

# Modelado de parámetros y cinéticas de carga-descarga en celdas de ión-Litio.

## Modeling of parameters and charge-discharge kinetics in Lithium-ion cells.

Presentación: 00/00/2023

### **M. Sol Bortulé**

Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), 1650, San Martín, Argentina.  
sbortule@gmail.com

### **S. Gómez**

YPF Tecnología S. A., Av. del Petróleo Argentino s/n e/ 129 y 143, Berisso, B 1923, Buenos Aires, Argentina.  
sofia.gomez@ypftecnologia.com

### **J.J. Acosta**

YPF Tecnología S. A., Av. del Petróleo Argentino s/n e/ 129 y 143, Berisso, B 1923, Buenos Aires, Argentina.  
jorge.j.acosta@ypftecnologia.com

### **Ruben Weht**

Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), 1650, San Martín, Argentina.  
weht@tandar.cnea.gov.ar

### **F. D. Saccone**

YPF Tecnología S. A., Av. del Petróleo Argentino s/n e/ 129 y 143, Berisso, B 1923, Buenos Aires, Argentina.  
fabio.d.saccone@ypftecnologia.com

## **Resumen**

En el presente trabajo se realizó el modelado electroquímico de celdas de ion-Litio con electrodos de LiFePO<sub>4</sub> (LFP) como material catódico, MesoCarbon MicroBeads (MCMB) como material anódico, una solución 1M de LiPF<sub>6</sub> en disolventes orgánicos como electrolito y empleando un separador de fibra de vidrio. Una vez confeccionado el modelo, se simuló diversas curvas de descarga para una celda tipo Swagelok que se contrastaron con curvas de bibliografía para su validación.

El modelo empleado es el formulado por Doyle-Fuller-Newman, conocido como DFN. Este modelo implementa un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas de conservación de masa y carga, transporte iónico en electrolito y difusión de Li en los materiales activos y lo hace sobre un electrodo poroso, modelado como una serie de partículas esféricas.

La herramienta empleada para implementar el modelo es el código PyBaMM: Python Battery Mathematical Modeling una librería de Python open-source que incluye diversos módulos con las ecuaciones a resolver y protocolos para discretizar y resolver la modelización.

Para confeccionar el modelo, se lo debe alimentar con diversos parámetros obtenidos de la caracterización de celdas reales. En este trabajo, se realiza la caracterización física de los electrodos mediante calibre y micrómetro, la electroquímica mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y finalmente una caracterización por imágenes superficial mediante SEM y volumétrica mediante SEM-FIB.



Se obtuvieron valores experimentales de los coeficientes de difusión de Li en ambos materiales activos, parámetros dimensionales y distribuciones de tamaños de partículas que fueron implementados en el modelo.

Finalmente se lograron validar las hipótesis del modelo, y simular las curvas de descarga mencionadas obteniéndose resultados que aproximan con buen acuerdo a las curvas reportadas en bibliografía.

**Palabras clave:** Celdas ion-Litio – LiFePO<sub>4</sub> - MesoCarbon MicroBeads – LiPF<sub>6</sub> – Modelo Doyle-Fuller-Newman (DFN) - PyBaMM – SEM – SEM-FIB – Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) – Curvas de descarga.

## Abstract

In the present work, the electrochemical modeling of lithium ion cells was carried out with LiFePO<sub>4</sub> (LFP) electrodes as cathode material, MesoCARbon MicroBeads (MCMB) as anode material, a 1M LiPF<sub>6</sub> solution in organic solvents and using a glass fiber separator. Once the model was made, various discharge curves for a Swagelok-type cell were simulated, which were contrasted with bibliographic curves for validation.

The model used is the one formulated by Doyle-Fuller-Newman, known as DFN. This model implements equations of conservation of mass and charge, ionic transport in electrolyte, and diffusion of Li in active materials, and it does so on a porous electrode, modeled as a series of spherical particles.

The tool used to implement the model is PyBaMM: Python Battery Mathematical Modeling, an open-source Python library that includes various modules with the equations to be solved and protocols to discretize and solve the modeling. To make the model, it must be fed with various parameters obtained from the characterization of real cells. In this work, the physical characterization of the electrodes is carried out by means of caliper and micrometer, electrochemical by means of the electrochemical impedance spectroscopy technique and finally a characterization obtaining superficial images by means of SEM and volumetric by means of SEM-FIB. Experimental values of the diffusion coefficients of Li in both active materials, dimensional parameters and particle size distributions that were implemented in the model were obtained.

Finally, it was possible to validate the hypotheses of the model, and simulate the aforementioned discharge curves, obtaining results that approximate the curves reported in the bibliography with good agreement.

**Keywords:** Lithium-ion cells – LiFePO<sub>4</sub> - MesoCarbon MicroBeads – LiPF<sub>6</sub> - Doyle-Fuller-Newman (DFN) Model - PyBaMM – SEM – SEM-FIB – Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) – Discharge curves.

## Introducción

Las baterías se han convertido en uno de los principales sistemas de almacenamiento de energía y alimentación de muchas de las tecnologías de uso cotidiano, permitiendo la portabilidad de dispositivos tecnológicos como las computadoras portátiles y los teléfonos celulares. En los últimos años se ha sumado una aplicación de altos requerimientos para las baterías: La electromovilidad, que juega un rol crucial en la descarbonización del planeta. En el marco de la transición energética, que tiene como principal objetivo la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, se pone especial foco en la investigación y desarrollo de baterías con dos objetivos principales: El primero es, como se mencionó anteriormente, su aplicación como sistema de almacenamiento de energía para vehículos eléctricos, que reemplacen paulatinamente los vehículos a combustión. En segundo lugar, para almacenamiento estacionario de energía proveniente de fuentes renovables como la eólica y la solar, que por su natural intermitencia requieren de sistemas de almacenamiento para optimizar su uso. Solo la simultaneidad de estas dos aplicaciones contribuye efectivamente a la reducción de emisiones de carbono y sus efectos negativos, ya que el uso de vehículos eléctricos es tan amigable con el medioambiente como lo sea la fuente de energía que los alimenta.

Es en este contexto en el que se investiga el uso de nuevos materiales, la optimización de los procesos de fabricación y su implementación en baterías para suplir la creciente demanda cumpliendo los requisitos de seguridad y requerimientos en servicio de los dispositivos. Uno de los caminos para el desarrollo de las baterías es a través de modelos computacionales que reproduzcan y predigan el comportamiento de baterías reales, agilizando el proceso de desarrollo y optimización tan vertiginoso que se requiere.

### Funcionamiento celdas Ion-Litio

El funcionamiento de estos dispositivos se basa en la capacidad de los materiales anódico y catódico de intercalar Li en su estructura cristalina. Estos materiales presentan una estructura que facilita los procesos de intercalación y difusión permitiendo almacenar energía química (Acosta, 2009).

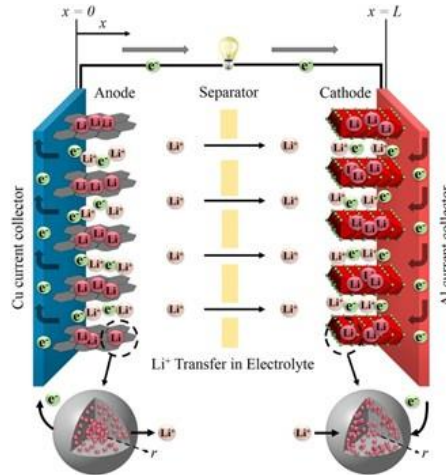


Fig. 1: Esquema del funcionamiento de una celda de ion-Litio (Jiang, 2016).

Considerando una celda cargada, los iones de Li se encuentran intercalados en la estructura del material anódico, en este caso MCMB que es un grafito artificial obtenido de la grafitización de subproductos del petróleo. Durante la descarga, al conectar la celda a un circuito externo, los iones  $\text{Li}^+$  son extraídos del ánodo y circulan a través del electrolito hacia el cátodo, entregando electrones que fluirán a través del circuito externo hacia el electrodo positivo, en este trabajo  $\text{LiFePO}_4$ , donde este material se reducirá aceptando estos electrones (Fig. 1).

En el proceso de carga, el flujo de corriente se invierte: La oxidación tiene lugar en el electrodo positivo y los iones  $\text{Li}^+$  se intercalan en el grafito (electrodo negativo). Al mismo tiempo, los electrones pasan por el circuito externo hacia el ánodo para mantener la neutralidad.

### Modelo DFN

El modelo DFN considera un modelo pseudo bidimensional (P2D) donde los electrodos son porosos y están conformados por partículas esféricas ( $\circ$ ). Además de considerar la coordenada radial para cada partícula, suma la coordenada cartesiana  $x$  empleada para describir la celda en el sentido del espesor. Este modelo describe los fenómenos de intercalación y desintercalación de Li, difusión en estado sólido y transferencia de carga sobre las partículas y los fenómenos de migración en electrolito.

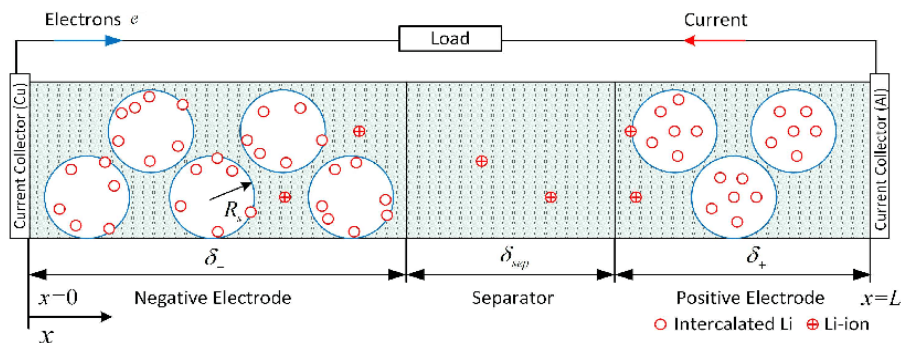


Fig. 2: Esquema del modelo DFN. (Xia, 2017)

Este modelo se alimenta de diversos parámetros físicos, químicos y electroquímicos tanto de los materiales de electrodo como del separador y el electrolito (Chen et al, 2020), de los cuales se caracterizaron los tamaños de partícula a

partir de imágenes SEM, coeficientes de difusión de Li en ambos materiales activos mediante mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), dimensiones físicas de electrodos y separador con calibre y micrómetro. En este trabajo, se optó por resolver el modelo implementando distribuciones de tamaño de partícula para ambos materiales activos, debido a que comprobamos una alta sensibilidad del modelo a estos parámetros.

#### Desarrollo

Con el fin de realizar la caracterización de las celdas para la obtención de algunos de los parámetros input al modelo computacional, se realizaron diversas tareas experimentales que incluyen la preparación de pinturas anódicas y catódicas, prensado y troquelado de electrodos, medición de la masa y espesor de los mismos, confección de celdas y hemiceldas en atmósfera inerte y finalmente ensayos electroquímicos y de caracterización por imágenes.

#### Preparación de pinturas de materiales activos

El procedimiento para la producción de pinturas tanto anódicas como catódicas es análogo. Se pesa el material activo en forma de polvo ( $\approx 80\%$  en masa) junto con carbono SuperP ( $\approx 10\%$  en masa) que es un aditivo conductor, fluoruro de polivinilideno (PVDF,  $\approx 10\%$  masa) un plastificante que permite la adhesión de las partículas al colector metálico y finalmente se agrega 1 ml de N-metil 2-pirrolidona (NMP) que es el solvente que permite formar una suspensión uniforme (Fig. 3-1). Se homogeneiza el sistema por mezclado mecánico realizado en un molino mezclador (Fig. 3-2) y se vierte (Fig. 3-4) y extiende (Fig. 3-5) la misma sobre el colector dispuesto en un Dr.Blade (Fig. 3-3) que permite formar una película de entre 30 y 70  $\mu\text{m}$  de espesor. Se evapora el solvente a  $80^\circ\text{C}$  y se finaliza el secado en estufa de vacío. Por último se prensa la pintura y se troquelan electrodos de 12 mm diámetro con un sacabocados (Fig. 3-6).



Fig. 3: Proceso de elaboración de pinturas anódicas y catódicas.

#### Conformado de hemiceldas Swagelok “T”

Las hemiceldas Swagelok “T” (Fig. 4) se emplean para realizar mediciones de impedancia sobre cada material activo de forma independiente, estas se emplean para el estudio de las hemirreacciones por separado mediante la técnica de EIS donde el electrodo de trabajo es el material activo a ensayar (LFP o MCMB-grafito) y tanto el contraelectrodo como el electrodo de referencia son discos de Li metálico. Debido a la alta reactividad del Li metálico y del electrolito  $\text{LiPF}_6$ , estas hemiceldas se ensamblaron en caja de guantes.

Una vez ingresados todos los materiales dentro de la caja de guantes, se apilan el electrodo de trabajo, el separador de fibra de vidrio y el contraelectrodo de Li metálico, dentro de la celda Swagelok. Luego, en sentido perpendicular al conjunto anterior se agrega otro separador y el electrodo de referencia de Li metálico. Se adicionan cargas de 100  $\mu\text{L}$  de electrolito con micropipeta a medida que se colocan los componentes de la hemicelda, garantizando el correcto mojado del conjunto. Finalmente, se cierra herméticamente la celda Swagelok y se puede extraer de la caja de guantes.



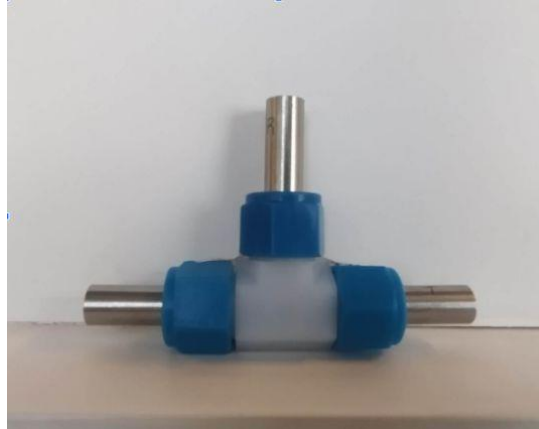


Fig. 4: Celda Swagelok "T" empleada para mediciones de EIS.

#### Ciclados de estabilización y formación del SEI

El SEI o Solid Electrolyte Interphase es un recubrimiento que se forma sobre el material anódico, producto de reacciones irreversibles que ocurren entre el grafito artificial (MCMB) y el electrolito empleado (An et al, 2016). Este recubrimiento es pasivante, evitando la constante degradación del electrodo y permitiendo la migración de iones a través de él y, por lo tanto, el funcionamiento de la celda. Una vez ensamblada una celda o hemicelda estas se someten a 10 ciclos de carga y descarga a baja corriente (Fig. 5) con el fin de permitir la formación de un recubrimiento estable y adherente. Este recubrimiento no se forma sobre el LFP en presencia del LiPF<sub>6</sub>. Sin embargo, estos ciclados se realizan sobre ambas hemiceldas ya que además permiten que el sistema entre en régimen y se estabilice, previo a su estudio mediante EIS. Estas mediciones se realizan a distintos C-Rates, que es una medida de la velocidad a la que se carga o descarga una batería en relación con su capacidad. Es la corriente de carga o en este caso de descarga en Amperios dividida por la capacidad de la celda en Amperios-hora. Así, una tasa de 1C implica que la corriente de descarga corresponderá a que descargue toda la batería en 1 hora.

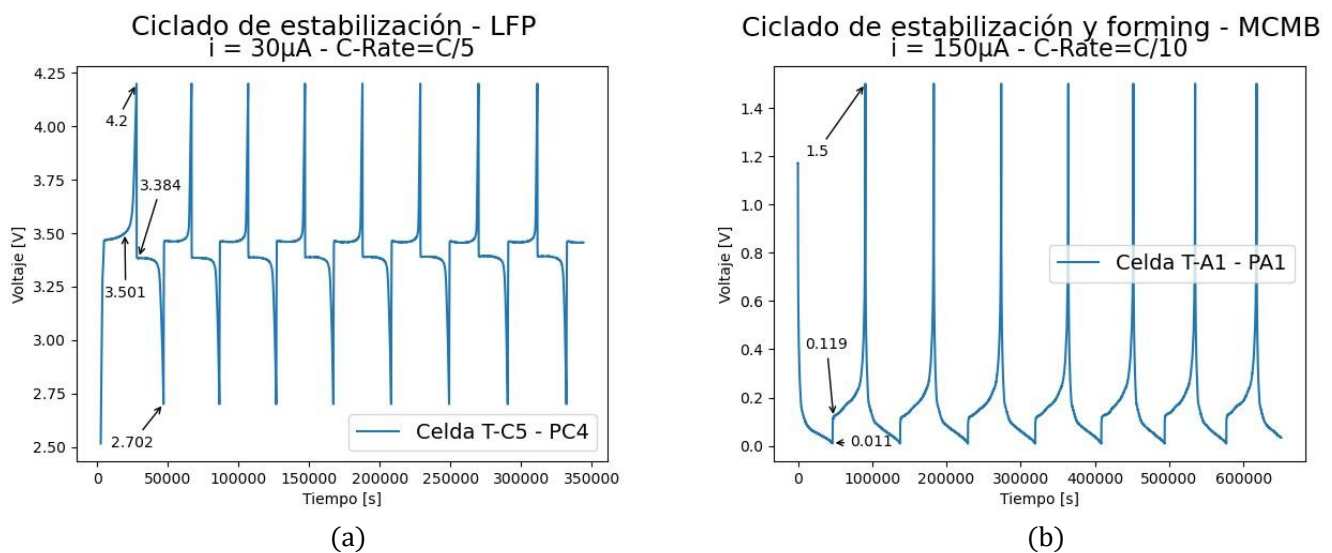


Fig. 5: Ciclados de (a) Estabilización Hemicelda LFP (b) Estabilización y forming del SEI Hemicelda MCMB.

#### Mediciones EIS

Se realizaron las mediciones de EIS sobre hemiceldas de LFP y MCMB por separado, donde en ambos casos se emplearon contraelectrodos y electrodos de referencia de Li metálico. El State of Charge (SoC) da cuenta del estado de carga de la batería, lo que es equivalente a la cantidad de Li intercalado en la estructura del material activo. La mayoría de los parámetros, y en particular el coeficiente de difusión, dependen críticamente del SoC de la hemicelda.

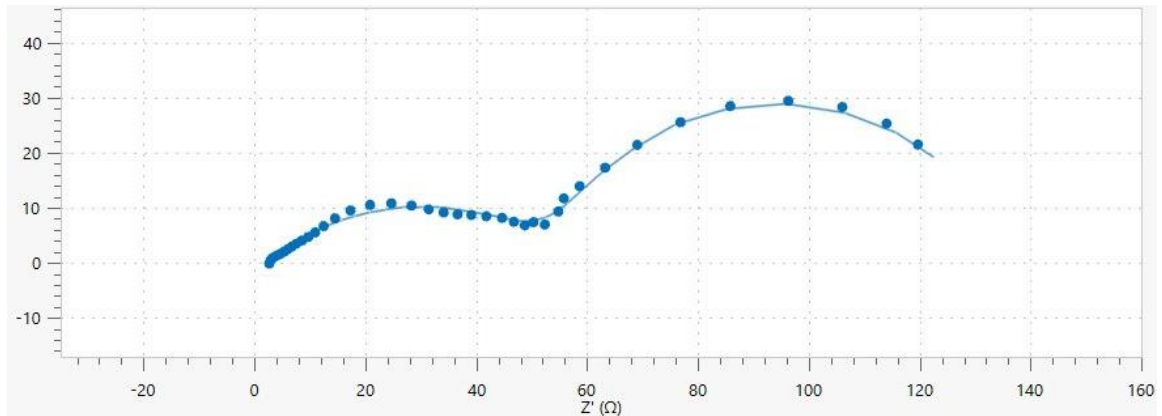


Fig. 6: Diagrama de Nyquist para hemicelda de LFP a un SoC del 99,2% y C-Rate de C/5.

A partir de estas mediciones (Fig. 6, Fig. 7), se logró obtener el coeficiente de Warburg  $\sigma$  que permite calcular el coeficiente de difusión de Li en ambos materiales activos para un SoC dado, resultados que presentan buen acuerdo con lo reportado en bibliografía (Wang et al, 2010) y se presentan a continuación:

$$D_{Li}^{LiFePO_4} = 1.816 \times 10^{-0} \frac{cm}{s} \quad D_{Li}^{MCMB} = 8.856 \times 10^{-0} \frac{cm}{s}$$

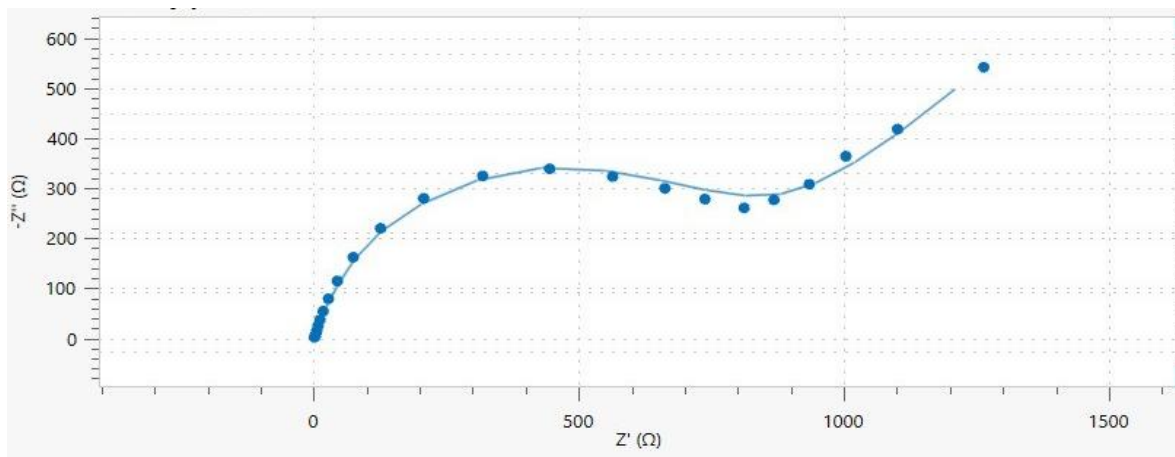


Fig. 7: Diagrama de Nyquist para hemicelda de MCMB a un SoC del 99,4% y C-Rate de C/10.

#### Caracterización SEM

Con el fin de determinar las distribuciones de tamaños de partícula que se implementaron en el modelo, se obtuvieron imágenes por SEM de ambos materiales activos las cuales se presentan a continuación:

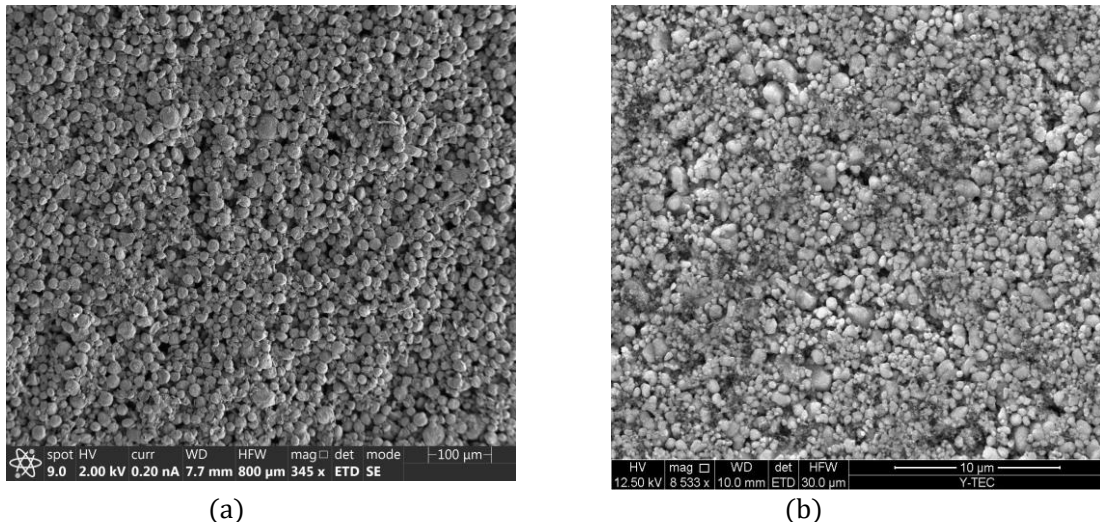


Fig. 8: Imágenes SEM de (a) MCMB a una magnificación de 345x y (b) LFP a una magnificación de 8533x.

Se cuantificaron los tamaños de partículas con el software ImageJ a partir de las imágenes y se obtuvieron las distribuciones que mejor ajustaban a los datos empleando la librería Fitter de Python. Estas distribuciones fueron implementadas en el modelo computacional, para dar cuenta de la dispersión de tamaños de partículas que presentan las muestras reales.

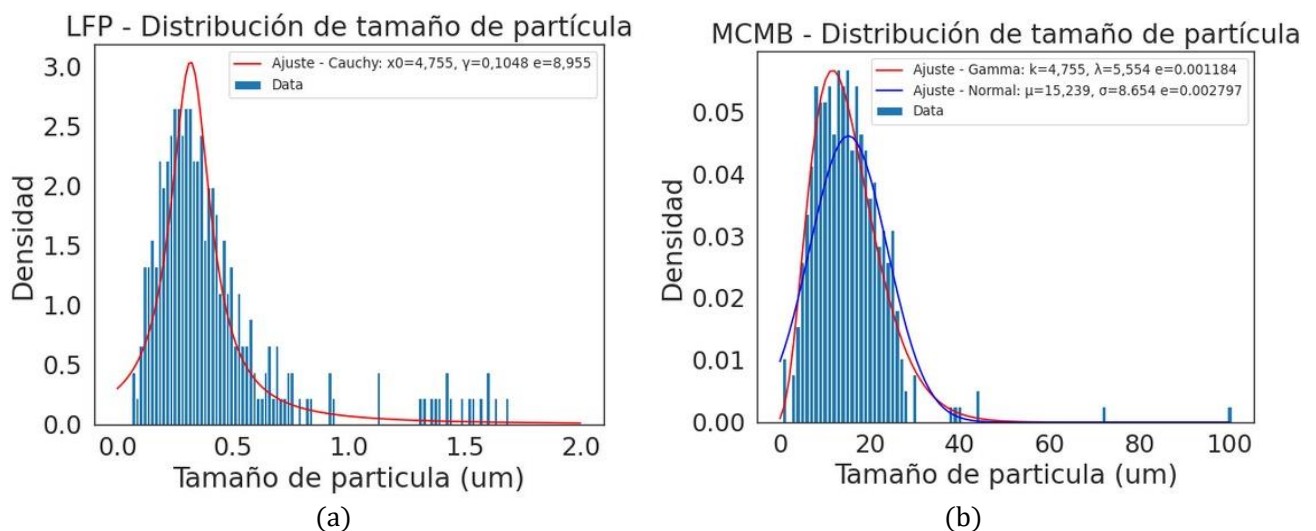


Fig. 9: Distribuciones de tamaños de partículas con sus respectivos parámetros para (a) LFP – Cauchy y (b) MCMB – Normal.

#### Caracterización SEM-FIB (Focused Ion Beam)

Esta técnica consiste en tomar una imagen por SEM seguido de un pulido iónico de a intervalos de 40 nm obteniéndose, en nuestro caso, 390 slices. Luego se apilan y se aplica una segmentación simple, donde se indican los rangos de la escala de grises que corresponden a las fases presentes. En este caso, debido a que los aditivos estaban agregados en pequeñas proporciones y que el modelo no es tan sensible a la porosidad se desestimó su presencia considerándolos parte del espacio poral. Además, el modelo es altamente sensible a la fracción volumétrica de material activo, entonces para la cuantificación se consideraron por un lado las partículas de LFP y por el otro la porosidad y los aditivos.

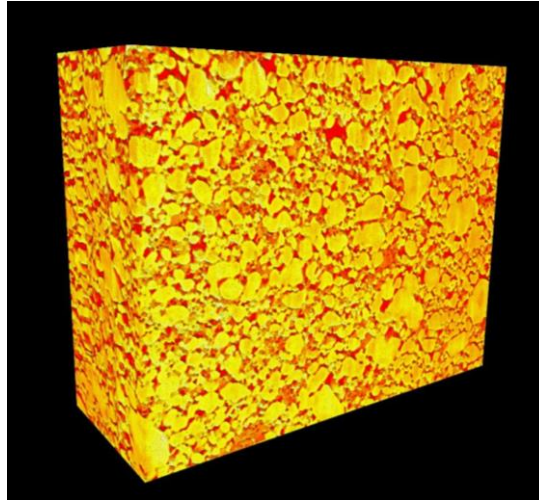


Fig. 10: Volumen reconstruido a partir de la caracterización por SEM-FIB.

Dado que el tamaño de partícula promedio del MCMB es del mismo orden que el volumen de material que se podía estudiar por esta técnica, solo se caracterizó al LFP y se obtuvo un volumen reconstruido de  $3387 \mu\text{m}^3$  a partir del cual se cuantificaron una porosidad de 0.256 y la fracción volumétrica de LFP de 0.744 (Fig. 10).

#### Curvas de descarga

Finalmente, se implementó el modelo DFN con los parámetros caracterizados y los obtenidos de bibliografía y se resolvió para obtener curvas de descarga galvanostáticas a diversas corrientes empleando la herramienta PyBaMM (Sulzer et al, 2021). Estas se presentan a continuación, acompañadas de gráficas de literatura (Reddy et al, 2011) donde se observa que el perfil de las curvas y los rangos de potenciales simulados son similares a lo reportado en bibliografía.

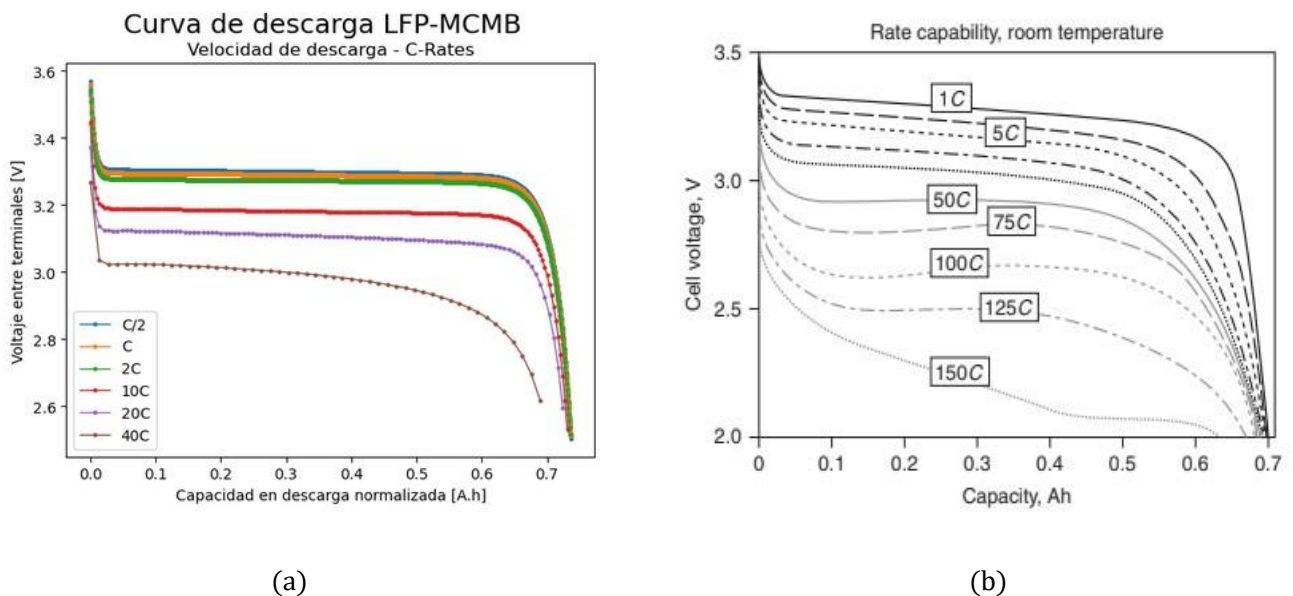


Fig. 11: Curvas de descarga potencial vs Capacidad a diversos C-Rates (a) Simulada y (b) de bibliografía (Reddy et al, 2011).

## Conclusiones

En primera instancia, se lograron obtener conocimientos básicos de varios aspectos que engloban a las celdas de ion-Litio. Esto abarca comprender su funcionamiento, los distintos tipos de materiales activos y sus mecanismos, preparación de





electrodos, armado de celdas, técnicas de caracterización y diversos ensayos electroquímicos. También se obtuvieron nociones sobre la modelización de celdas usando el modelo DFN y del uso de herramientas como PyBaMM y Nova 2.1.

Se confeccionaron diversas pinturas anódicas y catódicas, con las que se ensamblaron celdas en atmósfera inerte. Se caracterizaron físicamente los electrodos con calibre y micrómetro, electroquímicamente mediante EIS y por imágenes mediante SEM y SEM-FIB.

La caracterización superficial de ambos materiales activos mediante SEM permitió validar las hipótesis de esfericidad de las partículas de ambos materiales y obtener la distribución de tamaños de partícula.

En el caso del electrodo positivo, pudo realizarse una caracterización volumétrica mediante SEM-FIB y el software Avizo que permitió hallar la porosidad y la fracción volumétrica de material activo.

Se lograron obtener dos coeficientes de difusión de Li para ambos materiales activos congruentes con bibliografía.

Una vez reunidos los parámetros experimentales, se logró implementar el modelo DFN para una celda tipo Swagelok y simular diversas curvas de descarga. Una de estas fue normalizada y contrastada con una curva obtenida de un Handbook reconocido (Reddy, 2011), donde se observa buen acuerdo entre ambas y permite validar el modelo.

A partir de este trabajo, se logró generar una herramienta predictiva que permite la optimización de la producción de celdas de ión-Li.

## Referencias

- An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S. C., & Wood, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105, 52-76. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>
- Acosta, J.J. (2009). Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio- ion UNSAM-CNEA.
- Chen, C., Planella, F. B., O'Regan, K., Gastol, D., Widanage, W. D., & Kendrick, E. (2020). Development of experimental techniques for parameterization of multi-scale lithium-ion battery models. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(8), 080534. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9050>
- Jiang, F., & Peng, P. (2016). Elucidating the performance limitations of lithium-ion batteries due to species and charge transport through five characteristic parameters. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep32639>
- Reddy, T. B., & Linden, D. (2010). *Linden's Handbook of Batteries*. <http://ci.nii.ac.jp/ncid/BB04323512>
- Xia, L., Najafi, E., Li, Z., Bergveld, H. H. J., & Donkers, M. (2017). A computationally efficient implementation of a full and reduced-order electrochemistry-based model for li-ion batteries. *Applied Energy*, 208, 1285-1296. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.025>.
- Sulzer, V., Marquis, S. G., Timms, R., Robinson, M. F., & Chapman, S. J. (2021). Python Battery Mathematical Modelling (PYBAMM). *Journal of open research software*, 9(1), 14. <https://doi.org/10.5334/jors.309>
- Wang, Y., Li, H., He, P., Hosono, E., & Zhou, H. (2010). Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2 8, 1294-305.