

## MODELADO DE UNA BATERIA DE IONES DE LITIO CON UN MATERIAL INTERCALADO

D. González-Arias<sup>1</sup>, C.G. Nava-Dino<sup>1</sup>, A. Borunda Terrazas<sup>2</sup>, P.I. Cordero-De Los Ríos<sup>1</sup>, G. Llerar-Meza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ingeniería. Circuito Universitario Campus II, C.P 31125 Chih, México. (614) 4429500

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Ave. Miguel de Cervantes 120, CP. 31120 Chih. México (614) 4391100

p286264@uach.mx, ndino@uach.mx, adan.borunda@cimav.edu.mx, pcordero@uach.mx, gllerar@uach.mx

Áreas Técnica: Sistemas Digitales y Computación

### RESUMEN.

Mediante un modelado isotérmico desarrollado en el software COMSOL Multiphysics, se simula el comportamiento de una batería de iones de Litio 1D con un electrodo negativo compuesto por dos materiales, con el objetivo de identificar las curvas características del voltaje en una corriente de descarga constante a 1C dependiendo de la combinación de Carbón duro  $\text{Li}_x\text{C}_6$  y MCMB Grafito, en el electrodo positivo se utilizó Óxido de manganeso de Litio  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  y como medio (electrolito) 1:2 EC:DMC  $\text{LiPF}_6$ . Mediante los resultados se podrá comprender la interacción del MCMB Grafito y Carbón en el electrodo negativo y elegir la composición del cátodo antes de su fabricación.

Palabras Clave: Modelado, Batería Li-Ion, Simulación, COMSOL Multiphysics, Cátodo Compuesto.

### ABSTRACT.

By modeling an isothermal battery developed in COMSOL Multiphysics software, simulation of performance of a Lithium ion 1D battery with a negative electrode composed of  $\text{Li}_x\text{C}_6$  and MCMB Graphite. The objective is identify the characteristics curves of constant current discharge at 1C by the combination of  $\text{Li}_x\text{C}_6$  and MCMB Graphite, in the positive electrode was used Lithium manganese oxide  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$  and electrolyte 1:2 EC:DMC  $\text{LiPF}_6$ . Through the results, can understand the interaction of MCMB graphite and  $\text{Li}_x\text{C}_6$  on the negative electrode and choose the composition of the cathode prior to fabrication.

Keywords: Modelling, Ion-Lithium Battery, Simulation, COMSOL Multiphysics, Compound Cathode.

## 1. INTRODUCCIÓN

La simulación por computadora ha sido la herramienta clave para realizar el mejoramiento de cualquier producto en los últimos años en todos los ámbitos de la humanidad, debido a

que se necesita una menor experimentación, por ello el gasto de materias primas, de mano de obra y de tiempo se reducen [1-2].

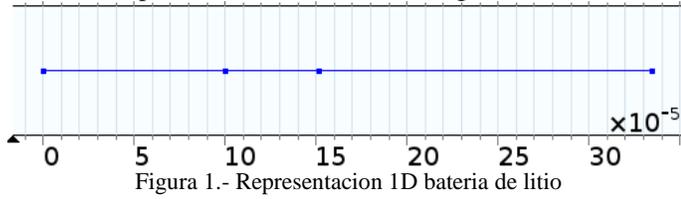
El software COMSOL Multiphysics permite realizar estudios multidisciplinarios en un mismo modelo, así con el diseño de una batería de iones de litio de una dimensión se logra interconectar un electrodo positivo, un medio y un electrodo negativo representados por líneas. También a su vez permite exponerlos a distintas configuraciones y evaluar su rendimiento, con ello se reduce el gasto recursos materiales y humanos, y evita tomar caminos o soluciones que no aportan una mejora al comportamiento de la batería. Con esto se podrá comprender como afectan las distintas variables al rendimiento de la batería. Para el caso de las baterías recargables han evolucionado en los últimos años, llegando a la conclusión que el mejor material para su fabricación es el Litio [3-4]; esto es debido a que es el metal menos electronegativo. Esto quiere decir que le es muy fácil ceder electrones debido a que sus órbitas se encuentran muy separadas del núcleo; esto influye notablemente en su capacidad de ceder electrones, dicho de otra manera el litio es un elemento que se oxida fácilmente y cede electrones lo cual es esencial en el flujo de electrones que crean una corriente y voltaje.

En este modelo se trabajo con una batería compuesta por dos materiales mezclados en el cátodo (considerados para este caso en el modelo del software como electrodo negativo) los cuales son Carbón duro  $\text{Li}_x\text{C}_6$  y MCMB Grafito, un medio (electrolito) 1:2 EC:DMC  $\text{LiPF}_6$  y un ánodo (electrodo positivo, en el modelo del software) de Oxido manganeso de Litio  $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ . El estudio basado en el tiempo predice el comportamiento de la etapa de descarga a una corriente constante comparando el voltaje de la batería dependiendo de la composición de su cátodo.

## 2. PREPARACION Y MATERIALES

Para efectos de este estudio se analizará un modelo de una dimensión que es representado por tres líneas interconectadas

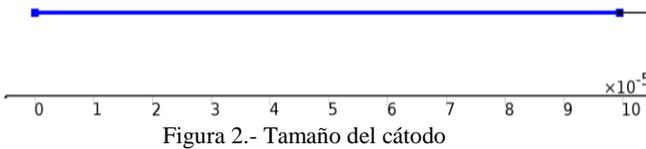
secuencialmente, por ello los efectos sobre el borde de la longitud y altura son despreciados. La batería conformada en la modelo computacional se muestra en la Figura 1.



### 2.1. Propiedades de los componentes.

Cátodo.

El electrodo negativo o cátodo, esta compuesto por dos materiales en diferentes porcentajes, es la mezcla de Carbón y MCMB Grafito, con lo cual se busca que el voltaje durante la descarga no disminuya de 3.7v antes de que transcurran 2500 segundos. En la Figura 2 observamos el cátodo que tiene un tamaño de 100  $\mu\text{m}$ .



Las principales propiedades del material 1 (Carbón duro  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) en el cátodo, son lo descritos en la tabla 1.

Tabla 1.- Propiedades del material activo 1 Carbón duro

Nombre	Valor	Unidad
Conductividad Eléctrica	100	$S/m$
Coficicente de Difusion	$3.9e^{-14}$	$m^2/s$
Equilibrio de Potencial (EqP)	$E_{eq\_int1}(soc)$	$V$
Temperatura derivado del EqP	0	$V/K$
Concentracion de referencia	26390	$mol/m^3$

El potencial de equilibrio del cátodo se describe de la siguiente gráfica la cual interpola datos obtenidos en investigaciones previas [5-6].

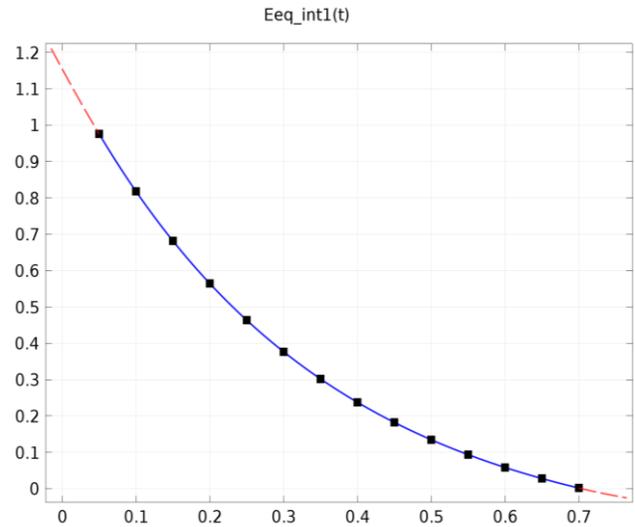


Figura 3.- Potencial de equilibrio del cátodo Carbón duro

La composicion del cátodo es una mezcla de dos materiales, en la librería de material de COMSOL, existen muchos materiales, pero no se encuentra el MCMB Grafito, por ello se tiene que alimentar al sistema con los datos del Potencial de Equilibrio del nuevo material.

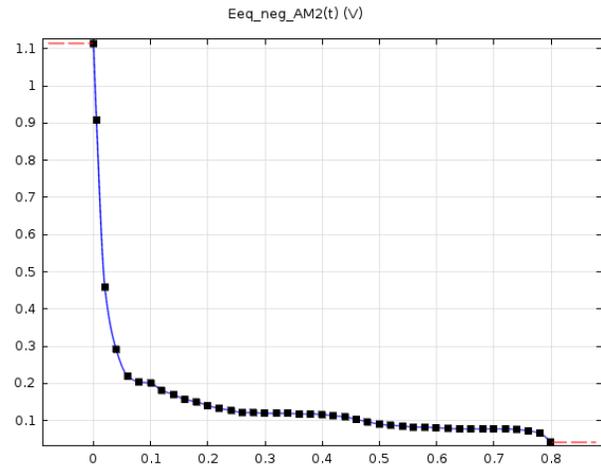


Figura 4.- Potencial de equilibrio del MCMB Grafito

Los datos mostrados en la Figura 4 se obtuvieron del D. Karthikeyan [7]. Mediante esta grafica se le informa al software que el material activo 1 Carbón duro (AM1), tiene un comportamiento que debe calcular dependiendo que tanto material activo 2 MCMB Grafito (AM2) se introduzca en el estudio.

**Electrolito**

El medio o electrolito se compone de 1:2 EC:DMC LiPF<sub>6</sub>, el cual es un medio de Carbonato de Etileno LiPF<sub>6</sub> y Etil Metil Carbonato, con un tamaño de 52 μm como se muestra en la figura 5.

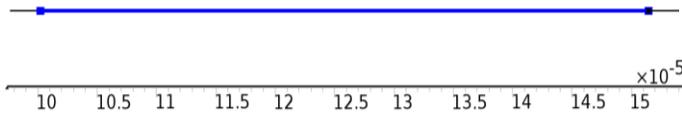


Figura 5.- Tamaño del electrolito

Los principales parámetros del electrolito son los siguientes.

Tabla 2.- Propiedades del electrolito

Nombre	Valor	Unidad
Coefficiente de Difusion	$7.5e^{-11}$	$m^2/s$
Conductividad del Electrolito	sigmal_int1	$S/m$
Numero de Transporte	0.363	1

La conductividad del electrolito queda descrita por la siguiente grafica.

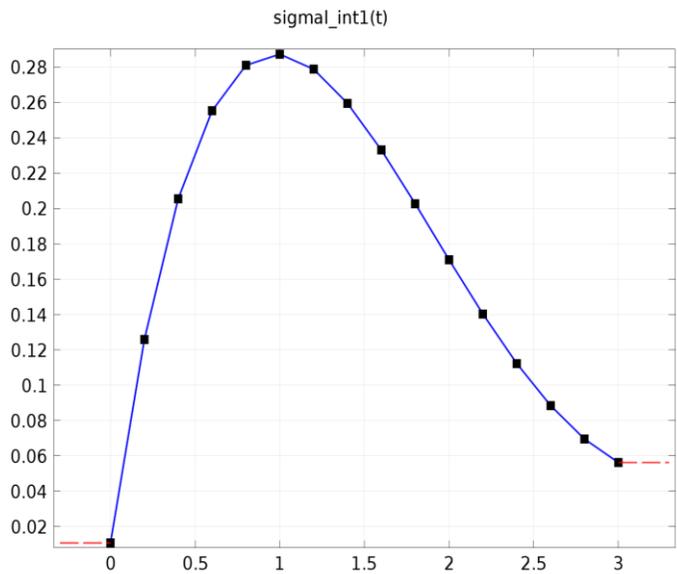


Figura 6.- Conductividad del electrolito

**Ánodo**

El electrodo positivo o ánodo está compuesto por Óxido de manganeso de Litio LiyMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un tamaño de 183 μm como se muestra en la figura 7.

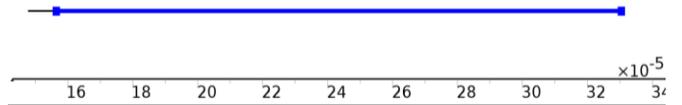


Figura 7.- Tamaño del ánodo

Los principales parámetros del ánodo se enlistan en la tabla 3.

Tabla 3.- Propiedades del ánodo

Nombre	Valor	Unidad
Conductividad Electrical	3.8	$S/m$
Coefficiente de Difusion	$1e^{-13}$	$m^2/s$
Equilibrio de Potencial (EqP)	Eeq_int1(soc)	$V$
Temperatura derivada del EqP	0	$V/K$
Reference concentration	22860	$mol/m^3$

El potencial de equilibrio del ánodo se obtuvo de la tabla que describe la siguiente grafica.

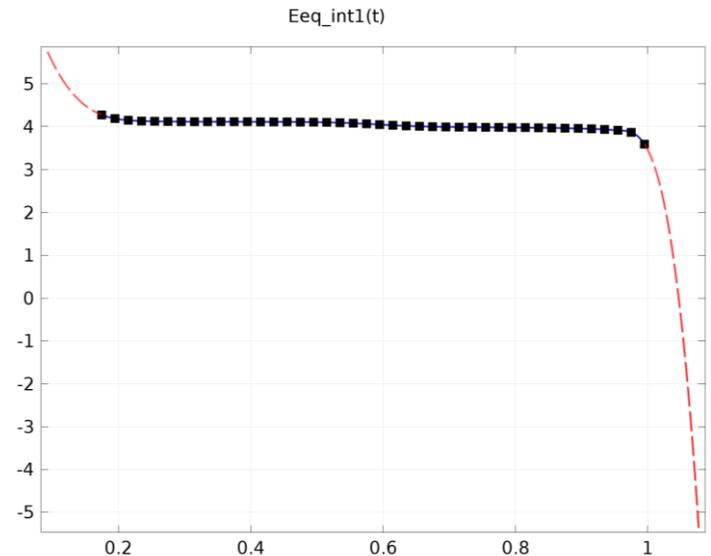


Figura 8.- Potencial de equilibrio del ánodo

**3. PRUEBAS Y RESULTADOS**

Para realizar la simulación de este modelo, se define en que porcentajes de mezcla del cátodo se evaluará el comportamiento de descarga a una corriente constante 1C.

El solucionador del software toma los valores de la tabla 4 y realizará los cálculos necesarios para predecir el comportamiento dependiendo de la intercalación de material en el cátodo.

Tabla 4.- Cantidad de material activo en el cátodo

Muestra	AM1:Carbón Duro	AM2:MCMB Grafito
1	99%	1%
2	90%	10%
3	80%	20%
4	70%	30%
5	50%	50%
6	30%	70%
7	20%	80%
8	10%	90%
9	1%	99%

Para realizar los cálculos el software se apoya en la ecuación de Bruggeman (1) con la que calcula las propiedades efectivas del electrolito, la cual considera el electrolito como un medio continuo con pequeñas partículas esféricas.

$$\sum_i \delta_i \frac{\sigma_i - \sigma_e}{\sigma_i + (n-1)\sigma_e} = 0 \quad (1)$$

en donde:

- n* es el numero de componentes
- $\delta_i$  es la fraccion del componente
- $\sigma_i$  es la conductividad del componente
- $\sigma_e$  es la conductividad efectiva del medio

Mediante la ecuación de Difusión de Fick (2) evalúa el transporte de las partículas esféricas, que predice como cambia la concentración con el tiempo.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (2)$$

en donde:

- $\phi$  es la concentración de substancia
- t* es el tiempo
- D* es coeficiente de difusión
- x* es la posición

El resultado del estudio dependiente del tiempo con los valores de la tabla 4, que permiten evaluar distintos porcentajes de material activo en el cátodo se muestran en la figura 9.

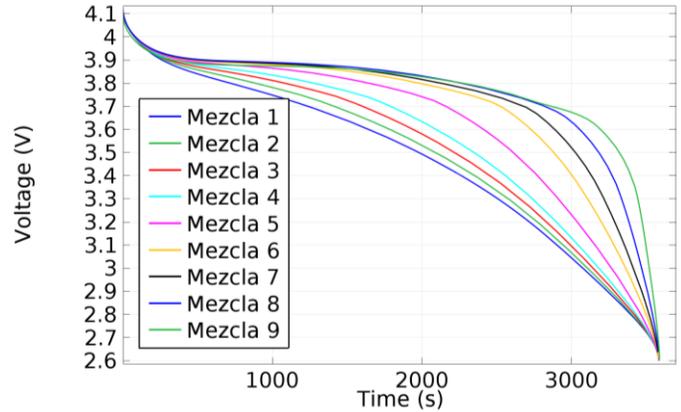


Figura 10.- Curva de voltaje característica de descarga a corriente constante

En los resultados mostrados en la gráfica anterior se puede observar que las muestras #1, 2, 3, 4 y 5 no pueden entregar un voltaje superior a 3.7v antes de transcurrir 2500 segundos, por su contraparte la mezcla de materiales #9 compuestas por un 99% de MCMB Grafito (AM2) y un 1% de Carbón duro (AM1), puede entregar un voltaje superior a 3.7v durante 3200 segundos.

#### 4. CONCLUSIONES

En la búsqueda de proporciones de mezcla entre Carbón duro (AM1) y MCMB Grafito (AM2) que sean capaces de entregar 3.7v durante un tiempo de 2500 segundos se puede ver que cualquier mezcla que incluya como valor máximo un 30% de Carbón duro y el resto sea MCMB Grafito puede cumplir con el objetivo de entregar 3.7v durante un tiempo de 2500 segundos antes de disminuir su voltaje por debajo de los 3.7v.

En cambio cualquier combinación de mezcla que incluya más del 30% de Carbón duro y resto de MCMB Grafito no podrá alcanzar el objetivo.

Demostrando que mediante la simulación por computadora puede orientar a construir una batería con cierto porcentaje de MCMB Grafito, en este caso se debe usar por lo menos un 70% de MCMB Grafito para que la batería sea capaz de entregar un voltaje mayor a 3.7v durante 2500 segundos.

Cabe destacar que se encontró un comportamiento peculiar en un muestra, la cual esta compuesta por un 99% de MCMB Grafito y un 1% de Carbón duro, justo en el inicio de la prueba cuando la batería pasa de un estado de carga a descarga con una

corriente constante esta mezcla entrega al inicio un valor de 4.09v mientras que cualquier otra muestra son capaces de entregar 4.12v, este comportamiento desaparece al transcurrir 170 segundos cuando otras mezclas empiezan a disminuir su voltaje de salida. Como se observa en la figura 9 y 10.

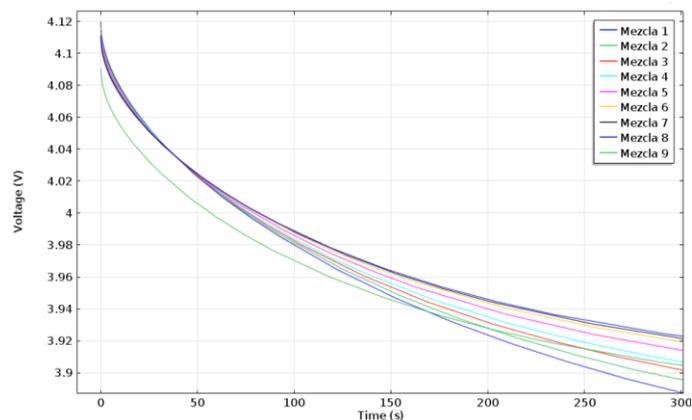


Figura 9.- Curva de mezclas.

## 5. RECOMENDACIONES

Para trabajos futuros, es necesario buscar y comprender el porque un cátodo compuesto en su mayoría por MCMB Grafito tiene un menor voltaje inicial.

Usar Grafito en alguna otra presentación que cambie las propiedades de intercalación.

Simular un sistema de dos dimensiones para observar el comportamiento y la concentración del electrolito y revisar su impacto en el rendimiento de la batería.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de Maestría otorgada a D. González-Arias. A la

Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Chihuahua, y al apoyo financiero por parte de PROMEP No.# OF-13-7029-UACH-PTC-291.

## 7. REFERENCIAS

- [1] Edgar González. Simulación por computadora: Una herramienta robusta, CONACYT, disponible: [http://2006-2012.conacyt.gob.mx/Becas/feria/Documents/Simulacion\\_Computacional.pdf](http://2006-2012.conacyt.gob.mx/Becas/feria/Documents/Simulacion_Computacional.pdf)
- [2] Long Cai, R. Mathematical modeling of a lithium battery with thermal effects in COMSOL Inc. Multiphysics (MP) software. *Journal of Power Sources*, 2011, 196, págs 5985-5989.
- [3] Karthikeyan D. Thermodynamic model development for lithium intercalation electrodes. *Journal of Power Sources*, 2008, 185, págs 1398-1407.
- [4] P. Albertus. Experimentation and Modeling of Multiple Active Materials in Positive Electrodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, págs A606.
- [5] Britz D. Digital simulations in electrochemistry. Springer Berlin, 2005.
- [6] Christian Glaize, Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, 2013. Págs 22-87.
- [7] A Review of Techniques for Electrochemical Analysis, Princeton Applied Research, Application Note E-4, disponible: <http://www.princetonappliedresearch.com/download.aspx?AttributeFileId=da907eee-6988-4cd6-a8f5-c38aa06d5ab0>