una disminución de voltaje disponible a igual nivel de carga según avanza la vida de la celda, efecto asociado a la pérdida de capacidad utilizable y al aumento de la resistencia interna con el envejecimiento. En resumen, el envejecimiento por ciclado desplaza ligeramente la curva OCV, particularmente bajo la condición de 5 A, reflejando la caída de desempeño. Este efecto es coherente con estudios que encuentran una relación directa entre la degradación por ciclos y un aumento del sobrevoltaje necesario para cargar la celda, junto con un incremento de la histéresis OCV conforme la batería envejece [45]. A 2 A, por el contrario, la evolución de la curva OCV con los ciclos es mínima, evidenciando que un régimen de corriente suave mantiene la respuesta de voltaje prácticamente igual a lo largo del tiempo, debido al menor estrés electroquímico y térmico que genera en la batería.

En la imagen anterior se observa cómo a 5 A existe una separación considerable entre la curva de carga y la de descarga, manifestando una fuerte histéresis. Durante la carga (línea roja) la batería mantiene voltajes más altos, mientras que en la descarga (línea magenta) el voltaje cae significativamente por debajo del valor de equilibrio, llegando a haber diferencias del orden de 0,6 V entre ambas ramas en zonas intermedias. Este efecto se debe a los sobrevoltajes necesarios para impulsar la reacción electroquímica a alta corriente: la resistencia interna y la polarización hacen que el voltaje exceda el OCV real durante la carga y caiga por debajo durante la descarga. A la corriente de 5 A, esas caídas y elevaciones de voltaje son sustanciales, de allí la gran brecha vertical entre las curvas [45]. Cabe destacar que esta histéresis de voltaje depende del SOC y del estado de la celda – es más pronunciada en ciertos rangos de carga, y además aumenta con la degradación de la batería [46]. De hecho, se ha reportado una relación directa entre la mayor histéresis OCV y el envejecimiento: a medida que la celda se cicla y degrada, la diferencia entre voltajes de carga y descarga tiende a incrementarse debido al incremento de la resistencia interna y cambios en la dinámica electroquímica.

En contraste, a corriente baja la histéresis es mucho más pequeña. Como muestra la figura, las curvas de carga y descarga están mucho más cerca entre sí, con una diferencia típica de apenas 0.2V en la mayor parte del rango de SOC. La menor intensidad de corriente implica que las pérdidas por efecto óhmico y el sobrepotencial de reacción son menores, reduciendo la brecha de voltaje entre cargar y descargar. Así, la curva OCV promedio (negro) obtenida como media entre ambas ramas prácticamente coincide con cada una, reflejando un comportamiento casi reversible del voltaje. En resumen, la corriente afecta

directamente la histéresis [10]: a 5 A la separación carga/descarga es amplia, debido a la alta polarización interna que sufre, mientras que a 2 A es muy estrecha debido a menores caídas de tensión internas.

La corriente de descarga empleada tiene una influencia notable en la velocidad de degradación y la vida útil de la batería. En general, descargas a corriente elevada someten a la celda a mayor estrés térmico y electroquímico, lo que acelera la pérdida de capacidad y el aumento de resistencia interna con el uso. Esto se traduce en una reducción del número de ciclos que la batería puede soportar manteniendo un rendimiento aceptable. Al incrementar la tasa de descarga (C-rate) se reduce el número de ciclos de vida que la celda podrá cumplir. Las razones son múltiples: a mayor corriente, debido al aumento de la resistencia interna, más energía se disipa en forma de calor, elevando la temperatura y fomentando reacciones secundarias que degradan los electrodos y el electrolito. Adicionalmente, cada ciclo consume una porción del material activo y genera subproductos, como el crecimiento de la capa SEI, efectos que se agravan a corrientes altas, acelerando la degradación química y mecánica. Por el contrario, operar a corrientes moderadas estresa menos la celda, permitiendo que mantenga su capacidad por más ciclos. En la comparación cualitativa, la batería ciclada a 5 A muestra en el ciclo 50 una caída de capacidad mayor y una curva OCV ligeramente más deprimida que la misma batería ciclada a 2 A, indicando una vida útil más corta bajo régimen de alta corriente. En resumen, una descarga más suave prolonga la vida de la batería, mientras que descargas rápidas acortan la vida útil debido al desgaste acelerado de los componentes internos.

A continuación, se presenta una tabla comparativa que resume los efectos observados en las curvas de voltaje en circuito abierto para los ensayos realizados a 2 A y 5 A. Esta tabla recoge tanto los aspectos generales del comportamiento de la batería como el análisis específico por tramos de estado de carga, permitiendo visualizar de forma clara las diferencias en histéresis, degradación y respuesta electroquímica bajo distintas condiciones de operación.

Categoría / Tramo SOC	Ensayo a 2 A	Ensayo a 5 A
Forma general de la curva OCV	Estable a lo largo de los ciclos.	Variaciones leves con el envejecimiento en extremos de SOC.
Evolución con el envejecimiento	Mínima. Perfil prácticamente inalterado.	La curva OCV se desplaza levemente hacia abajo con los ciclos.
Histéresis (carga vs descarga)	Baja ($\sim 0,2$ V). Curvas muy próximas.	Alta ($\sim 0,6$ V). Separación clara entre carga y descarga.
Impacto de la resistencia interna	Menor efecto. Bajas pérdidas óhmicas.	Mayor efecto. Polarización significativa.
Degradación de la capacidad	0,0017 V por ciclo ($\approx 2,43\%$ en 50 ciclos).	0,0025 V por ciclo ($\approx 5,45\%$ en 50 ciclos).
Durabilidad estimada	Mayor. Vida útil más prolongada.	Menor. Ciclos más agresivos aceleran la degradación.
Aplicabilidad en modelado	Ideal como referencia de mínima degradación.	Útil para estudiar efectos de estrés y envejecimiento acelerado.
SOC bajo (0–15%)	Rápida subida de tensión. Histéresis atípica (descarga >carga). Curva estable con los ciclos.	Caída pronunciada en descarga. Histéresis marcada desde los primeros ciclos. Polarización significativa.

SOC medio (15–90%)	Curva plana típica de LiFePO_4 . Histéresis mínima. Muy estable entre ciclos.	Curva similar, pero con mayor separación entre carga y descarga. Ligeramente desplazamiento con el envejecimiento.
SOC alto (90–100%)	Subida leve de tensión. Histéresis más visible. Forma constante entre ciclos.	Alta histéresis. Mayor pendiente final por dificultad de intercalación. Aumento de resistencia con los ciclos.

Tabla 3-4 Resumen comparación curvas OCV a 2 y 5 A [fuente propia]

4 MODELADO DE LA BATERÍA

4.1 Descripción del apartado

4.1.1 Introducción

El modelado de una batería de ion-litio permite analizar con mayor precisión su comportamiento frente a distintos regímenes de carga y descarga. Este modelo permite no solo estimar su rendimiento energético instantáneo, sino también evaluar su evolución a lo largo del tiempo y su degradación progresiva. En este capítulo se describe detalladamente la construcción e implementación de un modelo dinámico desarrollado en el entorno Simulink, el cual simula el funcionamiento de una celda tipo LiFePO_4 utilizando datos experimentales reales.

Para ello, se parte de un circuito equivalente tipo RC de polarización dual, que permite representar el comportamiento interno de la celda durante los procesos de carga y descarga. El modelo se ha desarrollado en el entorno Simulink y se organiza en módulos de carga y descarga, integrando subbloques funcionales que calculan variables clave como la corriente efectiva, el estado de carga (SOC), la tensión en circuito abierto (OCV) y la resistencia interna, considerando efectos como la ley de Peukert y el envejecimiento.

En los siguientes apartados se detallan cada uno de estos bloques, su función en el modelo y su validación frente a los datos experimentales.

4.2 Circuito equivalente de la batería

La primera etapa en la simulación del modelado de la batería consiste en desarrollar un circuito equivalente que permita simplificar y entender el comportamiento interno de la celda. Este circuito está compuesto por elementos que tienen un comportamiento predecible específico. El modelo implementado para la simulación del comportamiento dinámico de la batería se fundamenta en un circuito equivalente basado en el modelo de polarización dual, este modelo pertenece a la familia de modelos eléctricos basados en circuitos RC y constituye una mejora del modelo de Thévenin clásico, al incorporar dos ramas paralelas resistencia-capacitancia que permiten modelar de forma más precisa los efectos dinámicos de la batería como la polarización electroquímica y la polarización de concentración.

Mediante la simplificación del circuito equivalente de polarización dual, se podrá obtener la tensión de circuito abierto en función de su estado de carga, la resistencia interna de la batería, la intensidad que circula por la misma y el número de ciclos que ya haya realizado. Este modelo fue seleccionado por su capacidad de capturar de manera precisa las variaciones de voltaje durante procesos de carga y descarga.

con distintos perfiles de corriente, permitiendo una representación realista del comportamiento dinámico de la celda.

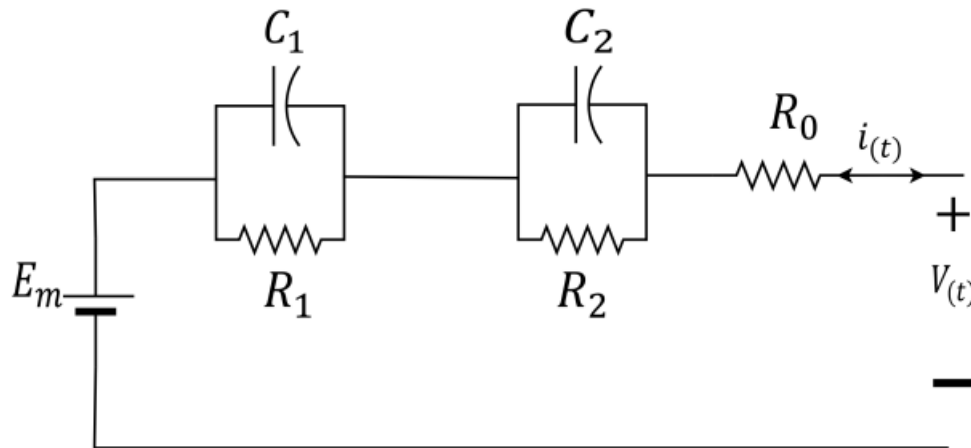


Figura 4-1 Modelo de circuito equivalente de RC de polarización dual [47]

Se puede analizar el circuito propuesto (figura 4-1), dónde E_m representa la tensión de circuito abierto, dependiente del estado de carga, R_0 representa la resistencia óhmica interna de la celda, dos ramas RC en serie, una representando la polarización electroquímica y otra representando la polarización de concentración, $i(t)$ es la corriente que fluye a través de la celda y, por último, $V(t)$ es la tensión en los bornes de la batería. Este modelo permite simular el comportamiento instantáneo (R_0), la respuesta dinámica rápida (R_1C_1) y la respuesta lenta acumulada (R_2C_2).

En la implementación realizada en Simulink, si bien el circuito no ha sido modelado de forma explícita con componentes RC, sí se ha replicado su comportamiento global mediante bloques funcionales que calculan la tensión terminal, el SOC, la resistencia interna variable y la OCV en función de datos experimentales.

4.3 Modelo general de la batería

El modelo diseñado pretende reproducir el comportamiento dinámico de una celda ion-litio para simular su reacción bajo distintos regímenes carga/descarga y analizar la evolución de su tensión en circuito abierto (OCV), estado de carga (SOC) y envejecimiento. Para su implementación se ha utilizado un modelo en el entorno Simulink, el cual tiene un ambiente flexible y visual para el diseño y el análisis de sistemas dinámicos.

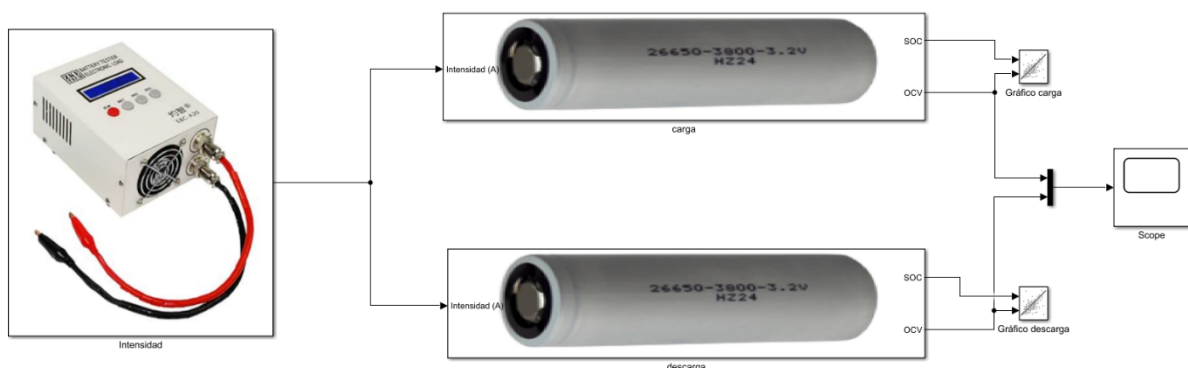


Figura 4-2 Modelo general de la batería [fuente propia]

El modelo general de la batería se organiza en dos módulos básicos: el módulo de carga (el superior del diagrama) y el módulo de descarga (el de abajo del diagrama (Figura 4-2)). Este desglose estructural permite distinguir el modelo del comportamiento de la celda durante los procesos carga y descarga, lo cual resulta especialmente relevante para tener en cuenta fenómenos como la histéresis en la OCV, que hace que para un mismo SOC la tensión dependa de si la celda está cargándose o descargándose. Esta

duplicidad permite implementar funciones específicas en cada bloque, como aproximaciones polinómicas distintas para la curva OCV, y adaptar las fórmulas de cálculo de la intensidad o la carga

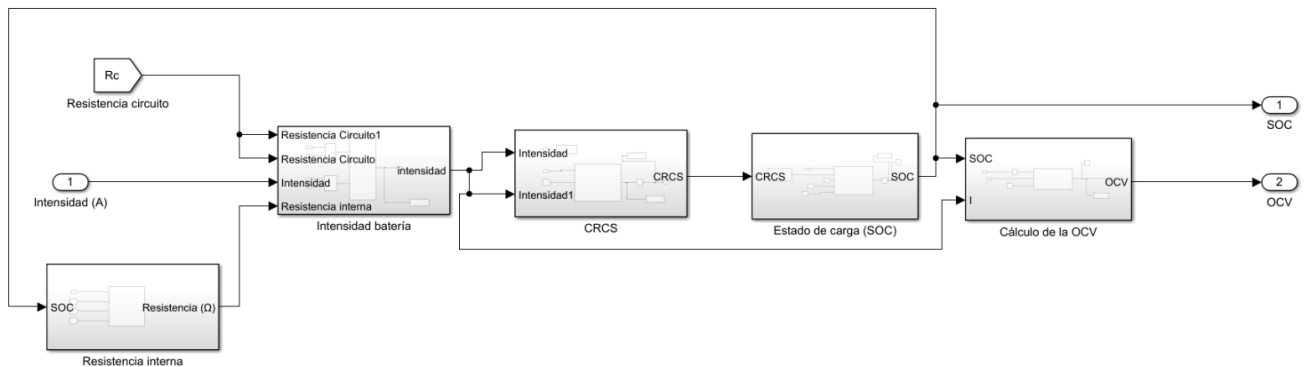


Figura 4-3 Estructura interna modelado [fuente propia]

transferida en función del sentido del flujo de corriente.

Ambos módulos comparten una estructura interna común compuesta por cinco sub-bloques funcionales (Figura 4-3), aunque cada uno de ellos implementa formulaciones matemáticas específicas según la dirección del flujo de corriente. Los sub-bloques que conforman el modelo son los siguientes:

Intensidad de la batería: se analiza la corriente fija aplicada, la cual puede ser definida por el usuario del modelo. Esto se debe a que el modelo ha sido diseñado conforme a la metodología experimental, basada principalmente en ensayos de carga y descarga a intensidad constante.

Carga eliminada y suministrada: calcula la carga transferida desde o hacia la batería, mediante integración de la corriente aplicada durante el tiempo.

Estado de carga (SOC): calcula el estado de carga de la batería según la carga acumulada, lo que permite determinar su capacidad relativa en cualquier momento durante la simulación.

Cálculo de la OCV: calcula la tensión en circuito abierto de la celda en términos del SOC mediante interpolación de los datos experimentales con el método PCHIP, lo cual asegura una representación suavizada y realista de la curva OCV

Resistencia interna: introduce una caída adicional de la tensión dependiente del SOC para acercarse al comportamiento resistivo de la celda.

El flujo de datos se inicia con la entrada de la corriente definida por el usuario y continúa secuencialmente por los distintos sub-bloques para obtener como salidas principales el valor del SOC y la tensión en circuito abierto (OCV). Dichos valores se emplean para graficar la relación OCV–SOC, lo cual permite la comparación directa entre los resultados simulados y los datos experimentales registrados en laboratorio.

Adicionalmente, para verificar el comportamiento dinámico de la batería en el transcurso del tiempo de simulación se ha agregado un bloque de visualización ("Scope") para observar cómo evoluciona la OCV en relación con el tiempo.

4.4 Resistencia interna

Dentro del modelo desarrollado en Simulink, el sub-bloque denominado "Resistencia interna" se encarga de simular la variación de la resistencia interna de la celda en función del estado de carga. Este componente permite representar las pérdidas internas que tienen lugar durante los procesos de carga y descarga, así como su efecto directo sobre la tensión terminal de la batería.

Este sub-bloque está implementado como un subsistema independiente que recibe como única entrada el valor del SOC, calculado en tiempo real por el modelo. A partir de este valor, el bloque

devuelve una resistencia equivalente R_{int} , que se propaga al subsistema de cálculo de intensidad, donde se utiliza para determinar la caída de la intensidad.

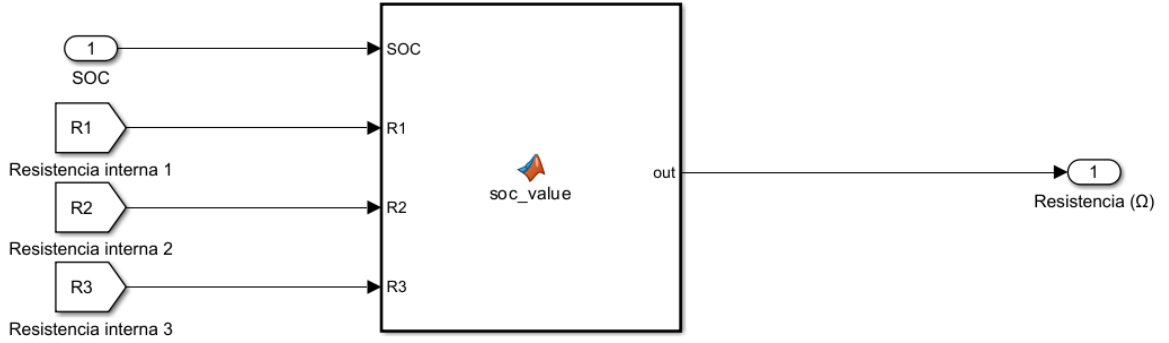


Figura 4-4 Módulo de cálculo de la resistencia interna [fuente propia]

El núcleo funcional del bloque está contenido en una función *MATLAB*, que toma como entradas los siguientes parámetros:

- El valor de SOC, que como se ha dicho anteriormente, se va actualizando automáticamente por el modelo de la batería.
- Tres valores de resistencia: R_1 , R_2 y R_3 , definidos mediante constantes y conectados globalmente al modelo

La función asigna un valor específico de resistencia dependiendo del nivel de SOC. Concretamente, cuando el estado de carga es superior al 90%, la resistencia interna adoptada es R_3 . Si el SOC se encuentra entre el 15% y el 90% (ambos incluidos), se utiliza R_2 . Por último, si el SOC es inferior al 15%, el valor asignado es R_1 . De este modo, el sub-bloque recibe el SOC como entrada, compara su valor con los umbrales definidos y selecciona la resistencia correspondiente (R_1 , R_2 o R_3), que se emplea en el cálculo de la tensión terminal de la celda.

Esta lógica condicional segmentada permite simular de forma sencilla cómo la resistencia interna de una batería tiende a aumentar cuando el SOC se encuentra en niveles máximos y mínimos, lo cual es coherente con el comportamiento observado en celdas reales. Esto permite recrear en el modelo los tres tramos de variación de la resistencia interna observados experimentalmente durante los ensayos.

Durante los ensayos realizados para caracterizar la celda, se ha obtenido información experimental que permite estimar la resistencia interna en función del SOC mediante la expresión:

$$R_{int} = \frac{|V_{OCV} - V_1|}{I} \quad \text{Ecuación 4-1}$$

Donde V_{OCV} se corresponde con la tensión en circuito abierto tras el reposo de 1 minuto, y V_1 es la tensión instantánea medida durante la carga o la descarga. Cabe destacar que esta fórmula es dependiente de la intensidad que se aplique al circuito.

Esta relación ha sido utilizada para extraer tres datos de resistencia interna característicos de la celda LiFePO_4 LFP26650GA, los valores usados son los respectivos al ciclo 10, ya que eran los más cercanos a los valores medios calculados:

Para valores menores del 15% del SOC:

$$R_1 = \frac{|3.28 - 3.42|}{5} = 0.028 \, \Omega \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Para valores menores o iguales al 90% y superiores o iguales al 15% del SOC:

$$R_2 = \frac{|3.34 - 3.45|}{5} = 0.022 \, \Omega$$

Ecuación 4-3

Para valores superiores al 90% del SOC:

$$R_3 = \frac{|3.36 - 3.49|}{5} = 0.026 \, \Omega$$

Ecuación 4-4

Cabe destacar que el valor de la resistencia interna calculado en los extremos es ligeramente superior al aportado por el fabricante en la tabla 3-3 ($\leq 25 \, \text{m}\Omega$), esto puede ser debido a que las condiciones de operación de la batería fuesen diferentes, probablemente, las óptimas para dar una menor resistencia interna, como una temperatura ambiente controlada o una baja tasa de descarga.

La segmentación del valor de la resistencia interna según el SOC, junto con el uso de los datos experimentales, permite que el modelo sea más preciso en su representación de la evolución dinámica de la resistencia interna, lo que es de gran ayuda para simular con precisión la tensión de circuito abierto de la batería bajo distintas condiciones de funcionamiento.

4.5 Corriente de la batería

El sub-bloque denominado "Corriente de la batería" se encarga de modelar el efecto resistivo que produce la corriente sobre la celda durante los procesos de carga y descarga. Para ello, combina el valor de la corriente aplicada I con la resistencia del circuito externo R_c y la resistencia interna de la batería R_{int} , calculada dinámicamente en el subsistema explicado en el apartado anterior.

Este subsistema permite determinar la intensidad interna efectiva y la caída de tensión resistiva que se produce cuando circula corriente a través de la celda, lo cual es necesario para calcular con precisión la tensión terminal y evaluar el comportamiento energético del sistema.

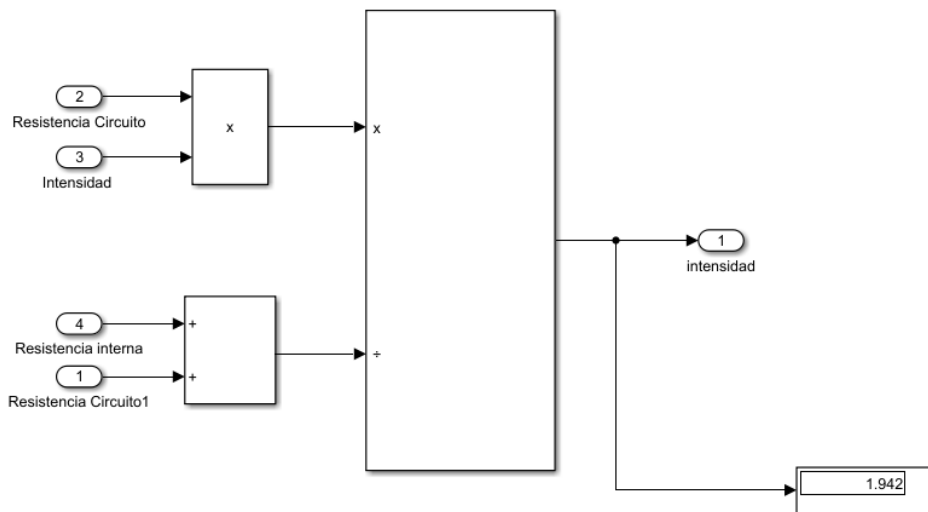


Figura 4-5 Módulo de cálculo de la corriente de la batería [fuente propia]

El bloque recibe tres entradas: la corriente de entrada I , señal común de entrada al modelo, que se propaga tanto al subsistema de carga como al de descarga, la resistencia del circuito externo R_c , que modela la resistencia de los conductores y otros elementos externos a la celda, como, por ejemplo, la sonda de temperatura o el Elegoo, y, por último, la resistencia interna R_{int} , que es proporcionada por el sub-bloque específico descrito previamente, dependiente del SOC.

Dentro del subsistema se realizan tres operaciones principales:

- El cálculo de la resistencia total del sistema:

$$R_t = R_c + R_{int}$$

Ecuación 4-5

- El cálculo de la caída de tensión debida a la resistencia externa:

$$V_c = I \cdot R_c \quad \text{Ecuación 4-6}$$

- El cálculo de la intensidad ajustada, que es realmente la división de la caída de tensión entre la resistencia total:

$$I' = \frac{V_c}{R_t} = \frac{I \cdot R_c}{R_c + R_{int}} \quad \text{Ecuación 4-7}$$

Este valor representa una corriente corregida, empleada en los siguientes subsistemas para los cálculos del SOC, la ley de Peukert o la estimación de la tensión terminal, que es a donde se dirigen las diferentes salidas de este subsistema. La corriente corregida obtenida representa la fracción de la corriente total que efectivamente se traduce en transferencia útil de carga, considerando las pérdidas resistivas en el sistema.

Este modelo permite simular cómo la resistencia del sistema regula la corriente disponible y cómo afecta a la caída de voltaje experimentado por la celda. En la práctica, cuando la resistencia interna es alta, por ejemplo, debido a un bajo SOC o a un alto envejecimiento, la corriente útil se reduce mientras que la caída de voltaje aumenta. Esto permite reflejar el comportamiento no ideal de una batería bajo carga. Aunque su estructura interna es sencilla, su impacto en el modelo es significativo, ya que influye directamente en el cálculo del estado de carga (SOC) y en la estimación de la tensión.

4.6 Coeficiente de Peukert

Previo al análisis del siguiente sub-bloque del modelo de la batería, se requiere el análisis del coeficiente de Peukert, debido a que es un dato inherente a cada ciclo de la celda y se usará como constante para el cálculo de la carga eliminada y suministrada (*Charge Remained Charge Supplied*, CRCS) y el SOC más adelante.

El coeficiente de Peukert es un parámetro utilizado para describir cómo la capacidad de una batería disminuye a medida que aumenta la corriente de descarga[48]. Este fenómeno es especialmente relevante en aplicaciones donde las baterías están sometidas a distintos regímenes de carga y descarga, como es el caso, ya que permite estimar con mayor precisión la autonomía real del sistema.

El modelo fue formulado por Wilhelm Peukert en 1897 y se expresa matemáticamente mediante la siguiente relación:

$$t = \frac{C}{I^k} \quad \text{Ecuación 4-8}$$

Donde t es el tiempo de descarga, en horas, hasta alcanzar el voltaje de corte, C es la capacidad nominal de la batería, expresado en Ah, I es la corriente de descarga en Amperios y k es el coeficiente de Peukert, que es adimensional. Pero en este trabajo se ha adoptado la expresión normalizada de la ley de Peukert, que relaciona la capacidad efectiva con la corriente de descarga a partir de la capacidad nominal y una corriente de referencia. A su vez, elevaremos el coeficiente de Peukert a la menos uno para analizar como varía la capacidad útil disponible con la corriente:

$$C_{ef} = I \cdot t = C_n \cdot \left(\frac{I_n}{I}\right)^{k-1} \quad \text{Ecuación 4-9}$$

Despejando esta expresión, se puede obtener el valor del coeficiente k a partir de datos experimentales:

$$k = 1 + \frac{\log \left(C_{ef} / C_n \right)}{\log \left(I_n / I \right)}$$

Ecuación 4-10

Donde C_{ef} es la capacidad descargada en un ciclo concreto, C_n es la capacidad nominal a 0,2C, calculada durante los ensayos experimentales, y es igual 3,797 mAh e I_n la intensidad nominal de 0,2C, que es igual a 0.7A.

Analizando los posibles valores de k obtenemos que, si k es igual a 1, la batería es ideal, ya que eso implicaría que tiene una capacidad constante para cualquier intensidad, en cambio, si k es mayor que 1 implica que la batería pierde capacidad al aumentar la corriente de descarga. Cuanto mayor es k , peor respuesta tiene la batería a altas corrientes [49].

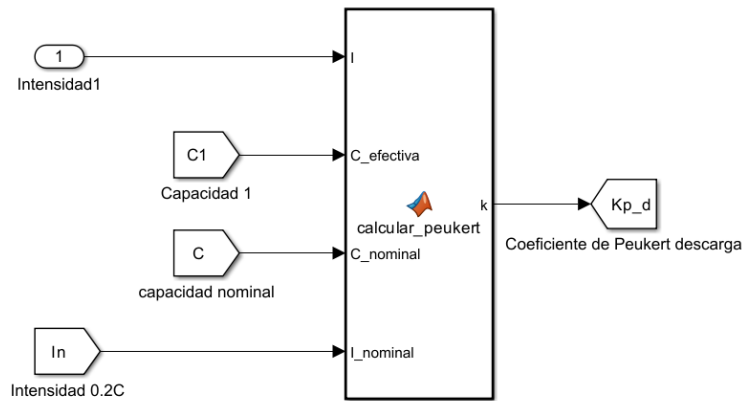


Figura 4-6 Módulo del cálculo del coeficiente de Peukert [fuente propia]

El cálculo del coeficiente de Peukert se implementa en Simulink mediante un bloque “MATLAB Function”, que recibe como entradas las dos corrientes (nominal y real) y las capacidades medidas. Dentro del código se incluyen condiciones de seguridad para evitar divisiones entre cero o logaritmos de valores negativos. El valor de k obtenido se utiliza como entrada en el resto del modelo, especialmente en los bloques relacionados con el estado de carga.

4.7 Carga eliminada y suministrada

El cálculo de la carga suministrada y extraída por la batería a lo largo del tiempo tiene como objetivo la representación precisa del comportamiento dinámico de una celda electroquímica. Esta magnitud, denominada en el modelo como Carga eliminada y suministrada (CRCS), cuantifica la energía eléctrica intercambiada y permite evaluar, en tiempo real, la evolución del estado interno de la batería.

En términos generales, la carga acumulada puede obtenerse mediante la integración de la corriente sobre el tiempo. Sin embargo, esta aproximación idealizada no contempla ciertas realidades físicas del proceso de descarga, como el aumento de pérdidas internas cuando se demanda una alta intensidad de corriente. Para incorporar este efecto en el modelo, se ha introducido en la fórmula el coeficiente de Peukert, un parámetro empírico que modifica el valor real de la corriente extraída en función de su magnitud.

El modelo de la celda ion-litio diferencia entre los regímenes de carga y descarga, ya que el comportamiento de la batería no es simétrico en ambos casos:

En modo de carga, se asume que la corriente se convierte íntegramente en energía almacenada, por lo que el coeficiente de Peukert es considerado despreciable y por tanto la carga acumulada se calcula como:

$$CS = \frac{I \cdot dt}{3600}$$

Ecuación 4-11

En modo de descarga, se aplica la ley de Peukert, que penaliza la corriente elevada con una mayor degradación de la capacidad útil, según la fórmula:

$$CR = \frac{I^k \cdot dt}{3600}$$

Ecuación 4-12

Donde I es la corriente instantánea (A), k es el coeficiente de Peukert determinado en el apartado anterior, dt es el intervalo de simulación (s), 3600 es el factor de conversión de segundos a horas para expresar el resultado en Ah.

En el modelo Simulink desarrollado, el bloque CRCS implementa esta lógica de forma condicional. El bloque CRCS ubicado en el subsistema de descarga cuenta con la fórmula de la Ecuación 17 mientras que el bloque ubicado en el subsistema de carga cuenta con la Ecuación 16.

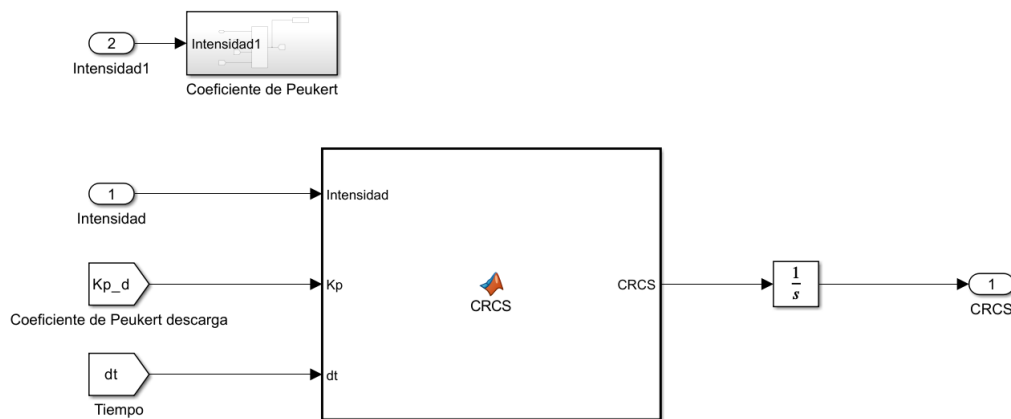


Figura 4-7 Módulo del cálculo del bloque CRCS [fuente propia]

Este bloque recibe como entradas los parámetros necesarios para la implementación de sus fórmulas, es decir, la intensidad, el coeficiente de Peukert y la diferencial de tiempo. El bloque representado como 1/s corresponde a un integrador en el dominio de Laplace, cuya función es recuperar la magnitud de carga transferida (Ah) a partir de la corriente, al ser esta última la derivada de la carga respecto al tiempo. Al estar éste conectado al subsistema de cálculo del Estado de Carga mediante su salida, permite estimar dinámicamente la proporción de energía disponible respecto a la capacidad máxima efectiva.

Este enfoque mejora la precisión del modelo, especialmente en condiciones de descarga a alta intensidad, y permite reproducir con mayor fidelidad los resultados obtenidos en los ensayos experimentales. La incorporación del efecto de Peukert dentro del cálculo de la carga aporta una visión más realista del comportamiento de la celda, tanto en términos de rendimiento energético como de autonomía disponible.

4.8 Capacidad de Peukert

La capacidad útil de una batería disminuye cuando se somete a regímenes de descarga con intensidades elevadas. Este comportamiento no lineal es descrito por la ley de Peukert [19], mediante un exponente que cuantifica la pérdida de capacidad en función de la corriente aplicada. Una vez determinado dicho coeficiente en el apartado anterior, este sub-bloque permite evaluar su efecto directo sobre la capacidad máxima disponible en cada instante de la simulación.

El sub-bloque denominado Capacidad de Peukert forma parte del módulo de cálculo del estado de carga y tiene como función principal calcular, en cada instante de la simulación, la capacidad efectiva de la celda teniendo en cuenta tanto la intensidad aplicada como el tiempo de descarga transcurrido y el coeficiente de Peukert previamente determinado. Esta magnitud representa la carga máxima que la batería puede entregar bajo las condiciones de operación actuales, y sustituye a la capacidad nominal en el modelo cuando se desea simular el efecto de la intensidad sobre la autonomía real de la celda.

El bloque se implementa como un subsistema independiente que recibe tres entradas: el valor del tiempo de descarga acumulado (en horas), la intensidad aplicada en ese momento y el coeficiente de Peukert, que actúa como parámetro corrector. El principio matemático que rige este bloque está basado en una versión reorganizada de la ley de Peukert, expresada de forma que se obtiene la capacidad efectiva a partir de la corriente aplicada y el tiempo:

$$C_{Peukert} = t \cdot I^k \quad \text{Ecuación 4-13}$$

Siendo $C_{Peukert}$ la capacidad efectiva (Ah), I es la intensidad aplicada en descarga (A), k es el coeficiente de Peukert (adimensional), t es el tiempo de descarga acumulado (h).

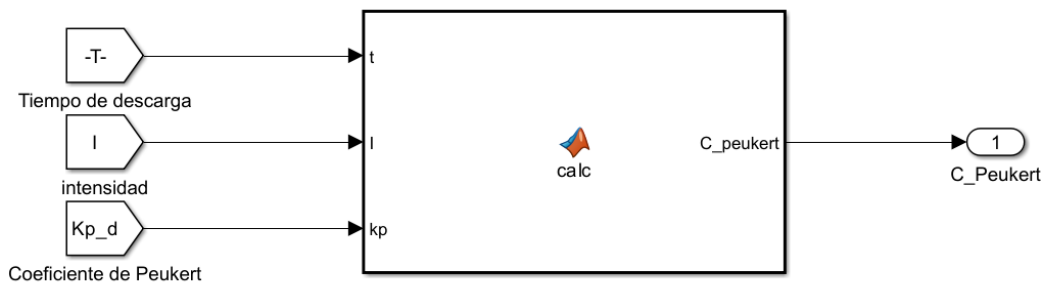


Figura 4-8 Módulo del cálculo de la capacidad de Peukert [fuente propia]

Esta fórmula se implementa en el bloque mediante una función MATLAB personalizada dentro del subsistema. El valor resultante de $C_{Peukert}$ se utiliza en tiempo real como parámetro de comparación para estimar el estado de carga de la celda, reemplazando el uso de una capacidad constante y permitiendo una representación dinámica y dependiente del régimen de descarga. El valor de capacidad de Peukert calculado se transmite directamente al subsistema de cálculo del SOC, donde se emplea como denominador en el cociente que compara la carga suministrada con la carga máxima efectiva disponible.

La lógica del bloque está diseñada para que el cálculo se actualice continuamente a medida que avanza la simulación, ajustando dinámicamente la capacidad útil disponible en función de la corriente aplicada. Este diseño permite capturar de forma precisa los efectos que se producen cuando se trabaja con corrientes elevadas, donde las pérdidas energéticas internas provocan que la capacidad real sea inferior a la nominal [49].

Además, al tratarse de un bloque independiente, su salida también puede utilizarse para fines de supervisión, como por ejemplo comparar en paralelo la evolución del SOC con diferentes valores de capacidad bajo distintos perfiles de corriente. Esto es útil tanto para validar el modelo como para analizar el impacto del envejecimiento o la degradación progresiva en la vida útil de la celda.

4.9 Estado de Carga (SOC)

El cálculo del estado de carga (SOC) constituye uno de los elementos clave para la estimación precisa del comportamiento dinámico de una celda durante sus procesos de carga y descarga. En el modelo desarrollado en Simulink, el sub-bloque encargado de esta tarea integra no solo la capacidad efectiva calculada mediante la ley de Peukert, sino también el efecto del envejecimiento de la celda a través del número de ciclos realizados y la corriente aplicada.

Este sub-bloque recibe como entradas los siguientes parámetros:

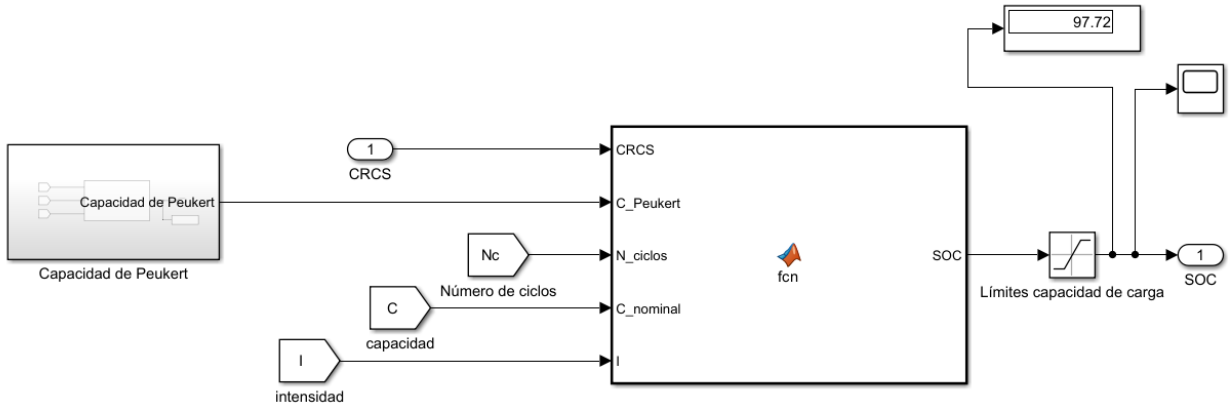


Figura 4-9 Módulo del cálculo del Estado de carga (SOC) [fuente propia]

- La carga eliminada y suministrada (CRCS), que se obtiene mediante integración de la corriente corregida teniendo en cuenta el coeficiente de Peukert.
- La capacidad útil corregida por Peukert ($C_{Peukert}$), calculada dinámicamente en función del régimen de descarga.
- El número total de ciclos de carga/descarga (N_{ciclos}) que ha experimentado la celda.
- La capacidad nominal ($C_{nominal}$) de la celda antes de sufrir degradación.
- La intensidad instantánea (I), utilizada para seleccionar la constante de degradación correspondiente.

El núcleo de este bloque se encuentra implementado mediante una función MATLAB personalizada, la cual evalúa el SOC en función de la carga suministrada y ajusta su valor considerando la degradación de la celda. Para ello, se establece un modelo de envejecimiento lineal que reduce progresivamente la capacidad de la batería conforme aumenta el número de ciclos realizados. Este modelo considera además que la degradación es más pronunciada cuando se somete a la celda a intensidades elevadas, para lo cual se introducen distintos valores de la constante de degradación, calculados en los apartados de toma y análisis de datos LFP26650GA, según se supere o no un umbral de intensidad.

Una vez determinada la capacidad real degradada (C_{actual}), se establece un límite superior para el valor alcanzable del SOC, definido como el cociente entre dicha capacidad y la capacidad nominal. De esta forma, se impide que el SOC calculado exceda el porcentaje que realmente puede alcanzar la batería en su estado actual, lo cual aporta una mayor veracidad al modelo.

La expresión utilizada para el cálculo del SOC es la siguiente:

$$SOC = \min \left(100 - 100 \cdot \left(1 - \frac{|CRCS|}{C_{Peukert}} \right), 100 \cdot \left(\frac{C_{actual}}{C_{nominal}} \right) \right) \quad \text{Ecuación 4-14}$$

Donde:

$$C_{actual} = C_{nominal} - k_{degradación} \cdot N_{ciclos} \quad \text{Ecuación 4-15}$$

Tras calcular el SOC, el resultado del SOC se limita entre 0% y 100% mediante un bloque “Saturación”, para evitar valores fuera del rango físico. Tras esto, el valor del SOC calculado actúa como eje del modelo dinámico, ya que alimenta tanto la estimación de la OCV como la asignación de la resistencia interna.

Esta implementación permite que el modelo refleje adecuadamente tanto la pérdida de capacidad útil por efectos instantáneos (alta intensidad, descrita por la ley de Peukert) como por efectos acumulativos (envejecimiento por ciclos). Además, al limitar el SOC por la capacidad máxima efectiva, se mejora la representación de la autonomía real de la celda bajo condiciones no ideales. Este bloque significa un salto de calidad respecto de un modelo tradicional que integra corriente directamente y supone capacidad constante.

4.10 Cálculo de la OCV

El cálculo de la tensión en circuito abierto (OCV) se integra en el modelo de simulación de la batería como base para representar con precisión el comportamiento termodinámico de la celda. La OCV depende fundamentalmente del estado de carga (SOC), pero también está influenciada por factores como la histéresis, la intensidad de corriente aplicada y el envejecimiento asociado al número de ciclos realizados. Por este motivo, el modelo desarrollado introduce una interpolación multivariable que permite capturar estas dependencias con una elevada fidelidad.

En condiciones ideales, la OCV puede considerarse como una función únicamente del SOC. Sin embargo, en baterías reales, la relación OCV–SOC no es única, ya que la tensión observada para un mismo SOC difiere si la celda está cargando o descargando, debido a la histéresis electroquímica. Además, a medida que la celda envejece, la curva OCV–SOC experimenta una deriva, especialmente visible en las zonas cercanas a los extremos ($\text{SOC} < 15\%$ o $\text{SOC} > 90\%$), lo que implica que debe adaptarse dinámicamente a lo largo de la vida útil de la celda.

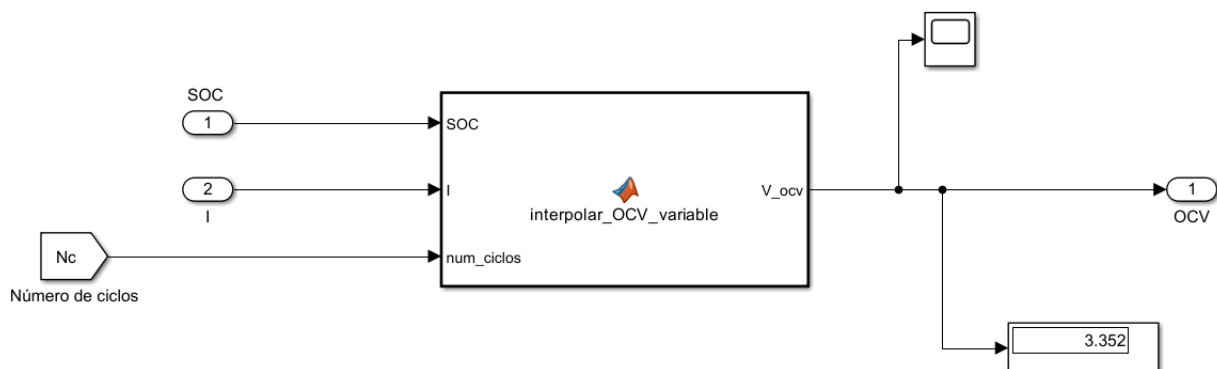


Figura 4-10 Módulo del cálculo de la función OCV [fuente propia]

Con el fin de representar este comportamiento, se ha desarrollado este sub-bloque (Figura 4-10) implementado como una función MATLAB personalizada dentro del entorno Simulink. Este bloque recibe como entradas el estado de carga (SOC), la intensidad de corriente (I) y el número de ciclos acumulados (N_{ciclos}), y entrega como salida el valor actualizado de la OCV en tiempo real.

La estimación del valor de OCV se basa en la interpolación de datos experimentales obtenidos durante los ensayos realizados en laboratorio. Para garantizar una representación realista y suavizada de la curva, se ha empleado el método PCHIP, el cual mantiene la forma y la monotonía de los datos originales, evitando oscilaciones no físicas típicas de otros métodos polinómicos.

En versiones anteriores del modelo, se utilizaba una única curva OCV–SOC basada en los ensayos iniciales. No obstante, en el presente desarrollo se han incorporado distintas curvas OCV–SOC asociadas a diferentes etapas del envejecimiento de la celda, permitiendo una interpolación adicional en el eje del número de ciclos. De esta forma, se obtiene una función $\text{OCV} = f(\text{SOC}, N_{\text{ciclos}})$, con una resolución adaptativa basada en datos experimentales acumulados.

4.11 Comparación de resultados

Una vez construido el modelo de batería en el entorno Simulink y ajustados todos sus parámetros según los datos obtenidos en los ensayos, se procede a realizar una comparación directa entre las curvas simuladas y los resultados experimentales. El objetivo principal de este apartado es validar el comportamiento del modelo desarrollado frente a las mediciones reales realizadas durante los ciclos de carga y descarga. Para ello se superpondrán (mediante un bloque “To Workspace”) las gráficas obtenidas en el modelo de la batería sobre las curvas OCV de carga y descarga obtenidas para los ciclos en el apartado sobre el cálculo de la OCV experimental.

Para realizar la comparación, en este apartado se analizarán profundamente el ciclo 10 a 5 A, para estudiar la coherencia del modelado cuando es sometida la celda a un estrés elevado, y el ciclo 40 a 2 A, para estudiar los resultados a un estrés moderado con un alto envejecimiento. Para culminar, se analizarán cualitativamente los resultados mediante el cálculo del error cuadrático medio.

4.11.1 Comparación a 5 A Ciclo 10

Para validar el modelo desarrollado en Simulink, se ha realizado una comparación directa entre los resultados obtenidos mediante simulación y los datos experimentales registrados durante el ciclo número 10, a una intensidad constante de 5 A. Se han analizado por separado los procesos de descarga y carga, observando la evolución de la tensión en función del estado de carga (SOC).

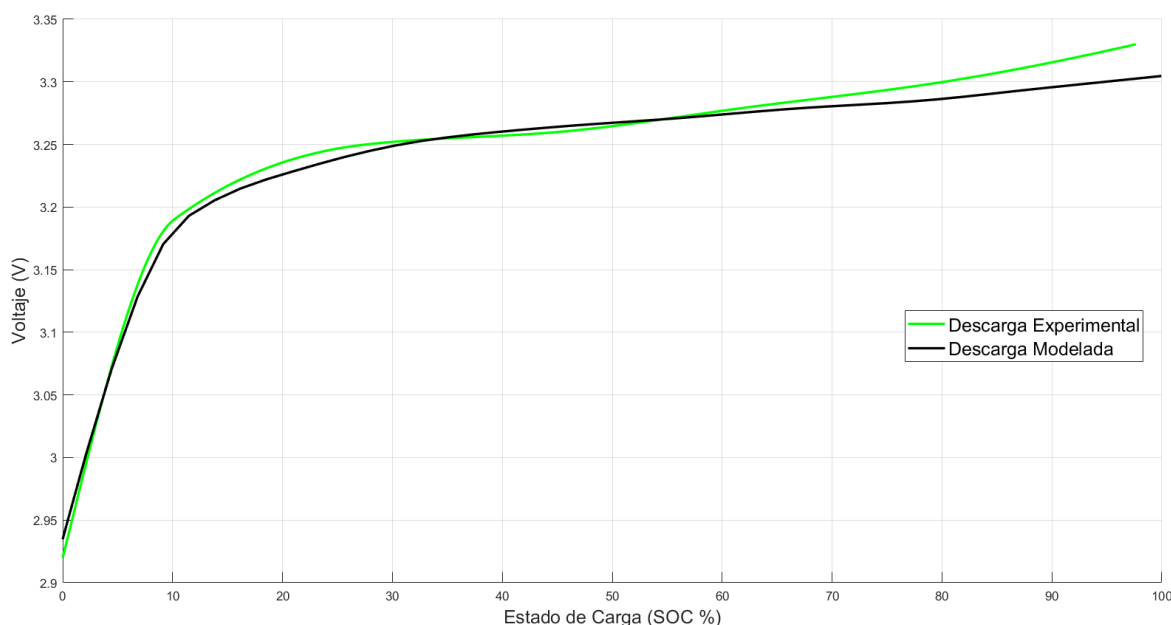


Figura 4-11 Comparación Curva Descarga Experimental-Modelada a 5 A Ciclo 10 [fuente propia]

La figura anterior muestra la comparación entre la curva de descarga experimental (línea verde) y la curva de descarga modelada (línea negra). Ambas curvas siguen una tendencia coherente, pero se pueden observar algunas diferencias destacables a lo largo del dominio de SOC.

En el tramo inicial (SOC < 10 %), ambas curvas coinciden muy estrechamente, indicando que el modelo reproduce con fidelidad la respuesta de la celda a 5 A, donde la resistencia interna y el efecto Peukert tienen un papel relevante.

A medida que el SOC aumenta, especialmente entre el 10 % y el 60 %, la curva modelada presenta una pendiente más pronunciada. Esto sugiere que, en este tramo, el modelo subestima ligeramente el voltaje, posiblemente debido a un desfase en la corrección de resistencia interna, lo que es corregido a continuación, llegando incluso a solaparse ambas curvas entorno al 40%.

A partir del SOC $\approx 60\%$, ambas curvas vuelven a alejarse progresivamente. Teniendo una mayor pendiente la curva experimental. En la zona superior (SOC $> 80\%$), las diferencias son máximas, aunque cabe destacar que no superan los 0,03 V, un error inferior al 1% de la tensión

En conjunto, el modelo reproduce de forma bastante precisa la forma general de la curva de descarga, siendo muy preciso al final de la descarga y con una ligera subestimación sistemática del voltaje en la parte inicial de la descarga.

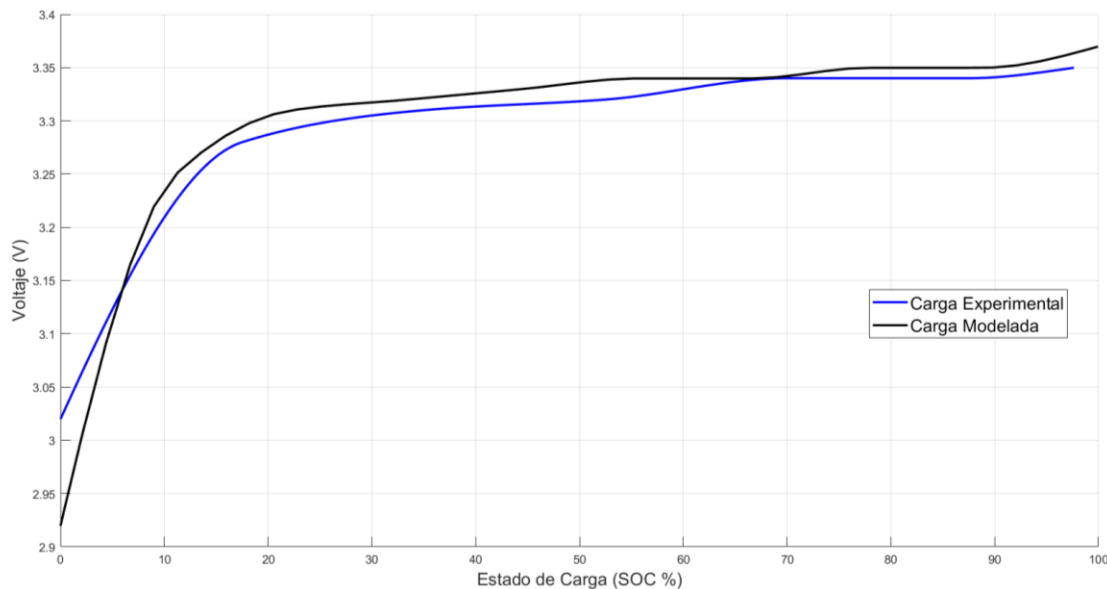


Figura 4-12 Comparación Curva Carga Experimental-Modelada a 5 A Ciclo 10 [fuente propia]

En la curva de carga se comparan los resultados experimentales (línea azul) frente a los simulados (línea negra), bajo el mismo perfil de corriente.

En el tramo inicial (SOC $< 5\%$), el modelo subestima ligeramente la tensión con respecto al comportamiento real. Esto puede estar relacionado con el retardo en la recuperación de voltaje al iniciar la carga, que en una celda real es más rápido de lo que reproduce el modelo. Para corregir dicho error el modelo ha calculado una pendiente muy superior a la real por lo que entorno al 10% la experimental se iguala a la modelada.

Entre el 10 % y el 90 %, ambas curvas se comportan de forma muy similar, con diferencias apenas apreciables. En esta región, donde el comportamiento de la celda es más estable y lineal, el modelo muestra un muy buen ajuste. Esto es debido al pantano de tensión característico de las pilas de esta tecnología, para el que el modelo ha sido elaborado para ser preciso.

En la parte cercana al 100% del SOC, se observa que el modelo sobreestima ligeramente la tensión en comparación con la curva real. Esta diferencia puede deberse a la falta de modelado del efecto de saturación química, aunque es muy leve se observa una ligera tendencia alcista inexistente en la función física.

En general, el modelo responde bien al proceso de carga, reproduciendo con precisión la mayor parte del comportamiento eléctrico de la celda. Las discrepancias se concentran en los extremos del SOC, donde el modelo aún no incorpora ciertas no linealidades o retardos típicos de las baterías reales.

4.11.2 Comparación a 2 A Ciclo 40

En esta sección se analiza la precisión del modelo desarrollado a una intensidad de 2 A, correspondiente al ciclo número 40, comparando los resultados simulados con las curvas reales obtenidas experimentalmente. Este análisis permite observar cómo se comporta el modelo en situaciones

de uso más moderadas, donde los efectos resistivos y de Peukert son menos pronunciados, pero, a su vez, expone la validez del modelo frente al envejecimiento.

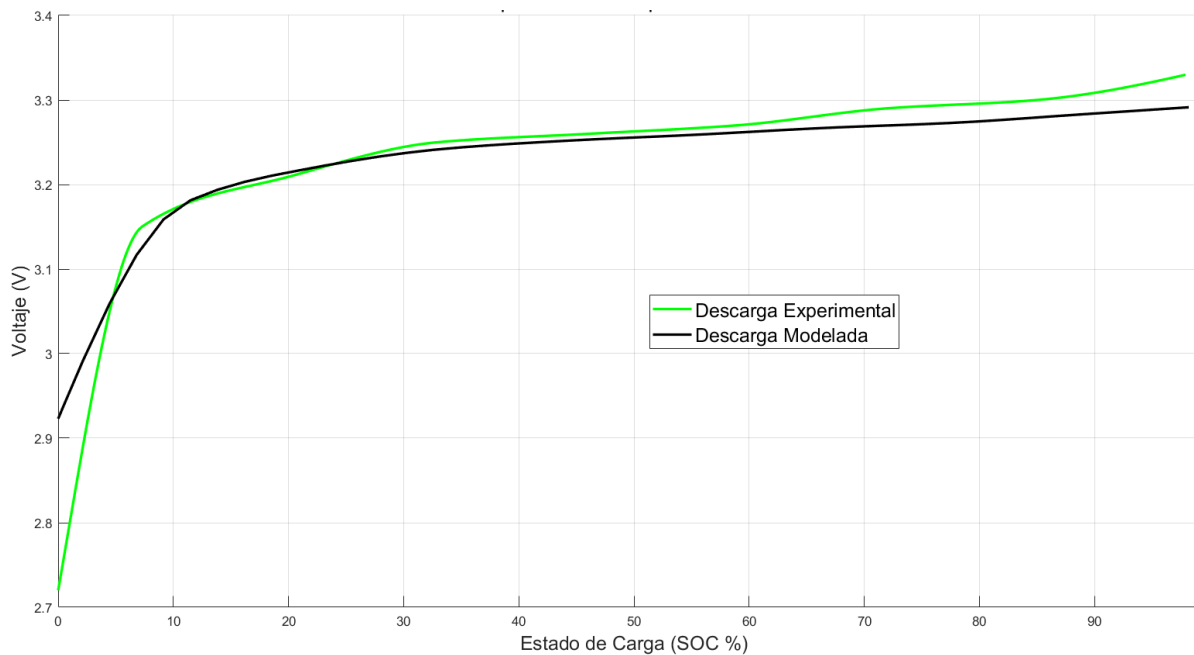


Figura 4-13 Comparación Curva Descarga Experimental-Modelada a 2 A Ciclo 40 [fuente propia]

La gráfica anterior compara la curva de descarga experimental (línea verde) frente a la modelada (línea negra). Se observan los siguientes aspectos clave:

Desde el 100 % hasta aproximadamente el 20 % de SOC, ambas curvas son prácticamente indistinguibles, con una diferencia media menor de 0,02 V. Esto indica que el modelo simula con gran precisión el comportamiento del sistema bajo condiciones de descarga suave y prolongada.

En la zona baja del SOC (0–20 %), la curva experimental muestra un descenso de tensión más retardado y abrupto, con una mucho mayor pendiente. Esta diferencia puede deberse a fenómenos como el aumento de resistencia interna en esa zona o una mayor sensibilidad del voltaje al final de descarga, no totalmente capturada por la curva OCV.

En resumen, el modelo responde de forma ajustada durante casi todo el proceso de descarga, siendo las únicas diferencias apreciables en la zona crítica del final de descarga. La precisión en el resto del perfil confirma que la implementación de Peukert, SOC dinámico y resistencia variable está correctamente ajustada para descargas prolongadas.

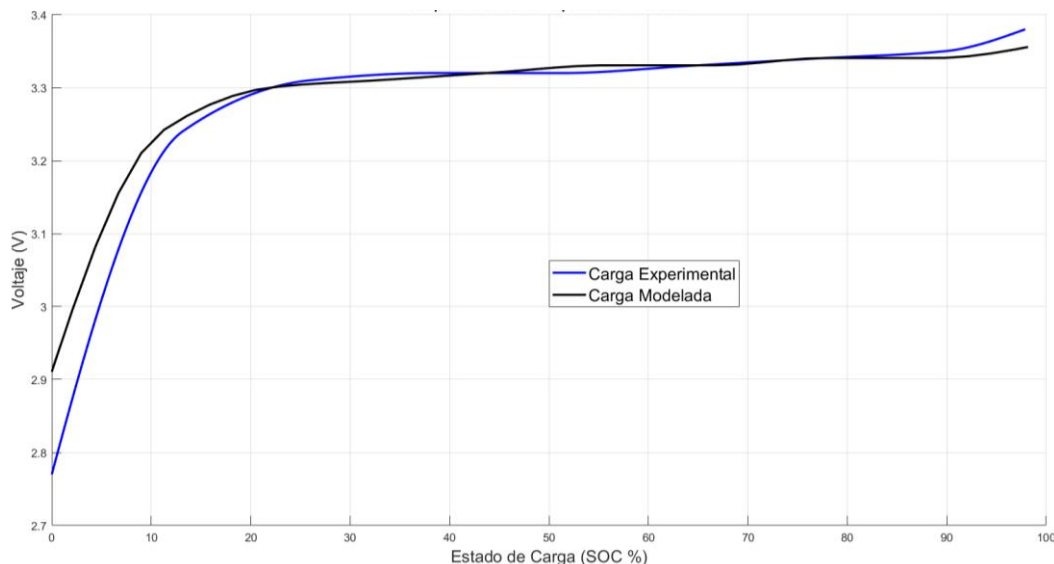


Figura 4-14 Comparación Curva Carga Experimental-Modelada a 2 A Ciclo 40 [fuente propia]

En la carga, los resultados también muestran incluso un mayor alto grado de coincidencia entre la curva modelada (negra) y la experimental (azul).

En la fase inicial (SOC < 15 %), la tensión modelada es algo superior a la experimental. Esta diferencia puede explicarse por efectos de polarización inicial o relajación tras la descarga previa, que no están incluidos en el modelo actual. Es el fenómeno contrario al del otro ciclo, lo que implica que a medida que la pila envejece el modelo tiende a sobrestimar su respuesta de tensión inicial.

Entre el 20 % y el 80 % del SOC, ambas curvas presentan una coincidencia excelente. El modelo reproduce con gran precisión el perfil de carga, lo cual confirma la validez de la interpolación OCV–SOC utilizada y el ajuste correcto de los bloques de resistencia interna y CRCS.

A partir del 85 % de SOC, la curva experimental muestra un ligero aumento más pronunciado de la tensión, probablemente debido a procesos químicos de saturación en la celda real. La curva modelada mantiene una pendiente más suave, subestimando las respuestas de tensión de la celda a al final de la carga.

El modelo reproduce con alta fidelidad el comportamiento de carga en condiciones de baja intensidad, con un error muy bajo durante la mayor parte del ciclo. Las diferencias localizadas en los extremos son esperables y justificables por fenómenos no lineales reales.

4.11.3 Análisis cuantitativo del error (RMSE)

Además del análisis gráfico desarrollado en los apartados anteriores, se ha realizado una evaluación cuantitativa de la precisión del modelo mediante el cálculo de la Raíz del Error Cuadrático Medio (*Root Mean Square Error*, RMSE). Este parámetro estadístico permite cuantificar la diferencia promedio entre los valores de tensión obtenidos experimentalmente y los generados por el modelo, constituyendo una herramienta objetiva para valorar la calidad del ajuste[45][47].

El cálculo del RMSE se ha llevado a cabo para distintos ciclos de vida de la batería (1, 10, 20, 30, 40 y 50) y para dos regímenes de corriente diferentes: 2 A y 5 A. Además, se ha distinguido entre procesos de carga y descarga, con el fin de observar posibles asimetrías en el comportamiento del modelo. La tabla siguiente resume los valores de RMSE obtenidos para cada caso:

	2 A	5 A	2 A	5 A	MEDIA
CICLO 1	0,0187	0,0220	0,0121	0,0237	0,0191
CICLO 10	0,0293	0,0121	0,0357	0,0205	0,0244
CICLO 20	0,0302	0,0121	0,0273	0,0176	0,0218
CICLO 30	0,0224	0,0237	0,0341	0,0217	0,0255
CICLO 40	0,0297	0,0148	0,0326	0,0198	0,0242
CICLO 50	0,0359	0,0148	0,0289	0,0248	0,0261
MEDIA	0,0277	0,0166	0,0284	0,0213	MEDIA TOTAL: 0,0235

Tabla 4-1 Análisis cuantitativo del error para ciclo e intensidad

En el ciclo 1, correspondiente a una celda prácticamente nueva, el modelo muestra un excelente ajuste, con un error medio de tan solo 0,0191 V, destacando especialmente la descarga a 5 A, donde el RMSE es mínimo (0,0121 V).

En el ciclo 10, se observa un ligero incremento del error, particularmente en la descarga a 5 A (0,0357 V), lo que podría deberse a una mayor sensibilidad del modelo a cambios tempranos en la resistencia interna o en la respuesta dinámica de la celda.

Durante el ciclo 20, el RMSE disminuye ligeramente, sugiriendo una estabilización del comportamiento de la celda. Las diferencias entre carga y descarga se mantienen, siendo el modelo más preciso en carga, especialmente a baja intensidad.

En el ciclo 30, el error medio vuelve a incrementarse levemente (0,0255 V), con un aumento en la carga a 2 A (0,0237 V) que podría atribuirse a pequeños desfases en la estimación de la curva OCV o a fenómenos de histéresis no completamente recogidos.

El ciclo 40 mantiene unos valores similares a los del ciclo anterior, con una notable precisión en la carga a 2 A (0,0148 V), lo que confirma la fiabilidad del modelo bajo regímenes de baja intensidad incluso tras cierto envejecimiento.

Finalmente, en el ciclo 50, el RMSE alcanza su valor máximo global (0,0261 V), con una ligera penalización en la descarga a 2 A (0,0359 V), posiblemente causada por fenómenos no lineales asociados a la degradación avanzada de la celda.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo presenta un comportamiento consistente y preciso a lo largo de toda la vida útil de la batería. El RMSE medio total es de 0,0235 V, lo que equivale a un error inferior al 1 % sobre el valor nominal de tensión de una celda LiFePO_4 , confirmando la validez del modelo para aplicaciones de simulación y predicción.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Introducción

En este apartado final se presentan las conclusiones más relevantes del trabajo realizado y se proponen líneas de trabajo futuro orientadas a mejorar tanto el modelo desarrollado como la metodología experimental. Estas conclusiones se basan en el análisis de los resultados obtenidos al modelar y validar el comportamiento de una celda LiFePO_4 bajo distintos ciclos de carga y descarga, mientras que las propuestas futuras abordan las limitaciones identificadas y posibles mejoras para incrementar la precisión y alcance del modelo.

5.2 Conclusiones

El trabajo desarrollado ha permitido implementar y validar un modelo de batería LiFePO_4 basado en un circuito eléctrico equivalente capaz de reproducir el comportamiento dinámico de una celda sometida a ciclos controlados de carga y descarga [44][47]. A lo largo del proceso se han integrado diversas etapas: desde la obtención de datos experimentales a través de ensayos en laboratorio hasta la implementación del modelo en el entorno Simulink, incluyendo el ajuste de parámetros como la resistencia interna, la curva OCV-SOC y el coeficiente de Peukert [35]. Esta integración ha facilitado una visión coherente del fenómeno de degradación en baterías de ion-litio bajo condiciones de uso reales.

El modelo desarrollado ha mostrado un comportamiento concordante en la estimación de la tensión en circuito abierto, obteniéndose errores inferiores al 1 % en la mayoría de los ciclos analizados. Esto evidencia que los parámetros utilizados han sido correctamente identificados y que el esquema equivalente empleado, incluyendo elementos dinámicos y dependencias con el SOC, es adecuado y fiable para representar las características principales del sistema. En particular, la respuesta transitoria del modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales, lo cual permite su uso para estimaciones dinámicas de tensión, evaluación de la salud de la celda, y potencialmente, predicción de vida útil restante [2]. En general, los errores son menores durante la carga que durante la descarga, especialmente a baja intensidad, lo cual es coherente con la menor exigencia dinámica en esos regímenes. Las mayores discrepancias se localizan en los extremos del SOC y en los ciclos finales, donde fenómenos como la saturación, la relajación o el incremento de resistencia interna adquieren un mayor protagonismo [25][34].

A nivel experimental, los ensayos realizados han permitido extraer con éxito la curva OCV-SOC de las celdas ensayadas, así como analizar cómo varía esta curva bajo distintas condiciones de corriente. La inclusión de dos intensidades de trabajo diferenciadas (alta y baja) ha sido especialmente relevante para

observar el efecto de la tasa de descarga sobre la capacidad disponible, permitiendo incorporar una dependencia con el coeficiente de Peukert [35]. Asimismo, se ha evaluado el impacto del envejecimiento de la celda mediante la comparación de curvas en distintos ciclos, lo cual ha validado parcialmente la capacidad del modelo para representar también los primeros indicios de degradación.

No obstante, tanto el modelo como el método experimental han presentado ciertas limitaciones en los extremos del rango de estado de carga (SOC), es decir, en los entornos próximos al 0 % y al 100 %. En estas zonas, la curva OCV-SOC tiende a tener una pendiente superior [45], la resistencia interna presenta comportamientos no lineales más marcados, y las reacciones internas de la celda, como la saturación del ánodo o la aparición de efectos secundarios, introducen desviaciones respecto al comportamiento ideal. En los rangos máximos y mínimos del SOC, el modelo tiende a infraestimar o sobreestimar la tensión, especialmente cuando se observan cambios rápidos. Estas discrepancias, aunque de magnitud reducida en el conjunto global del modelo, limitan su aplicabilidad en sistemas donde se trabaja de forma habitual en las regiones de carga completa o descarga profunda.

Por su parte, los ensayos experimentales también presentan limitaciones en términos de precisión en dichos extremos debido a fenómenos como la histéresis [1], el insuficiente tiempo de estabilización del voltaje en circuito abierto. Este aspecto no solo dificulta la obtención de una curva OCV-SOC precisa en toda su longitud, sino que también introduce incertidumbre en los datos utilizados para validar el modelo.

5.3 Líneas futuras

A partir de los puntos anteriores, se proponen dos direcciones principales para trabajos futuros que busquen mejorar y ampliar este estudio.

En primer lugar, resulta conveniente perfeccionar la metodología de ensayos experimentales en las regiones extremas del SOC para obtener datos más precisos en esos tramos. Por ejemplo, se podrían implementar periodos de relajación más prolongados una vez alcanzada la carga completa o la descarga total de la celda, permitiendo que la tensión se estabilice plenamente antes de registrar el valor de circuito abierto. Asimismo, sería útil diseñar protocolos diferenciados para los extremos de carga, tales como ciclos específicos de baja corriente o pasos escalonados, de forma que se caracterice con mayor fidelidad la respuesta de la batería cerca del 0% y del 100% de SOC. Estas mejoras experimentales reducirían la incertidumbre de las mediciones en las zonas límite y proporcionarían un conjunto de datos más fiable para ajustar y validar el modelo en condiciones críticas.

En segundo lugar, se plantea el refinamiento del modelo de circuito equivalente con el objetivo de mejorar su respuesta ante cambios rápidos y su comportamiento en los extremos del SOC. Una posible línea de mejora consiste en incorporar elementos dinámicos adicionales en el modelo, por ejemplo, agregando ramas RC suplementarias que capturen fenómenos de relajación lenta o efectos de polarización que el modelo actual simplifica. De igual modo, sería recomendable introducir en la modelización ciertas no linealidades observadas en la celda real: entre ellas, la histéresis entre carga y descarga o la variación no lineal de parámetros internos cuando la batería se aproxima a plena carga o descarga profunda. Para ello, podrían explorarse estrategias avanzadas de identificación paramétrica no lineal, de manera que los parámetros del modelo (como la resistencia interna, la capacitancia de los circuitos equivalentes o la propia curva OCV-SOC) se ajusten en función del SOC y del estado de salud de la celda. Con estas mejoras, el modelo podría reproducir con mayor fidelidad los comportamientos en las zonas actualmente conflictivas, reduciendo el error en transitorios exigentes y manteniendo la precisión incluso en condiciones operativas extremas.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Paizulamu, D., Cheng, L., Zhuang, Y., Xu, H., Qi, N., & Ci, S. (2024). LiFePO₄ Battery SOC Estimation under OCV-SOC Curve Error Based on Adaptive Multi-Model Kalman Filter. [En línea]. Disponible: <https://arxiv.org/pdf/2410.23646> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [2] Li, R., Kirkaldy, N. D., Oehler, F., Marinescu, M., Offer, G. J., & O'Kane, S. E. (2023). Lithium-ion battery degradation: using degradation mode analysis to validate lifetime prediction modelling. [En línea]. Disponible: <https://arxiv.org/pdf/2311.05482> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [3] Pilvelait, B., Rentel, C., Plett, G. L., Marcel, M., & Carmen, D. (2011, August). An advanced battery management system for lithium ion batteries. In National Defense Industrial Association (NDIA) Ground Vehicle Systems Engineering and Technology Symposium. [En línea]. Disponible: <http://gvsets.ndia-mich.org/documents/PM/2011/An%20Advanced%20Battery%20Management%20System%20for%20Lithium%20Ion%20Batteries.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [4] Santa, J. F. V. (2015). Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ión litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel (Doctoral dissertation, Instituto de Cerámica y Vidrio. Departamento de Vidrios). [En línea]. Disponible: <https://core.ac.uk/download/pdf/74354103.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [5] Rodriguez Correa, C., & Kruse, A. (2018). Biobased functional carbon materials: Production, characterization, and applications—A review. *Materials*, 11(9), 1568. [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/9/1568> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [6] Passerini, S., Barelli, L., Baumann, M., Peters, J., & Weil, M. (2024). Emerging Battery Technologies to Boost the Clean Energy Transition: Cost, Sustainability, and Performance Analysis (p. 337). Springer Nature. [En línea]. Disponible: <https://library.oapen.org/viewer/web/viewer.html?file=/bitstream/handle/20.500.12657/87625/978-3-031-48359-2.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [7] «Ventajas y desventajas de las baterías de Plomo Ácido (ION/LiPo/LiFEPO4/NMC)», VT Batteries. [En línea]. Disponible: <https://vtpower.es/blog/2021/05/15/ventajas-y-desventajas-de-las-baterias-de-plomo-acido-y-litio/> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [8] Gil-Agustí, M., Zubizarreta, L., Fuster, V., & Quijano, A. (2014). Baterías: Estado actual y futuras tendencias (1ª parte). *Dyna*, 89(6), 584-589. [En línea]. Disponible: <https://www.revista-dyna.com/index.php/DYNA/article/view/1481/1399> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].

- [9] Emilio Morón, «Baterías de Ni-Cd ¿Cómo funcionan?», PeakD. [En línea]. Disponible: <https://peakd.com/@emiliomoron/bater-as-de-ni-cd-c-mo-funcionan--1600691248> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [10] Juantorena Polo, A., Álvarez Gordejuela, J., & GASTEIZKO INGENIARITZAKO, U. E. (2023). Estudio de la degradación de las baterías de ion-litio (LIB). [En línea]. Disponible: https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/63284/TFG_Juantorena.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [11] Rodríguez Cea, Á. I. (2017). Modelo para la batería de ion de litio de un vehículo eléctrico. [En línea]. Disponible: <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/24673/TFM-I-648.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [12] Barbón Núñez, A. (2018). Análisis de ventajas e inconvenientes de las baterías de flujo redox frente a las baterías de iones de litio en aplicaciones de generación, distribución y comercialización de energía eléctrica (Master's thesis). [En línea]. Disponible: <https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/48646/TFMAAnaBarbonRUO.pdf?sequence=3&isAllowed=y> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [13] Jiménez, R. T. (2012). Preparación y Estudio de Fosfato de Hierro y Litio con Diferentes Morfologías y su Aplicación en Baterías de Ion-litio. Universidad de Córdoba. [En línea]. Disponible: <https://core.ac.uk/download/pdf/60879393.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [14] Rodríguez Carrillo, A. M., Ortiz, M. G., & Thomas, J. E. (2020). Baterías de ion litio: presente y futuro. [En línea]. Disponible: https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/141388/CONICET_Digital_Nro.3c926315-5e36-4335-b302-ec5ac82b861f_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [15] Gómez Díaz, J. F. (2020). Diseño de un sistema de gestión térmica para el sistema de alimentación por baterías de litio en un kart eléctrico. [En línea]. Disponible: <https://repository.uamerica.edu.co/server/api/core/bitstreams/ed3d2b05-a38c-435e-9a35-6bb41c960558/content> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [16] «Descubre cómo genera electricidad una celda electroquímica de ion-litio», Arnion. [En línea]. Disponible: <https://www.arnion.es/sabias-como-funciona-una-celda-de-una-bateria-de-ion-litio/> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [17] Zolis, A. K. (2017). Modelado electrotérmico de baterías de litio para determinar su envejecimiento mediante la entropía irreversible (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya). [En línea]. Disponible: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/112399/MODELIZACI%C3%93N%20DE%20BATER%C3%8dAS%20DE%20LITIO%20PARA%20DETERMINAR%20SU%20ENVEJECIMIENTO.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [18] Fernández Pulido, Y. (2020). Caracterización y modelado de celdas de ion litio para aplicaciones en vehículos eléctricos (Doctoral dissertation). [En línea]. Disponible: https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/58267/TD_YoanaFernandezPulido.pdf?sequence=1 [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [19] Fernández, C. M. (2015). Análisis y modelado del comportamiento de baterías para vehículos eléctricos. Universidad Carlos III de Madrid. [En línea]. Disponible: <https://core.ac.uk/download/pdf/44311059.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].

- [20] Benavides Flores, M. I. (2018). Determinación de indicadores de estado de salud de baterías de ion-litio, mediante el uso de espectroscopía de impedancia electroquímica y caracterización del término de la vida útil basado en la generación de calor dada por la impedancia interna. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/153342/Determinaci%3bnde-indicadores-de-estado-de-salud-de-bater%3badas-de-ion-litio-mediante-el-uso-de-espectroscop%3bada-de.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [21] Huet Sanchis, J. (2022). Desarrollo de una carga electrónica regulable para el análisis y clasificación de baterías de ion litio (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València). [En línea]. Disponible: <https://riunet.upv.es/bitstreams/e8ee3495-8d3d-4b3f-8472-d048dfd485da/download> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [22] Aca López, V. (2020). Nanoparedes de silicio como ánodo de baterías de ion litio. [En línea]. Disponible: <https://repositorioinstitucional.buap.mx/server/api/core/bitstreams/e695f07e-b46a-45e1-9620-a4c9148fe04a/content> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [23] Roldán de Luis, A. (2020). Caracterización de la degradación del electrodo de grafito en celdas comerciales Li-ion (Bachelor's thesis). [En línea]. Disponible: https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/61117/TFG_AliciaRoldandeLuis.pdf?sequence=4 [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [24] Vilela, E. R. (2022). Desarrollo de materiales avanzados con morfología controlada para electrodos de baterías de ion de litio (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Cuyo). [En línea]. Disponible: <https://core.ac.uk/download/pdf/559240934.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [25] Díaz Granero, R. (2021). Modelización de baterías de litio per simular el efecto del su envejecimiento (Bachelor's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya). [En línea]. Disponible: https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/361462/D%3badaz_Granero_Rub%3ba9n_Mem%3b3ria_TFG.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [26] Jiménez Jiménez, D. L. (2018). Gestión óptima de la energía de una nano-red para minimizar la degradación de un pack modular de baterías de ion-litio. [En línea]. Disponible: <https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/169961/Gesti%3b3n-optima-de-la-energ%3bada-de-una-nano-red-para-minimizar-la-degradaci%3b3n.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [27] Ramirez, A. R. U., Ayala, J. A. A., Hernández, K. G., Ibarra, M. G. C., Montes, G. S., Sotelo, E. M., ... & Rendon, A. L. (2024). Estudio del enfriamiento de baterías de automóviles eléctricos mediante la dinámica de fluidos computacional (CFD). JÓVENES EN LA CIENCIA, 28, 1-12. [En línea]. Disponible: <https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/4302/3781> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [28] Quintero, V. (2021). Baterías de Ion Litio: características y aplicaciones. I+ D Tecnológico, 17(1), 14-22. [En línea]. Disponible: <https://revistas.utp.ac.pa/index.php/id-tecnologico/article/view/2907/3616> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [29] Conde Velasco, A. (2020). Estudio, análisis y desarrollo de un modelo genérico de envejecimiento para baterías de ion-litio. aplicación a LFP y NMC (Doctoral dissertation, Industriales). [En línea]. Disponible: https://oa.upm.es/69711/1/TFM_AITOR_CONDE_VELASCO.pdf [Último acceso: 26 de marzo de 2025].

- [30] «Conoce los 4 tipos de baterías solares», Direnergy. [En línea]. Disponible: <https://www.direnergy.net/index.php/blog/4-tipos-baterias-solares/> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [31] Wang, S., Jin, S., Deng, D., & Fernandez, C. (2021). A critical review of online battery remaining useful lifetime prediction methods. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 7, 719718. [En línea]. Disponible: <https://www.readcube.com/articles/10.3389/fmech.2021.719718> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [32] Gewald, T., Candussio, A., Wildfeuer, L., Lehmkuhl, D., Hahn, A., & Lienkamp, M. (2020). Accelerated aging characterization of lithium-ion cells: Using sensitivity analysis to identify the stress factors relevant to cyclic aging. *Batteries*, 6(1), 6. [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/2313-0105/6/1/6> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [33] Diao, W., Xing, Y., Saxena, S., & Pecht, M. (2018). Evaluation of present accelerated temperature testing and modeling of batteries. *Applied Sciences*, 8(10), 1786. [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/10/1786> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [34] Barcellona, S., Codecasa, L., Colnago, S., & Piegari, L. (2023). Calendar aging effect on the open circuit voltage of lithium-ion battery. *Energies*, 16(13), 4869. [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/13/4869> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [35] D. Linden y T. B. Reddy, Eds., *Handbook of batteries*, 3. ed. en McGraw-Hill handbooks. New York, NY: McGraw-Hill, 2002. [En línea]. Disponible: <http://www.inexess.com/files/ecar/Akkus/Handbook%20Of%20Batteries%203rd%20Edition.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [36] Peng, J., Zhao, X., Ma, J., Meng, D., Jia, S., Zhang, K., ... & Ding, W. (2024). State of Health Estimation of Li-Ion Battery via Incremental Capacity Analysis and Internal Resistance Identification Based on Kolmogorov–Arnold Networks. *Batteries*, 10(9). [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/2313-0105/10/9/315> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [37] «A123 Systems. (2013). ANR26650M1B: Data sheet. » [En línea]. Disponible: <https://www.tme.eu/Document/c6ab91adbbba327c7e145566100b275e/anr26650m1b.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [38] «Panasonic. (2017). NCR18650GA: Lithium ion battery cell specification. » [En línea]. Disponible: <https://cdn.hdibattery.com/archivos/media/ncr18650ga-panasonic-ficha.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [39] «Fullwat. (s. f.). LFP26650-38I: Lithium iron phosphate rechargeable cell. » [En línea]. Disponible: <https://cdn.hdibattery.com/archivos/media/lfp26650-38i-59724-lfp26650-38i-datasheet-en-desbloqueado-es.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [40] «ZKE Tech. (s. f.). Electronic load EBC-A20: User manual. » [En línea]. Disponible: https://off-grid-garage.com/wp-content/uploads/2021/04/zketech-ebc_a20_manual.pdf [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [41] «ZKE Tech. (s. f.). Imagen del probador de baterías EBC-A20 [Imagen]. Amazon.» [En línea]. Disponible: <https://www.amazon.es/Probador-capacidad-bater%C3%ADa-EBC-A20-Multifunci%C3%B3n/dp/B0B8S89BVY> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [42] «SkyRC. (2023). T1000: Instruction manual (Version 1.0).» [En línea]. Disponible: https://rc24.mycashflow.fi/files/manuals/SkyRC/T1000_Instruction_Manual_EN_V1.0.pdf [Último acceso: 26 de marzo de 2025].

- [43] «Elegoo. (s. f.). ELEGOO MEGA 2560 R3: Manual de usuario.» [En línea]. Disponible: <https://m.media-amazon.com/images/I/91RAy+evkrL.pdf> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [44] Bethencourt Ballesteros, J. (2024). Modelado y simulación de un sistema de baterías con tecnología LiFePO₄. [En línea]. Disponible: <http://calderon.cud.uvigo.es:8080/api/core/bitstreams/d4b83572-db92-4448-ac7d-4f34f5786e24/content> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [45] Zhang, C., Jiang, J., Zhang, L., Liu, S., Wang, L., & Loh, P. C. (2016). A generalized SOC-OCV model for lithium-ion batteries and the SOC estimation for LNMCO battery. *Energies*, 9(11), 900. [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/1996-1073/9/11/900> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [46] Wang, M., Wang, G., Xiao, Z., Sun, Y., & Zheng, Y. (2023). State of charge estimation of LiFePO₄ in various temperature scenarios. *Batteries*, 9(1), 43. [En línea]. Disponible: <https://www.mdpi.com/2313-0105/9/1/43> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [47] Gutiérrez-Castillo, F., Montes-Villa, K. S., Villegas-Ceballos, J. P., & Escudero-Quintero, C. (2023). Parametrización de modelo de circuito equivalente de polarización dual de una celda de ion litio utilizando la técnica de optimización por enjambre de partículas modificada. *Ingeniería*, 28(1). [En línea]. Disponible: <https://revistas.udistrital.edu.co/index.php/reving/article/view/17304/18646> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [48] Vidal, V., & Andrés, G. (2016). *Control del consumo de energía para compuerta del microcanal* (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Eléctrica). [En línea]. Disponible: <https://repositorio.udec.cl/server/api/core/bitstreams/c3a10055-3fe8-4cd4-a72d-d1cd0d6e3870/content> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].
- [49] Fajardo, A. C., & Porras, R. G. (2015). Metodología para incrementar los ciclos de uso de un banco de baterías de Plomo-ácido con diferentes tipos de arreglos en paralelo. *Universidad Distrital Francisco José de Caldas*. [En línea]. Disponible: <https://repository.udistrital.edu.co/items/a8496e71-16fd-492e-a362-c596c06a82e6> [Último acceso: 26 de marzo de 2025].

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

El desarrollo de modelos que permitan estimar la vida útil de las baterías de ion-litio representa un avance significativo con múltiples implicaciones prácticas. Mejorar la gestión del ciclo de vida de estos dispositivos no solo permite anticipar fallos y optimizar su rendimiento, sino que también contribuye de forma directa a un uso más eficiente y responsable de los recursos.

Aplicar un enfoque predictivo en el control de baterías permite aumentar la fiabilidad de los sistemas energéticos en los que están integradas, reduciendo la probabilidad de averías imprevistas en aplicaciones críticas como las del ámbito naval o industrial. Esto se traduce en una mayor seguridad operativa, así como en una mejor planificación del mantenimiento, con el consiguiente ahorro de costes derivados de reparaciones o sustituciones prematuras.

Además, al maximizar la vida útil de las baterías, se minimiza también la cantidad de residuos generados, alargando los intervalos entre reemplazos y disminuyendo la demanda de nuevas celdas. Esta reducción tiene un impacto directo sobre la explotación de materias primas como el litio o el cobalto, cuya extracción suele implicar un alto coste ambiental y social. Por tanto, este tipo de estudios contribuye a una gestión más sostenible de los recursos y apoya el desarrollo de estrategias de economía circular.

El conocimiento generado también favorece la evolución de tecnologías más eficientes y respetuosas con el medio ambiente, impulsando la transición energética hacia sistemas eléctricos más limpios y duraderos. Además, fomenta la formación de profesionales con una visión más integrada y responsable del diseño de sistemas de almacenamiento energético, alineada con los objetivos de sostenibilidad y eficiencia que demanda la ingeniería actual.

En conjunto, este trabajo refuerza la importancia de la innovación tecnológica orientada no solo al rendimiento, sino también al impacto positivo en el entorno y en la sociedad.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

Uno de los principales aportes éticos del trabajo radica en la optimización del uso de baterías ya existentes. Al permitir predecir con mayor precisión el momento en que una batería dejará de ser funcional, se facilita su utilización hasta el final de su vida útil real, evitando reemplazos prematuros. Esto reduce la generación de residuos electrónicos y la demanda de nuevas baterías, lo que a su vez disminuye la presión sobre la extracción de materias primas como el litio o el cobalto, cuyos procesos de obtención suelen estar asociados a problemas sociales y medioambientales en países en vías de desarrollo.

Además, el modelo propuesto permite mejorar la fiabilidad de sistemas energéticos críticos, especialmente en entornos como el naval, donde un fallo energético puede tener consecuencias graves. Desde una perspectiva ética, dotar a estos sistemas de herramientas predictivas contribuye a incrementar la seguridad de las personas y la operatividad de los equipos, lo cual es especialmente relevante en misiones donde la energía es un recurso vital.

Por otro lado, este trabajo refleja un compromiso con la buena práctica profesional: desde el diseño experimental riguroso hasta la validación cuidadosa de los resultados, se ha buscado mantener un alto nivel de calidad y transparencia en todo el proceso. La trazabilidad de los datos, la objetividad en el análisis y la voluntad de mejora continua son principios que, además de técnicos, tienen un fuerte componente ético en el contexto de la ingeniería.

Finalmente, cabe destacar que esta investigación aporta un conocimiento aplicable a múltiples sectores, fomentando el desarrollo de tecnologías más sostenibles y eficientes. Así, se enmarca dentro de una visión de la ingeniería como herramienta para generar soluciones reales a problemas actuales, contribuyendo de manera directa al bienestar social y al respeto por el entorno.