



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA ELÉCTRICA – CONTROL

REDUCCIÓN Y VALIDACIÓN DE MODELOS ELECTROQUÍMICOS
DE CELDAS DE IONES DE LITIO Y SUPERCAPACITORES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALDO CHRISTIAN ROMERO BECERRIL

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS AGUSTÍN ÁLVAREZ-ICAZA LONGORIA, II-UNAM
COMITÉ TUTOR
DR. GERARDO RENÉ ESPINOSA PÉREZ, FI-UNAM
DR. JAIME ALBERTO MORENO PÉREZ, II-UNAM

MÉXICO, D. F., FEBRERO DE 2015

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez, II-UNAM
Secretario: Dr. Yu Tang Xu, FI-UNAM
Vocal: Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza Longoria, II-UNAM
1er. Suplente: Dr. Jesús Álvarez Calderón, UAM-I
2o. Suplente: Dr. Gerardo René Espinosa Pérez, FI-UNAM

La tesis se realizó en el Instituto de Ingeniería, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Luis Agustín Álvarez-Icaza Longoria

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades prestadas para realizar esta tesis y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca doctoral asignada.

Resumen

Usando modelos de primeros principios, en esta tesis se plantea el problema de estimación conjunta del estado y los parámetros de celdas de iones de litio (celdas Li-Ion) y de capacitores de doble capa eléctrica (capacitores DCE) en el contexto de la teoría clásica de observadores adaptables para sistemas no lineales en ecuaciones diferenciales ordinarias con parametrizaciones lineales. Primero se revisa la deducción de los modelos de partícula única de celdas Li-Ion y de electrodo único de capacitores DCE a partir de un modelo electroquímico general en ecuaciones diferenciales parciales. Se exploran dos criterios para seleccionar el orden de familias de modelos reducidos a partir las propiedades de señales de entrada típicas y se evalúa la precisión en los dominios del tiempo y de la frecuencia de tres métodos de reducción por discretización espacial. Después se reformulan los modelos simplificados en versiones de orden reducido y se validan contra datos experimentales tomando valores paramétricos de la literatura para dos casos de estudio. Además se propone un método basado en transformaciones de similitud para calcular el estado de carga de los dispositivos en estudio, y se desarrollan los análisis de controlabilidad y observabilidad de ambos a partir de modelos reducidos para determinar las condiciones bajo las cuales se conservan dichas propiedades estructurales. Finalmente, los modelos reducidos originales se llevan a una forma de observador adaptable tomando la dinámica de la señal de salida filtrada y explotando el concepto de estado aumentado. El trabajo cierra con varias direcciones hacia las cuales puede extenderse la investigación.

Abstract

Using first principles models, the state-parameters joint estimation problem for lithium-ion cells (Li-Ion cells) and electric double-layer capacitors (EDL capacitors) is outlined in the framework of classical adaptive observers for nonlinear systems in ordinary differential equations with linear parameterizations. First, the single-particle and single-electrode models for Li-Ion cells and EDL capacitors, respectively, are deduced from a general electrochemical model in partial differential equations. Two order selection criteria are explored, both based on properties of typical input signals, and precision of three spatial discretization reduction methods is evaluated in time and frequency domains. Then, the simplified models are reformulated in reduced order versions and validated against experimental data taking into account parametric values from the literature for two case studies. In addition, a method based on similarity transformations is proposed to evaluate the state of charge of the studied devices as well as controllability and observability analyses for both are developed in order to determine conditions under which such structural properties are preserved. Finally, the original reduced models are brought to an adaptive observer form by taking the dynamics of filtered output signal and making use of the augmented state concept. The work ends with some directions towards research could be extended.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Descripción de celdas Li-Ion y capacitores DCE	2
1.2. Modelos de celdas Li-Ion y capacitores DCE	4
1.3. Simplificaciones de los modelos electroquímicos	6
1.4. Métodos de reducción de orden	8
1.5. Estimación de celdas Li-Ion y capacitores DCE	9
1.6. Estimación conjunta del estado y los parámetros	11
1.7. Planteamiento del problema de investigación	14
2. Modelos electroquímicos simplificados	17
2.1. Modelo de una celda de electrodos porosos	17
2.2. Simplificación inicial	21
2.3. Modelo de partícula única de celdas Li-Ion	22
2.3.1. Deducción general del modelo de partícula única	23
2.3.2. Potenciales de equilibrio de los electrodos	26
2.4. Modelo de electrodo único de capacitores DCE	32
3. Reducción de orden	35
3.1. Problemas de difusión	35
3.2. Criterios de selección de orden	36
3.2.1. Funciones de transferencia en las fronteras	36
3.2.2. Selección de orden por ancho de banda	37
3.2.3. Selección de orden por análisis de residuos	39
3.3. Aproximaciones por discretización espacial	41
3.3.1. Método del elemento finito	42
3.3.2. Método de diferencias finitas	44
3.3.3. Método de cuadratura diferencial	46
3.3.4. Mallas de discretización	48
3.4. Aproximaciones polinomiales	49
3.4.1. Polinomio de segundo grado	49
3.4.2. Polinomio de cuarto grado	49
3.5. Evaluación de las aproximaciones	50
3.5.1. Pruebas en el dominio del tiempo	50
3.5.2. Respuesta en frecuencia de las aproximaciones	54

4. Modelos de orden reducido	57
4.1. Modelo de partícula única reducido de celdas Li-Ion	58
4.1.1. Modelo de partícula única reducido completo	58
4.1.2. Modelo de partícula única reducido con un electrodo	59
4.2. Modelo de electrodo único reducido de capacitores DCE	61
4.3. Estado de carga	62
4.3.1. Estado de carga de celdas Li-Ion	63
4.3.2. Estado de carga de capacitores DCE	65
4.4. Respuesta de los modelos de orden reducido	67
5. Análisis de controlabilidad y observabilidad	75
5.1. Análisis del MPUR de celdas Li-Ion	76
5.1.1. Linealización del MPUR	76
5.1.2. Análisis de controlabilidad	79
5.1.3. Análisis de observabilidad	82
5.2. Análisis del MEUR de capacitores DCE	86
5.2.1. Análisis de controlabilidad	86
5.2.2. Análisis de observabilidad	87
6. Planteamiento del problema de estimación conjunta	88
6.1. Observador PI adaptable robusto	88
6.2. MPUR de celdas Li-Ion con estado aumentado	90
6.2.1. MPUR completo	91
6.2.2. MPUR de un electrodo	94
6.3. MEUR de capacitores DCE con estado aumentado	98
7. Conclusiones y trabajo futuro	102
A. Procesos electroquímicos	107
B. Funciones de potencial de equilibrio	117
C. Energía libre de Gibbs en exceso	120
D. Tablas de parámetros	125
E. Matrices de discretización	129
F. Banco de pruebas	139
Bibliografía	144

Capítulo 1

Introducción

Como afirma Ivan Illich (1974) en su ensayo *Energía y equidad*, «Creer en la posibilidad de altos niveles de energía “limpia” como solución a todos los males, representa un error de juicio político. Es imaginar que la equidad en la participación del poder y el consumo de energía pueden crecer juntos. Víctimas de esta ilusión, los hombres industrializados no ponen el menor límite al crecimiento en el consumo de energía, y este crecimiento continúa con el único fin de proveer cada vez a más gente de más productos de una industria controlada cada vez por menos gente».

El aumento de la población y del consumo de energía, el encarecimiento del petróleo debido a la especulación y la corrección política de los gobiernos de países ricos ante la contaminación ambiental han fomentado la investigación sobre medios alternativos para obtener energía «limpia». Tal tendencia también ha despertado interés por medios de locomoción más eficientes como los vehículos eléctricos híbridos (VEHs). El principio de estos medios de transporte es combinar, en distintas proporciones, un motor de combustión interna convencional con un motor eléctrico a fin de minimizar el consumo de combustible del primero (Miller, 2006, 2010; Ehsani *et al.*, 2007; Hodgkinson y Fenton, 2001; Mi *et al.*, 2011). Desde hace varios años existen en el mercado modelos exitosos de VEHs, aunque todavía son demasiado costosos para el usuario promedio y su impacto es poco perceptible (Heywood, 2006; Hawkins *et al.*, 2012).

Los VEHs requieren dispositivos para almacenar la energía aplicada a la fracción eléctrica del tren motriz durante la aceleración del vehículo, la cual puede ser energía tomada de la red fija de electricidad y/o energía recuperada durante el frenado y descenso libre, según la configuración y el grado de hibridación. Por más de cien años, las baterías electroquímicas han sido la principal alternativa de almacenamiento de energía. Las baterías secundarias (reversibles o recargables) son capaces de acumular grandes cantidades de energía eficientemente, pero no pueden suministrar o recibir picos de potencia debido a su respuesta lenta. De esta tecnología, las familias dominantes son las baterías plomo-ácido, las basadas en níquel y las baterías de iones de litio (baterías Li-Ion) (Brodd *et al.*, 2004; Divya y Østegaard, 2009). Otros dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía introducidos con éxito en el campo automotriz son los capacitores de doble capa eléctrica (capacitores DCE). Al igual que otras variedades de supercapacitores como los pseudo-capacitores y los capacitores híbridos, los capacitores DCE tienen características complementarias a las de las baterías: soportan grandes picos de potencia pero pueden almacenar poca energía (Burke, 2007; Karden *et al.*, 2007; Hall y Bain, 2008).

Aunque los VEHs actuales están equipados con baterías basadas en níquel, las baterías Li-Ion son una tecnología prometedora para esta aplicación porque no contienen materiales contaminantes, son más compactas, tienen el potencial de circuito abierto más alto (alrededor de 3.7 V por celda), densidad de energía de 80 a 150 Wh kg⁻¹ y densidad de potencia entre 50 y 2000 W kg⁻¹;

no presentan el efecto memoria característico de las baterías basadas en níquel, tienen eficiencias de entre 90 y 98 %, su tasa de autodescarga es de 5 % por mes y pueden alcanzar más de 1500 ciclos carga/descarga durante su vida útil. Además, estas baterías son componentes clave en aplicaciones portátiles como computadoras, sistemas de comunicación y de entretenimiento, herramientas manuales y dispositivos médicos. Por otro lado, los capacitores DCE pueden tener capacitancias tan grandes como 5000 F y potenciales en terminales de hasta 2.7 V, poseen eficiencias de 85 a 98 % y pueden alcanzar más de 500 000 ciclos de carga/descarga al 100 % de su capacidad. Típicamente, los capacitores DCE tienen densidades de energía y de potencia de 5 Wh kg⁻¹ y 10 000 W kg⁻¹, respectivamente (Hadjispaschalis *et al.*, 2009).

1.1. Descripción de celdas Li-Ion y capacitores DCE

En general, las baterías Li-Ion son arreglos de celdas individuales, mientras los capacitores DCE se comercializan por unidad. Las celdas Li-Ion y los capacitores DCE tienen tres elementos principales: dos electrodos y un separador (ver la Figura 1.1). El separador es una matriz porosa hecha de un aislante electrónico y colocada entre los dos electrodos. Los electrodos también son medios porosos pero se fabrican de materiales conductores, típicamente compuestos carbónicos. Cada electrodo en su extremo opuesto al separador tiene un colector, el cual capta la corriente aplicada en las terminales. Los huecos a lo largo de toda la celda se rellenan con una solución electrolítica, tal que los iones disueltos en la solución puedan viajar de un extremo a otro.

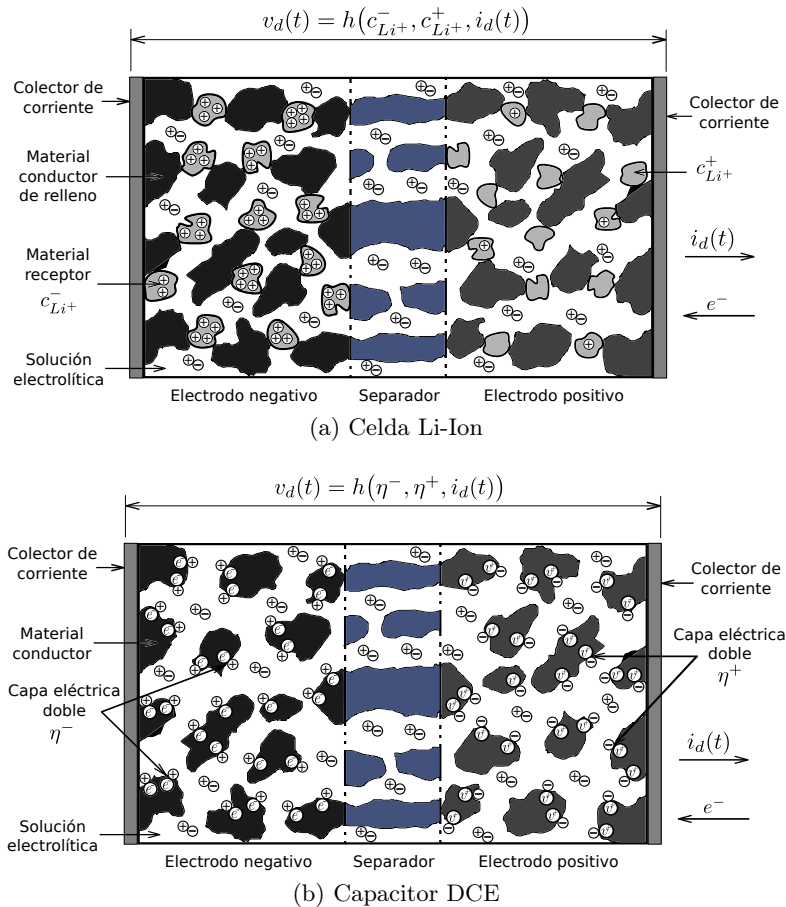
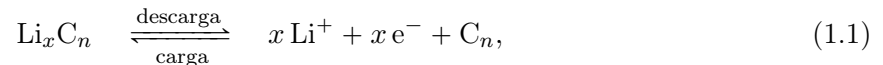


Figura 1.1: Celda Li-Ion y capacitor DCE inicialmente cargados

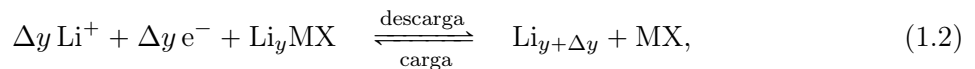
El propósito de los electrodos porosos es incrementar la superficie de contacto entre el sustrato sólido y la solución electrolítica, lo cual resulta en celdas más eficientes y menos voluminosas. El equilibrio electroquímico en la interfase sustrato-solución de cada electrodo depende de dos tipos de procesos: reacciones farádicas óxido-reducción y formación de capas eléctricas dobles. En las celdas Li-Ion, además del material conductor, los electrodos contienen partículas activas que reciben y liberan iones de litio sin involucrar la producción de especies nuevas. Este proceso óxido-reducción altamente reversible se conoce como electroinserción (o simplemente inserción).

En una celda inicialmente cargada (Figura 1.1a), la mayor concentración de iones de litio se encuentra en las partículas activas del electrodo negativo (ánodo). Cuando se aplica una corriente de descarga (corriente positiva), los iones de litio en el ánodo pasan a la solución. Para mantener la neutralidad eléctrica, los iones disueltos cerca del electrodo positivo (cátodo) se insertan en las partículas receptoras más próximas. Al mismo tiempo se liberan electrones en el ánodo, los cuales son conducidos hacia el cátodo a través de un circuito externo. Este flujo de electrones constituye la corriente eléctrica útil de la celda. El potencial eléctrico de cada electrodo varía inversamente con respecto a la concentración de iones de litio ($c_{Li^+}^-$ o $c_{Li^+}^+$) en sus partículas receptoras. El potencial de salida $v_d(t)$ es la diferencia entre los potenciales del cátodo (dominante) y del ánodo en los extremos de la celda, por lo cual $v_d(t)$ disminuye a medida que los iones pasan del ánodo al cátodo. Un proceso inverso ocurre al aplicar una corriente de recarga (corriente negativa).

Los materiales de las partículas activas se eligen de manera que la diferencia de potencial entre los electrodos sea máxima y la combinación electrodo-solución sea estable. En el ánodo, los materiales activos son los propios compuestos carbónicos que los constituyen. La reacción es



donde Li^+ es un ion de litio, $n \geq 6$ caracteriza el tipo de compuesto carbónico (grafito, grafeno, nanotubos, etc.) y $x \leq 1$ es el coeficiente estequiométrico del litio en la reacción. En el caso del cátodo, los materiales más usados son óxidos metálicos y la reacción es en general



donde $y \leq 1$, el incremento Δy es el rango de reversibilidad del contenido de litio durante el proceso carga/descarga, $M = Mn, Co, Ni, Al$, etc. es un metal o la combinación de varios y $X = O_2, O_4$, etc. implica un óxido. Recientemente se ha usado $LiPF_6$ con éxito debido a la rapidez de la reacción de inserción en este material (Zhang, 2011b). Finalmente, los electrolitos empleados son sales de la forma $Li^+ Y^-$, donde $Y^- = PF_6^-, ClO_4^-, BF_4^-, N(SO_2CF_3)_2^-$, etc. Una revisión extensa sobre materiales usados en celdas Li-Ion es el trabajo de Winter *et al.* (1998).

A diferencia de otros sistemas electroquímicos como las celdas Li-Ion, los pseudocapacitores o los capacitores híbridos, idealmente no hay reacciones óxido-reducción en los capacitores DCE; el almacenamiento de energía se debe fundamentalmente a cargas electrostáticas, como en los capacitores de placas paralelas. En un capacitor DCE inicialmente cargado (Figura 1.1b), las cargas negativas en exceso en el ánodo se equilibran en las paredes del electrodo con los iones positivos (cationes) disueltos en la solución; lo mismo ocurre en el cátodo entre las cargas positivas en exceso en el electrodo y los iones negativos (aniones). En la interfase de cada electrodo se forman dos capas eléctricas separadas por la distancia intermolecular entre los dos medios, la cual hace las veces del dieléctrico en un capacitor ordinario. La separación tan pequeña y el gran área de contacto en los electrodos porosos explican las capacitancias tan altas de estos dispositivos.

Al aplicar una corriente de descarga (positiva), los iones en las capas eléctricas interiores regresan a la solución por partes iguales en ambos electrodos. Asimismo, el cátodo recibe electrones provenientes del ánodo a través de un circuito externo. La tensión en las terminales del capacitor DCE depende de la diferencia de potencial en la interfase de cada electrodo (η^- o η^+), la cual varía proporcionalmente con respecto a la carga neta de las capas eléctricas. Entonces, al igual que en una celda Li-Ion, la tensión de salida $v_d(t)$ en un capacitor DCE disminuye a medida que se descarga. Este proceso es muy rápido y altamente reversible; al aplicar una corriente de recarga, las capas eléctricas vuelven a formarse. En comparación con las celdas Li-Ion, los electrodos de un capacitor DCE suelen fabricarse de los mismos materiales y dimensiones. Sin embargo, también se investiga sobre capacitores DCE con electrodos asimétricos (Kazaryan *et al.*, 2006). Por lo general, los electrolitos usados son acuosos, como el ácido sulfúrico H_2SO_4 , el cual se disocia en las especies H^+ y HSO_4^- al disolverse.

Tanto para celdas Li-Ion como para capacitores DCE, el desarrollo de nuevos materiales es un área muy activa. El objetivo es incrementar las densidades de energía y de potencia, la seguridad y la confiabilidad de tales dispositivos. Sólo por completud, a continuación se presenta una semblanza de las tendencias actuales. En el caso de celdas Li-Ion, constantemente se prueban nuevas combinaciones ánodo-electrolito-cátodo, de las cuales sólo algunas alcanzan el mercado (Tarascon y Armand, 2001; Scrosati y Garche, 2010). También se propone usar materiales conductores hechos de biomasa, además de otros metales ligeros con características similares a las del litio, como el aluminio, con el fin de disminuir el impacto ambiental y geopolítico de la producción a gran escala de los materiales actualmente usados (Armand y Tarascon, 2008). Otro avance es el diseño de estructuras nanométricas sofisticadas que aumentan la eficiencia de los procesos en los electrodos al incrementar el área de contacto (Vu *et al.*, 2012).

Para los capacitores DCE el panorama es similar. Por un lado, se estudian las propiedades de nanotubos (Arepalli *et al.*, 2005) y otros materiales carbónicos con estructuras distintas al grafito (Inagaki *et al.*, 2010), además de polímeros conductores (Snook *et al.*, 2011). También se propone sustituir electrolitos acuosos por electrolitos orgánicos que permitan mayores tensiones de salida, así como ajustar el tamaño de los poros en cada electrodo de acuerdo con el tamaño de los aniones y los cationes del electrolito (Simon y Gogotsi, 2008).

1.2. Modelos de celdas Li-Ion y capacitores DCE

Por sus características de energía y potencia, las celdas Li-Ion y los capacitores DCE son dispositivos complementarios. Con la interconexión pasiva o activa de estas dos tecnologías es posible aprovechar las ventajas de cada una: gran capacidad de almacenamiento de energía de las celdas Li-Ion y gran manejo de potencia de los capacitores DCE. De lo anterior resultan sistemas híbridos de almacenamiento de energía más compactos y más eficientes que si se usara cualquiera de las dos tecnologías individualmente. En comparación, es necesario sobredimensionar un banco de sólo celdas Li-Ion o sólo capacitores DCE para cumplir los requerimientos de energía y potencia a la vez (Gao *et al.*, 2005; Sikha *et al.*, 2005; Cao y Emadi, 2012; Miller, 2010, Sec. 10.2.3).

El diseño de estrategias de acoplamiento y enrutamiento de potencia en sistemas híbridos de almacenamiento de energía requiere modelos matemáticos de complejidad y precisión razonables (Sciarretta y Guzzella, 2007). Estos modelos deben servir para plantear esquemas de supervisión y para analizar la dinámica de las celdas. En particular es importante predecir el estado de carga (EdC), el cual indica la cantidad de energía que puede recibir o entregar una celda en un instante determinado. Sin embargo, es imposible medir directamente el EdC porque depende de variables

internas de las celdas, las cuales son inaccesibles. También es útil conocer el cambio histórico de algunos parámetros con significado físico a fin de determinar el estado de salud (EdS) o grado de envejecimiento de una celda. Las celdas Li-Ion y los capacitores DCE sólo tienen tres variables medibles: la corriente aplicada, el potencial entre las terminales y la temperatura en su superficie exterior. Por lo general, la primera se considera como entrada, la segunda como salida y la tercera se asume como un parámetro (cantidad fija) del cual dependen el resto de los parámetros, ya que el estudio del proceso térmico es un problema en sí mismo complicado (Pals y Newman, 1995a,b; Lin *et al.*, 2012). Según el paradigma usado, los modelos de los dispositivos de almacenamiento en estudio pueden ser de dos tipos: circuitos eléctricos equivalentes o modelos electroquímicos.

Circuitos eléctricos equivalentes

Los circuitos equivalentes son redes eléctricas construidas a partir de la observación de la respuesta de las celdas ante ciertas señales de prueba. Son intuitivos y sencillos, por lo cual se usan ampliamente en el área de electrónica de potencia. Aunque reproducen con precisión la relación entrada-salida, ni las variables ni los parámetros involucrados tienen interpretación física directa debido a su naturaleza heurística. Tampoco describen de manera clara la evolución de las variables internas de las celdas. Debido a estas limitaciones, el recurso común para calcular el EdC es integrar la corriente aplicada y comparar el inventario calculado contra la capacidad nominal de la celda. Este método en lazo abierto es inherentemente frágil debido al sesgo inducido por el ruido de las mediciones. Por otra parte, las relaciones constitutivas de los elementos del circuito equivalente pueden ser funciones muy complejas (Chen y Rincón-Mora, 2006) para el caso de celdas Li-Ion, o bien, la red eléctrica resultante puede ser de orden grande (Buller *et al.*, 2002, 2005) y sin un criterio claro para truncarla. Revisiones concretas de estos modelos se encuentran en (U.S. DOE, 2003, Ap. D), (U.S. DOE, 2004, Aps. A, B y C) y (Miller, 2010, Sec. 10.6).

Modelos electroquímicos

Los modelos electroquímicos están basados en principios fisicoquímicos y reproducen los principales fenómenos involucrados en el proceso carga/descarga de celdas Li-Ion y capacitores DCE. Como resultado, las variables y parámetros de dichos modelos tienen interpretación física y relación directa con el EdC y el EdS, por lo cual no hace falta usar el método de inventario. Sin embargo, la complejidad de estos modelos es mayor que la de los circuitos equivalentes porque son conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas, no lineales y muy acopladas. Además, su implementación numérica no es sencilla y resolverlos consume recursos computacionales significativos. Sin embargo, bajo suposiciones razonables sobre los regímenes de operación, los modelos electroquímicos pueden reducirse a versiones simplificadas más manejables sin perder sus propiedades esenciales.

Inicialmente, los modelos electroquímicos se usaron para comprender mejor la evolución de las variables internas de las celdas y facilitar el proceso de diseño. Basado en las teorías de electrodos porosos (Newman y Tiedeman, 1975) y de soluciones electrolíticas concentradas (Newman, 1991), el primer modelo de una celda Li-Ion con ánodo de litio y cátodo de inserción se reporta en (Doyle *et al.*, 1993). Después, en (Fuller *et al.*, 1994a) se extiende para una celda con dos electrodos de inserción (modelo FDN por sus autores), el cual es considerado el modelo electroquímico fundamental de celdas Li-ion. En (Doyle *et al.*, 1996; Arora *et al.*, 2000), el modelo FDN se usa para comparar el desempeño de tres diseños distintos de celdas, tanto numérica como experimentalmente. Más tarde, en (Wang *et al.*, 1998) se formula una generalización del modelo

FDN que puede aplicarse tanto a celdas Li-Ion como a celdas de combustible. Recientemente, en (Chaturvedi *et al.*, 2010) se revisa el modelo FDN y se reformula con una notación y un cambio de coordenadas más convenientes. Algunas extensiones del modelo FDN incluyen el modelado de la variación de la temperatura y su efecto sobre los parámetros de la celda (Gu y Wang, 2000; Wang y Srinivasan, 2002; Smith y Wang, 2006a), el proceso de envejecimiento de las celdas debido a reacciones parásitas (Ramadass *et al.*, 2003, 2004; Sikha *et al.*, 2004) y el efecto de la carga de la capa eléctrica doble sobre la respuesta de la celda (Ong y Newman, 1999).

En el caso de los capacitores DCE, en (Verbrugge y Liu, 2005a) se formula un modelo análogo al modelo FDN a partir de la teoría de electrodos porosos y de los estudios seminales sobre la carga de la capa eléctrica doble de electrodos porosos de Posey y Morozumi (1966) y Johnson y Newman (1971). Otros modelos electroquímicos de capacitores DCE, en los cuales se desprecia el proceso en la solución electrolítica, son el de Pillay y Newman (1996), donde se estudia el efecto de reacciones parásitas en la respuesta de capacitores DCE, y el de Srinivasan y Weidner (1999), el cual corresponde a una especialización para capacitores DCE de los modelos de pseudocapacitores reportados en (Lin *et al.*, 1999; Kim y Popov, 2003). Finalmente, en (Sikha *et al.*, 2005) se resume una versión basada en la teoría de soluciones concentradas del modelo de Verbrugge y Liu (2005a).

1.3. Simplificaciones de los modelos electroquímicos

Debido al significado físico de los modelos electroquímicos, en los últimos diez años se han propuesto simplificaciones con el fin de reducir su complejidad y la carga computacional necesaria para resolverlos, de modo que sirvan como herramientas para diseñar esquemas de supervisión en tiempo real, así como estrategias y algoritmos de direccionamiento de potencia. Estas simplificaciones se basan en suposiciones sobre los regímenes de operación y conservan la esencia de los principios físicos del funcionamiento de celdas Li-Ion y capacitores DCE. Aunque necesariamente implican pérdida de información, también permiten plantear los problemas de observación e identificación de manera sistemática en el contexto de la teoría de observadores adaptables clásicos. A continuación se revisa el estado del arte de las simplificaciones más importantes de los modelos electroquímicos de los dispositivos en estudio.

La simplificación más común del modelo FDN de celdas Li-Ion es el modelo de partícula única (MPU). El principio es despreciar el proceso en la solución electrolítica y estudiar el fenómeno de intercalación de iones de litio, principal mecanismo de carga/descarga de la celda, por medio de una partícula representativa de cada electrodo, la cual se asume esférica por simplicidad. Originalmente, este modelo se aplicó a celdas de níquel (Haran *et al.*, 1998); después se extendió a celdas Li-Ion (Ning y Popov, 2004). El MPU se ha usado con éxito para diseñar algoritmos de estimación del estado de carga, parámetros y envejecimiento de celdas Li-Ion, ya sea en versiones de orden reducido (Santhanagopalan y White, 2006, 2010; Santhanagopalan *et al.*, 2007, 2008; Speltino *et al.*, 2009a,b; Di Domenico *et al.*, 2008; Di Domenico y Stefanopoulou, 2010; Fang *et al.*, 2014) o en su forma distribuida (Moura *et al.*, 2012a,b,c). También, en (Rahimian *et al.*, 2011) se hace una comparación entre el MPU y un modelo de circuito equivalente análogo.

El MPU de celdas Li-Ion tiene limitaciones bajo regímenes prolongados de descarga constante y a corrientes altas. En (Santhanagopalan *et al.*, 2006) se comparan varias predicciones del MPU contra las correspondientes al modelo FDN y otra simplificación en la cual más tarde se basaría el modelo de Subramanian *et al.* (2009), el cual privilegia el proceso en la interfase sustrato-solución a lo largo del electrodo sobre el proceso de inserción. En ambas simplificaciones, la dinámica de la inserción de iones de litio se aproxima con una ecuación válida sólo a bajas frecuencias (corriente

constante). La discusión en (Santhanagopalan *et al.*, 2006) enfatiza el error de predicción del MPU particularmente hacia el final de la descarga sostenida a corriente constante de una celda de ejemplo. Posteriormente, en (Chaturvedi *et al.*, 2010) se confirman dichas observaciones y además se muestra que el error de predicción del MPU aumenta a corrientes altas. Lo anterior se debe a que, bajo un régimen prolongado de carga o descarga, el electrolito migra hacia uno de los extremos de la celda y se concentra excesivamente en ese punto; el otro extremo queda sin electrolito y deja de funcionar una parte del electrodo. Debido a estas limitaciones, un grupo de investigación tomó recientemente la reformulación de Subramanian *et al.* (2009) como base para el diseño de observadores (Klein *et al.*, 2010, 2013).

Sin embargo, los VEHs operan (o al menos se caracterizan) bajo regímenes de corriente pulsante, como lo sugieren los protocolos de pruebas para baterías y supercapacitores del programa FreedomCAR de Estados Unidos (U.S. DOE, 2003, 2004). De esta forma, la celda tiene tiempo para relajarse si los pulsos están suficientemente separados (Fuller *et al.*, 1994b); asimismo, el proceso en la solución es significativamente más lento que el proceso de intercalación de iones (Smith y Wang, 2006b). Por lo tanto, es válido despreciar la variación de la concentración del electrolito en la solución. Además, la intercalación de iones es el mecanismo fundamental de carga/descarga de las celdas Li-Ion, por lo cual no conviene tomar una simplificación que lo ponga en segundo término. Todo lo anterior justifica el uso del MPU en el diseño de algoritmos de manejo de potencia de celdas Li-Ion en VEHs. Cabe mencionar que el error de predicción a corrientes altas puede reducirse introduciendo un factor de corrección al coeficiente de difusión de iones en estado sólido (Karthikeyan *et al.*, 2008) o estimando en línea dicho parámetro (Moura *et al.*, 2012b,c). Aunque el proceso en la solución electrolítica tiene influencia casi nula en la respuesta de una celda Li-Ion bajo corrientes pulsantes, es deseable vigilar la concentración del electrolito para garantizar la operación segura de las celdas. Con este fin se han propuesto extensiones del MPU que incluyen el proceso en el electrolito (Smith *et al.*, 2007, 2008, 2010; Cai y White, 2012; Dao *et al.*, 2012; Marcicki *et al.*, 2013; Rahimian *et al.*, 2013).

En contraste, no ha habido tanto interés por estudiar la dinámica de capacitores DCE con objetivos de control a través de modelos electroquímicos. No obstante, se propuso el modelo de electrodo único (MEU) con el fin de contar con un modelo de primeros principios para capacitores DCE (Romero Becerril, 2009; Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b). Esta simplificación parte de los modelos de (Verbrugge y Liu, 2005a; Sikha *et al.*, 2005) y, como en el MPU de celdas Li-Ion y en los trabajos de Pillay y Newman (1996) y Srinivasan y Weidner (1999), la idea principal es ignorar el proceso de la solución electrolítica. A diferencia de las celdas Li-Ion, esta suposición no implica problemas de validez porque los capacitores DCE no soportan cargas o descargas prolongadas. Además, el tamaño de los poros es en general suficientemente grande para favorecer el movimiento de los iones del electrolito y la uniformidad de su concentración en la solución (Verbrugge y Liu, 2005a). Otra propiedad aprovechada es la simetría de la composición y la geometría de los electrodos de capacitores DCE, la cual permite representar la dinámica del capacitor considerando sólo uno de los electrodos sin implicar pérdida de información.

En el capítulo siguiente se desarrollan los modelos de partícula única y de electrodo único a partir de un modelo electroquímico generalizado para celdas Li-Ion y capacitores DCE. El objetivo principal de esta tesis es proponer parametrizaciones lineales de ambos modelos tal que el problema conjunto de observación e identificación pueda plantearse en el contexto de la teoría clásica de observadores adaptables para sistemas dinámicos no lineales. A pesar de ser madura en el campo de control automático, esta teoría no se ha aplicado a los sistemas de almacenamiento en estudio. El MPU y el MEU tienen como núcleo una ecuación diferencial parcial parabólica, particularmente, una ecuación de difusión en una sola dirección. Entonces, un paso necesario

para conseguir el objetivo principal es encontrar aproximaciones de orden finito de las ecuaciones de difusión y proponer criterios para elegir su orden. A continuación se revisan los métodos de reducción aplicados al MPU y al MEU encontrados en la literatura. Sólo se consideran aquellos válidos para cualquier corriente de entradas y se omiten trabajos en los cuales se desarrollan soluciones analíticas para perfiles de corriente particulares.

1.4. Métodos de reducción de orden

A saber, hay cuatro enfoques bajo los cuales se han obtenido versiones de orden reducido del MPU de celdas Li-Ion: métodos en el dominio de la frecuencia, ajustes con polinomios de grado bajo, método de volúmenes finitos y discretización espacial. Con el primer enfoque se estudia el proceso de difusión en estado sólido como una impedancia distribuida. Al aplicar la transformación de Laplace, las ecuaciones de difusión resultan en funciones de transferencia trascendentales, las cuales pueden expresarse como sumas infinitas de los modos de la ecuación de difusión. Después, la reducción de orden del modelo se consigue truncando la expansión con base en el principio de perturbaciones singulares (Bhikkaji y Söderström, 2001), tomando algún criterio de optimalidad (Smith y Wang, 2006b; Smith *et al.*, 2007, 2008, 2010; Hu *et al.*, 2012a,b) o por medio de la aproximación de Padé (Moura *et al.*, 2012b,c; Marcicki *et al.*, 2013). Aunque implica pérdida de información sobre las variables internas del modelo debido a su planteamiento entrada-salida, este enfoque se ha usado para desarrollar modelos de circuito equivalente «con sentido físico», por ejemplo, el modelo de Prasad y Rahn (2012). En algunos de los trabajos citados arriba se usa el método de inventario de corriente para calcular el EdC de la celda, lo cual contradice el propósito del estudio de modelos de primeros principios.

Otras aproximaciones de orden reducido consisten en fijar el perfil de la concentración de iones de litio con respecto al radio de una partícula representativa por medio de polinomios de 2° y 4° grado. Este enfoque se propone en (Subramanian *et al.*, 2005) y se recupera en (Subramanian *et al.*, 2009; Dao *et al.*, 2012; Klein *et al.*, 2010, 2013; Fang *et al.*, 2014; Rahimian *et al.*, 2013). Tales aproximaciones conservan el significado físico del modelo y tienen una buena predicción hacia el final de cargas o descargas constantes, pero fallan con perfiles de corriente arbitrarios.

El método de volúmenes finitos consiste en dividir el dominio de estudio en varios volúmenes de control; el propósito es recuperar el promedio de las variables de interés dentro de cada volumen por medio de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias. Este método ha sido apenas explorado para reducir el orden del MPU de celdas Li-Ion: en (Cai y White, 2009) se aplica junto con la expansión en funciones características del problema de difusión en estado sólido, mientras en (Zeng *et al.*, 2013) se analiza el efecto del ajuste del tamaño de los volúmenes de control sobre la precisión del método según la tasa de cambio en la variable de estado.

El método de discretización espacial consiste en aproximar las ecuaciones de difusión a través de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, cada una de las cuales representa la dinámica de la variable de interés sobre un elemento específico de un conjunto finito de puntos en el espacio, conocido como malla. Entre los métodos de discretización espacial aplicados al MPU de celdas Li-Ion está el método del elemento finito (Smith y Wang, 2006b; Cai y White, 2012), mientras en (Di Domenico *et al.*, 2008; Speltino *et al.*, 2009a,b; Di Domenico y Stefanopoulou, 2010) se usan aproximaciones por diferencias finitas centradas de tres puntos y con paso uniforme. Este último es el único usado hasta ahora para la reducción de orden del MEU de capacitores DCE (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b). Finalmente, en (Lee y Filipi, 2011) también se usa el método de diferencias finitas de tres puntos con la incorporación de mallas óptimas.

De los métodos revisados, el enfoque de discretización espacial es el más flexible porque permite ajustar el orden de las aproximaciones según la precisión requerida, conserva el significado físico del modelo y además facilita la reconstrucción del perfil de la variable de interés en caso necesario. Sin embargo, hace falta definir la «mejor» malla a usar, explorar otros métodos de discretización, compararlos con los encontrados en la literatura, tanto al MPU de celdas Li-Ion como al MEU de capacitores DCE, y determinar cuál es el más preciso. También es necesario proponer criterios para definir el orden de las aproximaciones con base en el conocimiento previo sobre la corriente aplicada a las celdas, por ejemplo, la forma de onda y el ancho de banda.

1.5. Estimación de celdas Li-Ion y capacitores DCE

Un objetivo previo al diseño de algoritmos de manejo de potencia y energía de celdas Li-Ion y de capacitores DCE es la estimación del estado de carga (EdC) y del estado de salud (EdS). El EdC se puede determinar a partir de la observación del estado interno de los dispositivos de almacenamiento (Sección 4.3), mientras el EdS se relaciona con la variación a largo plazo de los parámetros físicos (Moura *et al.*, 2012b,c). Aunque abundan trabajos sobre observación e identificación en línea de celdas Li-Ion, la mayoría están basados en modelos de circuito equivalente (Do *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2010; Baronti *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2013; Petzl y Danzer, 2013; Schwunk *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013; Xiong *et al.*, 2013); lo mismo se concluye para el caso de capacitores DCE (Dougal *et al.*, 2004; Verbrugge *et al.*, 2005b; Marie-Francoise *et al.*, 2006; Bertrand *et al.*, 2010; Faranda, 2010; Wu *et al.*, 2012; Musolino *et al.*, 2013).

En cuanto a modelos electroquímicos de celdas Li-Ion, principalmente existen trabajos de identificación paramétrica basados en estrategias fuera de línea. Por ejemplo, considerando conocidos los potenciales de equilibrio de los electrodos, en (Arora *et al.*, 2000; Smith y Wang, 2006b; Forman *et al.*, 2012) se estiman los parámetros más importantes del modelo FDN completo y en (Santhanagopalan *et al.*, 2008; Speltino *et al.*, 2009a,b) se estiman los parámetros relevantes del MPU. Por otro lado, en (Santhanagopalan *et al.*, 2007; Karthikeyan *et al.*, 2008) se identifican tanto los parámetros del MPU como los perfiles de los potenciales de equilibrio de los electrodos. Finalmente, no hay reporte sobre identificación u observación de capacitores DCE con base en modelos electroquímicos.

Suponiendo los parámetros conocidos, en la literatura también hay trabajos sobre la estimación del EdC de celdas Li-Ion con base en la observación del estado interno de versiones de orden reducido del MPU. En este sentido, el filtrado óptimo es el recurso más usado: varios autores han reportado observadores tipo filtro de Kalman extendido (FKE) (Santhanagopalan y White, 2006; Di Domenico *et al.*, 2008; Di Domenico y Stefanopoulou, 2010; Speltino *et al.*, 2009a,b) o tipo filtro de Kalman «sin esencia» (Santhanagopalan y White, 2010). Aunque en general es difícil asegurar la convergencia de un FKE, la selección de dicha técnica se debe a que la ecuación de estado es lineal y la función de salida (la tensión entre las terminales) es no lineal pero suficientemente suave, lo cual permite plantear con facilidad el problema de observación. El FKE también se ha empleado como estrategia de observación e identificación simultánea a partir de la definición de un «estado aumentado», formado por el estado original y los parámetros (Fang *et al.*, 2014). Aunque parece una idea atractiva, tal esquema requiere la verificación de condiciones de observabilidad demasiado fuertes y difíciles de garantizar para asegurar la convergencia de las estimaciones hacia el estado y los parámetros «verdaderos».

Por otro lado, recientemente se ha aplicado la teoría de control de ecuaciones diferenciales parciales parabólicas por medio de las fronteras (Krstic y Smyshlyaev, 2008) con el fin de diseñar

observadores para sistemas distribuidos. Bajo este enfoque, en (Moura *et al.*, 2012a,b) se propone un observador *backstepping* y un esquema de identificación para el MPU de celdas Li-Ion. Sin embargo, como los autores afirman, con esta técnica no está claro cómo plantear el problema de estimación del coeficiente de difusión de iones de litio en estado sólido, por lo cual es necesario tomar una aproximación de orden reducido como base para formular un identificador auxiliar que recupere dicho parámetro (los autores usan la aproximación de Padé).¹ De este planteamiento resulta a un esquema de observación adaptable muy intrincado, redundante y cuya estabilidad es difícil garantizar (Moura *et al.*, 2012c).

La función de salida del MPU está compuesta por los potenciales de equilibrio de los electrodos y una función que representa la resistencia equivalente en serie de la celda; esta última en general depende de la concentración de iones de litio en los electrodos y de la corriente aplicada, aunque algunas veces se considera constante (Smith y Wang, 2006b). Los potenciales de equilibrio también dependen de la concentración de iones de litio, además de la temperatura, el envejecimiento de la celda y, en el caso de cátodos de LiFePO_4 , de la dirección de la corriente aplicada (Safari y Delacourt, 2011a,b; Srinivasan y Newman, 2004, 2006). Además, el perfil de los potenciales de equilibrio es característico de cada material de construcción (Sección 2.3.2).

Debido a la magnitud de la pendiente de los perfiles de los potenciales de equilibrio en algunas regiones, pequeñas incertidumbres pueden provocar errores importantes en la predicción del EdC (Lin *et al.*, 2011). Sin embargo, en casi todos los trabajos revisados sobre observación e identificación en línea de celdas Li-Ion, los potenciales se asumen como funciones conocidas. La excepción es (Santhanagopalan *et al.*, 2007), cuyos autores reconocen la importancia de caracterizar cada celda con el fin de mejorar la precisión del EdC estimado. El esquema de identificación propuesto reconstruye, fuera de línea, los perfiles de los potenciales de equilibrio con base en un ajuste por *splines* de tercer grado tomado de (Guo y White, 2005). Aunque tal regresión es muy precisa, sólo es continua a tramos, lo cual dificulta su aplicación dentro de esquemas de identificación en línea. Por otro lado, existen aproximaciones basadas en principios termodinámicos, entre las cuales sobresalen las expansiones de Wohl y Redlich-Kister por su flexibilidad y parametrización lineal (Apéndice C). Este enfoque se propuso inicialmente para caracterizar electrodos de celdas de níquel (Barnard *et al.*, 1980a,b; Jain *et al.*, 1998) y después se extendió para identificar fuera de línea los potenciales de equilibrio de algunos materiales usados en electrodos de celdas Li-Ion (Verbrugge y Koch, 1996; Ali, 2005; Karthikeyan *et al.*, 2008).

En resumen, la estimación del estado interno de celdas Li-Ion y de capacitores DCE es suficiente para determinar el estado de carga, mientras la variación a largo plazo de los parámetros de los modelos determina el estado de salud o grado de envejecimiento de los dispositivos en estudio. Además, conocer con precisión el perfil de los potenciales de equilibrio de los electrodos conduce a mejores estimaciones del EdC de celdas Li-Ion. También se sabe que, en comparación con la dinámica de los principales mecanismos de carga/descarga, los coeficientes de difusión y demás parámetros de los modelos electroquímicos varían lentamente con respecto a la temperatura de la celda (Gu y Wang, 2000; Wang y Srinivasan, 2002; Smith y Wang, 2006a). Sin embargo, agregar la dinámica correspondiente incrementa la complejidad de los modelos, por lo cual es más conveniente una estrategia de identificación en línea.

En general, se han propuesto, por separado, observadores de estado basados en filtros óptimos así como estrategias de identificación paramétrica fuera de línea. Sin embargo, no se ha planteado sistemáticamente el problema de estimación conjunta en línea del estado interno y los parámetros;

¹En el contexto de la teoría de control de ecuaciones diferenciales parciales, en general es necesario conocer el error entre el estado real y el estimado en todo el dominio espacial (no sólo en las fronteras) para identificar el coeficiente de difusión de una ecuación parabólica; ver por ejemplo (Demetriou y Rosen, 2001).

tampoco se ha contemplado la inclusión de la identificación de los perfiles de los potenciales de equilibrio de los electrodos en el caso de celdas Li-Ion. Por otro lado, del trabajo de Moura *et al.* (2012a,b,c) se sabe que las aproximaciones de orden reducido del problema de difusión de iones de litio en estado sólido (MPU de celdas Li-Ion) permiten plantear parametrizaciones que hasta ahora no son factibles con la teoría de control de ecuaciones parabólicas. Sin embargo, hace falta comparar la precisión de los métodos de reducción de orden reportados en la literatura, escoger el mejor entre ellos y plantear un criterio de selección de orden.

Otra ventaja de usar modelos de orden reducido en comparación con modelos distribuidos es que la teoría de observadores, y en general de control, es más madura para los primeros. A continuación se presenta una breve revisión de las estrategias clásicas de estimación conjunta estado-parámetros de sistemas en ecuaciones diferenciales ordinarias. Aunque recientemente ha habido avances importantes en el desarrollo de algoritmos de identificación para problemas con parametrizaciones no lineales (inmersión e invariancia, contracción, entre otros), sólo se contemplan soluciones para el problema con parametrizaciones lineales por encontrarse en un nivel de madurez mayor y porque son suficientes para abordar los problemas en estudio.

1.6. Estimación conjunta del estado y los parámetros

Existen dos enfoques clásicos para resolver el problema de estimación conjunta estado-parámetros de sistemas dinámicos de orden finito. El primero consiste en definir un estado aumentado formado por las variables de estado originales del sistema y por los parámetros, y después abordar el problema de estimación conjunta como la observación del nuevo estado. Aunque de esta manera es posible aplicar la teoría de observadores para sistemas no lineales, en general es difícil asegurar la estabilidad del algoritmo y más aún la convergencia de las estimaciones hacia los valores «verdaderos». El segundo enfoque es el de los observadores adaptables; en este caso, se diseña un observador que estime el estado del sistema a pesar de las incertidumbres paramétricas mientras, al mismo tiempo, se usa el estado observado para identificar los parámetros del sistema. Por lo general, la ley de adaptación resulta del análisis de estabilidad del observador y se puede asegurar convergencia del estado del sistema, mientras la convergencia de los parámetros requiere que se satisfagan ciertas condiciones de excitación persistente. A continuación se presenta una breve revisión de los principales trabajos sobre ambos enfoques de estimación conjunta estado-parámetros aplicados sobre todo a problemas en tiempo continuo.

Estimación del estado aumentado

A partir del estado aumentado (estado original y parámetros), Tunali y Tarn (1987) proponen por primera vez analizar la identificabilidad de sistemas no lineales bajo criterios geométricos de observabilidad. Los mismos autores aplican resultados sobre el análisis de la unicidad de realizaciones de sistemas dinámicos no lineales y extienden los resultados de Glover y Willems (1974) para sistemas lineales e invariantes en el tiempo (LIVT). Más tarde, Bortoff y Spong (1990) proponen un observador-identificador basado en el observador extendido de Luenberger desarrollado en (Zeitz, 1987; Birk y Zeitz, 1988) para sistemas en tiempo continuo. Sin embargo, en el contexto de sistemas en tiempo discreto, Cox (1964) ya había propuesto el filtro de Kalman extendido, definido en (Jazwinski, 1970, Teor. 8.1), para observar el estado aumentado. Como alternativa al FKE, Wan y van der Merwe (2000) proponen el Filtro de Kalman «sin esencia», el cual tiene la ventaja de estar formulado al rededor de una aproximación cuya propagación del error de linearización es menor que la del FKE (Julier y Uhlmann, 1997).

Sin embargo, bajo esta metodología, en general es difícil garantizar la estabilidad del observador así como la convergencia del estado original y de los parámetros (Ljung, 1979). En este sentido, Zhang (2005) muestra que el sistema aumentado debe ser uniformemente observable con respecto al tiempo, lo cual implica cumplir condiciones de excitación persistente más estrictas que las requeridas para garantizar la convergencia de la estimación paramétrica de un observador adaptable. Además, la carga computacional es mayor porque es necesario resolver, en tiempo real, una ecuación diferencial de Riccati de las dimensiones del estado aumentado.

Observadores adaptables clásicos

Como afirma Besançon (2007), en este caso el reto es llevar el sistema en estudio a alguna estructura para la cual el problema de observación-identificación esté resuelto. Por un lado, los observadores adaptables para sistemas LIVT empezaron a estudiarse desde la década de 1970 para sistemas de una entrada y una salida (UEUS), y los resultados más importantes están compilados en monografías como (Narendra y Annaswamy, 1989, Cap. 4) o (Ioannou y Sun, 1995, Sec. 5.3). En general, el planteamiento para sistemas LIVT está basado en alguna forma canónica y consiste en construir un regresor filtrando las señales de entrada y salida, según sea necesario, tal que se recuperen los coeficientes de los polinomios del numerador y denominador de la función de transferencia asociada al sistema.

En el caso de sistemas no lineales, el trabajo de Bastin y Gevers (1988) es quizá el primer esfuerzo por plantear una alternativa al FEK para estimar conjuntamente el estado y los parámetros. Los autores proponen un observador adaptable de rango completo retomando el uso de filtros auxiliares como en el caso clásico de sistemas LIVT y considerando que los parámetros son funciones variantes en el tiempo. Aunque el problema se soluciona para sistemas no lineal escritos en una forma canónica observable variante en el tiempo, la cual es lineal con respecto a las cantidades desconocidas (estado, parámetros y/o combinaciones de ellos), no se caracteriza la clase de sistemas que pueden llevarse a dicha forma, aunque sí se muestra que en ella están contenidos los sistemas lineales variantes en el tiempo (LVT), sistemas bilineales variantes en el tiempo observables y sistemas no lineales de segundo orden en la forma de fase variable.

Por otro lado, a partir de los resultados de Krener y Isidori (1983) sobre observadores para sistemas linealizables por inyección de salida, en (Marino, 1990; Marino y Tomei, 1992) se caracterizan los sistemas que pueden ser llevados a la forma canónica de Bastin y Gevers (1988) a través de transformaciones estáticas o filtradas (dinámicas), respectivamente. Asimismo, resultados complementarios se compilan a la fecha en (Marino y Tomei, 1995, Cap. 5). Posteriormente, en (Marino *et al.*, 2001) se plantea una versión robusta del observador adaptable para evitar la divergencia de los parámetros estimados, tal que la dinámica del error es entrada-estado estable con respecto a perturbaciones externas y a la derivada temporal de los parámetros (variantes en el tiempo), ambas acotadas. La robustificación se basa en una versión generalizada de las condiciones de excitación persistente y de una extensión del lema de Barbalat.

Más adelante, Jung *et al.* (2006) facilitan el diseño del observador robusto introduciendo el problema de minimización de la norma H_∞ entre los errores de estimación y las perturbaciones. De esta forma, la condición de estabilidad del observador se plantea como una desigualdad matricial lineal (LMI, por sus siglas en inglés). Por otro lado, se sabe que los observadores proporcionales-integrales incrementan la precisión de las estimaciones en estado estacionario, agregan robustez contra perturbaciones, entradas desconocidas y errores de modelado, además de ofrecer un grado de libertad adicional para el diseño del observador (Söffker *et al.*, 1995; Moreno, 2008). Por esta razón, en (Jung *et al.*, 2007) se agrega un término integral del error de observación y se incorpora

un algoritmo de identificación con pérdida (Ioannou y Sun, 1995, Sec. 8.3.1), convirtiendo el algoritmo en un observador adaptable proporcional-integral robusto.

Motivados por una aplicación práctica (Rajamani y Hedrick, 1995), Cho y Rajamani (1997) extienden el observador de Marino y Tomei (1992) para sistemas ligeramente más generales en los cuales el regresor depende del estado completo y no sólo de la parte medida. Además, en este planteamiento se asume explícitamente que las no linealidades del sistemas son tipo Lipschitz. La ventaja de esta formulación es que no es necesario encontrar una transformación de coordenadas, problema en general nada trivial. Sin embargo, la existencia del observador depende a su vez de la existencia de una función de Lyapunov con ciertas restricciones.

Por otro lado, de manera similar a Jung *et al.* (2006), Pourgholi y Majd (2011a) proponen una versión resiliente o no frágil (Jeong *et al.*, 2006) del observador de Cho y Rajamani (1997), la cual es robusta contra incertidumbres en la ganancia del observador debidas a errores numéricos o de implementación. Asimismo, el diseño de las matrices de ganancia se reduce a la solución de una LMI y se usa una ley de adaptación con pérdida. Finalmente, Pourgholi y Majd (2011b) extienden las propiedades de robustez y los grados de libertad para el diseño del observador adaptable añadiendo la integral del error de observación al término de innovación, de lo cual resulta un observador PI adaptable robusto.

Con un panorama más general, Besançon (2000) resalta que los observadores de Marino y Tomei (1992) y de Cho y Rajamani (1997) comparten la propiedad de «detectabilidad independiente de los parámetros», la cual resulta cuando la dinámica del error de identificación cumple una propiedad de pasividad (alguna versión del lema de Kalman-Yakubovich-Popov) entre el error de identificación y regresor, que a su vez depende del error entre la salida medida y la salida estimada. Tal propiedad puede hacerse más evidente a través de una posible transformación de coordenadas, estática o dinámica, y de condiciones convencionales de excitación persistente. Con base en estos resultados, el autor propone un observador adaptable para la clase más general de sistemas en la nueva «forma de observador adaptable no lineal». Posteriormente, como extensión al trabajo de Besançon (2000), Stamnes *et al.* (2011) exploran el caso de un observador adaptable de orden reducido y un rediseño que prescinde de la condición de pasividad mencionada, aunque sí requiere la solución de una ecuación diferencial parcial para determinar la ley de adaptación.

En un esfuerzo de generalización mayor, Zhang (2002) propone un observador para sistemas lineales variantes en el tiempo con múltiples entradas y múltiples salidas (MEMI), mientras la mayoría de los diseños anteriores sólo contemplan sistemas con una salida. Tal diseño reúne a todos los sistemas no lineales uniformemente observables afines en el estado y los parámetros, o bien, sistemas que pueden llevarse a esta forma. En dicho trabajo también se analiza la robustez del esquema propuesto y se asegura la convergencia exponencial del estado y los parámetros estimados cuando no hay perturbaciones y además se cumple la condición de excitación persistente.

Más recientemente, Zhang (2005) revisa los diseños clásicos de Bastin y Gevers (1988), Marino y Tomei (1992), Besançon (2000) y Zhang (2002) bajo un sólo enfoque; concluye que el planteamiento de dichos esquemas requiere en general de dos transformaciones: la primera, casi siempre estática, lleva las matrices de estado y de salida a una estructura conveniente; la segunda, dinámica, simplifica la presencia de los parámetros en el sistema transformado. Por otro lado, Besançon *et al.* (2006) han demostrado que, bajo una selección particular de la matriz de ganancia, un observador tipo filtro de Kalman es equivalente a un observador adaptable para la clase de sistemas no lineales afines en el estado y los parámetros. A partir del resultado anterior, Li *et al.* (2011) proponen un observador adaptable para sistemas LVT cuyos parámetros aparecen tanto en la ecuación de estado como en la ecuación de salida.

1.7. Planteamiento del problema de investigación

Hipótesis

La hipótesis de esta tesis es:

«Existen versiones de orden reducido de los modelos de partícula única y de electrodo único, suficientemente precisas y simples, que mantienen el significado físico de los modelos y con las cuales es posible plantear el problema de estimación conjunta estado-parámetros de celdas Li-Ion y capacitores DCE en el contexto de la teoría clásica de observadores adaptables para sistemas dinámicos no lineales.»

Objetivos

El objetivo general de la tesis es:

- Determinar un esquema de estimación conjunta estado-parámetros para celdas Li-Ion y capacitores DCE usando modelos electroquímicos simplificados de orden reducido

Los objetivos particulares son:

- Comparar varios métodos de reducción de orden por discretización espacial de ecuaciones diferenciales parciales (parabólicas sin fuente), aplicarlos al MPU de celdas Li-Ion y al MEU de capacitores DCE, y encontrar el más preciso
- Proponer criterios de selección de orden para los modelos electroquímicos reducidos
- Encontrar al menos una parametrización factible de los modelos de orden reducido
- Determinar una estructura de observador adaptable para plantear el problema de estimación conjunta estado-parámetros de modelos electroquímicos de orden reducido de celdas Li-Ion y capacitores DCE

Aportaciones y publicaciones

A continuación se enumeran las aportaciones de la presente tesis en el campo del modelado, observación e identificación de celdas Li-Ion y capacitores DCE. También se listan los artículos de congreso y de revista que han resultado del trabajo realizado.

Las aportaciones son:

- Comparación en el dominio del tiempo y de la frecuencia de varias aproximaciones de las ecuaciones diferenciales parciales que aparecen en los modelos de partícula única y electrodo único de celdas Li-Ion y de capacitores DCE como ecuaciones de estado
- Comparación de dos criterios de selección de orden de los modelos de partícula única y electrodo único de orden reducido
- Análisis de observabilidad y controlabilidad de los modelos de orden reducido
- Proposición de una parametrización de los modelos de partícula única y electrodo único con el fin de plantear el problema de estimación conjunta estado-parámetros en el contexto de observadores adaptables clásicos para sistemas no lineales

Artículos presentados en congresos nacionales:

Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2010a). Modelo dinámico orientado a control de un supercapacitor. En: *Memorias del Congreso Nacional de la Asociación de México de Control Automático*, Puerto Vallarta, México

Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2011b). Reducción de orden por discretización de un modelo electroquímico para un supercapacitor. En: *Memorias del Congreso Nacional de la Asociación de México de Control Automático*, Saltillo, México

Artículos presentados en congresos internacionales:

Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2010b). Reduced order dynamical model for supercapacitors. En: *Proceedings of the 7th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control*, Tuxtla Gutiérrez, México

Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2012). Order reduction and analysis of a simplified electrochemical model for electric double-layer capacitors. En: *Proceedings of the ASME 5th Dynamic Systems and Control Conference and 11th Motion and Vibration Conference*, Ft. Lauderdale, Florida

Artículos en revistas especializadas:

Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2011a). Comparison of discretization methods applied to the single-particle model of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 10267–10279

Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (En revisión). Order reduction and analysis of a simplified electrochemical model for electric double-layer capacitors. *Journal of Dynamical Systems, Measurement, and Control*

Alcances y limitaciones

La parametrización de los potenciales de equilibrio contempla electrodos negativos de grafito (LiC_6), electrodos positivos de óxidos metálicos (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 y $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) y de fosfato férrico (LiFePO_4). En todos los casos se asume que las funciones de los potenciales de equilibrio son estáticas y univaluadas, aunque se sabe que los electrodos de LiFePO_4 presentan histéresis. Por otro lado, en los modelos simplificados no se incluye el proceso en la solución electrolítica ni la dinámica de la temperatura en la celda. Finalmente, el trabajo se limita a encontrar parametrizaciones factibles que permitan plantear el problema de estimación conjunta estado-parámetros de celdas Li-Ion y capacitores DCE en el contexto de la teoría clásica de observadores adaptables para sistemas no lineales. El diseño, implementación numérica, evaluación y puesta a punto de los observadores quedan como trabajo futuro.

Contenido de la tesis

En el Capítulo 2 se resume la deducción del modelo de partícula única de celdas Li-Ion y del modelo de electrodo único de capacitores DCE a partir de un modelo generalizado de celdas electroquímicas con intercalación de iones de litio y con formación de capa eléctrica doble como mecanismos de polarización. En el Capítulo 3 se exploran dos criterios de selección de orden aplicados a las ecuaciones de estado de los modelos electroquímicos simplificados y se presenta

la comparación de varios métodos de reducción de orden encontrados en la literatura y otros métodos de discretización cuya aplicación a los problemas en estudio se propone en esta tesis. En el Capítulo 4 se formulan los modelos de orden reducido en su versión final y se propone un método para calcular el estado de carga de celdas Li-Ion y capacitores DCE. En el Capítulo 5 se desarrollan los análisis de controlabilidad y observabilidad de los modelos de orden reducido con base en la linealización de los modelos (celdas Li-Ion) y en las propiedades de simetría de las matrices de discretización de los problemas de difusión abordados en el Capítulo 3. En el Capítulo 6 se propone una parametrización de los modelos de orden reducido, desarrollada a partir del filtrado de las señales de entrada y salida de los modelos, y se plantea el problema de estimación conjunta estado-parámetros con base en observadores adaptables clásicos para sistemas no lineales. El Capítulo 7 cierra la tesis con algunas conclusiones sobre los resultados obtenidos y el trabajo en curso, y se plantean varias direcciones hacia las cuales puede extenderse la investigación.

Capítulo 2

Modelos electroquímicos simplificados

En este capítulo se resume la deducción de los modelos de partícula única y de electrodo único para celdas Li-Ion y capacitores DCE, respectivamente. Primero, con base en las teorías de electrodos porosos y soluciones electrolíticas concentradas, se plantea un modelo general para celdas de dos electrodos porosos con inserción de iones de litio y formación de capa eléctrica doble como mecanismos de polarización. Después, la concentración del electrolito se asume uniforme a lo largo de la celda y se realiza una primera simplificación. Posteriormente, el modelo se especializa para el caso de inserción de iones de litio, con lo cual se llega al modelo de partícula única de celdas Li-Ion. Por último, el modelo de electrodo único de capacitores DCE resulta de la especialización del modelo general para el caso de polarización por formación de capa eléctrica doble. En las deducciones se resalta el efecto de cada suposición sobre los modelos resultantes, aspecto descuidado incluso en revisiones recientes como (Chaturvedi *et al.*, 2010). Por otro lado, los modelos simplificados se escriben en función de variables normalizadas con el fin de facilitar la exposición de los capítulos subsecuentes.

2.1. Modelo de una celda de electrodos porosos

La geometría del interior de los electrodos de celdas Li-Ion y capacitores DCE es muy irregular, por lo cual es impráctico y no tiene provecho desarrollar modelos demasiado detallados. Desde una perspectiva macroscópica, la teoría de electrodos porosos (Newman y Tiedeman, 1975; Newman, 1991) permite describir en esencia los procesos en celdas con electrodos de ese tipo. Las suposiciones de la teoría son razonables e implican uniformidad en la estructura fisicoquímica de los elementos de la celda (electrodos y separador):

1. El efecto neto de los procesos varía sólo a lo largo de la celda y es despreciable en otras direcciones, por lo cual el modelo macroscópico es unidimensional.
2. La densidad de corriente es uniforme en cualquier corte transversal de la celda.
3. La fracción ϵ ocupada por la solución electrolítica (porosidad) no varía a lo largo de ninguno de los elementos de la celda, aunque en general sí cambia de un elemento a otro.
4. No hay cambios significativos ni en la composición ni en la porosidad de los electrodos durante la operación de la celda, es decir, las reacciones parásitas y el intercambio de masa son despreciables. Por lo tanto, no se modela el envejecimiento de la celda.

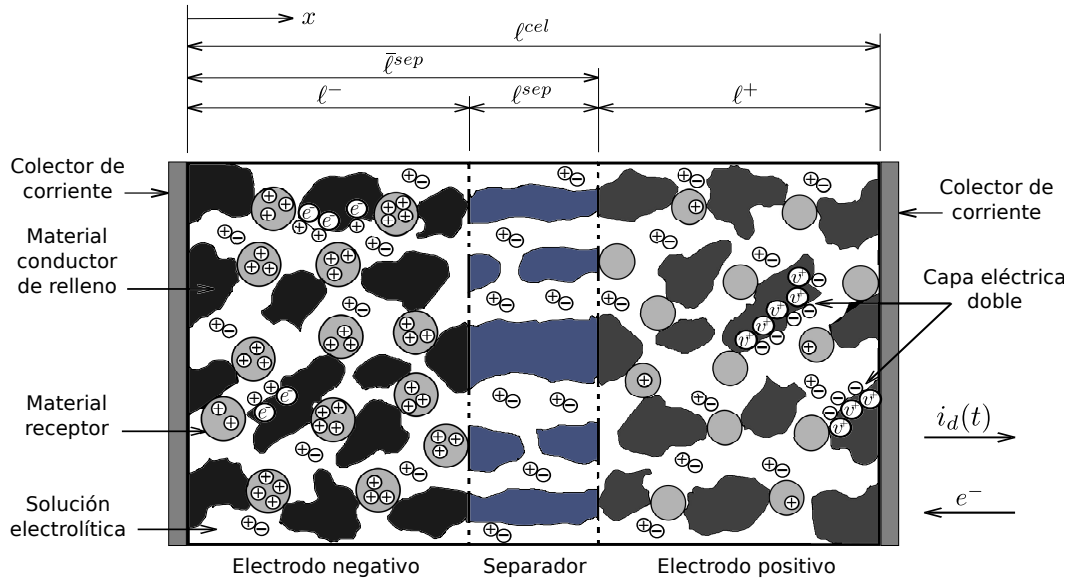


Figura 2.1: Celda de electrodos porosos

Además de las suposiciones anteriores, se asume que el electrolito se disocia sólo en dos especies de valencia unitaria (electrolito simétrico binario univalente), que es en general el caso de las celdas Li-Ion y los capacitores DCE. Si se usara un electrolito diferente, el modelo presentado a continuación podría reformularse revisando el desarrollo del Apéndice A. Finalmente, a lo largo de la tesis la temperatura se asume constante y uniforme en toda la celda.

En la Figura 2.1 se muestra el esquema de una celda electroquímica de electrodos porosos en la cual ocurren reacciones farádicas óxido-reducción por medio de intercalación de iones de litio, así como carga y descarga de la capa eléctrica doble en las paredes de los poros. Existen dos fases superpuestas a lo largo de la celda: una relacionada con el material sólido del electrodo (fase sólida, «s») y otra con la solución electrolítica (fase electrolítica, «e»). La concentración del electrolito c_e en la solución sigue la ecuación de difusión (ver la Ecuación (A.32))

$$\frac{\partial \epsilon c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_e \left(1 + \frac{d \ln \gamma_e}{d \ln c_e} \right) \frac{\partial c_e}{\partial x} \right] + a \left[(1 - t_+^0) j_n^{far} - \left(t_-^0 \frac{dq_+}{dq} + t_+^0 \frac{dq_-}{dq} \right) j_n^{cap} \right], \quad (2.1)$$

donde la difusividad corregida $D_e = \epsilon D_e^0 / \zeta$ depende de la porosidad ϵ del electrodo, la difusividad D_e^0 del electrolito en un medio no poroso y el factor de tortuosidad $\zeta = \epsilon^{-\frac{1}{2}}$. El término de corrección $1 + d \ln \gamma_e / d \ln c_e$ depende del coeficiente de actividad $\gamma_e = \gamma_e(c_e)$ del electrolito, el cual es una medida de qué tanto interactúan los iones entre sí al moverse en la solución.

En el término fuente, a es el área de la superficie de las paredes de los poros por unidad de volumen del electrodo, mientras t_+^0 y t_-^0 son los números de transferencia de los cationes y los aniones del electrolito utilizado. j_n^{far} y j_n^{cap} son densidades de flujo equivalente del electrolito, normales a la interfase electrodo-solución y apuntando hacia la solución, debidas a la polarización de los electrodos. La primera se relaciona con reacciones farádicas y la segunda con la formación de la capa eléctrica doble. Finalmente, se asume que los cationes del electrolito son equivalentes a los aniones en las capas eléctricas dobles de los electrodos en el sentido que $dq_+/dq = dq_-/dq = -\frac{1}{2}$ (Verbrugge y Liu, 2005a) y la condición inicial de (2.1) es $c_e(0, x) = c_{e0}(x)$.

En los extremos de la celda no hay flujo de especies, por lo tanto, las condiciones de frontera de (2.1) resultan

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} = 0 \quad \text{en} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad x = \ell^{cel}. \quad (2.2)$$

El perfil de c_e a lo largo de la celda debe ser continuo porque los poros de los tres elementos están comunicados. Entonces, las condiciones de continuidad en las fronteras electrodo-separador son

$$c_e^- = c_e^{sep} \quad \text{en} \quad x = \ell^- \quad \text{y} \quad c_e^{sep} = c_e^+ \quad \text{en} \quad x = \bar{\ell}^{sep}, \quad (2.3)$$

donde los superíndices «+», «-» y «sep» se refieren a los electrodos positivo y negativo, y al separador, respectivamente.

Si $i_d(t)$ es la corriente aplicada al dispositivo y S es el área de la sección transversal de la celda, por la suposición 2, la densidad de corriente total \mathbf{i} es la suma de la densidad en cada una de las fase, es decir,

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_s + \mathbf{i}_e \quad \text{y} \quad \mathbf{i} = \frac{i_d}{S}. \quad (2.4)$$

Como $\partial \mathbf{i} / \partial x = 0$ y, por la ley de Faraday para reacciones electroquímicas (A.48), la densidad de flujo neto del electrolito en la interfase electrodo-solución $j_n = j_n^{far} + j_n^{cap}$ está relacionada con la densidad de corriente en cada fase de la forma

$$\frac{-\partial \mathbf{i}_s}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{i}_e}{\partial x} = aFj_n. \quad (2.5)$$

La densidad de corriente en la solución electrolítica \mathbf{i}_e depende tanto de la conductividad $\kappa = \kappa(c_e)$ y el potencial eléctrico Φ_e en esta fase, como de la concentración c_e del electrolito en la solución. Con la suposición hecha sobre el electrolito usado y como el solvente no reacciona con el electrodo ($s_0 = 0$ en (A.33) y por lo tanto en (A.42)), la expresión es

$$\mathbf{i}_e = -\kappa \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} + \kappa \frac{2RT}{F} (1 - t_+^0) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_e}{d \ln c_e} \right) \frac{\partial \ln c_e}{\partial x}, \quad (2.6)$$

donde F es la constante de Faraday para soluciones electrolíticas, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. En el caso de la fase sólida, la densidad de corriente responde a la ley de Ohm

$$\mathbf{i}_s = -\sigma \frac{\partial \Phi_s}{\partial x}, \quad (2.7)$$

donde σ es la conductividad eléctrica efectiva del material del electrodo. Las condiciones de frontera de (2.6) y (2.7) se plantean partiendo de que en los extremos de la celda la corriente es totalmente conducida por la fase sólida, es decir,

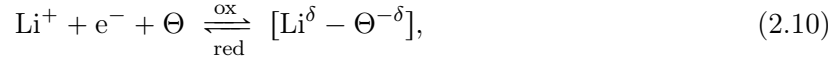
$$\mathbf{i}_s = \mathbf{i} \quad \text{y} \quad \mathbf{i}_e = 0 \quad \text{en} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad x = \ell^{cel}, \quad (2.8)$$

mientras en las fronteras electrodo-separador la solución electrolítica lleva toda la corriente porque en el separador no existe la fase sólida

$$\mathbf{i}_s = 0 \quad \text{y} \quad \mathbf{i}_e = \mathbf{i} \quad \text{en} \quad x = \ell^- \quad \text{y} \quad x = \bar{\ell}^{sep}. \quad (2.9)$$

Como se ve en la Figura 2.1, las partículas activas de cada electrodo se modelan como pequeñas esferas de radio uniforme R_s . Las reacciones farádicas de intercalación en electrodos

porosos son en general de la forma (Sequeira y Hooper, 1983)



donde Θ es un hueco disponible para la inserción de iones de litio y e^- un electrón. Después de insertarse, el litio conserva su carga positiva δ y el material receptor toma una carga negativa $-\delta$ de igual magnitud (Kanno *et al.*, 1992). Entonces, la pareja ion de litio-hueco de inserción puede tratarse como un electrolito disuelto en el material receptor de cada electrodo.

El proceso de intercalación se representa como un fenómeno de difusión. Con base en la ecuación de balance de material para soluciones electrolíticas concentradas (A.32), y como no hay producción de especies en las partículas receptoras, la concentración de iones de litio en estado sólido c_s (que es igual a la concentración de huecos ocupados, ver (A.29)) varía a lo largo del radio r de una partícula de la forma (notar que en general c_s también depende de la posición en x)

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_s \left(1 + \frac{d \ln \gamma_s}{d \ln c_s} \right) r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right], \quad c_s(0, r, x) = c_{s0}(r, x). \quad (2.11)$$

Las condiciones de frontera son

$$\frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \quad \text{en} \quad r = 0 \quad \text{y} \quad -D_s \left(1 + \frac{d \ln \gamma_s}{d \ln c_s} \right) \frac{\partial c_s}{\partial r} = j_n \quad \text{en} \quad r = R_s. \quad (2.12)$$

La primera representa, por simetría, un flujo nulo en el centro de la esfera, mientras la segunda indica que en la superficie de la partícula activa el flujo de iones depende de la densidad de flujo j_n del electrolito en la interfase electrodo-solución del electrodo correspondiente. D_s es la difusividad de los iones en el material receptor y el factor de corrección $1 + d \ln \gamma_s / d \ln c_s$ con $\gamma_s = \gamma_s(c_s)$ tiene el mismo significado que en (2.1). En este caso, la interacción de los iones de litio se debe a su ordenamiento durante el proceso de intercalación (Tillement y Quarton, 1993).

La densidad de flujo debida a reacciones farádicas j_n^{far} depende del sobrepotencial η_s del electrodo por medio de la ecuación de polarización Butler-Volmer

$$j_n^{far} = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_s \right) \right], \quad (2.13)$$

donde j_0 es la densidad de flujo de intercambio, propia de cada combinación electrodo-solución. Para electrodos de inserción en celdas de Li-Ion, j_0 se propone como una función de la concentración de iones de litio en la superficie de la partícula activa del electrodo $c_{ss} = c_s(t, r = R_s, x)$ y la concentración c_e del electrolito en la solución (Fuller *et al.*, 1994a; Doyle *et al.*, 1996), tal que

$$j_0 = k_0 c_e^{\alpha_a} (c_{sm} - c_{ss})^{\alpha_a} c_{ss}^{\alpha_c}, \quad (2.14)$$

donde α_a y α_c son los coeficientes de transferencia para reacciones anódicas y catódicas en cada electrodo y $\alpha_a + \alpha_c = 1$. El sobrepotencial η_s es la diferencia de potencial de las fases $\eta = \Phi_s - \Phi_e$ con respecto al potencial de equilibrio $U = U(c_{ss})$ del electrodo, es decir,

$$\eta_s = \Phi_s - \Phi_e - U - FR_f j_n, \quad (2.15)$$

donde además se agregó la caída de potencial $-FR_f j_n$ debida a la película resistiva que aparece en la interfase electrodo-solución en el primer ciclo carga/descarga de la celda (Doyle *et al.*, 1996; Zhang, 2011a). La densidad de flujo j_n^{cap} debida a la formación de la capa eléctrica doble

está relacionada con el potencial del electrodo $\eta = \Phi_s - \Phi_e$ por medio de un efecto capacitivo (Verbrugge y Liu, 2005a)

$$j_n^{cap} = \frac{C_e}{F} \frac{\partial(\Phi_s - \Phi_e)}{\partial t}, \quad (2.16)$$

donde C_e es la capacitancia por unidad de volumen en el electrodo. Finalmente, el potencial en las terminales del dispositivo $v_d(t)$ es la diferencia de potencial en la fase sólida en cada extremo

$$v_d = \Phi_s|_{x=\ell^{cel}} - \Phi_s|_{x=0}. \quad (2.17)$$

2.2. Simplificación inicial

La concentración c_e influye en los procesos de polarización sólo a través de la densidad de corriente en la solución electrolítica. La primera simplificación consiste en asumir que la concentración del electrolito es uniforme y constante a lo largo de toda la celda, es decir, $c_e(t, x) = c_e^0$. Esta suposición es arbitraria pero se sostiene porque el factor $2RT/F$ en (2.6) es muy pequeño. Por otra parte, tanto el gradiente $\partial \ln c_e / \partial x$ como el factor de corrección $1 + d \ln \gamma_e / d \ln c_e$ crecen de manera importante sólo si la celda opera en un régimen de carga o descarga sostenida durante tiempos muy prolongados, tal que el electrolito se acumule excesivamente en uno de los extremos de la celda. Entonces, esta simplificación es válida si la celda opera bajo regímenes que permitan la relajación del electrolito (Fuller *et al.*, 1994b), o bien, bajo corrientes pulsantes.

Con la suposición $c_e(t, x) = c_e^0$ y definiendo κ como la conductividad efectiva de la solución en los poros, la Ecuación (2.1) no tiene efecto y las densidades de corriente en las fases sólida y electrolítica son simplemente

$$\mathbf{i}_s = -\sigma \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \quad \text{y} \quad \mathbf{i}_e = -\kappa \frac{\partial \Phi_e}{\partial x}. \quad (2.18)$$

Al combinarse con la ley de Faraday (2.5) resulta

$$aFj_n = \sigma \frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial x^2} \quad \text{y} \quad aFj_n = -\kappa \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial x^2}. \quad (2.19)$$

La condiciones de frontera explícitas de (2.19) se obtienen a partir de (2.4), (2.8) y (2.9). Para el electrodo negativo son

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\sigma^-} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = 0 \quad \text{en} \quad x = 0, \quad (2.20a)$$

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\kappa^-} \quad \text{en} \quad x = \ell^-, \quad (2.20b)$$

y para el electrodo positivo son

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\kappa^+} \quad \text{en} \quad x = \bar{\ell}^{sep}, \quad (2.21a)$$

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\sigma^+} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = 0 \quad \text{en} \quad x = \ell^{cel}. \quad (2.21b)$$

Como la fase sólida no existe en el separador, para este elemento resulta simplemente

$$\frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\kappa^{sep}} \quad \text{en} \quad x = \ell^- \quad \text{y} \quad x = \bar{\ell}^{sep}. \quad (2.22)$$

Al restar término a término (2.19) resulta la ecuación Daniel'-Bek (Newman, 1991)

$$aFj_n = \frac{\kappa\sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (2.23)$$

donde $\eta = \Phi_s - \Phi_e$, con las condiciones de frontera para el electrodo negativo

$$\frac{\partial \eta^-}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\sigma^-} \quad \text{en } x = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^-}{\partial x} = \frac{i_d}{S\kappa^-} \quad \text{en } x = \ell^-, \quad (2.24)$$

y para el electrodo positivo

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{i_d}{S\kappa^+} \quad \text{en } x = \bar{\ell}^{sep} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{-i_d}{S\sigma^+} \quad \text{en } x = \ell^{cel}. \quad (2.25)$$

A través de (2.19)-(2.25) es posible calcular la diferencia del potencial en la fase electrolítica en los extremos de la celda, es decir $\Phi_e|_{x=\ell^{cel}} - \Phi_e|_{x=0}$, la cual servirá posteriormente en la deducción de los modelos de partícula única (MPU) y de electrodo único (MEU) para celdas Li-Ion y capacitores DCE, respectivamente.

Al igualar el gradiente de la densidad de corriente en la fase electrolítica en (2.19) con la ecuación Daniel'-Bek (2.23) se obtiene

$$\frac{\sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial x^2}. \quad (2.26)$$

Integrando la ecuación anterior con respecto a x (a lo largo de la celda) y usando las condiciones de frontera de η y Φ_e se deducen expresiones para el potencial $\Phi_e(t, x)$ en cada elemento:

$$\Phi_e^- = \Phi_e^-|_{x=0} + \frac{\sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} (\eta^-|_{x=0} - \eta^-) - \frac{1}{S} \frac{x}{\kappa^- + \sigma^-} i_d \quad \text{para } 0 \leq x \leq \ell^- \quad (2.27a)$$

$$\Phi_e^{sep} = \Phi_e^-|_{x=\ell^-} - \frac{1}{S} \frac{x}{\kappa^{sep}} i_d \quad \text{para } \ell^- < x \leq \bar{\ell}^{sep} \quad (2.27b)$$

$$\Phi_e^+ = \Phi_e^{sep}|_{x=\bar{\ell}^{sep}} + \frac{\sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} (\eta^+|_{x=\bar{\ell}^{sep}} - \eta^+) + \frac{1}{S} \frac{\bar{\ell}^{sep} - x}{\kappa^+ + \sigma^+} i_d \quad \text{para } \bar{\ell}^{sep} < x \leq \ell^+ \quad (2.27c)$$

Evaluando Φ_e^- en $x = \ell^-$, Φ_e^{sep} en $x = \bar{\ell}^{sep}$ y Φ_e^+ en $x = \ell^{cel}$, la diferencia del potencial en la fase electrolítica en los extremos de la celda es

$$\begin{aligned} \Phi_e^+|_{x=\ell^{cel}} - \Phi_e^-|_{x=0} &= \frac{\sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} (\eta^-|_{x=0} - \eta^-|_{x=\ell^-}) + \frac{\sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} (\eta^+|_{x=\bar{\ell}^{sep}} - \eta^+|_{x=\ell^{cel}}) \\ &\quad - \frac{1}{S} \left(\frac{\ell^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{\bar{\ell}^{sep}}{\kappa^{sep}} + \frac{\ell^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \right) i_d. \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.3. Modelo de partícula única de celdas Li-Ion

Aunque en la literatura hay varias versiones del modelo de partícula única de celdas Li-Ion, la idea subyacente en todas es la misma: estudiar de manera promediada el proceso de intercalación de iones de litio por medio de una partícula representativa de cada electrodo. Este objetivo se consigue bajo las siguientes suposiciones:

1. El efecto de la formación de la capa eléctrica doble es despreciable, es decir, $j_n = j_n^{far}$.
2. La densidad de flujo en la interfase electrodo-solución es uniforme con respecto a la posición x en los electrodos, es decir, $j_n(t, x) = j_n(t)$.
3. La celda opera en un régimen de baja polarización.

2.3.1. Deducción general del modelo de partícula única

La primera suposición es válida porque el efecto de la capa eléctrica doble sólo es significativo a frecuencias superiores a 100 Hz, las cuales exceden por mucho el ancho de banda de operación de celdas Li-Ion (Ong y Newman, 1999). La segunda suposición se sustenta especialmente si los electrodos son delgados con respecto a su área transversal mientras las dos últimas suposiciones son válidas simultáneamente si la celda opera a corrientes bajas.

La segunda suposición reduce significativamente la complejidad del modelo al eliminar el acoplamiento de las condiciones de frontera (2.12) del problema de difusión de iones de litio en estado sólido y la ecuación de polarización Butler-Volmer (2.13). De esta manera, la densidad de flujo promediada $j_n(t)$ se calcula integrando la ecuación Daniel'-Bek (2.23) a lo largo de cada electrodo. Para el electrodo negativo resulta

$$\begin{aligned} j_n^-(t) &= \frac{1}{\ell^-} \int_0^{\ell^-} j_n(t, x) dx = \frac{1}{Fa^- \ell^-} \frac{\kappa^- \sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} \int_0^{\ell^-} \frac{\partial^2 \eta^-(t, x)}{\partial x^2} dx \\ &= \frac{1}{Fa^- \ell^-} \frac{\kappa^- \sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} \left(\frac{\partial \eta^-(t, \ell^-)}{\partial x} - \frac{\partial \eta^-(t, 0)}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (2.29)$$

mientras para el electrodo positivo

$$\begin{aligned} j_n^+(t) &= \frac{1}{\ell^+} \int_{\bar{\ell}^{sep}}^{\ell^{cel}} j_n(t, x) dx = \frac{1}{Fa^+ \ell^+} \frac{\kappa^+ \sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \int_{\bar{\ell}^{sep}}^{\ell^{cel}} \frac{\partial^2 \eta^+(t, x)}{\partial x^2} dx \\ &= \frac{1}{Fa^+ \ell^+} \frac{\kappa^+ \sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \left(\frac{\partial \eta^+(t, \ell^{cel})}{\partial x} - \frac{\partial \eta^+(t, \bar{\ell}^{sep})}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Sustituyendo las condiciones de frontera (2.24) y (2.25), finalmente $j_n(t)$ queda en función de la corriente aplicada i_d de la forma

$$j_n^- = \frac{i_d}{FSa^- \ell^-} \quad \text{y} \quad j_n^+ = \frac{-i_d}{FSa^+ \ell^+} \quad (2.31)$$

para los electrodos negativo y positivo, respectivamente. Entonces, la condición de frontera en la superficie de la partícula representativa de cada electrodo es

$$\frac{\partial c_s^-}{\partial r^-} = \frac{-1}{FSD_s^- a^- \ell^-} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_s^-}{d \ln c_s^-} \right)^{-1} i_d \quad \text{en} \quad r^- = R_s^-, \quad (2.32a)$$

$$\frac{\partial c_s^+}{\partial r^+} = \frac{1}{FSD_s^+ a^+ \ell^+} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_s^+}{d \ln c_s^+} \right)^{-1} i_d \quad \text{en} \quad r^+ = R_s^+. \quad (2.32b)$$

Con base en (2.15), la función de salida (2.17) se reescribe de la forma

$$v_d = (U(c_{ss}) + \eta_s + \Phi_e + FR_f j_n)|_{x=\ell^{cel}} - (U(c_{ss}) + \eta_s + \Phi_e + FR_f j_n)|_{x=0}, \quad (2.33)$$

o bien, en términos de cantidades promediadas a lo largo de los electrodos,

$$v_d = U^+(c_{ss}^+) - U^-(c_{ss}^-) + \eta_s^+ - \eta_s^- + \Phi_e^+|_{x=\ell^{cel}} - \Phi_e^-|_{x=0} + F(R_f^+ j_n^+ - R_f^- j_n^-). \quad (2.34)$$

Como el potencial η se supone uniforme a lo largo de cada electrodo, (2.28) se reduce a

$$\Phi_e^+|_{x=\ell^{cel}} - \Phi_e^-|_{x=0} = \frac{-1}{S} \left(\frac{\ell^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} + \frac{\ell^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \right) i_d \quad (2.35)$$

porque $\eta^-|_{x=0} - \eta^-|_{x=\ell^-} = \eta_{x=\bar{\ell}^{sep}}^+ - \eta^+|_{x=\ell^{cel}} = 0$. Sustituyendo (2.31) en (2.34) resulta

$$F(R_f^+ j_n^+ - R_f^- j_n^-) = \frac{-1}{S} \left(\frac{R_f^+}{a^+ \ell^+} + \frac{R_f^-}{a^- \ell^-} \right) i_d. \quad (2.36)$$

Recordando que $c_{ss}(t) = c_s(t, R_s)$ y definiendo la resistencia óhmica total de la celda

$$R_{cel} = \frac{1}{S} \left(\frac{\ell^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} + \frac{\ell^+}{\kappa^+ + \sigma^+} + \frac{R_f^-}{a^- \ell^-} + \frac{R_f^+}{a^+ \ell^+} \right), \quad (2.37)$$

la ecuación de salida (2.34) es finalmente

$$v_d = U^+(c_{ss}^+) - U^-(c_{ss}^-) + \eta_s^+(c_{ss}^-, i_d) - \eta_s^-(c_{ss}^-, i_d) - R_{cel} i_d. \quad (2.38)$$

El sobrepotencial η_s puede obtenerse a través de la función de polarización Butler-Volmer. Considerando que las reacciones farádicas son simétricas en ambos electrodos ($\alpha_a = \alpha_c = \frac{1}{2}$), la Ecuación (2.13) se reescribe

$$j_n = j_0 \left[\exp\left(\frac{F}{2RT} \eta_s\right) - \exp\left(\frac{-F}{2RT} \eta_s\right) \right] \quad (2.39)$$

y la densidad de flujo de intercambio es

$$j_0 = k_0 [c_e^0 (c_{sm} - c_{ss}) c_{ss}]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.40)$$

Al invertir (2.39) resulta

$$\eta_s = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{1}{2j_0} j_n \right) \quad (2.41)$$

y entonces los sobrepotenciales son

$$\eta_s^-(c_{ss}^-, i_d) = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{1}{2FSa^- k_0^- \ell^-} [c_e^0 (c_{sm}^- - c_{ss}^-) c_{ss}^-]^{-\frac{1}{2}} i_d \right\}, \quad (2.42a)$$

$$\eta_s^+(c_{ss}^+, i_d) = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{-1}{2FSa^+ k_0^+ \ell^+} [c_e^0 (c_{sm}^+ - c_{ss}^+) c_{ss}^+]^{-\frac{1}{2}} i_d \right\}. \quad (2.42b)$$

En este punto conviene redefinir el factor de corrección $\gamma = \gamma_s = \gamma_a$, normalizar la concentración de iones de litio en estado sólido c_s con respecto a su valor máximo c_{sm} y la coordenada radial r con respecto al radio R_s de una partícula representativa tal que

$$\zeta = x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} = \frac{n_a/V}{(n_a + n_b)/V} = \frac{c_s}{c_{sm}} \quad \text{y} \quad \xi = \frac{r}{R_s}, \quad (2.43)$$

donde n_a es el número de moles de iones intercalados, n_b el número de moles de huecos disponibles para intercalación, V es el volumen ocupado por las fracciones a y b , y $\zeta = x_a$ la fracción molar de iones insertados. A continuación se reescribe el modelo de partícula única.

Difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo negativo:

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial t} = \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \left(1 + \frac{d \ln \gamma^-}{d \ln \zeta^-} \right) \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} \right] \quad \text{con} \quad \zeta^-(0, \xi) = \zeta_0^-(\xi) \quad (2.44a)$$

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = \frac{-R_s^-}{FSD_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-} \left(1 + \frac{d \ln \gamma^-}{d \ln \zeta^-} \right)^{-1} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.44b)$$

Difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo positivo:

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial t} = \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \left(1 + \frac{d \ln \gamma^+}{d \ln \zeta^+} \right) \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} \right] \quad \text{con} \quad \zeta^+(0, \xi) = \zeta_0^+(\xi) \quad (2.45a)$$

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = \frac{R_s^+}{FSD_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+} \left(1 + \frac{d \ln \gamma^+}{d \ln \zeta^+} \right)^{-1} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.45b)$$

Sobrepotenciales de los electrodos:

$$\eta_s^-(\zeta_s^-, i_d) = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{1}{2FS\sqrt{c_e^0} a^- c_{sm}^- k_0^- \ell^-} [(1 - \zeta_s^-)\zeta_s^-]^{-\frac{1}{2}} i_d \right\} \quad (2.46a)$$

$$\eta_s^+(\zeta_s^+, i_d) = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{-1}{2FS\sqrt{c_e^0} a^+ c_{sm}^+ k_0^+ \ell^+} [(1 - \zeta_s^+)\zeta_s^+]^{-\frac{1}{2}} i_d \right\} \quad (2.46b)$$

Función de salida:

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - \eta_s^-(\zeta_s^-, i_d) + \eta_s^+(\zeta_s^+, i_d) - R_{cel} i_d, \quad (2.47)$$

con R^{cel} definida como en (2.37) y la fracción superficial $\zeta_s(t) = \zeta(t, \xi = 1)$.

La suposición 3 implica que el factor de corrección $1 + d \ln \gamma_s / d \ln c_s = 1 + d \ln \gamma / d \ln \zeta \approx 1$, lo cual vuelve lineales la ecuación de difusión en estado sólido (2.11) y sus condiciones de frontera (2.12). Esta misma suposición implica que el sobrepotencial η_s de cada electrodo varía muy poco en la ecuación Butler-Volmer de polarización (2.13), la cual entonces puede aproximarse con una versión linealizada alrededor de $\eta_s = 0$ de la forma

$$j_n = j_0 \frac{(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \eta_s. \quad (2.48)$$

Entonces, el sobrepotencial de los electrodos, con $\alpha_a = \alpha_c = \frac{1}{2}$, resulta

$$\eta_s = \frac{RT}{F} \frac{1}{j_0} j_n. \quad (2.49)$$

Sustituyendo (2.31), los sobrepotenciales de los electrodos son finalmente

$$\eta_s^-(c_{ss}^-, i_d) = \varrho^-(c_{ss}^-) i_d = \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^- k_0^- \ell^-} [(c_{sm}^- - c_{ss}^-) c_{ss}^-]^{-\frac{1}{2}} i_d, \quad (2.50a)$$

$$\eta_s^+(c_{ss}^+, i_d) = -\varrho^+(c_{ss}^+) i_d = \frac{-RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^+ k_0^+ \ell^+} [(c_{sm}^+ - c_{ss}^+) c_{ss}^+]^{-\frac{1}{2}} i_d. \quad (2.50b)$$

Con esta última consideración y con la normalización (2.43), el modelo se resume como sigue. Difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo negativo:

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial t} = \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} \right) \quad \text{con} \quad \zeta^-(0, \xi) = \zeta_0^-(\xi) \quad (2.51a)$$

$$\frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^-}{\partial \xi} = \frac{-R_s^-}{FSD_s^- a^- c_{sm}^-} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.51b)$$

Difusión de iones de litio en la partícula representativa del electrodo positivo:

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial t} = \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} \right) \quad \text{con} \quad \zeta^+(0, \xi) = \zeta_0^+(\xi) \quad (2.52a)$$

$$\frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = 0 \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \zeta^+}{\partial \xi} = \frac{R_s^+}{FSD_s^+ a^+ c_{sm}^+} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.52b)$$

Funciones auxiliares:

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^- c_{sm}^- k_0^- \ell^-} [(1 - \zeta_s^-) \zeta_s^-]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.53a)$$

$$\varrho^+(\zeta_s^+) = \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^+ c_{sm}^+ k_0^+ \ell^+} [(1 - \zeta_s^+) \zeta_s^+]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.53b)$$

Función de salida:

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + R_{cel}) i_d, \quad (2.54)$$

con R_{cel} definida como en (2.37) y $\zeta_s(t) = \zeta(t, \xi = 1)$. En la Figura 2.2 se muestra el perfil de las funciones $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$ normalizado contra los parámetros ϑ_c^- y ϑ_c^+ , respectivamente, definidos más adelante en (4.5).

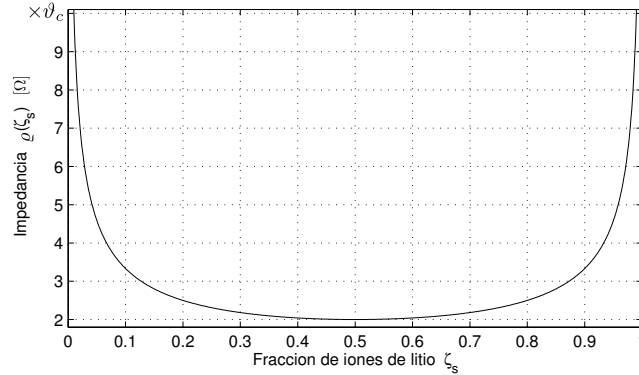


Figura 2.2: Perfil normalizado de las funciones $\varrho^-(\zeta_s^-)$ y $\varrho^+(\zeta_s^+)$

2.3.2. Potenciales de equilibrio de los electrodos

Como se especifica en la Sección 1.1, los electrodos negativos (ánodos) de celdas Li-Ion se fabrican de compuestos carbónicos (grafito, coque de petróleo) con inserciones de litio, identificados por la fórmula LiC_6 . Los electrodos positivos (cátodos) se fabrican de uno o varios óxidos metálicos

con inserciones de litio, como LiMn_2O_4 y LiCoO_2 o $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Recientemente se ha extendido el uso de LiFePO_4 (fosfato férrico) en aplicaciones portátiles y se investiga su aplicación en vehículos eléctricos. Las combinaciones ánodo-cátodo más comunes y sus aplicaciones típicas se enumeran brevemente a continuación.

1. LiC_6 (coque de petróleo)- LiMn_2O_4 : Es la primera generación de celdas Li-Ion reversibles. Aunque actualmente está en desuso, esta tecnología sigue en desarrollo con el fin de aplicarse a vehículos eléctricos híbridos.
2. LiC_6 (grafito)- LiCoO_2 : Es la segunda generación de celdas Li-Ion y se usa actualmente a dispositivos portátiles ligeros (teléfonos celulares, computadoras, herramientas, etc.).
3. LiC_6 (grafito)- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$: Con características similares a la combinación anterior, es una alternativa más barata y actualmente se aplica a vehículos eléctricos.
4. LiC_6 (grafito)- LiFePO_4 : Es la generación más reciente. Se encuentra en desarrollo y actualmente su aplicación principal es en dispositivos portátiles ligeros, aunque también se investiga su uso en vehículos eléctricos híbridos.

En la expresión (2.54) se observa que la diferencia $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ entre los potenciales de equilibrio (en la superficie de las partículas representativas) de los electrodos positivo y negativo, respectivamente, es la principal contribución a la tensión de salida $v_d(t)$ de una celda Li-Ion. El perfil del potencial de equilibrio (potencial de circuito abierto) de un electrodo particular depende del material con que está construido, aunque predomina un componente sigmoideal, y varía monótonicamente en sentido decreciente con respecto a su argumento, ζ_s^- o ζ_s^+ , según el electrodo de que se trate. Comúnmente, la caracterización de los potenciales de equilibrio se realiza fuera de línea con experimentos sobre «media celda», los cuales pueden ser principalmente de dos tipos. El primero corresponde al caso en que sólo cuenta con una celda comercial sellada y se asume conocido el perfil del potencial de equilibrio del electrodo opuesto al de interés, como en (Smith y Wang, 2006b). La celda se lleva a su tensión máxima (o mínima) nominal y se descarga (o carga) lentamente. Finalmente, con base en los datos generados durante el experimento, se recupera el perfil del potencial de equilibrio del electrodo de interés. En el segundo método de caracterización de media celda se tiene acceso directo a los materiales de construcción de electrodo de interés, como en (Karthikeyan *et al.*, 2008). Entonces caso se construye media celda experimental usando el material del electrodo de interés y litio sólido a manera de electrodo de referencia. Como en el primer caso, el perfil del electrodo de interés se sintetiza a partir de datos experimentales.

En los dos escenarios de caracterización descritos se usan conjuntos de funciones ortogonales arbitrarias (polinomios, funciones exponenciales, trigonométricas, hiperbólicas, *splines*, etc.) y métodos estándar de regresión numérica para obtener una expresión que describa el perfil del potencial U de interés con respecto a la fracción ζ_s de iones de litio. A menudo los perfiles de los potenciales tienen formas caprichosas con secuencias de caídas pronunciadas y mesetas, por lo cual es común obtener expresiones complicadas con parametrizaciones no lineales así como funciones definidas por intervalos, lo cual dificulta (aunque no impide) su incorporación en algoritmos de identificación en línea. Como ilustración, a continuación se muestran las funciones de los potenciales de equilibrio de la celda reportada por Smith y Wang (2006b), la cual se usa como ejemplo en el resto de la tesis. Los autores tomaron de (Doyle y Fuentes, 2003) el potencial de equilibrio del electrodo negativo, mientras el potencial del electrodo positivo lo obtuvieron por medio de experimentos propios. Se definen $x = \zeta_s^-$ y $y = \zeta_s^+$ por simplicidad.

- Electrodo negativo (LiC₆, grafito):

$$\begin{aligned}
 U^-(x) = & 8.002296379 + 5.064722977x - 12.57808059x^{\frac{1}{2}} - 8.632208755 \times 10^{-4}x^{-1} \\
 & + 2.176468281 \times 10^{-5}x^{\frac{3}{2}} - 0.4601573522e^{15(0.06-x)} \\
 & - 0.5536351675e^{-2.432630003(x-0.92)}
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

- Electrodo positivo (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂):

$$\begin{aligned}
 U^+(y) = & 85.685y^6 - 357.70y^5 + 613.89y^4 - 555.65y^3 + 281.06y^2 - 76.648y \\
 & - 0.30987e^{5.657y^{115}} + 13.1983
 \end{aligned} \tag{2.56}$$

El Apéndice B contiene una colección de funciones de potenciales de equilibrio de electrodos fabricados con los materiales enumerados al inicio de esta sección, las cuales fueron obtenidas de una revisión bibliográfica exhaustiva. Los potenciales de electrodos de LiFePO₄ considerados son estáticos y univaluados, aunque está demostrado que tales electrodos presentan histéresis según la dirección de la corriente aplicada (Srinivasan y Newman, 2006; Safari y Delacourt, 2011a).

Un enfoque más sistemático para obtener expresiones que representen los potenciales de equilibrio de electrodos de celdas Li-Ion es la teoría de la energía libre de Gibbs (en exceso), la cual está resumida brevemente en el Apéndice C. Bajo este contexto, los potenciales de equilibrio $U(\zeta_s)$ tienen tres componentes combinados aditivamente de la forma

$$U(\zeta_s) = U_0 + U_N(\zeta_s) + U_E(\zeta_s). \tag{2.57}$$

U_0 es el potencial estándar del electrodo, en general constante. $U_N(\zeta_s)$ es el potencial ideal o de Nernst, el cual representa la variación del potencial de equilibrio con respecto a la fracción molar normalizada ζ_s en condiciones ideales a temperatura ambiente ($T = 20^\circ\text{C} = 293.5\text{ K}$), y se determina por la función sigmoideal

$$U_N(\zeta_s) = \frac{RT}{F} [\ln(1-\zeta_s) - \ln \zeta_s], \tag{2.58}$$

donde R es la constante ideal de los gases y F la constante de Faraday. Finalmente, el potencial en exceso $U_E(\zeta_s)$ indica la diferencia entre el comportamiento ideal y la variación experimental observada en el potencial U con respecto a ζ_s . En general, U_E es un término arbitrario y se diseña para cada aplicación específica. En el caso de celdas Li-Ion se ha usado tanto la expansión de Wohl (Verbrugge y Koch, 1996)

$$U_E(\zeta_s) = \sum_{k=1}^N \vartheta_k \zeta_s^k, \tag{2.59}$$

como la expansión de Redlich-Kister (Karthikeyan *et al.*, 2008)

$$U_E(\zeta_s) = \vartheta_1(2\zeta_s - 1) + \sum_{k=2}^N \vartheta_k [2(k+1)(\zeta_s^2 - \zeta_s) + 1](2\zeta_s - 1)^{k-2}, \tag{2.60}$$

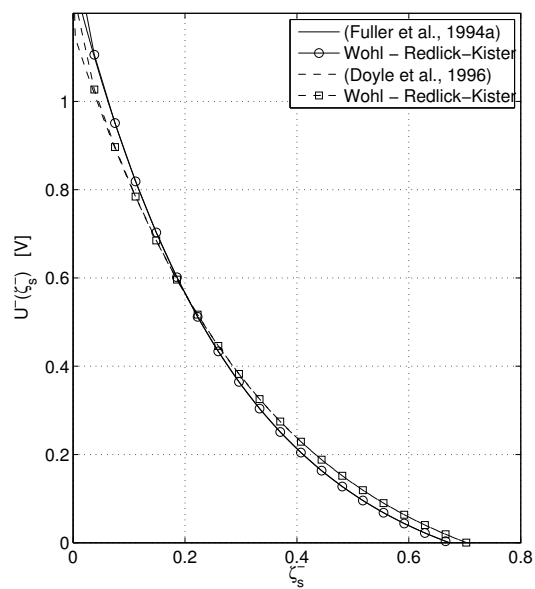
las cuales son combinaciones lineales de polinomios de diferentes bases. Aunque ambas expansiones son equivalentes porque en general existe una relación unívoca entre los parámetros ϑ_k de una y otra, los parámetros de la expansión Redlich-Kister se mantienen dentro del mismo orden de

magnitud, mientras los parámetros de la expansión de Wohl tienden a incrementar junto con el grado del polinomio asociado. De esta manera, la expansión (2.60) es más conveniente que (2.59) para plantear estrategias de identificación en línea; conocer la ventana de variación de los parámetros facilita la calibración de algoritmos robustos como mínimos cuadrados con zona muerta, con proyección o con pérdida (Ioannou y Sun, 1995).

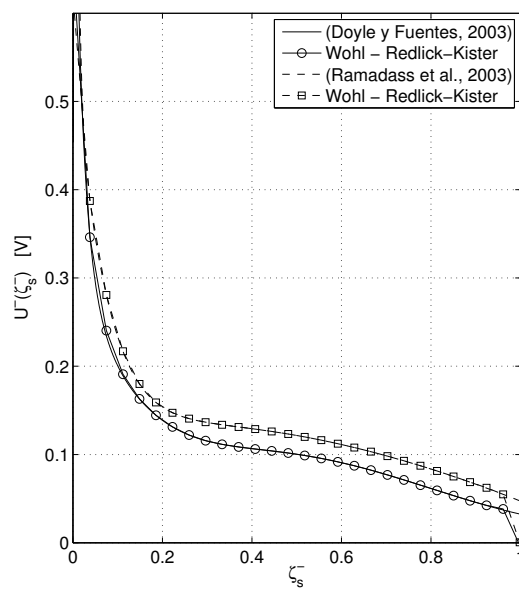
En las Figuras 2.3 y 2.4 se comparan los perfiles de varios potenciales de equilibrio de electrodos negativos y positivos de celdas Li-Ion, correspondientes a las combinaciones ánodo-cátodo más comunes encontradas en la literatura, contra aproximaciones basadas en las expansiones de Wohl y Redlich-Kister. En todos los casos, los parámetros ϑ_k se obtuvieron con el comando `fit` de Matlab usando un algoritmo lineal de mínimos cuadrados. La temperatura se fijó en 20°C y el número de parámetros se incrementó hasta conseguir un error cuadrático medio menor a 10^{-2} ; la excepción fue potencial del cátodo de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ tomado de (Dai *et al.*, 2014), para el cual el mejor error cuadrático medio obtenido fue poco menor a 6×10^{-2} (ver la Ecuación (B.14)). Los resultados de los ajustes se muestran en las Tablas D.3 y D.4.

En la Figura 2.3 se muestran potenciales relacionados con ánodos de LiC_6 , clasificados por familias según su perfil. La Familia 1 ($k=4$) corresponde a ánodos fabricados con coque de petróleo, usados en las primeras generaciones de celdas Li-Ion; las Familias 2 y 3 ($k=12$) corresponden a carbón duro; los potenciales de la Familia 4 ($k=12$), debido a las mesetas que se observan en los perfiles, posiblemente corresponden a ánodos de MCMB (*meso-carbon micro-beads*) como los reportados en (Karthikeyan *et al.*, 2008). En todos los casos se observa que los potenciales aproximados a través del planteamiento de (2.57) junto con las expansiones (2.59) y (2.60) son casi idénticos a los potenciales encontrados en la literatura dentro del rango útil típico de un ánodo, es decir, dentro de la ventana $\sim 0.01 < \zeta_s^- < \sim 0.8$ (Karthikeyan *et al.*, 2008). Sólo en el caso de la Familia 1 hay pequeñas discrepancias cuando $\zeta_s^- < 0.05$.

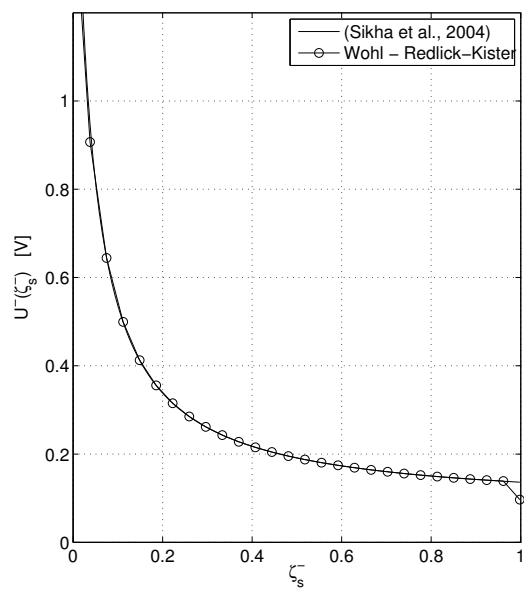
En la Figura 2.4 se muestran los potenciales de equilibrio y sus aproximaciones basadas en (2.57) y las expansiones (2.59) y (2.60) de cuatro materiales usados para fabricar cátodos de celdas Li-Ion y revisados en (Zhang, 2011b). En este caso, el rango útil se encuentra dentro de $\sim 0.45 < \zeta_s^+ < \sim 0.98$ (Karthikeyan *et al.*, 2008). En la Figura 2.4a (LiMn_2O_4 , $k=9$) se observa que las aproximaciones reproducen con mucha precisión dentro de todo el rango útil, mientras el resto presenta pequeñas discrepancias cuando $\zeta_s^+ > 0.9$. En la Figura 2.4b (LiCoO_2 , $k=5$) las aproximaciones claramente reproducen los potenciales de referencia dentro del rango útil. Los dos potenciales tomados de (Ramadass *et al.*, 2003; Sikha *et al.*, 2004) son regresiones basadas en cocientes de polinomios cuyo denominador tiene raíces dentro de $0.2 < \zeta_s^+ < 0.45$, lo cual explica el comportamiento hiperbólico de los perfiles de referencia. En la Figura 2.4c se muestra la mejor aproximación obtenida para el material correspondiente ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $k=7$). En este caso, incluso aumentando drásticamente el número de términos de las expansiones polinomiales, no fue posible mejorar la precisión hacia el final del rango útil. Finalmente, en la Figura 2.4d se muestran dos potenciales típicos de cátodos fabricados con LiFePO_4 , los cuales se caracterizan por tener poca variación dentro de la mayor parte del rango útil y tener una caída pronunciada hacia el final. Debido a tal característica, en comparación con las aproximaciones de otros potenciales, se necesitaron muchos términos ($k=13$) para conseguir aproximaciones que cumplieran con el error cuadrático medio prefijado.



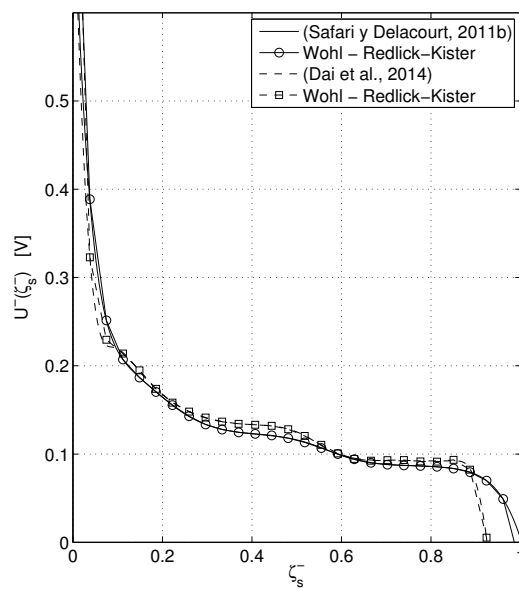
(a) Familia 1



(b) Familia 2



(c) Familia 3



(d) Familia 4

Figura 2.3: Potenciales de equilibrio de electrodos negativos (LiC_6) de celdas Li-Ion

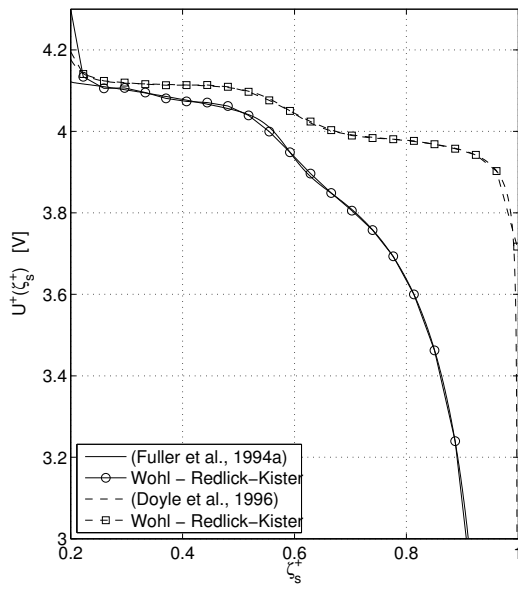
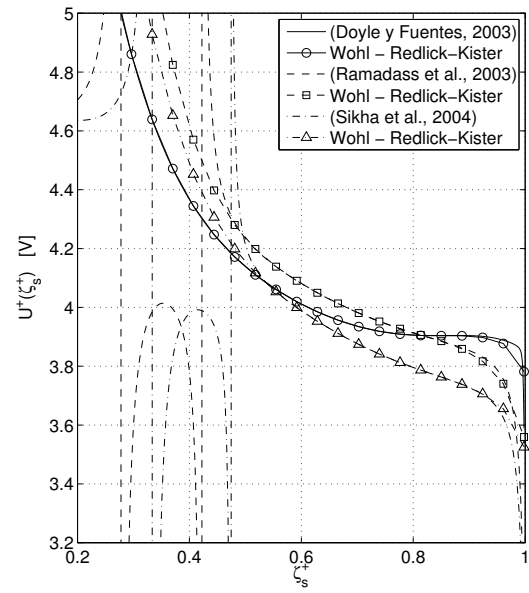
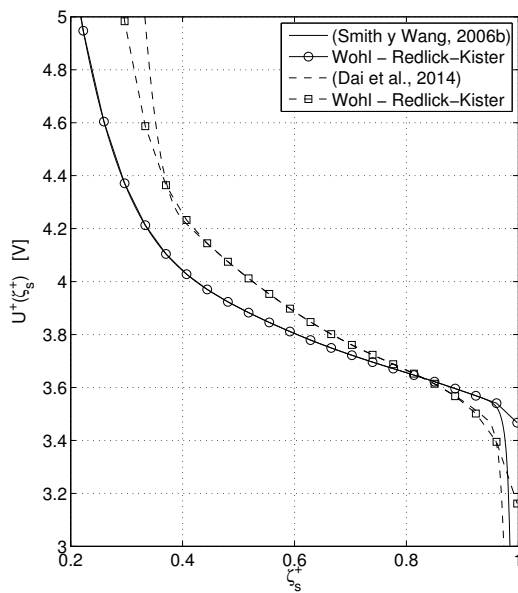
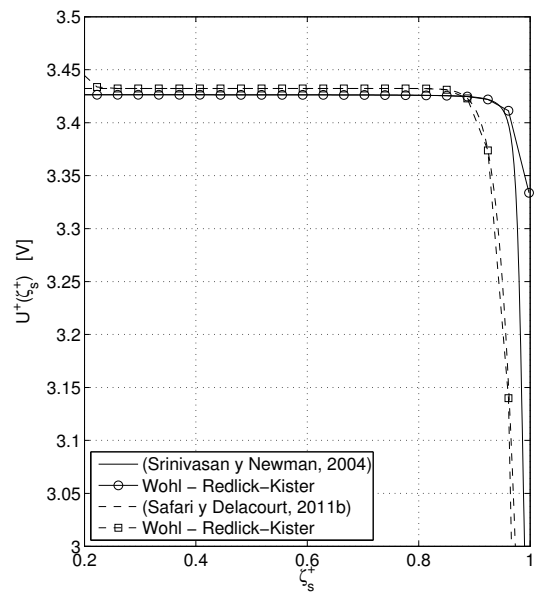
(a) LiMn_2O_4 (b) LiCoO_2 (c) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (d) LiFePO_4

Figura 2.4: Potenciales de equilibrio de electrodos positivos de celdas Li-Ion

Observaciones

1. En la mayoría de las referencias consultadas se asume que la ecuación de difusión (2.12) y sus condiciones de frontera (2.11) son lineales, es decir, que $1 + d \ln \gamma_s / d \ln c_s = 1$. Esto se debe a que el fenómeno de difusión de iones de litio en estado sólido se formula a través de las leyes de Fick, caso particular de la teoría de soluciones diluidas (ver el Apéndice A). Sin embargo, el primer enfoque sólo toma en cuenta la interacción del soluto con el solvente y desprecia la interacción entre las especies iónicas, lo cual puede provocar errores importantes en las predicciones del modelo de partícula única operando a corrientes mayores a la nominal (Chaturvedi *et al.*, 2010). Tales errores comúnmente se atribuyen a la simplificación inicial, es decir, despreciar la dinámica de la concentración del electrolito en la solución ($c_e(t, x) = c_e^0$).
2. Siguiendo la idea de (Verbrugge y Koch, 1996), el mismo problema de difusión se plantea en (Karthikeyan *et al.*, 2008) con base en la teoría de soluciones concentradas y el coeficiente de actividad $\gamma_s(c_{ss})$ en el factor de corrección se calcula por medio de la energía libre de Gibbs en exceso (ver el final del Apéndice C). Con esta mejora el modelo muestra predicciones con error mínimo al aplicar corrientes de hasta el doble del valor nominal. Sin embargo, aumenta sustancialmente la complejidad del problema de difusión en estado sólido. Por esta razón, un objetivo particular de esta tesis es plantear el problema de observación e identificación de modelos en el contexto de la teoría clásica de observadores adaptables a partir del modelo (2.51)-(2.54), usando ecuaciones de estado lineales, tal que los parámetros se calibren automáticamente.
3. A pesar que la tercera suposición permite el uso de la versión linealizada (2.48) de la ecuación Butler-Volmer, en la literatura casi nunca se explota esta ventaja, salvo en trabajos seminales (Newman y Tobias, 1962; Newman y Tiedeman, 1975) o en estudios del problema de difusión en estado sólido por medio de técnicas en el dominio de la frecuencia. Por lo común se conservan las expresiones no lineales (2.42) de los sobrepotenciales en las interfaces electrodo-solución, o bien, en su forma normalizada (2.46), lo cual implica contradicciones metodológicas y complica el modelo innecesariamente.
4. Aunque a final de cuentas el planteamiento de los potenciales de equilibrio de los electrodos esté basado en aproximaciones heurísticas de los potenciales en exceso, este enfoque tiene una base teórica firme y sistemática. Además, las expresiones resultantes poseen propiedades estructurales útiles, como suavidad, continuidad y parametrización lineal. Sin embargo, en el futuro, quizá sea conveniente sintetizar potenciales de exceso con base en las características de cada material (menos genéricos) con el fin de disminuir la cantidad de parámetros, lo cual podría dar como resultado expresiones con parametrizaciones no lineales. Lo anterior impone un reto que está fuera de los alcances de esta tesis.

2.4. Modelo de electrodo único de capacitores DCE

El modelo de electrodo único para capacitores DCE está basado en las siguientes suposiciones:

1. Las reacciones farádicas son despreciables, es decir, $j_n = j_n^{cap}$.
2. Los electrodos son de igual geometría y composición.
3. El capacitor opera dentro de los límites nominales de corriente y tensión.

La primera suposición es obvia porque no hay material de intercalación en los electrodos de capacitores DCE y además, bajo la tercera suposición, las reacciones farádicas parásitas en estos dispositivos tienen efectos mínimos (Pillay y Newman, 1996). Por otro lado, por simplicidad de fabricación, la segunda suposición en general se cumple.

Al igualar la ecuación Daniel'-Bek (2.23) con la ecuación (2.16), que describe la dinámica de la formación de la capa eléctrica doble en las paredes de los poros de los electrodos, bajo la primera suposición, la distribución del potencial $\eta(t, x)$ en el electrodo negativo es

$$\frac{\partial \eta^-}{\partial t} = \frac{1}{a^- C_e^-} \frac{\kappa^- \sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} \frac{\partial^2 \eta^-}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \eta^-(0, x) = \eta_0^-(x) \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq \ell^-, \quad (2.61)$$

con las condiciones de frontera (de la ecuación Daniel'-Bek)

$$\frac{\partial \eta^-}{\partial x} = \frac{-i_d}{S \sigma^-} \quad \text{en} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^-}{\partial x} = \frac{i_d}{S \kappa^-} \quad \text{en} \quad x = \ell^-, \quad (2.62)$$

mientras para el electrodo positivo resulta

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial t} = \frac{1}{a^+ C_e^+} \frac{\kappa^+ \sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \frac{\partial^2 \eta^+}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \eta^+(0, x) = \eta_0^+(x) \quad \text{para} \quad \bar{\ell}^{sep} \leq x \leq \ell^{cel}, \quad (2.63)$$

con las condiciones de frontera (también de la ecuación Daniel'-Bek)

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{i_d}{S \kappa^+} \quad \text{en} \quad x = \bar{\ell}^{sep} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{-i_d}{S \sigma^+} \quad \text{en} \quad x = \ell^{cel}. \quad (2.64)$$

La función de salida (2.17) puede reescribirse de la forma

$$v_d = (\eta^+ + \Phi_e^+) |_{x=\ell^{cel}} - (\eta^- + \Phi_e^-) |_{x=0}, \quad (2.65)$$

o bien, sustituyendo (2.28) y simplificando

$$v_d = \frac{-\kappa^-}{\kappa^- + \sigma^-} \eta^- |_{x=0} - \frac{\sigma^-}{\kappa^- + \sigma^-} \eta^- |_{x=\ell^-} + \frac{\sigma^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \eta^+ |_{x=\bar{\ell}^{sep}} + \frac{\kappa^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \eta^+ |_{x=\ell^{cel}} - \frac{1}{S} \left(\frac{\ell^-}{\kappa^- + \sigma^-} + \frac{\bar{\ell}^{sep}}{\kappa^{sep}} + \frac{\ell^+}{\kappa^+ + \sigma^+} \right) i_d. \quad (2.66)$$

La suposición sobre la simetría entre los electrodos permite hacer $\kappa = \kappa^\pm$, $\sigma = \sigma^\pm$, $\ell = \ell^\pm$, $a = a^\pm$, $C_e = C_e^\pm$, $\eta^- |_{x=0} = -\eta^+ |_{x=\ell^{cel}}$ y $\eta^- |_{x=\ell^-} = -\eta^+ |_{x=\bar{\ell}^{sep}}$. Entonces, es suficiente considerar la dinámica de uno de los dos electrodos; se escoge el positivo por simplicidad. La tercera suposición implica que la capacitancia específica de los electrodos C_e es un parámetro constante. De esta forma, el modelo de electrodo único (MEU) resulta

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial t} = \frac{1}{a C_e} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta^+}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \eta^+(0, x) = \eta_0^+(x) \quad \text{para} \quad \bar{\ell}^{sep} \leq x \leq \ell^{cel} \quad (2.67a)$$

$$\frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{i_d}{S \kappa} \quad \text{en} \quad x = \bar{\ell}^{sep} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta^+}{\partial x} = \frac{-i_d}{S \sigma} \quad \text{en} \quad x = \ell^{cel}, \quad (2.67b)$$

y la función de salida se reduce a

$$v_d = \frac{2 \sigma}{\kappa + \sigma} \eta^+ |_{x=\bar{\ell}^{sep}} + \frac{2 \kappa}{\kappa + \sigma} \eta^+ |_{x=\ell^{cel}} - \frac{1}{S} \left(\frac{2 \ell}{\kappa + \sigma} + \frac{\bar{\ell}^{sep}}{\kappa^{sep}} \right) i_d. \quad (2.68)$$

Finalmente, haciendo $\eta = \eta^+$ y normalizando la coordenada longitudinal sobre el electrodo positivo de la manera $\xi = (x + \bar{\ell}^{sep})/\ell$, el MEU se reescribe como se muestra a continuación.

Ecuación de carga de la capa eléctrica doble:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \quad \text{con} \quad \eta(0, \xi) = \eta_0(\xi) \quad \text{para} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (2.69)$$

Condiciones de frontera:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \frac{\ell}{S\kappa} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \frac{-\ell}{S\sigma} i_d \quad \text{en} \quad \xi = 1 \quad (2.70)$$

Función de salida:

$$v_d = \frac{2\sigma}{\kappa + \sigma} \eta|_{\xi=0} + \frac{2\kappa}{\kappa + \sigma} \eta|_{\xi=1} - \frac{1}{S} \left(\frac{2\ell}{\kappa + \sigma} + \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep}} \right) i_d \quad (2.71)$$

Capítulo 3

Reducción de orden

En este capítulo se obtienen aproximaciones de orden finito de los problemas de difusión asociados a los modelos de partícula única de celdas Li-Ion y de electrodo único de capacitores DCE. Primero se desarrollan dos criterios, sugeridos pero no explorados en (Smith *et al.*, 2008), para elegir el orden de los modelos reducidos: uno basado en la cobertura del espectro de la señal de excitación y otro en la magnitud de los residuos de la convolución entre la ecuación de estado del modelo y la señal de entrada. La aplicación de estos criterios se ejemplifica con una señal de prueba rectangular, en la cual se basan los protocolos recomendados por fabricantes e instituciones normativas para caracterizar celdas Li-Ion y capacitores DCE. Después se evalúa, en el dominio del tiempo y de la frecuencia, la precisión de tres métodos de discretización aplicados en sus formas clásicas a los problemas de difusión con el fin de comparar el compromiso entre el orden y la precisión de cada aproximación. Los métodos evaluados son el del elemento finito, el de diferencias finitas y el de cuadratura diferencial; los tres se combinan con cuatro mallas de discretización. Además se prueban dos aproximaciones polinomiales de orden bajo propuestas en una simplificación alternativa del MPU de celdas Li-Ion.

3.1. Problemas de difusión

Las ecuaciones de estado de los modelos en estudio son ecuaciones de difusión en una dimensión, sin convección ni términos fuente y con condiciones de frontera de Neumann. En el MPU, el problema de difusión de iones de litio en estado sólido de cada electrodo se representa con la ecuación de difusión radial

$$\frac{\partial \psi(t, \xi)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \psi(t, \xi)}{\partial \xi} \right). \quad (3.1)$$

En el MEU de capacitores DCE, la distribución del potencial en la interfase electrodo-solución se describe a lo largo del electrodo (positivo) con la ecuación de difusión longitudinal

$$\frac{\partial \psi(t, \xi)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 \psi(t, \xi)}{\partial \xi^2}. \quad (3.2)$$

En ambos casos la condición inicial es $\psi(0, \xi) = \psi_0(\xi)$, el dominio espacial es $0 \leq \xi \leq 1$ y las condiciones de frontera pueden generalizarse de la forma

$$\frac{\partial \psi(t, 0)}{\partial \xi} = w_0(t) \quad \text{y} \quad \frac{\partial \psi(t, 1)}{\partial \xi} = w_1(t). \quad (3.3)$$

De esta forma, el objeto de estudio de este capítulo es el problema de difusión radial (PDR) y el problema de difusión longitudinal (PDL) definidos por (3.1), (3.3) y (3.2), (3.3), respectivamente. Para el MPU, la variable de estado, la constante de tiempo τ y las condiciones de frontera se redefinen tal que

$$\psi^-(t, \xi) = \zeta^-(t, \xi), \quad \frac{1}{\tau^-} = \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2}, \quad w_0^-(t) = 0 \quad \text{y} \quad w_1^-(t) = \frac{-R_s^-}{FSD_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-} i_d(t), \quad (3.4a)$$

$$\psi^+(t, \xi) = \zeta^+(t, \xi), \quad \frac{1}{\tau^+} = \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2}, \quad w_0^+(t) = 0 \quad \text{y} \quad w_1^+(t) = \frac{R_s^+}{FSD_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+} i_d(t), \quad (3.4b)$$

para los electrodos negativo y positivo. Definiciones análogas para el MEU son

$$\psi(t, \xi) = \eta(t, \xi), \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma}, \quad w_0(t) = \frac{\ell}{S\kappa} i_d(t) \quad \text{y} \quad w_1(t) = \frac{-\ell}{S\sigma} i_d(t). \quad (3.5)$$

3.2. Criterios de selección de orden

En (Smith *et al.*, 2008) se sugieren pero no se discuten dos criterios para seleccionar el orden de una variante del MPU propuesto en (Smith *et al.*, 2007). El primer criterio consiste en escoger el ancho de banda del modelo reducido tal que cubra una parte representativa del espectro de la señal de prueba aplicada. En el segundo se estudia el efecto de la señal de entrada sobre las ecuaciones de difusión comparando la magnitud de los residuos asociados con cada modo de la respuesta del sistema (o subsistema) y se escoge al modelo reducido tal que conserve los modos dominantes. La suposición fundamental para ambos criterios es que la respuesta en los puntos de interés críticos (las fronteras) de los modelos aproximados de orden q es idéntica a la respuesta analítica dentro del ancho de banda delimitado por la magnitud $|p_q|$ del q -ésimo polo, cuya determinación es el problema a resolver en esta sección; en la siguiente se probarán varias combinaciones entre métodos y mallas de discretización para discernir cuál de ellas se acerca más a tal idealización.

En el análisis sólo se consideran funciones de transferencia que relacionan las condiciones $w_0(t)$ y $w_1(t)$ con la variable de estado $\psi(t, \xi)$ evaluada en las fronteras $\xi = 0$ y $\xi = 1$. La justificación es que, tanto para el PDR como para el PDL, el efecto crítico de una entrada sobre la variable de estado se manifiesta en las fronteras (Bhikkaji y Söderström, 2001). Además, la variable de estado afecta las funciones de salida de los modelos en estudio sólo a través de su valor en dichos puntos; en el caso del MPU la relación ocurre principalmente a través de los potenciales de equilibrio $U^-(\zeta^-)$ y $U^+(\zeta^+)$, mientras en el MEU ocurre directamente (ver las ecuaciones (2.54) y (2.71)).

3.2.1. Funciones de transferencia en las fronteras

Supónganse condiciones iniciales nulas $\psi_0(\xi) = 0$. Al aplicar la transformada de Laplace $\mathcal{L}\{\cdot\}$ a la ecuación de estado (3.1) del PDR y a las condiciones de frontera (3.3); resolver la ecuación diferencial ordinaria resultante en términos de $\Psi(s, \xi) = \mathcal{L}\{\psi(t, \xi)\}$ y sus derivadas con respecto a la variable espacial ξ , y evaluar la solución en la frontera $\xi = 1$, se obtiene la función de transferencia

$$\frac{\Psi(s, 1)}{W_1(s)} = \frac{-\tanh(\sqrt{\tau s})}{\tanh(\sqrt{\tau s}) - \sqrt{\tau s}}, \quad (3.6)$$

la cual relaciona la variable de estado $\psi(t, \xi)$ evaluada en la superficie $\xi = 1$ de una partícula esférica con la condición de frontera $w_1(t)$ (Jacobsen y West, 1995); en este caso $W_1(s) = \mathcal{L}\{w_1(t)\}$

y $\Psi(s, 1) = \mathcal{L}\{\psi(t, 1)\}$. Además, se sabe que los problemas de difusión (3.1), (3.3) y (3.2), (3.3) tienen polos puramente reales y no positivos (Carslaw y Jaeger, 1959; Haberman, 2004). Entonces, la función de transferencia (3.6) puede expandirse como la serie infinita

$$\frac{\Psi(s, 1)}{W_1(s)} = \frac{3}{\tau s} + \frac{2}{\tau} \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{s - p_k}. \quad (3.7)$$

Los polos en este caso son $p_k = -\gamma_k/\tau$, con $k = 1, 2, \dots$, donde los valores característicos γ_k del problema de Sturm-Liouville se obtienen resolviendo $\sqrt{\gamma_k} = \tan(\sqrt{\gamma_k})$ con $\gamma_k \geq 0$.

De manera similar, al resolver el PDL (3.2), (3.3) para $\Psi(s, \xi)$ en el dominio de s , como en (Srinivasan y Weidner, 1999), resultan las funciones de transferencia

$$\frac{\Psi(s, 0)}{W_1(s)} = \frac{1}{\sqrt{\tau s} \sinh(\sqrt{\tau s})}, \quad (3.8a)$$

$$\frac{\Psi(s, 1)}{W_1(s)} = \frac{\cosh(\sqrt{\tau s})}{\sqrt{\tau s} \sinh(\sqrt{\tau s})}, \quad (3.8b)$$

las cuales relacionan la variable de estado evaluada en las fronteras $\xi = 0$ y $\xi = 1$ con $w_1(t)$. Las funciones de transferencia relativas a $w_0(t)$ se estudian implícitamente a través de (3.8) porque $\Psi(s, 0)/W_0(s) = -\Psi(s, 1)/W_1(s)$ y $\Psi(s, 1)/W_0(s) = -\Psi(s, 0)/W_1(s)$ debido a la simetría del problema. Entonces, se asumirá por superposición que $w_0(t) = 0$. Así como (3.6), las funciones de transferencia (3.8) pueden expandirse como las series infinitas

$$\frac{\Psi(s, 0)}{W_1(s)} = \frac{1}{\tau s} + \frac{2}{\tau} \sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{s - p_k}, \quad (3.9a)$$

$$\frac{\Psi(s, 1)}{W_1(s)} = \frac{1}{\tau s} + \frac{2}{\tau} \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{s - p_k}, \quad (3.9b)$$

en las cuales los polos son también $p_k = -\gamma_k/\tau$, con $k = 1, 2, \dots$, pero los valores característicos se calculan de manera cerrada con $\gamma_k = (k-1)^2\pi^2 \geq 0$.

3.2.2. Selección de orden por ancho de banda

Bajo este criterio, el orden del modelo reducido se escoge tal que la magnitud del polo más alejado hacia la izquierda del origen del plano complejo cubra una banda representativa del espectro de la señal de prueba, cuyo límite superior es la frecuencia crítica $\bar{\omega}$. De esta forma, el enunciado del criterio es

$$|p_q| \geq \bar{\omega} \quad \text{o bien} \quad \gamma_q \geq \tau \bar{\omega}, \quad (3.10)$$

donde q es el orden del modelo (o submodelo en el caso del MPU) reducido y p_q es el polo más «rápido» de la aproximación. Por lo tanto, es necesario conocer el espectro de energía o de potencia de la señal de excitación para fijar $\bar{\omega}$.

Las señales compuestas por pulsos rectangulares son perfiles básicos usados para caracterizar celdas Li-Ion y capacitores DCE (U.S. DOE, 2003, 2004; Maxwell Technologies, 2009). Considérese una señal rectangular $\Pi(t)$ de amplitud h_{Π} aplicada en $w_1(t)$, la cual sube a su valor máximo en $t = t_0$, regresa al mínimo en $t = t_0 + t_{\Pi}$ y permanece ahí en el futuro, es decir,

$$\Pi(t) = h_{\Pi} [\mathcal{U}(t-t_0) - \mathcal{U}(t-(t_0 + t_{\Pi}))], \quad (3.11)$$

donde $\mathcal{U}(\cdot)$ es la función escalón unitario. Con base en el teorema de Parseval (Hsu, 1970), el contenido total de energía E_{Π}^* de $\Pi(t)$ es

$$E_{\Pi}^* = \int_{-\infty}^{\infty} |\Pi(t)|^2 dt = \int_{t_0}^{t_0+t_{\Pi}} h_{\Pi}^2 dt = h_{\Pi}^2 t_{\Pi}. \quad (3.12)$$

Por otro lado, el espectro de energía de $\Pi(t)$ es la función

$$|\bar{\Pi}(\omega)|^2 = h_{\Pi}^2 t_{\Pi}^2 \frac{\text{sen}^2\left(\frac{t_{\Pi}\omega}{2}\right)}{\left(\frac{t_{\Pi}\omega}{2}\right)^2}, \quad (3.13)$$

con $\bar{\Pi}(\omega) = \mathcal{F}\{\Pi(t)\}$ la transformada de Fourier de $\Pi(t)$, cuyo perfil se muestra en la Figura 3.1.

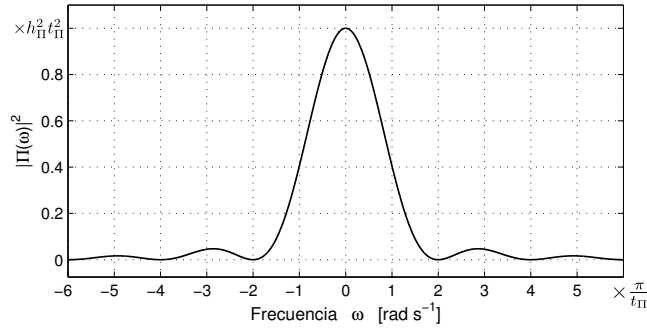


Figura 3.1: Espectro de energía de $\Pi(t)$

Usando la versión en el dominio de la frecuencia ω del teorema de Parseval, el contenido de energía en la banda $0 \leq |\omega| \leq \bar{\omega}$ puede calcularse de la forma

$$E_{\Pi}(\bar{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\bar{\omega}}^{\bar{\omega}} |\bar{\Pi}(\omega)|^2 d\omega = \frac{1}{\pi} \int_0^{\bar{\omega}} |\bar{\Pi}(\omega)|^2 d\omega. \quad (3.14)$$

En la gráfica de la fracción de energía $E_{\Pi}(\bar{\omega})/E_{\Pi}^*$ de la Figura 3.2 se observa que poco más del 90% de la energía del pulso rectangular está contenido en la banda $0 \leq |\omega| \leq \bar{\omega} = 2\pi/t_{\Pi}$. Entonces, si se escoge una señal de prueba de perfil rectangular, se espera buena precisión de un modelo aproximado cuando $\gamma_q \geq 2\pi\tau/t_{\Pi}$. Además, si la señal de prueba está formada por pulsos rectangulares y t_{Π} es la duración del pulso más corto, se asegura que más del 90% de la energía total de la señal excitará al modelo aproximado. Esta afirmación es válida porque el lóbulo principal del espectro de energía de un pulso está contenido en el lóbulo principal de cualquier otro pulso de menor duración.

La señal HPPC (hybrid pulse power characterization), propuesta en (U.S. DOE, 2003) y usada en pruebas experimentales de celdas Li-Ion, consiste en un pulso de descarga de 30 A aplicado durante 18 s, 32 s de relajación a circuito abierto (0 A) y un pulso de recarga de 22.5 A de 10 s de duración. En este caso $t_{\Pi} = 10$ s es la duración del pulso más corto. Los primeros 20 valores característicos γ_k asociados al PDR son

$$\Gamma_{PDR} = \{0, 20.2, 59.7, 118.9, 197.9, 296.6, 415.0, 553.2, 711.1, 888.7, 1086.1, 1303.3, 1540.1, \underbrace{1796.7}_{q^+=14}, 2073.1, 2369.2, 2685.0, 3020.6, \underbrace{3375.9}_{q^-=19}, 3750.9\}. \quad (3.15)$$

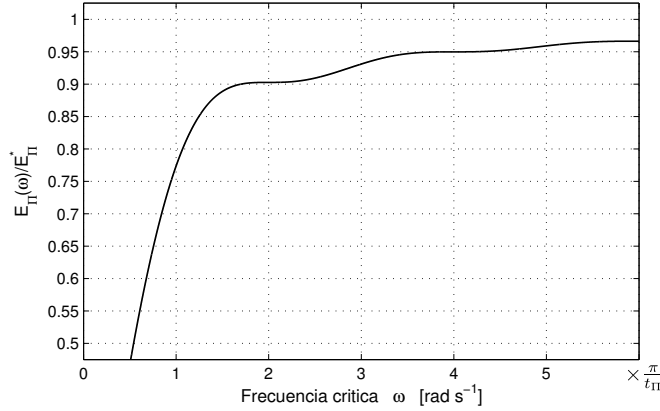


Figura 3.2: Contenido de energía normalizado de $\Pi(t)$

De los parámetros de la celda reportada en (Smith y Wang, 2006a), adjuntos en la Tabla D.1, las constantes de tiempo de los electrodos son $\tau^- = 5000.0$ s y $\tau^+ = 2702.7$ s. Entonces debe cumplirse $\gamma_q^- \geq 3141.6$ y $\gamma_q^+ \geq 1698.3$, lo cual se consigue con $q^- = 19$ y $q^+ = 14$, ya que $\gamma_{19} = 3375.9$ y $\gamma_{14} = 1796.7$. Por lo tanto, el orden combinado del MPU es $\bar{q} = q^- + q^+ = 33$ para los datos considerados. De manera similar, $\tau = 4.217$ s para el capacitor DCE Maxwell PC 10 F reportado en (Sikha *et al.*, 2005), cuyos parámetros se anexan en la Tabla D.2. Si se aplica un tren de pulsos de 10 Hz de frecuencia y 40% de ciclo de trabajo como señal de excitación (recarga), entonces $t_\Pi = 0.04$ s. En este caso, los primeros 15 valores característicos γ_k asociados al PDL son

$$\Gamma_{PDL} = \{0, 9.9, 39.5, 88.8, 157.9, 246.7, 355.3, 483.6, 631.7, \underbrace{799.4}_{q=10}, 987.0, 1194.2, 1421.2, 1668.0, 1934.4\}. \quad (3.16)$$

Como $\gamma_q \geq 662.4$, entonces se necesita una aproximación de orden $q = 10$, ya que $\gamma_{10} = 799.4$. Este tratamiento puede hacerse con diferentes valores de la fracción de energía $E_\Pi(\bar{\omega})/E_\Pi^*$ y, en general, con otras señales de prueba de las cuales se conozca el espectro de energía o de potencia, si son periódicas o no periódicas, respectivamente.

3.2.3. Selección de orden por análisis de residuos

Contrario al anterior, este criterio toma en cuenta el efecto de la señal de entrada sobre la variable de estado evaluada en los puntos de interés, no sólo la cobertura espectral del modelo. Sin embargo, es necesario conocer explícitamente la forma de onda de la señal aplicada. Esta condición se cumple bajo condiciones controladas, por ejemplo, cuando se realizan pruebas experimentales de carga/descarga para caracterizar una celda. Primero se calcula la convolución entre la señal de excitación y las funciones de transferencia que representan el comportamiento crítico del modelo, expresadas en forma de sumas infinitas: (3.7) para el MPU de celdas Li-Ion, y (3.9) para el MEU de capacitores DCE. Después, el orden q del modelo (o submodelo) aproximado se elige bajo la condición $|\text{res}_q/\text{res}_2| \leq \varepsilon$, donde res_q es el residuo asociado al modo más rápido, res_2 es el residuo del modo dominante (el más lento, con $\gamma_i \neq 0$) y res_1 corresponde al polo en el origen; $0 < \varepsilon \ll 1$ es una constante pequeña elegida arbitrariamente, la cual puede considerarse una medida del error de la aproximación.

Considérese de nuevo el pulso rectangular (3.11) cuya transformada de Laplace es

$$\bar{\Pi}(s) = h_{\Pi} [e^{-t_0 s} - e^{-(t_0+t_{\Pi})s}] \frac{1}{s}. \quad (3.17)$$

La convolución entre $\bar{\Pi}(s)$ y la función de transferencia (3.7) asociada al problema de difusión radial (3.1), (3.3) es

$$\frac{\Psi(s, 1)}{W_1(s)} \bar{\Pi}(s) = \frac{h_{\Pi}}{\tau} \left[\frac{3}{s^2} + 2 \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{p_k} \left(\frac{1}{s-p_k} - \frac{1}{s} \right) \right] [e^{-t_0 s} - e^{-(t_0+t_{\Pi})s}]. \quad (3.18)$$

Por otro lado, el resultado de la convolución entre el pulso rectangular y las funciones de transferencia (3.9) relativas al problema de difusión longitudinal (3.2), (3.3) es

$$\frac{\Psi(s, 0)}{W_1(s)} \bar{\Pi}(s) = \frac{h_{\Pi}}{\tau} \left[\frac{1}{s^2} + 2 \sum_{k=2}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{p_k} \left(\frac{1}{s-p_k} - \frac{1}{s} \right) \right] [e^{-t_0 s} - e^{-(t_0+t_{\Pi})s}], \quad (3.19a)$$

$$\frac{\Psi(s, 1)}{W_1(s)} \bar{\Pi}(s) = \frac{h_{\Pi}}{\tau} \left[\frac{1}{s^2} + 2 \sum_{k=2}^{\infty} \frac{1}{p_k} \left(\frac{1}{s-p_k} - \frac{1}{s} \right) \right] [e^{-t_0 s} - e^{-(t_0+t_{\Pi})s}]. \quad (3.19b)$$

En los tres casos, la magnitud de los residuos resulta $|\text{res}_k| = 2h_{\Pi}/\tau|p_k|$ con $k \geq 2$, es decir, decae a medida que aumenta la magnitud de p_k . En la Figura 3.3 se muestra la magnitud de los residuos, normalizada contra la magnitud del residuo del polo dominante p_2 , o sea, $|\text{res}_k/\text{res}_2| = \gamma_2/\gamma_k$. En la Figura 3.3a se ve que si $\varepsilon = 0.05$ (5%), por ejemplo, basta con un subsistema de orden $q = 7$ para aproximar la ecuación de difusión de cada electrodo de una celda Li-Ion, entonces, el orden combinado del MPU es $\bar{q} = q^- + q^+ = 14$. Por otro lado, el MEU reducido de capacitores DCE debe ser de orden $q = 6$ para el mismo error ε , como se ve en la Figura 3.3b. Como en el primer criterio, un tratamiento similar puede hacerse a señales de prueba con otros perfiles.

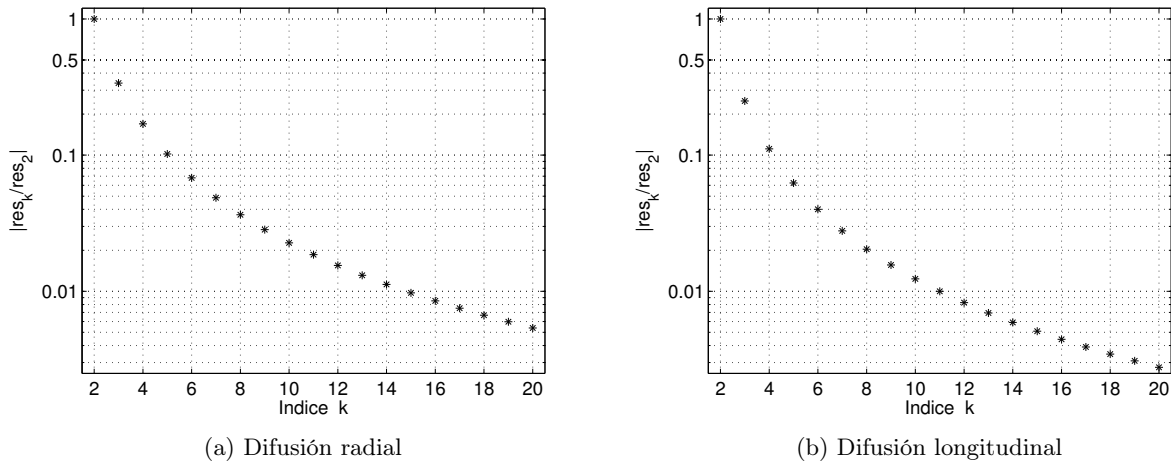


Figura 3.3: Magnitud normalizada de los residuos

3.3. Aproximaciones por discretización espacial

En el caso de los problemas de difusión en estudio, el objetivo del método analítico de separación de variables es encontrar una solución a manera de la expansión

$$\psi(t, \xi) = \sum_{k=1}^{\infty} \sigma_k^*(t) \phi_k^*(\xi), \quad (3.20)$$

la cual podría truncarse con alguno de los criterios de la sección anterior. Las funciones características $\phi_k^*(\xi)$ forman una base ortogonal, dependen únicamente de la variable espacial ξ y resultan al resolver los problemas de Sturm-Liouville asociados al PDR y al PDL. En general, los coeficientes temporales $\sigma_k^*(t)$ se calculan dinámicamente a través de ecuaciones diferenciales de primer orden tal que la solución (3.20) satisfaga la condición inicial $\psi_0(\xi)$ (Haberman, 2004).

Las soluciones analíticas convienen cuando las señales de excitación son armónicas. Sin embargo, con señales de excitación arbitrarias, la serie (3.20) necesita muchos términos para asegurar convergencia rápida dentro de una banda de error. Por otro lado, es difícil o imposible obtener funciones características analíticas en el caso de problemas no lineales. La alternativa para superar las limitaciones de los métodos analíticos es el uso de aproximaciones numéricas.

El enfoque de reducción de orden por discretización espacial (conocido como método de líneas en el caso del método de diferencias finitas) consiste en aproximar una ecuación diferencial parcial (EDP), como los problemas de difusión (3.1), (3.3) y (3.2), (3.3), a través de un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) y algebraicas tal que cada elemento $\psi_i(t)$ del vector de estado resultante, con $i = 1, \dots, n$, represente a la variable de estado original $\psi(t, \xi)$ evaluada en los puntos ξ_i de la malla de discretización, como se muestra en la Figura 3.4.

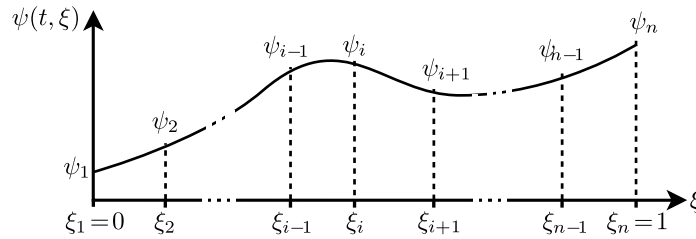


Figura 3.4: Discretización espacial

Según la revisión de Li y Qi (2010), los diversos métodos de discretización desarrollados independientemente a lo largo de la historia desde diferentes enfoques pueden reformularse y clasificarse con base en el principio de separación espacio-tiempo introducido desde los métodos analíticos. La reducción de orden está implícita al proponer una solución similar a (3.20) pero con un número finito n de términos igual al número de puntos de discretización, es decir,

$$\psi(t, \xi) \approx \tilde{\psi}(t, \xi) = \sum_{k=1}^n \sigma_k(t) \phi_k(\xi). \quad (3.21)$$

En este caso, las funciones $\phi_k(\xi)$ pueden ser los elementos de cualquier base ortogonal seleccionada arbitrariamente, no sólo las soluciones del problema de Sturm-Liouville. Los coeficientes $\sigma_k(t)$ se calculan resolviendo las n ecuaciones que resultan al evaluar el producto interno

$$\langle \mathcal{R}(t, \xi), \mathcal{W}_k(\xi) \rangle = 0 \quad \text{con} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (3.22)$$

entre el residuo $\mathcal{R}(t, \xi) = \partial \tilde{\psi} / \partial t - \mathcal{D}\{\tilde{\psi}\}$ y las funciones de ponderación $\mathcal{W}_k(\xi)$, donde

$$\mathcal{D}\{\psi\} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) \quad \text{o} \quad \mathcal{D}\{\psi\} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \quad (3.23)$$

para los problemas de difusión radial y longitudinal, respectivamente. Sin embargo, la evaluación de (3.22) es por lo común sólo un instrumento para llegar al sistema de EDOs que aproxima la EDP original, como se verá en el caso del método del elemento finito.

La diversidad de métodos de discretización se debe al gran número de combinaciones entre funciones de ponderación $\mathcal{W}_k(\xi)$ y funciones base $\phi_k(\xi)$. Hay dos planteamientos típicos para las primeras: en el método de Galerkin las funciones $\mathcal{W}_k(\xi)$ son las mismas funciones base $\phi_k(\xi)$; en el método de colocación son funciones delta de Dirac $\delta(\xi - \xi_i)$. Además, las funciones base tienen un efecto crítico en la precisión de las aproximaciones y se escogen de acuerdo con el problema en estudio; pueden ser analíticas o basadas en datos experimentales (método de Karhunen-Loève), válidas localmente o en todo el dominio espacial (métodos espectrales).

A continuación se presentan los detalles mínimos de las aproximaciones de los problemas de difusión obtenidas con tres métodos de discretización aplicados en sus versiones clásicas: el método del elemento finito (mEF), el de diferencias finitas (mDF) y el de cuadratura diferencial (mCD) en sus formulaciones polinomial (mCD-P) y de Fourier o trigonométrica (mCD-F). Con base en el enfoque de separación espacio-tiempo, se describen las principales características de cada método y sus equivalencias con otros casos particulares cuando sea pertinente. También se presentan dos aproximaciones propuestas en (Subramanian *et al.*, 2005) donde el perfil de la concentración de iones de litio en una partícula de inserción se fija con dos funciones parabólicas, una de segundo y otra de cuarto grado. Aunque estas aproximaciones no son reducibles a discretización espacial, su precisión se compara con la de los otros métodos debido a su aparición en trabajos recientes sobre el diseño de observadores para celdas Li-Ion.

Los métodos de reducción de orden se comparan en los dominios del espacio y la frecuencia. El propósito del primer estudio es distinguir con qué malla se obtienen las aproximaciones más precisas, problema crítico sobre todo para los métodos de colocación. Por otro lado, el estudio en el dominio de la frecuencia sirve para identificar cuál entre las mejores combinaciones malla-método de discretización produce aproximaciones de orden q cuya respuesta en frecuencia es la más cercana a la respuesta de las funciones de transferencia analíticas, discutidas en la primera mitad del capítulo, dentro del ancho de banda limitado por $|p_q|$ y así concluir qué aproximación por discretización es la más precisa. Finalmente, se ilustra la respuesta de modelos de orden reducido obtenidos con las aproximaciones exploradas tomando valores de parámetros y recuperando datos reportados en la literatura.

3.3.1. Método del elemento finito

En el mEF las funciones base $\phi_k(\xi)$ tienen validez local en subdominios del espacio; pueden ser familias de polinomios, *splines* o *wavelets*, entre otros conjuntos de funciones ortogonales. Esta característica favorece la flexibilidad para ajustar el método a geometrías irregulares, por lo cual es muy usado para desarrollar paquetes computacionales de simulación numérica. Sin embargo, es necesario usar aproximaciones de orden alto para garantizar errores pequeños. Otra característica fundamental del mEF es el uso de la formulación de Galerkin para plantear las funciones de ponderación $\mathcal{W}_k(\xi)$ (Segerlind, 1984; Rao, 2004).

Para problemas en una dimensión, como las ecuaciones de difusión en estudio, el caso más simple es aquel donde cada elemento $\psi^{[i]}(t, \xi)$, válido en el subdominio $[i]$ comprendido entre dos

puntos de discretización, es la recta

$$\psi^{[i]}(t, \xi) = N_i^{[i]}(\xi)\psi_i(t) + N_{i+1}^{[i]}(\xi)\psi_{i+1}(t) \quad \text{con} \quad \xi_i \leq \xi \leq \xi_{i+1}, \quad (3.24)$$

mostrada en la Figura 3.5a. Las funciones de ponderación $N_i^{[i]}(\xi)$ y $N_{i+1}^{[i]}(\xi)$, definidas por

$$N_i^{[i]}(\xi) = \frac{\xi_{i+1} - \xi}{\xi_{i+1} - \xi_i} \quad \text{y} \quad N_{i+1}^{[i]}(\xi) = \frac{\xi - \xi_i}{\xi_{i+1} - \xi_i}, \quad (3.25)$$

se denominan funciones de aspecto y se muestran en la Figura 3.5b.

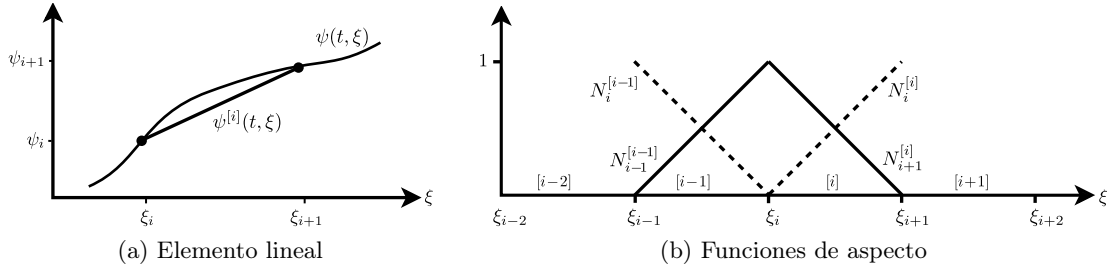


Figura 3.5: Aproximación con elementos lineales

La aproximación de la derivada con respecto del tiempo $\partial\psi/\partial t$ se planteó en este trabajo con la «formulación concentrada». La aproximación de la derivada temporal tiene la misma estructura del elemento lineal (3.24), es decir,

$$\frac{\partial\psi^{[i]}(t, \xi)}{\partial t} = M_i^{[i]}(\xi)\frac{\partial\psi_i}{\partial t} + M_{i+1}^{[i]}(\xi)\frac{\partial\psi_{i+1}}{\partial t}, \quad (3.26)$$

pero las funciones de aspecto modificadas, mostradas en la Figura 3.6a, son

$$M_i^{[i]}(\xi) = 1 - \mathcal{U}\left(\xi - \frac{1}{2}(\xi_{i+1} - \xi_i)\right) \quad \text{y} \quad M_{i+1}^{[i]}(\xi) = \mathcal{U}\left(\xi - \frac{1}{2}(\xi_{i+1} - \xi_i)\right), \quad (3.27)$$

donde $\mathcal{U}(\cdot)$ es la función escalón unitario. De esta forma, la derivada temporal tiene sólo dos valores a lo largo del subdominio $[i]$, uno en cada mitad, como se observa en la Figura 3.6b. Existe además la «formulación consistente» en la cual se sustituyen las funciones de aspecto $M_i^{[i]}(\xi)$ y $M_{i+1}^{[i]}(\xi)$ por $N_i^{[i]}(\xi)$ y $N_{i+1}^{[i]}(\xi)$ en la expresión (3.26). Sin embargo, este planteamiento se descartó porque provoca oscilaciones (Segerlind, 1984).

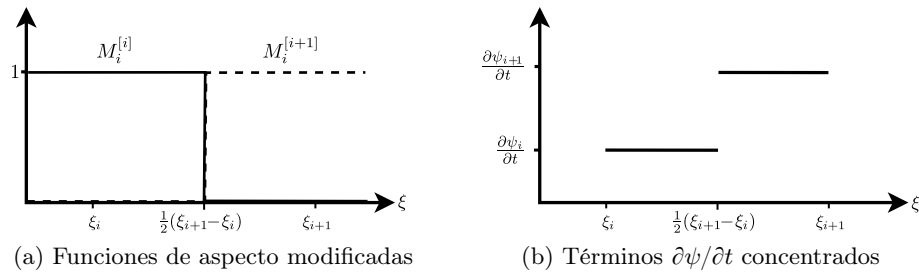


Figura 3.6: Formulación concentrada de $\partial\psi/\partial t$ en el subdominio $[i]$

Las ecuaciones diferenciales ordinarias que aproximan las ecuaciones de difusión (3.1) y (3.2) con las condiciones de frontera (3.3) en cada punto ξ_i , con $i = 1, \dots, n$ y n el total de puntos,

resultan al resolver las siguientes integrales definidas:

$$\int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(N_2^{[1]} \mathcal{D}\{\psi\} - \frac{\partial \psi^{[1]}}{\partial t} \right) d\xi = 0 \quad \text{para} \quad i = 1 \quad (3.28a)$$

$$\int_{\xi_{i-1}}^{\xi_i} \left(N_{i-1}^{[i-1]} \mathcal{D}\{\psi\} - \frac{\partial \psi^{[i-1]}}{\partial t} \right) d\xi + \int_{\xi_i}^{\xi_{i+1}} \left(N_{i+1}^{[i]} \mathcal{D}\{\psi\} - \frac{\partial \psi^{[i]}}{\partial t} \right) d\xi = 0 \quad \text{para} \quad 2 \leq i \leq n-1 \quad (3.28b)$$

$$\int_{\xi_{n-1}}^{\xi_n} \left(N_{n-1}^{[n-1]} \mathcal{D}\{\psi\} - \frac{\partial \psi^{[n-1]}}{\partial t} \right) d\xi = 0 \quad \text{para} \quad i = n \quad (3.28c)$$

El operador $\mathcal{D}(t, \xi)$ se define como en (3.23) según el problema de difusión del que se trate. Las integrales corresponden al producto interno (3.22) del planeamiento general de Li y Qi (2010) y, al evaluarlas, resulta el sistema de n ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{d\psi_1}{dt} = \frac{1}{\tau} (a_{1,1}\psi_1 + a_{1,2}\psi_2) + \frac{1}{\tau} b_{1,1} w_0 \quad \text{para} \quad i = 1, \quad (3.29a)$$

$$\frac{d\psi_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (a_{i-1,i-1}\psi_{i-1} + a_{i,i}\psi_i + a_{i,i+1}\psi_{i+1}) \quad \text{para} \quad 2 \leq i \leq n-1, \quad (3.29b)$$

$$\frac{d\psi_n}{dt} = \frac{1}{\tau} (a_{n,n-1}\psi_{n-1} + a_{n,n}\psi_n) + \frac{1}{\tau} b_{n,n} w_1 \quad \text{para} \quad i = n, \quad (3.29c)$$

cuyos coeficientes son funciones de la malla de discretización y se presentan en la Tabla 3.1 para el PDR y el PDL. Cabe resaltar que con el mEF es posible formular una EDO para cada punto de discretización, incluyendo las fronteras ξ_1 y ξ_n (ecuaciones (3.29a) y (3.29c)).

Tabla 3.1: Coeficientes de las aproximaciones por el método del elemento finito

i	Difusión radial	Difusión longitudinal
1	$a_{1,1} = -a_{1,2} = \frac{\xi_1^3 - \xi_2^3}{[\frac{1}{8}(\xi_1 + \xi_2)^3 - \xi_1^3](\xi_1 - \xi_2)^2}$	$a_{1,1} = -a_{1,2} = -\frac{2}{(\xi_1 - \xi_2)^2}$ $b_{1,1} = \frac{2}{\xi_1 - \xi_2}$
2	$a_{i,i-1} = \frac{-8(\xi_{i-1}^3 - \xi_i^3)}{[-(\xi_{i-1} + \xi_i)^3 + (\xi_i - \xi_{i+1})^3](\xi_{i-1} + \xi_i)^2}$	$a_{i,i-1} = \frac{2}{(\xi_{i-1} - \xi_i)(\xi_{i-1} - \xi_{i+1})}$
\vdots	$a_{i,i} = \frac{8}{[-(\xi_{i-1} + \xi_i)^3 + (\xi_i - \xi_{i+1})^3](\xi_{i-1} + \xi_i)^2} \left[\frac{\xi_{i-1}^3 - \xi_i^3}{(\xi_{i-1} - \xi_i)^2} + \frac{\xi_i^3 - \xi_{i+1}^3}{(\xi_i - \xi_{i+1})^2} \right]$	$a_{i,i} = -\frac{2}{(\xi_{i-1} - \xi_i)(\xi_i - \xi_{i+1})}$
$n-1$	$a_{i,i+1} = \frac{-8(\xi_i^3 - \xi_{i+1}^3)}{[-(\xi_{i-1} + \xi_i)^3 + (\xi_i - \xi_{i+1})^3](\xi_i + \xi_{i+1})^2}$	$a_{i,i+1} = \frac{2}{(\xi_{i-1} - \xi_{i+1})(\xi_i - \xi_{i+1})}$
n	$a_{n,n-1} = -a_{n,n} = \frac{-(\xi_{n-1}^3 - \xi_n^3)}{[\xi_n^3 - \frac{1}{8}(\xi_{n-1} - \xi_n)^3](\xi_{n-1} - \xi_n)^2}$ $b_{n,n} = \frac{\xi_n^2}{\frac{1}{3}\xi_n^3 - \frac{1}{24}(\xi_{n-1} + \xi_n)^3}$	$a_{n,n-1} = -a_{n,n} = \frac{2}{(\xi_{n-1} - \xi_n)^2}$ $b_{n,n} = -\frac{2}{\xi_{n-1} - \xi_n}$

3.3.2. Método de diferencias finitas

Por su simplicidad y capacidad para introducir condiciones de frontera en geometrías regulares, el mDF es quizá el recurso más popular para obtener soluciones numéricas de EDPs. Bajo

la clasificación de Li y Qi (2010), se trata de un método de colocación en el cual las funciones base $\phi_k(\xi)$ y las de ponderación $\mathcal{W}_k(\xi)$ son funciones delta de Dirac $\delta(\xi-\xi_i)$. Aplicado a los problemas de difusión en estudio, el principio del método es aproximar términos diferenciales espaciales de la variable de interés $\psi(t, \xi)$ en cada punto de discretización ξ_i por medio de operadores en diferencias, los cuales se obtienen a través de combinaciones de expansiones de Taylor de $\phi_k(\xi)$ evaluada en ξ_i , así como en puntos colindantes y/u otros puntos cercanos. La deducción de los operadores se desarrolla a detalle en (Lomax *et al.*, 2001); dos textos clásicos son (Patankar, 1980; Anderson *et al.*, 1984) y una revisión más reciente es (Ferziger y Perić, 2002).

A diferencia del mEF, con el MDF no es posible formular EDOs en las fronteras. Definiendo

$$\psi'_i(t) \approx \frac{\partial \psi(t, \xi_i)}{\partial \xi} \quad \text{y} \quad \psi''_i(t) \approx \frac{\partial^2 \psi(t, \xi_i)}{\partial \xi^2}, \quad (3.30)$$

las discretizaciones del PDR y del PDL resultan de la forma

$$\frac{d\psi_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (\psi''_i + \frac{2}{\xi_i} \psi'_i), \quad (3.31a)$$

$$\frac{d\psi_i}{dt} = \frac{1}{\tau} \psi''_i, \quad (3.31b)$$

las cuales son válidas sólo en los puntos interiores, es decir, para $2 \leq i \leq n-1$. En este caso se tomó la versión expandida de la ecuación de difusión radial que resulta al desarrollar el miembro de la derecha de (3.1). El esquema usado en el presente trabajo es el de diferencias finitas centradas de tres puntos, para el cual los operadores diferenciales de primer y segundo orden son

$$\psi'_i = \alpha'_{i,i-1} \psi_{i-1} + \alpha'_{i,i} \psi_i + \alpha'_{i,i+1} \psi_{i+1}, \quad (3.32a)$$

$$\psi''_i = \alpha''_{i,i-1} \psi_{i-1} + \alpha''_{i,i} \psi_i + \alpha''_{i,i+1} \psi_{i+1}, \quad (3.32b)$$

que dependen del valor funcional de $\psi(t, \xi)$ en ξ_i y los puntos adyacentes ξ_{i-1} y ξ_{i+1} .

Para evaluar los operadores del primer y del último punto interior (ξ_2 y ξ_{n-1}) es necesario conocer el valor de $\psi(t, \xi)$ en las fronteras ξ_1 ($\xi=0$) y ξ_n ($\xi=1$), es decir, ψ_1 y ψ_n . Tales valores funcionales se pueden calcular por medio de la imposición de las condiciones de frontera. La condición en ξ_1 se introduce discretizándola con el operador en diferencias finitas «hacia adelante»

$$\psi'_i = \alpha'_{i,i} \psi_i + \alpha'_{i,i+1} \psi_{i+1} + \alpha'_{i,i+2} \psi_{i+2} \quad \text{con} \quad i = 1, \quad (3.33)$$

mientras la condición en ξ_n se discretiza con el operador en diferencias finitas «hacia atrás»

$$\psi'_i = \alpha'_{i,i-2} \psi_{i-2} + \alpha'_{i,i-1} \psi_{i-1} + \alpha'_{i,i} \psi_i \quad \text{con} \quad i = n. \quad (3.34)$$

En resumen, los problemas de difusión se aproximan con los sistemas de EDOs de las discretizaciones (3.31), donde los operadores diferenciales espaciales de primer orden son

$$\psi'_2 = (\alpha'_{2,2} - \frac{\alpha'_{2,1}}{\alpha'_{1,1}} \alpha'_{1,2}) \psi_2 + (\alpha'_{2,3} - \frac{\alpha'_{2,1}}{\alpha'_{1,1}} \alpha'_{1,3}) \psi_3 + \frac{\alpha'_{2,1}}{\alpha'_{1,1}} w_0 \quad \text{para} \quad i = 2, \quad (3.35a)$$

$$\psi'_i = \alpha'_{i,i-1} \psi_{i-1} + \alpha'_{i,i} \psi_i + \alpha'_{i,i+1} \psi_{i+1} \quad \text{para} \quad 3 \leq i \leq n-2, \quad (3.35b)$$

$$\begin{aligned} \psi'_{n-1} &= (\alpha'_{n-1,n-2} - \frac{\alpha'_{n-1,n}}{\alpha'_{n,n}} \alpha'_{n,n-2}) \psi_{n-2} \\ &+ (\alpha'_{n-1,n-1} - \frac{\alpha'_{n-1,n}}{\alpha'_{n,n}} \alpha'_{n,n-1}) \psi_{n-1} + \frac{\alpha'_{n-1,n}}{\alpha'_{n,n}} w_1 \quad \text{para} \quad i = n-1, \end{aligned} \quad (3.35c)$$

mientras los operadores diferenciales espaciales de segundo orden son

$$\psi_2'' = \left(\alpha_{2,2}'' - \frac{\alpha_{2,1}''}{\alpha_{1,1}'} \alpha_{1,2}'\right) \psi_2 + \left(\alpha_{2,3}'' - \frac{\alpha_{2,1}''}{\alpha_{1,1}'} \alpha_{1,3}'\right) \psi_3 + \frac{\alpha_{2,1}''}{\alpha_{1,1}'} w_0 \quad \text{para } i = 2, \quad (3.36a)$$

$$\psi_i'' = \alpha_{i,i-1}'' \psi_{i-1} + \alpha_{i,i}'' \psi_i + \alpha_{i,i+1}'' \psi_{i+1} \quad \text{para } 3 \leq i \leq n-2, \quad (3.36b)$$

$$\begin{aligned} \psi_{n-1}'' &= \left(\alpha_{n-1,n-2}'' - \frac{\alpha_{n-1,n}''}{\alpha_{n,n}'} \alpha_{n,n-2}'\right) \psi_{n-2} \\ &+ \left(\alpha_{n-1,n-1}'' - \frac{\alpha_{n-1,n}''}{\alpha_{n,n}'} \alpha_{n,n-1}'\right) \psi_{n-1} + \frac{\alpha_{n-1,n}''}{\alpha_{n,n}'} w_1 \quad \text{para } i = n-1. \end{aligned} \quad (3.36c)$$

Por otro lado, los valores funcionales de $\psi(t, \xi)$ en las fronteras son

$$\psi_1 = -\frac{\alpha_{1,2}'}{\alpha_{1,1}'} \psi_2 - \frac{\alpha_{1,3}'}{\alpha_{1,1}'} \psi_3 + \frac{1}{\alpha_{1,1}'} w_0, \quad (3.37a)$$

$$\psi_n = -\frac{\alpha_{n,n-2}'}{\alpha_{n,n}'} \psi_{n-2} - \frac{\alpha_{n,n-1}'}{\alpha_{n,n}'} \psi_{n-1} + \frac{1}{\alpha_{n,n}'} w_1, \quad (3.37b)$$

los cuales resultan al despejar ψ_1 y ψ_n de las discretizaciones (3.33) y (3.34) de las condiciones de frontera, con $\psi_1' = w_0$ y $\psi_n' = w_1$. Finalmente, los coeficientes α' y α'' son funciones de los puntos de discretización y se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Coeficientes de los operadores del método de diferencias finitas

i	Operadores de 1 ^{er} orden	Operador de 2 ^o orden
1	$\alpha_{1,1}' = \frac{2\xi_1 - \xi_2 - \xi_3}{(\xi_1 - \xi_2)(\xi_1 - \xi_3)}$	
	$\alpha_{1,2}' = \frac{-(\xi_1 - \xi_3)}{(\xi_1 - \xi_2)(\xi_2 - \xi_3)}$	
	$\alpha_{1,3}' = \frac{\xi_1 - \xi_2}{(\xi_1 - \xi_3)(\xi_2 - \xi_3)}$	
2	$\alpha_{i,i-1}' = \frac{\xi_i - \xi_{i+1}}{(\xi_{i-1} - \xi_i)(\xi_{i-1} - \xi_{i+1})}$	$\alpha_{i,i-1}'' = \frac{2}{(\xi_{i-1} - \xi_i)(\xi_{i-1} - \xi_{i+1})}$
\vdots	$\alpha_{i,i}' = \frac{\xi_{i-1} - 2\xi_i + \xi_{i+1}}{(\xi_{i-1} - \xi_i)(\xi_i - \xi_{i+1})}$	$\alpha_{i,i}'' = \frac{-2}{(\xi_{i-1} - \xi_i)(\xi_i - \xi_{i+1})}$
$n-1$	$\alpha_{i,i+1}' = \frac{-(\xi_{i-1} - \xi_i)}{(\xi_i - \xi_{i+1})(\xi_{i-1} - \xi_{i+1})}$	$\alpha_{i,i+1}'' = \frac{2}{(\xi_i - \xi_{i+1})(\xi_{i-1} - \xi_{i+1})}$
n	$\alpha_{n,n-2}' = \frac{-(\xi_{n-1} - \xi_n)}{(\xi_{n-2} - \xi_{n-1})(\xi_{n-2} - \xi_n)}$	
	$\alpha_{n,n-1}' = \frac{\xi_{n-2} - \xi_n}{(\xi_{n-2} - \xi_{n-1})(\xi_{n-1} - \xi_n)}$	
	$\alpha_{n,n}' = \frac{-\xi_{n-2} - \xi_{n-1} + 2\xi_n}{(\xi_{n-2} - \xi_n)(\xi_{n-1} - \xi_n)}$	

3.3.3. Método de cuadratura diferencial

Inspirado en la cuadratura integral de Gauss (Burden y Faires, 1997), el método de cuadratura diferencial (mCD) se propuso inicialmente en (Bellman *et al.*, 1972). Es una aproximación espectral de colocación donde las funciones base $\phi_k(\xi)$ pueden ser polinomios de interpolación de Lagrange (cuadratura diferencial polinomial, mCD-P) o expansiones de Fourier (cuadratura diferencial trigonométrica, armónica o de Fourier, mCD-F). El método es suficientemente flexible como para contener otros métodos espectrales de colocación: tomando las raíces de los polinomios

de Chebyshev como malla de discretización (distribución Chebyshev-Gauss-Lobatto) el mCD-P equivale a la colocación de Chebyshev; usar las raíces de los polinomios de Legendre con el mCD-P equivale al método de colocación con los polinomios de Legendre como funciones base (Canuto *et al.*, 2006). Se sabe además que ambas colocaciones son adecuadas para problemas no periódicos definidos en un dominio espacial finito (Li y Qi, 2010). Por otro lado, debido a sus funciones base armónicas, el mCD-F se prescribe sobre todo para problemas periódicos suaves. Los resultados del método hasta la fecha se encuentran compilados en (Shu, 2000).

Al igual que para el mDF, en el mCD no es posible plantear EDOs en las fronteras si el problema está condicionado en esos puntos. Por lo tanto, la discretización resultante es la misma de las ecuaciones (3.31) planteadas en el caso del mDF para los problemas de difusión. La formulación de los operadores diferenciales también es similar al de los operadores en diferencias finitas (3.32) pero, en este caso, dependen de todos los puntos de discretización, no sólo de puntos cercanos al de interés, es decir,

$$\psi'_i = \sum_{j=1}^n \alpha'_{i,j} \psi_j \quad \text{y} \quad \psi''_i = \sum_{j=1}^n \alpha''_{i,j} \psi_j. \quad (3.38)$$

Siguiendo el método general de Shu (Shu, 2000, Sec. 2.2.3), los coeficientes $\alpha'_{i,j}$ asociados al operador diferencial espacial de primer orden se pueden calcular a través de la fórmula

$$\alpha'_{i,j} = \frac{\prod_{k=1, k \neq i}^n (\xi_i - \xi_k)}{(\xi_i - \xi_j) \prod_{k=1, k \neq j}^n (\xi_j - \xi_k)} \quad \text{para } i \neq j \quad (3.39)$$

para el caso del mCD-P, mientras para el mCD-F la fórmula análoga es

$$\alpha'_{i,j} = \frac{\prod_{k=1, k \neq i}^n \sin \frac{1}{2}(\xi_i - \xi_k)}{\sin \frac{1}{2}(\xi_i - \xi_j) \prod_{k=1, k \neq j}^n \sin \frac{1}{2}(\xi_j - \xi_k)} \quad \text{para } i \neq j. \quad (3.40)$$

Tanto para el mCD-P como para el mCD-F, los coeficientes restantes se calculan con

$$\alpha'_{i,i} = - \sum_{j=1, j \neq i}^n \alpha'_{i,j}. \quad (3.41)$$

Los coeficientes $\alpha'_{i,j}$ forman la matriz $\mathcal{A}' = [\alpha'_{i,j}]$, donde $i, j = 1, \dots, n$, a partir de la cual se calculan los coeficientes de operadores diferenciales de orden superior. De esta forma, los coeficientes del operador de segundo orden son

$$\mathcal{A}'' = [\alpha''_{i,j}] = (\mathcal{A}')^2. \quad (3.42)$$

Como no es posible formular EDOs en las fronteras, la variable $\psi(t, \xi)$ se aproxima en estos puntos a partir de la imposición de las condiciones de frontera con el operador diferencial de primer orden en (3.38) para $i=1$ e $i=n$, tal que

$$\psi'_1 = \sum_{j=2}^{n-1} \alpha'_{1,j} \psi_j + \alpha'_{1,1} \psi_1 + \alpha'_{1,n} \psi_n, \quad (3.43a)$$

$$\psi'_n = \sum_{j=2}^{n-1} \alpha'_{n,j} \psi_j + \alpha'_{n,1} \psi_1 + \alpha'_{n,n} \psi_n. \quad (3.43b)$$

Al resolver para ψ_1 y ψ_n resultan las ecuaciones

$$\psi_1 = \frac{\sum_{j=2}^{n-1} (\alpha'_{1,n} \alpha'_{n,j} - \alpha'_{n,n} \alpha'_{1,j}) \psi_j + \alpha'_{n,n} w_0 - \alpha'_{1,n} w_1}{\alpha'_{1,1} \alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n} \alpha'_{n,1}}, \quad (3.44a)$$

$$\psi_n = \frac{\sum_{j=2}^{n-1} (\alpha'_{n,1} \alpha'_{1,j} - \alpha'_{1,1} \alpha'_{n,j}) \psi_j - \alpha'_{n,1} w_0 + \alpha'_{1,1} w_1}{\alpha'_{1,1} \alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n} \alpha'_{n,1}}, \quad (3.44b)$$

donde $\psi'_1 = w_0$ y $\psi'_n = w_1$, como en el mDF. Finalmente, separando ψ_1 y ψ_n , los operadores diferenciales espaciales de primer y segundo orden son

$$\psi'_i = \sum_{j=2}^{n-1} \alpha'_{i,j} \psi_j + \alpha'_{i,1} \psi_1 + \alpha'_{i,n} \psi_n, \quad (3.45a)$$

$$\psi''_i = \sum_{j=2}^{n-1} \alpha''_{i,j} \psi_j + \alpha''_{i,1} \psi_1 + \alpha''_{i,n} \psi_n, \quad (3.45b)$$

tanto para el mCD-P como para el mCD-F, donde ψ_1 y ψ_n se introducen por medio de (3.44). Debido a la flexibilidad del mCD, existen modificaciones donde las condiciones de frontera se introducen en puntos arbitrarios (Fung, 2002), aunque en este trabajo no se exploran.

3.3.4. Mallas de discretización

La precisión y el comportamiento de los métodos de discretización depende de manera importante de la posición de los puntos de discretización; en algunos casos, como el de la mCD-P, ciertas mallas dan atributos particulares a las aproximaciones. Por tal motivo se prueban tres mallas propuestas en (Shu, 2000) junto con los tres métodos de discretización explorados en este trabajo. Una cuarta malla se prueba en el caso del PDR debido a su geometría.

1. Distribución uniforme (DUni). Se trata de la malla más simple, en la cual los puntos de discretización están separados equidistantemente, es decir, $\Delta\xi = \xi_{i+1} - \xi_i$, con $1 \leq i \leq n-1$.
2. Distribución Chebyshev-Gauss-Lobatto (DCGL). El polinomio de Chebyshev de grado k se define como $T_k(x) = \cos(k\theta)$, donde $\theta = \arccos(x)$. Los puntos de colocación de Chebyshev satisfacen la ecuación $|T_n(x)| = 1$, cuyas soluciones pertenecen al dominio $-1 \leq x \leq 1$ y son los puntos $x_i = \cos[(i-1)\pi/(n-1)]$, donde $i = 1, \dots, n$. Al trasladarlos a $0 \leq \xi \leq 1$ e invertir su orden resulta la distribución Chebyshev-Gauss-Lobatto. Así, los puntos se calculan con la fórmula $\xi_i = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos[(i-1)\pi/(n-1)]$ (Shu, 2000).
3. Raíces de los polinomios de Legendre (DRPL). Los polinomios de Legendre, cuyas raíces pertenecen al dominio abierto $-1 < x < 1$, se deducen recursivamente con la fórmula de Rodrigues $L_{k+1}(x) = [(2k+1)xL_k(x) - kL_{k-1}(x)]/(k+1)$, donde $L_0 = 1$ y $L_1 = x$ (Abramowitz y Stegun, 1972). Trasladando las raíces al dominio $0 \leq \xi \leq 1$ e incluyendo los puntos auxiliares $\xi_1 = 0$ y $\xi_n = 1$, el conjunto resultante puede usarse como malla de discretización.
4. Distribución cuadrática (DCua). La precisión del mEF mejora si los puntos de discretización están más juntos donde los cambios de la variable de interés son mayores (Segerlind, 1984). Esta malla es más «cerrada» hacia la frontera $\xi = 1$ en una proporción cuadrática tal que $\xi_i = \sqrt{(i-1)/(n-1)}$, similar a la usada en (Smith y Wang, 2006a); sólo se aplica al PDR.

3.4. Aproximaciones polinomiales

En (Subramanian *et al.*, 2005) se proponen dos aproximaciones polinomiales para el perfil de la concentración de iones en partículas de inserción de celdas Li-Ion. Tales aproximaciones se han usado junto al MPU para estimar el estado de carga (Santhanagopalan y White, 2006, 2010) y en el planteamiento de esquemas de estimación paramétrica para identificar la composición del material activo de los electrodos (Santhanagopalan *et al.*, 2007). Recientemente se han tomado en (Klein *et al.*, 2010, 2013) para diseñar observadores de estado con base en la simplificación alternativa propuesta en (Subramanian *et al.*, 2009). Aunque las aproximaciones polinomiales no se clasifican dentro de los métodos de discretización espacial, también se comparan junto con las otras reducciones de orden porque en la literatura sólo se han probado en celdas bajo descarga constante, pero no hay reporte sobre su comportamiento en otros regímenes de operación.

3.4.1. Polinomio de segundo grado

En la primera aproximación propuesta en (Subramanian *et al.*, 2005) el perfil de la variable de estado se fija con una parábola de segundo grado (Pol2) de la forma

$$\psi(t, \xi) = \beta_1(t) + \beta_3(t)\xi^2, \quad (3.46)$$

donde los coeficientes $\beta_1(t)$ y $\beta_3(t)$ dependen del promedio de $\psi(t, \xi)$ en el volumen de la partícula esférica y del valor de $\psi(t, \xi)$ en $\xi = 1$, es decir, $\bar{\psi}(t)$ y $\psi(t, 1)$ respectivamente, tal que

$$\beta_1(t) = \frac{5}{2}\psi_p(t) - \frac{3}{2}\psi(t, 1), \quad (3.47a)$$

$$\beta_3(t) = -\frac{5}{2}\psi_p(t) + \frac{5}{2}\psi(t, 1). \quad (3.47b)$$

El valor promedio $\psi_p(t)$ se calcula integrando el flujo relacionado a la condición de frontera $w_1(t)$, mientras $\psi(t, 1)$ es una combinación de $\psi_p(t)$ y $w_1(t)$, es decir,

$$\frac{d\psi_p(t)}{dt} = \frac{3}{\tau} w_1(t), \quad (3.48a)$$

$$\psi(t, 1) = \psi_p(t) + \frac{1}{5} w_1(t). \quad (3.48b)$$

3.4.2. Polinomio de cuarto grado

La segunda aproximación es el polinomio de cuarto grado (Pol4) de la forma

$$\psi(t, \xi) = \beta_1(t) + \beta_3(t)\xi^2 + \beta_5(t)\xi^4. \quad (3.49)$$

En este caso, los coeficientes

$$\beta_1(t) = -\frac{35}{4}\psi_p(t) - 3\varphi_p(t) + \frac{39}{4}\psi(t, 1), \quad (3.50a)$$

$$\beta_3(t) = 35\psi_p(t) + 10\varphi_p(t) - 35\psi(t, 1), \quad (3.50b)$$

$$\beta_5(t) = -\frac{105}{4}\psi_p(t) - 7\varphi_p(t) + \frac{105}{4}\psi(t, 1), \quad (3.50c)$$

dependen de $\psi_p(t)$ y $\psi(t, 1)$, además de $\varphi_p(t)$, que representa el promedio del flujo

$$\varphi(t, \xi) = \frac{\partial\psi(t, \xi)}{\partial\xi} \quad (3.51)$$

en el volumen de la partícula. Las variables $\psi_p(t)$, $\varphi_p(t)$ y $\psi(t, 1)$ se calculan con las ecuaciones

$$\frac{d\psi_p(t)}{dt} = \frac{3}{\tau} w_1(t), \quad (3.52a)$$

$$\frac{d\varphi_p(t)}{dt} = -\frac{30}{\tau} \varphi_p(t) + \frac{45D_s}{2\tau} w_1(t), \quad (3.52b)$$

$$\psi(t, 1) = \psi_p(t) + \frac{8}{35} \varphi_p(t) + \frac{1}{35} w_1(t). \quad (3.52c)$$

Las aproximaciones Pol2 y Pol4 son populares por su simplicidad y porque $\psi_p(t)$ y $\psi(t, 1)$, necesarias para evaluar el estado de carga y la función de salida del MPU, se obtienen directamente.

3.5. Evaluación de las aproximaciones

Los métodos de discretización espacial producen aproximaciones representadas por el sistema de EDOs lineales

$$\frac{d\bar{\psi}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [A \bar{\psi}(t) + B w(t)], \quad (3.53)$$

donde el vector $\bar{\psi}(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^q$ contiene la aproximación de la variable de estado $\psi(t, \xi)$ en los puntos sobre los cuales es posible plantear una EDO. En el caso del mEF resulta el vector $\bar{\psi} = \psi = [\psi_1 \ \psi_2 \ \cdots \ \psi_n]^T$. En los casos del mDF y del mCD, la aproximación de $\psi(t, \xi)$ en las fronteras ξ_1 y ξ_n se calcula con las ecuaciones algebraicas

$$\psi_1(t) = C_1 \bar{\psi}(t) + D_1 w(t), \quad (3.54a)$$

$$\psi_n(t) = C_n \bar{\psi}(t) + D_n w(t), \quad (3.54b)$$

que resultan al discretizar las condiciones de frontera (3.3). De esta forma, $\psi = [\psi_1 \ \bar{\psi}^T \ \psi_n]^T$ y $\bar{\psi} = [\psi_2 \ \psi_3 \ \cdots \ \psi_{n-1}]^T$ para el mDF y el mCD. Las matrices en las ecuaciones (3.53), (3.54) son: $A \in \mathbb{R}^{q \times q}$; $B = [B_1 \ B_n] \in \mathbb{R}^{q \times 2}$; $C_1^T, C_n^T \in \mathbb{R}^q$, $D_1^T = [d_{1,1} \ d_{1,n}]^T$, $D_n^T = [d_{n,1} \ d_{n,n}]^T \in \mathbb{R}^2$. Además, n es el número total de puntos de discretización y q es el orden del sistema de ODEs (3.53): $q = n$ para el mEF y $q = n - 2$ para el mDF y el mCD. Por simplicidad se usa la misma notación para las matrices análogas entre el PDR y el PDL, aunque en general son diferentes (la expansión del PDR contiene un término de primer orden); en el Apéndice E se muestran explícitamente para el mDF y el mCD. Finalmente, la función de entrada es $w(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^2$, con $w = [w_0 \ w_1]^T$.

Las ecuaciones de estado y de salida (3.48) y (3.52) de las aproximaciones polinomiales (3.46) y (3.49) también pueden reescribirse como (3.53), (3.54), aunque en tal caso las matrices y el vector de estado tienen significado y estructura diferentes (notar que en (3.52b) aparece el parámetro D_s , mientras en las aproximaciones por discretización se codifica dentro del vector de entrada $w(t)$).

3.5.1. Pruebas en el dominio del tiempo

La solución de las aproximaciones que resultan con cada método de discretización combinado con cada malla y tomando distintas cantidades de puntos, así como la solución de las aproximaciones polinomiales, se evaluaron contra una solución de referencia $\psi_r(t, \xi)$ obtenida sobre una malla uniforme de 1001 puntos en el tiempo y 201 en el espacio. La referencia se calculó con el resolvidor de EDPs en una dimensión `pdepe` de MATLAB, el cual realiza una discretización espacial no lineal con el método Galerkin/Petrov-Galerkin (Skeel y Berzins, 1990). La integración

en el tiempo, tanto de la referencia como de las aproximaciones, se llevó a cabo con el algoritmo `ode15s` para EDOs rígidas (Shampine y Reichelt, 1997).

Como en la exploración de los criterios de selección de orden, la condición de frontera se fijó en $w_0(t) = 0$ (por definición para el PDR y por superposición para el PDL). Como señales de prueba, sin pérdida de generalidad, en la condición de frontera $w_1(t)$ se aplicaron pulsos rectangulares que permitieran observar la respuesta transitoria de las aproximaciones en el caso forzado y durante relajación. Para el PDR las pruebas duraron $t_T = 0.45\tau$ y el pulso se mantuvo hasta $t_{\Pi} = 0.15\tau$; para el PDL, $t_T = \tau$ y $t_{\Pi} = 0.45\tau$. El tiempo inicial del pulso y de las pruebas fue $t_0 = 0$ para los dos problemas. Las soluciones de las aproximaciones se compararon contra la referencia usando como medida el cociente entre la norma del error de aproximación y la norma de la referencia

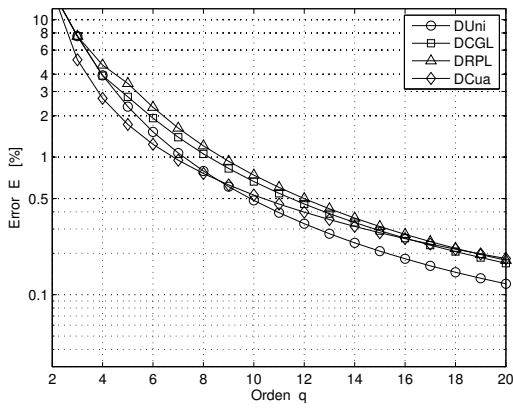
$$E = \frac{\|\psi(t) - \psi_r(t)\|_{\mathcal{L}_{2e}}}{\|\psi_r(t)\|_{\mathcal{L}_{2e}}} \times 100\%, \quad (3.55)$$

expresado en porcentaje, donde $\|\cdot\|_{\mathcal{L}_{2e}} = \left[\int_0^{t_T} \|\cdot\|_2^2 dt \right]^{\frac{1}{2}}$ es la norma 2 de Lebesgue extendida y $\psi_r = [\psi_{r_1} \ \psi_{r_2} \ \cdots \ \psi_{r_n}]^T$ es la solución de referencia interpolada en la malla correspondiente a la aproximación evaluada. Como las aproximaciones polinomiales no están asociadas a ninguna malla de discretización, el error sólo se tomó en la frontera $\xi = 1$ por ser el punto de interés para la evaluación de la función de salida del MPU.

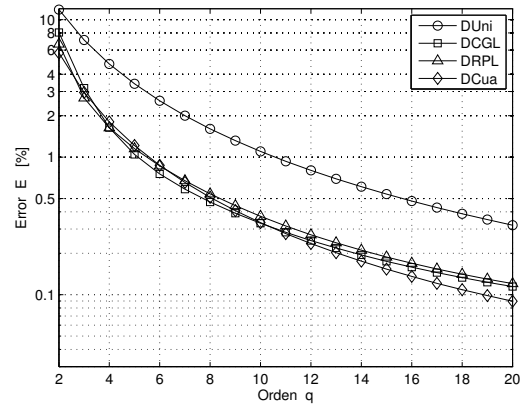
En las Figuras 3.7 y 3.8 se muestra el error E (en escala logarítmica) contra el orden q de la familia de ODEs (3.53) de las aproximaciones obtenidas con cada método de discretización en combinación con cada malla, para el problema de difusión radial (PDR) y para el problema de difusión longitudinal (PDL), respectivamente. En esta discusión se dará énfasis a aproximaciones de orden bajo ($q \leq 10$) para distinguir las mejores combinaciones método-malla de discretización, ya que a ordenes superiores el error de aproximación es similar (menor al 0.5% por ejemplo) debido a la consistencia de los métodos de discretización.

Primero, para el PDR, en la Figura 3.7a se observa que la DCua, seguida de la DUni, hace converger primero al mEF, aunque las otras dos distribuciones (DCGL y DRPL) producen errores sólo ligeramente mayores. Para el mDF se ve en la Figura 3.7b que la DUni produce los errores más grandes, mientras los de las otras tres distribuciones se mantienen cercanos; a órdenes bajos se ve que con la DCGL el error es ligeramente menor. En el caso del mCD en sus dos formulaciones, la DRPL produce los errores más pequeños, seguida por la DCGL y la DUni, mientras con la DCua el método pierde consistencia, como se ve en las Figuras 3.7c y 3.7d para el mCD-P y el mCD-F, respectivamente. Finalmente, en la Figura 3.7e se comparan los errores de las aproximaciones asociadas a las mejores combinaciones método-malla de discretización, así como de las aproximaciones polinomiales Pol2 y Pol4. De las 6 aproximaciones sobresale la del mCD-P+DRPL, seguida por las del mCD-F+DRPL, mDF+DCGL, mEF+DCua, Pol4 y Pol2, en ese orden. Cabe resaltar que la DCua sólo benefició al mEF y al mDF pues, como se afirma en (Seegerlind, 1984; Lomax *et al.*, 2001), la precisión de tales métodos aumenta cuando la malla es más cerrada donde se sabe que los cambios de la variable de interés son mayores. Por otro lado, el error de la aproximación Pol2 es notablemente mayor al de los otros métodos, mientras el de Pol4 es menor al de cualquier aproximación de orden $q = 2$.

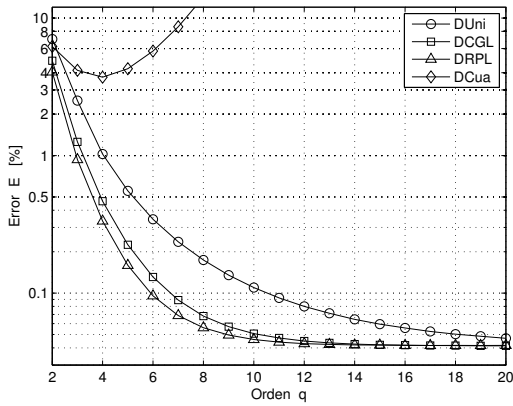
Resultados similares se observan en las gráficas de la Figura 3.8 para el caso del PDL. Las dos diferencias son: 1) no se probó la DCua debido la geometría del problema, por lo cual la DUni dio mejores resultados con el mEF, como se ve en la Figura 3.8a; 2) no se plantearon aproximaciones análogas a Pol2 ni Pol4 para el PDL. En conclusión, para ambos problemas de difusión, la mejor aproximación fue la obtenida con el mCD-P+DRPL.



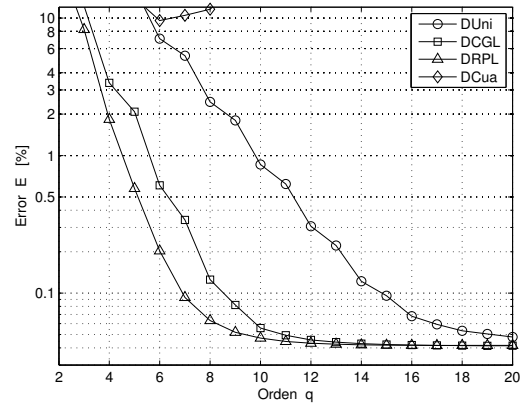
(a) Elemento finito (mEF)



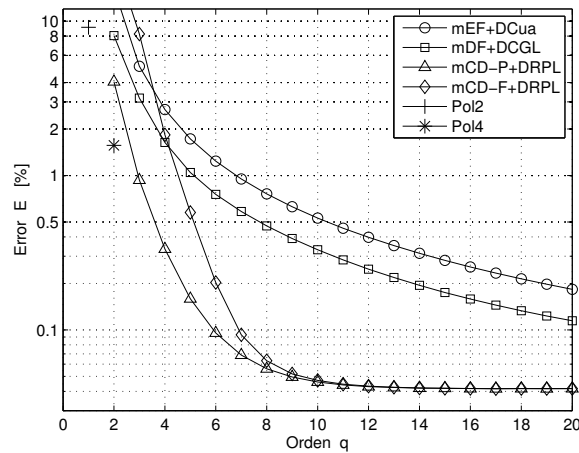
(b) Diferencias finitas (mDF)



(c) Cuadratura diferencial polinomial (mCD-P)

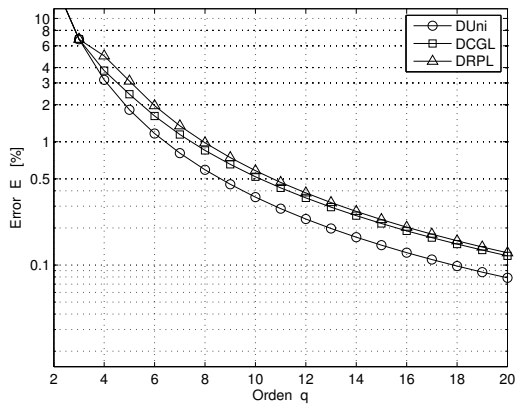


(d) Cuadratura diferencial de Fourier (mCD-F)

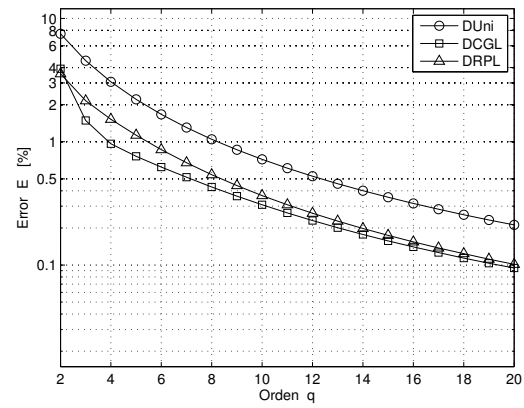


(e) Mejores aproximaciones a órdenes bajos

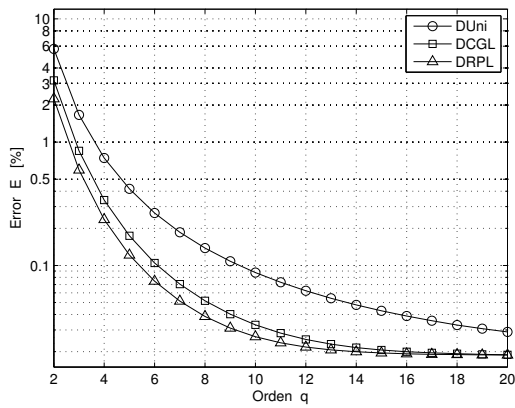
Figura 3.7: Error de las aproximaciones del problema de difusión radial (PDR)



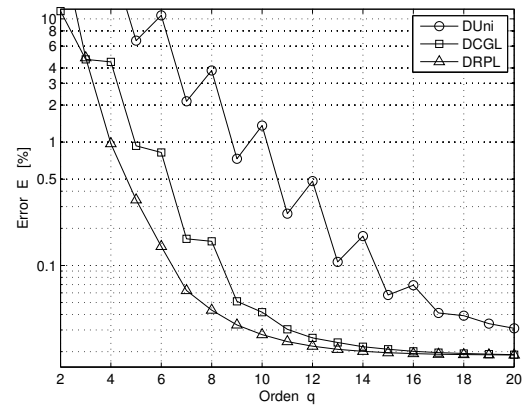
(a) Elemento finito (mEF)



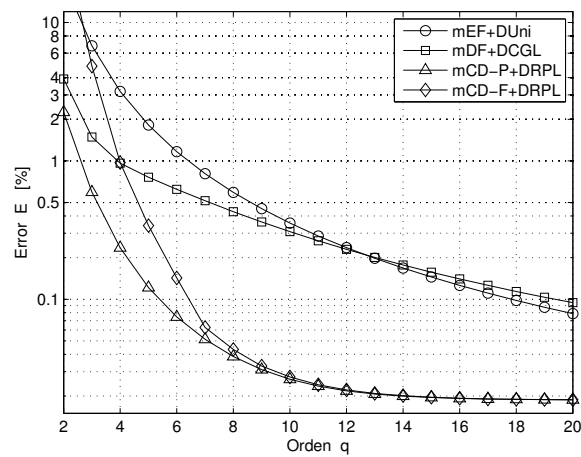
(b) Diferencias finitas (mDF)



(c) Cuadratura diferencial polinomial (mCD-P)



(d) Cuadratura diferencial de Fourier (mCD-F)



(e) Mejores aproximaciones a órdenes bajos

Figura 3.8: Error de las aproximaciones del problema de difusión longitudinal (PDL)

3.5.2. Respuesta en frecuencia de las aproximaciones

Tomando como base aproximaciones de orden bajo ($q \leq 10$), con las pruebas en el dominio del tiempo se concluyó qué malla produce los errores más pequeños de cada método de discretización. El objetivo de esta sección es determinar con cuál de las mejores combinaciones método-malla de discretización se obtienen las aproximaciones de grado q cuya respuesta en frecuencia se acerca más a la respuesta de los problemas de difusión originales dentro de la banda limitada por la magnitud $|p_q|$ del q -ésimo polo analítico.

Como se sabe, en las fronteras se manifiesta la respuesta crítica de una señal aplicada en alguna de ellas (Bhikkaji y Söderström, 2001). Suponiendo $w_0(t) = 0$ como en las pruebas anteriores (por definición en el caso del PDR y por superposición para el PDL), la respuesta en frecuencia de las aproximaciones por discretización desde la condición de frontera $w_1(t)$ hasta los extremos del dominio espacial ξ_1 y ξ_n puede conocerse por medio de las funciones de transferencia

$$\frac{\Psi_1(s)}{W_1(s)} = C_1(sI - A)^{-1}B_n + d_{1,n}, \quad (3.56a)$$

$$\frac{\Psi_n(s)}{W_1(s)} = C_n(sI - A)^{-1}B_n + d_{n,n}, \quad (3.56b)$$

respectivamente, cuyas matrices son las mismas de (3.53), (3.54). Las funciones de transferencia (3.56) serán el instrumento para evaluar la respuesta en frecuencia de las aproximaciones.

En el caso del PDR (Figura 3.9), se compara la respuesta en frecuencia de (3.56b) tomando aproximaciones de orden $q = 7$ contra la respuesta de la función de transferencia analítica (3.6). Además se compara la respuesta de las aproximaciones polinomiales Pol2 y Pol4 para conocer su desempeño a frecuencias distintas de $w = 0$. En el caso del PDL (Figuras 3.10), se comparan tanto (3.56a) como (3.56b) contra las funciones de transferencia trascendentales (3.8a) y (3.8b), respectivamente, tomando aproximaciones de orden $q = 6$. En ambos problemas de difusión, los órdenes 7 y 6 resultan con el criterio de análisis de residuos, el cual es independiente de la constante de tiempo τ y es menos conservador que el criterio por ancho de banda. Además, el comportamiento de las aproximaciones es consistente a órdenes distintos de los elegidos.

Las barras verticales en las Figuras 3.9 y 3.10 corresponden a los primeros 10 polos de las funciones de transferencia analíticas (p_1 está en el origen), aunque en la respuesta en fase de la Figura 3.8a se omiten de p_6 en adelante por claridad. Por otro lado, las acotaciones en el eje ω están normalizadas contra τ para mantener generalidad en la presentación. De esta forma, sin multiplicar por $1/\tau$, la magnitud $|p_k|$ de los polos corresponde a los valores característicos λ_k .

En el caso del PDR, en la Figura 3.9 se observa que el mCD, en particular el mCD-P+DRPL seguido por el mCF-F+DRPL, tiene la respuesta en frecuencia más cercana a la de la función de transferencia analítica (referencia) hasta al menos $\omega = |p_7|$, tanto en magnitud como en fase (con $1/\tau^- = 20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $1/\tau^+ = 37 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ resulta $|p_7^-| = 8.3 \text{ rad s}^{-1}$ y $|p_7^+| = 15.4 \text{ rad s}^{-1}$ para los electrodos negativo y positivo, respectivamente, según los datos de la Tabla D.1). La respuesta de la aproximación por el mDF+DCGL sigue muy de cerca a la de las aproximaciones por el mCD, mientras el mEF+DCua tiene el peor desempeño porque su respuesta en frecuencia se aleja de la referencia desde una década antes de $|p_7|$. En cuanto a las aproximaciones polinomiales, la respuesta en magnitud de Pol2 permanece cerca de la referencia hasta $\omega = |p_2|$ y la de Pol4 hasta $\omega = |p_3|$, es decir, hasta el ancho de banda correspondiente a modelos cuyo orden es el mayor inmediato. Sin embargo, la respuesta de fase corresponde a modelos de orden $q = 1$ y $q = 2$, como lo son Pol2 y Pol4. Entonces, se espera que las aproximaciones polinomiales en general tengan poca precisión debido a su respuesta en frecuencia limitada.

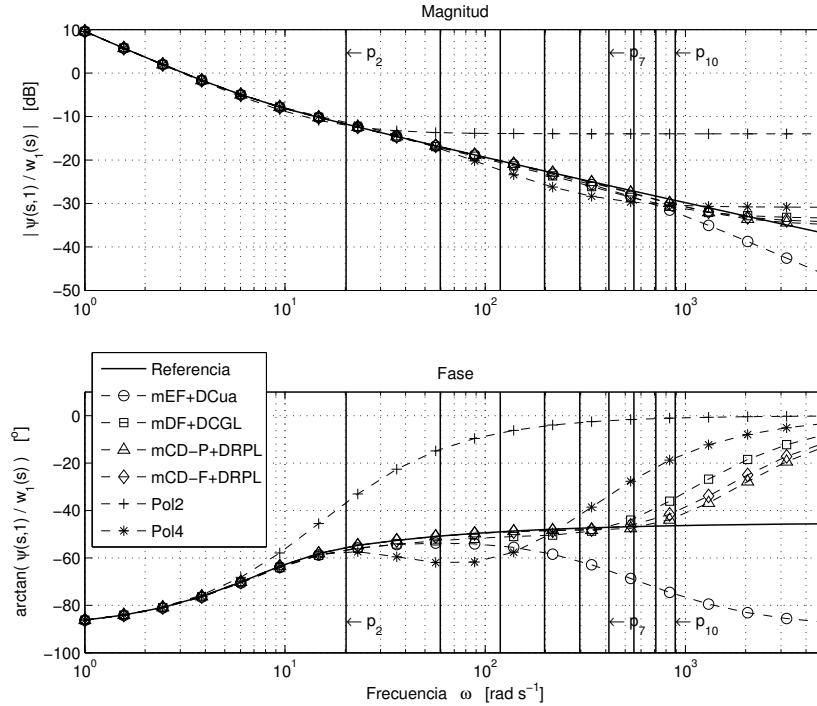
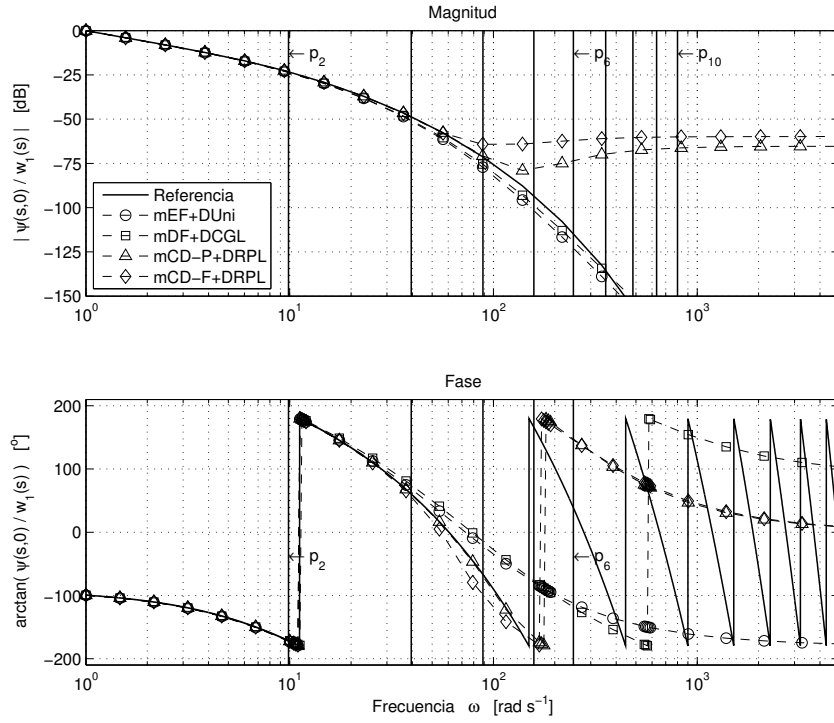


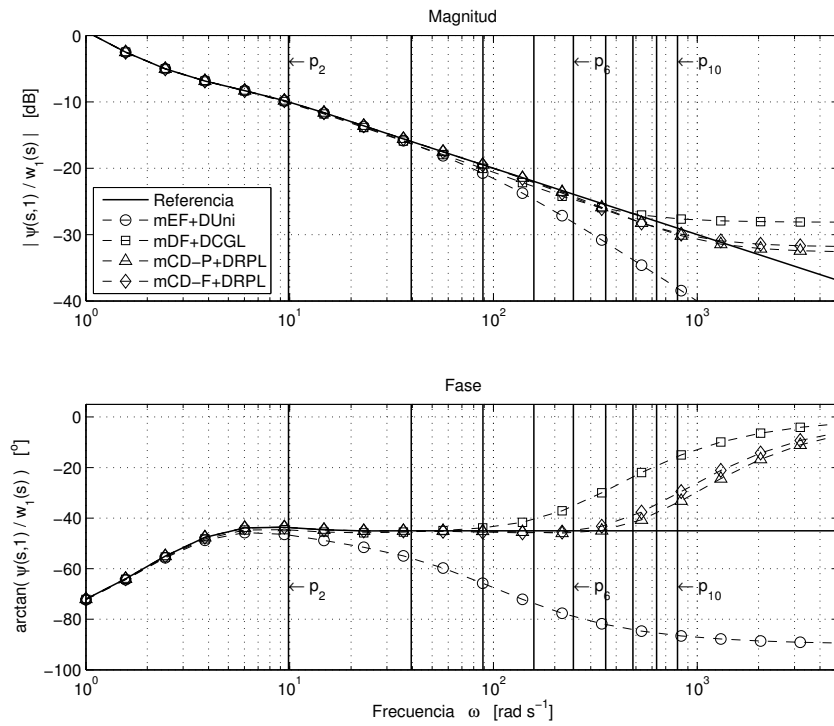
Figura 3.9: Respuesta en frecuencia de las aproximaciones del PDR
Desde $w_1(t)$ hasta $\psi_n(t)$

En el caso del PDL, en la Figura 3.10a se ve que las aproximaciones por el mEF+DUni y por el mDF+DCGL tienen la respuesta en magnitud más cercana a la de la función de transferencia analítica desde $w_1(t)$ a $\psi_1(t)$, mientras la respuesta de las aproximaciones por el mCD se separa prematuramente de la referencia desde $\omega = |p_4|$ y se mantiene constante. Sin embargo, el nivel de atenuación de la aproximación por el mCD-P+DRPL (alrededor de -60 dB) es suficientemente grande para afirmar que las señales de alta frecuencia son atenuadas casi totalmente, como ocurre con el problema de difusión original. Por otra parte, la respuesta en fase de las dos aproximaciones por el mCD es la que sigue más de cerca a la referencia, aunque no llega a la frecuencia límite $\omega = |p_6|$ esperada (con $1/\tau = 237.13 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ resulta $|p_6| = 58.5 \text{ rad s}^{-1}$ a partir de los datos mostrados en la Tabla D.2).

Por otro lado, en la Figura 3.10b se observan resultados similares a los de la Figura 3.9, aunque es más clara la superioridad del mCD y la respuesta pobre del mEF. Primero, las aproximaciones por el mCD-P+DRPL seguidas por las del mCD-F+DRPL permanecen cerca de la referencia hasta casi una década después de $|p_6|$ en la respuesta en magnitud, mientras la respuesta en fase se aleja de la referencia justo en el límite. La aproximación por el mDF+DCGL sigue la referencia con un pequeño error en la respuesta de magnitud en el límite $|p_6|$, aunque la respuesta de fase se aleja de la referencia desde poco antes de $|p_3|$. Finalmente, la respuesta en magnitud de la aproximación por el mEF+DUni se aleja de la referencia desde $|p_3|$ y la respuesta en fase desde antes de $\omega = |p_2|$. Por lo tanto, es claro que para ambos problemas de difusión la mejor aproximación es aquella obtenida con el mCD-P+DRPL.



(a) Desde $w_1(t)$ hasta $\psi_1(t)$



(b) Desde $w_1(t)$ hasta $\psi_n(t)$

Figura 3.10: Respuesta en frecuencia de las aproximaciones del PDL

Capítulo 4

Modelos de orden reducido

En este capítulo se reformulan los modelos de partícula única (MPU) de celdas Li-Ion y de electrodo único (MEU) de capacitores DCE en versiones de orden reducido, las cuales resultan al aproximar los modelos electroquímicos en estudio con los métodos de diferencias finitas (mDF) y de cuadratura diferencial (mCD). Se obvian los detalles de la reformulación para el caso del método del elemento finito (mEF) debido a la baja calidad de las aproximaciones obtenidas con dicha discretización, así como de los ajustes polinomiales Pol2 y Pol4 por estar fuera de los objetivos de esta tesis. Además, se propone un método para determinar el estado de carga promedio de los dispositivos en estudio, el cual está basado en la forma canónica modal de los modelos discretizados.

Primero se validan los modelos electroquímicos simplificados (MPU y MEU), sin discretizar explícitamente, comparando las predicciones de tensión de cada uno contra datos experimentales de un ciclo carga/descarga. Las predicciones del MPU se comparan contra datos recuperados de la literatura de pruebas sobre una celda Li-Ion de aplicación automotriz, mientras las predicciones del MEU se comparan contra datos obtenidos de experimentos propios sobre un capacitor DCE de baja escala. Las soluciones de las ecuaciones de estado (ecuaciones diferenciales parabólicas) se obtienen con el algoritmo `pdepe` de Matlab; se usaron valores paramétricos también tomados de la literatura, algunos de ellos ajustados a prueba y error.

Después de validar los modelos electroquímicos simplificados, las soluciones de las variables de estado calculadas con el algoritmo `pdepe` se usan para determinar referencias contra las cuales se comparan predicciones de la tensión y del estado de carga de los modelos reducidos, ya sea discretizados o aproximados con los ajustes Pol2 y Pol4. De esta manera se verifican las conclusiones sobre la precisión de los métodos de reducción explorados en el capítulo anterior. Sólo por completud, también se comparan las predicciones de las aproximaciones Pol2 y Pol4. Además, por simplicidad, se usa el mismo método de reducción en ambos electrodos de la celda Li-Ion.

En el caso del MPU de celdas Li-Ion, está reportado en la literatura que el estado combinado de los dos electrodos no es completamente observable a través de la tensión de salida. El recurso típico para superar este problema estructural es despreciar la dinámica de la partícula representativa de uno de los electrodos y aproximar su composición por medio del electrodo preservado. Esta simplificación se conoce como modelo de partícula simple con un electrodo (MPU-1e), el cual se formula en su versión de orden reducido (MPUR-1e) a fin de encontrar condiciones suficientes para asegurar las propiedades de controlabilidad y observabilidad. Se revisan dos versiones del MPUR-1e tomadas de la literatura, se propone una tercera basada en el promedio de la composición del electrodo preservado y se analiza la conveniencia de cada una de ellas según la magnitud de las constantes de tiempo de los electrodos.

Cabe hacer las siguientes aclaraciones sobre la exposición del capítulo: 1) en el caso del MPUR de celdas Li-Ion, se usan los superíndices «-» y «+» sólo cuando es necesario distinguir de qué electrodo se trata; 2) aunque por simplicidad se usa la misma notación para denominar las matrices análogas de los problemas de difusión radial y longitudinal, en general son diferentes (en el Apéndice E se describen explícitamente); 3) las matrices identidad I , de conmutación J , así como las matrices nulas, son de dimensiones adecuadas en todos los casos, y 4) no confundir los valores característicos γ_i de los problemas de difusión (problema de Sturm-Liouville) con los valores característicos λ_i de una matriz cuadrada.

4.1. Modelo de partícula única reducido de celdas Li-Ion

4.1.1. Modelo de partícula única reducido completo

La ecuación de estado del modelo de partícula única reducido (MPUR) contiene dos submodelos desacoplados, uno por cada electrodo (negativo «-», positivo «+»), tal que

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} i_d \quad \text{con} \quad \begin{bmatrix} \zeta^-(0) \\ \zeta^+(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \zeta_0^- \\ \zeta_0^+ \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

donde todas las matrices son de dimensiones adecuadas. Cada submodelo describe la dinámica de la fracción estequiométrica de iones de litio $\zeta(t, \xi)$ sobre los puntos interiores del radio discretizado de la partícula representativa correspondiente. En ambos, la señal de entrada es la corriente $i_d(t)$. La función de salida es de la forma

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.2)$$

a la cual aportan los potenciales de equilibrio $U^-(\zeta_s^-)$ y $U^+(\zeta_s^+)$, así como las impedancias

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \vartheta_c^- [(1 - \zeta_s^-) \zeta_s^-]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{y} \quad \varrho^+(\zeta_s^+) = \vartheta_c^+ [(1 - \zeta_s^+) \zeta_s^+]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

debidas a la cinética de las reacciones en los electrodos.

Tanto en el caso del mDF como del mCD, cada subvector de estado $\zeta(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^q$ tiene la estructura $\zeta = [\zeta_2 \quad \zeta_3 \quad \cdots \quad \zeta_{n-1}]^T$, con $q = n - 2$, donde n es el número total de puntos de discretización (con ninguno de estos dos métodos es posible plantear ecuaciones diferenciales en las fronteras). Las fracciones molares de iones de litio en la superficie ($\xi = 1$) de las partículas representativas, necesarias para evaluar la función de salida, se calculan con las funciones

$$\zeta_s^- = C_n^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d \quad \text{y} \quad \zeta_s^+ = C_n^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ i_d. \quad (4.4)$$

Las matrices involucradas se definen en la Sección 3.5 (ver también el Apéndice E) y, finalmente, los parámetros $\vartheta > 0$ del modelo son

$$\begin{aligned} \vartheta_a^- &= \frac{D_s^-}{(R_s^-)^2}, & \vartheta_b^- &= \frac{1}{FSR_s^- a^- c_{sm}^- \ell^-}, & \vartheta_c^- &= \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^- c_{sm}^- k_0^- \ell^-}, \\ \vartheta_a^+ &= \frac{D_s^+}{(R_s^+)^2}, & \vartheta_b^+ &= \frac{1}{FSR_s^+ a^+ c_{sm}^+ \ell^+}, & \vartheta_c^+ &= \frac{RT}{F^2 S \sqrt{c_e^0} a^+ c_{sm}^+ k_0^+ \ell^+}, & \vartheta_d &= R_{cel}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

4.1.2. Modelo de partícula única reducido con un electrodo

Por inspección de la función de salida (4.2) y bajo el argumento de que hay más de un par de valores (ζ_s^-, ζ_s^+) para los cuales la diferencia $-U^-(\zeta_s^-) + U^+(\zeta_s^+)$ da el mismo resultado, Di Domenico *et al.* (2008) y Moura *et al.* (2012a,b,c) concluyen que el estado del MPUR de celdas Li-Ion no es completamente observable desde la tensión $v_d(t)$ (en el siguiente capítulo se muestra que tal conclusión es imprecisa). La solución típica para superar la carencia de observabilidad es despreciar la dinámica de uno de los electrodos y aproximar su fracción superficial de iones de litio, necesaria para evaluar la función de salida, a partir de la composición del electrodo conservado. La selección del electrodo a eliminar no es sencilla porque depende de la información disponible (en general escasa) sobre los materiales de fabricación de cada celda en particular: comúnmente sólo se tiene certeza sobre la composición de los electrodos negativos (LiC_6) mientras, en contraste, frecuentemente se prueban nuevos materiales para fabricar electrodos positivos. Además, valores paramétricos como la porosidad, el radio promedio de las partículas activas y la difusividad en estado sólido dependen del fabricante, la aplicación, la degradación de la celda y la temperatura (notar que los modelos son isotérmicos).

La Tabla 4.1 contiene una lista de los valores del radio de partícula R_s , la difusividad de iones de litio en estado sólido D_s y la constante de tiempo τ de los electrodos negativo y positivo de varias celdas. Aunque tales conjuntos de parámetros se usan en otros trabajos, sólo se hace referencia a los que posiblemente sean los primeros en que aparecen. Como se observa, la constante de tiempo de los electrodos negativos es en general la de mayor magnitud, aunque en la celda de Smith y Wang (2006a) ambas constantes de tiempo son comparables. Únicamente hay dos casos atípicos: las celdas 3 y 10. En el primero, los autores suponen que las partículas activas de los dos electrodos tienen el mismo radio, la cual es una selección común en trabajos de identificación (ver los radios de las celdas 7-9), y además se toman valores típicos para la difusividad de los materiales de inserción. La combinación de dichas situaciones podría explicar que en la celda reportada en (Ramadass *et al.*, 2003) el electrodo negativo sea el más rápido, lo cual contradice al resto de las celdas del mismo tipo (celdas 4-8). Por otro lado, el electrodo positivo de la celda reportada en (Safari y Delacourt, 2011b) es demasiado lento en comparación con la rapidez propia de los electrodos LiFePO_4 (Zhang, 2011b), característica respaldada por la identificación paramétrica más rigurosas reportada en (Forman *et al.*, 2012).

Con las observaciones anteriores es posible decidir qué submodelo eliminar y determinar una estrategia para aproximar su composición superficial. Las ecuaciones (4.6)-(4.8) resumen dos modelos de partícula única con un electrodo tomados de la literatura y una propuesta alternativa, todos formulados en su versión de orden reducido (MPUR-1e). El MPUR-1e de (4.6) lo proponen Di Domenico *et al.* (2008) como base para diseñar un observador de estado tipo filtro de Kalman extendido para la celda de Smith y Wang (2006b). En este caso, como las constantes de tiempo de los electrodos son del mismo orden de magnitud, se esperan respuestas similares del modelo final al escoger cualquiera de los dos electrodos; los autores conservan la dinámica del electrodo positivo por ser el que aporta mayoritariamente a la función de salida. Además asumen conocidos todos los parámetros y las funciones de los potenciales de equilibrio de los electrodos; ver también (Di Domenico y Stefanopoulou, 2010).

El segundo MPUR-1e lo proponen Moura *et al.* (2012a,b,c), sin discretizar, para diseñar un observador adaptable basado en la teoría de control de ecuaciones parabólicas a través de las fronteras, compendiada en (Krstic y Smyshlyayev, 2008). Se asume que la celda tiene un electrodo positivo de LiFePO_4 con dinámica muy rápida en comparación con el electrodo negativo ($\tau^+ \ll \tau^-$), por lo cual se conserva el segundo. Como se ve en (4.7), los autores proponen aproximar la

Tabla 4.1: Constantes de tiempo $\tau = R_s^2/D_s$ de algunas celdas Li-Ion

No.	Tomado de:	Composición	R_s [m]	D_s [m ² s ⁻¹]	τ [s]
1	(Fuller <i>et al.</i> , 1994a)	LiC ₆	1.8×10^{-5}	5.0×10^{-13}	648.0
		LiMn ₂ O ₄	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-13}	10.0
2	(Doyle <i>et al.</i> , 1996)	LiC ₆	1.25×10^{-5}	3.9×10^{-14}	4006.4
		LiMn ₂ O ₄	8.5×10^{-6}	1.0×10^{-13}	722.5
3	(Ramadass <i>et al.</i> , 2003) ^a	LiC ₆	2.0×10^{-6}	3.9×10^{-14}	102.6
		LiCoO ₂	2.0×10^{-6}	1.0×10^{-14}	400.0
4	(Doyle y Fuentes, 2003)	LiC ₆	7.5×10^{-6}	5.5×10^{-14}	1022.7
		LiCoO ₂	4.0×10^{-6}	1.0×10^{-11}	1.6
5	(Sikha <i>et al.</i> , 2004)	LiC ₆	1.25×10^{-5}	3.89×10^{-14}	4016.7
		LiCoO ₂	8.0×10^{-6}	1.0×10^{-13}	640.0
6	(Santhanagopalan <i>et al.</i> , 2008)	LiC ₆	1.25×10^{-5}	1.3833×10^{-15}	112954.5
		LiCoO ₂	1.1×10^{-5}	4.3334×10^{-15}	27922.6
7	(Speltino <i>et al.</i> , 2009a)	LiC ₆	1.0×10^{-6}	2.32×10^{-16}	4310.3
		LiCoO ₂ ^b	1.0×10^{-6}	3.95×10^{-16}	2531.6
8	(Speltino <i>et al.</i> , 2009b)	LiC ₆	1.0×10^{-6}	1.27×10^{-16}	7874.0
		LiCoO ₂ ^b	1.0×10^{-6}	8.9×10^{-16}	1123.6
9	(Smith y Wang, 2006b)	LiC ₆	1.0×10^{-6}	2.0×10^{-16}	5000.0
		LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ ^b	1.0×10^{-6}	3.7×10^{-16}	2702.7
10	(Safari y Delacourt, 2011b) ^a	LiC ₆	3.5×10^{-6}	2.0×10^{-14}	612.5
		LiFePO ₄	3.65×10^{-8}	1.18×10^{-18}	1129.0
11	(Forman <i>et al.</i> , 2012)	LiC ₆	3.6×10^{-6}	8.275×10^{-14}	156.6
		LiFePO ₄	1.637×10^{-7}	1.736×10^{-14}	1.5

^aCasos atípicos ^bSuposiciones

composición superficial ζ_s^+ del electrodo positivo a través de la fracción superficial ζ_s^- del electrodo negativo. El MPUR-1e propuesto en (4.8), una aportación de esta tesis, también está orientado a celdas Li-Ion con electrodo positivo «rápido»; la diferencia es que la fracción ζ_s^+ se aproxima con base en la fracción promedio del electrodo negativo ζ_p^- , definida más adelante (Ecuación (4.30)).

1. MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

$$\dot{\zeta}^+ = \vartheta_a^+ A^+ \zeta^+ + \vartheta_b^+ B_n^+ i_d \quad \text{con} \quad \zeta^+(0) = \zeta_0^+, \quad (4.6a)$$

$$v_d = -U^-(\tilde{\zeta}_s^-) + U^+(\zeta_s^+) - (\varrho^-(\tilde{\zeta}_s^-) + \varrho^+(\zeta_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.6b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^- = -k_1^- \zeta_s^+ + k_0^-, \quad \zeta_s^+ = C_n^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ i_d. \quad (4.6c)$$

2. MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c), discretizado

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B_n^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (4.7a)$$

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\tilde{\zeta}_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.7b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_s^- + k_0^+, \quad \zeta_s^- = C_n^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d. \quad (4.7c)$$

3. MPUR-1e alternativo

$$\dot{\zeta}^- = \vartheta_a^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- B_n^- i_d \quad \text{con} \quad \zeta^-(0) = \zeta_0^-, \quad (4.8a)$$

$$v_d = -U^-(\zeta_s^-) + U^+(\tilde{\zeta}_s^+) - (\varrho^-(\zeta_s^-) + \varrho^+(\tilde{\zeta}_s^+) + \vartheta_d) i_d, \quad (4.8b)$$

$$\tilde{\zeta}_s^+ = -k_1^+ \zeta_p^- + k_0^+, \quad \zeta_p^- = C_p^- \zeta^-, \quad \zeta_s^- = C_n^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d. \quad (4.8c)$$

En todos los MPUR-1e, la aproximación de la composición superficial correspondiente ζ_s se expresa como $\tilde{\zeta}_s$. Asimismo, los parámetros de ajuste $k > 0$ son

$$k_1^- = -\frac{\zeta_{100}^- - \zeta_0^-}{\zeta_{100}^+ - \zeta_0^+}, \quad k_0^- = \zeta_0^- + k_1^- \zeta_0^+, \quad (4.9a)$$

$$k_1^+ = -\frac{\zeta_{100}^+ - \zeta_0^+}{\zeta_{100}^- - \zeta_0^-}, \quad k_0^+ = \zeta_0^+ + k_1^+ \zeta_0^-, \quad (4.9b)$$

para los electrodos negativo y positivo, respectivamente. Los valores de los parámetros ζ_0 y ζ_{100} para la celda de ejemplo se muestran en la Tabla D.1, tomada de (Smith y Wang, 2006b).

4.2. Modelo de electrodo único reducido de capacitores DCE

La dinámica de la distribución del potencial eléctrico en la doble capa a lo largo del electrodo positivo de un capacitor DCE se describe, sobre los puntos interiores de la malla de discretización, con la ecuación de estado

$$\dot{\eta} = \vartheta_a A \eta + \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n) i_d \quad \text{con} \quad \eta(0) = \eta_0. \quad (4.10)$$

La función de salida, que corresponde al potencial entre las terminales del capacitor, es

$$v_d = \frac{2}{\vartheta_c + 1} (C_1 + \vartheta_c C_n) \eta + \left\{ \frac{2}{\vartheta_c + 1} \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} [d_{1,1} - \vartheta_c (d_{1,n} - d_{n,1} + 1) - \vartheta_c^2 d_{n,n}] - \vartheta_d \right\} i_d, \quad (4.11)$$

la cual resulta al sustituir las aproximaciones $\eta_1(t)$ y $\eta_n(t)$ de la variable $\eta(t, \xi)$ en las fronteras, calculadas por medio de las expresiones

$$\eta_1 = C_1 \eta + \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} (d_{1,1} - \vartheta_c d_{1,n}) i_d \quad \text{y} \quad \eta_n = C_n \eta + \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} (d_{n,1} - \vartheta_c d_{n,n}) i_d \quad (4.12)$$

en la función de salida original (2.71) del MPU

$$v_d = \frac{2}{\vartheta_c + 1} \eta_1 + \frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} \eta_n - \left(\frac{2\vartheta_c}{\vartheta_c + 1} \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} + \vartheta_d \right) i_d. \quad (4.13)$$

Tanto para el mDF como para el mCD, el vector de estado $\eta(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^q$ del MEUR tiene la estructura $\eta = [\eta_2 \quad \eta_3 \quad \cdots \quad \eta_{n-1}]^T$, con $q = n - 2$, donde n es el total de puntos de discretización (con estos dos métodos sólo es posible formular ecuaciones diferenciales en los puntos interiores). Los parámetros $\vartheta > 0$ del modelo de electrodo único reducido (MEUR) son

$$\vartheta_a = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma}, \quad \vartheta_b = \frac{1}{aC_e \ell^2} \frac{\kappa \sigma}{\kappa + \sigma} \frac{\ell}{\kappa S}, \quad \vartheta_c = \frac{\kappa}{\sigma} \quad \text{y} \quad \vartheta_d = \frac{\ell^{sep}}{\kappa^{sep} S}. \quad (4.14)$$

Finalmente, las matrices involucradas en el MEUR se definen en la Sección 3.5 del capítulo anterior y se discuten a profundidad en el Apéndice E para el mDF y el mCD.

4.3. Estado de carga

El estado de carga (EdC) indica la fracción utilizable de la carga eléctrica nominal (o máxima) de una celda electroquímica (Dell y Rand, 2001), y se define como el cociente

$$\text{EdC}(t) = \frac{Q_0 - Q(t)}{Q_m} \quad \text{con} \quad 0 \leq \text{EdC} \leq 1, \quad (4.15)$$

donde Q_m es la carga máxima, $Q_0 = Q(t_0)$ es la carga inicial y $Q(t)$ es la carga recibida-entregada (carga R-E) durante el lapso $t - t_0$. Cuando se evalúa a partir de la carga R-E crítica $Q_c(t)$, el estado de carga crítico $\text{EdC}_c(t)$ está directamente relacionado con la potencia que puede desarrollar la celda en el instante t ; si se trata de la carga R-E promedio $Q_p(t)$, el estado de carga promedio $\text{EdC}_p(t)$ indica cuánta energía está disponible en la celda (Chaturvedi *et al.*, 2010; Di Domenico y Stefanopoulou, 2010). Aunque el EdC en general se expresa en porcentaje, en este trabajo se conservará como proporción adimensional por simplicidad.

El EdC es una variable fundamental para diseñar algoritmos y estrategias de manejo de potencia y energía de celdas electroquímicas (Miller, 2010). Sin embargo, aunque conceptualmente es sencillo de determinar, en general es complicado calcular la carga R-E en cada instante. En el caso de las baterías electroquímicas, el recurso tradicional para calcular el EdC es evaluar el inventario de la corriente aplicada por medio de la ecuación

$$\text{EdC}(t) = \frac{1}{C} \left[C_0 - \frac{1}{3600} \int_{t_0}^t i_d(t) dt \right], \quad (4.16)$$

también conocida como «conteo de Coulomb», donde $C_0 = C(t_0)$ es la capacidad inicial y C es la capacidad nominal especificada por el fabricante, ambas en Ah. Ejemplos de su uso se encuentran principalmente en trabajos sobre modelos de circuito equivalente, por ejemplo, (Moss *et al.*, 2008; Rahimian *et al.*, 2011; Hu y Yurkovich, 2012). A pesar de su popularidad y evidente equivalencia con el EdC promedio, la ecuación (4.16) es intrínsecamente frágil porque la integración directa del ruido en las mediciones de la corriente $i_d(t)$ induce un sesgo creciente en el EdC calculado.

En el caso de capacitores DCE, el EdC comúnmente se determina en función de la tensión de salida $v_d(t)$. Por ejemplo, con base en el modelo RC de circuito equivalente, en (Verbrugge *et al.*, 2005b) se propone la expresión

$$\text{EdC}(t) = \frac{v_d(t) - v_0}{v_{100} - v_0}, \quad (4.17)$$

donde v_{100} y v_0 son las tensiones en las terminales cuando el capacitor DCE se considera totalmente cargado y descargado, respectivamente. El EdC calculado con (4.17) corresponde al EdC crítico e indica qué tan cerca está el potencial $\eta(t, \xi)$ de su valor nominal máximo $\eta_c = v_m/2$. Usando el cociente (4.17) se obtiene un resultado conservador porque $v_d(t)$ contiene la caída de potencial debida a la resistencia equivalente del separador. Por otro lado, si un banco de capacitores se usa como unidad principal de almacenamiento, entonces es necesario conocer además el EdC promedio para determinar la cantidad de energía disponible.

La principal motivación para el uso de modelos electroquímicos es su significado físico, lo

cual implica una descripción más realista de las variables internas de las celdas que la ofrecida por los modelos de circuito equivalente. En las siguientes secciones se aprovecha tal cualidad del MPU y del MEU para determinar con mayor precisión el EdC a partir de la fracción estequiométrica de de iones de litio, en el caso de celdas Li-Ion, y del potencial en la capa eléctrica doble, en el caso de capacitores DCE. Con el uso de las variables internas se superan las desventajas de los métodos clásicos para calcular el EdC. Sin embargo, las variables internas de los dispositivos en estudio no son medibles y los parámetros en general son inciertos. En el Capítulo 6 se plantean esquemas de observación adaptable con base en los modelos de orden reducido formulados.

Además de asumir condiciones iniciales adecuadas, en el resto del capítulo se supondrá que:

1. Los valores característicos λ_i , con $i = 1, 2, \dots, q$, de las matrices de discretización A de los submodelos o modelos correspondientes son todos reales, diferentes y sus magnitudes cumplen la condición $-\infty < \lambda_q < \dots < \lambda_2 < \lambda_1 = 0$ para todas las combinaciones malla-método de discretización exploradas en el capítulo anterior.
2. La reducción de orden del MEUR de capacitores DCE se obtuvo usando mallas de discretización simétricas como DUni, DCGL y DRPL.

Aunque está fuera de los alcances de esta tesis y no se incluye ningún análisis al respecto, se ha observado que la primera suposición se verifica para todos los casos estudiados, al menos con $3 \leq q \leq 20$ (q es el orden del submodelo o modelo respectivo). Sin embargo, no puede asegurarse su cumplimiento para discretizaciones distintas a las exploradas en el Capítulo 3. Por otro lado, la suposición 1 es consistente con respecto a los polos originales p_i , con $i = 1, 2, \dots, \infty$, de los problemas de difusión (3.1)-(3.3), ya que $-\infty < \dots < p_2 < p_1 = 0$ (ver las funciones de transferencia expandidas (3.7) y (3.9), así como los conjuntos de valores característicos (3.16) y (3.15)). Finalmente, la segunda suposición se propone por comodidad y debido a las propiedades de simetría inherentes; en este caso, se aprovecha que las matrices de entrada son anti-centrosimétricas entre ellas, es decir, $B_1 = -JB_n$ (ver las propiedades (E.21) de las matrices de discretización secundarias), donde J es la matriz de conmutación (Definición E.1).

4.3.1. Estado de carga de celdas Li-Ion

El EdC de una celda Li-Ion se puede determinar a partir de la fracción de iones de litio difundidos en las partículas representativas de los electrodos. El EdC crítico debe calcularse con respecto al electrodo dominante, es decir, aquel cuya constante de tiempo $\tau = R_s^2/D_s$ sea la de mayor magnitud. Tal selección se debe a que la variación de la fracción de iones de litio en la frontera $\xi = 1$, a través de la cual fluyen los iones de litio de las partículas activas, es más acentuado en el electrodo «lento» que en el «rápido».

Con base en la revisión de la Tabla 4.1, en general, el electrodo negativo posee la dinámica dominante. Por lo tanto, el EdC crítico se calcula con la relación

$$\text{EdC}_c(t) = \frac{\zeta_s^-(t) - \zeta_0^-}{\zeta_{100}^- - \zeta_0^-}, \quad (4.18)$$

donde ζ_s^- es la fracción de iones de litio en la superficie de la partícula representativa del electrodo negativo, definida como la concentración molar de carga $Fc_s(t, x, r)$ promediada en el volumen $\epsilon_s^- \ell^- S$ del electrodo, normalizada contra la concentración máxima Fc_{sm}^- y evaluada en la superficie

$r = R_s^-$ de las partículas activas, es decir,

$$\zeta_s^-(t) = \frac{1}{\epsilon_s^- \ell^- S} \int_0^{\ell^-} \frac{\epsilon_s^- S}{F C_{sm}^-} F c_s(t, x, R_s^-) dx. \quad (4.19)$$

Cuando las constantes de tiempo τ^- y τ^+ son comparables (del mismo orden de magnitud), es posible aproximar el EdC crítico a través de la composición del electrodo positivo de la forma

$$\text{EdC}_c(t) \approx \frac{\zeta_s^+(t) - \zeta_0^+}{\zeta_{100}^+ - \zeta_0^+}, \quad (4.20)$$

donde la fracción ζ_s^+ se define, de manera similar a ζ_s^- , como el promedio

$$\zeta_s^+(t) = \frac{1}{\epsilon_s^+ \ell^+ S} \int_{\bar{\ell}^{sep}}^{\ell^+} \frac{\epsilon_s^+ S}{F C_{sm}^+} F c_s(t, x, R_s^+) dx. \quad (4.21)$$

La observación anterior es útil cuando conviene conservar la dinámica del electrodo positivo como en el caso del MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008). En el contexto del MPUR completo o cualquiera de sus simplificaciones de un electrodo (4.6)-(4.8), la fracción superficial ζ_s^- o ζ_s^+ se calcula con la expresión adecuada de las dos en (4.4).

A diferencia del EdC crítico, idealmente, el EdC promedio se puede calcular a partir de cualquiera de los dos electrodos debido al principio de conservación de carga en la celda (Klein *et al.*, 2010, 2013). En este caso se toma la fracción promedio ζ_p^- o ζ_p^+ en lugar de la fracción superficial, es decir,

$$\text{EdC}_p(t) = \frac{\zeta_p^-(t) - \zeta_0^-}{\zeta_{100}^- - \zeta_0^-} = \frac{\zeta_p^+(t) - \zeta_0^+}{\zeta_{100}^+ - \zeta_0^+}. \quad (4.22)$$

Las fracciones promedio se calculan normalizando y promediando la concentración de carga $F c_s(t, x, r)$ en el volumen de cada electrodo, como para el EdC crítico, y además en el volumen de la partícula esférica correspondiente (Chaturvedi *et al.*, 2010), o sea

$$\zeta_p^-(t) = \frac{1}{\epsilon_s^- \ell^- S} \int_0^{\ell^-} \epsilon_s^- S \left(\frac{1}{\frac{4}{3}\pi (R_s^-)^3 F C_{sm}^-} \int_0^{R_s^-} 4\pi F c_s(t, x, r) r^2 dr \right) dx, \quad (4.23a)$$

$$\zeta_p^+(t) = \frac{1}{\epsilon_s^+ \ell^+ S} \int_{\bar{\ell}^{sep}}^{\ell^+} \epsilon_s^+ S \left(\frac{1}{\frac{4}{3}\pi (R_s^+)^3 F C_{sm}^+} \int_0^{R_s^+} 4\pi F c_s(t, x, r) r^2 dr \right) dx. \quad (4.23b)$$

El primer promedio está implícito en la deducción del MPU, mientras el promedio en el volumen de la partícula representativa, con ξ la coordenada radial normalizada, se obtiene

$$\zeta_p^-(t) = \int_0^1 3\zeta^-(t, \xi) \xi^2 d\xi, \quad \zeta_p^+(t) = \int_0^1 3\zeta^+(t, \xi) \xi^2 d\xi. \quad (4.24)$$

A partir de las aproximaciones polinomiales Pol2 y Pol4 de la Sección 3.4 se sabe que la fracción de iones de litio promediada, primero en el volumen del electrodo correspondiente y después en el volumen de la partícula representativa respectiva, resulta

$$\dot{\zeta}_p = \pm 3 \vartheta_b i_d, \quad (4.25)$$

donde «-» corresponde al electrodo negativo y «+» al positivo. La ecuación (4.25) es una copia de la expresión (3.48a) o (3.52a), reescrita usando el parámetro ϑ_b , el cual representa la capacidad

del electrodo y, por lo tanto, de la celda (Lin *et al.*, 2011). Con base en la Suposición 1, existe un sistema de coordenadas $z(t) = T\zeta(t)$ para cualquiera de los electrodos, con $z(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^q$ y $\det(T) \neq 0$, tal que cada submodelo en (4.1) puede reescribirse en la forma canónica modal

$$\dot{z} = \vartheta_a \Lambda z \pm \vartheta_b \bar{B}_n i_d, \quad (4.26)$$

donde

$$z = T\zeta = \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_q \end{bmatrix}, \quad \Lambda = T^{-1}AT = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_q \end{bmatrix}, \quad \bar{B}_n = TB_n = \begin{bmatrix} \bar{b}_{1,n} \\ \bar{b}_{2,n} \\ \vdots \\ \bar{b}_{q,n} \end{bmatrix}, \quad (4.27)$$

y además $-\infty < \lambda_q < \dots < \lambda_2 < \lambda_1 = 0$. Cada renglón de T es un vector característico (columna) de A^T y se puede calcular resolviendo

$$A^T T^T = T^T \Lambda. \quad (4.28)$$

Como $\lambda_1 = 0$ (un polo en el origen, sistema tipo 1), el primer renglón

$$\dot{z}_1 = \pm \vartheta_b \bar{b}_{1,n} i_d = \pm \vartheta_b T_1 B_n i_d \quad (4.29)$$

del subsistema transformado (4.26) recupera el valor promedio instantáneo de ζ (Ogata, 1997, Sec. 5.4). Entonces, al comparar (4.25) contra (4.29) se deduce finalmente que

$$\zeta_p = C_p^- \zeta^- = C_p^+ \zeta^+ \quad \text{con} \quad C_p = \pm 3(T_1 B_n)^{-1} T_1, \quad (4.30)$$

donde «-» corresponde al electrodo negativo y «+» al positivo, lo cual es suficiente para evaluar el EdC promedio definido en (4.22). Cabe mencionar que para calcular (4.30) no es necesario conocer la matriz T completamente sino sólo el vector característico T_1 de A asociado a $\lambda_1 = 0$.

4.3.2. Estado de carga de capacitores DCE

El estado de carga crítico de capacitores DCE se calcula con

$$\text{EdC}_c(t) = \frac{2\eta_c(t) - v_0}{v_{100} - v_0}, \quad (4.31)$$

similar a la expresión (4.17), donde

$$\eta_c = \frac{1}{\vartheta_c + 1} (C_1 + \vartheta_c C_n) \eta, \quad (4.32)$$

es el potencial interfacial crítico de un electrodo (positivo) sin considerar la caída de tensión en el separador, por lo cual el EdC crítico resultante es menos conservador que el correspondiente al método clásico (comparar (4.32) contra (4.11)).

Por otro lado, el estado de carga promedio se calcula con el cociente

$$\text{EdC}_p(t) = \frac{2\eta_p(t) - v_0}{v_{100} - v_0}, \quad (4.33)$$

donde $\eta_p(t)$ es el potencial en la capa eléctrica doble promediado en el volumen del electrodo conservado (positivo) en el MEU. De esta manera

$$\eta_p(t) = \frac{1}{S\ell aC_e} \int_{\bar{\ell}^{sep}}^{\ell^+} S aC_e \eta(t, x) dx = \int_0^1 \eta(t, \xi) d\xi, \quad (4.34)$$

donde a es el área de contacto sustrato-solución por unidad de volumen, C_e es la capacitancia por unidad de área de la doble capa eléctrica y ξ es la variable espacial normalizada (notar que la carga máxima admisible en el electrodo es $S\ell aC_e v_m/2$).

Al aproximar el problema de difusión longitudinal (3.2)-(3.3) a través de los ajustes polinomiales Pol2 y Pol4 de la Sección 3.4, y desarrollando con base en el procedimiento descrito en (Subramanian *et al.*, 2005), el promedio $\psi_p(t)$ de $\psi(t, \xi)$ resulta

$$\frac{d\psi_p}{dt} = \frac{1}{\tau}(w_1 - w_0). \quad (4.35)$$

Con la sustitución de las condiciones de frontera (3.3) y de los parámetros ϑ_b y ϑ_c , así como el cambio de variable $\eta_p = \psi_p$, el potencial interfacial promedio de un capacitor DCE es

$$\dot{\eta}_p = -\vartheta_b(1 + \vartheta_c) i_d. \quad (4.36)$$

En la expresión anterior el producto $\vartheta_b(1 + \vartheta_c)$ indica la capacidad de almacenamiento del electrodo y, por lo tanto, del capacitor.

Por la Suposición 1, como en el caso del MPUR de celdas Li-Ion, existe un sistema de coordenadas $z(t) = T\eta(t)$, con $z(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^q$, $\det(T) \neq 0$ y T calculada como en (4.28), tal que la ecuación de estado (4.10) del MPUR puede llevarse a la forma canónica modal

$$\dot{z} = \vartheta_a \Lambda z + \vartheta_b(\bar{B}_1 - \vartheta_c \bar{B}_n) i_d, \quad (4.37)$$

donde las matrices Λ y \bar{B}_n se definen como en (4.27) y

$$\bar{B}_1 = TB_1 = [\bar{b}_{1,1} \quad \bar{b}_{2,1} \quad \cdots \quad \bar{b}_{q,1}]^T. \quad (4.38)$$

Además, como $\lambda_1 = 0$, el primer renglón de (4.37)

$$\dot{z}_1 = \vartheta_b(\bar{b}_{1,1} - \vartheta_c \bar{b}_{1,n}) i_d \quad (4.39)$$

recupera el valor promedio de η en cada instante t .

Por el Corolario E.4.1, aplicable con base en la Suposición 2, se sabe que el primer renglón de T tiene la forma $T_1 = [\bar{T}_1 \quad \bar{T}_{1,c} \quad \bar{T}_1 J]$, con $\bar{T}_1^T \in \mathbb{R}^p$, $\bar{T}_{1,c} \in \mathbb{R}$, $T_1 = [1 \quad 0 \quad \cdots \quad 0] T$ y $q = 2p + 1$; con $q = 2p$ basta eliminar el elemento central $\bar{T}_{1,c}$. J es la matriz de conmutación, la cual contiene unos en la antidiagonal y el resto de las entradas son nulas. Como se ve, T_1 cumple la condición de centrosimetría $T_1 = T_1 J$. Además, por la Suposición 2, se sabe que las matrices de entrada en la ecuación de estado (4.10) del MPUR son anti-centrosimétricas entre sí, es decir, $B_1 = -JB_n$. De la propiedad anterior resulta

$$\bar{b}_{1,1} = T_1(-JB_n) = [\bar{T}_1 \quad \bar{T}_{1,c} \quad \bar{T}_1 J] \begin{bmatrix} 0 & 0 & -J \\ 0 & -1 & 0 \\ -J & 0 & 0 \end{bmatrix} B_n = -T_1 B_n = -\bar{b}_{1,n}, \quad (4.40)$$

por lo cual la expresión (4.39) puede reescribirse de la forma

$$\dot{z}_1 = -\vartheta_b \bar{b}_{1,n}(1 + \vartheta_c) i_d = -\vartheta_b T_1 B_n (1 + \vartheta_c) i_d. \quad (4.41)$$

Comparando la ecuación anterior contra (4.36) se deduce que el potencial promedio $\eta_p(t)$ del electrodo positivo de un capacitor DCE se puede calcular con

$$\eta_p = C_p \eta \quad \text{con} \quad C_p = (T_1 B_n)^{-1} T_1, \quad (4.42)$$

por lo que basta con calcular el vector característico T_1 .

4.4. Respuesta de los modelos de orden reducido

A continuación se muestran las predicciones del potencial en terminales y del estado de carga del MPUR de celdas Li-Ion y del MEUR de capacitores DCE usando las mejores combinaciones malla-método de discretización determinadas en el capítulo anterior. Como ejemplos se toman la celda Li-Ion de aplicación automotriz estudiada en (Smith y Wang, 2006b) y el capacitor DCE Maxwell PC10 reportado en (Sikha *et al.*, 2005), cuyos parámetros se resumen en las Tablas D.1 y D.2. Las referencias contra las cuales se comparan las predicciones de los modelos de orden reducido corresponden a soluciones obtenidas con la rutina `pdepe` de MATLAB del MPU y del MEU sobre mallas uniformes de 201 puntos en el espacio y 1001 en el tiempo. Algunos de los parámetros recuperados de la literatura se ajustaron a prueba y error hasta hacer coincidir la respuesta de los modelos contra datos experimentales dentro de un ciclo carga/descarga.

En el caso del MPUR también se comparan las respuestas de los tres MPUR-1e resumidos en las ecuaciones (4.6)-(4.8) aunque considerándolos casos particulares de los modelos de referencia (de orden alto) y sin introducir ninguno de los métodos de reducción de orden revisados. Debido a la información disponible, se asume en todos los casos que las funciones auxiliares (4.3) de la ecuación de salida (4.2) son parámetros constantes de la forma

$$\varrho^-(\zeta_s^-) = \varrho_0^- = \frac{RT}{F^2 S a^- \ell^- j_0^-} \quad \text{y} \quad \varrho^+(\zeta_s^+) = \varrho_0^+ = \frac{RT}{F^2 S a^+ \ell^+ j_0^+}, \quad (4.43)$$

y la caída de potencial debida a la película del material activo de los electrodos se condensa en el parámetro único (ver las ecuaciones (2.37) y (4.5))

$$R_f^{cel} = \frac{R_f^-}{a^- \ell^-} + \frac{R_f^+}{a^+ \ell^+}. \quad (4.44)$$

En la Tabla D.1 se reporta el valor de $F j_0$ para cada electrodo y la resistencia superficial total R_f^{cel} de la celda de ejemplo, el cual se calibró de $20 \Omega \text{ cm}^2$ a $27 \Omega \text{ cm}^2$; el EdC inicial (promedio) también se ajustó de 58.3% a 57%. La señal de prueba es el HPPC (hybrid pulse power characterization) (U.S. DOE, 2003), el cual consiste en un pulso de descarga de 30 A de amplitud y 18 s de duración, 32 s de relajación a circuito abierto (0 A) y un pulso de recarga de -22.5 A de 10 s de duración, como se muestra en la Figura 4.1a. En la misma figura se compara la tensión usada como referencia contra datos recuperados de (Smith y Wang, 2006b), los cuales corresponden a pruebas experimentales hechas sobre la celda de ejemplo durante un ciclo del HPPC.

Como se observa, a pesar de no tomar en cuenta el proceso en la solución electrolítica y de considerar uniforme el proceso de intercalación con respecto a la posición a lo largo de los electrodos, entre otras suposiciones «fuertes» de la deducción del MPU (ver las Secciones 2.2 y

2.3), la respuesta a corrientes de $5C = 30$ A (5 veces la corriente relativa a la capacidad nominal) es prácticamente idéntica a los datos recuperados de la literatura, lo cual verifica las validaciones del MPU reportadas en (Di Domenico *et al.*, 2008; Di Domenico y Stefanopoulou, 2010) para un ciclo completo del HPPC; únicamente existen pequeñas discrepancias a partir de $t = 51$ s debidas a picos de corriente que las soluciones usadas como referencia no reproducen por falta de información (no están documentadas ni la amplitud ni la duración de los picos). Cabe resaltar que los resultados anteriores contrastan con los de Chaturvedi *et al.* (2010), quienes afirman que el MPU falla para corrientes mayores a 1C. Por otro lado, no debe olvidarse que el proceso en la solución electrolítica (ignorado en el MPU) puede limitar la capacidad de la celda bajo regímenes de carga o descarga sostenida, aunque tal fenómeno no sea evidente en la tensión de salida.

En la Figura 4.2 se muestra la respuesta de las aproximaciones por discretización. Se tomaron las combinaciones malla-método de discretización consideradas las mejores en el capítulo anterior. En la Figura 4.2a se muestran las predicciones cuando el orden de las aproximaciones se calcula con el criterio de análisis de residuos ($q^- = q^+ = 7$) y en 4.2b cuando se escoge con el criterio de ancho de banda ($q^- = 19$ y $q^+ = 14$). En ambos casos se confirman los resultados previos: la mejor predicción es la relacionada al mCD-P+DRPL y al mCD-F+DRPL, seguidas por la del mDF+DCGL y finalmente del mEF+DCua. Aunque en todos los diagramas de la Figura 4.2 el error de las predicciones del mEF disminuye a medida que aumenta el orden del modelo, aún es relativamente grande con respecto al de las demás aproximaciones. Por otro lado, los errores de predicción se manifiestan sobre todo al inicio de los pulsos, aunque incluso en estos puntos y a órdenes bajos ($q^- = q^+ = 7$), la predicción del EdC promedio usando cualquiera de las discretizaciones es muy similar a la referencia. Además, es importante destacar que el mDF es una buena alternativa al mCD, en cualquiera de sus dos planteamientos (mCD-P o mCD-F), por ser fácil de implementar, ser estructuralmente más sencillo (las matrices son tridiagonales en lugar de tener todas las entradas llenas) y tener un error de aproximación razonable.

En la Figura 4.3 se compara la respuesta de las aproximaciones polinomiales Pol2 y Pol4 contra la solución de referencia. Como la ecuación de estado de ambas está dedicada a integrar la corriente aplicada (ver (3.48a) y (3.52a)), ambas aproximaciones son atractivas para diseñar algoritmos de estimación del EdC promedio con la tensión en la celda como variable de retroalimentación. Dicha tendencia puede observarse en trabajos recientes como (Santhanagopalan y White, 2010; Klein *et al.*, 2013). Sin embargo, aunque las predicciones de la tensión de salida y del EdC crítico de Pol4 son mejores a las de Pol2, ambas son muy burdas. Con los resultados anteriores se concluye que las aproximaciones Pol2 y Pol4 no son útiles para describir el proceso de intercalación de iones de litio cuando la celda opera bajo regímenes de corriente pulsante.

En las Figuras 4.4-4.6 se muestra la respuesta de los tres MPUR-1e considerados como casos particulares de las soluciones de referencia, es decir, no se aplicó ninguno de los métodos de reducción de orden revisados con el fin de reproducir el mejor escenario. Primero, para las pruebas de la Figura 4.4 se toman los parámetros nominales de la celda de ejemplo. Se observa que, como las constantes de tiempo de los electrodos son de magnitud comparable, las predicciones de la tensión de salida de los MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008) y de Moura *et al.* (2012a,b,c) se mantienen cerca de la referencia. En cambio, el MPUR-1e propuesto está especializado para celdas Li-Ion con electrodo positivo «rápido», por lo cual la predicción de tensión es menos precisa que las otras dos. En el segundo diagrama de la Figura 4.4 se observa que el EdC crítico evoluciona de manera similar sin importar con respecto de qué electrodo se calcule. Sin embargo, tanto en el EdC crítico como en el EdC promedio se nota un error de proporción, el cual puede atribuirse a errores de los estados iniciales ζ_0^- y ζ_0^+ , así como de los estados máximos ζ_{100}^- y ζ_{100}^+ , todos tomados de (Smith y Wang, 2006b) y sin ajuste posterior.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestra que cuando el electrodo positivo se vuelve más rápido, primero 10 y luego 100 veces con respecto a la constante de tiempo τ^+ nominal, la variación del EdC crítico es mayor si se calcula con el electrodo negativo que con el positivo. Asimismo, la predicción de la tensión de salida de Moura *et al.* (2012a,b,c) pierde precisión y la de Di Domenico *et al.* (2008) se mantiene cerca de la referencia, mientras la respuesta de la simplificación propuesta es la más precisa cuando $\tau^+ = 0.01 \times \tau_0^+$ (Figura 4.6). Lo anterior se explica porque el MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008) conserva el electrodo positivo, el cual aporta la mayor parte de la variación de la función de salida. Sin embargo, para celdas con electrodo positivo «rápido» de LiFePO_4 , cuya variación de potencial es mínima en la mayor parte de la ventana útil del EdC, es necesario conservar el electrodo negativo.

Con base en la revisión hecha para construir la Tabla 4.1, así como la clasificación de los tipos de celdas Li-Ion más comunes (Sección 2.3.2), se puede concluir que:

- Tanto en las celdas $\text{LiC}_6(\text{coque de petróleo})\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ como en las celdas $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiCoO}_2$, y especialmente en las celdas $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiFePO}_4$, se cumple que $\tau^- \gg \tau^+$, por lo tanto conviene usar el MPUR-1e propuesto en este trabajo. Asimismo, el MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c) induce errores de predicción importantes, por lo cual no es recomendable en estos casos.
- Para las celdas $\text{LiC}_6(\text{grafito})\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ las constantes de tiempo τ^- y τ^+ son del mismo orden de magnitud (aunque $\tau^- > \tau^+$), por lo cual conviene usar el MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008) o el de Moura *et al.* (2012a,b,c), mientras el MPUR-1e propuesto no es adecuado.

Para el capacitor DCE de ejemplo, los parámetros τ y σ_0 se ajustaron de 4.217 s a 6 s y de 100 S m^{-1} a 11.5 S m^{-1} , respectivamente. Cabe señalar que, debido a la condensación de parámetros físicos en los parámetros ϑ , la calibración realizada no es la única posible. La señal de prueba es un tren de pulsos simétricos alternados de -2.8 A (carga) y 2.8 A (descarga) de amplitud, la cual corresponde a la corriente de operación máxima especificada por el fabricante (Maxwell Technologies, 2013). La duración de cada pulso es de 0.04 s y están separados entre sí por 0.06 s, como se ve en el primer diagrama de la Figura 4.1b.

En el segundo diagrama de la Figura 4.1b se muestra la predicción de la tensión de salida del modelo de referencia contra experimentos propios, realizados sobre un capacitor Maxwell PC10 con el banco de pruebas descrito en el Apéndice F. En este caso, el EdC inicial (promedio) es de poco menos del 50 %, tomando $v_0 = 0$ y $v_{100} = v_m = 2.5 \text{ V}$. Al igual que para la celda Li-Ion, con los ajustes paramétricos indicados, la predicción del MEU de referencia es casi idéntica a los datos experimentales. De esta manera se confirman las conclusiones de (Verbrugge y Liu, 2005a) sobre la influencia mínima del proceso en la solución electrolítica sobre la respuesta de un capacitor DCE, en las cuales se basa la formulación del MEU.

En la Figura 4.7 se muestran las predicciones de las mejores combinaciones malla-método de discretización contra la solución de referencia del MEU. Primero, en la Figura 4.7a el orden del modelo se obtuvo con el criterio de análisis de residuos ($q = 6$) y después, en la Figura 4.7b, con el criterio de ancho de banda ($q = 10$). En este caso, los resultados son similares los obtenidos para el MPU de celdas Li-Ion. La única diferencia es el sesgo presente en la predicción del EdC promedio obtenida con el mCD-F+DRLP cuando $q \leq 6$. Por otro lado, el error de predicción de las aproximaciones con el mEF+DUi es significativamente mayor que el de cualquiera de los otros métodos explorados.

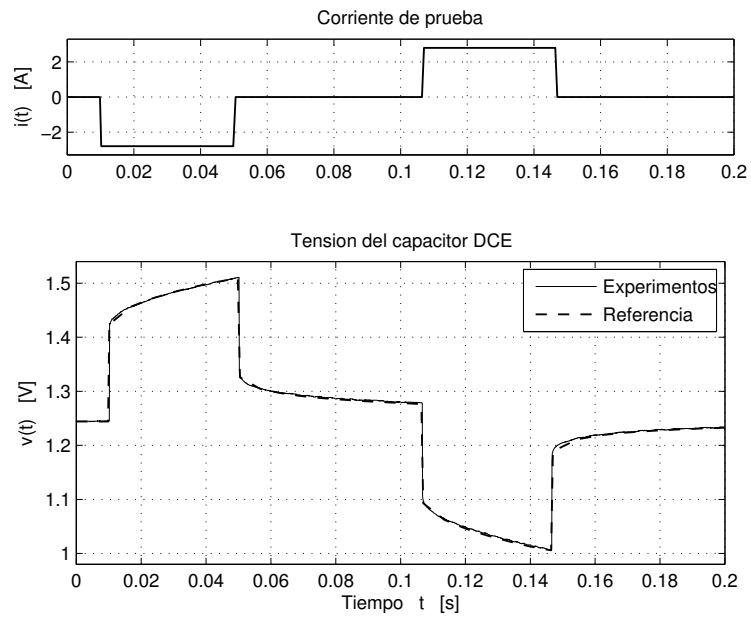
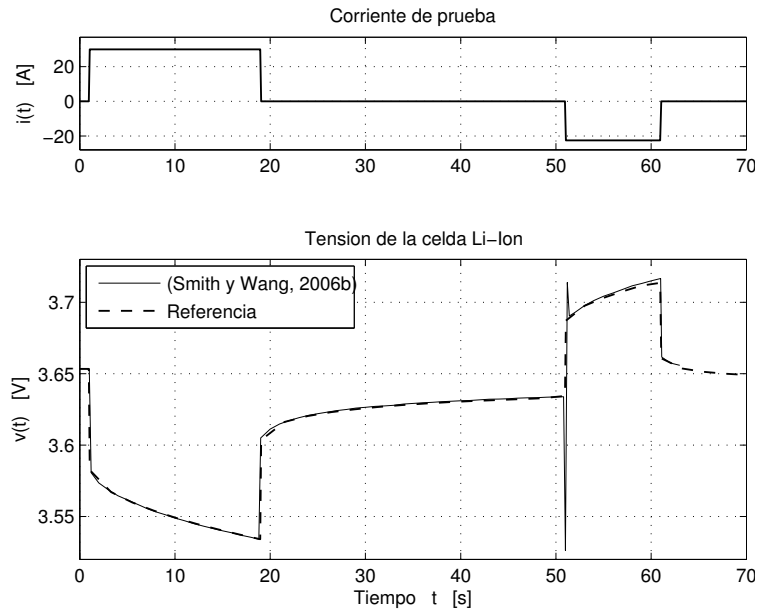


Figura 4.1: Respuesta de los modelos de orden alto contra datos experimentales

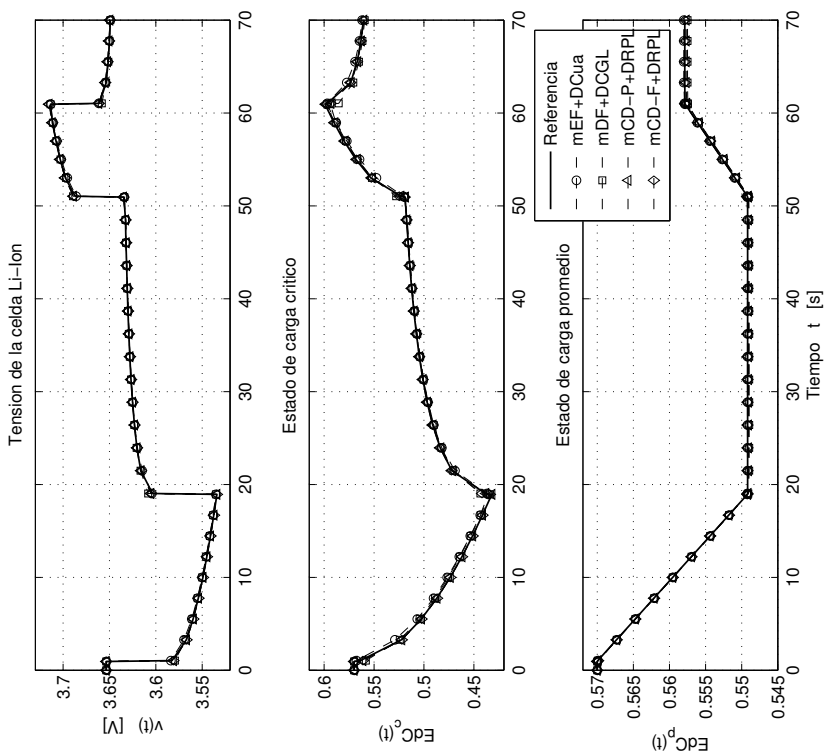
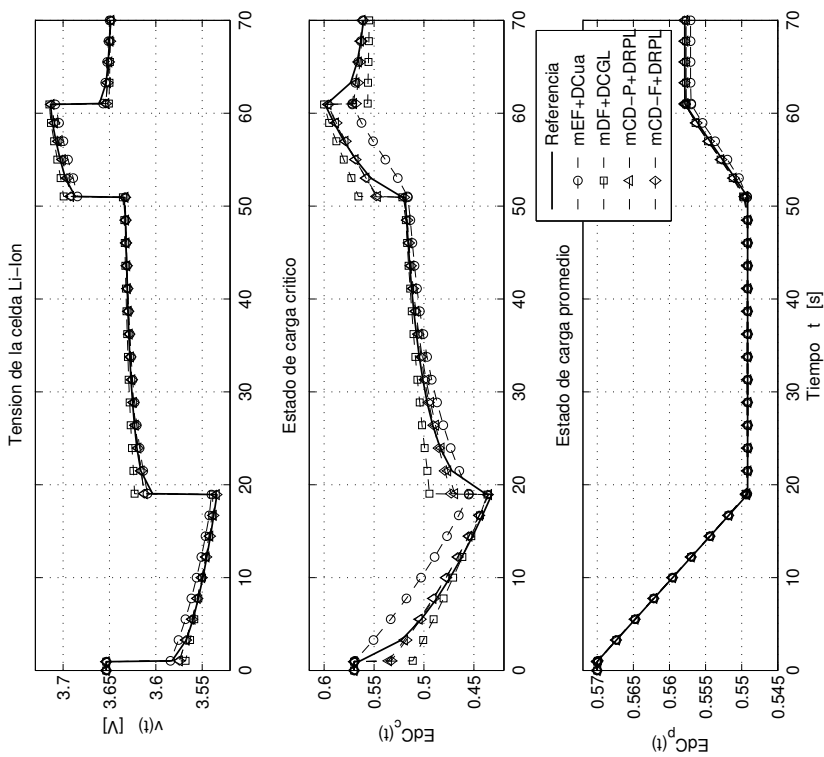
(b) Con $q^- = 19$ y $q^+ = 14$ (ancho de banda)(a) Con $q^- = 7$ (análisis de residuos)

Figura 4.2: Respuesta del MPUR de celdas Li-Ion – Aproximaciones por discretización espacial

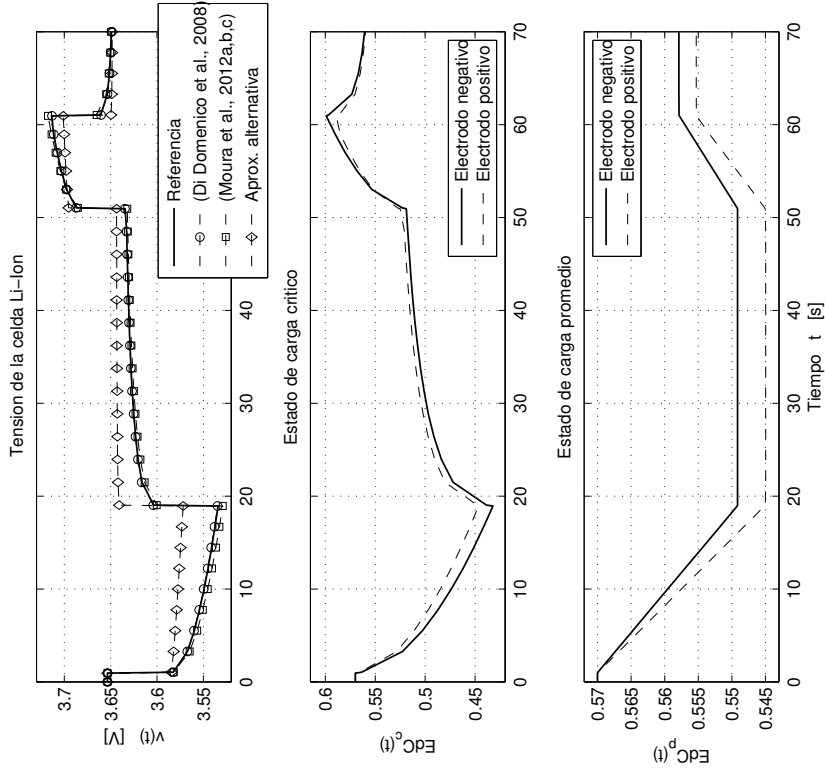


Figura 4.4: Respuesta del MPUR-1e
Parámetros nominales

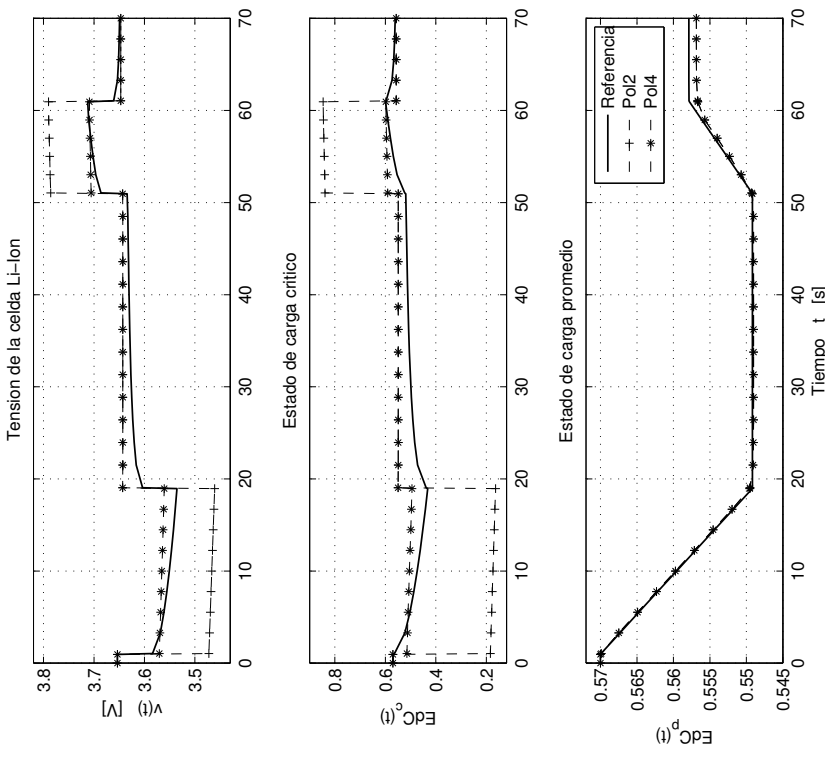


Figura 4.3: Respuesta del MPUR
Aproximaciones polinomiales

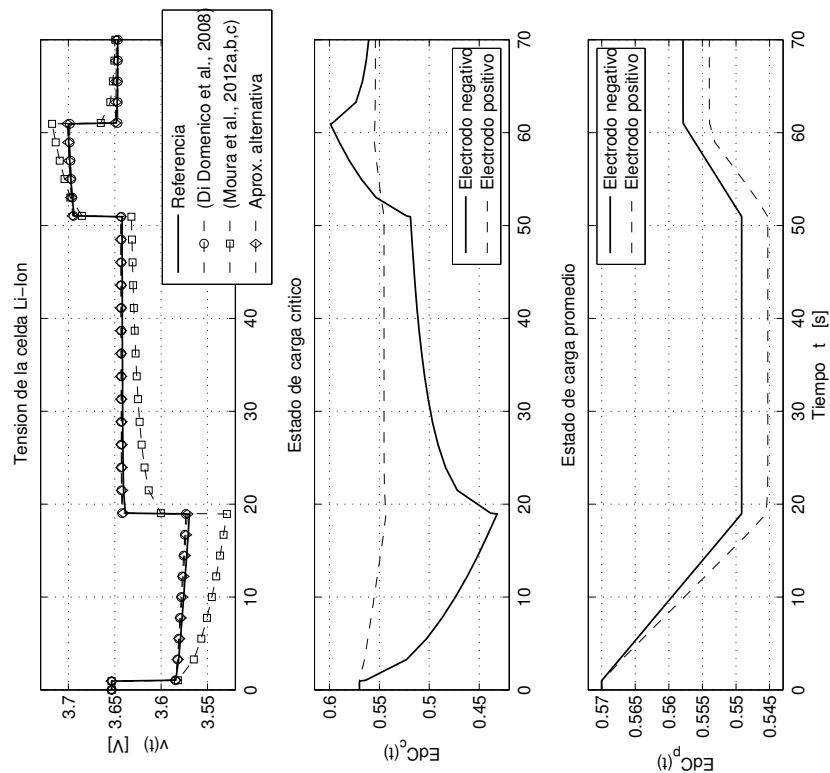


Figura 4.5: Respuesta del MPUR-1e

$$\tau^+ = 0.1 \times \tau_0^+$$

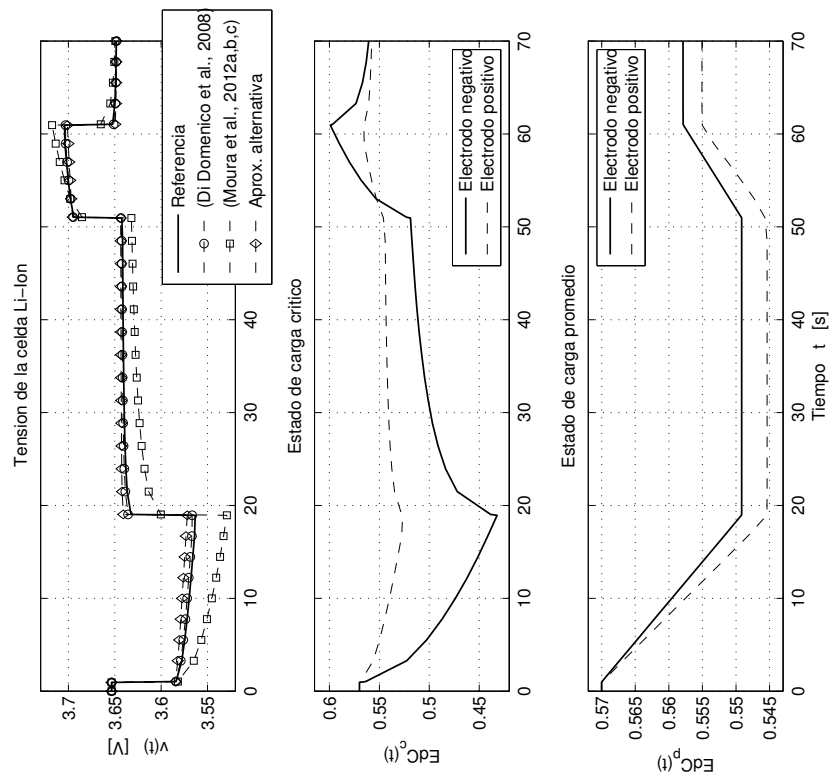
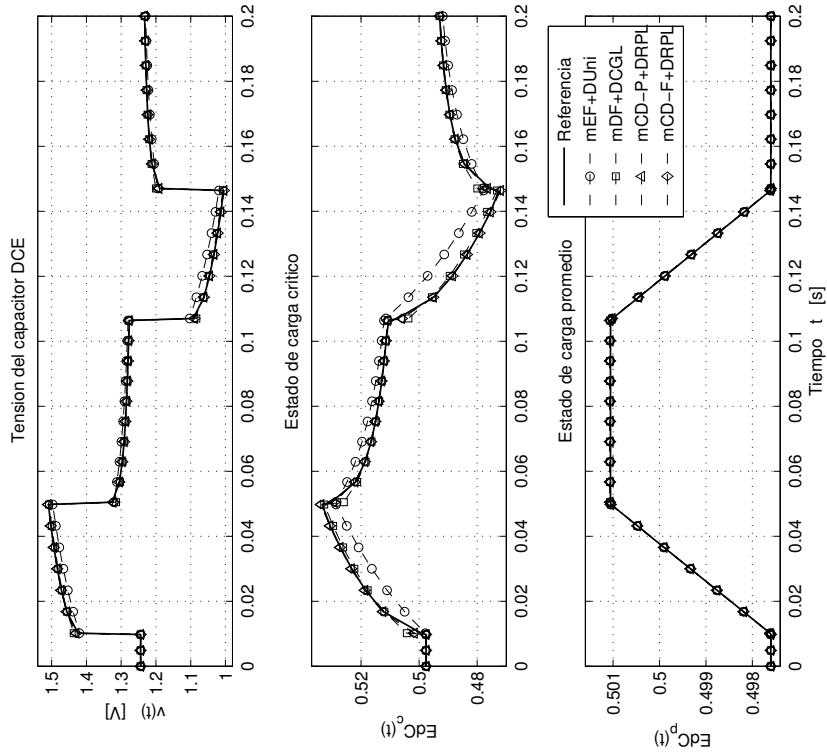
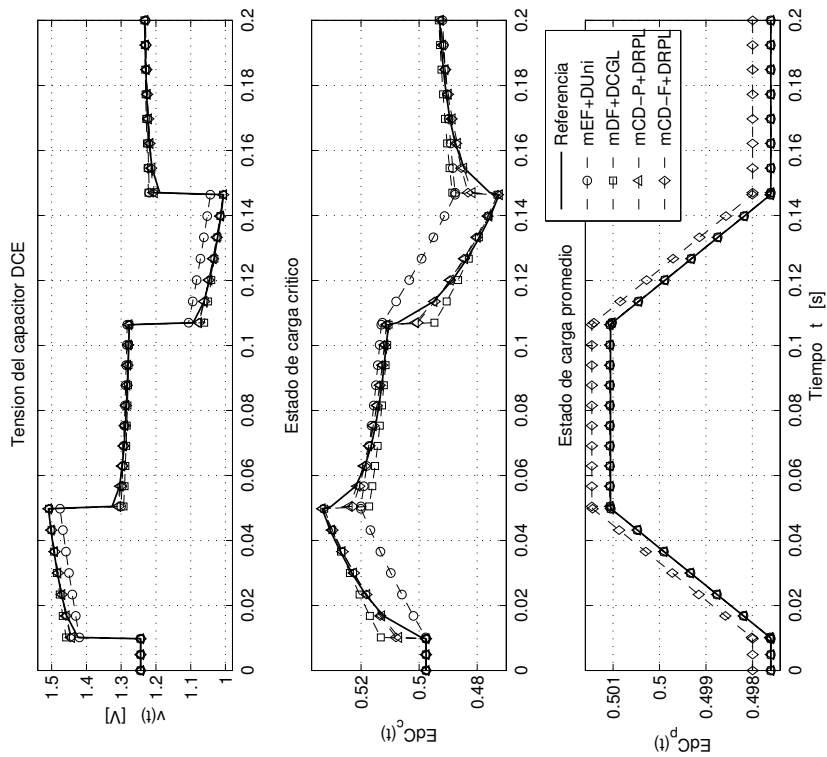


Figura 4.6: Respuesta del MPUR-1e

$$\tau^+ = 0.01 \times \tau_0^+$$



(b) Con $q=10$ (ancho de banda)



(a) Con $q=6$ (análisis de residuos)

Figura 4.7: Respuesta del MEUR de capacitores DCE – Aproximaciones por discretización espacial

Capítulo 5

Análisis de controlabilidad y observabilidad

En este capítulo se desarrollan los análisis de controlabilidad y observabilidad de los modelos de partícula única reducido (MPUR) y de partícula única reducido de un electrodo (MPUR-1e) de celdas Li-Ion, así como del modelo de electrodo único reducido (MEUR) de capacitores DCE, todos basados los resultados clásicos de la teoría de sistemas lineales invariantes en el tiempo (LIVT) que a continuación se resumen.

Sea la clase de sistemas LIVT de una entrada y una salida

$$\dot{x} = \mathbf{A}x + \mathbf{B}u \quad \text{con} \quad x(0) = x_0, \quad (5.1a)$$

$$y = \mathbf{C}x + \mathbf{D}u, \quad (5.1b)$$

donde $x(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{X} \subset \mathbb{R}^n$ es el vector de estado, $u(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{U} \subset \mathbb{R}$ es la función de entrada (diferenciable a trozos), $y(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{Y} \subset \mathbb{R}$ es la función de salida y las matrices son $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{n \times n}$; $\mathbf{B}, \mathbf{C}^T \in \mathbb{R}^n$, y $\mathbf{D} \in \mathbb{R}$.

Controlabilidad. La ecuación de estado (5.1a) o el par (\mathbf{A}, \mathbf{B}) es controlable si para todo estado inicial $x(0) = x_0$ y para todo estado final x_1 existe una señal de entrada que transfiere al estado desde x_0 hasta x_1 en tiempo finito; de lo contrario se dice que (5.1a) o (\mathbf{A}, \mathbf{B}) es incontrolable. Una condición suficiente y necesaria para asegurar la propiedad de controlabilidad es que la matriz

$$\mathcal{C} = [\mathbf{B} \quad \mathbf{A}\mathbf{B} \quad \dots \quad \mathbf{A}^{n-1}\mathbf{B}] \quad (5.2)$$

sea de rango completo por renglones, es decir, $\text{ran}(\mathcal{C}) = n$.

Observabilidad. La ecuación de estado (5.1a), o el par (\mathbf{A}, \mathbf{C}) , es observable si para toda condición inicial desconocida x_0 existe un tiempo finito $t_1 > 0$ tal que el conocimiento de la entrada u y de la salida y en (5.1b) dentro del lapso $[0, t_1]$ es suficiente para determinar unívocamente la condición inicial x_0 ; de lo contrario el sistema (5.1) o (\mathbf{A}, \mathbf{C}) es inobservable. Una condición suficiente y necesaria para asegurar la propiedad de observabilidad es que la matriz

$$\mathcal{O} = [\mathbf{C}^T \quad (\mathbf{C}\mathbf{A})^T \quad \dots \quad (\mathbf{C}\mathbf{A}^{n-1})^T]^T \quad (5.3)$$

sea de rango completo por columnas, es decir, $\text{ran}(\mathcal{O}) = n$.

En el caso del MPUR y los diversos MPUR-1e de celdas Li-Ion, la observabilidad se analiza por medio de versiones linealizadas alrededor de un punto de operación arbitrario x_0 , asociado a la entrada u_0 , de la función de salida correspondiente. De esta manera, si $\mathbf{A}_0(x_0, u_0)$ y $\mathbf{C}_0(x_0, u_0)$ son matrices que resultan de la linealización y el par $(\mathbf{A}_0, \mathbf{C}_0)$ es observable para todo elemento válido $(x_0, u_0) \in \mathcal{X} \times \mathcal{U}$, entonces se concluye que el modelo no lineal original es *local y débilmente observable*¹ (la condición sólo es suficiente).

5.1. Análisis del MPUR de celdas Li-Ion

5.1.1. Linealización del MPUR

Linealización del MPUR completo

La función de salida (4.2) del MPUR de celdas Li-Ion se puede reescribir como

$$v_d = -U^-(\zeta^-, i_d) + U^+(\zeta^+, i_d) - \varrho^-(\zeta^-, i_d) i_d - \varrho^+(\zeta^+, i_d) i_d - \vartheta_d i_d, \quad (5.4)$$

donde las funciones U^- y U^+ , así como ϱ^- y ϱ^+ , dependen implícitamente de (ζ^-, i_d) y (ζ^+, i_d) a través de ζ_s^- y ζ_s^+ , respectivamente, definidas en (4.4) y copiadas a continuación por claridad:

$$\zeta_s^- = C_n^- \zeta^- - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d, \quad \zeta_s^+ = C_n^+ \zeta^+ + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ i_d. \quad (5.5)$$

De esta manera, la linealización de (5.4) alrededor de un punto de operación arbitrario (ζ_0^-, ζ_0^+) , asociado a la señal de entrada $i_d = i_{d0}$, es en general

$$\begin{aligned} v_d - v_{d0} = & - \left(\frac{\partial U^-}{\partial \zeta^-} + \frac{\partial(\varrho^- i_d)}{\partial \zeta^-} \right) \Big|_{(\zeta_0^-, i_{d0})} (\zeta^- - \zeta_0^-) + \left(\frac{\partial U^+}{\partial \zeta^+} - \frac{\partial(\varrho^+ i_d)}{\partial \zeta^+} \right) \Big|_{(\zeta_0^+, i_{d0})} (\zeta^+ - \zeta_0^+) \\ & - \left[\left(\frac{\partial U^-}{\partial i_d} + \frac{\partial(\varrho^- i_d)}{\partial i_d} \right) \Big|_{(\zeta_0^-, i_{d0})} + \left(-\frac{\partial U^+}{\partial i_d} + \frac{\partial(\varrho^+ i_d)}{\partial i_d} \right) \Big|_{(\zeta_0^+, i_{d0})} + \vartheta_d \right] (i_d - i_{d0}), \end{aligned} \quad (5.6)$$

donde $v_{d0} = v_d(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})$. Asimismo, al trasladar el origen de la ecuación de estado (4.1) del punto $(\zeta^-, \zeta^+) = (0, 0)$ a $(\zeta^-, \zeta^+) = (\zeta_0^-, \zeta_0^+)$ resulta

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- - \dot{\zeta}_0^- \\ \dot{\zeta}^+ - \dot{\zeta}_0^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- - \zeta_0^- \\ \zeta^+ - \zeta_0^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} (i_d - i_{d0}). \quad (5.7)$$

Definiendo el cambio de variables $\bar{\zeta}^- = \zeta^- - \zeta_0^-$, $\bar{\zeta}^+ = \zeta^+ - \zeta_0^+$, $\bar{i}_d = i_d - i_{d0}$ y $\bar{v}_d = v_d - v_{d0}$ y, como los gradientes involucrados en la linealización (5.6) son

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^-}{\partial \zeta^-} &= \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} C_n^-, & \frac{\partial(\varrho^- i_d)}{\partial \zeta^-} &= \frac{\partial \varrho^-}{\partial \zeta_s^-} C_n^- i_d, & \frac{\partial U^-}{\partial i_d} &= -\frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^-, & \frac{\partial(\varrho^- i_d)}{\partial i_d} &= \varrho^- - \frac{\partial \varrho^-}{\partial \zeta_s^-} \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d, \\ \frac{\partial U^+}{\partial \zeta^+} &= \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} C_n^+, & \frac{\partial(\varrho^+ i_d)}{\partial \zeta^+} &= \frac{\partial \varrho^+}{\partial \zeta_s^+} C_n^+ i_d, & \frac{\partial U^+}{\partial i_d} &= \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+, & \frac{\partial(\varrho^+ i_d)}{\partial i_d} &= \varrho^+ + \frac{\partial \varrho^+}{\partial \zeta_s^+} \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ i_d, \end{aligned}$$

¹ *Observabilidad local débil*: para toda vecindad $\mathcal{V} \subset \mathcal{X}$ existe una vecindad $\bar{\mathcal{V}} \subset \mathcal{V}$ en la cual el modelo original es observable (Hermann y Krener, 1977).

entonces la ecuación de estado y la función de salida del MPUR linealizado resultan

$$\begin{bmatrix} \dot{\bar{\zeta}}^- \\ \dot{\bar{\zeta}}^+ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\zeta}^- \\ \bar{\zeta}^+ \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} \bar{i}_d, \quad (5.8a)$$

$$\bar{v}_d = [-\alpha_0^- C_n^- \quad \alpha_0^+ C_n^+] \begin{bmatrix} \bar{\zeta}^- \\ \bar{\zeta}^+ \end{bmatrix} - (\beta_0^- + \beta_0^+ + \vartheta_d) \bar{i}_d. \quad (5.8b)$$

Los coeficientes α_0 y β_0 de (5.8b) corresponden a las funciones

$$\alpha^- = \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} + \frac{\partial \varrho^-}{\partial \zeta_s^-} i_d, \quad \beta^- = -\alpha^- \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- + \varrho^-, \quad (5.9a)$$

$$\alpha^+ = \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} - \frac{\partial \varrho^+}{\partial \zeta_s^+} i_d, \quad \beta^+ = -\alpha^+ \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ + \varrho^+, \quad (5.9b)$$

evaluadas sobre el punto de operación $(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})$, es decir, $\alpha_0^- = \alpha^-(\zeta_{s0}^-, i_{d0})$, $\alpha_0^+ = \alpha^+(\zeta_{s0}^+, i_{d0})$, $\beta_0^- = \beta^-(\zeta_{s0}^-, i_{d0})$ y $\beta_0^+ = \beta^+(\zeta_{s0}^+, i_{d0})$, donde a su vez $\zeta_{s0}^- = \zeta_s^-(\zeta_0^-, i_{d0})$ y $\zeta_{s0}^+ = \zeta_s^+(\zeta_0^+, i_{d0})$. De esta manera, el MPUR linealizado toma la forma general (5.1) con las matrices

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \begin{bmatrix} \vartheta_a^- A^- & 0 \\ 0 & \vartheta_a^+ A^+ \end{bmatrix}, & \mathbf{B} &= \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix}, & \mathbf{C} &= [-\alpha_0^- C_n^- \quad \alpha_0^+ C_n^+], \\ \mathbf{D} &= -(\beta_0^- + \beta_0^+ + \vartheta_d) \end{aligned} \quad (5.10)$$

donde $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{\bar{q} \times \bar{q}}$; $\mathbf{B}, \mathbf{C}^T \in \mathbb{R}^{\bar{q}}$, y $\mathbf{D} \in \mathbb{R}$. Además $A^- \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}$; $B_n^-, (C_n^-)^T \in \mathbb{R}^{q^-}$; $A^+ \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$; $B_n^+, (C_n^+)^T \in \mathbb{R}^{q^+}$; $\bar{q} = q^- + q^+$, y los parámetros $\vartheta_a, \vartheta_b, \vartheta_c$ y ϑ_d son todos positivos.

Linealización de los MPUR de un electrodo

Siguiendo la linealización general (5.6) de la función de salida (5.4), a continuación se presentan los resultados de la linealización de los MPUR-1e (4.6)-(4.8) descritos en el capítulo anterior.

1. MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

$$\dot{\bar{\zeta}}^+ = \vartheta_a^+ A^+ \bar{\zeta}^+ + \vartheta_b^+ B_n^+ \bar{i}_d, \quad (5.11a)$$

$$\bar{v}_d = (k_1^- \tilde{\alpha}_0^- + \alpha_0^+) C_n^+ \bar{\zeta}^+ - (\tilde{\beta}_0^- + \beta_0^+ + \vartheta_d) \bar{i}_d, \quad (5.11b)$$

$$\tilde{\alpha}_0^- = \alpha^-(\tilde{\zeta}_{s0}^-, i_{d0}), \quad \tilde{\beta}_0^- = \beta^-(\tilde{\zeta}_{s0}^-, i_{d0}), \quad \tilde{\zeta}_{s0}^- = -k_1^- \zeta_{s0}^+ + k_0^-. \quad (5.11c)$$

2. MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c)

$$\dot{\bar{\zeta}}^- = \vartheta_a^- A^- \bar{\zeta}^- - \vartheta_b^- B_n^- \bar{i}_d, \quad (5.12a)$$

$$\bar{v}_d = -(\alpha_0^- + k_1^+ \tilde{\alpha}_0^+) C_n^+ \bar{\zeta}^- - (\beta_0^- + \tilde{\beta}_0^+ + \vartheta_d) \bar{i}_d, \quad (5.12b)$$

$$\tilde{\alpha}_0^+ = \alpha^+(\tilde{\zeta}_{s0}^+, i_{d0}), \quad \tilde{\beta}_0^+ = \beta^+(\tilde{\zeta}_{s0}^+, i_{d0}), \quad \tilde{\zeta}_{s0}^+ = -k_1^+ \zeta_{s0}^- + k_0^+. \quad (5.12c)$$

3. MPUR-1e alternativo (La matriz C_p^- se define en la Ecuación (4.30).)

$$\dot{\bar{\zeta}}^- = \vartheta_a^- A^- \bar{\zeta}^- - \vartheta_b^- B_n^- \bar{i}_d, \quad (5.13a)$$

$$\bar{v}_d = -(\alpha_0^- C_n^- + k_1^+ \tilde{\alpha}_0^+ C_p^-) \bar{\zeta}^- - (\beta_0^- + \tilde{\beta}_0^+ + \vartheta_d) \bar{i}_d, \quad (5.13b)$$

$$\tilde{\alpha}_0^+ = \alpha^+(\tilde{\zeta}_{s0}^+, i_{d0}), \quad \tilde{\beta}_0^+ = \beta^+(\tilde{\zeta}_{s0}^+, i_{d0}), \quad \tilde{\zeta}_{s0}^+ = -k_1^+ C_p^- \zeta_0^- + k_0^+. \quad (5.13c)$$

Análisis de las funciones α^- y α^+

Las funciones α^- y α^+ , evaluadas en el punto de linealización $(\zeta_0^-, \zeta_0^+, i_{d0})$ ponderan las matrices C_n^- y C_n^+ en las funciones de salida (5.8b), (5.11b), (5.12b) y (5.13b). Por tal razón es importante determinar condiciones bajo las cuales no se anulan y así definir modos de operación que preserven la propiedad de observabilidad, como se verá más adelante. Primero conviene notar que definiendo (para ambos electrodos)

$$\varrho(\zeta_s) = \vartheta_c \rho \quad \text{con} \quad \rho = [(1 - \zeta_s)\zeta_s]^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.14)$$

las funciones α^- y α^+ pueden reescribirse

$$\alpha^- = \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} + \vartheta_c^- \frac{\partial \rho^-}{\partial \zeta_s^-} i_d \quad \text{y} \quad \alpha^+ = \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} - \vartheta_c^+ \frac{\partial \rho^+}{\partial \zeta_s^+} i_d. \quad (5.15)$$

Por un lado, se sabe que $\vartheta_c^- > 0$ y $\vartheta_c^+ > 0$ porque son combinaciones (productos y cocientes) de parámetros físicos positivos. Además, los potenciales de equilibrio U^- y U^+ de los electrodos son funciones monotónicamente decrecientes, es decir

$$\frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} < 0 \quad \text{para} \quad 0 < \zeta_s^- < 1 \quad \text{y} \quad \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} < 0 \quad \text{para} \quad 0 < \zeta_s^+ < 1, \quad (5.16)$$

aunque la pendiente del potencial de equilibrio de los electrodos LiFePO_4 es cercana a cero en la mayor parte de su dominio de definición (intervalo $0.2 < \zeta_s^+ < 0.85$ aproximadamente) y el electrodo LiCoO_2 en (Doyle y Fuentes, 2003) tiene una meseta alrededor de $\zeta_s^+ = 0.9$ (ver la Figura 2.4). Por otro lado, las funciones ρ^- y ρ^+ son decrecientes en la primera mitad de su dominio de definición y son crecientes en el resto, o sea

$$\frac{\partial \rho^-}{\partial \zeta_s^-} \begin{cases} < 0 & \text{para} \quad 0 < \zeta_s^- < \frac{1}{2} \\ = 0 & \text{para} \quad \zeta_s^- = 0 \\ > 0 & \text{para} \quad \frac{1}{2} < \zeta_s^- < 1 \end{cases} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \rho^+}{\partial \zeta_s^+} \begin{cases} < 0 & \text{para} \quad 0 < \zeta_s^+ < \frac{1}{2} \\ = 0 & \text{para} \quad \zeta_s^+ = 0 \\ > 0 & \text{para} \quad \frac{1}{2} < \zeta_s^+ < 1 \end{cases} \quad (5.17)$$

Asimismo, la pendiente de ρ^- y ρ^+ es muy cercana a cero alrededor de $\zeta_s^- = \zeta_s^+ = \frac{1}{2}$ y tiende asintóticamente a infinito hacia los límites $\zeta_s^- = \zeta_s^+ = 0$ y $\zeta_s^- = \zeta_s^+ = 1$ (ver la Figura 2.2).

Una condición suficiente y necesaria para evitar que las funciones α^- y α^+ se anulen es que no tengan cambios de signo. Con base en la propiedad (5.16), a continuación se discuten los casos en que el signo de las pendientes de U^- y U^+ domina en las funciones α^- y α^+ .

Proposición 5.1. Las funciones α^- y α^+ , definidas en (5.15), no se anulan si cumplen alguna de las siguientes condiciones:

- a) Los parámetros ϑ_c^- y ϑ_c^+ satisfacen

$$\vartheta_c^- < \frac{\min \left\{ \left| \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} \right| \right\}}{\max \left\{ \left| \frac{\partial \rho^-}{\partial \zeta_s^-} \right| |i_d| \right\}} \quad \text{y} \quad \vartheta_c^+ < \frac{\min \left\{ \left| \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} \right| \right\}}{\max \left\{ \left| \frac{\partial \rho^+}{\partial \zeta_s^+} \right| |i_d| \right\}}. \quad (5.18)$$

- b) La celda opera bajo descarga y las fracciones superficiales de iones de litio de los electrodos positivo y negativo se encuentran dentro de los intervalos $0 < \zeta_s^- < \frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2} < \zeta_s^+ < 1$ (la mayor parte de los intervalos de operación de los electrodos), respectivamente.
- c) No se aplica corriente a la celda y/o las funciones ϱ^- y ϱ^+ se asumen constantes.

Demostración.

- a) El peor caso para los electrodos negativo y positivo ocurre cuando $(\partial\rho^-/\partial\zeta_s^-)i_d > 0$ y $(\partial\rho^+/\partial\zeta_s^+)i_d > 0$, según corresponda. Como $(\partial U^-/\partial\zeta_s^-), (\partial U^+/\partial\zeta_s^+) < 0$, entonces

$$\alpha^- = \frac{\partial U^-}{\partial\zeta_s^-} + \vartheta_c^- \frac{\partial\rho^-}{\partial\zeta_s^-} i_d \leq -\left|\frac{\partial U^-}{\partial\zeta_s^-}\right| + \vartheta_c^- \left|\frac{\partial\rho^-}{\partial\zeta_s^-}\right| |i_d| < 0 \implies \vartheta_c^- < \frac{\left|\frac{\partial U^-}{\partial\zeta_s^-}\right|}{\left|\frac{\partial\rho^-}{\partial\zeta_s^-}\right| |i_d|}, \quad (5.19a)$$

$$\alpha^+ = \frac{\partial U^+}{\partial\zeta_s^+} - \vartheta_c^+ \frac{\partial\rho^+}{\partial\zeta_s^+} i_d \leq -\left|\frac{\partial U^+}{\partial\zeta_s^+}\right| + \vartheta_c^+ \left|\frac{\partial\rho^+}{\partial\zeta_s^+}\right| |i_d| < 0 \implies \vartheta_c^+ < \frac{\left|\frac{\partial U^+}{\partial\zeta_s^+}\right|}{\left|\frac{\partial\rho^+}{\partial\zeta_s^+}\right| |i_d|}. \quad (5.19b)$$

Asimismo, el caso crítico de las desigualdades a la derecha de las flechas corresponde a las condiciones (5.18) de la proposición.

- b) Se sabe de (Karthikeyan *et al.*, 2008) que los electrodos operan típicamente dentro de los intervalos $0.01 < \zeta_s^- < 0.8$ y $0.45 < \zeta_s^+ < 0.98$. Por un lado, el intervalo $0 < \zeta_s^- < \frac{1}{2}$, donde $(\partial\rho^-/\partial\zeta_s^-) < 0$, cubre la mayor parte del intervalo típico de operación del electrodo negativo, mientras $(\partial\rho^-/\partial\zeta_s^-) \approx 0$ en el subintervalo restante. Por otro lado, el intervalo $\frac{1}{2} < \zeta_s^+ < 1$, donde $(\partial\rho^+/\partial\zeta_s^+) > 0$, cubre esencialmente el intervalo típico de operación del electrodo positivo. Si además la celda opera bajo descarga, es decir $i_d > 0$, entonces

$$\alpha^- \leq -\left|\frac{\partial U^-}{\partial\zeta_s^-}\right| - \vartheta_c^- \left|\frac{\partial\rho^-}{\partial\zeta_s^-}\right| |i_d| < 0 \quad \text{y} \quad \alpha^+ \leq -\left|\frac{\partial U^+}{\partial\zeta_s^+}\right| - \vartheta_c^+ \left|\frac{\partial\rho^+}{\partial\zeta_s^+}\right| |i_d| < 0. \quad (5.20)$$

- c) Finalmente, si la celda está en relajamiento con $i_d = 0$ y/o $(\partial\rho^-/\partial\zeta_s^-) = (\partial\rho^+/\partial\zeta_s^+) = 0$, como es el caso de la celda de ejemplo tomada de (Smith y Wang, 2006b), entonces simplemente

$$\alpha^- = \frac{\partial U^-}{\partial\zeta_s^-} < 0 \quad \text{y} \quad \alpha^+ = \frac{\partial U^+}{\partial\zeta_s^+} < 0. \quad (5.21)$$

□

5.1.2. Análisis de controlabilidad

Caso 1: MPUR completo

Proposición 5.2. El MPUR linealizado (5.8) es controlable, y por lo tanto también el MPUR original (4.1)-(4.4), si se cumplen las siguientes condiciones:

1. El MPUR se obtuvo discretizando el MPU (2.51)-(2.54) con alguno de los métodos revisados en el Capítulo 3 tal que las matrices de controlabilidad asociadas a los pares (A^-, B_n^-) y (A^+, B_n^+) de los subsistemas del electrodo negativo y positivo

$$\mathcal{C}^- = [B_n^- \quad A^- B_n^- \quad \cdots \quad (A^-)^{q^- - 1} B_n^-] \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}, \quad (5.22a)$$

$$\mathcal{C}^+ = [B_n^+ \quad A^+ B_n^+ \quad \cdots \quad (A^+)^{q^+ - 1} B_n^+] \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}, \quad (5.22b)$$

respectivamente, son de rango completo (por renglones), o sea, $\text{ran}(\mathcal{C}^-) = q^-$ y $\text{ran}(\mathcal{C}^+) = q^+$.

2. Las matrices de discretización de estado y entrada de un electrodo son diferentes con respecto a las del otro, es decir, $A^- \neq A^+$ y $B_n^- \neq B_n^+$.

Demostración. Siguiendo la definición (5.2), la matriz de controlabilidad del MPUR completo es

$$\begin{aligned}
\mathcal{C} &= \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- B_n^- & -\vartheta_a^- A^- \vartheta_b^- B_n^- & \cdots & -(\vartheta_a^- A^-)^{\bar{q}-1} \vartheta_b^- B_n^- \\ \vartheta_b^+ B_n^+ & \vartheta_a^+ A^+ \vartheta_b^+ B_n^+ & \cdots & (\vartheta_a^+ A^+)^{\bar{q}-1} \vartheta_b^+ B_n^+ \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- I^- & 0 \\ 0 & \vartheta_b^+ I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_n^- & A^- B_n^- & \cdots & (A^-)^{\bar{q}-1} B_n^- & 0 \\ & & & & B_n^+ & A^+ B_n^+ & \cdots & (A^+)^{\bar{q}-1} B_n^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_a^- \\ \Theta_a^+ \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- I^- & 0 \\ 0 & \vartheta_b^+ I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [\mathcal{C}^- & \mathcal{C}_E^-] & 0 \\ 0 & [\bar{\mathcal{C}}_E^+ & \bar{\mathcal{C}}^+] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_a^- \\ \Theta_a^+ \end{bmatrix} \tag{5.23}
\end{aligned}$$

donde $I^- \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}$ e $I^+ \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ son matrices identidad del tamaño indicado y las matrices $\Theta_a^-, \Theta_a^+ \in \mathbb{R}^{\bar{q} \times \bar{q}}$, con $\bar{q} = q^- + q^+$, se definen como

$$\Theta_a^- = \text{diag}\{1, \vartheta_a^-, \dots, (\vartheta_a^-)^{\bar{q}-1}\}, \quad \Theta_a^+ = \text{diag}\{1, \vartheta_a^+, \dots, (\vartheta_a^+)^{\bar{q}-1}\}. \tag{5.24}$$

La matriz de controlabilidad \mathcal{C}^- del subsistema negativo contiene q^- columnas linealmente independientes y, por el Teorema de Cayley-Hamilton (TCH), la matriz

$$\mathcal{C}_E^- = [(A^-)^{q^-} B_n^- \quad (A^-)^{q^-+1} B_n^- \quad \cdots \quad (A^-)^{\bar{q}-1} B_n^-] \in \mathbb{R}^{q^- \times q^+} \tag{5.25}$$

contiene q^+ columnas linealmente dependientes de las columnas de \mathcal{C}^- . Por lo tanto, existen dos matrices $E_1^- \in \mathbb{R}^{q^- \times q^+}$ y $E_2^-, (E_2^-)^{-1} \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}$ tal que $\mathcal{C}^- E_1^- + \mathcal{C}_E^- E_2^- = 0$. Asimismo, aunque

$$\bar{\mathcal{C}}^+ = [(A^+)^{q^-} B_n^+ \quad (A^+)^{q^-+1} B_n^+ \quad \cdots \quad (A^+)^{\bar{q}-1} B_n^+] \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+} \tag{5.26}$$

no es propiamente la matriz de controlabilidad del subsistema positivo, por el TCH, contiene q^+ columnas linealmente independientes y las columnas de

$$\bar{\mathcal{C}}_E^+ = [B_n^+ \quad A^+ B_n^+ \quad \cdots \quad (A^+)^{q^-+1} B_n^+] \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^-} \tag{5.27}$$

son linealmente dependientes de las de $\bar{\mathcal{C}}^+$. De manera similar, existen dos matrices $E_1^+ \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^-}$ y $E_2^+, (E_2^+)^{-1} \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ tal que $\bar{\mathcal{C}}^+ E_1^+ + \bar{\mathcal{C}}_E^+ E_2^+ = 0$, así como una matriz $F, F^{-1} \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ que posee la propiedad $\bar{\mathcal{C}}^+ = \mathcal{C}^+ F$. Considerando las observaciones anteriores, la matriz \mathcal{C} se reescribe

$$\mathcal{C} = \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- I^- & 0 \\ 0 & \vartheta_b^+ I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [\mathcal{C}^- & 0] & 0 \\ 0 & [0 & \mathcal{C}^+ F] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E^- & 0 \\ 0 & E^+ \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \Theta_a^- \\ \Theta_a^+ \end{bmatrix}, \tag{5.28}$$

donde

$$E^- = \begin{bmatrix} I^- & E_1^- \\ 0 & E_2^- \end{bmatrix}, \quad E^+ = \begin{bmatrix} E_2^+ & 0 \\ E_1^+ & I^+ \end{bmatrix}, \quad \Theta_{a_1}^- = \begin{bmatrix} \Theta_{a_1}^- & 0 \\ 0 & \Theta_{a_2}^- \end{bmatrix}, \quad \Theta_{a_1}^+ = \begin{bmatrix} \Theta_{a_1}^+ & 0 \\ 0 & \Theta_{a_2}^+ \end{bmatrix}, \tag{5.29a}$$

$$\Theta_{a_1}^- = \text{diag}\{1, \vartheta_a^-, \dots, (\vartheta_a^-)^{q^-+1}\}, \quad \Theta_{a_2}^- = \text{diag}\{(\vartheta_a^-)^{q^-}, (\vartheta_a^-)^{q^-+1}, \dots, (\vartheta_a^-)^{\bar{q}-1}\}, \tag{5.29b}$$

$$\Theta_{a_1}^+ = \text{diag}\{1, \vartheta_a^+, \dots, (\vartheta_a^+)^{q^-+1}\}, \quad \Theta_{a_2}^+ = \text{diag}\{(\vartheta_a^+)^{q^-}, (\vartheta_a^+)^{q^-+1}, \dots, (\vartheta_a^+)^{\bar{q}-1}\}. \tag{5.29c}$$

Por inspección de la matriz de controlabilidad \mathcal{C} , expandida como en el miembro de la derecha de (5.28) y yendo de izquierda a derecha, las primeras dos matrices y la cuarta son de rango $\bar{q} = q^- + q^+$, mientras la tercera es de rango $2\bar{q}$ (por definición: matrices primera, tercera y cuarta; por suposición: segunda matriz). Como para cualesquiera dos matrices M_1 y M_2 se cumple que

$\text{ran}(M_1 M_2) = \min\{\text{ran}(M_1), \text{ran}(M_2)\}$, entonces se concluye que $\text{ran}(\mathcal{C}) = \bar{q}$, lo cual a su vez implica que el MPUR es controlable. \square

Corolario 5.2.1. Si se verifica la primera condición de la Proposición (5.2) pero las matrices de discretización de estado y entrada son las mismas en ambos electrodos, o sea $A^- = A^+$ y $B_n^- = B_n^+$, entonces las constantes de tiempo de difusión de los subsistemas negativo y positivo deben ser diferentes entre sí, es decir $\vartheta_a^- \neq \vartheta_a^+$, para asegurar la controlabilidad del MPUR completo.

Demostración. Calculando $(E^-)^{-1}$ y $(E^+)^{-1}$, y usando las identidades

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} S & -SBD^{-1} \\ -D^{-1}CS & D^{-1} + D^{-1}CSBD^{-1} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & 0 \\ C & I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & A^{-1}B \\ 0 & D - CA^{-1}B \end{bmatrix} \quad (5.30)$$

con $A \in \mathbb{R}^{m \times m}$, $B \in \mathbb{R}^{m \times n}$, $C \in \mathbb{R}^{n \times m}$, $D \in \mathbb{R}^{n \times n}$, A y D invertibles, y $S = (A - BD^{-1}C)^{-1}$, resulta

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- I^- & 0 \\ 0 & \vartheta_b^+ I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C^- & 0 \\ 0 & C^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I^- & 0 \\ 0 & F \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta_{a_1}^- & -E_1^-(E_2^-)^{-1}\Theta_{a_2}^- \\ -E_1^+(E_2^+)^{-1}\Theta_{a_1}^+ & \Theta_{a_2}^+ \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -\vartheta_b^- I^- & 0 \\ 0 & \vartheta_b^+ I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C^- & 0 \\ 0 & C^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I^- & 0 \\ 0 & F \end{bmatrix} \times \\ &\quad \times \begin{bmatrix} \Theta_{a_1}^- & 0 \\ -E_1^+(E_2^+)^{-1}\Theta_{a_1}^+ & I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I^- & -\Theta_{a_1}^- E_1^-(E_2^-)^{-1}\Theta_{a_2}^- \\ 0 & \Theta_{a_2}^+ - E_1^+(E_2^+)^{-1}\Theta_{a_1}^+ (\Theta_{a_1}^-)^{-1} E_1^-(E_2^-)^{-1}\Theta_{a_2}^- \end{bmatrix}. \quad (5.31) \end{aligned}$$

Como se observa en (5.31), la matriz de controlabilidad \mathcal{C} puede expandirse en productos de matrices diagonales o triangulares a bloques cuyos determinantes son no triviales por definición o suposición y, por lo tanto, son de rango completo. Únicamente resta verificar que se satisfaga

$$\text{ran}(\Theta_{a_2}^+ - E_1^+(E_2^+)^{-1}\Theta_{a_1}^+ (\Theta_{a_1}^-)^{-1} E_1^-(E_2^-)^{-1}\Theta_{a_2}^-) = q^+, \quad (5.32)$$

o bien

$$\det(I^+ - (\Theta_{a_2}^+)^{-1} E_1^+(E_2^+)^{-1}\Theta_{a_1}^+ (\Theta_{a_1}^-)^{-1} E_1^-(E_2^-)^{-1}\Theta_{a_2}^-) \neq 0 \quad (5.33)$$

ya que $\text{ran}(\Theta_{a_2}^+) = q^+$. De esta forma, si $A^- = A^+$ y $B_n^- = B_n^+$ entonces las matrices $E_1^- \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}$ y $E_1^+ \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ son cuadradas e invertibles y además $E_1^- = E_2^+$ y $E_1^+ = E_2^-$. Por lo tanto, la condición (5.33) se reduce a

$$\det(I^+ - (\Theta_{a_2}^+)^{-1}\Theta_{a_1}^+ (\Theta_{a_1}^-)^{-1}\Theta_{a_2}^-) \neq 0. \quad (5.34)$$

Si $\vartheta_a^- \neq \vartheta_a^+$, lo cual en general se cumple por la física de las celdas Li-Ion, entonces $\Theta_{a_1}^- \neq \Theta_{a_1}^+$ y $\Theta_{a_2}^- \neq \Theta_{a_2}^+$, por lo tanto se verifica (5.34) y queda demostrado el Corolario 5.2.1. \square

Caso 2: MPUR de un electrodo

Suponiendo que se cumple la primera condición de la Proposición 5.2, a continuación se muestra que cada uno de los tres MPUR-1e de la Sección 4.1.2 es controlable.

1. MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008). En este caso la matriz de controlabilidad es

$$\mathcal{C}_1 = [\vartheta_b^+ B_n^+ \quad \vartheta_b^+ B_n^+ \vartheta_a^+ A^+ \quad \dots \quad \vartheta_b^+ B_n^+ (\vartheta_a^+ A^+)^{q^+-1}] = \vartheta_b^+ \mathcal{C}^+ \bar{\Theta}_a^+ \quad (5.35)$$

con $\bar{\Theta}_a^+ = \text{diag}\{1, \vartheta_a^+, \dots, (\vartheta_a^+)^{q^+-1}\}$. Por suposición $\text{ran}(\mathcal{C}^+) = q^+$ y además se sabe que $\vartheta_b^+ > 0$ y $\text{ran}(\bar{\Theta}_a^+) = q^+$, por lo tanto $\text{ran}(\mathcal{C}_1) = q^+$.

2, 3. MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c) y MPUR-1e alternativo. Para ambos modelos resulta

$$\mathcal{C}_{2,3} = [-\vartheta_b^- B_n^- \quad -\vartheta_b^- B_n^- \vartheta_a^- A^- \quad \cdots \quad -\vartheta_b^- B_n^- (\vartheta_a^- A^-)^{q^- - 1}] = -\vartheta_b^- \mathcal{C}^- \bar{\Theta}_a^-, \quad (5.36)$$

donde $\bar{\Theta}_a^- = \Theta_{a_1}^-$ como en (5.29b). Por suposición $\text{ran}(\mathcal{C}^-) = q^-$ y además se sabe que $\vartheta_b^- > 0$ y $\text{ran}(\bar{\Theta}_a^-) = q^-$, por lo tanto $\text{ran}(\mathcal{C}_{2,3}) = q^-$.

5.1.3. Análisis de observabilidad

Caso 1: MPUR completo

Proposición 5.3. El MPUR linealizado (5.8) es observable, y por lo tanto el MPUR original (4.1)-(4.3) es local y débilmente observable en cada punto de operación admisible, si se cumplen las siguientes condiciones:

1. El MPUR se obtuvo discretizando el MPU (2.51)-(2.54) con alguno de los métodos revisados en el Capítulo 3 tal que las matrices de observabilidad asociadas a los pares (A^-, C_n^-) y (A^+, C_n^+) de los subsistemas del electrodo negativo y positivo

$$\mathcal{O}^- = \begin{bmatrix} C_n^- \\ C_n^- A^- \\ \vdots \\ C_n^- (A^-)^{q^- - 1} \end{bmatrix}, \quad \mathcal{O}^+ = \begin{bmatrix} C_n^+ \\ C_n^+ A^+ \\ \vdots \\ C_n^+ (A^+)^{q^+ - 1} \end{bmatrix}, \quad (5.37)$$

respectivamente, son de rango completo (por columnas), o sea, $\text{ran}(\mathcal{O}^-) = q^-$ y $\text{ran}(\mathcal{O}^+) = q^+$.

2. Las matrices de discretización de estado y salida de un electrodo son diferentes con respecto a las del otro, es decir, $A^- \neq A^+$ y $C_n^- \neq C_n^+$.
3. Los coeficientes α_0^- y α_0^+ caen dentro de alguno de los tres casos de la Proposición 5.1.

Demostración. Siguiendo la definición (5.3), la matriz de observabilidad del MPUR linealizado es

$$\begin{aligned} \mathcal{O} &= \begin{bmatrix} -\alpha_0^- C_n^- & \alpha_0^+ C_n^+ \\ -\alpha_0^- C_n^- \vartheta_a^- A^- & \alpha_0^+ C_n^+ \vartheta_a^+ A^+ \\ \vdots & \vdots \\ -\alpha_0^- C_n^- (\vartheta_a^- A^-)^{\bar{q}^- - 1} & \alpha_0^+ C_n^+ (\vartheta_a^+ A^+)^{\bar{q}^+ - 1} \end{bmatrix} \\ &= [\Theta_a^- \quad \Theta_a^+] \begin{bmatrix} C_n^- & 0 \\ C_n^- A^- & C_n^+ \\ \vdots & C_n^+ A^+ \\ C_n^- (A^-)^{\bar{q}^- - 1} & \vdots \\ 0 & C_n^+ (A^+)^{\bar{q}^+ - 1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I^- & 0 \\ 0 & \alpha_0^+ I^+ \end{bmatrix} \\ &= [\Theta_a^- \quad \Theta_a^+] \begin{bmatrix} [\mathcal{O}^-] & 0 \\ [\mathcal{O}_E^-] & [\bar{\mathcal{O}}_E^+] \\ 0 & [\bar{\mathcal{O}}^+] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I^- & 0 \\ 0 & \alpha_0^+ I^+ \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.38)$$

donde I^-, I^+, Θ_a^- y Θ_a^+ se definen como para el análisis de controlabilidad del MPUR.

Por la primera suposición se sabe que la matriz de observabilidad \mathcal{O}^- del subsistema negativo contiene q^- renglones linealmente independientes y, por el TCH, los q^+ renglones de la matriz

$$\mathcal{O}_E^- = \begin{bmatrix} C_n^-(A^-)^{q^-} \\ C_n^-(A^-)^{q^-+1} \\ \vdots \\ C_n^-(A^-)^{\bar{q}-1} \end{bmatrix} \quad (5.39)$$

son linealmente dependientes de los renglones de \mathcal{O}^- . Entonces existen dos matrices $G_1^- \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^-}$ y $G_2^-, (G_2^-)^{-1} \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ tal que $G_1^- \mathcal{O}^- + G_2^- \mathcal{O}_E^- = 0$. Por otro lado, las matrices $\bar{\mathcal{O}}^+$ y $\bar{\mathcal{O}}_E^+$ son

$$\bar{\mathcal{O}}_E^+ = \begin{bmatrix} C_n^+ \\ C_n^+ A^+ \\ \vdots \\ C_n^+ (A^+)^{q^- - 1} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{q^- \times q^+} \quad \text{y} \quad \bar{\mathcal{O}}^+ = \begin{bmatrix} C_n^+ (A^+)^{q^-} \\ C_n^+ (A^+)^{q^- + 1} \\ \vdots \\ C_n^+ (A^+)^{\bar{q} - 1} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}. \quad (5.40)$$

Análogamente al caso del análisis de controlabilidad, $\bar{\mathcal{O}}^+$ no es la matriz de observabilidad asociada al par (A^+, C_n^+) pero contiene q^+ renglones linealmente independientes. Por el TCH, los renglones de $\bar{\mathcal{O}}_E^+$ son linealmente dependientes de los renglones de $\bar{\mathcal{O}}^+$, por lo cual existen dos matrices $G_1^+ \in \mathbb{R}^{q^- \times q^+}$ y $G_2^+, (G_2^+)^{-1} \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}$ tal que $G_1^+ \bar{\mathcal{O}}^+ + G_2^+ \bar{\mathcal{O}}_E^+ = 0$. Adicionalmente, la matriz $H, H^{-1} \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ tiene la propiedad $\bar{\mathcal{O}} = H\mathcal{O}$. Con base en el análisis anterior, la matriz de observabilidad del MPUR linealizado se reescribe

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} \Theta_a^- & \Theta_a^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G^- & 0 \\ 0 & G^+ \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{O}^- \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ H\mathcal{O}^+ \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I^- & 0 \\ 0 & \alpha_0^+ I^+ \end{bmatrix} \quad (5.41)$$

donde

$$G^- = \begin{bmatrix} I^- & 0 \\ G_1^- & G_2^- \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad G^+ = \begin{bmatrix} G_2^+ & G_1^+ \\ 0 & I^+ \end{bmatrix}. \quad (5.42)$$

Como en el caso del análisis de controlabilidad, por inspección se observa que en el producto de la derecha de la expansión (5.41) de la matriz de observación \mathcal{O} las matrices primera, tercera y cuarta son de rango \bar{q} , mientras la segunda es de rango $2\bar{q}$ (por definición: primeras dos; por suposición: últimas dos matrices). Por lo tanto, se demuestra que $\text{ran}(\mathcal{O}) = \bar{q}$, lo cual implica que el MPUR linealizado es observable y que el MPUR original es local y débilmente observable bajo las condiciones de la proposición. \square

Corolario 5.3.1. Si se verifican la primera y tercera condiciones de la Proposición (5.3) pero las matrices de discretización de estado y salida son las mismas para ambos electrodos, o sea $A^- = A^+$ y $C_n^- = C_n^+$, entonces las constantes de tiempo de difusión de los subsistemas negativo y positivo deben ser diferentes entre sí, es decir $\vartheta_a^- \neq \vartheta_a^+$, para asegurar la observabilidad del MPUR linealizado y la observabilidad local débil del MPUR original.

Demostración. Definiendo $\Theta_{a_1}^-, \Theta_{a_2}^-, \Theta_{a_1}^+$ y $\Theta_{a_2}^+$ como en (5.29b) y (5.29c), calculando $(G^-)^{-1}$ y $(G^+)^{-1}$, y usando las identidades (5.30), la matriz de observabilidad \mathcal{O} puede escribirse

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} \Theta_{a_1}^- & -\Theta_{a_1}^+ (G_2^+)^{-1} G_1^+ \\ -\Theta_{a_2}^- (G_2^-)^{-1} G_1^- & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I^- & 0 \\ 0 & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{O}^- & 0 \\ 0 & \mathcal{O}^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I^- & 0 \\ 0 & \alpha_0^+ I^+ \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} \Theta_{a_1}^- & 0 \\ -\Theta_{a_2}^-(G_2^-)^{-1}G_1^- & I^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I^- & -(\Theta_{a_1}^-)^{-1}\Theta_{a_1}^+(G_2^+)^{-1}G_1^+ \\ 0 & \Theta_{a_2}^+ - \Theta_{a_2}^-(G_2^-)^{-1}G_1^-(\Theta_{a_1}^-)^{-1}\Theta_{a_1}^+(G_2^+)^{-1}G_1^+ \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} I^- & 0 \\ 0 & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{O}^- & 0 \\ 0 & \mathcal{O}^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha_0^- I^- & 0 \\ 0 & \alpha_0^+ I^+ \end{bmatrix}. \quad (5.43)$$

La matriz de observabilidad del MPUR linealizado se descompone en matrices diagonales o triangulares a bloques cuyos determinantes no son triviales por definición o suposición. Solamente falta verificar que se cumple

$$\text{ran}(\Theta_{a_2}^+ - \Theta_{a_2}^-(G_2^-)^{-1}G_1^-(\Theta_{a_1}^-)^{-1}\Theta_{a_1}^+(G_2^+)^{-1}G_1^+) = q^+ \quad (5.44)$$

o bien, como $\text{ran}(\Theta_{a_2}^+) = q^+$ (5.44) equivale a la desigualdad

$$\det(I^+ - \Theta_{a_2}^-(G_2^-)^{-1}G_1^-(\Theta_{a_1}^-)^{-1}\Theta_{a_1}^+(G_2^+)^{-1}G_1^+(\Theta_{a_2}^+)^{-1}) \neq 0. \quad (5.45)$$

Si se usan las mismas matrices de discretización de estado y salida para ambos electrodos, es decir $A^- = A^+$ y $C_n^- = C_n^+$, entonces $G_1^- \in \mathbb{R}^{q^- \times q^-}$ y $G_1^+ \in \mathbb{R}^{q^+ \times q^+}$ son cuadradas e invertibles, y además $G_1^- = G_2^+$ y $G_1^+ = G_2^-$. De esta forma, la condición (5.45) se reduce al caso particular

$$\det(I^+ - \Theta_{a_2}^-(\Theta_{a_1}^-)^{-1}\Theta_{a_1}^+(\Theta_{a_2}^+)^{-1}) \neq 0 \quad (5.46)$$

que se verifica si $\vartheta_a^- \neq \vartheta_a^+$. Esta condición en general se cumple debido a la física de las celdas Li-Ion y así finaliza la demostración del Corolario 5.3.1. \square

Caso 2: MPUR de un electrodo

Suponiendo que se cumplen la primera y tercera condiciones de la Proposición 5.3, a continuación se muestra que cada uno de los tres MPUR-1e linealizados de la Sección 5.1.1 es observable en el punto de operación respectivo (recordar que la observabilidad de cualquier MPUR-1e en un punto de operación implica a la observabilidad local débil del modelo sin linealizar).

1. MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008). La matriz de observabilidad en este caso es

$$\mathcal{O}_1 = \begin{bmatrix} \gamma_1 C_n^+ \\ \gamma_1 C_n^+ \vartheta_a^+ A^+ \\ \vdots \\ \gamma_1 C_n^+ (\vartheta_a^+ A^+)^{q^+-1} \end{bmatrix} = \bar{\Theta}_a^+ \mathcal{O}^+ \gamma_1, \quad (5.47)$$

donde $\bar{\Theta}_a^+$ se define como para la matriz de controlabilidad (5.23) y $\gamma_1 = (k_1^- \bar{\alpha}_0^- + \alpha_0^+)$. Como $\text{ran}(\bar{\Theta}_a^+) = q^+$ por definición, y además $\text{ran}(\mathcal{O}^+) = q^+$ y $\gamma_1 < 0$ por la Proposición (5.3), entonces el MPUR-1e linealizado es observable alrededor de (ζ_0^+, i_{d0}) .

2. MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c). La matriz de observabilidad es análoga a la del caso anterior pero considerando las matrices del subsistema positivo, es decir

$$\mathcal{O}_2 = \begin{bmatrix} \gamma_2 C_n^- \\ \gamma_2 C_n^- \vartheta_a^- A^- \\ \vdots \\ \gamma_2 C_n^- (\vartheta_a^- A^-)^{q^- - 1} \end{bmatrix} = \bar{\Theta}_a^- \mathcal{O}^- \gamma_2, \quad (5.48)$$

donde $\bar{\Theta}_a^- = \Theta_{a_1}^-$ como en (5.29b) y $\gamma_2 = -(\alpha_0^- + k_1^+ \tilde{\alpha}_0^+)$. Como $\text{ran}(\bar{\Theta}_a^-) = q^-$ por definición, y además $\text{ran}(\mathcal{C}^-) = q^-$ y $\gamma_2 > 0$ por la Proposición (5.3), entonces el MPUR-1e linealizado es observable alrededor de (ζ_0^-, i_{d0}) .

3. MPUR-1e alternativo. A diferencia de los casos anteriores, la matriz de observabilidad de la versión linealizada de este modelo tiene dos partes:

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_3 &= -\bar{\Theta}_a^- \begin{bmatrix} C_n^- \\ C_n^- A^- \\ \vdots \\ C_n^- (A^-)^{q^- - 1} \end{bmatrix} \alpha_0^- - \bar{\Theta}_a^- \begin{bmatrix} C_p^- \\ C_p^- A^- \\ \vdots \\ C_p^- (A^-)^{q^- - 1} \end{bmatrix} k_1^+ \tilde{\alpha}_0^+ \\ &= -\bar{\Theta}_a^- (\mathcal{O}^- \alpha_0^- + \mathcal{O}_p^- k_1^+ \tilde{\alpha}_0^+). \end{aligned} \quad (5.49)$$

La primera depende de la matriz de observabilidad \mathcal{O}^- del par (A^-, C_n^-) y la otra de la matriz de observabilidad \mathcal{O}_p^- del par (A^-, C_p^-) , con C_p^- especificada en la Ecuación (4.30). Por definición se sabe que $\text{ran}(\bar{\Theta}_a^-) = q^-$. Por otro lado, este MPUR-1e está diseñado particularmente para celdas con electrodo negativo de LiFePO_4 en los cuales $(\partial U^+ / \partial \zeta_s^+) \approx 0$ en la mayor parte del dominio de $U^+(\zeta_s^+)$ (ver la Figura 2.4d). Supóngase que la celda en estudio es como la descrita arriba y que $\tilde{\alpha}_0^+ \approx 0$ en la mayor parte de sus puntos de operación (por ejemplo, tercer caso de la Proposición 5.1). Como por la Proposición (5.3) se sabe que $\text{ran}(\mathcal{O}^-) = q^-$ y $\alpha_0^- < 0$, entonces el MPUR-1e es observable. Finalmente, como las matrices \mathcal{O}^- y \mathcal{O}_p^- en general son diferentes y están multiplicadas por escalares en la definición de \mathcal{O}_3 , la naturaleza (rango completo o rango defectuoso) de \mathcal{O}_p^- no afecta la observabilidad del modelo porque \mathcal{O}^- mantiene el rango de \mathcal{O}_3 .

Con los análisis presentados en esta sección se muestra que bajo argumentos razonables el MPUR de celdas Li-Ion es controlable y (local y débilmente) observable. Este resultado contrasta con los de Di Domenico *et al.* (2008); Di Domenico y Stefanopoulou (2010), quienes sostienen la necesidad de eliminar el subsistema de uno de los dos electrodos (negativo) para conseguir un modelo observable. Por otro lado, también se muestra que el MPUR-1e propuesto en esta tesis (ver las Ecuaciones (4.8)) es observable, por lo cual es una alternativa al modelo de Moura *et al.* (2012a,b,c) para construir observadores que reconstruyan el estado de carga de celdas con electrodo positivo de LiFePO_4 . Para esta clase de celdas sí hace falta eliminar el electrodo positivo debido a la poca variación del potencial de equilibrio U^+ con respecto al cambio en la fracción de iones de litio ζ_s^+ en la superficie de una partícula representativa.

Tanto para el MPUR general como para los MPUR-1e particulares, la condición crítica es tomar un esquema de discretización para el cual los pares (A, B_n) y (A, C_n) de cada electrodo sean controlable y observable, respectivamente. En comparación con el problema de difusión lineal asociado al MEUR de capacitores DCE (más adelante se verá), para el problema de difusión radial no es fácil deducir qué combinación método-malla de discretización ofrece resultados con tales características. Sin embargo, se probó la controlabilidad y la observabilidad de los pares (A, B_n) y (A, C_n) obtenidos con el mDF y el mCD en combinación con las DUni, DCGL y DRPL (ver las definiciones en la Sección 3.3) para los órdenes $q = 7$ (criterio de selección de orden por análisis de residuos), y $q = 14$ y $q = 19$ (criterio de ancho de banda) y en todos los casos el resultado fue positivo. Al final del Apéndice E se presentan las matrices de discretización para el mDF+DCGL y el mCDP+DRPL con $q = 7$.

5.2. Análisis del MEUR de capacitores DCE

El modelo de electrodo único reducido (MEUR) de capacitores DCE resumido en (4.10)-(4.11) puede reescribirse en la forma estándar de sistemas LINT con las matrices

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \vartheta_a A, & \mathbf{B} &= \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n), & \mathbf{C} &= \frac{2}{\vartheta_c + 1} (C_1 + \vartheta_c C_n), \\ \mathbf{D} &= \frac{2}{\vartheta_c + 1} \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} [d_{1,1} - \vartheta_c (d_{1,n} - d_{n,1} + 1) - \vartheta_c^2 d_{n,n}] - \vartheta_d. \end{aligned} \quad (5.50)$$

Se sabe además que los parámetros ϑ_a , ϑ_b , ϑ_c y ϑ_d , definidos en (4.14), son todos positivos por ser combinaciones (productos y cocientes) de parámetros físicos positivos. Considérense además las siguientes suposiciones:

1. El MEUR se obtuvo discretizando el MEU (2.69)-(2.71) por medio del mDF o del mCD junto con mallas simétricas con respecto al centro del dominio espacial.
2. El parámetro ϑ_c está dentro del intervalo $0 < \vartheta_c < 1$.

La primera suposición implica el uso de distribuciones como las exploradas en la Sección 3.3.4 (DUni, DCGL y DRPL). Además, como el problema de difusión longitudinal (3.2), (3.3) sólo incluye un término diferencial de segundo grado con respecto a la variable espacial ξ , las matrices del modelo tienen las propiedades de simetría

$$A = JAJ, \quad B_1 = -JB_n, \quad C_1 = C_n J, \quad D_1 = D_n J, \quad (5.51)$$

donde $D_1 = [d_{1,1} \ d_{1,n}]$, $D_n = [d_{n,1} \ d_{n,n}]$, J es la matriz de conmutación que cumple $J^2 = I$ y $J^T = J^{-1}$ (ver la Definición E.1 y las propiedades (E.21) de las matrices de discretización secundarias). El caso particular en que $0 < \vartheta_c = \kappa/\sigma < 1$, donde $\kappa > 0$ y $\sigma > 0$ son las conductividades de la solución electrolítica y del sustrato de carbono en los electrodos de un capacitor DCE, respectivamente, se cumple porque en general $\sigma > \kappa$.

5.2.1. Análisis de controlabilidad

Proposición 5.4. El MPUR de capacitores DCE es controlable si se verifican las suposiciones 1 y 2, y además la matriz de discretización B_n (entrada) cumple alguna de las siguientes propiedades según la paridad del orden q del modelo:

- a) $B_n \neq \pm JB_n$ con q par, o
- b) $B_n \neq \pm JB_n$ y $B_{c,n} = 0$ con $B_n = [B_{a,n}^T \ B_{c,n} \ B_{b,n}^T]^T$; $B_{c,n} \in \mathbb{R}$; $B_{a,n}, B_{b,n} \in \mathbb{R}^p$, y q impar.

Demostración. La matriz de controlabilidad del MEUR (4.10)-(4.11) es

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= [\vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n) \ \vartheta_a A \ \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n) \ \cdots \ (\vartheta_a A)^{q-1} \ \vartheta_b (B_1 - \vartheta_c B_n)] \\ &= -\vartheta_b (J + \vartheta_c I) \mathcal{C}_{(A, B_n)} \Theta_a, \end{aligned} \quad (5.52)$$

donde $\mathcal{C}_{(A, B_n)} = [B_n \ AB_n \ \cdots \ A^{q-1} B_n]$ y $\Theta_a = \text{diag}\{1, \vartheta_a, \dots, \vartheta_a^{q-1}\}$, a la cual se llega aplicando las propiedades (5.51) asociadas a la primera suposición. Primero, se sabe por definición que

$\text{ran}(\Theta_a) = q$. Por otro lado, como $\det(J + \vartheta_c I) \neq 0$ implica que $\text{ran}(J + \vartheta_c I) = q$ y además

$$\det(J + \vartheta_c I) = \begin{cases} (\vartheta_c^2 - 1)^p & \text{para } q = 2p \text{ par,} \\ (\vartheta_c + 1)(\vartheta_c^2 - 1)^p & \text{para } q = 2p + 1 \text{ impar,} \end{cases} \quad (5.53)$$

se deduce que $\det(J + \vartheta_c I) = 0$ si $\vartheta_c = \pm 1$. Por la segunda suposición sabe que $0 < \vartheta_c < 1$, entonces, en general $\text{ran}(J + \vartheta_c I) = q$. Finalmente, por la Proposición E.2 se sabe que $\text{ran}(\mathcal{C}_{(A, B_n)}) = q$ si $A = JAJ$, lo cual se asegura con la primera suposición, y además la matriz B_n en general cae dentro de alguno de los dos casos de la Proposición (5.4). \square

5.2.2. Análisis de observabilidad

Proposición 5.5. El MPUR de capacitores DCE es observable si se verifican las suposiciones 1 y 2, y además la matriz de discretización C_n (salida) cumple alguna de las siguientes propiedades según la paridad del orden q del modelo:

- a) $C_n \neq \pm C_n J$ con q par, o
- b) $C_n \neq \pm C_n J$ y $C_{n,c} = 0$ con $C_n = [C_{n,a} \ C_{n,c} \ C_{n,b}]$; $C_{n,c} \in \mathbb{R}$; $C_{n,a}^T, C_{n,b}^T \in \mathbb{R}^p$, y q impar.

Demostración. La matriz de observabilidad del MEUR (4.10)-(4.11) es

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} C_1 + \vartheta_c C_n \\ \vartheta_a (C_1 + \vartheta_c C_n) A \\ \vdots \\ \vartheta_a^{q-1} (C_1 + \vartheta_c C_n) A^{q-1} \end{bmatrix} = \frac{2}{\vartheta_c + 1} \Theta_a \mathcal{O}_{(A, C_n)}(J + \vartheta_c I) \quad (5.54)$$

donde $\mathcal{O}_{(A, C_n)} = [C_n^T \ (C_n A)^T \ \dots \ (C_n A^{q-1})^T]^T$ y Θ_a se define como antes, y a la cual se llega aplicando las propiedades (5.51). Nuevamente, se sabe por definición que $\text{ran}(\Theta_a) = q$. Además, del análisis de controlabilidad se sabe que bajo la segunda suposición se cumple que $\text{ran}(J + \vartheta_c I) = q$ y además $(\vartheta_c + 1)^{-1}$ no se indetermina. Finalmente, por la Proposición E.2 se sabe que $\text{ran}(\mathcal{C}_{(A, C_n)}) = q$ si $A = JAJ$, lo cual se asegura con la primera suposición, y además la matriz C_n en general cae dentro de alguno de los dos casos de la Proposición (5.5). \square

A partir del análisis de las matrices de discretización secundarias realizado en el Apéndice E se sabe que bajo la primera suposición siempre se cumple $B_n \neq \pm J B_n$ y $C_n \neq \pm C_n J$. En consecuencia, las matrices B_n y C_n no tienen ninguna propiedad de simetría; lo contrario implicaría que una señal de entrada aplicada en una frontera tiene efecto similar en ambas. Por otro lado, los casos a) abarcan tanto al mDF como al mCD, mientras los casos b) sólo corresponden al mCD, pues en general $B_{c,n} \neq 0$ y $C_{n,c} \neq 0$ para el mCD. En este último caso también es posible asegurar la controlabilidad del par (A, B_n) cuando $q = 2p + 1$ y $B_{c,n} \neq 0$, así como la observabilidad del par (A, C_n) cuando $q = 2p + 1$ y $C_{c,n} \neq 0$, aunque es impráctico porque hace falta calcular los vectores característicos derechos e izquierdos de la matriz de discretización de estado A y verificar dos condiciones adicionales. Los detalles se pueden consultar en la Proposición E.2, el Lema E.3 y el Corolario E.3.1. Cabe resaltar que las condiciones planteadas en el presente análisis sólo son suficientes porque se basan específicamente en la primera suposición, la cual es razonable aunque restrictiva. Finalmente, en el Apéndice E se presentan las matrices de discretización para el mDF+DCGL y el mCD-P+DRPL con $q=6$ (selección de orden por análisis de residuos).

Capítulo 6

Planteamiento del problema de estimación conjunta

En este capítulo se plantea el problema de estimación conjunta del estado (observación) y de los parámetros (identificación) del MPUR general y de los tres MPUR-1e de celdas Li-Ion, así como para el MEUR de capacitores DCE. Las parametrizaciones propuestas están basadas en el aumento del estado de los modelos originales, el cual resulta al diferenciar o filtrar la función de salida y agregar la dinámica resultante a la dinámica original del modelo. Aunque las parametrizaciones resultantes no son exactas en el sentido que contienen términos residuales, la extensión de orden permite plantear el problema de estimación en el contexto de observadores adaptables clásicos para sistemas no lineales (sistemas dinámicos con parametrizaciones lineales y términos no lineales tipo Lipschitz con respecto al estado). El esquema de observación adaptable considerado en este capítulo, resumido a continuación en forma de lema sin demostración, es una versión robusta del observador propuesto en (Cho y Rajamani, 1997), el cual a vez es un caso particular de la familia de observadores adaptables revisada en (Besançon, 2000).

6.1. Observador PI adaptable robusto

Sea la clase de sistemas dinámicos no lineales de la forma

$$\dot{x} = Ax + \psi(x, u) + b\varphi(x, u)\theta + w, \quad (6.1a)$$

$$y = Cx, \quad (6.1b)$$

donde $x(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{X} \subset \mathbb{R}^n$, $u(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{U} \subset \mathbb{R}^q$ y $y(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathcal{Y} \subset \mathbb{R}^m$ son los vectores de estado, entrada y salida, respectivamente, y $w(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^n$ es una perturbación con cota conocida, o sea, $\|w(t)\|_2 \leq \beta$. Por otro lado, $\psi(x, u) : \mathcal{X} \times \mathcal{U} \rightarrow \mathbb{R}^n$ y $\varphi(x, u) : \mathcal{X} \times \mathcal{U} \rightarrow \mathbb{R}^{m \times p}$ son dos funciones uniformes en el sentido de Lipschitz con respecto a x , es decir,

$$\|\psi(x_1, u) - \psi(x_2, u)\| < \gamma_1 \|x_1 - x_2\|, \quad (6.2a)$$

$$\|\varphi(x_1, u) - \varphi(x_2, u)\| < \gamma_2 \|x_1 - x_2\|, \quad (6.2b)$$

para cualquier $x_1, x_2 \in \mathcal{X}$. Las matrices son $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$, $b \in \mathbb{R}^{n \times m}$ y $C \in \mathbb{R}^{m \times n}$, y $\theta \in \mathbb{R}^p$ es el vector de parámetros del cual se conoce la cota máxima absoluta y la cota máxima relativa a unos parámetros iniciales propuestos θ_0 , es decir, $0 < \|\theta\| \leq \gamma_3$ y $0 \leq \|\theta - \theta_0\| \leq \gamma_4$.

Considérese el observador proporcional-integral adaptable (observador PIA) de la forma

$$\dot{\hat{x}} = A\hat{x} + \psi(\hat{x}, u) + b\varphi(\hat{x}, u)\hat{\theta} + [L + \Delta_1(t)](y - C\hat{x}) + [K + \Delta_2(t)]z, \quad (6.3a)$$

$$\dot{z} = -\rho z + H(y - C\hat{x}), \quad (6.3b)$$

donde (6.3a) define la dinámica del estado estimado \hat{x} , y (6.3b) filtra el error de observación $y - C\hat{x}$ y produce como salida la variable adicional $z(t) \in \mathbb{R}^m$. Por otro lado, $\hat{\theta}$ es el vector de parámetros estimados, $0 \leq \|\Delta_1(t)\| \leq r_1$ y $0 \leq \|\Delta_2(t)\| \leq r_2$ son perturbaciones aditivas acotadas asociadas a las matrices de ganancia proporcional L e integral K , las cuales, al igual que la matriz H y ρ son parámetros de diseño. De esta forma, la dinámica del error de observación $\tilde{x} = x - \hat{x}$ es

$$\dot{\tilde{x}} = (A - LC - \Delta_1 C)\tilde{x} + \psi(x, u) - \psi(\hat{x}, u) + b\varphi(x, u)\theta - b\varphi(\hat{x}, u)\hat{\theta} - (K + \Delta_2)z + w. \quad (6.4)$$

Lema 6.1. (Pourgholi y Majd, 2011b) Si se propone la ley de adaptación

$$\dot{\hat{\theta}} = \Gamma^{-1}\varphi^T(\hat{x}, u)C\tilde{x} - \sigma(\|\hat{\theta} - \theta_0\|)\Gamma^{-1}(\hat{\theta} - \theta_0) \quad (6.5)$$

con $\Gamma = \Gamma^T > 0$ y $\sigma_0 > 0$ en la función

$$\sigma(\|\hat{\theta} - \theta_0\|) = \begin{cases} 0 & \text{para } \|\hat{\theta} - \theta_0\| < \gamma_4 \\ \sigma_0 \left(\frac{\|\hat{\theta} - \theta_0\|}{\gamma_4} - 1 \right) & \text{para } \gamma_4 \leq \|\hat{\theta} - \theta_0\| \leq 2\gamma_4 \\ \sigma_0 & \text{para } \|\hat{\theta} - \theta_0\| > 2\gamma_4 \end{cases} \quad (6.6)$$

y además existen las constantes positivas $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ y ε_4 , así como las matrices $P = P^T > 0$ sujeta a $Pb = C^T$, $G = G^T > 0$, $S = L^T P$ y $Q = PK$ que satisfacen

$$\begin{bmatrix} W & F^T - Q & P & P & P & P & P \\ F - Q^T & \varepsilon_2 r_2^2 I - 2G + I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ P & 0 & -\mu I & 0 & 0 & 0 & 0 \\ P & 0 & 0 & -\varepsilon_1 I & 0 & 0 & 0 \\ P & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_2 I & 0 & 0 \\ P & 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_3 I & 0 \\ P & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\varepsilon_4 I \end{bmatrix} < 0 \quad (6.7)$$

donde

$$W = A^T P + PA - C^T S - S^T C + (\varepsilon_3 \gamma_1^2 + \varepsilon_4 \gamma_2^2 \gamma_3^2 \|b\|^2)I + \varepsilon_1 r_1^2 C^T C + I, \quad (6.8)$$

$\rho > 0$ (parámetro positivo o matriz definida positiva), $F = MHC$ y $M = \rho^{-1}G$, entonces las ganancias del observador se calculan de la forma $L = P^{-1}S^T$ y $K = P^{-1}Q$, con el parámetro de diseño $H = M^{-1}FC^\dagger$ y C^\dagger la pseudoinversa de C , tal que minimizan la norma H_∞ de \tilde{x} y z con respecto a w , definida como

$$\mu = \sup_{\|w\| \neq 0} \frac{\|\tilde{x}\|_2^2 + \|z\|_2^2}{\|w\|_2^2}, \quad (6.9)$$

y el error de estimación \tilde{x} converge a

$$\|\tilde{x}\| \leq \|\tilde{x}(0)\| \sqrt{\frac{\lambda_{\max}(P)}{\lambda_{\min}(P)}}. \quad (6.10)$$

Adicionalmente, si se cumple la condición de excitación persistente

$$\int_{t_0}^{t_0+\delta} \varphi^T(x(\tau), u(\tau)) b^T b \varphi(x(\tau), u(\tau)) d\tau > \xi I, \quad (6.11)$$

tal que existen dos constantes pequeñas $\xi, \delta > 0$ para todo $t_0 > 0$, entonces el error de identificación $\theta - \hat{\theta}$ converge a

$$\|\theta - \hat{\theta}\| \leq \sqrt{\frac{\beta^2 + c_1}{\lim_{n \rightarrow \infty} (\sum_{i=1}^n \lambda_{\min}(\Xi_i))}} \quad (6.12)$$

donde Ξ_i , con $i = 1, \dots, n$, es la condición de excitación persistente para el intervalo $[\delta_i, \delta_{i+1}]$ y c_1 es una constante de integración arbitraria.

6.2. MPUR de celdas Li-Ion con estado aumentado

Para facilitar el planteamiento del problema de estimación conjunta estado-parámetros del MPUR y los tres MPUR-1e de celdas Li-Ion, a continuación se reintroducen varias expresiones usadas anteriormente, unas válidas para ambos electrodos (sin superíndice) y otras particularizadas usando los superíndices «-» y «+» para los electrodos negativo y positivo, respectivamente, como hasta ahora. Primero, a partir de la definición (2.57), copiada por claridad, se sabe que los potenciales de equilibrio de ambos electrodos tienen tres componentes:

$$U(\zeta_s) = U_0 + U_N(\zeta_s) + U_E(\zeta_s).$$

El potencial estándar U^0 es constante, mientras el potencial de Nernst U_N y el potencial en exceso U_E son funciones de la fracción superficial ζ_s de iones de litio, tal que

$$U_N(\zeta_s) = \frac{RT}{F} u_N(\zeta_s) \quad \text{con} \quad u_N(\zeta_s) = \ln(1 - \zeta_s) - \ln \zeta_s, \quad (6.13)$$

$$U_E(\zeta_s) = \pi(\zeta_s) \vartheta_E = [\pi_1(\zeta_s) \quad \pi_2(\zeta_s) \quad \cdots \quad \pi_\nu(\zeta_s)] [\vartheta_1 \quad \vartheta_2 \quad \cdots \quad \vartheta_\nu]^T, \quad (6.14)$$

donde $\pi_1(\zeta_s), \pi_2(\zeta_s), \dots, \pi_\nu(\zeta_s)$ son una base de polinomios en ζ_s , cada uno del grado que indica el subíndice respectivo (la forma de cada polinomio depende de la expansión usada: de Wohl o Redlich-Kister; ver la Sección 2.3.2). Asimismo, por la definición (5.14), las impedancias ϱ^- y ϱ^+ de la función de salida (5.4) se reescriben

$$\varrho(\zeta_s) = \vartheta_c \rho(\zeta_s) \quad \text{con} \quad \rho = [(1 - \zeta_s)\zeta_s]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.15)$$

Entonces, las funciones $\alpha^-(\zeta_s^-, i_d)$ y $\alpha^+(\zeta_s^+, i_d)$ en (5.9) o (5.15) se pueden expresar como

$$\alpha^- = \frac{\partial U^-}{\partial \zeta_s^-} + \frac{\partial \varrho^-}{\partial \zeta_s^-} i_d = \varphi_\alpha^- \vartheta_\alpha^- \quad \text{y} \quad \alpha^+ = \frac{\partial U^+}{\partial \zeta_s^+} - \frac{\partial \varrho^+}{\partial \zeta_s^+} i_d = \varphi_\alpha^+ \vartheta_\alpha^+, \quad (6.16)$$

donde las funciones $\varphi_\alpha^-(\zeta_s^-, i_d)$ y $\varphi_\alpha^+(\zeta_s^+, i_d)$ son

$$\varphi_\alpha^- = \left[\frac{\partial u_N^-}{\partial \zeta_s^-} \mid \frac{\partial \pi_1^-}{\partial \zeta_s^-} \quad \frac{\partial \pi_2^-}{\partial \zeta_s^-} \quad \cdots \quad \frac{\partial \pi_{\nu^-}^-}{\partial \zeta_s^-} \mid \frac{\partial \rho^-}{\partial \zeta_s^-} i_d \right], \quad (6.17a)$$

$$\varphi_\alpha^+ = \left[\frac{\partial u_N^+}{\partial \zeta_s^+} \mid \frac{\partial \pi_1^+}{\partial \zeta_s^+} \quad \frac{\partial \pi_2^+}{\partial \zeta_s^+} \quad \cdots \quad \frac{\partial \pi_{\nu^+}^+}{\partial \zeta_s^+} \mid -\frac{\partial \rho^+}{\partial \zeta_s^+} i_d \right], \quad (6.17b)$$

con los vectores de parámetros

$$\theta_{\alpha}^{-} = \left[\frac{RT}{F} \mid \vartheta_1^{-} \quad \vartheta_2^{-} \quad \cdots \quad \vartheta_{\nu^{-}}^{-} \mid \vartheta_c^{-} \right]^T, \quad (6.18a)$$

$$\theta_{\alpha}^{+} = \left[\frac{RT}{F} \mid \vartheta_1^{+} \quad \vartheta_2^{+} \quad \cdots \quad \vartheta_{\nu^{+}}^{+} \mid \vartheta_c^{+} \right]^T, \quad (6.18b)$$

donde ν^{-} y ν^{+} son el número de polinomios usados en los ajustes de los potenciales de exceso U_E de los electrodos negativo y positivo, respectivamente. Para el caso de los MPUR-1e, cabe recordar que $\tilde{\alpha}^{-} = \alpha^{-}(\tilde{\zeta}_s^{-})$ y $\alpha^{+} = \tilde{\alpha}^{+}(\tilde{\zeta}_s^{+})$, con las fracciones superficiales aproximadas $\tilde{\zeta}_s^{-}$ y $\tilde{\zeta}_s^{+}$ calculadas apropiadamente (ver la Sección 4.1.2).

6.2.1. MPUR completo

Derivando la función de salida

La derivada con respecto del tiempo de la tensión de salida (5.4) del MPUR completo es

$$\dot{v}_d = -\alpha^{-} \left(C_n^{-} \dot{\zeta}^{-} - \frac{\vartheta_b^{-}}{\vartheta_a^{-}} d_{n,n}^{-} \dot{i}_d \right) + \alpha^{+} \left(C_n^{+} \dot{\zeta}^{+} + \frac{\vartheta_b^{+}}{\vartheta_a^{+}} d_{n,n}^{+} \dot{i}_d \right) - (\varrho^{-} + \varrho^{+} + \vartheta_d) \dot{i}_d. \quad (6.19)$$

Sustituyendo las expresiones de $\dot{\zeta}^{-}$ y $\dot{\zeta}^{+}$ tomadas de la ecuación de estado (4.1), y usando las definiciones (6.15) y (6.16), resulta

$$\begin{aligned} \dot{v}_d = & -\varphi_{\alpha}^{-} \vartheta_{\alpha}^{-} \left(\vartheta_a^{-} C_n^{-} A^{-} \zeta^{-} - \vartheta_b^{-} C_n^{-} B_n^{-} i_d - \frac{\vartheta_b^{-}}{\vartheta_a^{-}} d_{n,n}^{-} \dot{i}_d \right) \\ & + \varphi_{\alpha}^{+} \vartheta_{\alpha}^{+} \left(\vartheta_a^{+} C_n^{+} A^{+} \zeta^{+} + \vartheta_b^{+} C_n^{+} B_n^{+} i_d + \frac{\vartheta_b^{+}}{\vartheta_a^{+}} d_{n,n}^{+} \dot{i}_d \right) \\ & - (\vartheta_c^{-} \rho^{-} + \vartheta_c^{+} \rho^{+} + \vartheta_d) \dot{i}_d. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Supóngase ahora que en general puede asumirse que $d_{n,n}^{+}, d_{n,n}^{-} \approx 0$. En tal caso, la evaluación de las fracciones superficiales (5.5) de las partículas representativas de los electrodos negativo y positivo se puede simplificar tal que $\zeta_s^{-} \approx C_n^{-} \zeta^{-}$ y $\zeta_s^{+} \approx C_n^{+} \zeta^{+}$, respectivamente. Además, la expresión anterior para \dot{v}_d puede simplificarse de la forma

$$\begin{aligned} \dot{v}_d = & -\varphi_{\alpha}^{-} \vartheta_{\alpha}^{-} \left(\vartheta_a^{-} C_n^{-} A^{-} \zeta^{-} - \vartheta_b^{-} C_n^{-} B_n^{-} i_d \right) + \varphi_{\alpha}^{+} \vartheta_{\alpha}^{+} \left(\vartheta_a^{+} C_n^{+} A^{+} \zeta^{+} + \vartheta_b^{+} C_n^{+} B_n^{+} i_d \right) \\ & - (\vartheta_c^{-} \rho^{-} + \vartheta_c^{+} \rho^{+} + \vartheta_d) \dot{i}_d + w^{-} + w^{+} \end{aligned} \quad (6.21)$$

con los residuos

$$w^{-} = \alpha^{-} \frac{\vartheta_b^{-}}{\vartheta_a^{-}} d_{n,n}^{-} \dot{i}_d \quad \text{y} \quad w^{+} = \alpha^{+} \frac{\vartheta_b^{+}}{\vartheta_a^{+}} d_{n,n}^{+} \dot{i}_d, \quad (6.22)$$

los cuales están acotados si la derivada con respecto al tiempo $\dot{i}(t)$ de la corriente de entrada también está acotada. Por otro lado, como π_1^{-} y π_1^{+} son polinomios de primer grado con respecto a su argumento, entonces $\partial \pi_1^{-} / \partial \zeta_s^{-}$ y $\partial \pi_1^{+} / \partial \zeta_s^{+}$ en (6.17) son constantes, por lo cual (6.21) puede reescribirse de la forma

$$\begin{aligned} \dot{v}_d = & \varphi_a^{-} \bar{\theta}_a^{-} + \varphi_b^{-} \bar{\theta}_b^{-} + \varphi_a^{+} \bar{\theta}_a^{+} + \varphi_b^{+} \bar{\theta}_b^{+} + \varphi_c \bar{\theta}_c \\ & + \bar{\theta}_x^{-} C_n^{-} A^{-} \zeta^{-} + \bar{\theta}_x^{+} C_n^{+} A^{+} \zeta^{+} + w^{-} + w^{+}, \end{aligned} \quad (6.23)$$

donde

$$\bar{\theta}_x^{-} = -\frac{\partial \pi_1^{-}}{\partial \zeta_s^{-}} (\vartheta_a^{-} \vartheta_1^{-})^* \quad \text{y} \quad \bar{\theta}_x^{+} = \frac{\partial \pi_1^{+}}{\partial \zeta_s^{+}} (\vartheta_a^{+} \vartheta_1^{+})^* \quad (6.24)$$

son parámetros auxiliares que acoplan (6.23) con las variables de estado ζ^- y ζ^+ ; la notación $(.)^*$ indica en este caso (y en el resto de la exposición) que se trata del valor nominal de los parámetros encerrados por los paréntesis. Por otro lado, el regresor de la parametrización (6.23) está formado por las funciones

$$\varphi_a^- = (-C_n^- A^- \zeta^-) \varphi_\alpha^-, \quad \varphi_b^- = (C_n^- B_n^- i_d) \varphi_\alpha^-, \quad (6.25a)$$

$$\varphi_a^+ = (C_n^+ A^+ \zeta^+) \varphi_\alpha^+, \quad \varphi_b^+ = (C_n^+ B_n^+ i_d) \varphi_\alpha^+, \quad (6.25b)$$

$$\varphi_c = -i_d [\rho^- \quad \rho^+ \quad 1], \quad (6.25c)$$

mientras los parámetros a identificar son

$$\bar{\theta}_a^- = [\vartheta_a^- \frac{RT}{F} \mid \vartheta_a^- \vartheta_1^- - (\vartheta_a^- \vartheta_1^-)^* \quad \vartheta_a^- \vartheta_2^- \quad \cdots \quad \vartheta_a^- \vartheta_{\nu^-}^- \mid \vartheta_a^- \vartheta_c^-]^T, \quad (6.26a)$$

$$\bar{\theta}_b^- = [\vartheta_b^- \frac{RT}{F} \mid \vartheta_b^- \vartheta_1^- \quad \vartheta_b^- \vartheta_2^- \quad \cdots \quad \vartheta_b^- \vartheta_{\nu^-}^- \mid \vartheta_b^- \vartheta_c^-]^T, \quad (6.26b)$$

$$\bar{\theta}_a^+ = [\vartheta_a^+ \frac{RT}{F} \mid \vartheta_a^+ \vartheta_1^+ - (\vartheta_a^+ \vartheta_1^+)^* \quad \vartheta_a^+ \vartheta_2^+ \quad \cdots \quad \vartheta_a^+ \vartheta_{\nu^+}^+ \mid \vartheta_a^+ \vartheta_c^+]^T, \quad (6.26c)$$

$$\bar{\theta}_b^+ = [\vartheta_b^+ \frac{RT}{F} \mid \vartheta_b^+ \vartheta_1^+ \quad \vartheta_b^+ \vartheta_2^+ \quad \cdots \quad \vartheta_b^+ \vartheta_{\nu^+}^+ \mid \vartheta_b^+ \vartheta_c^+]^T, \quad (6.26d)$$

$$\bar{\theta}_c = [\vartheta_c^- \quad \vartheta_c^+ \quad \vartheta_d]^T. \quad (6.26e)$$

Entonces, tomando algunos valores nominales ϑ_a^* y ϑ_b^* de los parámetros ϑ_a y ϑ_b de la ecuación de estado (4.1) del MPUR y agregando la parametrización (6.23) a la dinámica nominal, resulta el modelo aumentado

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\zeta}^+ \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^-)^* A^- & 0 & 0 \\ 0 & (\vartheta_a^+)^* A^+ & 0 \\ \bar{\theta}_x^- C_n^- A^- & \bar{\theta}_x^+ C_n^+ A^+ & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \zeta^+ \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\vartheta_b^-)^* B_n^- \\ (\vartheta_b^+)^* B_n^+ \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\varphi_a^- \quad \varphi_b^- \quad \varphi_a^+ \quad \varphi_b^+ \quad \varphi_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^- \\ W^+ \\ w^- + w^+ \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6.27a)$$

$$v_o = [0 \quad 0 \quad 1] [(\zeta^-)^T \quad (\zeta^+)^T \quad v_d]^T, \quad (6.27b)$$

donde los términos

$$W^- = (\vartheta_a^- - (\vartheta_a^-)^*) A^- \zeta^- - (\vartheta_b^- - (\vartheta_b^-)^*) B_n^- i_d, \quad (6.28a)$$

$$W^+ = (\vartheta_a^+ - (\vartheta_a^+)^*) A^+ \zeta^+ + (\vartheta_b^+ - (\vartheta_b^+)^*) B_n^+ i_d, \quad (6.28b)$$

son la diferencia entre la dinámica nominal y la dinámica «real» de la celda Li-Ion, representada por el MPUR. Tanto (6.28a) como (6.28b) están acotadas porque las funciones $\zeta^-(t)$, $\zeta^+(t)$ e $i_d(t)$ tienen valores máximos conocidos y además puede proponerse un valor máximo para los errores paramétricos $\vartheta_a - \vartheta_a^*$ y $\vartheta_b - \vartheta_b^*$ de cada electrodo. Finalmente, el modelo aumentado (6.27) tiene la forma (6.1) y cumple los requisitos del Lema 6.1 si $\dot{i}_d(t)$ está acotada y es accesible (notar que dicha señal forma parte del regresor φ_c , ver (6.25c)), y si los parámetros $\bar{\theta}_x^-$ y $\bar{\theta}_x^+$ se escogen de manera que el par formado por la matriz de estado extendida en (6.27a) y la matriz de salida en (6.27b) sea observable.

Filtrando la función de salida

Defínase ahora el operador diferencial $s = (\dot{}) = \frac{d}{dt}$. Al hacer pasar la señal de salida a través del filtro de primer orden $\frac{k_f s}{s + p_f}$, con $p_f > 0$ y condiciones iniciales nulas, es decir, haciendo

$$\begin{aligned} \frac{k_f s}{s + p_f} v_d &= -\varphi_\alpha^- \vartheta_\alpha^- \frac{k_f}{s + p_f} (\vartheta_a^- C_n^- A^- \zeta^- - \vartheta_b^- C_n^- B_n^- i_d - \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- s i_d) \\ &\quad + \varphi_\alpha^+ \vartheta_\alpha^+ \frac{k_f}{s + p_f} (\vartheta_a^+ C_n^+ A^+ \zeta^+ + \vartheta_b^+ C_n^+ B_n^+ i_d + \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ s i_d) \\ &\quad - (\vartheta_c^- \rho^- + \vartheta_c^+ \rho^+ + \vartheta_d) \frac{k_f s}{s + p_f} i_d, \end{aligned} \quad (6.29)$$

resulta la expresión

$$\begin{aligned} \dot{v}_d &= -\varphi_\alpha^- \vartheta_\alpha^- (\vartheta_a^- \chi^- - \vartheta_b^- C_n^- B_n^- \bar{i}_d) + \varphi_\alpha^+ \vartheta_\alpha^+ (\vartheta_a^+ \chi^+ + \vartheta_b^+ C_n^+ B_n^+ \bar{i}_d) \\ &\quad - (\vartheta_c^- \rho^- + \vartheta_c^+ \rho^+ + \vartheta_d) p_f (i_d - \bar{i}_d) + \bar{w}^- + \bar{w}^+ \end{aligned} \quad (6.30)$$

análoga a (6.21). En este caso, los residuos son de la forma

$$\bar{w}^- = \alpha^- \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- p_f (i_d - \bar{i}_d) \quad \text{y} \quad \bar{w}^+ = \alpha^+ \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ p_f (i_d - \bar{i}_d) \quad (6.31)$$

y, en contraste con (6.22), ambos están acotados sin importar el perfil de la corriente de entrada porque, tanto $i_d(t)$ como $\bar{i}_d(t) = \frac{p_f}{s + p_f} i(t)$, están acotadas. Asimismo, resulta la parametrización

$$\dot{v}_d = \bar{\varphi}_a^- \bar{\theta}_a^- + \bar{\varphi}_b^- \bar{\theta}_b^- + \bar{\varphi}_a^+ \bar{\theta}_a^+ + \bar{\varphi}_b^+ \bar{\theta}_b^+ + \bar{\varphi}_c \bar{\theta}_c + \bar{\theta}_x^- \chi^- + \bar{\theta}_x^+ \chi^+ + \bar{w}^- + \bar{w}^+, \quad (6.32)$$

donde los parámetros auxiliares $\bar{\theta}_x$ son como en (6.24), los parámetros a identificar son los definidos en (6.26) y los regresores «filtrados» tienen la forma

$$\bar{\varphi}_a^- = -\chi^- \varphi_\alpha^- \quad \text{con} \quad \dot{\chi}^- = -p_f \chi^- + p_f (C_n^- A^- \zeta^-), \quad \bar{\varphi}_b^- = (C_n^- B_n^- \bar{i}_d) \varphi_\alpha^-, \quad (6.33a)$$

$$\bar{\varphi}_a^+ = \chi^+ \varphi_\alpha^+ \quad \text{con} \quad \dot{\chi}^+ = -p_f \chi^+ + p_f (C_n^+ A^+ \zeta^+), \quad \bar{\varphi}_b^+ = (C_n^+ B_n^+ \bar{i}_d) \varphi_\alpha^+, \quad (6.33b)$$

$$\bar{\varphi}_c = -p_f (i_d - \bar{i}_d) [\rho^- \quad \rho^+ \quad 1]. \quad (6.33c)$$

Agregando la dinámica (6.32) de la nueva señal de salida \bar{v}_d , así como las dinámicas auxiliares de χ^- y χ^+ en (6.33a) y (6.33b) a la dinámica nominal, resulta el modelo aumentado

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\chi}^- \\ \dot{\zeta}^+ \\ \dot{\chi}^+ \\ \dot{\bar{v}}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^-)^* A^- & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_f C_n^- A^- & -p_f & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (\vartheta_a^+)^* A^+ & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_f C_n^+ A^+ & -p_f & 0 \\ 0 & \bar{\theta}_x^- & 0 & \bar{\theta}_x^+ & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \chi^- \\ \zeta^+ \\ \chi^+ \\ \bar{v}_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\vartheta_b^-)^* B_n^- \\ 0 \\ (\vartheta_b^+)^* B_n^+ \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &\quad + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\bar{\varphi}_a^- \quad \bar{\varphi}_b^- \quad \bar{\varphi}_a^+ \quad \bar{\varphi}_b^+ \quad \bar{\varphi}_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^- \\ 0 \\ W^+ \\ 0 \\ \bar{w}^- + \bar{w}^+ \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6.34a)$$

$$v_o = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 1] [(\zeta^-)^T \quad \chi^- \quad (\zeta^+)^T \quad \chi^+ \quad \bar{v}_d]^T, \quad (6.34b)$$

con W^- y W^+ definidas como en (6.28), el cual también posee la forma deseada (6.1). Finalmente, cabe señalar que la entrada y la salida filtradas

$$\dot{\bar{i}}_d = -p_f \bar{i}_d + p_f i_d \quad \text{y} \quad \dot{\bar{v}}_d = -p_f \bar{v}_d + p_f v_d \quad (6.35)$$

no se agregaron al modelo porque se pueden sintetizar fácilmente a partir de señales conocidas y además se tiene control sobre el parámetro $p_f > 0$. Por otro lado, ambas son fundamentales en el modelo aumentado (6.34): la salida del modelo se cambió de $v_d(t)$ a $\bar{v}_d(t)$, mientras los regresores filtrados (6.33) dependen de $\bar{i}_d(t)$.

Observaciones (1)

1. Para ambos MPUR aumentados, (6.27) y (6.34), los parámetros a identificar son aquellos definidos en (6.26). De las mismas definiciones se observa que si se conoce la temperatura T , entonces es posible recuperar los parámetros ϑ_a y ϑ_b de ambos electrodos, aunque los parámetros ϑ_c resultan sobredeterminados. Si no se conoce la temperatura, entonces ϑ_a y ϑ_b pueden determinarse a partir de ϑ_c ; este último caso no es deseable porque ϑ_c tiene en general valores varios órdenes de magnitud menores al resto de los parámetros, lo cual podría introducir errores de cálculo notables.
2. Si las funciones ϱ^- y ϱ^+ se asumen constantes (caso c) de la Proposición 5.1), entonces el último término de los vectores (6.17) se anula, haciendo necesario eliminar también el último parámetro de los vectores (6.18) así como de (6.26). De esta forma, los regresores (6.25c) y (6.33c) colapsan en $\varphi_c = -\dot{i}_d$ y $\bar{\varphi}_c = -p_f(i_d - \bar{i}_d)$, respectivamente, así como el vector de parámetros (6.26e) se reduce al parámetro escalar $\bar{\theta}_c = 2(\vartheta_c^- + \vartheta_c^+) + \vartheta_d$ (las funciones $\rho(\zeta_s)$ tienen un mínimo $\rho^- = 2$ en $\zeta_s = \frac{1}{2}$, ver la Figura 2.2).
3. Los parámetros $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_\nu$ de ambos electrodos están doblemente determinados en todos los escenarios. Más aún, si no se asume que $d_{n,n}^-, d_{n,n}^+ \approx 0$, los parámetros mencionados estarían triplemente determinados y además sería necesario estimar el cociente ϑ_b/ϑ_a de cada electrodo como un parámetro adicional.
4. Las relaciones entre los parámetros a estimar $\bar{\theta}$ y los parámetros ϑ del MPUR son evidentes, por lo cual no se agregan dentro del desarrollo anterior.

6.2.2. MPUR de un electrodo

En el espíritu de la exposición anterior, a continuación se presentan los modelos aumentados derivados de los MPUR-1e definidos en la Sección 4.1.2; primero se exponen los planteamientos que resultan al diferenciar la función de salida y después se presentan los MPUR-1e aumentados obtenidos al filtrar dicha variable. Los pasos necesarios para llegar a los resultados que se presentan a continuación son análogos a los descritos en la sección anterior, por lo cual se obvian para mantener la claridad y sólo se definen los parámetros, variables o funciones usados por primera vez. Cabe advertir que los parámetros a identificar y los parámetros de acoplamiento son iguales entre los modelos aumentados obtenidos por diferenciación de salida y los obtenidos por filtrado, por lo cual se omite su repetición en la exposición de los últimos. Asimismo, las cuatro observaciones enumeradas arriba son válidas en todos los casos siguientes y al final de la sección se agregan dos más como complemento.

Derivando la función de salida

1. MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

Modelo aumentado resultante:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\zeta}^+ \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^+)^* A^+ & 0 \\ \bar{\theta}_{x_1}^+ C_n^+ A^+ & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^+ \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (\vartheta_b^+)^* B_n^+ \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\phi_a^- \quad \phi_b^- \quad \varphi_a^+ \quad \varphi_b^+ \quad \varphi_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^+ \\ w_1 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6.36a)$$

$$v_o = [0 \quad 1] [(\zeta^+)^T \quad v_d]^T, \quad (6.36b)$$

Regresores aproximados para el electrodo negativo:

$$\phi_a^- = (C_n^+ A^+ \zeta^+) \tilde{\varphi}_\alpha^- \quad \text{y} \quad \phi_b^- = (C_n^+ B_n^+ i_d) \tilde{\varphi}_\alpha^- \quad \text{con} \quad \tilde{\varphi}_\alpha^- = \varphi_\alpha^- (\tilde{\zeta}_s^-, i_d) \quad (6.37)$$

Vectores de parámetros asociados al electrodo negativo:

$$\tilde{\theta}_a^- = [k_1^- \vartheta_a^- \frac{RT}{F} \mid k_1^- \vartheta_a^- \vartheta_1^- - (k_1^- \vartheta_a^- \vartheta_1^-)^* \quad k_1^- \vartheta_a^- \vartheta_2^- \quad \cdots \quad k_1^- \vartheta_a^- \vartheta_{\nu^-}^- \mid k_1^- \vartheta_a^- \vartheta_c^-]^T, \quad (6.38a)$$

$$\tilde{\theta}_b^- = [k_1^- \vartheta_b^- \frac{RT}{F} \mid k_1^- \vartheta_b^- \vartheta_1^- \quad k_1^- \vartheta_b^- \vartheta_2^- \quad \cdots \quad k_1^- \vartheta_b^- \vartheta_{\nu^-}^- \mid k_1^- \vartheta_b^- \vartheta_c^-]^T, \quad (6.38b)$$

donde k_1^- es el parámetro de ajuste definido en (4.9a).

Parámetro de acoplamiento entre la dinámica nominal y la dinámica agregada:

$$\bar{\theta}_{x_1}^+ = \frac{\partial \pi_1^-}{\partial \tilde{\zeta}_s^-} (k_1^- \vartheta_a^+ \vartheta_1^-)^* + \frac{\partial \pi_1^+}{\partial \zeta_s^+} (\vartheta_a^+ \vartheta_1^+)^* \quad (6.39)$$

Residuo de la parametrización:

$$w_1 = (k_1^- \tilde{\alpha}^- + \alpha^+) \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ i_d \quad (6.40)$$

2. MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c)

Modelo aumentado resultante:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^-)^* A^- & 0 \\ \bar{\theta}_{x_2}^- C_n^- A^- & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\vartheta_b^-)^* B_n^- \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\varphi_a^- \quad \varphi_b^- \quad \phi_a^+ \quad \phi_b^+ \quad \varphi_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^- \\ w_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.41a)$$

$$v_o = [0 \quad 1] [(\zeta^-)^T \quad v_d]^T \quad (6.41b)$$

Regresores aproximados para el electrodo positivo:

$$\phi_a^+ = (-C_n^- A^- \zeta^-) \tilde{\varphi}_\alpha^+ \quad \text{y} \quad \phi_b^+ = (C_n^- B_n^- i_d) \tilde{\varphi}_\alpha^+ \quad \text{con} \quad \tilde{\varphi}_\alpha^+ = \varphi_\alpha^+(\tilde{\zeta}_s^+, i_d) \quad (6.42)$$

Vectores de parámetros asociados al electrodo positivo:

$$\tilde{\theta}_a^+ = [k_1^+ \vartheta_a^- \frac{RT}{F} \mid k_1^+ \vartheta_a^- \vartheta_1^+ - (k_1^+ \vartheta_a^- \vartheta_1^+)^* \quad k_1^+ \vartheta_a^- \vartheta_2^+ \quad \cdots \quad k_1^+ \vartheta_a^- \vartheta_{\nu^+}^+ \mid k_1^+ \vartheta_a^- \vartheta_c^+] \quad (6.43a)$$

$$\tilde{\theta}_b^+ = [k_1^+ \vartheta_b^- \frac{RT}{F} \mid k_1^+ \vartheta_b^- \vartheta_1^+ \quad k_1^+ \vartheta_b^- \vartheta_2^+ \quad \cdots \quad k_1^+ \vartheta_b^- \vartheta_{\nu^+}^+ \mid k_1^+ \vartheta_b^- \vartheta_c^+] \quad (6.43b)$$

Parámetro de acoplamiento entre la dinámica nominal y la dinámica agregada:

$$\bar{\theta}_{x_2}^- = -\frac{\partial \pi_1^-}{\partial \zeta_s^-} (\vartheta_a^- \vartheta_1^-)^* - \frac{\partial \pi_1^+}{\partial \zeta_s^+} (k_1^+ \vartheta_a^+ \vartheta_1^+)^*, \quad (6.44)$$

donde k_1^+ es el parámetro de ajuste definido en (4.9b).

Residuo de la parametrización:

$$w_2 = (\alpha^- + k_1^+ \tilde{\alpha}^+) \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d \quad (6.45)$$

3. MPUR-1e alternativo

Modelo aumentado resultante:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^-)^* A^- & 0 \\ (\bar{\theta}_{x_n}^- C_n^- + \bar{\theta}_{x_p}^- C_p^-) A^- & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\vartheta_b^-)^* B_n^- \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\varphi_a^- \quad \varphi_b^- \quad \varphi_a^+ \quad \varphi_b^+ \quad \varphi_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \tilde{\theta}_a^+ \\ \tilde{\theta}_b^+ \\ \tilde{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^- \\ w_3 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.46a)$$

$$v_o = [0 \quad 1] [(\zeta^-)^T \quad v_d]^T \quad (6.46b)$$

Regresores aproximados para el electrodo positivo:

$$\phi_a^+ = (-C_p^- A^- \zeta^-) \tilde{\varphi}_\alpha^+ \quad \text{y} \quad \phi_b^+ = (C_p^- B_n^- i_d) \tilde{\varphi}_\alpha^+ \quad \text{con} \quad \tilde{\varphi}_\alpha^+ = \varphi_\alpha^+(\tilde{\zeta}_s^+, i_d) \quad (6.47)$$

Vectores de parámetros asociados al electrodo positivo: $\tilde{\theta}_a^+$ y $\tilde{\theta}_b^+$ como en (6.43).

Parámetros de acoplamiento entre la dinámica nominal y la dinámica agregada:

$$\bar{\theta}_{x_c}^- = -\frac{\partial \pi_1^-}{\partial \zeta_s^-} (\vartheta_a^- \vartheta_1^-)^* \quad \text{y} \quad \bar{\theta}_{x_p}^- = -\frac{\partial \pi_1^+}{\partial \zeta_s^+} (k_1^+ \vartheta_a^- \vartheta_1^+)^* \quad (6.48)$$

Residuo de la parametrización:

$$w_3 = \alpha^- \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- i_d \quad (6.49)$$

Filtrando la función de salida

1. MPUR-1e de Di Domenico *et al.* (2008)

Modelo aumentado resultante:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\zeta}^+ \\ \dot{\chi}^+ \\ \dot{\bar{v}}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^+)^* A^+ & 0 & 0 \\ p_f C_n^+ A^+ & -p_f & 0 \\ 0 & \bar{\theta}_{x_1}^+ & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^+ \\ \chi^+ \\ \bar{v}_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} (\vartheta_b^+)^* B_n^+ \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\bar{\phi}_a^- \quad \bar{\phi}_b^- \quad \bar{\varphi}_a^+ \quad \bar{\varphi}_b^+ \quad \bar{\varphi}_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^+ \\ 0 \\ \bar{w}_1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.50a)$$

$$v_o = [0 \quad 0 \quad 1] [(\zeta^+)^T \quad \chi^+ \quad \bar{v}_d]^T \quad (6.50b)$$

Regresores aproximados para el electrodo negativo:

$$\bar{\phi}_a^- = \chi^+ \tilde{\varphi}_\alpha^- \quad y \quad \bar{\phi}_b^- = (C_n^+ B_n^+ \bar{i}_d) \tilde{\varphi}_\alpha^- \quad (6.51)$$

Residuo de la parametrización:

$$\bar{w}_1 = (k_1^- \tilde{\alpha}^- + \alpha^+) \frac{\vartheta_b^+}{\vartheta_a^+} d_{n,n}^+ p_f (i_d - \bar{i}_d) \quad (6.52)$$

2. MPUR-1e de Moura *et al.* (2012a,b,c)

Modelo aumentado resultante:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\chi}^- \\ \dot{\bar{v}}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} (\vartheta_a^-)^* A^- & 0 & 0 \\ p_f C_n^- A^- & -p_f & 0 \\ 0 & \bar{\theta}_{x_2}^- & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \chi^- \\ \bar{v}_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\vartheta_b^-)^* B_n^- \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\bar{\varphi}_a^- \quad \bar{\varphi}_b^- \quad \bar{\phi}_a^+ \quad \bar{\phi}_b^+ \quad \bar{\varphi}_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^- \\ 0 \\ \bar{w}_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.53a)$$

$$v_o = [0 \quad 0 \quad 1] [(\zeta^-)^T \quad \chi^- \quad \bar{v}_d]^T \quad (6.53b)$$

Regresores aproximados para el electrodo positivo:

$$\bar{\phi}_a^+ = -\chi^- \tilde{\varphi}_\alpha^+ \quad y \quad \bar{\phi}_b^+ = (C_n^- B_n^- \bar{i}_d) \tilde{\varphi}_\alpha^+ \quad (6.54)$$

Residuo de la parametrización:

$$\bar{w}_2 = (\alpha^- + k_1^+ \tilde{\alpha}^+) \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- p_f (i_d - \bar{i}_d) \quad (6.55)$$

3. MPUR-1e alternativo

Modelo aumentado resultante:

$$\begin{bmatrix} \dot{\zeta}^- \\ \dot{\chi}^- \\ \dot{\chi}_p^- \\ \dot{\bar{v}}_d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\vartheta_a^-)^* A^- & 0 & 0 & 0 \\ p_f C_n^- A^- & -p_f & 0 & 0 \\ p_f C_p^- A^- & 0 & -p_f & 0 \\ 0 & \bar{\theta}_{x_n}^- & \bar{\theta}_{x_p}^- & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta^- \\ \chi^- \\ \chi_p^- \\ \bar{v}_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -(\vartheta_b^-)^* B_n^- \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [\bar{\varphi}_a^- \quad \bar{\varphi}_b^- \quad \bar{\varphi}_a^+ \quad \bar{\varphi}_b^+ \quad \bar{\varphi}_c] \begin{bmatrix} \bar{\theta}_a^- \\ \bar{\theta}_b^- \\ \bar{\theta}_a^+ \\ \bar{\theta}_b^+ \\ \bar{\theta}_c \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W^- \\ 0 \\ 0 \\ \bar{w}_3 \end{bmatrix} \quad (6.56a)$$

$$v_o = [0 \quad 0 \quad 0 \quad 1] [(\zeta^-)^T \quad \chi^- \quad \chi_p^- \quad \bar{v}_d]^T \quad (6.56b)$$

Regresores aproximados para el electrodo positivo:

$$\bar{\phi}_a^+ = -\chi_p^- \bar{\varphi}_\alpha^+ \quad \text{con} \quad \dot{\chi}_p^- = -p_f \chi_p^- + p_f (C_p^- A^- \zeta^-) \quad \text{y} \quad \bar{\phi}_b^+ = (C_p^- B_n^- \bar{i}_d) \bar{\varphi}_\alpha^+ \quad (6.57)$$

Residuo de la parametrización:

$$\bar{w}_3 = \alpha^- \frac{\vartheta_b^-}{\vartheta_a^-} d_{n,n}^- p_f (i_d - \bar{i}_d) \quad (6.58)$$

Observaciones (2)

5. Aunque con ninguno de los MPUR-1e aumentados es posible recuperar los parámetros ϑ_a y ϑ_b asociados a la dinámica del electrodo eliminado en el MPUR-1e original (ϑ_a^- y ϑ_b^- para el MPUR-1e 1; ϑ_a^+ y ϑ_b^+ para los MPUR-1e 2 y 3), sí es posible recuperar el parámetro de ajuste k_1 , definido en (4.9) para el electrodo correspondiente (k_1^- para el MPUR-1e 1; k_1^+ para los MPUR-1e 2 y 3); en ningún caso es posible recuperar el parámetro de ajuste k_0 .
6. En general, con los planteamientos propuestos no es posible identificar directamente los potenciales de estándar U_0^- y U_0^+ (constantes) de los electrodos, ya que cualquiera de las parametrizaciones implica diferenciar, directa o indirectamente (filtrando), la variable de salida con respecto al tiempo. Sin embargo, en todos los casos, los parámetros a identificar son suficientes para reconstruir la porción $U^*(\zeta_s^-, \zeta_s^+, i_d) = v_d(t) - (-U_0^- + U_0^+)$ (o su equivalente) del potencial de salida. Por lo tanto, la diferencia $-U_0^- + U_0^+$ puede recuperarse con una simple sustracción ya que, a pesar de cambiar la salida del modelo aumentado de $v_d(t)$ a $\bar{v}_d(t)$ en el caso de los modelos aumentados obtenidos por filtrado, el potencial $v_d(t)$ siempre está disponible.

6.3. MEUR de capacitores DCE con estado aumentado

La idea subyacente en el planteamiento del problema de identificación conjunta estado-parámetros del MEUR de capacitores DCE es la usada para celdas LI-Ion: diferenciar o filtrar la variable de salida y agregar la dinámica resultante a «una» dinámica nominal del modelo original para obtener una estructura de la forma (6.1). Debido a la sencillez del MEUR, los resultados a

continuación presentados son más concretos; por ejemplo, la parametrización propuesta es exacta en el sentido que los parámetros ϑ del modelo y los parámetros a identificar $\bar{\theta}$ (definidos más adelante) están relacionados unívocamente. A continuación se plantean dos modelos aumentados, asociados al MEUR de capacitores DCE (4.10)-(4.11) definido en la Sección 4.2, desarrollados con base en las operaciones ya conocidas.

Derivando la función de salida

La derivada temporal del potencial de salida definido en (4.11) resulta

$$\dot{v}_d = \frac{2}{\vartheta_c + 1} (C_1 + \vartheta_c C_n) \dot{\eta} + \bar{\theta}_4 \dot{i}_d. \quad (6.59)$$

Sustituyendo $\dot{\eta}$, tomada de la ecuación de estado (4.10), la parametrización resultante es

$$\dot{v}_d = \bar{\theta}_1 (C_1 A \eta) + \bar{\theta}_2 (C_n A \eta) + \bar{\theta}_3 i_d + \bar{\theta}_4 \dot{i}_d, \quad (6.60)$$

donde los parámetros a identificar son

$$\bar{\theta}_1 = \frac{2\vartheta_a}{\vartheta_c + 1}, \quad \bar{\theta}_3 = \frac{2\vartheta_b}{\vartheta_c + 1} [C_1 B_1 + \vartheta_c (C_n B_1 - C_1 B_n) - \vartheta_c^2 C_n B_n], \quad (6.61a)$$

$$\bar{\theta}_2 = \frac{2\vartheta_a \vartheta_c}{\vartheta_c + 1}, \quad \bar{\theta}_4 = \frac{2}{\vartheta_c + 1} \frac{\vartheta_b}{\vartheta_a} [d_{1,1} - \vartheta_c (d_{1,n} - d_{n,1} + 1) - \vartheta_c^2 d_{n,n}] - \vartheta_d, \quad (6.61b)$$

los cuales están relacionados con los parámetros del MEUR de la forma

$$\vartheta_a = \frac{1}{2}(\bar{\theta}_1 + \bar{\theta}_2), \quad \vartheta_b = \frac{\frac{1}{2}\bar{\theta}_1(\bar{\theta}_1 + \bar{\theta}_2)\bar{\theta}_3}{\bar{\theta}_1^2 C_1 B_1 + \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_2 (C_n B_1 - C_1 B_n) - \bar{\theta}_2^2 C_n B_n}, \quad (6.62a)$$

$$\vartheta_c = \frac{\bar{\theta}_2}{\bar{\theta}_1}, \quad \vartheta_d = \frac{2\bar{\theta}_3}{\bar{\theta}_1 + \bar{\theta}_2} \frac{\bar{\theta}_1^2 d_{1,1} - \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_2 (d_{1,n} - d_{n,1} + 1) - \bar{\theta}_2^2 d_{n,n}}{\bar{\theta}_1^2 C_1 B_1 + \bar{\theta}_1 \bar{\theta}_2 (C_n B_1 - C_1 B_n) - \bar{\theta}_2^2 C_n B_n} - \bar{\theta}_4. \quad (6.62b)$$

Agregando (6.60) a una dinámica nominal del MEUR resulta el modelo aumentado

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\eta} \\ \dot{v}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \vartheta_a^* A & 0 \\ (\bar{\theta}_1^* C_1 + \bar{\theta}_2^* C_n) A & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta \\ v_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \vartheta_b^* (B_1 - \vartheta_c^* B_n) \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 A \eta & C_n A \eta & i_d & \dot{i}_d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_1^* \\ \bar{\theta}_2 - \bar{\theta}_2^* \\ \bar{\theta}_3 \\ \bar{\theta}_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W \\ 0 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6.63a)$$

$$v_o = [0 \ \cdots \ 0 \ 1] [\eta^T \ v_d]^T, \quad (6.63b)$$

donde $\bar{\theta}_1^*$ y $\bar{\theta}_n^*$ son los parámetros de acoplamiento, la notación $(.)^*$ significa que se trata de un valor nominal de los parámetros encerrados en los paréntesis y

$$W = (\vartheta_a - \vartheta_a^*) A \eta + [(\vartheta_b - \vartheta_b^*) B_1 - (\vartheta_b \vartheta_c - \vartheta_b^* \vartheta_c^*) B_1] i_d \quad (6.64)$$

es el error entre una dinámica nominal y la dinámica «real» del MEUR de capacitores DCE, el cual está acotado porque η e i_d tienen valores máximos conocidos. Finalmente, cabe resaltar que para construir el regresor en (6.63a) es necesario conocer la variable \dot{i}_d , la cual, al menos conceptualmente, podría no estar acotada.

Filtrando la función de salida

Definiendo de nuevo el operador $s = (\dot{}) = \frac{d}{dt}$ y haciendo pasar el potencial de salida $v_d(t)$ a través del filtro de primer orden $\frac{k_f s}{s + p_f}$, con $p_f > 0$ y condiciones iniciales nulas, es decir

$$\frac{k_f s}{s + p_f} v_d = \bar{\theta}_1 \frac{k_f}{s + p_f} (C_1 A \eta) + \bar{\theta}_2 \frac{k_f}{s + p_f} (C_n A \eta) + \bar{\theta}_3 \frac{k_f}{s + p_f} i_d + \bar{\theta}_4 \frac{k_f s}{s + p_f} i_d, \quad (6.65)$$

resulta de manera análoga a (6.60) la parametrización

$$\dot{\bar{v}}_d = \bar{\theta}_1 \chi_1 + \bar{\theta}_2 \chi_n + \bar{\theta}_3 \bar{v}_d + \bar{\theta}_4 p_f (i_d - \bar{v}_d), \quad (6.66)$$

la cual conserva los parámetros a identificar definidos en (6.61). Por otro lado, es necesario incorporar las variables auxiliares χ_1 y χ_n , las cuales corresponden al filtrado de dos funcionales del estado η y cuyas dinámicas están determinadas por

$$\dot{\chi}_1 = -p_f \chi_1 + p_f (C_1 A \eta) \quad \text{y} \quad \dot{\chi}_n = -p_f \chi_n + p_f (C_n A \eta). \quad (6.67)$$

Agregando (6.66) a alguna dinámica nominal del MEUR resulta el modelo aumentado

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{\eta} \\ \dot{\chi}_1 \\ \dot{\chi}_n \\ \dot{\bar{v}}_d \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \vartheta_a^* A & 0 & 0 & 0 \\ p_f C_1 A & -p_f & 0 & 0 \\ p_f C_n A & 0 & -p_f & 0 \\ (\bar{\theta}_1^* C_1 + \bar{\theta}_2^* C_n) A & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta \\ \chi_1 \\ \chi_n \\ \bar{v}_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \vartheta_b^* (B_1 - \vartheta_c^* B_n) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} i_d \\ &+ \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_1 & \chi_n & i_d & p_f (i_d - \bar{v}_d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\theta}_1 - \bar{\theta}_1^* \\ \bar{\theta}_2 - \bar{\theta}_2^* \\ \bar{\theta}_3 \\ \bar{\theta}_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} W \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (6.68a)$$

$$v_o = [0 \ \cdots \ 0 \ 1] [\eta^T \ \chi_1 \ \chi_n \ \bar{v}_d]^T, \quad (6.68b)$$

con el error W definido como (6.64). En este caso es necesario conocer la corriente filtrada $\bar{v}_d(t)$ y cambiar la variable de salida a $\bar{v}_d(t)$; ambas variables se sintetizan a partir de las señales medidas (entrada y salida originales) de la forma

$$\dot{\bar{i}}_d = -p_f \bar{v}_d + p_f i_d \quad \text{y} \quad \dot{\bar{v}}_d = -p_f \bar{v}_d + p_f v_d. \quad (6.69)$$

Observaciones

1. Si se toman mallas de discretización simétricas, entonces es posible recurrir a las propiedades (5.51) de las matrices de discretización asociadas al MEUR y simplificar las relaciones paramétricas de las expresiones (6.61) y (6.62). Adicionalmente, suponiendo que $d_{1,1}, d_{1,n} \approx 0$ y $d_{n,1}, d_{n,n} \approx 0$ (lo cual correspondería a una malla de discretización relativamente grande, por ejemplo, $q=10$), las relaciones paramétricas pueden relajarse aún más.
2. La ventaja del segundo MEUR aumentado sobre el primero es que prescinde del uso de la derivada temporal $\dot{i}_d(t)$ de la corriente de entrada.
3. Ambos modelos aumentados, (6.68) y (6.68), tienen la forma del modelo prototipo (6.1). Sin embargo, es necesario escoger con cuidado los parámetros de acoplamiento $\bar{\theta}_1^*$ y $\bar{\theta}_2^*$ para asegurar la observabilidad de los modelos resultantes.

En este capítulo se propusieron varios modelos aumentados con el fin de plantear el problema de estimación conjunta estado-parámetros de celdas Li-Ion y capacitores DCE en el contexto de observadores adaptables para sistemas con dinámicas no lineales y parametrizaciones lineales; en particular se contempló el observador robusto de Pourgholi y Majd (2011b). Como se sabe por trabajos como los de Vargas Casillas (2002) y Vargas *et al.* (2002), la extensión de orden puede dotar de propiedades deseadas como observabilidad o llevar un modelo inicial a una estructura determinada para la cual el problema en mano está resuelto. En este caso, al derivar con respecto al tiempo o filtrar las variables de salida de los modelos en estudio (MPUR y MPUR-1e para celdas Li-Ion, y MEUR para capacitores DCE), los parámetros del modelo original (o una combinación de ellos) aparecen de manera lineal en la dinámica aumentada, lo cual facilita el planteamiento de esquemas de identificación en línea. Sin embargo, es necesario proponer valores paramétricos nominales adecuados para satisfacer las condiciones de existencia del observador de Pourgholi y Majd (2011b), lo cual genera un error de modelado a primera vista indeseable.

Los modelos desarrollados alrededor de cualquier sistema dinámico siempre tendrán errores debidos a simplificaciones u omisiones; tales errores deberán ser contrarrestados por el esquema de control, observación o identificación a usar. El observador proporcional-integral contemplado posee un grado de libertad adicional que permite reducir el error de estimación debido a perturbaciones externas con cota conocida, dentro de las cuales pueden clasificarse los errores de modelado inherentes al planteamiento propuesto (funciones W). Sin embargo, las perturbaciones externas podrían no ser del todo indeseables siempre y cuando estén acotadas. Se sabe que en el caso ideal de un problema de identificación sin perturbaciones, después de haber convergido los parámetros a un valor estacionario, el producto regresor-parámetros se anula y provoca un cambio abrupto en los parámetros calculados conocido como *bursting*, el cual reinicia al algoritmo de identificación; ver, por ejemplo, (Ioannou y Sun, 1995, Cap. 6) o (Krstic y Banaszuk, 2006). Una perturbación acotada podría ofrecer excitación adicional al proceso de identificación, aunque es necesario usar un algoritmo robusto como el definido en (6.5)-(6.6) para evitar la divergencia de los parámetros y mantenerlos dentro de una región razonable.

El alcance de este capítulo se limitó a deducir modelos con la estructura deseada (6.1) a partir de los modelos electroquímicos de orden reducido formulados en el Capítulo 4 y analizados en el Capítulo 5. El análisis posterior de los modelos aumentados (deducción de criterios para determinar los parámetros nominales y de acoplamiento); el diseño y calibración de los observadores asociados, y el desarrollo de pruebas experimentales quedan como trabajo futuro.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajo futuro

En las últimas dos décadas ha aumentado el interés por desarrollar vehículos eléctricos híbridos con el objetivo de disminuir el consumo de combustible y la emisión de contaminantes de los automóviles convencionales. Un tema alrededor del cual giran varias líneas de investigación es el almacenamiento de energía eléctrica; la meta es diseñar medios de almacenamiento más eficientes, compactos y durables. Entre varias alternativas se encuentran las celdas de iones de litio (celdas Li-Ion), las cuales son el sustituto natural de las celdas basadas en níquel, ya que tienen mayor capacidad de almacenamiento y no contienen materiales contaminantes. Los capacitores de doble capa eléctrica (capacitores DCE) se han introducido con éxito en el área automotriz como complemento de las baterías electroquímicas porque pueden entregar/recibir grandes cantidades de potencia aunque durante poco tiempo. La combinación de ambas tecnologías da como resultado sistemas de almacenamiento con las mejores características de cada una. Por otro lado, para diseñar estrategias y algoritmos de acoplamiento y de flujo de energía, es necesario contar con modelos matemáticos que reproduzcan los principales mecanismos de carga/descarga de los medios de almacenamiento.

Hace aproximadamente diez años inició un cambio de paradigma con respecto al modelado orientado a control y supervisión de celdas electroquímicas. Tradicionalmente, estos dispositivos se representaban a través de circuitos eléctricos equivalentes capaces de recuperar con precisión la relación entrada (corriente)/salida (potencial en terminales). Por tal característica, además de su relativa sencillez, conservan gran popularidad en el área de electrónica de potencia. Sin embargo, estos modelos heurísticos fallan en predecir el estado de carga (cantidad de energía almacenada) así como el estado de salud (cambio histórico de algunos valores paramétricos), variables fundamentales en el diseño de estrategias de flujo de energía y supervisión. El nuevo paradigma consiste en usar alguna simplificación de modelos de primeros principios (modelos electroquímicos) cuyas variables y parámetros tienen interpretación física y relación directa con las variables fundamentales de control y monitoreo mencionadas arriba.

En general, la simplificación de cualquier modelo de un sistema dinámico depende de los fenómenos físicos que se requiera recuperar bajo determinadas condiciones de operación. A diferencia de otros reactores químicos, típicamente, ni las celdas Li-Ion ni los capacitores DCE funcionan alrededor de ningún punto (estado estacionario) sino dentro de una banda de operación; la ventaja es que su dinámica es esencialmente lineal (únicamente la función de salida de celdas Li-Ion es no lineal con respecto al estado y lineal en los parámetros). Por otro lado, un vehículo eléctrico híbrido requiere del sistema de almacenamiento que suministre pulsos de potencia durante el arranque y que reciba la energía recuperada durante el frenado, cuya forma de onda puede idealizarse también por medio de perfiles pulsantes.

Las celdas Li-Ion y los capacitores DCE (con una extensión simple en el segundo caso) pueden representarse por medio del modelo electroquímico de Fuller-Doyle-Newman. Dicho modelo es un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que describen tanto el proceso de la solución electrolítica a lo largo de toda la celda como el proceso en las interfaces electrodo-solución, es decir, los procesos de carga/descarga: electroinserción para las celdas Li-Ion y adsorción en el caso de capacitores DCE. El proceso en la solución es importante si las celdas electroquímicas estudiadas operan en regímenes sostenidos de carga/descarga constantes. Sin embargo, si las celdas operan bajo regímenes pulsantes, como es el caso de interés, entonces la concentración del electrolito en la solución puede asumirse uniforme: o bien entre pulso y pulso la solución tiene tiempo de regresar al estado estacionario, o bien los pulsos son tan breves y/o en dirección alternada tal que no afectan notablemente la concentración del electrolito. De la simplificación anterior resulta el modelo de partícula única (MPU de celdas Li-Ion), tomado de la literatura, y el modelo de electrodo único (MEU de capacitores DCE), propuesto en este trabajo en analogía con el MPU.

Después de una revisión bibliográfica extensa alrededor del MPU de celdas Li-Ion se identificaron dos tendencias principales. La primera y más antigua consiste en proponer aproximaciones de orden reducido del problema de difusión de iones de litio (electroinserción) en las partículas representativas de cada electrodo. Lo anterior resulta en modelos con dinámica lineal y función de salida no lineal e inyectiva, a partir de los cuales es posible plantear observadores tipo filtro de Kalman para reconstruir el estado de carga. Asimismo, dentro de este enfoque se identificaron varias áreas de oportunidad:

1. No se habían desarrollado criterios claros para determinar el orden de los modelos reducidos.
2. No estaba reportada ninguna comparación de los métodos de reducción usados hasta ese momento, en general, métodos de discretización espacial (método del elemento finito, diferencias finitas y aproximaciones polinomiales), que ayudara a distinguir cuál de ellos conduce a la aproximación con el mejor balance entre tamaño (orden del modelo) y precisión con respecto al modelo distribuido o una aproximación de alto orden.
3. No había reportes de análisis de controlabilidad del modelo.
4. Los análisis de observabilidad del modelo reducido eran vagos y las conclusiones erróneas: se asumía que el modelo en general no era observable debido a la estructura de la función de salida, por lo cual era forzoso eliminar la dinámica de uno de los electrodos.
5. No estaba claro cómo elegir el submodelo a eliminar.
6. No se había propuesto un esquema para estimar, simultáneamente y en tiempo real, el estado interno y los parámetros de las celdas; sólo se habían propuesto esquemas para cada problema por separado y para regímenes de operación distintos.

La segunda tendencia consiste en conservar el modelo de partícula simple sin aproximar y abordar ambos problemas de estimación (estado y parámetros) con base en la teoría de control de ecuaciones diferenciales parabólicas; la aproximación o reducción de orden del algoritmo respectivo vendría después de su diseño y sólo con fines de implementación. El argumento para justificar el uso de la metodología «diseñar después aproximar» (*design-then-approximate*) es que en la primera tendencia, tras la aproximación de modelos distribuidos por medio de modelos de orden reducido, se pierden propiedades estructurales del modelo original como estabilidad, controlabilidad y observabilidad, de manera que los algoritmos resultantes podrían no funcionar al aplicarse al modelo original (aunque no necesariamente al sistema físico en sí). Sin embargo, a

saber, no hay fundamentos teóricos claros que sostengan o refuten dicha afirmación. Por otro lado, debido al incipiente desarrollo de la teoría de control de sistemas distribuidos, los esquemas de identificación paramétrica resultan muy intrincados, además de redundantes y contradictorios en el sentido que a final de cuentas requieren aproximaciones del modelo original para construir el regresor asociado a ciertos parámetros (coeficientes de difusión).

De esta forma, dando prioridad al problema de aplicación y aprovechando el mayor desarrollo en la teoría de control para sistemas en ecuaciones diferenciales ordinarias, se decidió cubrir los huecos asociados a la primera tendencia del modelado de primeros principios de celdas Li-Ion, enumerados arriba. Asimismo, como no existía ningún trabajo realizado al respecto en el caso del modelo de electrodo único de capacitores DCE, a lo largo de toda la tesis se presentaron en paralelo los tratamientos dados al MPU de celdas Li-Ion y al MEU de capacitores DCE. Como opinión personal, cabe resaltar que la teoría de control de sistemas distribuidos es muy interesante y hacen falta esfuerzos por resolver el problema de identificación paramétrica, conocido también como «problema inverso», únicamente usando información disponible en las fronteras.

Definido el problema de investigación con base en la revisión del estado del arte reportada en el Capítulo 1, en el Capítulo 2 se resumió la deducción del MPU y del MEU a partir de un modelo electroquímico general (modelo Fuller-Doyle-Newman con la adición del efecto de la doble capa eléctrica). En particular, se explotaron todas las suposiciones de la deducción del MPU con el fin de obtener funciones de salida más simples y manejables. Otros autores conservan funciones de salida innecesariamente complicadas al no aplicar apropiadamente las suposiciones mencionadas. Además se incluyó la caracterización de los potenciales de equilibrio de los electrodos de varias celdas Li-Ion por medio de expansiones polinomiales (de Wohl y Redlich-Kister) derivados de la teoría de la energía libre de Gibbs en exceso (Apéndice C). Asimismo, se demuestra la validez de dichos ajustes al aplicarlos a una colección de potenciales de equilibrio (Apéndice B) recuperados de la literatura, con lo cual se obtuvieron los parámetros respectivos (Apéndice D) con errores relativos del orden de centésimas.

El Capítulo 3 está dedicado a la comparación de varias aproximaciones de orden reducido de las ecuaciones de estado de los modelos electroquímicos simplificados de celdas Li-Ion y capacitores DCE. Primero se plantearon los problemas de difusión radial y longitudinal (PDR y PDL) asociados al MPU y al MEU, respectivamente. Después se desarrollaron dos criterios para elegir el orden de los modelos reducidos suponiendo que la señal de excitación está formada por pulsos rectangulares. El primero consiste en elegir el orden del modelo tal que su ancho de banda teórico cubra la banda de frecuencia que contiene la mayor parte de la energía de la señal de entrada. El segundo criterio propone conservar sólo aquellos modos cuyos residuos tienen mayor aportación en la convolución modelo-entrada. De los dos criterios el segundo resultó ser el menos conservador porque sólo toma en cuenta la forma de onda de la entrada, mientras el primero depende de la duración del pulso de prueba.

En la segunda parte del Capítulo 3 se resumen los detalles de la aproximación de los problemas de difusión por medio de tres métodos de discretización: el método del elemento finito (mEF), el método de diferencias finitas (mDF) y el método de cuadratura diferencial (mCD) polinomial (mCD-P) y de Fourier (mCD-F). Dichos métodos se aplicaron en combinación con tres mallas: distribución uniforme (DUni), distribución de Chebishev-Gauss-Lobatto (DCGL) y raíces de los polinomios de Legendre (DRPL); en el caso del PDR se probó además la distribución cuadrática (DCua), recomendada en la literatura para el mEF. Después de pruebas tanto en el dominio del tiempo como de la frecuencia, la mejor combinación método-malla de discretización resultó ser el mCD-P+DRPL, seguida de mDF+DRPL, y mEF+Cua en el caso del PDR y mEF+DUni para el PDL. Cabe mencionar que, a saber, el mCD no había sido aplicado a ninguno de los dos proble-

mas de difusión en el contexto de los modelos electroquímicos estudiados. Finalmente, también se aplicaron dos aproximaciones polinomiales que conducen a modelos reducidos de 1^{er} y 2^o orden, los cuales, pese a ser ampliamente usados en la literatura, demostraron ser precisas sólo a largo plazo y bajo señales de prueba constantes (régimenes de carga/descarga constantes).

En el Capítulo 4 se reescribieron el MPU y el MEU en sus versiones de orden reducido: el MPUR y el MEUR, respectivamente. Se compararon las respuestas de los modelos de orden reducido contra datos experimentales; en ambos casos se usaron valores paramétricos tomados de la literatura, los cuales se ajustaron a prueba y error. En el caso del MPUR se recuperaron, también de la literatura, datos de experimentos hechos a una celda Li-Ion de uso automotriz; en el caso del MEUR se usaron datos obtenidos de experimentos propios realizados a un capacitor DCE de pequeña capacidad con el banco de pruebas del Apéndice F. También se resumieron dos MPUR de un electrodo (MPUR-1e) tomados de la literatura y se propuso un tercero, el cual está especializado para celdas con cátodo de LiFePO₄. Asimismo, se concluyó que la conveniencia de usar alguno de los tres MPUR-1e depende de qué tipo de celda Li-Ion se trate, es decir, del conocimiento que se tenga de los materiales de fabricación de la celda. También se propuso un método simple para determinar el estado de carga (EdC) promedio y crítico, tanto de celdas Li-Ion como de capacitores DCE, por medio de funciones lineales del estado interno del MPUR y del MEUR, respectivamente cuya validez se ilustró por medio de simulaciones numéricas. En particular, el método para calcular el EdC promedio se basa en la suposición de que las matrices de estado de los modelos de orden reducido tienen polos puramente reales y no negativos (uno de ellos en el origen).

En el Capítulo 5 se desarrollaron los análisis de controlabilidad y observabilidad de los modelos de orden reducido. En el caso de celdas Li-Ion se asumió que el estado de cada submodelo asociado a cada electrodo es controlable desde la corriente de entrada y observable desde la superficie de la partícula representativa respectiva, y además, que las constantes de difusión de los electrodos son diferentes. Con base en dichas suposiciones se concluyó que el MPUR es en general controlable y observable si el gradiente de la función de salida con respecto a la fracción de iones de litio en la superficie de la partícula representativa de cada electrodo no es nula; un caso particular es cuando los potenciales de equilibrio de los electrodos no son demasiado planos. En caso contrario, hace falta eliminar del modelo el electrodo cuyo potencial de equilibrio sea problemático, lo cual conduce a la adopción de uno de los MPUR-1e. Esta es una de las aportaciones más importantes de la tesis porque previamente se asumía, bajo argumentos erróneos, que era irremediable tener que eliminar un electrodo para asegurar la observabilidad del modelo. Por otro lado, se concluyó que es suficiente elegir mallas de discretización simétricas con una cantidad par de nodos para asegurar la controlabilidad y observabilidad del MEUR de capacitores DCE.

Por último, en el Capítulo 6 se plantearon varias versiones aumentadas de los modelos electroquímicos de orden reducido (MPUR, MPUR-1e y MEUR) con los cuales se propone recuperar tanto el estado completo del modelo respectivo como los parámetros asociados. En todos los casos, el estado aumentado corresponde a la dinámica de la salida diferenciada o filtrada; en términos prácticos, la segunda alternativa es la más fácil de obtener y la más deseable en un escenario real. Dicho planteamiento y la parametrización que conlleva son aportaciones de este trabajo de tesis porque, como está reportado en la literatura, no es claro cómo recuperar el coeficiente de difusión de una ecuación parabólica en el contexto de la teoría de control e identificación de sistemas distribuidos. Aunque las parametrizaciones se desarrollan para los modelos reducidos, es posible extender la metodología para el caso de los modelos electroquímicos sin aproximar.

Hasta este punto se han cubierto los objetivos general y particulares de este trabajo de tesis, y además se ha verificado la hipótesis planteada en la Introducción. El trabajo en curso consiste en encontrar condiciones suficientes sobre el esquema de discretización usado con el objetivo de garantizar la controlabilidad y observabilidad (en el sentido descrito en el párrafo dedicado al Capítulo 5) de los submodelos de los electrodos de una celda Li-Ion. Por el momento se ha observado que al menos las mejores combinaciones método-malla de discretización definen submodelos observables y controlables (al final del Apéndice E se agregan algunos juegos de matrices de discretización). Sin embargo, debido a la geometría del problema de difusión radial, no se ha llegado a conclusiones como las obtenidas en el caso del MEUR de capacitores DCE. Otra fase del trabajo en curso es el diseño de los observadores adaptables que corresponden a cada uno de los modelos aumentados planteados en el Capítulo 6. Este punto es particularmente delicado porque, a primera vista, la calibración de los observadores parece no ser tan sencilla ya que depende en gran medida de los parámetros nominales elegidos. Una vez diseñados y probados por simulación, la siguiente fase es refinar la calibración de los observadores usando datos experimentales.

Finalmente, algunas formas en que podría extenderse este trabajo de tesis son:

- Encontrar condiciones de simetría en las matrices de discretización del MPUR y de los MPUR-1e para asegurar las suposiciones en que se basan los análisis de controlabilidad y observabilidad respectivos.
- Desarrollar una versión robusta de la forma general de observadores adaptables para sistemas no lineales en el estado y lineales en los parámetros propuesta por Besançon (2000), la cual es más parecida a los modelos aumentados que la forma usada; diseñar y calibrar los observadores correspondientes.
- Diseñar nuevas funciones de energía libre de Gibbs en exceso que requieran menos parámetros para ajustar los potenciales de equilibrio de los electrodos.
- Si las nuevas funciones de energía libre de Gibbs en exceso tienen parametrizaciones no lineales, determinar un esquema de identificación adecuado.
- Desarrollar las pruebas de controlabilidad y observabilidad de los modelos electroquímicos simplificados sin aproximar.
- Extender la idea del estado aumentado al caso general de los modelos electroquímicos simplificados sin aproximar.

Apéndice A

Procesos electroquímicos

En la primera parte de este apéndice se revisan conceptos generales sobre soluciones electroquímicas. Con base en funciones termodinámicas, la teoría de soluciones concentradas y el principio de electroneutralidad, se desarrolla la ecuación de balance de material de un electrolito binario simétrico disuelto en una solución y se concluye que no es necesario estudiar sus componentes por separado. Con las mismas herramientas se formula una expresión para la densidad de corriente iónica en función de la concentración del electrolito y del campo eléctrico en la solución. Finalmente, se resumen los dos fenómenos de polarización en electrodos y su relación con el flujo de material en la interfase electrodo-solución. En la segunda parte se resume la teoría de la energía libre de Gibbs en exceso, con la cual se desarrollan expresiones para aproximar los potenciales de equilibrio y los factores de corrección de los coeficientes de difusión en estado sólido de electrodos con inserciones de litio.

Soluciones electrolíticas

La conducción eléctrica se debe al flujo de cargas libres asociadas a dos tipos de partículas portadoras: electrones y átomos o moléculas cargadas llamadas iones. La conducción electrónica se manifiesta principalmente en metales, mientras la conducción iónica ocurre en soluciones electrolíticas. Estas últimas consisten en un solvente donde ciertos compuestos, los electrolitos, se disocian en iones al disolverse.

Los circuitos eléctricos están formados por varios conductores conectados entre sí. Los circuitos electroquímicos son combinaciones de conductores electrónicos e iónicos, y su realización técnica es conocida como celda electroquímica. Estas celdas pueden ser galvánicas o electrolíticas; las primeras almacenan energía eléctrica en forma de energía química, mientras en las segundas se aplica electricidad para provocar una reacción deseada; las celdas reversibles son galvánicas y electrolíticas a la vez.

Un electrodo es un conductor electrónico en contacto con un conductor iónico. Un circuito electroquímico tiene al menos dos electrodos: el ánodo y el cátodo. Cuando hay un flujo eléctrico a través de una celda electroquímica, la corriente (positiva en la dirección de las cargas positivas) pasa del electrodo hacia la solución electrolítica en el ánodo, mientras en el cátodo la corriente pasa de la solución hacia el electrodo. En sentido estricto, el ánodo se convierte en cátodo y viceversa, según la dirección de la corriente. De esta forma, los iones con carga positiva (cationes) viajan hacia el cátodo y los iones con carga negativa (aniones) siempre van hacia el ánodo.

La concentración de iones de la especie i en una solución electrolítica corresponde al número de moles n_i por unidad de volumen V , es decir, $c_i = n_i/V$ (concentración molar). La carga eléctrica

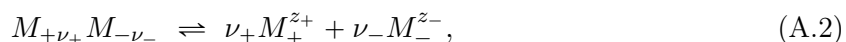
Q_i de un ion determinado está dada por $Q_i = z_i Q_0$, donde $Q_0 = 1.62 \times 10^{-19}$ C es la carga elemental o carga de un protón y z_i es el número de cargas elementales o valencia del ion. La carga de un mol de iones de la especie i está definida como $z_i F$, donde $F = N_A Q_0 = 96485$ C mol $^{-1}$ es la constante de Faraday y $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$ es el número de Avogadro.

Una solución electrolítica es electroneutral, es decir, la suma de las densidades de carga $z_i F c_i$ de las especies i y otras partículas libres es cero en (casi) cualquier punto. De esta forma se tiene

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad \text{o bien} \quad \sum_+ z_i c_i = - \sum_- z_i c_i, \quad (\text{A.1})$$

donde \sum_+ y \sum_- son las sumas de todas las especies de carga positiva y negativa, respectivamente. La condición de electroneutralidad sólo puede incumplirse en capas muy delgadas de partículas cargadas, formadas en la interfase electrodo-solución, llamadas capas eléctricas dobles.

La ecuación general de disociación de un electrolito es



donde $z = z_+ \nu_+ = -z_- \nu_-$ es el número total de cargas elementales de ambos signos del electrolito, $\nu = \nu_+ + \nu_-$ es el total de iones que resultan al disociar una molécula original y M_i representa la fórmula química de la especie i . La fracción α_d de moléculas disociadas se conoce como grado de disociación. Si c es la concentración del compuesto original $M_{+\nu_+} M_{-\nu_-}$, entonces las concentraciones c_i y c_n de la especie i y de las moléculas no disociadas son

$$c_i = \alpha_d \nu_i c \quad \text{y} \quad c_n = (1 - \alpha_d) c. \quad (\text{A.3})$$

Los electrolitos simétricos son un caso particular donde $z_+ = -z_-$ y $\nu_+ = \nu_-$. Las soluciones electrolíticas binarias contienen un soluto y un solvente, mientras las soluciones multicomponente tienen varios solutos. Por simplicidad, muchos sistemas electroquímicos se basan en soluciones electrolíticas binarias simétricas.

Funciones termodinámicas

Bajo condiciones de temperatura y presión constantes, la energía interna U de un sistema es

$$U = Q + W, \quad (\text{A.4})$$

donde Q es el calor y W el trabajo en el sistema (no confundir Q con las cargas Q_* ni U con el potencial de equilibrio de los electrodos en el Apéndice C). La entalpía es

$$H = U + pV, \quad (\text{A.5})$$

donde p es la presión y V el volumen del sistema. La energía libre de Gibbs se define como

$$G = U + pV - TS, \quad (\text{A.6})$$

donde T es la temperatura absoluta y S es la entropía, la cual representa la energía del sistema que no puede ser convertida en trabajo, una medida de la irreversibilidad del proceso. En general estas funciones varían y la energía libre es mínima en estado de equilibrio, es decir, $dG = 0$.

En un sistema multicomponente, la energía libre total es la suma de los productos de la

energía libre por mol G_i y el número de moles n_i de cada especie, de forma que

$$G = \sum_i n_i G_i. \quad (\text{A.7})$$

Entonces, el potencial químico de i es

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}. \quad (\text{A.8})$$

La variación de μ_i depende de la concentración del componente i y de la presencia del resto. En el caso ideal, la solución sigue las leyes de los gases ideales y μ_i es descrita por la ecuación de Nernst

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \quad (\text{A.9})$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de referencia de i y $R = 8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ es la constante universal de los gases. Por lo tanto, la energía libre de Gibbs en función del potencial químico es

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (\text{A.10})$$

Además, las variables termodinámicas están restringidas por la ecuación de Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (\text{A.11})$$

Sin embargo, la energía de un ion en una solución electrolítica depende tanto de fuerzas químicas como de fuerzas eléctricas. Para la especie iónica i , el potencial electroquímico $\bar{\mu}_i$ es

$$\bar{\mu}_i = \mu_i \pm z_i F \Phi, \quad (\text{A.12})$$

donde «+» es para un catión y «-» para un anión, y Φ es el potencial eléctrico de la solución. Al sustituir la ecuación (A.12) en (A.10) los términos $\pm z_i F \Phi$ se anulan. Entonces, la energía libre de Gibbs en un sistema electroneutral es independiente del potencial Φ y el potencial electroquímico de un electrolito que se disocia en ν_+ cationes M_+^{z+} y ν_- aniones M_-^{z-} es

$$\bar{\mu}_e = \nu_+ \bar{\mu}_+ + \nu_- \bar{\mu}_- = \mu_e = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-. \quad (\text{A.13})$$

Ecuaciones de transporte

Supóngase que una solución electrolítica ocupa la región W de la Figura A.1. La conservación de material de cualquier especie i dentro de W se resume con la ecuación (Haberman, 2004)

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Tasa de cambio} \\ \text{de la} \\ \text{acumulación} \\ \text{de material} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Flujo de material} \\ \text{a través de} \\ \text{las paredes por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Generación de} \\ \text{material dentro} \\ \text{las paredes por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.14})$$

La especie iónica i puede fluir en cualquier dirección, aunque para el balance de material sólo interesa el flujo perpendicular a las paredes de W , determinado por el producto interno entre el vector de densidad de flujo \mathbf{N}_i de la especie i y el vector normal unitario $\hat{\mathbf{n}}$ que apunta hacia afuera de W (ver Figura A.1). De esta forma, el flujo total puede conocerse multiplicando $\mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}$ por el diferencial de área dS e integrando sobre las paredes donde haya flujo.

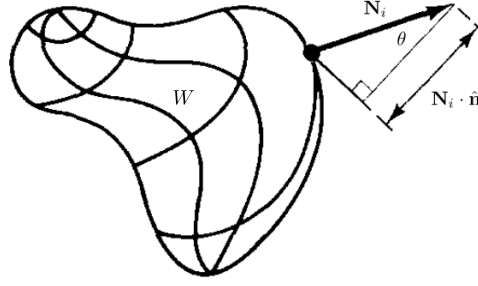


Figura A.1: Vector de densidad de flujo en la frontera de la región W

El flujo es positivo si contribuye a la acumulación de material, es decir, si apunta hacia adentro. Entonces, $\mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}$ aparecerá en la ecuación de balance de material con signo negativo para invertir la dirección del flujo con respecto a $\hat{\mathbf{n}}$. Si R_i^s es la producción de la especie i dentro de W (término fuente) y c_i es su concentración, la ecuación de balance de material de i es

$$\frac{d}{dt} \iiint_W c_i dV = - \oiint_S \mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} dS + \iiint_W R_i^s dV, \quad (\text{A.15})$$

donde dV y dS son los diferenciales de volumen y de superficie. Usando el teorema de la divergencia

$$\iiint_W \nabla \cdot \mathbf{N}_i dV = \oiint_S \mathbf{N}_i \cdot \hat{\mathbf{n}} dS, \quad (\text{A.16})$$

y suponiendo que la región W está fija en el espacio, el balance (A.15) se reescribe

$$\iiint_W \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i - R_i^s \right) dV = 0. \quad (\text{A.17})$$

Como la integral es cero para cualquier región, el integrando por sí mismo es cero. Despejando la derivada temporal, la ecuación de balance de material de la especie i dentro de W es finalmente

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + a j_{ni}, \quad (\text{A.18})$$

donde el término fuente $R_i^s = a j_{ni}$ es el producto de la densidad de flujo molar neto j_{ni} de la especie i perpendicular a la pared de W y a es el área de intercambio.

Soluciones diluidas

La densidad de corriente en una solución electrolítica está definida por la suma

$$\mathbf{i} = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i. \quad (\text{A.19})$$

Aunque los aniones se desplazan en sentido contrario con respecto a los cationes, al tener cargas opuestas su aportación a la densidad de corriente es en el mismo sentido (Newman, 1991). Multiplicando cada término de (A.18) por $z_i F$ y sumando sobre cada especie i resulta

$$\frac{\partial}{\partial t} F \sum_i z_i c_i = -\nabla \cdot F \sum_i z_i \mathbf{N}_i + F \sum_i z_i a j_{ni}. \quad (\text{A.20})$$

Por la condición de electroneutralidad definida en la ecuación (A.1) y como la reacción neta es cero, es decir $\sum_i z_i a_{j_{ni}} = 0$, entonces, la expresión de conservación de carga en una solución electrolítica es

$$\nabla \cdot F \sum_i z_i \mathbf{N}_i = \nabla \cdot \mathbf{i} = 0. \quad (\text{A.21})$$

En una solución muy diluida, la densidad de flujo \mathbf{N}_i de la especie i tiene componentes asociados a los tres principales fenómenos de transporte: migración, difusión y convección, o sea,

$$\mathbf{N}_i = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v}. \quad (\text{A.22})$$

El término de migración $\mathbf{N}_i^{mig} = -z_i u_i F c_i \nabla \Phi$ depende de la concentración c_i , la movilidad u_i de i y del potencial eléctrico Φ medido entre un electrodo de referencia (inerte) y el electrodo de interés. El término de difusión $\mathbf{N}_i^{dif} = -D_i \nabla c_i$ describe el efecto del gradiente de concentración de i en la solución y, finalmente, el término de convección $\mathbf{N}_i^{com} = c_i \mathbf{v}$ representa la aportación del efecto de la velocidad \mathbf{v} del medio (en este caso el solvente) sobre el flujo de la especie i . La teoría de soluciones diluidas ofrece una buena descripción y es muy utilizada. Sin embargo, sólo considera el efecto del medio sobre las especies iónicas y no toma en cuenta la interacción entre especies; esta omisión es corregida con la teoría de soluciones electrolíticas concentradas.

Soluciones concentradas

Considérese un medio donde el solvente no está ionizado, el soluto es un electrolito binario simétrico y puede haber componentes menores sin carga. Bajo tales suposiciones, la densidad de flujo de cada especie puede conocerse con la ecuación de difusión para múltiples componentes

$$c_i \nabla \bar{\mu}_i = \sum_j K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i), \quad (\text{A.23})$$

donde $\bar{\mu}_i$ es el potencial electroquímico de la especie i (cationes «+», aniones «-» y solvente «0») y K_{ij} son los coeficientes de interacción. \mathbf{v}_i es la velocidad promedio, c_i la concentración y $\mathbf{N}_i = c_i \mathbf{v}_i$ la densidad de flujo de i . El término $c_i \nabla \bar{\mu}_i$ es la fuerza de excitación por unidad de volumen sobre la especie i y $K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)$ es la fuerza por unidad de volumen ejercida por la especie j sobre la especie i como resultado del movimiento relativo de ambas. Además, la relación entre los coeficientes de arrastre K_{ij} y los coeficientes de difusión \mathcal{D}_{ij} que describen la interacción entre las especies i y j es

$$K_{ij} = \frac{RT c_i c_j}{c_T \mathcal{D}_{ij}}, \quad (\text{A.24})$$

donde $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji}$ y $c_T = \sum_i c_i$ es la concentración total, incluida la fracción del solvente.

Para una solución electrolítica binaria simétrica compuesta por aniones, cationes y solvente, la expresión (A.23) origina dos ecuaciones independientes

$$c_+ \nabla \bar{\mu}_+ = K_{0+} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_+) + K_{+-} (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_+), \quad (\text{A.25a})$$

$$c_- \nabla \bar{\mu}_- = K_{0-} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_-) + K_{+-} (\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_-). \quad (\text{A.25b})$$

Reacomodando de acuerdo con el procedimiento propuesto en (Newman, 1991, sec. 12.6) y usando la ecuación de densidad de corriente (A.19), la densidad de flujo de las especies iónicas es

$$\mathbf{N}_+ = c_+ \mathbf{v}_+ = -\frac{\nu_+ \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \bar{\mu}_e + \frac{\mathbf{i} t_+^0}{z_+ F} + c_+ \mathbf{v}_0, \quad (\text{A.26a})$$

$$\mathbf{N}_- = c_- \mathbf{v}_- = -\frac{\nu_- \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \bar{\mu}_e + \frac{\mathbf{i} t_-^0}{z_- F} + c_- \mathbf{v}_0. \quad (\text{A.26b})$$

El coeficiente de difusión del electrolito basado en $\bar{\mu}_e$ es

$$\mathcal{D} = \frac{\mathcal{D}_{0+} \mathcal{D}_{0-} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}} \quad (\text{A.27})$$

y los números de transferencia, que indican la fracción de corriente debida a la especie i , son

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 = \frac{z_+ \mathcal{D}_{0+}}{z_+ \mathcal{D}_{0+} - z_- \mathcal{D}_{0-}}. \quad (\text{A.28})$$

Además resultan las siguientes relaciones para un electrolito binario simétrico:

$$\nu = \nu_+ + \nu_-, \quad c = \frac{c_+}{\nu_+} = \frac{c_-}{\nu_-} \quad \text{y} \quad \bar{\mu}_e = \nu_+ \bar{\mu}_+ + \nu_- \bar{\mu}_-, \quad (\text{A.29})$$

donde c es la concentración del electrolito en la solución, ν es la cantidad total de iones en los cuales se disocia un mol del electrolito; ν_+ son los cationes y ν_- los aniones.

El coeficiente de difusión medido D depende del gradiente de la concentración del electrolito y está relacionado con \mathcal{D} por

$$D = D_0 \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{+-}}{d \ln c} \right) \quad \text{con} \quad D_0 = \mathcal{D} \frac{c_T}{c_0}, \quad (\text{A.30})$$

donde γ_{+-} el coeficiente de actividad molar promedio es una medida de qué tan cerca está el sistema del caso ideal. El gradiente del potencial electroquímico puede expresarse en términos del gradiente de concentración por (Newman, 1991, refs. 11 y 12)

$$\frac{D_0}{\nu RT} c \nabla \bar{\mu}_e = D \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \nabla c. \quad (\text{A.31})$$

Al combinar las ecuaciones (A.18), (A.26a) o (A.26b), y (A.31) resulta la ecuación general de balance de material de un electrolito en una solución electrolítica binaria simétrica

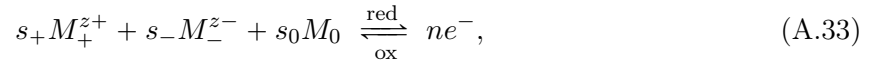
$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & -\nabla \cdot (c \mathbf{v}_0) + \nabla \cdot \left[D_0 \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{+-}}{d \ln c} \right) \nabla c \right] - \frac{\mathbf{i} \cdot \nabla t_+^0}{z_+ \nu_+ F} \\ & + \frac{a}{z_+ \nu_+} \left[(1 - t_+^0) j_n^{far} - \left(t_-^0 \frac{dq_+}{dq} + t_+^0 \frac{dq_-}{dq} \right) j_n^{cap} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

donde j_n^{far} y j_n^{cap} son las densidades de flujo molar neto en la pared de intercambio debidas a reacciones farádicas y a la formación de la capa eléctrica doble en el electrodo (ver el Apéndice A). Esta ecuación concluye que, debido a la condición de electroneutralidad, el electrolito se comporta como una sola especie y no es necesario plantear un balance de material para cada componente.

Densidad de corriente iónica

En una celda completa, las reacciones electroquímicas están acopladas y ocurren simultáneamente porque la corriente es de la misma intensidad en ambos electrodos. La cantidad de electrones liberados en el ánodo en un intervalo de tiempo es igual al número de electrones consumidos en

el cátodo en el mismo intervalo. La reacción en un electrodo es en general



donde s_i es el coeficiente estequiométrico de i y n es el número de electrones involucrados en la reacción, mientras el balance estequiométrico es

$$s_+z_+ + s_-z_- = -n. \quad (\text{A.34})$$

Aunque el potencial electroquímico es una magnitud abstracta e imposible de medir, también es una herramienta conceptual muy útil. Antes sirvió para determinar la ecuación de conservación de material en una solución electrolítica binaria (A.32), ahora se utilizará para determinar la densidad de corriente en función del potencial eléctrico y la concentración del electrolito.

El balance de energía electroquímica en un electrodo es

$$s_+\nabla\bar{\mu}_+ + s_-\nabla\bar{\mu}_- + s_0\nabla\bar{\mu}_0 = -nF\nabla\Phi. \quad (\text{A.35})$$

Despejando s_- de (A.34) y $\bar{\mu}_+$ de (A.29), y desarrollando $s_+\nabla\bar{\mu}_+ + s_-\nabla\bar{\mu}_-$ resulta

$$s_+\nabla\bar{\mu}_+ + s_-\nabla\bar{\mu}_- = \frac{s_+}{\nu_+}\nabla\bar{\mu}_e - \frac{n}{z_-}\nabla\bar{\mu}_-. \quad (\text{A.36})$$

Como $c_i = c_T n_i$, considerando temperatura y presión constantes, la combinación de la ecuación de Gibbs-Duhem (A.11) en su forma vectorial $c_0\nabla\bar{\mu}_0 + c\nabla\bar{\mu}_e = 0$ con (A.35) y (A.36) resulta en

$$-F\nabla\Phi = \left(\frac{s_+}{\nu_+n} - \frac{s_0c}{c_0n} \right) \nabla\bar{\mu}_e - \frac{1}{z_-}\nabla\bar{\mu}_-. \quad (\text{A.37})$$

Por otro lado, de la sustitución de (A.26a) y (A.26b) en (A.23) resulta

$$\frac{1}{z_-}\nabla\bar{\mu}_- = -\frac{F}{\kappa}\mathbf{i} - \frac{t_+^0}{z_+\nu_+}\nabla\bar{\mu}_e, \quad (\text{A.38})$$

donde κ es la conductividad de la solución electrolítica concentrada tal que

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{-RT}{c_T z_+ z_- F^2} \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{+-}} + \frac{c_0 t_-^0}{c_+ \mathcal{D}_{0-}} \right). \quad (\text{A.39})$$

Despejando $\nabla\bar{\mu}_-$ de (A.38) y sustituyendo en (A.37)

$$\mathbf{i} = -\kappa\nabla\Phi - \frac{\kappa}{F} \left(\frac{s_+}{n\nu_+} + \frac{t_+^0}{z_+\nu_+} - \frac{s_0c}{nc_0} \right) \nabla\bar{\mu}_e. \quad (\text{A.40})$$

Combinando (A.30) y (A.31), la relación entre $\nabla\bar{\mu}_e$ y el gradiente de la concentración ∇c es

$$\nabla\bar{\mu}_e = \nu RT \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{+-}}{d \ln c} \right) \nabla \ln c. \quad (\text{A.41})$$

Sustituyendo en (A.40) finalmente se tiene

$$\mathbf{i} = -\kappa\nabla\Phi - \kappa \frac{\nu RT}{F} \left(\frac{s_+}{n\nu_+} + \frac{t_+^0}{z_+\nu_+} - \frac{s_0c}{nc_0} \right) \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{+-}}{d \ln c} \right) \nabla \ln c. \quad (\text{A.42})$$

De esta forma, la densidad de corriente \mathbf{i} en la solución queda en función del potencial eléctrico Φ y la concentración c del electrolito en la solución.

Ley de Faraday

Cuando una cantidad de carga ΔQ ha sido consumida en un electrodo, el número de moles Δn_i de sustancia que se ha formado o reaccionado es

$$\Delta n_i = \frac{s_i \Delta Q}{nF}, \quad (\text{A.43})$$

donde s_i/n es el equivalente químico de i ; s_i es su coeficiente estequiométrico y n es la cantidad de electrones involucrados en la reacción (Bagotsky, 2006). En términos de la densidad de corriente en la interfase del electrodo se reescribe

$$j_{in} = \frac{-s_i}{nF} i_n. \quad (\text{A.44})$$

En este caso, j_{in} e i_n son la densidad de flujo de la especie i y la densidad de corriente eléctrica total, ambas perpendiculares a la interfase. El signo «-» aparece porque los electrones se desplazan en sentido contrario al de las cargas positivas.

La ecuación de balance de material (A.18) puede escribirse

$$\nabla \cdot \mathbf{N}_i = a j_{in} - \frac{\partial c_i}{\partial t}. \quad (\text{A.45})$$

La divergencia de la densidad de corriente (A.19) es

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = F \sum_i z_i \nabla \cdot \mathbf{N}_i. \quad (\text{A.46})$$

De la combinación de las dos ecuaciones anteriores resulta

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = aF \sum_i z_i j_{in} + F \frac{\partial}{\partial t} \sum_i z_i c_i \quad (\text{A.47})$$

y, por la condición de electroneutralidad $\sum_i z_i c_i = 0$, finalmente

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = aF j_n. \quad (\text{A.48})$$

Mecanismos de polarización

Al poner en contacto un electrodo con una solución electrolítica se crea una diferencia de potencial entre los dos medios debido a la acumulación de cargas. Esta diferencia de potencial es llamada potencial galvánico $\eta = \Phi_s - \Phi_e$, donde Φ_s y Φ_e son los potenciales eléctricos del material sólido del electrodo y de la solución electrolítica. El exceso de cargas de signo distinto, acumuladas cerca de la interfase, forma una capa eléctrica doble con un campo eléctrico asociado. Además del efecto capacitivo descrito, también hay una transición de especies cargadas causada por reacciones farádicas óxido-reducción (Bagotsky, 2006).

Reacciones farádicas

Medir el potencial galvánico es imposible porque al introducir un instrumento en el circuito se formarían dos interfases más, cada una con un potencial. Se define entonces el sobrepotencial

$$\eta_s = \Phi_s - \Phi_e - U, \quad (\text{A.49})$$

el cual es la diferencia entre el potencial galvánico η y el potencial de equilibrio U del electrodo de interés con respecto a un electrodo de prueba (no confundir U con la energía interna de un sistema termodinámico). Como en estado de equilibrio U es constante, todo incremento en η_s es igual al incremento en η .

El equilibrio en la interfase de dos conductores es dinámico: aunque la corriente neta sea cero, hay corrientes parciales que la cruzan en ambas direcciones. Las corrientes parciales producen un intercambio de partículas cargadas asociado con reacciones anódicas (oxidación) y catódicas (reducción). Entonces, el equilibrio en un electrodo se establece sólo si las reacciones en él son invertibles. La condición de equilibrio es

$$i_a - i_c = 0 \quad \text{o bien} \quad i_a = i_c = i_0, \quad (\text{A.50})$$

donde i_0 es la tasa de intercambio por unidad de área o densidad de corriente de intercambio, mientras i_a e i_c son las densidades parciales de corriente anódica y catódica, respectivamente. El valor de la densidad de corriente de intercambio es una función de la composición del electrodo y de la solución. Entre más grande es i_0 más rápido se establece el potencial galvánico de equilibrio y es más robusto ante efectos externos. Cuando la corriente neta en la interfase electrodo-solución no es cero, las corrientes parciales i_a e i_c no son de la misma intensidad, lo cual provoca un cambio en el potencial del electrodo hasta llegar al equilibrio.

El incremento en el sobrepotencial $\Delta\eta_s$ de un electrodo es causado por el flujo de corriente y a este fenómeno se denomina polarización. $\Delta\eta_s$ es positivo para corrientes anódicas y negativo para corrientes catódicas. Cuando la corriente fluye en una celda electroquímica, el fenómeno de polarización en un electrodo es independiente al del otro y cada proceso debe estudiarse por separado. Hay tres regiones principales de polarización: una de baja polarización alrededor del potencial de equilibrio y dos regiones de alta polarización. En las regiones de alta polarización, el sobrepotencial η_s de un electrodo está relacionado con la densidad de corriente de transferencia i_n^{far} , normal a la pared de intercambio, a través de la ecuación de Tafel

$$i_n^{far} = nFk_j f(c_j) \exp\left(\frac{\pm\alpha_j F}{RT}\eta_s\right). \quad (\text{A.51})$$

El signo «+» y $j = a$ son para reacciones anódicas, «-» y $j = c$ para reacciones catódicas, $f(c_j)$ es una función de la concentración del reactante en el electrodo, α_j es el coeficiente de transferencia y k_j la constante de cambio de la reacción.

La ecuación Butler-Volmer de polarización

$$i_n^{far} = i_a - i_c = nF\left[k_a f(c_a) \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\eta_s\right) - k_c f(c_c) \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT}\eta_s\right)\right] \quad (\text{A.52})$$

es válida tanto para corrientes anódicas como catódicas cuando las leyes de las reacciones parciales se cumplen en todo el rango de polarización. En tal caso, la expresión para la densidad de corriente

de intercambio $i_a = i_c = i_0$ en el sobrepotencial η_s^0 se reescribe

$$j_0 = \frac{i_0}{F} = nk_a f(c_a) \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s^0\right) = nk_c f(c_c) \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_s^0\right). \quad (\text{A.53})$$

Finalmente, la ecuación Butler-Volmer (A.52) es de la forma

$$j_n^{far} = \frac{i_n^{far}}{F} = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_s\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta_s\right) \right] \quad (\text{A.54})$$

y contribuye en la ecuación de balance de material (A.32) con la cantidad j_n^{far} .

Capa eléctrica doble

Durante la formación de la capa eléctrica doble en un electrodo no hay producción de especies iónicas, aunque el efecto de repliegue-liberación de iones es igual al de una fuente para el resto de la solución electrolítica. Este proceso de adsorción o acumulación de iones depende del potencial galvánico η del electrodo. El flujo molar de la especie i alejándose perpendicularmente de la superficie del electrodo debido a la carga o descarga de la capa eléctrica doble es

$$z_i \nu_i F j_{in}^{cap} = -C_e \frac{dq_i}{dq} \frac{\partial(\Phi_s - \Phi_e)}{\partial t}. \quad (\text{A.55})$$

El término dq_i/dq representa el cambio en la concentración de la especie i en la superficie del electrodo con respecto al cambio de la carga total q en el mismo lugar. Los cationes son equivalentes a los aniones en el sentido que $dq_+/dq = dq_-/dq = -1/2$ (Verbrugge y Liu, 2005a), mientras aC_e es la capacitancia por unidad de volumen del electrodo y se asume constante. Entonces, el flujo molar neto $j_n^{cap} = j_{+n}^{cap} - j_{-n}^{cap}$ debido a la carga y descarga de la capa eléctrica doble es

$$j_n^{cap} = \frac{C_e}{z_+ \nu_+ F} \frac{\partial(\Phi_s - \Phi_e)}{\partial t}, \quad (\text{A.56})$$

ya que $dq_+/dq + dq_-/dq = -1$ y $z_+ \nu_+ = -z_- \nu_-$. El resultado anterior es similar a los de (Posey y Morozumi, 1966) y (Johnson y Newman, 1971) aunque bajo diferentes suposiciones. Finalmente, el efecto capacitivo contribuye con una cantidad j_n^{cap} al término fuente en (A.32).

Apéndice B

Funciones de potencial de equilibrio

A continuación se muestran una relación de funciones de potencial de equilibrio para electrodos celdas Li-Ion de diferentes composiciones. Se usan las variables $x = \zeta_s^-$ y $y = \zeta_s^+$ por simplicidad. Aunque la misma función aparece en varias referencias, sólo se recuperan aquellas que son quizá las primeras donde se reportan. Además, según el intervalo de interés de la variable independiente, las funciones tomadas de (Dai *et al.*, 2014) son diferentes.

Electrodos negativos (LiC₆)

De (Fuller *et al.*, 1994a):

$$U^-(x) = -0.132 + 1.41e^{-3.52x} \quad (\text{B.1})$$

De (Doyle *et al.*, 1996):

$$U^-(x) = -0.16 + 1.32e^{-3x} + 10e^{-2000x} \quad (\text{B.2})$$

De (Doyle y Fuentes, 2003):

$$\begin{aligned} U^-(x) = & 8.002296379 + 5.064722977x - 12.57808059x^{\frac{1}{2}} - 8.632208755 \times 10^{-4}x^{-1} \\ & + 2.176468281 \times 10^{-5}x^{\frac{3}{2}} - 0.4601573522e^{15(0.06-x)} \\ & - 0.5536351675e^{-2.432630003(x-0.92)} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

De (Ramadass *et al.*, 2003):

$$\begin{aligned} U^-(x) = & 0.7222 + 0.1387x + 0.029x^{\frac{1}{2}} - 0.0172x^{-1} + 0.0019x^{-1.5} \\ & + 0.2808e^{0.9-15x} - 0.7984e^{0.4465x-0.4108} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

De (Sikha *et al.*, 2004):

$$U^-(x) = \frac{1.997 + 2.472x}{1 + 31.823x} \quad (\text{B.5})$$

De (Safari y Delacourt, 2011b):

$$\begin{aligned} U^-(x) = & 0.6379 + 0.5416e^{-305.5309x} + 0.044 \tanh\left(-\frac{x - 0.1958}{0.1088}\right) \\ & - 0.1978 \tanh\left(\frac{x - 1.0571}{0.0854}\right) - 0.6875 \tanh\left(\frac{x + 0.0117}{0.0529}\right) \\ & - 0.0175 \tanh\left(\frac{x - 0.5692}{0.0875}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

De (Dai *et al.*, 2014):

$$\begin{aligned}
 U^-(x) &= 0.113 - 0.0208 \tanh(15.064x - 8.199) - 2.435(x - 0.44)^3 \\
 &+ \begin{cases} 65.394(x - 0.154)^3 - 960.307(x - 0.0897)^3 \\ \quad - 1.006 \times 10^7(x - 0.0109)^3 & \text{para } 0.001 \leq x \leq 0.0109 \\ 65.394(x - 0.154)^3 - 960.307(x - 0.0897)^3 & \text{para } 0.0109 < x \leq 0.0897 \\ 65.394(x - 0.154)^3 & \text{para } 0.0897 < x \leq 0.154 \\ 0 & \text{para } 0.154 < x \leq 0.44 \\ 2.435(x - 0.44)^3 & \text{para } 0.44 < x \leq 0.854 \\ 2.435(x - 0.44)^3 - 252.707(x - 0.854)^3 & \text{para } 0.854 < x \leq 0.92 \end{cases} \quad (\text{B.7})
 \end{aligned}$$

Electrodos positivos (LiMn₂O₄)

De (Fuller *et al.*, 1994a):

$$\begin{aligned}
 U^+(y) &= 4.06279 + 0.0677504 \tanh(-21.8502y + 12.8268) \\
 &\quad - 0.105734[(1.00167 - y)^{-1} - 1.576] \\
 &\quad - 0.045e^{-71.69y^8} + 0.01e^{-200(y-0.19)} \quad (\text{B.8})
 \end{aligned}$$

De (Doyle *et al.*, 1996):

$$\begin{aligned}
 U^+(y) &= 4.19829 + 0.0565661 \tanh(-14.5546y + 8.60942) \\
 &\quad - 0.0275479[(0.998432 - y)^{-0.492465} - 1.90111] \\
 &\quad - 0.157123e^{-0.04738y^8} + 0.810239e^{-40(y-0.133875)} \quad (\text{B.9})
 \end{aligned}$$

Electrodos positivos (LiCoO₂)

De (Doyle y Fuentes, 2003):

$$\begin{aligned}
 U^+(y) &= 3.85516954 + 1.247319422(1 - y) - 11.15240126(1 - y)^2 \\
 &\quad + 42.8184855(1 - y)^3 - 67.71099749(1 - y)^4 \\
 &\quad + 42.50815332(1 - y)^5 - 6.13244713 \times 10^{-4}e^{7.657419995(y^{115})} \quad (\text{B.10})
 \end{aligned}$$

De (Ramadass *et al.*, 2003):

$$U^+(y) = \frac{-4.656 + 88.669y^2 - 401.119y^4 + 342.909y^6 - 462.471y^8 + 433.434y^{10}}{-1 + 18.933y^2 - 79.532y^4 + 37.311y^6 - 73.083y^8 + 95.96y^{10}} \quad (\text{B.11})$$

De (Sikha *et al.*, 2004):

$$U^+(y) = \frac{4.707 - 36.129y + 104.813y^2 - 149.491y^3 + 111.818y^4 - 35.705y^5}{1 - 7.598y + 21.779y^2 - 30.959y^3 + 23.632y^4 - 7.8474y^5} \quad (\text{B.12})$$

Electrodos positivos (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)

De (Smith y Wang, 2006b):

$$U^+(y) = 85.685y^6 - 357.70y^5 + 613.89y^4 - 555.65y^3 + 281.06y^2 - 76.648y - 0.30987e^{5.657y^{115}} + 13.1983 \quad (\text{B.13})$$

De (Dai *et al.*, 2014):

$$U^+(y) = 8.535 - 17.059y + 21.038y^2 - 9.153y^3 + 9.875(y - 0.7)^3 + \begin{cases} -2.176(y - 0.55)^3 - 1331.866(y - 0.41)^3 & \text{para } 0.36 \leq y \leq 0.41 \\ -2.176(y - 0.55)^3 & \text{para } 0.41 < y \leq 0.55 \\ 0 & \text{para } 0.55 < y \leq 0.7 \\ -9.875(y - 0.7)^3 & \text{para } 0.7 < y \leq 0.945 \\ -0.14 - 5370.872(y - 0.935)^3 & \text{para } 0.945 < y \leq 0.959 \\ -0.14 - 5370.872(y - 0.935)^3 - 47690.304(y - 0.959)^3 & \text{para } 0.959 < y \leq 0.98 \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

Observación. Con respecto a lo reportado en la referencia consultada, se cambiaron los intervalos $0.7 < y \leq 0.935$ y $0.935 < y \leq 0.959$ por $0.7 < y \leq 0.945$ y $0.945 < y \leq 0.959$, respectivamente; además se sumó -0.14 a los dos últimos términos.

Electrodos positivos (LiFePO₄)

De (Srinivasan y Newman, 2004):

$$U^+(y) = 3.114559 + 4.438792 \arctan(-71.7352y + 70.85337) - 4.240252 \arctan(-68.5605y + 67.730082) \quad (\text{B.15})$$

De (Safari y Delacourt, 2011b):

$$U^+(y) = 3.4323 - 0.8428e^{-80.2493(1-y)^{1.3198}} - 3.2474 \times 10^{-6}e^{20.2645(1-y)^{3.8003}} + 3.2482 \times 10^{-6}e^{20.2646(1-y)^{3.7995}} \quad (\text{B.16})$$

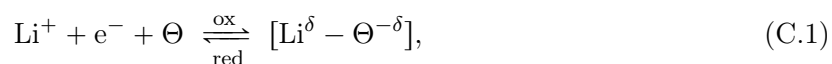
Apéndice C

Energía libre de Gibbs en exceso

En un electrodo de inserción, el potencial de equilibrio U varía notablemente con respecto al comportamiento ideal de la ecuación de Nernst (A.9). Algunos materiales usados en la fabricación de celdas Li-Ion no son realmente materiales de inserción porque durante la operación hay cambios de fase en los electrodos (Fuller *et al.*, 1994a; Ohzuku y Ueda, 1997). Sin embargo, las funciones de energía libre de Gibbs en exceso, o simplemente funciones de exceso, ofrecen un enfoque sistemático para plantear aproximaciones del potencial de equilibrio de electrodos porosos, tanto de materiales carbónicos (ánodos) como de óxidos metálicos (cátodos). En este apéndice se revisa la teoría de la energía libre de Gibbs en exceso aplicada a electrodos con intercalación de iones como mecanismo de polarización. Después se resume la deducción y se replantea la presentación de algunas expresiones encontradas en la literatura para aproximar el potencial de equilibrio y el factor de corrección de difusión en estado sólido de electrodos de intercalación, entre las cuales destaca la expansión Redlich-Kister.

Potencial de equilibrio en electrodos de intercalación

La reacción en un electrodo de intercalación es en general (Sequeira y Hooper, 1983)



donde Θ es un hueco disponible para la inserción de iones de litio. Después de insertarse, el litio conserva su carga positiva δ y el material receptor toma una carga negativa $-\delta$ de igual magnitud (Kanno *et al.*, 1992). El potencial de equilibrio U de un electrodo de intercalación con respecto a un electrodo de litio metálico es

$$FU = \mu_{\text{Li}}^0 + \mu_b - \mu_a, \quad (\text{C.2})$$

donde a representa el material intercalado y b el espacio vacante para intercalación. La idea de este enfoque es tratar el par a - b como un electrolito disuelto en el material receptor de un electrodo poroso. Como en una solución electrolítica el potencial químico es igual al potencial electroquímico (ver la ecuación (A.13)), en este caso μ_{Li}^0 es el potencial químico de litio metálico puro, μ_i el potencial químico de la especie $i \in \{a, b\}$ y F es la constante de Faraday.

El potencial químico de cada especie es en general

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i), \quad (\text{C.3})$$

con μ_i^0 un potencial químico de referencia secundario, γ_i es el coeficiente de actividad y x_i la

fracción molar de la especie i tal que

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}, \quad x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} \quad \text{y} \quad x_a + x_b = 1, \quad (\text{C.4})$$

donde n_a y n_b son la cantidad de moles de a y b en el electrodo, respectivamente. Además T es la temperatura absoluta y R la constante de los gases ideales. El coeficiente de actividad indica qué tan alejado está el electrodo del caso ideal; (C.3) regresa a la ecuación de Nernst si $\gamma_i = 1$.

Combinando (C.2) y (C.3), el potencial de equilibrio corregido es

$$FU = \mu_{Li}^0 + \mu_b^0 - \mu_a^0 + RT \ln(\gamma_b x_b) - RT \ln(\gamma_a x_a). \quad (\text{C.5})$$

Definiendo el potencial característico del electrodo $FU_0 = \mu_{Li}^0 + \mu_b^0 - \mu_a^0$ y, como $x_b = 1 - x_a$, entonces el potencial U se reescribe

$$U(x_a) = U_0 + \frac{RT}{F} [\ln(1 - x_a) - \ln x_a] + \frac{RT}{F} [\ln \gamma_b - \ln \gamma_a]. \quad (\text{C.6})$$

Finalmente, redefiniendo la variable $x_a = \zeta$, el potencial ideal o de Nernst como

$$U_N(\zeta) = \frac{RT}{F} [\ln(1 - \zeta) - \ln \zeta] \quad (\text{C.7})$$

y el potencial en exceso tal que

$$U_E(\zeta) = \frac{RT}{F} [\ln \gamma_b - \ln \gamma_a], \quad (\text{C.8})$$

resulta la forma condensada

$$U(\zeta) = U_0 + U_N(\zeta) + U_E(\zeta). \quad (\text{C.9})$$

Funciones de exceso

El coeficiente de actividad está relacionado con la energía libre de Gibbs en exceso por

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} [(n_a + n_b)G_E]. \quad (\text{C.10})$$

En una mezcla binaria, cuando las propiedades de exceso se toman con respecto a una solución ideal, la energía libre de Gibbs en exceso debe cumplir las condiciones límite

$$\lim_{x_a \rightarrow 0} G_E = 0 \quad \text{y} \quad \lim_{x_b \rightarrow 0} G_E = 0. \quad (\text{C.11})$$

Existen muchas funciones de exceso según el sistema estudiado. A continuación se presentan algunas de ellas, reportadas en (Verbrugge y Koch, 1996) y (Karthikeyan *et al.*, 2008), aplicadas a electrodos de inserción de celdas de iones de litio y con parametrizaciones lineales.

Ecuación de Margules con un parámetro

La expresión más sencilla que cumple con las condiciones límite (C.11) es la ecuación de Margules con un parámetro $F\vartheta_1$ (Walas, 1985; Prausnitz *et al.*, 1986)

$$G_E = F\vartheta_1 x_a x_b. \quad (\text{C.12})$$

Su relación con los coeficientes de actividad es

$$RT \ln \gamma_a = F\vartheta_1 x_b^2, \quad RT \ln \gamma_b = F\vartheta_1 x_a^2 \quad (\text{C.13})$$

y el potencial en exceso resulta

$$U_E(\zeta) = \vartheta_1(x_a - x_b) = \vartheta_1(2\zeta - 1). \quad (\text{C.14})$$

Ecuación de Margules con dos parámetros

La versión con dos parámetros de la ecuación anterior es (Walas, 1985)

$$G_E = x_a x_b (F\vartheta_1 x_a + F\vartheta_2 x_b). \quad (\text{C.15})$$

Su relación con los coeficientes de actividad es

$$RT \ln \gamma_a = F[\vartheta_2 + 2(\vartheta_1 - \vartheta_2)x_a]x_b^2, \quad (\text{C.16})$$

$$RT \ln \gamma_b = F[\vartheta_1 + 2(\vartheta_2 - \vartheta_1)x_b]x_a^2 \quad (\text{C.17})$$

y el potencial en exceso resulta

$$\begin{aligned} U_E(\zeta) &= \vartheta_1[(x_a - x_b)x_a^2 - 2x_a x_b^2] + \vartheta_2[(x_a - x_b)x_b^2 + 2x_a^2 x_b] \\ &= \vartheta_1(3\zeta^2 - 2\zeta) + \vartheta_2(-3\zeta^2 + 4\zeta - 1). \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Expansión de Wohl

Esta es una aproximación más flexible (Prausnitz *et al.*, 1986), aunque es muy simple y sus coeficientes pueden tomar valores muy grandes con sensibilidad alta. La energía libre de Gibbs en exceso se ajusta por la serie finita

$$G_E = \sum_{\ell=2}^{N+1} F\vartheta_\ell x_a^\ell \quad (\text{C.19})$$

y su relación con los coeficientes de actividad es

$$RT \ln \gamma_a = \sum_{\ell=2}^{N+1} F\vartheta_\ell [(1 - \ell)x_a^\ell + \ell x_a^{\ell-1}], \quad (\text{C.20})$$

$$RT \ln \gamma_b = \sum_{\ell=2}^{N+1} F\vartheta_\ell (1 - \ell)x_a^\ell. \quad (\text{C.21})$$

El potencial en exceso resulta

$$U_E(\zeta) = \sum_{\ell=2}^{N+1} -\ell \vartheta_\ell x_a^{\ell-1} = \sum_{k=1}^N \vartheta_k \zeta^k, \quad \text{con } \vartheta_k = -\ell \vartheta_\ell. \quad (\text{C.22})$$

Expansión Redlich-Kister

Esta expansión (Walas, 1985; Prausnitz *et al.*, 1986) es más flexible que la anterior y la consistencia de los valores de sus parámetros puede validarse por medio de la ecuación de Gibbs-Duhem para un sistema con temperatura y presión constantes $\sum_i x_i d\mu_i = 0$, tal que para la mezcla

estudiada debe verificarse la igualdad (Karthikeyan *et al.*, 2008)

$$x_a \frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_a} = x_b \frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_b}. \quad (\text{C.23})$$

La expansión tiene la forma

$$\begin{aligned} G_E &= x_a x_b \sum_{\ell=0}^{N-1} F \vartheta_{\ell} (x_a - x_b)^{\ell} \\ &= F \vartheta_1 x_a x_b + x_a x_b \sum_{k=2}^N F \vartheta_k (x_a - x_b)^{k-1}, \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

con $k = \ell + 1$, y su relación con los coeficientes de actividad es

$$RT \ln \gamma_a = F \vartheta_1 x_b^2 + x_b^2 \sum_{k=2}^N F \vartheta_k (2k x_a - 1) (x_a - x_b)^{k-2}, \quad (\text{C.25})$$

$$RT \ln \gamma_b = F \vartheta_1 x_a^2 + x_a^2 \sum_{k=2}^N F \vartheta_k (-2k x_b + 1) (x_a - x_b)^{k-2}. \quad (\text{C.26})$$

Finalmente, con $\zeta = x_a$, el potencial en exceso resulta

$$U_E(\zeta) = \vartheta_1 (2\zeta - 1) + \sum_{k=2}^N \vartheta_k [2(k+1)(\zeta^2 - \zeta) + 1] (2\zeta - 1)^{k-2}. \quad (\text{C.27})$$

Factor de corrección de difusión

Además de las aproximaciones del potencial de equilibrio de electrodos de intercalación, la energía libre de Gibbs en exceso sirve para calcular el factor corrección de difusión de la ecuación de balance de material (A.32) aplicada a la difusión en estado sólido de los electrodos. En ese caso, el factor depende del coeficiente de actividad γ_a tal que

$$1 + \frac{d \ln \gamma_a}{d \ln c_a} = 1 + \frac{d \ln \gamma_a}{d \ln x_a} = 1 + \zeta \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \zeta}. \quad (\text{C.28})$$

A continuación se presenta las expresiones del factor corrección para las funciones de exceso revisadas en la sección anterior.

- Ecuación de Margules con un parámetro:

$$1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln \zeta} = 1 - 2 \frac{F \vartheta_M}{RT} (\zeta - \zeta^2) \quad (\text{C.29})$$

- Ecuación de Margules con dos parámetros:

$$1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln \zeta} = 1 - 2 \frac{F \vartheta_1}{RT} (2\zeta^2 - \zeta) + 4 \frac{F \vartheta_2}{RT} \zeta^2 \quad (\text{C.30})$$

- Expansión de Wohl:

$$1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln \zeta} = 1 + \sum_{k=1}^N k \frac{F\vartheta_k}{RT} (\zeta^k - \zeta^{k+1}) \quad (\text{C.31})$$

- Expansión Redlich-Kister:

$$1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln \zeta} = 1 - \frac{F\vartheta_1}{RT} (\zeta - \zeta^2) + \sum_{k=2}^N \frac{F\vartheta_k}{RT} \left\{ 4k [(k+1)\zeta^2(1-\zeta)^2 - 1] + 2 \right\} (2\zeta - 1)^{k-3} \quad (\text{C.32})$$

Observación. El potencial de equilibrio $U(\zeta)$ y el factor de corrección de difusión $1 + d \ln \gamma(\zeta)/d \ln \zeta$ dependen implícitamente de la posición en el electrodo a través de $\zeta = \zeta(t, \xi)$. En la función de salida del MPU de celdas Li-Ion los potenciales $U(\zeta)$ sólo se evalúan en $\zeta_s = \zeta(t, \xi = 1)$, donde $\xi = 1$ corresponde a la superficie de la partícula representativa del electrodo.

Apéndice D

Tablas de parámetros

Tabla D.1: Parámetros de la celda Li-Ion de (Smith y Wang, 2006a)

Parámetro	Símbolo	Valor
Coeficiente de difusión de Li ⁺ en estado sólido	D_s^-	$2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
	D_s^+	$3.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Radio de la partícula representativa	R_s^-	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
	R_s^+	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Área efectiva de contacto ^a	a^-	17400 cm^{-1}
	a^+	15000 cm^{-1}
Espesor de cada elemento	ℓ^-	$50 \times 10^{-4} \text{ cm}$
	ℓ^{sep}	$25.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$
	ℓ^+	$36.4 \times 10^{-4} \text{ cm}$
Conductividad efectiva de la solución ^a	κ^-	$10.87 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
	κ^{sep}	$20.08 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
	κ^+	$10.77 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$
Concentración máxima de Li ⁺ en estado sólido	c_{sm}^-	$16.1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
	c_{sm}^+	$23.9 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$
Densidad de corriente de intercambio	Fj_0^-	$3.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$
	Fj_0^+	$2.6 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$
Estequiometría al 0% del EdC	ζ_0^-	0.126
	ζ_0^+	0.936
Estequiometría al 100% del EdC	ζ_{100}^-	0.676
	ζ_{100}^+	0.442
Superíndices	–	Electrodo negativo
	<i>sep</i>	Separador
	+	Electrodo positivo
Sección transversal de la celda	S	10452 cm^2
Resistencia combinada de la película en la interfase	R_f^{cel}	$20 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$
Constante de Faraday	F	96487 C mol^{-1}
Constante de los gases ideales	R	$8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Temperatura absoluta	T	$293.15 \text{ K (20}^\circ\text{C)}$

^aCalculados a partir de datos tomados de la referencia

Tabla D.2: Parámetros de un capacitor DCE Maxwell PC 10 F (Sikha *et al.*, 2005)

Parámetro	Símbolo	Valor
Conductividad nominal del substrato sólido	σ_0	100 S m^{-1}
Conductividad nominal de la solución electrolítica	κ_0	5 S m^{-1}
Porosidad de los electrodos	ϵ	0.38
Constante de Bruggeman de los electrodos	$brug$	1.5
Porosidad del separador	ϵ^{sep}	0.7
Constante de Bruggeman del separador	$brug^{sep}$	0
Conductividad efectiva del substrato	σ	$\sigma = \sigma_0(1 - \epsilon)$
Conductividad efectiva de la solución electrolítica	κ	$\kappa = \kappa_0 \epsilon^{brug}$
Espesor de los electrodos	ℓ	$3.76 \times 10^{-4} \text{ m}$
Espesor del separador	ℓ^{sep}	$0.52 \times 10^{-4} \text{ m}$
Sección transversal del capacitor DCE	S	$1.61 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Constante de tiempo	$\tau = aC_e \ell^2 \left(\frac{\kappa + \sigma}{\kappa \sigma} \right)$	4.217 s
Tensión máxima en las terminales	v_m	2.5 V

Tabla D.3: Parámetros de la expansión de Wohl de los potenciales (B.1)-(B.16)

Ecuación	e_g	U^0	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	ϑ_4	ϑ_5	ϑ_6	ϑ_7	ϑ_8	ϑ_9	ϑ_{10}	ϑ_{11}	ϑ_{12}	ϑ_{13}
Electrodos negativos (LiC ₆)															
(B.1)	1.2480e-03	1.1821e+00	-4.4086e+00	6.7488e+00	-5.3666e+00	1.8640e+00									
(B.2)	1.3150e-03	1.0729e+00	-3.5351e+00	4.7088e+00	-3.3109e+00	1.0542e+00									
(B.3)	1.5630e-03	4.8851e-01	-9.0340e+00	1.0847e+02	-8.2381e+02	4.1779e+03	-1.4649e+04	3.6356e+04	-6.4494e+04	8.1365e+04	-7.1341e+04	4.1336e+04	-1.4232e+04	2.2048e+03	
(B.4)	1.4165e-03	4.4512e-01	-4.3934e+00	1.8819e+01	1.7479e+01	-5.4322e+02	2.8409e+03	-8.4740e+03	1.6643e+04	-2.2264e+04	2.0135e+04	-1.1789e+04	4.0319e+03	-6.1085e+02	
(B.5)	8.1476e-04	1.3148e+00	-1.7876e+01	1.6416e+02	-1.0203e+03	4.4722e+03	-1.4139e+04	3.2592e+04	-5.4791e+04	6.6413e+04	-5.6492e+04	3.1980e+04	-1.0816e+04	1.6530e+03	
(B.6)	4.8740e-04	7.1552e-01	-1.7971e+01	2.5727e+02	-2.1720e+03	1.1939e+04	-4.5319e+04	1.2235e+05	-2.3659e+05	3.2420e+05	-3.0617e+05	1.8887e+05	-6.8331e+04	1.0970e+04	
(B.7)	1.7721e-03	8.0928e-01	-3.0373e+01	6.0136e+02	-6.5921e+03	4.4693e+04	-1.9978e+05	6.0963e+05	-1.2887e+06	1.8835e+06	-1.8652e+06	1.1929e+06	-4.4404e+05	7.3003e+04	
Electrodos positivos (LiMg ₂ O ₄)															
(B.8)	6.6838e-03	7.4274e+01	-1.3977e+03	1.1979e+04	-5.7985e+04	1.7479e+05	-3.4057e+05	4.2900e+05	-3.3894e+05	1.5210e+05	-2.9648e+04				
(B.9)	2.2575e-03	2.3633e+01	-3.8588e+02	3.2841e+03	-1.5778e+04	4.7099e+04	-9.0536e+04	1.1213e+05	-8.6406e+04	3.7677e+04	-7.1006e+03				
Electrodos positivos (LiCoO ₂)															
(B.10)	8.3845e-04	1.1483e+01	-4.8739e+01	1.3529e+02	-1.9565e+02	1.4355e+02	-4.1997e+01								
(B.11)	8.7021e-03	2.4394e+01	-1.4084e+02	3.9819e+02	-5.6834e+02	4.0584e+02	-1.1554e+02								
(B.12)	9.3718e-03	1.7099e+01	-8.6470e+01	2.3642e+02	-3.3017e+02	2.3180e+02	-6.5000e+01								
Electrodos positivos (LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂)															
(B.13)	6.5463e-03	1.2780e+01	-7.5857e+01	2.7721e+02	-5.4301e+02	5.8850e+02	-3.2718e+02	6.5592e+01	5.5997e+00						
(B.14)	5.8263e-02	5.0861e+01	-4.9617e+02	2.2600e+03	-5.6873e+03	8.5078e+03	-7.5671e+03	3.7100e+03	-7.7479e+02						
Electrodos positivos (LiFePO ₄)															
(B.15)	1.3198e-03	3.4610e+00	-3.1567e+00	4.6688e+01	-3.8298e+02	2.0777e+03	-7.9533e+03	2.2182e+04	-4.5712e+04	6.9668e+04	-7.7604e+04	6.1442e+04	-3.2755e+04	1.0542e+04	-1.5475e+03
(B.16)	3.2946e-04	2.9511e+01	-7.2798e+02	9.2169e+03	-7.0222e+04	3.5937e+05	-1.3048e+06	3.4593e+06	-6.7826e+06	9.8385e+06	-1.0432e+07	7.8632e+06	-3.9915e+06	1.2236e+06	-1.7116e+05

En todos los casos $T = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{ K}$ y $RT/F = 2.5261e-2\text{ V}$; la notación $Ae \pm B$ equivale a $A \times 10^{\pm B}$; e_g es el error cuadrático medio de las aproximaciones.

Tabla D.4: Parámetros de la expansión Redlick-Kister de los potenciales (B.1)-(B.16)

Ecuación	e_0	U^0	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	θ_7	θ_8	θ_9	θ_{10}	θ_{11}	θ_{12}	θ_{13}
Electrodos negativos (LiC ₆)															
(B.1)	1.2480e-03	2.5848e-01	-4.7884e-01	2.9574e-01	-1.0242e-01	4.6600e-02									
(B.2)	1.3150e-03	2.5802e-01	-4.6638e-01	2.4695e-01	-7.5164e-02	2.6354e-02									
(B.3)	1.5630e-03	1.1820e-01	-3.0451e-02	3.5775e-02	-4.3438e-02	6.5983e-02	-2.6086e-02	1.5567e-02	-1.3860e-02	2.1055e-02	2.9863e-02	-1.6469e-02	-8.1623e-02	8.2812e-02	
(B.4)	1.4165e-03	1.3932e-01	-3.2333e-02	3.5550e-02	-3.8096e-02	5.7096e-02	-4.5902e-02	4.8375e-02	-2.0345e-02	1.3063e-02	-3.6166e-02	3.1664e-02	2.9849e-02	-2.2943e-02	
(B.5)	8.1476e-04	2.8040e-01	-1.7668e-01	1.7845e-01	-1.2045e-01	1.1147e-01	-8.0922e-02	7.5643e-02	-6.3265e-02	5.6739e-02	-1.4817e-02	2.0800e-02	-7.3068e-02	6.2087e-02	
(B.6)	4.8740e-04	1.3919e-01	-4.0706e-02	4.6757e-02	-2.4812e-02	1.5887e-01	-1.1084e-01	-3.5091e-01	1.0546e-01	6.4430e-01	-1.8040e-02	-6.2510e-01	-2.0120e-01	4.1228e-01	
(B.7)	1.7721e-03	1.1612e-01	-8.7658e-02	-1.7099e-02	-3.4530e-02	2.0431e-01	-2.9479e-01	-1.2353e+00	2.5638e-01	3.5216e+00	-3.8645e-02	-5.2109e+00	-4.8922e-01	2.7421e+00	
Electrodos positivos (LiMn ₂ O ₄)															
(B.8)	6.6838e-03	6.8155e+00	-6.8193e+00	5.5257e+00	-6.5543e+00	6.5889e+00	-6.1793e+00	1.5521e+00	-6.4381e+00	1.6220e+01	-1.1581e+01				
(B.9)	2.2575e-03	4.9257e+00	-1.8065e+00	1.6427e+00	-1.6881e+00	2.1938e+00	-1.6201e+00	1.6305e-02	-1.9964e+00	4.9693e+00	-2.7737e+00				
Electrodos positivos (LiCoO ₂)															
(B.10)	8.3845e-04	5.0079e+00	-2.0517e+00	1.7380e+00	-1.2837e+00	9.6399e-01	-4.3747e-01								
(B.11)	8.7021e-03	6.5321e+00	-5.0909e+00	4.5945e+00	-4.0479e+00	2.9247e+00	-1.2036e+00								
(B.12)	9.3718e-03	5.6550e+00	-3.5394e+00	3.0012e+00	-2.4942e+00	1.7324e+00	-6.7709e-01								
Electrodos positivos (LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂)															
(B.13)	6.5463e-03	4.7401e+00	-2.0226e+00	1.6762e+00	-1.5251e+00	1.4057e+00	-1.0412e+00	3.8032e-01	1.0937e-02						
(B.14)	5.8263e-02	7.8108e+00	-8.1446e+00	7.5373e+00	-7.3488e+00	7.2797e+00	-6.7703e+00	4.4565e+00	-1.5133e+00						
Electrodos positivos (LiFePO ₄)															
(B.15)	1.3198e-03	3.4293e+00	5.5624e-02	6.0379e-03	5.2729e-03	6.1958e-03	-3.0049e-03	6.2875e-03	-6.0306e-03	7.2458e-03	-9.5148e-03	2.2962e-03	-8.6145e-04	1.8151e-02	-2.6986e-02
(B.16)	3.2946e-04	4.2596e+00	-1.7190e+00	1.6547e+00	-1.7696e+00	1.6553e+00	-1.7751e+00	1.6396e+00	-1.8199e+00	1.8275e+00	-1.5848e+00	6.7757e-01	-1.9723e+00	4.1713e+00	-2.9848e+00

En todos los casos $T = 20^\circ\text{C} = 293.15\text{ K}$ y $RT/F = 2.5261\text{e-}2\text{ V}$; la notación $Ae \pm B$ equivale a $A \times 10^{\pm B}$; e_0 es el error cuadrático medio de las aproximaciones.

Apéndice E

Matrices de discretización

En este apéndice se define la matriz conmutación, así como las matrices centrosimétricas y anti-centrosimétricas, y se presentan sus propiedades geométricas y de simetría formuladas a manera de lemas sin prueba. La mayoría se tomó de (Datta y Morgera, 1989), a excepción de los casos indicados. Con base en tales propiedades básicas y las características de las matrices de discretización primarias, tomadas de (Shu, 2000, Cap. 4), se deducen propiedades de las matrices de discretización secundarias, es decir, aquellas que resultan al discretizar e introducir las condiciones de frontera de los problemas de difusión planteados en el Capítulo 3. Finalmente, con base en las propiedades de las matrices secundarias, se propone un teorema que establece condiciones suficientes para asegurar la controlabilidad y la observabilidad de la familia de sistemas lineales e invariantes en el tiempo de una entrada y una salida cuya matriz de estado es centrosimétrica.

Matrices centrosimétricas y anti-centrosimétricas

Definiciones básicas

Definición E.1. La *matriz conmutación* o *de conmutación* $J \in \mathbb{R}^{n \times n}$ es un arreglo cuadrado cuya diagonal secundaria contiene sólo unos y el resto de las entradas son ceros, es decir,

$$J = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & \cdots & 1 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 1 & \cdots & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{E.1})$$

La matriz de conmutación es simétrica y ortogonal, o sea, $J^T = J$ y $J^T = J^{-1}$; además $J^2 = I$, donde I es la matriz identidad de las dimensiones de J . Asimismo, multiplicar a la izquierda cualquier matriz por J invierte el orden de los renglones y multiplicar a la derecha invierte el orden de las columnas.

Definición E.2. La matriz $M = [m_{i,j}] \in \mathbb{R}^{n_r \times n_c}$ es *centrosimétrica* (MCS) si sus elementos cumplen la condición $m_{i,j} = m_{n_r-i+1, n_c-j+1}$, para $i = 1, 2, \dots, n_r$ y $j = 1, 2, \dots, n_c$. Por lo tanto, una matriz centrosimétrica permanece invariante al invertir el orden de sus renglones y columnas, es decir, se cumple $M = J_r M J_c$, donde J_r y J_c son matrices de conmutación de dimensiones adecuadas ($J_r \in \mathbb{R}^{n_r \times n_r}$ y $J_c \in \mathbb{R}^{n_c \times n_c}$).

Definición E.3. La matriz $\bar{M} = [\bar{m}_{i,j}] \in \mathbb{R}^{n_r \times n_c}$ es *anti-centrosimétrica* (MACS) si sus elementos cumplen la condición $\bar{m}_{i,j} = -\bar{m}_{n_r-i+1, n_c-j+1}$, con i, j, n_r y n_c definidos como antes. En este caso, invertir el orden de los renglones y las columnas de \bar{M} equivale a cambiar el signo a cada una de sus entradas, es decir, $\bar{M} = -J_r \bar{M} J_c$.

Observación. Las definiciones E.2 y E.3 contienen los casos particulares de los vectores renglón $\mu_r \in \mathbb{R}^{n_r \times n_c}$ y columna $\mu_c \in \mathbb{R}^{n_r \times n_c}$, los cuales cumplen las condiciones de centrosimetría y anti-centrosimetría con $J_r = n_r = 1$ y $J_c = n_c = 1$, respectivamente.

Propiedades de las MCS y las MACS

Lema E.1. Sean $\mathbb{K}^{n_r \times n_c}$ y $\bar{\mathbb{K}}^{n_r \times n_c}$ los conjuntos de las matrices centrosimétricas y anti-centrosimétricas, respectivamente, reales y de dimensión $n_r \times n_c$. Si M_1 y M_2 son MCS; \bar{M}_1 y \bar{M}_2 son MACS; $\exists M_1^{-1}$ y $\exists \bar{M}_1^{-1}$, todas ellas de dimensiones adecuadas, entonces los resultados de las siguientes operaciones tienen las propiedades indicadas.

$$M_1 + M_2 \in \mathbb{K}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2a})$$

$$M_1 M_2 \in \mathbb{K}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2b})$$

$$M_1^{-1}, M_1^T \in \mathbb{K}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2c})$$

$$\bar{M}_1 + \bar{M}_2 \in \bar{\mathbb{K}}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2d})$$

$$\bar{M}_1 \bar{M}_2 \in \bar{\mathbb{K}}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2e})$$

$$M_1 \bar{M}_2, \bar{M}_1 M_2 \in \bar{\mathbb{K}}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2f})$$

$$\bar{M}_1^{-1}, \bar{M}_1^T \in \bar{\mathbb{K}}^{n_r \times n_c} \quad (\text{E.2g})$$

Observación. Los enunciados de los siguientes incisos son equivalentes:

- M es una MCS; $M = JMJ$; $M \in \mathbb{K}^{n_r \times n_c}$.
- \bar{M} es una MACS; $\bar{M} = -J\bar{M}J$; $\bar{M} \in \bar{\mathbb{K}}^{n_r \times n_c}$.

Lema E.2. Sean las matrices arbitrarias $P, Q \in \mathbb{R}^{m \times m}$, los vectores (columna) $R, S^T \in \mathbb{R}^m$ y $M_c \in \mathbb{R}$ un escalar. La MCS cuadrada $M \in \mathbb{K}^{n \times n}$ se descompone de la siguiente manera:

$$M = \begin{bmatrix} P & Q \\ JQJ & JPJ \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m, \quad (\text{E.3a})$$

$$M = \begin{bmatrix} P & R & Q \\ S & M_c & SJ \\ JQJ & JR & JPJ \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m + 1. \quad (\text{E.3b})$$

Lema E.3. Sea la MCS cuadrada $M \in \mathbb{K}^{n \times n}$ cuyos valores característicos λ_i , con $i = 1, 2, \dots, n$, son todos puramente reales y distintos. Existe una matriz no singular $\hat{T} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ cuyas columnas son los vectores característicos (derechos) de M , es decir,

$$M\hat{T} = \hat{T}\Lambda \quad \text{con} \quad \Lambda = \text{diag}(\lambda_i). \quad (\text{E.4})$$

Si las columnas de la matriz \hat{T} se ordenan adecuadamente, así como los valores característicos λ_i

en la diagonal de Λ , entonces \widehat{T} se particiona de la forma

$$\widehat{T} = \begin{bmatrix} X & Y \\ -JX & JY \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m, \quad (\text{E.5a})$$

$$\widehat{T} = \begin{bmatrix} X & h & Y \\ 0 & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}g \\ -JX & Jh & JY \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m + 1, \quad (\text{E.5b})$$

donde $X, Y \in \mathbb{R}^{m \times m}$; $g^T, h \in \mathbb{R}^m$, y $\beta \in \mathbb{R}$ se calculan resolviendo las siguientes ecuaciones.

i. Con $n = 2m$ y M particionada como en (E.3a):

$$(P - QJ)X_i = \lambda_i X_i \quad \text{para } 1 \leq i \leq m \quad (\text{E.6a})$$

$$(P + QJ)Y_j = \lambda_{m+j} Y_j \quad \text{para } 1 \leq j \leq m \quad (\text{E.6b})$$

ii. Con $n = 2m + 1$ y M particionada como en (E.3b):

$$(P - QJ)X_i = \lambda_i X_i \quad \text{para } 1 \leq i \leq m \quad (\text{E.7a})$$

$$\begin{bmatrix} M_c & \sqrt{2}S \\ \sqrt{2}R & P+QJ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta \\ h \end{bmatrix} = \lambda_j \begin{bmatrix} \beta \\ h \end{bmatrix} \quad \text{para } j = m + 1 \quad (\text{E.7b})$$

$$\begin{bmatrix} M_c & \sqrt{2}S \\ \sqrt{2}R & P+QJ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_j \\ Y_j \end{bmatrix} = \lambda_{m+1+j} \begin{bmatrix} g_j \\ Y_j \end{bmatrix} \quad \text{para } 1 \leq j \leq m \quad (\text{E.7c})$$

Corolario E.3.1. Los vectores característicos izquierdos de M son los renglones de \check{T} , tal que

$$\check{T}M = \Lambda\check{T}, \quad \text{o bien,} \quad M^T\check{T}^T = \check{T}^T\Lambda. \quad (\text{E.8})$$

Por la propiedad (E.2c) se sabe que M^T también es una MCS. Entonces, ordenando adecuadamente los renglones, la matriz \check{T} se particiona de la forma

$$\check{T} = \begin{bmatrix} U & -UJ \\ V & VJ \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m, \quad (\text{E.9a})$$

$$\check{T} = \begin{bmatrix} U & 0 & -UJ \\ e & \sqrt{2}\alpha & eJ \\ V & \sqrt{2}f & VJ \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m + 1, \quad (\text{E.9b})$$

donde $U, V \in \mathbb{R}^{m \times m}$; $e^T, f \in \mathbb{R}^m$, y $\alpha \in \mathbb{R}$.

Lema E.4. (Cantoni y Butler, 1976, Teor. 5) Sea la MCS $M \in \mathbb{K}^{n \times n}$ cuyos valores característicos son puramente reales y diferentes, y la matriz $\widehat{T}_d \in \mathbb{R}^{n \times n}$ cuyas columnas son los vectores característicos (derechos) de M , es decir,

$$M\widehat{T}_d = \widehat{T}_d\Lambda_d \quad \text{con } \Lambda_d = \text{diag}(\lambda_i). \quad (\text{E.10})$$

Si los valores característicos λ_i de la matriz M , con $i = 1, 2, \dots, q$, se ordenan de mayor a menor en Λ_d , o sea, $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_q$, entonces las columnas de \widehat{T}_d son alternadamente centrosimétricas y anti-centrosimétricas, empezando por centrosimétricas.

Corolario E.4.1. Los vectores característicos izquierdos de M son los renglones de \check{T}_d , tal que

$$\check{T}_d M = \Lambda_d \check{T}_d, \quad \text{o bien,} \quad M^T \check{T}_d^T = \check{T}_d^T \Lambda_d. \quad (\text{E.11})$$

Por la propiedad (E.2c) se sabe que M^T también es una MCS. Asimismo, si se cumplen las condiciones del Lema E.4, entonces los renglones de \check{T}_d son alternadamente centrosimétricos y anti-centrosimétricos, empezando por centrosimétricos.

Observación. Tanto la matriz \hat{T} (o \check{T}) como la matriz \hat{T}_d (o \check{T}_d) diagonalizan a M . Sin embargo, el orden de los vectores característicos en \hat{T} (o \check{T}) permite su partición por bloques, mientras que en \hat{T}_d (o \check{T}_d) corresponden a los valores característicos de M ordenados de mayor a menor.

Lema E.5. (Collar, 1962) Sean las matrices arbitrarias $P, Q \in \mathbb{R}^{m \times m}$ y los vectores (columna) $R, S^T \in \mathbb{R}^m$. La MACS cuadrada $\bar{M} \in \mathbb{K}^{n \times n}$ se descompone de la forma

$$\bar{M} = \begin{bmatrix} P & Q \\ -JQJ & -JPJ \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m, \quad (\text{E.12a})$$

$$\bar{M} = \begin{bmatrix} P & R & Q \\ S & 0 & -SJ \\ -JQJ & -JR & -JPJ \end{bmatrix} \quad \text{con } n = 2m + 1. \quad (\text{E.12b})$$

Propiedades de las matrices de discretización (mDF y mCD)

La discretización de los operadores diferenciales espaciales de primer y segundo orden a través del mDF y del mCD origina las matrices \mathcal{A}' y \mathcal{A}'' , respectivamente, tal que,

$$\left. \frac{\partial \psi(t, \xi)}{\partial \xi} \right|_{\xi \in \Xi} \approx \psi'(t) = \mathcal{A}' \psi(t), \quad (\text{E.13a})$$

$$\left. \frac{\partial^2 \psi(t, \xi)}{\partial \xi^2} \right|_{\xi \in \Xi} \approx \psi''(t) = \mathcal{A}'' \psi(t), \quad (\text{E.13b})$$

donde el vector $\psi(t) = [\psi_1(t) \ \psi_2(t) \ \cdots \ \psi_n(t)]^T$, con n el número total de puntos de discretización, contiene las aproximaciones de la variable de estado $\psi(t, \xi)$ de los problemas de difusión originales sobre toda la malla $\Xi = [\xi_1 \ \xi_2 \ \cdots \ \xi_n]$. Las tres diagonales principales de las matrices de discretización (E.14), asociadas al mDF, están completas, mientras los demás elementos son iguales a cero (matrices tridiagonales). Las excepciones son las entradas en las posiciones $(1, 3)$ y $(n, n-2)$, las cuales son distintas de cero debido al uso de operadores en diferencias finitas «hacia adelante» y «hacia atrás» de tres puntos en las fronteras $\xi = 0$ y $\xi = 1$, respectivamente. Lo anterior se hizo con el fin de conservar un error de truncamiento de segundo grado en todo el esquema de discretización (ver las ecuaciones (3.33) y (3.34)).

$$\mathcal{A}' = \begin{bmatrix} \alpha'_{1,1} & \alpha'_{1,2} & \alpha'_{1,3} & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha'_{2,1} & \alpha'_{2,2} & \alpha'_{2,3} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha'_{n-1,n-2} & \alpha'_{n-1,n-1} & \alpha'_{n-1,n} \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha'_{n,n-2} & \alpha'_{n,n-1} & \alpha'_{n,n} \end{bmatrix} \quad (\text{E.14a})$$

$$\mathcal{A}'' = \begin{bmatrix} \alpha''_{1,1} & \alpha''_{1,2} & \alpha''_{1,3} & 0 & \cdots & 0 \\ \alpha''_{2,1} & \alpha''_{2,2} & \alpha''_{2,3} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha''_{n-1,n-2} & \alpha''_{n-1,n-1} & \alpha''_{n-1,n} \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha''_{n,n-2} & \alpha''_{n,n-1} & \alpha''_{n,n} \end{bmatrix} \quad (\text{E.14b})$$

En comparación, las matrices de discretización (E.15) del mCD tienen llenas todas sus entradas, lo cual se debe a la introducción de funciones base espectrales en el planteamiento del método. La característica anterior es válida tanto para el mCD-P como para el mCD-F.

$$\mathcal{A}' = \begin{bmatrix} \alpha'_{1,1} & \alpha'_{1,2} & \cdots & \alpha'_{1,n} \\ \alpha'_{2,1} & \alpha'_{2,2} & \cdots & \alpha'_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha'_{n,1} & \alpha'_{n,2} & \cdots & \alpha'_{n,n} \end{bmatrix} \quad (\text{E.15a})$$

$$\mathcal{A}'' = \begin{bmatrix} \alpha''_{1,1} & \alpha''_{1,2} & \cdots & \alpha''_{1,n} \\ \alpha''_{2,1} & \alpha''_{2,2} & \cdots & \alpha''_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha''_{n,1} & \alpha''_{n,2} & \cdots & \alpha''_{n,n} \end{bmatrix} \quad (\text{E.15b})$$

Lema E.6. (Shu, 2000, Cap. 4) Si se usan mallas de discretización simétricas (como DUni, DCGL y DRPL, Sección 3.3.4) junto con el mCD, entonces \mathcal{A}' es una MACS y \mathcal{A}'' es una MCS.

Observación. La propiedad anterior puede extenderse al mDF porque las matrices resultantes con tal método tienen la misma estructura de las matrices asociadas al mCD.

El condicionamiento en las fronteras no permite plantear EDOs en estos puntos, ni con el mDF ni con el mCD, por lo cual $\psi_1(t)$ y $\psi_n(t)$ se calculan con ecuaciones algebraicas relacionadas con el primero y el último renglón de las matrices (E.14a) y (E.15a), es decir, la discretización de las condiciones de frontera de Neumann (3.3). De esta manera,

$$\psi_1(t) = C_1 \bar{\psi}(t) + D_1 w(t), \quad (\text{E.16a})$$

$$\psi_n(t) = C_n \bar{\psi}(t) + D_n w(t), \quad (\text{E.16b})$$

donde el vector $\bar{\psi}(t) = [\psi_2(t) \ \psi_3(t) \ \cdots \ \psi_{n-1}(t)]^T$ contiene las aproximaciones de la variable original $\psi(t, \xi)$ en los $q = n - 2$ puntos de discretización interiores $\Xi = [\xi_2 \ \xi_3 \ \cdots \ \xi_{n-1}]$ y el vector $w(t) = [w_0(t) \ w_1(t)]^T$ es la función de entrada (Secciones 3.3.2 y 3.3.3). Por otro lado, los vectores (renglón) $C_1^T, C_n^T \in \mathbb{R}^q$ y $D_1^T, D_n^T \in \mathbb{R}^2$ son

$$C_1 = \frac{1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} [-\alpha'_{n,n} \ \alpha'_{1,n}] \begin{bmatrix} \alpha'_{1,2} & \alpha'_{1,3} & \cdots & \alpha'_{1,n-1} \\ \alpha'_{n,2} & \alpha'_{n,3} & \cdots & \alpha'_{n,n-1} \end{bmatrix}, \quad (\text{E.17a})$$

$$C_n = \frac{1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} [\alpha'_{n,1} \ -\alpha'_{1,1}] \begin{bmatrix} \alpha'_{1,2} & \alpha'_{1,3} & \cdots & \alpha'_{1,n-1} \\ \alpha'_{n,2} & \alpha'_{n,3} & \cdots & \alpha'_{n,n-1} \end{bmatrix}, \quad (\text{E.17b})$$

$$D_1 = \frac{-1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} [-\alpha'_{n,n} \ \alpha'_{1,n}], \quad (\text{E.17c})$$

$$D_n = \frac{-1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} [\alpha'_{n,1} \ -\alpha'_{1,1}]. \quad (\text{E.17d})$$

Con la introducción de las condiciones de frontera y las matrices de discretización secundarias $A', A'' \in \mathbb{R}^{q \times q}$ y $B', B'' \in \mathbb{R}^{q \times 2}$, los operadores (E.13) se reescriben

$$\bar{\psi}'(t) = A' \bar{\psi}(t) + B' w(t), \quad (\text{E.18a})$$

$$\bar{\psi}''(t) = A'' \bar{\psi}(t) + B'' w(t). \quad (\text{E.18b})$$

Tanto para el mDF como para el mCD, las matrices A' y A'' tienen la forma

$$A' = \begin{bmatrix} \alpha'_{2,2} & \alpha'_{2,3} & \cdots & \alpha'_{2,n-1} \\ \alpha'_{3,2} & \alpha'_{3,3} & \cdots & \alpha'_{3,n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha'_{n-1,2} & \alpha'_{n-1,3} & \cdots & \alpha'_{n-1,n-1} \end{bmatrix} - \frac{1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} \begin{bmatrix} \alpha'_{2,1} & \alpha'_{2,n} \\ \alpha'_{3,1} & \alpha'_{3,n} \\ \vdots & \vdots \\ \alpha'_{n-1,1} & \alpha'_{n-1,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha'_{n,n} & \alpha'_{1,n} \\ \alpha'_{n,1} & -\alpha'_{1,1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha'_{1,2} & \alpha'_{1,3} & \cdots & \alpha'_{1,n-1} \\ \alpha'_{n,2} & \alpha'_{n,3} & \cdots & \alpha'_{n,n-1} \end{bmatrix}, \quad (\text{E.19a})$$

$$A'' = \begin{bmatrix} \alpha''_{2,2} & \alpha''_{2,3} & \cdots & \alpha''_{2,n-1} \\ \alpha''_{3,2} & \alpha''_{3,3} & \cdots & \alpha''_{3,n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha''_{n-1,2} & \alpha''_{n-1,3} & \cdots & \alpha''_{n-1,n-1} \end{bmatrix} - \frac{1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} \begin{bmatrix} \alpha''_{2,1} & \alpha''_{2,n} \\ \alpha''_{3,1} & \alpha''_{3,n} \\ \vdots & \vdots \\ \alpha''_{n-1,1} & \alpha''_{n-1,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha'_{n,n} & \alpha'_{1,n} \\ \alpha'_{n,1} & -\alpha'_{1,1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha'_{1,2} & \alpha'_{1,3} & \cdots & \alpha'_{1,n-1} \\ \alpha'_{n,2} & \alpha'_{n,3} & \cdots & \alpha'_{n,n-1} \end{bmatrix}, \quad (\text{E.19b})$$

mientras las matrices B' y B'' son

$$B' = \frac{-1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} \begin{bmatrix} \alpha'_{2,1} & \alpha'_{2,n} \\ \alpha'_{3,1} & \alpha'_{3,n} \\ \vdots & \vdots \\ \alpha'_{n-1,1} & \alpha'_{n-1,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha'_{n,n} & \alpha'_{1,n} \\ \alpha'_{n,1} & -\alpha'_{1,1} \end{bmatrix}, \quad (\text{E.20a})$$

$$B'' = \frac{-1}{\alpha'_{1,1}\alpha'_{n,n} - \alpha'_{1,n}\alpha'_{n,1}} \begin{bmatrix} \alpha''_{2,1} & \alpha''_{2,n} \\ \alpha''_{3,1} & \alpha''_{3,n} \\ \vdots & \vdots \\ \alpha''_{n-1,1} & \alpha''_{n-1,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\alpha'_{n,n} & \alpha'_{1,n} \\ \alpha'_{n,1} & -\alpha'_{1,1} \end{bmatrix}. \quad (\text{E.20b})$$

Proposición E.1. Sean $\mathcal{A}'_{\square} \in \mathbb{R}^{n'_r \times n'_c}$ y $\mathcal{A}''_{\square} \in \mathbb{R}^{n''_r \times n''_c}$ cualesquiera porciones centradas extraídas de las matrices de discretización primarias \mathcal{A}' y \mathcal{A}'' en (E.14) o (E.15), con $n'_r, n'_c, n''_r, n''_c \leq n$ y n el número total de puntos de discretización. Es evidente que, al igual que las matrices de las cuales provienen, \mathcal{A}'_{\square} es una MACS y \mathcal{A}''_{\square} es una MCS.

En las expresiones (E.17), (E.19) y (E.20) se observa que las matrices de discretización secundarias están compuestas de porciones centradas de las matrices de discretización primarias

\mathcal{A}' y \mathcal{A}'' . Con base en la Proposición E.1 y en las propiedades de las MCS y las MACS del Lema E.1, resultan las siguientes propiedades de simetría de las matrices de discretización secundarias:

$$A' = -JA'J, \quad A'' = JA''J, \quad (\text{E.21a})$$

$$B'_1 = JB'_n, \quad B''_1 = -JB''_n, \quad (\text{E.21b})$$

$$C_1 = C_nJ, \quad (\text{E.21c})$$

$$D_1 = D_nJ, \quad (\text{E.21d})$$

donde $B' = [B'_1 \ B'_n]$, $B'' = [B''_1 \ B''_n]$ y J es la matriz contraidentidad de dimensiones adecuadas. Por un lado, los dos términos del miembro derecho de la matriz A' en (E.19a) son MACS, por lo tanto, $A' \in \bar{\mathbb{K}}^{q \times q}$, con $q = n - 2$. Asimismo, los dos términos del miembro derecho de A'' en (E.19b) son MCS, por lo tanto $A'' \in \mathbb{K}^{q \times q}$. Por otro lado, los productos en el miembro derecho de las matrices B' y B'' en (E.20) son una MCS y una MACS, respectivamente, entonces $B' \in \mathbb{K}^{q \times 2}$ y $B'' \in \bar{\mathbb{K}}^{q \times 2}$, lo cual es equivalente a las propiedades (E.21b). Además, las propiedades (E.21c) y (E.21d) son resultado de que $[-\alpha'_{n,n} \ \alpha'_{1,n}] = J[\alpha'_{n,1} \ -\alpha'_{1,1}]$ en (E.17). Finalmente, en general $|\alpha'_{n,n}| > |\alpha'_{1,n}|$ y $|\alpha'_{1,1}| > |\alpha'_{n,1}|$, es decir, los elementos de las matrices $[-\alpha'_{n,n} \ \alpha'_{1,n}]$ y $[\alpha'_{n,1} \ -\alpha'_{1,1}]$ no tienen ninguna simetría. Como resultado, las matrices $B'_1, B'_n, B''_1, B''_n, C_1, C_n, D_1$ y D_n no son ni centrosimétricas ni anti-centrosimétricas.

Proposición E.2. Sea el sistema lineal e invariante en el tiempo de una entrada y una salida

$$\Sigma : \begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu, \\ y = Cx, \end{cases} \quad (\text{E.22})$$

donde $x(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^q$, y $u(t), y(t) : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, la matriz de estado $A = JAJ \in \mathbb{K}^{q \times q}$ es una MCS con valores característicos puramente reales, y las matrices de entrada y de salida pueden partitionarse de la forma $B = [B_a^T \ B_c \ B_b^T]^T$ y $C = [C_a \ C_c \ C_b]$, con $B_a, B_b, C_a^T, C_b^T \in \mathbb{R}^p$ y $B_c, C_c \in \mathbb{R}$, si $q = 2p + 1$; si $q = 2p$, basta eliminar B_c y C_c .

a) El par (A, B) es controlable si

i. $B \neq \pm JB$, con $q = 2p$;

ii. $B \neq JB$, $e(B_a + JB_b) + \sqrt{2}\alpha B_c \neq 0$ y $V(B_a + JB_b) + \sqrt{2}f B_c \neq 0$, con $q = 2p + 1$; α, e, f y V se definen como en el Corolario E.3.1.

b) El par (A, C) es observable si

i. $C \neq \pm CJ$, con $q = 2p$;

ii. $C \neq CJ$, $(C_a + C_bJ)h + \sqrt{2}\beta C_c \neq 0$ y $(C_a + C_bJ)Y + \sqrt{2}g C_c \neq 0$, con $q = 2p + 1$; β, g, h y Y se definen como en el Lema E.3.

Demostración. (Notar que las condiciones de la proposición sólo son suficientes)

a) *Análisis de controlabilidad.* Una condición suficiente y necesaria para verificar la controlabilidad del par (A, B) de Σ es que $\text{ran}(\mathcal{C}) = q$, donde $\mathcal{C} = [B \ AB \ \cdots \ A^{q-1}B]$. Como los valores característicos de A son puramente reales y diferentes, existe un cambio de coordenadas invertible $\tilde{x} = \tilde{T}x$ que lleva a Σ a la forma canónica modal

$$\tilde{\Sigma} : \begin{cases} \dot{\tilde{x}} = \Lambda \tilde{x} + \tilde{B}u, \\ y = \tilde{C}\tilde{x}. \end{cases} \quad (\text{E.23})$$

donde $\Lambda = \text{diag}(\lambda_i)$, con $i = 1, 2, \dots, q$; $\check{T}A = \Lambda\check{T}$; $\check{B} = \check{T}B$, y $C = \check{C}\check{T}$. Entonces, la matriz de controlabilidad \mathcal{C} puede reescribirse

$$\mathcal{C} = \check{T}^{-1} [\check{B} \quad \Lambda\check{B} \quad \dots \quad \Lambda^{q-1}\check{B}] = \check{T}^{-1} \begin{bmatrix} \check{B}_1 & \lambda_1\check{B}_1 & \dots & \lambda_1^{q-1}\check{B}_1 \\ \check{B}_2 & \lambda_2\check{B}_2 & \dots & \lambda_2^{q-1}\check{B}_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \check{B}_q & \lambda_q\check{B}_q & \dots & \lambda_q^{q-1}\check{B}_q \end{bmatrix}, \quad (\text{E.24})$$

de la cual se deduce que $\text{ran}(\mathcal{C}) < q$ si uno o más elementos de \check{B} son cero. Sea $q = 2p + 1$. Como las columnas de \check{T} son los vectores característicos izquierdos de A , entonces

$$\check{B} = \begin{bmatrix} U & 0 & -UJ \\ e & \sqrt{2}\alpha & eJ \\ V & \sqrt{2}f & VJ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_a \\ B_c \\ B_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U(B_a - JB_b) \\ e(B_a + JB_b) + \sqrt{2}\alpha B_c \\ V(B_a + JB_b) + \sqrt{2}f B_c \end{bmatrix}. \quad (\text{E.25})$$

Por lo tanto, cuando q es impar deben verificarse las condiciones del inciso ii. para que ningún elemento de \check{B} sea cero. Cuando q es par basta eliminar los elementos centrales de B , \check{B} y \check{T} , lo cual relaja las condiciones a sólo probar que B no posea ninguna propiedad de simetría (que no sea ni MCS ni MACS), como se establece en el inciso i.

- b) *Análisis de observabilidad.* Una condición suficiente y necesaria para verificar la observabilidad del par (A, C) de Σ es que $\text{ran}(\mathcal{O}) = q$, donde $\mathcal{O} = [C^T \quad (CA)^T \quad \dots \quad (CA^{q-1})^T]^T$. Como los valores característicos de A son puramente reales y diferentes, existe un cambio de coordenadas invertible $\hat{T}\hat{x} = x$ que lleva a Σ a la forma canónica modal

$$\hat{\Sigma} : \begin{cases} \dot{\hat{x}} = \Lambda\hat{x} + \hat{B}u \\ y = \hat{C}\hat{x} \end{cases} \quad (\text{E.26})$$

donde Λ se define como antes; $A\hat{T} = \hat{T}\Lambda$; $B = \hat{T}\hat{B}$, y $\hat{C} = C\hat{T}$. Entonces, la matriz de observabilidad \mathcal{O} puede reescribirse

$$\mathcal{O} = \begin{bmatrix} \hat{C} \\ \hat{C}\Lambda \\ \vdots \\ \hat{C}\Lambda^{q-1} \end{bmatrix} \hat{T}^{-1} = \begin{bmatrix} \hat{C}_1 & \hat{C}_2 & \dots & \hat{C}_q \\ \hat{C}_1\lambda_1 & \hat{C}_2\lambda_2 & \dots & \hat{C}_q\lambda_q \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{C}_1\lambda_1^{q-1} & \hat{C}_2\lambda_2^{q-1} & \dots & \hat{C}_q\lambda_q^{q-1} \end{bmatrix} \hat{T}^{-1}, \quad (\text{E.27})$$

de la cual se deduce que $\text{ran}(\mathcal{O}) < q$ si uno o más elementos de \hat{C} son cero. Sea $q = 2p + 1$. Como las columnas de \hat{T} son los vectores característicos (derechos) de A , entonces

$$\begin{aligned} \hat{C} &= [C_a \quad C_c \quad C_b] \begin{bmatrix} X & h & Y \\ 0 & \sqrt{2}\beta & \sqrt{2}g \\ -JX & Jh & JY \end{bmatrix} \\ &= [(C_a - JC_b)X \quad (C_a + C_bJ)h + \sqrt{2}C_c\beta \quad (C_a + C_bJ)Y + \sqrt{2}C_cg]. \end{aligned} \quad (\text{E.28})$$

Por lo tanto, cuando q es impar, deben verificarse las condiciones del inciso ii. para que ningún elemento de \hat{C} sea cero. Cuando q es par basta eliminar los elementos centrales de C , \hat{C} y \hat{T} , lo cual relaja las condiciones a sólo probar que C no posea ninguna propiedad de simetría (que no sea ni MCS ni MACS), como se establece en el inciso i. \square

Algunas matrices de discretización

Problema de difusión radial (PDR) con $q=7$

a) Método de diferencias finitas con distribución Chebyshev-Gauss-Lobatto (mDF+DCGL)

$$A = \begin{bmatrix} -3.0003e+02 & 3.0003e+02 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -7.3409e+00 & -7.1946e+01 & 7.9287e+01 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.3255e+01 & -5.8356e+01 & 4.5101e+01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.6861e+01 & -5.4627e+01 & 3.7766e+01 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.2627e+01 & -6.7153e+01 & 4.4525e+01 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3.9778e+01 & -1.2093e+02 & 8.1151e+01 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 9.2096e+01 & -9.2096e+01 \end{bmatrix}$$

$$B_n = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1.2061e+01]^T$$

$$C_n = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -7.2436e-02 \ 1.0724e+00]$$

$$d_{n,n} = 3.0209e-02$$

b) Método de cuadratura diferencial polinomial con las raíces de los polinomios de Legendre (mCD-P+DRPL)

$$A = \begin{bmatrix} -8.2679e+02 & 1.0440e+03 & -3.2104e+02 & 1.7131e+02 & -1.2170e+02 & 1.0434e+02 & -5.0117e+01 \\ 1.1662e+01 & -1.4761e+02 & 1.7564e+02 & -6.1397e+01 & 3.7844e+01 & -3.0514e+01 & 1.4375e+01 \\ 7.0830e-01 & 2.3203e+01 & -9.0484e+01 & 8.7000e+01 & -3.2714e+01 & 2.2263e+01 & -9.9766e+00 \\ 6.3175e-01 & -4.2382e+00 & 2.9780e+01 & -7.9449e+01 & 7.0428e+01 & -2.8252e+01 & 1.1100e+01 \\ -1.6364e+00 & 4.2820e+00 & -9.1419e+00 & 4.1254e+01 & -9.8223e+01 & 8.4923e+01 & -2.1457e+01 \\ 3.1167e+00 & -6.8664e+00 & 9.4767e+00 & -1.8771e+01 & 7.8325e+01 & -1.8792e+02 & 1.2264e+02 \\ -3.4674e+00 & 7.3953e+00 & -9.2602e+00 & 1.4938e+01 & -3.6580e+01 & 2.1274e+02 & -1.8576e+02 \end{bmatrix}$$

$$B_n = [1.6116e+00 \ -4.5454e-01 \ 3.0290e-01 \ -3.0710e-01 \ 4.7078e-01 \ -1.3598e+00 \ 1.8079e+01]^T,$$

$$C_n = [9.5491e-03 \ -1.9816e-02 \ 2.2886e-02 \ -3.1535e-02 \ 5.6076e-02 \ -1.5103e-01 \ 1.1139e+00],$$

$$d_{n,n} = 1.7551e-02$$

Problema de difusión longitudinal (PDL) con $q=6$

a) Método de diferencias finitas con distribución Chebyshev-Gauss-Lobatto (mDF+DCGL)

$$A = \begin{bmatrix} -6.0628e+01 & 6.0628e+01 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4.2496e+01 & -7.1903e+01 & 2.9408e+01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2.3583e+01 & -4.4831e+01 & 2.1248e+01 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2.1248e+01 & -4.4831e+01 & 2.3583e+01 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.9408e+01 & -7.1903e+01 & 4.2496e+01 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6.0628e+01 & -6.0628e+01 \end{bmatrix}$$

$$B_1 = [-8.4115e+00 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T$$

$$B_n = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 8.4115e+00]^T$$

$$C_1 = [1.0743e+00 \ -7.4323e-02 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]$$

$$C_n = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -7.4323e-02 \ 1.0743e+00]$$

$$D_1 = [-3.9204e-02 \ 0]$$

$$D_n = [0 \ 3.9204e-02]$$

b) Método de cuadratura diferencial polinomial con las raíces de los polinomios de Legendre (mCD-P+DRPL)

$$A = \begin{bmatrix} -1.1695e+02 & 1.3593e+02 & -2.6527e+01 & 1.2239e+01 & -8.4859e+00 & 3.7937e+00 \\ 6.4563e+01 & -1.1039e+02 & 5.6484e+01 & -1.6093e+01 & 9.4698e+00 & -4.0316e+00 \\ -9.7152e+00 & 4.3549e+01 & -6.4460e+01 & 3.8552e+01 & -1.2409e+01 & 4.4834e+00 \\ 4.4834e+00 & -1.2409e+01 & 3.8552e+01 & -6.4460e+01 & 4.3549e+01 & -9.7152e+00 \\ -4.0316e+00 & 9.4698e+00 & -1.6093e+01 & 5.6484e+01 & -1.1039e+02 & 6.4563e+01 \\ 3.7937e+00 & -8.4859e+00 & 1.2239e+01 & -2.6527e+01 & 1.3593e+02 & -1.1695e+02 \end{bmatrix}$$

$$B_1 = [-1.3024e+01 \quad 8.5808e-01 \quad -2.5648e-01 \quad 1.5392e-01 \quad -1.5576e-01 \quad 1.5227e-01]^T$$

$$B_n = [-1.5227e-01 \quad 1.5576e-01 \quad -1.5392e-01 \quad 2.5648e-01 \quad -8.5808e-01 \quad 1.3024e+01]^T$$

$$C_1 = [1.1158e+00 \quad -1.5483e-01 \quad 6.0035e-02 \quad -3.6022e-02 \quad 2.8110e-02 \quad -1.3056e-02]$$

$$C_n = [-1.3056e-02 \quad 2.8110e-02 \quad -3.6022e-02 \quad 6.0035e-02 \quad -1.5483e-01 \quad 1.1158e+00]$$

$$D_1 = [-2.3271e-02 \quad 5.4123e-04]$$

$$D_n = [-5.4123e-04 \quad 2.3271e-02]$$

Apéndice F

Banco de pruebas

El banco de pruebas construido para realizar experimentos de carga y descarga de celdas de Li-Ion y capacitores DCE de baja capacidad está formado por dos secciones: el circuito principal, trazado con líneas gruesas en la Figura F.1, y la etapa de acondicionamiento y adquisición de datos. El circuito principal contiene una fuente de potencia programable B&K Precision 9123A (0–30 V, 0–5 A), una carga electrónica modelo 8500 (0–120 V, 1 mA–30 A) de la misma marca, un circuito de protección contra tensión y corriente excesivas, un resistor de derivación R_s y la celda por probar. La fuente programable y la carga electrónica pueden desarrollar secuencias de pulsos de corriente de diferente nivel (hasta 200 y 1000 valores, carga y descarga, respectivamente) y de al menos 5 ms de duración (los manuales de operación indican 1 ms, aunque el disparo deja de ser errático a partir de 5 ms). Como se ha convenido en toda la tesis, la corriente se considera positiva durante descarga. El diodo Schottky se agregó para evitar corrientes de fuga a través de la fuente cuando está desactivada.

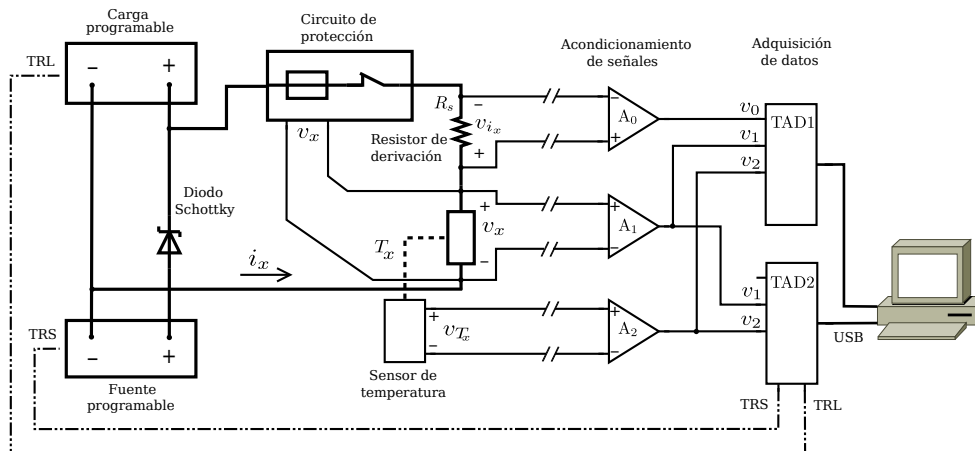


Figura F.1: Esquema general del banco de pruebas

El circuito de protección consiste en un fusible y un relevador normalmente cerrado, el cual se abre cuando la tensión v_x de la celda sale de una ventana programada a través de los potenciómetros T_1 y T_2 del diagrama F.4. Cualquiera de los dos límites de la ventana puede desactivarse por medio de los interruptores S_1 y S_2 . Adicionalmente, es posible disparar el circuito de protección con una señal TTL externa, activada con S_3 y aplicada en el puerto v_{ext} , la cual hasta el momento no se ha usado.

La corriente aplicada i_x se calcula a través de la caída de potencial v_{i_x} en el resistor de derivación $R_s = 50/15 \text{ m}\Omega$. La tensión v_x de la celda se mide directamente y la temperatura es proporcional a la salida v_{T_x} del sensor modelo LM35 con sensibilidad $K_T = 100 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Las tres variables v_{i_x} , v_x y v_{T_x} se acondicionan a través de los bloques amplificadores A0, A1 y A2 de la figura F.1, respectivamente. Estos bloques cambian el nivel de las señales medidas de acuerdo con la tabla de calibración F.1 con el fin de aprovechar mejor la resolución de los convertidores A/D de las tarjetas de adquisición de datos usadas.

Tabla F.1: Calibración de los amplificadores de acondicionamiento

Bloque	Variable	Tensión entrada (mín — máx)	Tensión salida (mín — máx)	Ganancia	Sesgo
A0	$v_{i_x} = R_s i_x$	$-16.6 \text{ mV @ } -5 \text{ A} \text{ — } 16.6 \text{ mV @ } 5 \text{ A}$	$-9 \text{ V} \text{ — } 9 \text{ V}$	540	0 V
		$-16.6 \text{ mV @ } -5 \text{ A} \text{ — } 33.3 \text{ mV @ } 10 \text{ A}$	$-9 \text{ V} \text{ — } 9 \text{ V}$	360	-3 V
		$-16.6 \text{ mV @ } -5 \text{ A} \text{ — } 50 \text{ mV @ } 15 \text{ A}$	$-9 \text{ V} \text{ — } 9 \text{ V}$	270	-4.5 V
A1	$v_x = \begin{cases} v_c \\ v_b \end{cases}$	2 V — 5 V (celdas Li-Ion)	$-9 \text{ V} \text{ — } 9 \text{ V}$	6	-21 V
		0 V — 3 V (capacitores DCE)	$-9 \text{ V} \text{ — } 9 \text{ V}$	6	-9 V
A2	$v_{T_x} = K_T T_x$	0 V @ 0°C — 10 V @ 100°C	0 V — 10 V	10	0 V

Las realizaciones de los bloques de acondicionamiento se muestran en los diagramas de la Figura F.5. Las tres consisten, en general, en un bloque de entrada diferencial, un bloque amplificador de entrada y salida comunes, y un bloque que genera la referencia del bloque diferencial. Según el diagrama F.5a, correspondiente al bloque A0, el rango de corriente se fija cerrando alguno de los puentes J: J₁ para -5 a 5 A, J₂ para -5 a 10 A o J₃ para -5 a 15 A. El potenciómetro T₁ debe ajustarse periódicamente tal que el punto de calibración se mantenga en -3 V. De forma similar, en el circuito del diagrama F.5b, el rango de tensión de entrada de A₁ se fija cerrando J₁ para capacitores DCE (0 a 3 V) o J₂ para celdas Li-Ion (2 a 5 V). La calibración se realiza de forma similar aunque tomando -3.5 V como referencia. Finalmente, por simplicidad, la realización de A₃ del diagrama F.5c tiene un solo rango de entrada. En los tres amplificadores se usaron arreglos de resistores de película metálica con error de $\pm 1\%$ sobre su valor nominal y amplificadores de uso específico para instrumentación.

Las señales amplificadas se transmiten a una computadora por medio de dos tarjetas de adquisición de datos National Instruments USB-6009 (convertidor A/C de 14 bits, 40 kS/s) TAD1 y TAD2, cuyos canales analógicos pueden medir señales en el rango de $\pm 10 \text{ V}$. La transmisión se realiza de forma serial por puertos USB. TAD1 toma las muestras que serán registradas y con su reloj interno temporiza los experimentos de carga y descarga. Por otro lado, TDA2 mide la tensión en la celda y la temperatura con propósitos de control y envía las señales de disparo TRS y TRL a la fuente programable y a la carga electrónica, respectivamente, coordinando los eventos de carga y descarga. La apariencia del banco de pruebas se muestra en la Figura F.2.

La programación de las tarjetas de adquisición de datos TAD1 y TAD2 se realizó en lenguaje C, usando las librerías proporcionadas por el fabricante, bajo el sistema operativo Scientific Linux 6.x. Debido a la incertidumbre en el tiempo de comunicación entre las tarjetas y la computadora, TAD1 toma muestras por bloque cada segundo, las almacena en un registro interno y las envía a la computadora. De esta manera se minimiza el efecto del retardo de comunicación y se cuenta con un medio de temporización. La adquisición por bloque no permite ningún otro proceso simultáneo en el mismo programa. Por esta razón, se escribieron programas separados para cada tarjeta: la

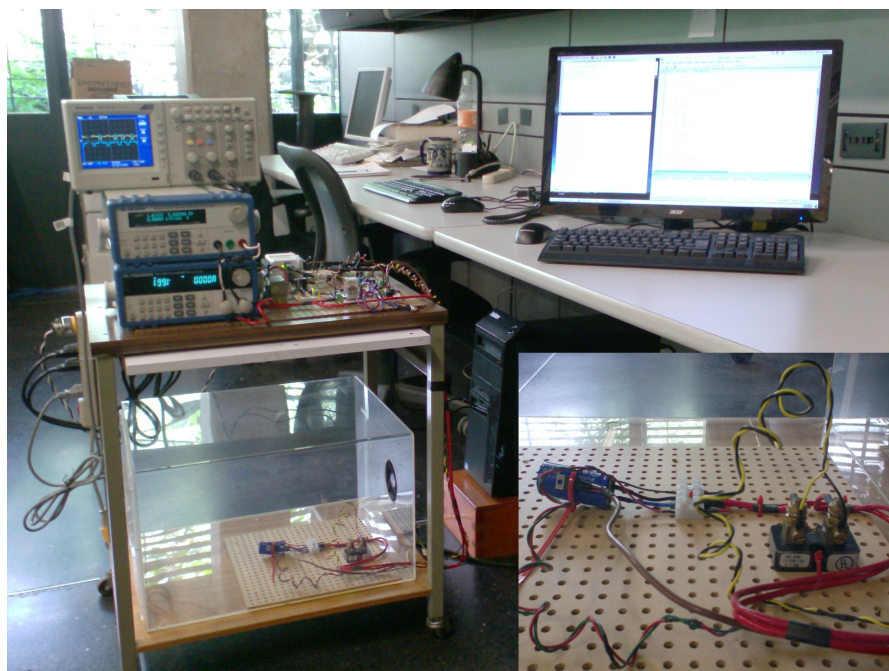


Figura F.2: Apariencia del banco de prueba

rutina de adquisición (RA) para TDA1 y de la rutina de control (RC) para TDA2, sincronizados a través de variables compartidas.

RA se ejecuta en una consola con la instrucción `chDschTest <tipo_de_exp> <duración> <archivo>`. El argumento `<tipo_de_exp>` es un número entero entre 10 y 15 que indica el tipo de experimento: de 10 a 12 para capacitores DCE y de 13 a 15 para celdas Li-Ion; 10 y 13 para corrientes entre ± 5 A, 11 y 14 para -5 A a 10 A, y 12 y 15 para -5 A a 15 A. Con `<duración>`, otro entero positivo, se indica la duración del experimento en segundos. Finalmente, `<archivo>` es opcional y hace referencia al nombre del archivo en el cual se almacenará la información adquirida. Si no se indica, el experimento corre sin almacenar información (modo sin adquisición). Para cambiar otros parámetros del experimento, como el periodo de los pulsos de carga y descarga, las tensiones deseadas en los dispositivos de almacenamiento, los puertos físicos utilizados en las tarjetas de adquisición y demás, es necesario editar y recompilar los programas.

El flujo de RA y de RC se muestra en el diagrama de la Figura F.3. Al ejecutar RA (rutina madre), ésta configura los parámetros del experimento y verifica los argumentos de ejecución. Si no son correctos, el programa escribe un mensaje indicando el uso de `chDschTest` y termina. Si se especifica `<archivo>` y todos los argumentos son válidos, continúa con la preparación del archivo donde registrará la información, configura los puertos analógicos de entrada de TAD1, llama a RC y espera una señal para continuar. RC inicializa sus variables, configura los puertos analógicos de entrada y los puertos digitales de salida de TAD2 y decide entre el modo 1 (M1) o el modo 2 (M2) de carga y descarga. M1 se indica inicializando la tensión mínima deseada de la celda en un valor negativo (es necesario editar y compilar RC). En este caso, la celda se cargará o descargará en un ciclo de precarga hasta llegar a una tensión indicada (tensión máxima deseada). RC envía la señal a RA para continuar, mientras dispara alternadamente la fuente programable y la carga electrónica, las cuales proporcionan una serie de pulsos de carga y descarga. Si se indica una tensión mínima deseada positiva y menor que la tensión máxima deseada, entonces el experimento inicia en M2.

En este caso, los pulsos de carga y descarga serán tales que la tensión de la celda oscilará dentro de la ventana indicada y RA continuará desde el inicio del experimento.

Al continuar, RA toma muestras por bloque cada segundo de acuerdo con la tasa de muestreo indicada y cronometra el experimento. Cuando se cumple el tiempo indicado, RA envía una señal a RC para terminar, guarda la información registrada, libera los puertos de TAD1 y las variables de sincronización para finalizar de manera normal; RC termina de forma similar. Cuando no se indica <archivo>, RA sólo funciona para llamar y cronometrar la ejecución de RC. Ambas rutinas han sido desarrolladas hasta ser funcionales, sin embargo, faltan refinamientos.

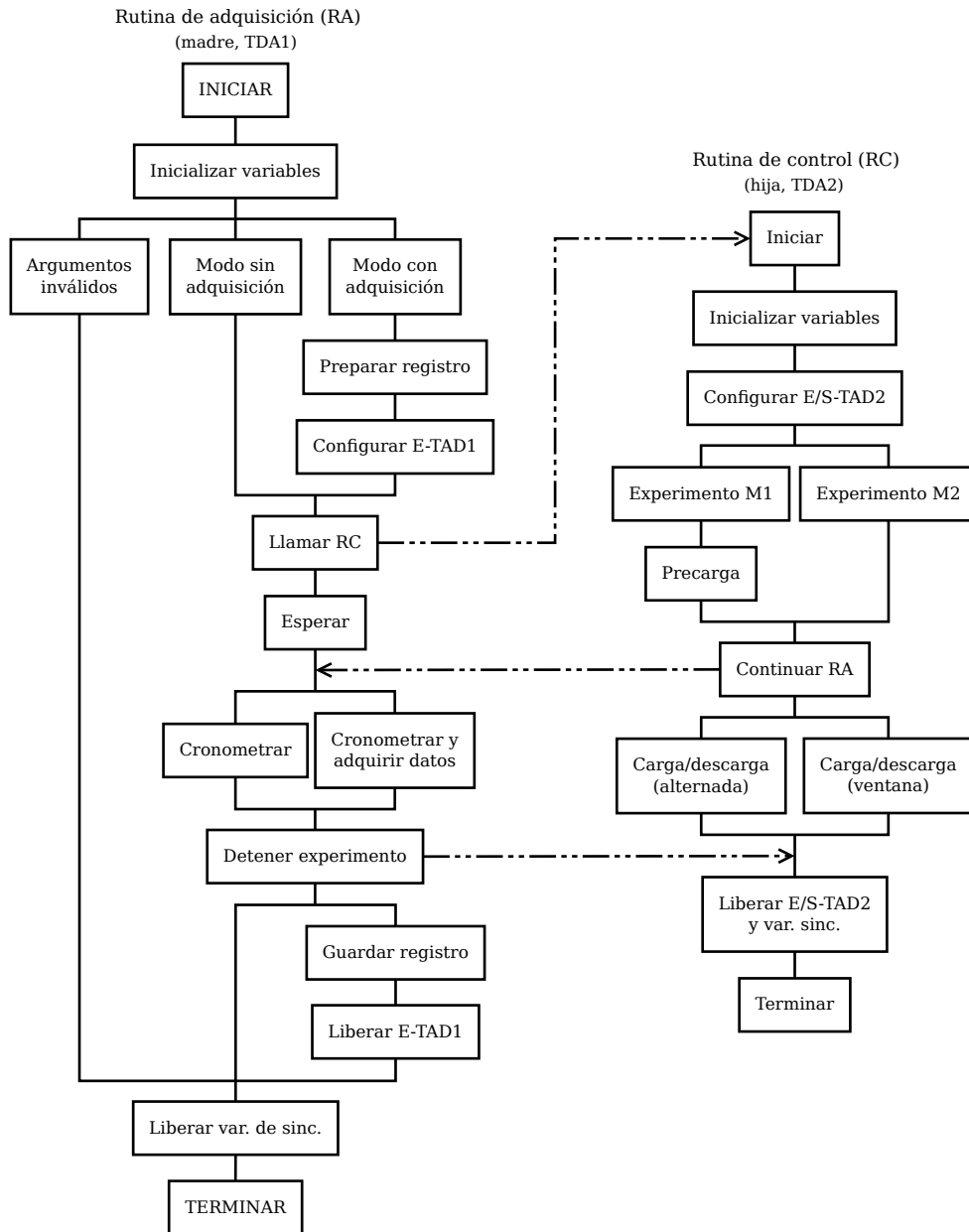


Figura F.3: Diagrama de flujo de las rutinas de adquisición de datos y de control

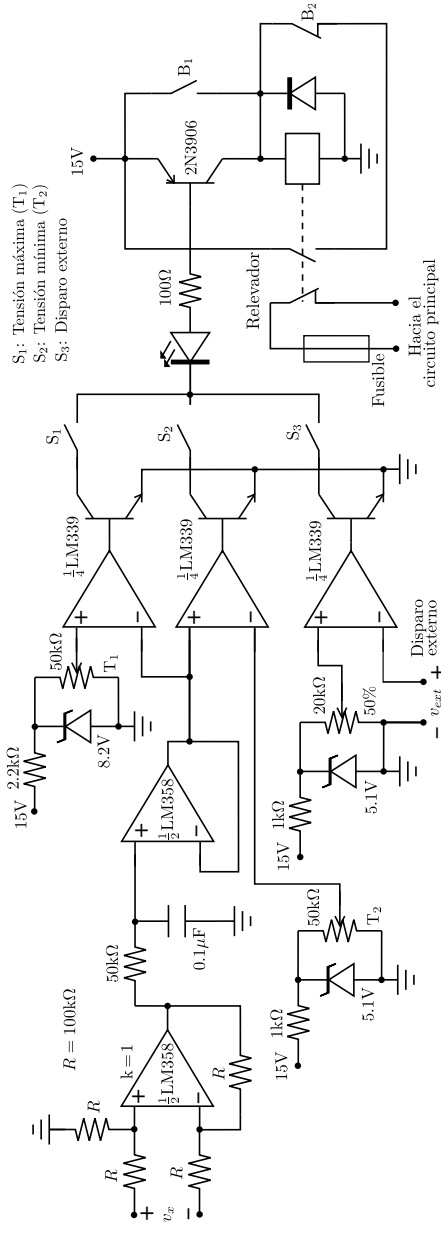


Figura F.4: Circuito de protección

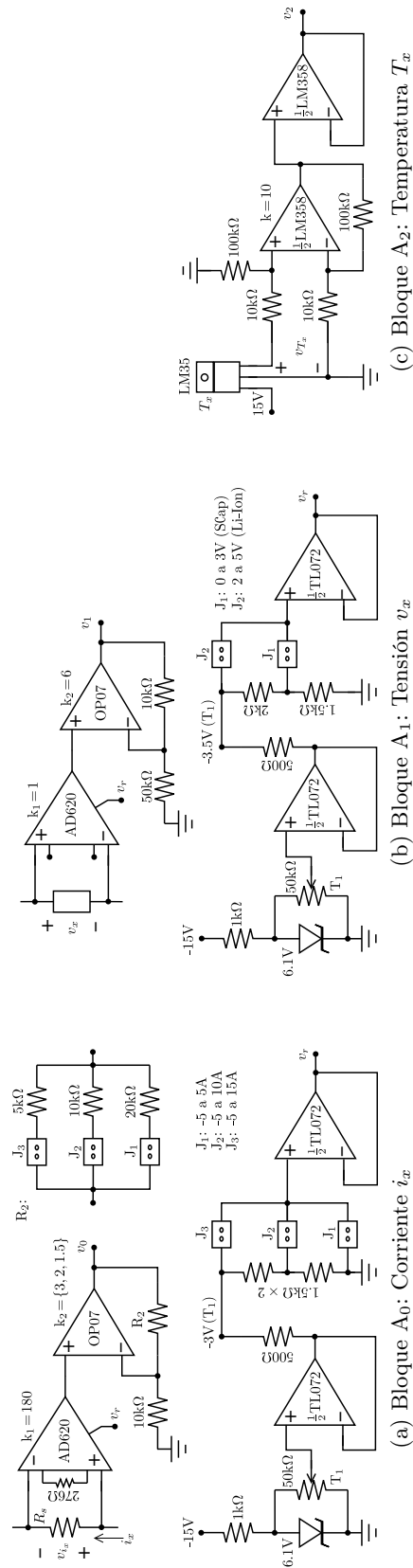


Figura F.5: Bloques de acondicionamiento de señales

Bibliografía

- Abramowitz, M. y Stegun, I.A. (Eds.) (1972). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce.
- Ali, S.A.H. (2005). Thermodynamic Analysis of Lithium Ion Cells. *Ionics*, **11**, pp. 410–413.
- Anderson, D.A.; Tannenhill, J.C. y Pletcher, R.H. (1984). *Computational fluid mechanics and heat transfer*. Series in Computational Methods in Mechanics and Thermal Sciences. McGraw-Hill.
- Arepalli, S.; Fireman, H.; Huffman, C.; Moloney, P.; Nikolaev, P.; Yowell, L.; Higgins, C.D.; Kim, K.; Kohl, P.A.; Turano, S.P. y Ready, W.J. (2005). Carbon-Nanotube-Based Electrochemical Double-Layer Capacitor Technologies for Spacecraft Applications. *JOM*, **12**, pp. 26–31.
- Armand, M. y Tarascon, J.-M. (2008). Building better batteries. *Nature*, **451**, pp. 652–657.
- Arora, P.; Doyle, M.; Gozdz, A.S.; White, R.E. y Newman, J. (2000). Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **88**, pp. 219–231.
- Bagotsky, V.S. (2006). *Fundamentals of electrochemistry*. John Wiley & sons, 2^a edición.
- Barnard, R.; Randell, C.F. y Tye, F.L. (1980a). Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. Part I. Measurement of reversible potentials. *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, pp. 109–125.
- Barnard, R.; Randell, C.F. y Tye, F.L. (1980b). Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. Part II. Thermodynamic considerations of the reversible potentials. *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, pp. 127–141.
- Baronti, F.; Zamboni, W.; Femia, N.; Rahimi-Eichi, H.; Roncella, R.; Rosi, S.; Saletti, R. y Chow, M.-Y. (2013). Parameter Identification of Li-Po Batteries in Electric Vehicles: A Comparative Study. En: *2013 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, Taipei, Taiwan.
- Bastin, G. y Gevers, M. (1988). Stable Adaptive Observers for Nonlinear Time-Varying Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **33**, pp. 650–658.
- Bellman, R.; Kashef, B.G. y Casti, J. (1972). Differential Quadrature: A Technique for the Rapid Solution of Nonlinear Partial Differential Equations. *Journal of Computational Physics*, **10**, pp. 40–52.
- Bertrand, N.; Sabatier, J.; Briant, O. y Vinasa, J.-M. (2010). Embedded Fractional Nonlinear Supercapacitor Model and Its Parametric Estimation Method. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **57**, pp. 3991–4000.
- Besaçon, G. (2000). Remarks on nonlinear adaptive observer design. *Systems & Control Letters*, **41**, pp. 271–280.
- Besaçon, G. (2007). An Overview on Observer Tools for Nonlinear Systems. En: G. Besaçon (Ed.), *Nonlinear Observers and Applications*, capítulo 1, pp. 1–33. Springer-Verlag.

- Besaçon, G.; De León-Morales, J. y Huerta-Guevara, O. (2006). On adaptive observers for state affine systems. *International Journal of Control*, **79**, pp. 581–591.
- Bhikkaji, B. y Söderström, T. (2001). Reduced order models for diffusion system using singular perturbations. *Energy and Buildings*, **33**, pp. 769–781.
- Birk, J. y Zeitz, M. (1988). Extended Luenberger observer for non-linear multivariable systems. *International Journal of Control*, **47**, pp. 1823–1836.
- B&K Precision Corp. (2007). Single output programmable DC power supply series—Instruction manual—Models 9120A, 9121A, 9122A, 9123A & 9124.
- B&K Precision Corp. (2009). 8500 series DC electronic loads—User manual—Models 8500, 8502, 8510, 8512, 8514, 8518, 8520, 8522, 8524 & 8526.
- Bortoff, S.A. y Spong, M.W. (1990). Parameter Identification for Nonlinear Systems. En: *Proceedings of the 29th IEEE Conference on Decision and Control*, Honolulu, Hawaii.
- Brodd, R.J.; Bullock, K.R.; Leising, R.A.; Middaugh, R.L.; Miller, J.R. y Takeuchi, E. (2004). Batteries, 1977 to 2002. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. K1–K11.
- Buller, S.; Karden, E.; Kok, D. y De Doncker, R. (2002). Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **38**, pp. 1622–1626.
- Buller, S.; Thele, M.; De Doncker, R.W.A.A. y Karden, E. (2005). Impedance-Based Simulation Models of Supercapacitors and Li-Ion Batteries for Power Electronic Applications. *IEEE Transactions on Industry Applications*, **41**, pp. 742–747.
- Burden, R. y Faires, D. (1997). *Numerical Analysis*. Brooks/Cole, 6^a edición.
- Burke, A.F. (2007). Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles. *Proceedings of the IEEE*, **95**, pp. 806–820.
- Cai, L. y White, R.E. (2009). Reduction of Model Order Based on Proper Orthogonal Decomposition for Lithium-Ion Battery Simulations. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**, pp. A154–A161.
- Cai, L. y White, R.E. (2012). Lithium ion cell modeling using orthogonal collocation of finite elements. *Journal of Power Sources*, **217**, pp. 248–255.
- Cantoni, A. y Butler, P. (1976). Eigenvalues and Eigenvectors of Symmetric Centrosymmetric Matrices. *Linear Algebra and Its Applications*, **13**, pp. 275–288.
- Canuto, C.; Hussaini, M.Y.; Quarteroni, A. y Zang, T.A. (2006). *Spectral Methods—Fundamentals in Single Domains*. Scientific Computation. Springer-Verlag.
- Cao, J. y Emadi, A. (2012). A New Battery/UltraCapacitor Hybrid Energy Storage System for Electric, Hybrid, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles. *IEEE Transac. on Power Electronics*, **27**, pp. 122–132.
- Carslaw, H.S. y Jaeger, J.C. (1959). *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press, 2^a edición.
- Chaturvedi, N.A.; Klein, R.; Christensen, J.; Ahmed, J. y Kojic, A. (2010). Algorithms for Advanced Battery Management Systems – Modeling, estimation, and control challenges for lithium-ion batteries. *IEEE Control Systems Magazine*, **30**, pp. 49–68.
- Chen, M. y Rincón-Mora, G.A. (2006). Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I-V Performance. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **21**, pp. 504–511.

- Chen, Z.; Fu, Y. y Mi, C.C. (2013). State of Charge Estimation of Lithium-Ion Batteries in Electric Drive Vehicles Using Extended Kalman Filtering. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, **62**, pp. 1020–1030.
- Cho, Y.M. y Rajamani, R. (1997). A Systematic Approach to Adaptive Observer Synthesis for Nonlinear Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **42**, pp. 534–537.
- Collar, A.R. (1962). On centrosymmetric and centroskew matrices. *The Quarterly Journal of Mechanics & Applied Mathematics*, **XV**, pp. 265–282.
- Cox, H. (1964). On the Estimation of State Variables and Parameters for Noisy Dynamic Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-9**, pp. 5–12.
- Dai, Y.; Cai, L. y R.E., White (2014). Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode. *Journal of Power Sources*, **247**, pp. 365–376.
- Dao, T.H.; Vysarayani, C.P. y McPhee, J. (2012). Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory. *Journal of Power Sources*, **198**, pp. 329–337.
- Datta, L. y Morgera, S.D. (1989). On the Reducibility of Centrosymmetric Matrices—Applications in Engineering Problems. *Circuits System Signal Process*, **8**, pp. 71–96.
- Dell, R.M. y Rand, D.A.J. (2001). *Understanding batteries*. The Royal Society of Chemistry.
- Demetriou, M.A. y Rosen, I.G. (2001). On-line robust parameter identification for parabolic systems. *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, **15**, pp. 615–631.
- Di Domenico, D.; Fiengo, G. y Stefanopoulou, A. (2008). Lithium-Ion battery State of Charge estimation with a Kalman Filter based on an electrochemical model. En: *Proceedings of the IEEE 17th International Conference on Control Applications*, pp. 702–707. San Antonio, Texas.
- Di Domenico, D. y Stefanopoulou, A. (2010). Lithium-Ion Battery State of Charge and Critical Surface Charge Estimation Using an Electrochemical Model-Based Extended Kalman Filter. *Journal of Dynamical Systems, Measurement, and Control*, **132**, pp. 061302–1–061302–11.
- Divya, K.C. y Østegaard, J. (2009). Battery energy storage technology for power systems—An overview. *Electric Power Systems Research*, **79**, pp. 511–520.
- Do, D.V.; Forgez, C.; Benkara, K. El K. y Friedrich, G. (2009). Impedance Observer for a Li-Ion Battery Using Kalman Filter. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, **58**, pp. 3930–3937.
- Dougal, R.A.; Gao, L. y Liu, S. (2004). Ultracapacitor model with automatic order selection and capacity scaling for dynamic system simulation. *Journal of Power Sources*, **126**, pp. 250–257.
- Doyle, M. y Fuentes, Y. (2003). Computer Simulations of a Lithium-Ion Polymer Battery and Implications for Higher Capacity Next-Generation Battery Designs. *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, pp. A706–A713.
- Doyle, M.; Fuller, T.F. y Newman, J. (1993). Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, pp. 1526–1533.
- Doyle, M.; Newman, J.; Gozdz, A.S.; Schmutz, C.N. y Tarascon, J.-M. (1996). Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data for Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, pp. 1890–1903.
- Ehsani, M.; Gao, Y. y Miller, J.M. (2007). Hybrid Electric Vehicles: Architecture and Motor Drivers. *Proceedings of the IEEE*, **95**, pp. 719–728.

- Fang, H.; Wang, Y.; Sahinoglu, Z.; Wada, T. y Hara, S. (2014). State of charge estimation for lithium-ion batteries: An adaptive approach. *Control Engineering Practice*, **25**, pp. 45–54.
- Faranda, R. (2010). A new parameters identification procedure for simplified double layer capacitor two-branch model. *Electric Power Systems Research*, **80**, pp. 363–371.
- Ferziger, J.H. y Perić, M. (2002). *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, 3^a edición.
- Forman, J.C.; Moura, S.J.; Stein, J.L. y Fathy, H.K. (2012). Genetic identification and fisher identifiability analysis of the Doyle-Fuller-Newman model for experimental cycling of a LiFePO₄ cell. *Journal of Power Sources*, **210**, pp. 263–275.
- Fuller, T.F.; Doyle, M. y Newman, J. (1994a). Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, pp. 1–10.
- Fuller, T.F.; Doyle, M. y Newman, J. (1994b). Relaxation Phenomena in Lithium-Ion-Insertion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **141**, pp. 982–990.
- Fung, T.C. (2002). Imposition of boundary conditions by modifying the weighting coefficient matrices in the differential quadrature method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **56**, pp. 405–432.
- Gao, L.; Dougal, R.A. y Liu, S. (2005). Power Enhancement of an Actively Controlled Battery/Ultracapacitor Hybrid. *IEEE Transactions on Power Electronics*, **20**, pp. A1682–A1693.
- Glover, K. y Willems, J.C. (1974). Parametrizations of Linear Dynamical Systems: Canonical Forms and Identifiability. *IEEE Transactions on Automatic control*, **AC-19**, pp. 640–646.
- Gu, W.B. y Wang, C.Y. (2000). Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, pp. 49–68.
- Guo, Q. y White, R.E. (2005). Cubic Spline Regression for the Open-Circuit Potential Curves of a Lithium-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, pp. A343–A350.
- Haberman, R. (2004). *Applied Partial Differential Equations: with Fourier Series and Boundary Value Problems*. Prentice-Hall, 4^a edición.
- Hadjispaschalis, I.; Poullikkas, A. y Efthimiou, V. (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renew. and Sust. Energy Reviews*, **13**, pp. 1513–1522.
- Hall, P.J. y Bain, E.J. (2008). Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*, **36**, pp. 4352–4355.
- Haran, B.S.; Popov, B.N. y White, R.E. (1998). Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, **75**, pp. 56–63.
- Hawkins, T.R.; Gausen, O.M. y Strøman, A.H. (2012). Environmental impacts of hybrid and electric vehicles—a review. *International Journal of Life Cycle Assess*, **17**, pp. 997–1014.
- Hermann, R. y Krener, A.J. (1977). Nonlinear Controllability and Observability. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-22**, pp. 728–740.
- Heywood, J.B. (2006). Fueling Our Transportation Future. *Scientific American*, **295**, pp. 60–63.
- Hodkinson, R. y Fenton, J. (2001). *Lightweight Electric/Hybrid Vehicle Design*. Butterworth-Heinemann.
- Hsu, H.P. (1970). *Fourier Analysis*. Simon & Schuster, Inc.

- Hu, X.; Stanton, S.; Cai, L. y White, R.E. (2012a). A linear time-invariant model for solid-phase diffusion in physics-based lithium ion cell models. *Journal of Power Sources*, **214**, pp. 40–50.
- Hu, X.; Stanton, S.; Cai, L. y White, R.E. (2012b). Model order reduction for solid-phase diffusion in physics-based lithium ion cell models. *Journal of Power Sources*, **218**, pp. 212–220.
- Hu, X.; Sun, F. y Zou, Y. (2010). Estimation of State of Charge of a Lithium-Ion Battery Pack for Electric Vehicles Using an Adaptive Luenberger Observer. *Energies*, **3**, pp. 1586–1603.
- Hu, Y. y Yurkovich, S (2012). Battery cell state-of-charge estimation using linear parameter varying system techniques. *Journal of Power Sources*, **198**, pp. 338–350.
- Illich, Ivan (1974). *Energía y equidad*. Barral Editores, S.A.
- Inagaki, M.; Konno, H. y Tanaike, O. (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, **195**, pp. 7880–7903.
- Ioannou, P.A. y Sun, J. (1995). *Robust Adaptive Control*. Prentice-Hall.
- Jacobsen, T. y West, K. (1995). Diffusion Impedance in Planar, Cylindrical and Spherical Geometry. *Electrochimica Acta*, **40**, pp. 255–262.
- Jain, M.; Elmore, A.L.; Mattews, M.A. y Weidner, J.W. (1998). Thermodynamic considerations of the reversible potential for the nickel electrode. *Electrochimica Acta*, **43**, pp. 2649–2660.
- Jazwinski, A.H. (1970). *Stochastic process and filtering theory*. Academic Press.
- Jeong, C.S.; Yaz, E.E.; Bahakeem, A. y Yaz, Y.I. (2006). Resilient Design of Observer with General Criteria Using LMIs. En: *Proceedings of the 2006 American Control Conference*, Minneapolis, Minnesota.
- Johnson, A.M. y Newman, J. (1971). Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **118**, pp. 510–517.
- Julier, S.J. y Uhlmann, J.K. (1997). A New Extension of the Kalman Filter to Nonlinear Systems. En: *Proceedings of AeroSense: The 11th International Symposium on Aerospace/Defense Sensing, Simulation and Controls*, Orlando, Florida.
- Jung, J.; Huh, K.; Fathy, H.K. y Stein, J.L. (2006). Optimal Robust Adaptive observer Design for a Class of Nonlinear Systems via an H-Infinity Approach. En: *Proceedings of the 2006 American Control Conference*, Minneapolis, Minnesota.
- Jung, J.; Hwang, J. y Huh, K. (2007). Optimal Proportional-Integral Adaptive Observer Design for a Class of Uncertain Nonlinear Systems. En: *Proceedings of the 2007 American Control Conference*, .
- Kanno, R.; Kawamoto, Y.; Takeda, Y.; Ohashi, S.; Imanishi, N. y Yamamoto, O. (1992). Carbon Fiber as a Negative Electrode in Lithium Secondary Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **139**, pp. 3397–3404.
- Karden, E.; Ploumen, S.; Fricke, B.; Miller, T. y Snyder, K. (2007). Energy storage devices for future hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **168**, pp. 2–11.
- Karthikeyan, D.K.; Sikha, G. y White, R.E. (2008). Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes. *Journal of Power Sources*, **185**, pp. 1398–1407.
- Kazaryan, S.A.; Razumov, S.N.; Litvinenko, S.V.; Kharisov, G.G. y Kogan, V.I. (2006). Mathematical Model of Heterogeneous Electrochemical Capacitors and Calculation of Their Parameters. *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, pp. A1655–A1671.

- Kim, H. y Popov, B.N. (2003). A Mathematical Model of Oxide/Carbon Composite Electrode for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, pp. D79–D87.
- Klein, R.; Chaturvedi, N.; Christensen, J.; Ahmed, J.; Findeisen, R. y Kojic, A. (2010). State estimation of a reduced electrochemical model of a lithium-ion battery. En: *American Control Conference*, pp. 6618–6623. IEEE, Baltimore, Maryland.
- Klein, R.; Chaturvedi, N.A.; Christensen, J.; Ahmed, J.; Findeisen, R. y Kojic, A. (2013). Electrochemical Model Based Observer Design for a Lithium-Ion Battery. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **21**, pp. 289–301.
- Krener, H. y Isidori, A. (1983). Linearization by output injection and nonlinear observers. *Systems & Control Letters*, **3**, pp. 47–53.
- Krstic, M. y Banaszuk, A. (2006). Multivariable adaptive control of instabilities arising in jet engines. *Control Engineering Practice*, **14**, pp. 833–842.
- Krstic, M. y Smyshlyaev, A. (2008). *Boundary Control of PDEs – A Course on Backstepping Designs*. Advances in Design and Control. SIAM.
- Lee, T.K. y Filipi, Z.S. (2011). Electrochemical Li-Ion battery modeling for control design with optimal uneven discretization. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Arlington, Virginia.
- Li, H.-X. y Qi, C. (2010). Modeling of distributed parameter systems for applications—A synthesized review from time-space separation. *Journal of Process Control*, **20**, pp. 891–901.
- Li, X.; Zhang, Q. y Su, H. (2011). An adaptive observer for joint estimation of states and parameters in both state and output equations. *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, **25**, pp. 831–842.
- Lin, C.; Ritter, J.A.; Popov, B.N. y White, R.E. (1999). A Mathematical Model of an Electrochemical Capacitor with Double-Layer and Faradic Processes. *Journal of The Electrochemical Society*, **146**, pp. 3169–3175.
- Lin, X.; Stefanopoulou, A.; Laskowsky, P.; Freudenberg, J.; Li, Y. y Anderson, R.D. (2011). State of charge estimation error due to parameter mismatch in a generalized explicit lithium ion battery model. En: *ASME Dynamical Systems and Control Conference*, Arlington, Virginia.
- Lin, X.; Stefanopoulou, A.G.; Perez, H.E.; Siegel, J.B.; Li, Y. y Anderson, R.D. (2012). Quadruple Adaptive Observer of the Core Temperature in Cylindrical Li-ion Batteries and their Health Monitoring. En: *America Control Conference*, Montreal, Canadá.
- Ljung, L. (1979). Asymptotic Behavior of the Extended Kalman Filter as a Parameter Estimator for Linear Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-24**, pp. 36–50.
- Lomax, H.; Pulliam, T.H. y Zingg, D.W. (2001). *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*. Springer-Verlag.
- Marcicki, J.; Canova, M.; Conlisk, A.T. y Rizzoni, G. (2013). Desing and parameterization analysis of a reduced-order electrochemical model of graphite/LiFePO₄ cells for SOC/SOH estimation. *Journal of Power Sources*, **237**, pp. 310–324.
- Marie-Francoise, J.-N.; Gualous, H. y Berthon, A (2006). Supercapacitor thermal- and electric-behaviour modeling using ANN. *IEE Proceedings Electric Power Applications*, **153**, pp. 255–262.
- Marino, R. (1990). Adaptive Observers for Single Output Nonlinear Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **35**, pp. 1054–1058.

- Marino, R.; Santosuosso, G.L. y Tomei, P. (2001). Robust Adaptive Observers for Nonlinear Systems with Bounded Disturbances. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **46**, pp. 967–972.
- Marino, R. y Tomei, P. (1992). Global Adaptive Observers for Nonlinear Systems via Filtered Transformations. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **37**, pp. 1239–1245.
- Marino, R. y Tomei, P. (1995). *Nonlinear Control Design; Geometric, Adaptive and Robust*. Prentice-Hall.
- Maxwell Technologies (2009). Application note: Maxwell Technologies' Test Procedures for Capacitance, ESR, Leakage Current and Self-Discharge Characterizations of Ultracapacitors.
<http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/docs/>
- Maxwell Technologies (2013). Datasheet – PC Series Ultracapacitors. Document number: 1003996.14.
- Mi, C.; Masrur, M.A. y Gao, D.W. (2011). *Hybrid Electric Vehicles*. John Wiley & sons.
- Miller, J.M. (2006). Hybrid Electric Vehicle Propulsion System Architectures of the e-CVT Type. *IEEE Transactions on Power Electronics*, **21**, pp. 756–767.
- Miller, J.M. (2010). *Propulsion Systems for Hybrid Vehicles*. The Institution of Engineering and Technology, 2^a edición.
- Moreno, J. (2008). Proportional-Integral Observer Design for Nonlinear Systems. En: *Proceedings of the 47th IEEE Conference on Decision and Control*, .
- Moss, P.L.; Au, G.; Plichta, E.J. y Zheng, J.P. (2008). An Electrical Circuit for Modeling the Dynamic Response of Li-Ion Polymer Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, pp. A986–A994.
- Moura, S.J.; Chaturvedi, N.A. y Krstić, M. (2012a). PDE Estimation Techniques for Advanced Battery Management Systems – Part I: SOC Estimation. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Moura, S.J.; Chaturvedi, N.A. y Krstić, M. (2012b). PDE Estimation Techniques for Advanced Battery Management Systems – Part II: SOH Identification. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Moura, S.J.; Krstić, M. y Chaturvedi, N. (2012c). Adaptive PDE observer for battery SOC/SOH estimation. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Musolino, V.; Piegari, L. y Tironi, E. (2013). New Full-Frequency-Range Supercapacitor Model With Easy Identification Procedure. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, **60**, pp. 112–120.
- Narendra, K.S. y Annaswamy, A.M. (1989). *Stable Adaptive Systems*. Prentice-Hall.
- National Instruments (2008). User guide and specifications NI USB-6008/6009.
- Newman, J. y Tiedeman, W. (1975). Porous-Electrode Theory with Battery Applications. *AIChE Journal*, **21**, pp. 25–41.
- Newman, J.S. (1991). *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, 2^a edición.
- Newman, J.S. y Tobias, C.W. (1962). Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **109**, pp. 1183–1191.
- Ning, G. y Popov, B.N. (2004). Cycle Life Modeling of Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A1584–A1591.
- Ogata, K. (1997). *Modern Control Engineering*. Prentice-Hall, 3^a edición.

- Ohzuku, T. y Ueda, A. (1997). Phenomenological Expressions of Solid-State Redox Potentials of LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, and LiNiO_2 Insertion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **144**, pp. 2780–2785.
- Ong, I.J. y Newman, J. (1999). Double-Layer Capacitance in a Dual Lithium Ion Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **146**, pp. 4360–4365.
- Pals, C.R. y Newman, J. (1995a). Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery – Part I. Discharge Behavior of a Single Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **142**, pp. 3274–3281.
- Pals, C.R. y Newman, J. (1995b). Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery – Part II. Temperature Profiles in a Cell Stack. *Journal of The Electrochemical Society*, **142**, pp. 3282–3288.
- Patankar, S.V. (1980). *Numerical heat transfer and fluid flow*. Series in Computational and Physical Process in Mechanics and Thermal Sciences. Taylor & Francis.
- Petzl, M. y Danzer, M.A. (2013). Advancements in OCV Measurements and Analysis for Lithium-Ion Batteries. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **28**, pp. 675–681.
- Pillay, B. y Newman, J. (1996). The influence of Side Reactions on the Performance of Electrochemical Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, pp. 1806–1814.
- Posey, F.A. y Morozumi, T. (1966). Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **113**, pp. 176–184.
- Pourgholi, M. y Majd, V.J. (2011a). A Nonlinear Adaptive Resilient Observer Design for a Class of Lipschitz Systems Using LMI. *Circuits, Systems, and Signal Processing*, **30**, pp. 1401–1415.
- Pourgholi, M. y Majd, V.J. (2011b). A novel robust proportional-integral (PI) adaptive observer design for chaos synchronization. *Chinese Physics B*, **20**, pp. 120503–1–120503–7.
- Prasad, G.K. y Rahn, C.D. (2012). Development of a first principles equivalent circuit model for a lithium ion battery. En: *ASME Dynamic Systems and Control Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N. y Gomes de Azevedo, E. (1986). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall, 2^a edición.
- Rahimian, S.K.; Rayman, S. y White, R.E. (2011). Comparison of single particle and equivalent circuit analog models for a lithium-ion cell. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 8450–8462.
- Rahimian, S.K.; Rayman, S. y White, R.E.. (2013). Extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates. *Journal of Power Sources*, **224**, pp. 180–194.
- Rajamani, R. y Hedrick, J.K. (1995). Adaptive Observers for Active Automotive Suspensions: Theory and Experiment. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **3**, pp. 86–93.
- Ramadass, P.; Haran, B.; Gomadam, P.; White, R. y Popov, B.N. (2004). Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A196–A203.
- Ramadass, P.; Haran, B.; White, R.E. y Popov, B.N. (2003). Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, **123**, pp. 230–240.
- Rao, S.S. (2004). *The Finite Element Method in Engineering*. Elsevier, 4^a edición.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2010a). Modelo dinámico orientado a control de un supercapacitor. En: *Memorias del Congreso Nacional de la Asociación de México de Control Automático*, Puerto Vallarta, México.

- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2010b). Reduced order dynamical model for supercapacitors. En: *Proceedings of the 7th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control*, Tuxtla Gutiérrez, México.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2011a). Comparison of discretization methods applied to the single-particle model of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 10267–10279.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2011b). Reducción de orden por discretización de un modelo electroquímico para un supercapacitor. En: *Memorias del Congreso Nacional de la Asociación de México de Control Automático*, Saltillo, México.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (2012). Order reduction and analysis of a simplified electrochemical model for electric double-layer capacitors. En: *Proceedings of the ASME 5th Dynamic Systems and Control Conference and 11th Motion and Vibration Conference*, Ft. Lauderdale, Florida.
- Romero-Becerril, A. y Alvarez-Icaza, L. (En revisión). Order reduction and analysis of a simplified electrochemical model for electric double-layer capacitors. *Journal of Dynamical Systems, Measurement, and Control*.
- Romero Becerril, A.C. (2009). *Sistema híbrido de almacenamiento de energía eléctrica*. Tesis de maestría, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Safari, M. y Delacourt, C. (2011a). Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**, pp. A63–A73.
- Safari, M. y Delacourt, C. (2011b). Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **158**, pp. A562–A571.
- Santhanagopalan, S.; Guo, Q.; Ramadass, P. y White, R.E. (2006). Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **156**, pp. 620–628.
- Santhanagopalan, S.; Guo, Q. y White, R.E. (2007). Parameter Estimation and Model Discrimination for a Lithium-Ion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, pp. A198–A2006.
- Santhanagopalan, S. y White, R.E. (2006). Online estimation of the state of charge of lithium ion cell. *Journal of Power Sources*, **161**, pp. 1346–1355.
- Santhanagopalan, S. y White, R.E. (2010). State of charge estimation using an unscented filter for high power lithium ion cells. *International Journal of Energy Research*, **34**, pp. 152–163.
- Santhanagopalan, S.; Zhang, Q.; Kumaresan, K. y White, R.E. (2008). Parameter Estimation and Life Modeling of Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **155**, pp. A345–A353.
- Schwunk, S.; Straub, S. y Jung, M. (2013). Online Parameterization of a Function Describing the Open-Circuit Voltage by a Least Square Method with Adaptive Forgetting Factor. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, pp. A2155–A2159.
- Sciarretta, A. y Guzzella, L. (2007). Control of Hybrid Electric Vehicles. *IEEE Control Systems Magazine*, **27**, pp. 60–70.
- Scrosati, B. y Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, **195**, pp. 2419–2430.
- Segerlind, L.J. (1984). *Applied finite element analysis*. John Wiley and sons.
- Sequeira, C.A.C. y Hooper, A. (1983). The study of lithium electrode reversibility against (PEO)_xLiF₃CSO₃ polymeric electrolytes. *Solid State Ionics*, **9-10**, pp. 1131–1138.

- Shampine, L. y Reichelt, M. (1997). The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal on Scientific Computing*, **18**, pp. 1–22.
- Shu, C. (2000). *Differential Quadrature and Its Application in Engineering*. Springer-Verlag.
- Sikha, G.; Popov, B.N. y White, R.E. (2004). Effect of Porosity on the Capacity Fade of a Lithium-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A1104–A1114.
- Sikha, G.; White, R.E. y Popov, B.N. (2005). A Mathematical Model for a Lithium-Ion Battery/Electrochemical Capacitor Hybrid System. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, pp. A1682–A1693.
- Simon, P. y Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, **7**, pp. 845–854.
- Skeel, R. y Berzins, M. (1990). A method for the spatial discretization of parabolic equations in one space variable. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, **11**, pp. 1–32.
- Smith, K. y Wang, C.Y. (2006a). Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **160**, pp. 662–673.
- Smith, K. y Wang, C.Y. (2006b). Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, **161**, pp. 628–639.
- Smith, K.A.; Rahn, C.D. y Wang, C.Y. (2007). Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery. *Energy Conversion and Management*, **48**, pp. 2565–2578.
- Smith, K.A.; Rahn, C.D. y Wang, C.Y. (2008). Model Order Reduction of 1D Diffusion System Via Residue Grouping. *Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control*, **130**, pp. 011012–1–011012–8.
- Smith, K.A.; Rahn, C.D. y Wang, C.Y. (2010). Model-Based Electrochemical Estimation and Constraint Management for Pulse Operation of Lithium Ion Batteries. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, **18**, pp. 654–663.
- Snook, G.A.; Kao, P. y Best, A.S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 1–12.
- Söffker, D.; Yu, T.-J. y Müller, P.C. (1995). State estimation of dynamical systems with nonlinearities by using proportional-integral observer. *International Journal of Systems Science*, **26**, pp. 1571–1582.
- Speltino, C.; Di Domenico, D.; Fiengo, G. y Stefanopoulou, A. (2009a). Experimental Validation of a Lithium-Ion Battery State of Charge Estimation with an Extended Kalman Filter. En: *Proceedings of the European Control Conference*, Budapest, Hungría.
- Speltino, C.; Di Domenico, D.; Fiengo, G. y Stefanopoulou, A. (2009b). Experimental identification and validation of an electrochemical model of a Lithium-Ion Battery. En: *Proceedings of the European Control Conference*, Budapest, Hungría.
- Srinivasan, V. y Newman, J. (2004). Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, pp. A1517–A1529.
- Srinivasan, V. y Newman, J. (2006). Existence of Path-Dependence in the LiFePO₄ Electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, pp. A110–A114.
- Srinivasan, V. y Weidner, J.W. (1999). Mathematical Modeling of Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **146**, pp. 1650–1658.
- Stamnes, Ø.N.; Aamo, O.M. y Kaasa, G.-O. (2011). Adaptive Redesign of Nonlinear Observers. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **56**, pp. 1152–1157.

- Subramanian, V.R.; Boovaragavan, V.; Ramadesigan, V. y Arabadi, M. (2009). Mathematical Model Reformulation for Lithium-Ion Battery Simulations: Galvanostatic Boundary Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**, pp. A260–A271.
- Subramanian, V.R.; Diwakar, V.D. y Tapriyal, D. (2005). Efficient Macro-Micro Scale Coupled Modeling of Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, pp. A2002–A2008.
- Tarascon, J.-M. y Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **414**, pp. 359–367.
- Tillement, O. y Quarton, M. (1993). Theoretical Study of Ordering Effects During Electrochemical Insertion. *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, pp. 1870–1876.
- Tunali, E.T. y Tarn, T.-J. (1987). New Results for Identifiability of Nonlinear Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **AC-32**, pp. 146–154.
- U.S. DOE (2003). *FreedomCAR Battery Test Manual For Power-Assist Hybrid Electric Vehicles*. U.S. Department Of Energy ID-11069.
- U.S. DOE (2004). *FreedomCAR Ultracapacitor Test Manual*. U.S. Department Of Energy ID-11173.
- Vargas, A.; Moreno, J. y Zeitz, M. (2002). Order extension of nonlinear systems for observer design under reduced observability. En: *Transactions of the 15th IFAC Triennial World Congress*, Barcelona, España.
- Vargas Casillas, A. (2002). *Diseño de observadores para sistemas no lineales con propiedades reducidas de observabilidad*. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Verbrugge, M.W. y Koch, B.J. (1996). Modeling Lithium Intercalation of Single-Fiber Carbon Microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, pp. 600–607.
- Verbrugge, M.W. y Liu, P. (2005a). Microstructural Analysis and Mathematical Modeling of Electric Double-Layer Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, pp. A1153–A1160.
- Verbrugge, M.W.; Liu, P. y Soukiazian, S. (2005b). Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation. *Journal of Power Sources*, **141**, pp. 369–385.
- Vu, A.; Qian, Y. y Stein, A. (2012). Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries – How to Prepare Them and What Makes Them Special. *Advanced Energy Materials*, **2**, pp. 1056–1085.
- Walas, S.M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butterworth-Heinemann.
- Wan, E.A y van der Merwe, R. (2000). The Unscented Kalman Filter for Nonlinear Estimation. En: *Proceedings of the IEEE Adaptive Systems for Signal Processing, Communications, and Control Symposium*, Lake Louise, Alberta.
- Wang, C.Y.; Gu, W.B. y Liaw, B.Y. (1998). Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells, I. Model Development. *Journal of The Electrochemical Society*, **145**, pp. 1890–1903.
- Wang, C.Y. y Srinivasan, V. (2002). Computational battery dynamics (CBD) – electrochemical/thermal coupled modeling and multi-scale modeling. *Journal of Power Sources*, **110**, pp. 364–376.
- Wang, S.; Verbrugge, M.; Vu, L.; Baker, D. y Wang, J.S. (2013). Battery State Estimator Based on Finite Impulse Response Filter. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, pp. A1962–A1970.
- Winter, M.; Besenhard, J.O.; Spahr, M.E. y Novák, P. (1998). Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, **10**, pp. 725–763.

- Wu, C.H.; Hung, Y.H. y Hong, C.W. (2012). On-line supercapacitor dynamic models for energy conversion and management. *Energy Conversion and Management*, **53**, pp. 337–345.
- Xiong, R.; Gong, X.; Mi, C.C. y Sung, F. (2013). A robust state-of-charge estimator for multiple types of lithium-ion batteries using adaptive extended Kalman filter. *Journal of Power Sources*, **243**, pp. 805–816.
- Zeitz, M. (1987). The extended Luenberger observer for nonlinear systems. *Systems & Control Letters*, **9**, pp. 149–156.
- Zeng, Y.; Albertus, P.; Klein, R.; Chaturvedi, N.; Kojic, A.; Bazant, M.Z. y Christensen, J. (2013). Efficient Conservative Numerical Schemes for 1D Nonlinear Spherical Diffusion Equations with Applications in Battery Modeling. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**, pp. A1565–A1571.
- Zhang, Q. (2002). Adaptive Observer for Multiple-Input–Multiple-Output (MIMO) Linear Time-Varying Systems. *IEEE Transactions on Automatic Control*, **47**, pp. 525–529.
- Zhang, Q. (2005). Revisiting different adaptive observers through a unified formulation. En: *Proceedings of the 44th IEEE Conference on Decision and Control, and European Control Conference*, Sevilla, España.
- Zhang, W.-J. (2011a). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 13–24.
- Zhang, W.-J. (2011b). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 2962–2970.