



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Tecnológico Nacional de México

**Centro Nacional de Investigación
y Desarrollo Tecnológico**

Tesis de Maestría

**Estimación del estado de salud en una celda Li-ion
mediante el análisis espectral aplicado a mediciones
de impedancia electroquímica**

presentada por

Ing. Rossel Muñoz Sánchez

como requisito para la obtención del grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería
Electrónica**

Director de tesis

Dr. Carlos Daniel García Beltrán

Codirector de tesis

Dr. Edgardo de Jesús Carrera Avendaño

Cuernavaca, Morelos, México. Agosto de 2025.



Centro Nacional de Investigación y Desarrollo tecnológico
Departamento de Ingeniería Electrónica

Cuernavaca, Mor; **26/junio/2025**
Oficio No. DIE/090/2025
Asunto: Aceptación de documentos.

DR. CARLOS MANUEL ASTORGA ZARAGOZA
SUBDIRECTOR ACADÉMICO
PRESENTE

Por este conducto, los integrantes de Comité Tutorial del **C. Roseel Muñoz Sánchez** con número de control **M23CE015** de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Electrónica, le informamos que hemos revisado el trabajo de tesis profesional titulado **"Estimación del estado de salud en una celda Li-ion mediante el análisis espectral aplicado a mediciones de impedancia electroquímica"** y hemos encontrado que se han realizado todas las correcciones y observaciones que se le indicaron, por lo que hemos acordado aceptar el documento de tesis y le solicitamos la autorización de impresión definitiva.

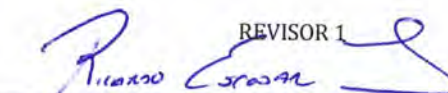
DIRECTOR DE TESIS


Dr. Carlos Daniel García Beltrán
Doctor en Ciencias en Ingeniería Electrónica
Cédula profesional 8699605

CODIRECTOR DE TESIS


Dr. Edgardo de Jesús Carrera Avendaño
Doctor en Ingeniería y Ciencias Aplicadas
Cédula profesional 13378634

REVISOR 1


Dr. Ricardo Fabricio Escobar Jiménez
Doctor en Ciencias en Ingeniería Electrónica
Cédula profesional 7534115

REVISOR 2


Dra. Ma. Guadalupe López López
Dra. en Ciencias En Ingeniería Química
Cédula profesional 7980045

C.p. Mtra. Verónica Sotelo Boyas. Jefa del Departamento de Servicios Escolares
Estudiante
JGM/kmqh

Interior Internado Palmira S/N, Col. Palmira,
C. P. 62490, Cuernavaca, Morelos Tel. 01 (777) 3627770, ext. 2224,
e-mail: die@cenidet.tecnm.mx

cenidet
Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico



2025
Año de
La Mujer
Indígena





Centro Nacional de Investigación y Desarrollo tecnológico
Subdirección Académica

Cuernavaca Mor, 30/junio/2025

Oficio No. SAC/161/2025

Asunto: Autorización de impresión de tesis

ROSEEL MUÑOZ SÁNCHEZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA
P R E S E N T E

Por este conducto, tengo el agrado de comunicarle que el Comité Tutorial asignado a su trabajo de tesis titulado **"Estimación del estado de salud de una celda Li-ion mediante el análisis espectral aplicado a mediciones de impedancia electroquímica"**, ha informado a esta Subdirección Académica, que están de acuerdo con el trabajo presentado. Por lo anterior, se le autoriza a que proceda con la impresión definitiva de su trabajo de tesis.

Esperando que el logro del mismo sea acorde con sus aspiraciones profesionales, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Excelencia en Educación Tecnológica®

"Conocimiento y Tecnología al Servicio de México"


CARLOS MANUEL ASTORGA ZARAGOZA
SUBDIRECTOR ACADÉMICO



c.c.p. Departamento de Ingeniería Electrónica
Departamento de Servicios Escolares

CMAZ/lmz



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Interior Internado Palmira S/N, Col. Palmira,
C. P. 62490, Cuernavaca, Morelos Tel. 01 (777) 3627770, ext. 4104,
e-mail: acad_cenidet@tecnm.mx tecnm.mx | cenidet.tecnm.mx

cenidet
Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico



Resumen

Esta tesis presenta una metodología integral para la estimación del estado de salud (SoH) de una batería de ion-litio, mediante la combinación de técnicas experimentales y herramientas avanzadas de análisis matemático. El trabajo parte del desarrollo de un sistema experimental capaz de realizar procesos de carga y descarga controlados mediante una fuente de corriente bidireccional. Durante estos procesos, se implementa la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el dominio del tiempo, lo que permite registrar la respuesta dinámica de la batería ante excitaciones multifrecuencia.

Una de las principales aportaciones de este trabajo es la aplicación de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) y la Transformada Wavelet Discreta (DWT) para el análisis de las señales registradas, con el objetivo de obtener el espectro de impedancia de la celda sin recurrir a procedimientos secuenciales lentos. La FFT permite una caracterización rápida en el dominio de la frecuencia, mientras que la DWT aporta una visión multiresolución que resulta especialmente útil para señales no estacionarias, como las generadas en sistemas de almacenamiento electroquímico.

La información espectral obtenida se utilizó para ajustar un modelo eléctrico equivalente (ECM) tipo doble de Thévenin, cuyos parámetros representan de manera precisa los efectos del envejecimiento en la resistencia interna, la capacitancia de doble capa y la transferencia de carga. Además, se realizó un análisis multiescala sobre los coeficientes wavelet con el fin de identificar variaciones locales en distintas bandas de frecuencia, permitiendo una caracterización más sensible de la degradación.

Finalmente, se entrenó una red neuronal artificial con datos obtenidos de los espectros de impedancia y de los parámetros del modelo ECM, lo que permitió estimar de forma no invasiva el SoH y el estado de carga (SOC) de la batería. Los resultados muestran que la metodología propuesta es capaz de detectar de manera temprana y precisa los efectos del envejecimiento cíclico de la batería, lo cual representa una herramienta prometedora para su integración en sistemas inteligentes de gestión de baterías (BMS).

Abstract

This thesis presents a comprehensive methodology for estimating the state of health (SoH) of a lithium-ion battery through the combination of experimental techniques and advanced mathematical analysis tools. The work begins with the development of an experimental system capable of performing controlled charge and discharge processes using a bidirectional current source. During these processes, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is implemented in the time domain, allowing the dynamic response of the battery to multifrequency excitations to be recorded.

One of the main contributions of this work is the application of the Fast Fourier Transform (FFT) and the Discrete Wavelet Transform (DWT) for the analysis of the recorded signals, aiming to obtain the impedance spectrum of the cell without relying on slow sequential procedures. The FFT enables rapid characterization in the frequency domain, while the DWT provides a multiresolution view that is especially useful for non-stationary signals, such as those generated in electrochemical storage systems.

The spectral information obtained was used to fit a dual Thévenin-type equivalent circuit model (ECM), whose parameters accurately represent the effects of aging on internal resistance, double-layer capacitance, and charge transfer. Additionally, a multiscale analysis was performed on the wavelet coefficients to identify local variations across different frequency bands, allowing for a more sensitive characterization of degradation.

Finally, an artificial neural network was trained with data obtained from the impedance spectra and ECM parameters, enabling non-invasive estimation of the battery's SoH and state of charge (SoC). The results show that the proposed methodology can accurately and early detect the effects of cyclic aging, making it a promising tool for integration into intelligent battery management systems (BMS).

A mis padres,

Rosel Muñoz y María Cruz Sánchez,

Porque todo lo que soy y lo que he logrado tiene sus raíces en ustedes

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible esta tesis. Este trabajo no solo representa un logro académico, sino también una etapa de crecimiento personal que fue posible gracias al apoyo y el cariño de quienes me acompañaron en este camino.

En primer lugar, agradezco a Dios por darme la fuerza, la salud y la sabiduría necesarias para completar este camino; por acompañarme en los momentos de incertidumbre y brindarme esperanza cuando más la necesitaba. Sin Su presencia en mi vida, este proceso habría sido mucho más difícil.

A mis padres, Rosel Muñoz y María Cruz Sánchez, no tengo palabras suficientes para expresar lo que significan para mí. Gracias por su amor incondicional, por creer en mí incluso cuando yo dudaba, y por enseñarme que, con esfuerzo, humildad y constancia, los sueños pueden hacerse realidad. Sus sacrificios, su ejemplo y sus palabras de aliento han sido el pilar más firme sobre el que he construido este logro. Todo lo que he alcanzado es, en gran medida, gracias a ustedes. Este trabajo también es suyo.

A mis asesores, el Dr. Carlos Daniel y el Dr. Edgardo de Jesús, mi más profundo agradecimiento por haberme acompañado durante esta etapa. Gracias por su paciencia, por compartir conmigo su experiencia y por brindarme no solo conocimientos, sino también confianza. Su guía fue clave en mi crecimiento académico y personal.

A los miembros del comité revisor, el Dr. Ricardo Fabricio y la Dra. María Guadalupe, gracias por sus observaciones sinceras y constructivas, por retarme a mejorar y por enriquecer esta tesis con su experiencia.

A mis amigos que conocí durante esta etapa de la maestría —Erandi Arroyo, Luis Enrique, Ana Seli, Arturo Castillo, Ezequiel Domínguez, Arturo Espinosa, Lucero Xopo, Inri Cruz, Ángel Guadarrama, Elías Ramos, Leila Estudillo, Joaquín Hernández, Daniel Moreno, Emiliano Vázquez, Isaac Zetina— gracias por compartir este camino conmigo. Cada conversación, cada desvelo, cada risa y cada momento de desahogo fueron parte fundamental de este proceso. Ustedes hicieron de esta experiencia algo más que académico: la convirtieron en un viaje compartido lleno de aprendizaje, compañerismo y recuerdos que guardaré con cariño.

A mis amigos de toda la vida, quienes han estado presentes desde mi ciudad de origen —Anita Alfaro, Manuel García, Abraham Rodríguez, Luis Hidalgo, Itzel Alfaro, Arlette López, Joselin Marina, Juan Feliciano, Ximena Rincón, Dirce Querit, Rahel de los Reyes, Hannia Romero y Daniel Reyna— gracias por su constancia, por seguir ahí a pesar de la distancia y del paso del tiempo, por sus mensajes, sus palabras de ánimo y por recordarme siempre quién soy y de dónde vengo. Su amistad ha sido una fuente constante de fuerza y alegría.

De manera muy especial, quiero agradecer a Belén Gamboa, Eunice Mejía, Dara Naomi, Vianey Rivera y Sandro Vázquez por estar a mi lado en momentos clave. Gracias por escucharme con empatía, por brindarme consuelo cuando lo necesitaba y por motivarme a seguir adelante con palabras sinceras y apoyo constante. Su compañía significó mucho para mí en los momentos más difíciles, y siempre valoraré su cercanía y comprensión.

A mi tía Leticia Sánchez y familia, gracias por su cariño, por abrirme las puertas de su hogar en distintas ocasiones, y por hacerme sentir acompañado. Su apoyo, su generosidad y su cercanía fueron un gran consuelo en momentos en los que la distancia de casa se hacía más presente. Siempre llevaré con gratitud su gesto y su compañía.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), gracias por el apoyo brindado a través de la beca, que hizo posible mi formación en esta etapa tan importante de mi vida.

Y al CENIDET, mi segunda casa durante estos años, gracias por abrirme sus puertas, por el conocimiento, los desafíos y por ser un espacio donde crecí no solo como profesionista, sino también como ser humano.

A todos ustedes, gracias de corazón. Esta tesis no es solo el resultado de mi esfuerzo, sino el reflejo del apoyo, el amor y la confianza que me brindaron en cada paso.

Índice general

Índice general	VI
Índice de figuras	IX
Índice de tablas.....	XI
Nomenclatura	XII
1. Introducción	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivos generales.....	3
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Propuesta de solución	4
1.3.1 Planteamiento	4
1.4 Estado del arte	7
1.4.1 Métodos para estimar el SoH.....	7
1.4.2 Métodos para el cálculo de la impedancia	9
1.5 Estructura del documento	14
2. Baterías de Ion Litio	15
2.1 Introducción	15
2.1.1 Funcionamiento de una celda.....	15
2.1.2 Tipos de baterías según el material de los electrodos.....	16
2.2 Tipos de envejecimiento.....	17
2.3 Estado de salud	19
2.4 Modelos de circuito equivalentes.....	21
2.4.1 Modelo de resistencia interna (Rint)	22
2.4.2 Modelo de Thévenin	23
2.4.3 Modelo Doble de Thévenin.....	25
2.5 Representación de la impedancia en el diagrama de Nyquist	26
3. Caracterización de baterías	29
3.1 Introducción	29

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	29
3.3 Transformada de Fourier	31
3.4 Fundamentos de la Transformada Wavelet	32
3.5 Descomposición multinivel	34
3.6 Metodología para la selección de la Wavelet Madre	36
4. Sistema experimental para caracterización de baterías	39
4.1 Introducción	39
4.2 Fuente de corriente bidireccional Howland	39
4.3 Estimación experimental de la Capacidad Nominal y del Estado de Carga (SOC).....	41
4.4 Aplicaciones del sistema experimental	45
5. Análisis de la metodología para determinar los parámetros del ECM.....	47
5.1 Introducción	47
5.2 Obtención de la resistencia interna (R0)	49
5.3 Obtención de los parámetros de la malla 1 y 2 (R1, C1, R2, C2)	49
5.4 Resultados experimentales.....	52
5.5 Comportamiento y análisis de los parámetros del ECM Doble de Thévenin debido al envejecimiento cíclico.....	54
6. Implementación experimental de la técnica EIS y estimación del SOH mediante redes neuronales	57
6.1 Introducción	57
6.2 Envejecimiento cíclico.....	57
6.3 Implementación de la Técnica EIS	59
6.4 Estimación del SOH y SOC.....	63
6.5 Resultados del entrenamiento de la red neuronal para estimación del SOH y SOC..	65
7. Análisis del envejecimiento mediante la DWT y el análisis multiresolución	69
7.1 Introducción	69
7.2 Estimación energética desde la representación Tiempo-Frecuencia Wavelet	69
7.3 Selección de la Función Wavelet Madre Optima.....	71
7.4 Análisis comparativo del índice ξ	72
7.5 Resultados del Análisis Wavelet	75
8. Conclusiones	81
8.1 Contribución	81

8.2 Conclusiones generales.....	81
8.3 Trabajos futuros.....	82
9. Bibliografía	83

Índice de figuras

Figura 1: Influencia de diferentes valores de a y b en la forma de la subonda y su espectro de frecuencia

Figura 2. Comparación de la WT y FFT

Figura 3. Funcionamiento de las celdas de una batería (carga y descarga)

Figura 4. Causas de degradación, mecanismos de envejecimiento correspondientes, modo de envejecimiento y su efecto en el envejecimiento de LIB

Figura 5. Modelo de resistencia interna (R_{int})

Figura 6. Modelo de Thévenin

Figura 7. Modelo Doble de Thévenin

Figura 8. Gráfico de Nyquist correspondiente al ECM R_{int}

Figura 9. Gráfico de Nyquist correspondiente al ECM de Thévenin

Figura 10. Gráfico de Nyquist correspondiente al ECM Doble de Thévenin

Figura 11. Banco de filtros Wavelet Dióptico

Figura 12. Fuente de corriente Howland

Figura 13. Fuente de corriente Howland mejorada

Figura 14. Batería de Ion Litio bajo análisis

Figura 15. Sistema experimental

Figura 16. Metodología para a la adquisición de datos

Figura 17. Pruebas de carga y descarga a corriente constante

Figura 18. Resultados experimentales de la estimación del SOC

Figura 19. Modelo Doble de Thévenin

Figura 20. Respuesta del voltaje de la batería ante el pulso de descarga para la obtención de parámetros del ECM

Figura 21. Respuesta del voltaje de la batería ante el pulso de descarga para la obtención de parámetros del ECM

Figura 22. Prueba experimental para la obtención de parámetros

Figura 23. Resultados y comparación en simulación de los parámetros originales y los obtenidos mediante la metodología

Figura 24. Resultados de los parámetros obtenidos a distintos niveles de SOC en los ciclos 0, 20 y 40

Figura 25. Descripción de la técnica de medición en el dominio del tiempo de EIS basado en la FFT

Figura 26. Señal de perturbación y respuesta de la batería

Figura 27. Diagrama del Nyquist en los ciclos 0, 10, 20, 30 y 40, y en los SOC's 100%, 80%, 60%, 40% y 20%

Figura 28. Sección del diagrama de Nyquist utilizado para el entrenamiento de la red neuronal

Figura 29. Matriz de confusión obtenida tras el entrenamiento y evaluación de la red neuronal

Figura 30. Nyquist usado para entrenamiento (azul) vs Nyquist usado para validación (rojo)

Figura 31. Predicciones del SOC vs SOC real para cada ciclo analizado

Figura 32. Predicciones de los ciclos vs ciclos reales para cada SOC analizado

Figura 33. Distribución de ξ por Wavelet, ciclo 1

Figura 34. Distribución de ξ por Wavelet, ciclo 40

Figura 35. Evolución de ξ por Wavelet, ciclo 1

Figura 36. Evolución de ξ por Wavelet, ciclo 40

Figura 37. Periodograma Welch-Bartlett modificado para el ciclo 1

Figura 38. Periodograma Welch-Bartlett modificado para el ciclo 10

Figura 39. Periodograma Welch-Bartlett modificado para el ciclo a) 20, b) 30 y c) 40

Figura 40. Evolución de componentes presentes

Índice de tablas

Tabla 1. Funciones Wavelet utilizadas

Tabla 2. Valores de las impedancias calculadas para la fuente de corriente Howland

Tabla 3. Resultados de los parámetros obtenidos a distintos niveles de SOC en el ciclo 0, 20 y 40

Tabla 4. Tabla comparativa del índice $\bar{\xi}$

Tabla 5. Energía de componentes presentes por banda (W/Hz)

Nomenclatura

SOH

State of Health: Estado de salud de la batería.

SOC

State of Charge: Estado de carga de la batería.

ECM

Equivalent Circuit Model: Modelo de circuito equivalente.

EIS

Electrochemical Impedance Spectroscopy: Espectroscopía de impedancia electroquímica.

FFT

Fast Fourier Transform: Transformada rápida de Fourier.

DWT

Discrete Wavelet Transform: Transformada wavelet discreta.

WT

Wavelet Transform: Transformada wavelet.

BMS

Battery Management System: Sistema de gestión de baterías.

OCV

Open Circuit Voltage: Voltaje en circuito abierto.

SEI

Solid Electrolyte Interphase: Interfase sólida del electrolito.

CNN

Convolutional Neural Network: Red neuronal convolucional.

LSTM

Long Short-Term Memory: Red de memoria de largo y corto plazo.

Capítulo 1

Introducción

Actualmente, la contaminación ambiental representa una de las problemáticas más relevantes a nivel global, lo cual ha motivado a diversas áreas de investigación a enfocarse en el uso de recursos renovables para la generación y conservación de la energía (Hannan et al., 2018). En este contexto, las baterías de ion-litio han cobrado gran relevancia, posicionándose como una de las tecnologías de almacenamiento energético más utilizadas a nivel mundial. Esto se debe a que ofrecen una solución eficiente tanto para el respaldo de energía como para aplicaciones portátiles.

Las baterías de ion-litio son consideradas, en la actualidad, como una de las mejores opciones entre los distintos tipos de acumuladores electroquímicos, debido a su conjunto de características sobresalientes y a su alto rendimiento en diversas condiciones de operación (Hannan et al., 2018). Entre las ventajas más destacadas de esta tecnología se encuentran su alta densidad energética, elevada densidad de potencia, extensa cantidad de ciclos de carga y descarga, baja tasa de autodescarga, y un ciclo de vida prolongado en comparación con otras tecnologías similares (Hannan et al., 2018; Liu, Zhang, et al., 2021).

Estas propiedades hacen que las baterías de ion-litio sean ampliamente utilizadas en múltiples aplicaciones, desde dispositivos electrónicos de uso cotidiano hasta entornos más complejos y críticos, como los sistemas médicos (Chae et al., 2020; Hu et al., 2018). Asimismo, su implementación en vehículos eléctricos es de particular importancia, ya que estos buscan reducir las emisiones de dióxido de carbono producidas por los motores de combustión interna y disminuir la dependencia de los combustibles fósiles (Deng et al., 2020). Dada su creciente importancia en sectores estratégicos, se vuelve imprescindible contar con sistemas de gestión de baterías (Battery Management Systems, BMS) precisos y confiables, que permitan realizar un monitoreo seguro, la detección temprana de fallas y la estimación adecuada de distintos estados internos de la batería. Entre estos estados, uno de los más críticos es el estado de salud (State of Health, SoH), cuya estimación resulta especialmente compleja debido a diversos factores como la tasa de carga y descarga, la temperatura del entorno, la antigüedad de las celdas, entre otros (Edge et al., 2021a).

Una de las técnicas más utilizadas para caracterizar el comportamiento electroquímico de las baterías es la espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS). Esta técnica consiste en aplicar señales de excitación senoidal, ya sea de forma galvanostática o potencioestática, sobre la batería en un rango de frecuencias determinado. El objetivo es obtener información sobre la impedancia eléctrica de la batería durante los procesos de carga y descarga, lo cual permite identificar procesos internos relacionados con la degradación y el desempeño de los materiales activos (Babaeiyazdi et al., 2021).

1.1 Justificación

Dada la gran importancia que tienen las baterías de ion-litio en aplicaciones relacionadas con tecnologías de energía alternativa, resulta fundamental desarrollar métodos precisos para evaluar su estado de salud (State of Health, SoH). Entre las técnicas disponibles, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) ha demostrado ser una herramienta eficaz, ya que permite obtener una indicación confiable de los cambios en el estado interno de los principales componentes de la batería y estimar su vida útil restante. Esto es posible porque las variaciones en los patrones de los espectros de impedancia pueden correlacionarse directamente con alteraciones en las condiciones internas del sistema electroquímico.

Tradicionalmente, los espectros de impedancia se obtienen utilizando analizadores de respuesta en frecuencia (Frequency Response Analyzers, FRA), los cuales se basan en la transformación de Fourier aplicada a señales sinusoidales de entrada y salida. Aunque este método permite obtener la impedancia en un amplio rango de frecuencias, presenta una limitación importante: el tiempo requerido para realizar mediciones en el rango de frecuencias bajas es considerablemente elevado.

Con el objetivo de reducir estos tiempos de adquisición, se ha implementado el uso de la transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) para calcular el espectro de impedancia a partir de mediciones en el dominio del tiempo. Sin embargo, este enfoque presenta limitaciones importantes cuando se trata de señales no estacionarias, como es el caso de las que se obtienen durante el funcionamiento de las baterías. Dado que la FFT asume que las señales son estacionarias, su aplicación en este contexto puede llevar a interpretaciones imprecisas o a la pérdida de información relevante.

Para superar esta limitación, se recurre al análisis tiempo-frecuencia mediante la transformada wavelet (Wavelet Transform, WT), la cual ofrece una mejor localización tanto en el tiempo como en la frecuencia. Esta propiedad permite procesar señales no estacionarias con mayor precisión, manteniendo la integridad de la información contenida en eventos transitorios o fenómenos de corta duración (X. Wang et al., 2018).

El uso de la transformada wavelet en el análisis de señales provenientes de baterías ofrece ventajas significativas, entre las cuales destaca su capacidad para maximizar la sensibilidad espectral. Esto permite detectar fenómenos de baja energía que podrían pasar desapercibidos utilizando técnicas clásicas como la FFT (Carrera-Avendaño et al., 2022; Li et al., 2019; Park et al., 2022). Por lo tanto, la aplicación de esta técnica representa un avance relevante en la caracterización del estado interno de las baterías y en la mejora de los métodos de diagnóstico en sistemas de gestión de baterías.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Estimar el estado de salud de una celda de ion-litio recargable a través de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y su análisis basado en la Transformada Rápida de Fourier y la Transformada Wavelet Discreta.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Calcular la impedancia electroquímica de una celda de ion litio aplicando la Transformada Rápida de Fourier (FFT) a los datos temporales de voltaje obtenidos mediante el sistema galvanostático.
2. Identificación de componentes no estacionarios de una celda de ion litio mediante el análisis multiresolución de los datos de espectroscopia.
3. Estimar los parámetros del ECM Doble de Thévenin a partir de los datos experimentales.
4. Implementación de una red neuronal para la estimación del SOH y el SOC.

1.3 Propuesta de solución

1.3.1 Planteamiento

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica obtiene una indicación confiable del cambio en el estado interno de salud de todos los componentes principales de la batería y la vida útil restante. En el trabajo de (Y. Zhang et al., 2020), se demostró en un gran conjunto de datos de experimentos a largo plazo que la información contenida en EIS es muy útil para diagnosticar los modos de degradación, así como para evaluar la vida útil restante (Nusev et al., 2021).

Generalmente un espectro de impedancia se obtiene haciendo uso de un analizador de respuesta en frecuencia (FRA). Aunque es posible obtener el espectro de impedancia en un amplio rango de frecuencias utilizando este método, se lleva mucho tiempo para determinar la impedancia en el rango de frecuencias bajas.

¿Por qué elegir la transformada wavelet en lugar de la transformada rápida de Fourier? La transformada wavelet de una señal de tiempo continua $f(t)$ se define como:

$$WT_f(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \psi_{a,b}^*(t) dt, \quad a > 0 \quad (1)$$

Donde $WT_f(a, b)$ es el coeficiente wavelet de $f(t)$; $\psi_{a,b}^*(t)$ representa el complejo conjugado de $\psi_{a,b}(t)$; $\psi_{a,b}(t)$ que son una serie de funciones base de subondas obtenidas trasladando la función base de la Wavelet madre $\psi(tm)$, que puede representarse mediante la ecuación:

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad a, b \in R, a > 0 \quad (2)$$

Donde $tm = \frac{t-b}{a}$ representa el tiempo de la Wavelet madre $\psi(tm)$; t representa el tiempo de la subwavelet $\psi_{a,b}(t)$; a representa el parámetro de escalamiento, que se utiliza para controlar la forma de $\psi_{a,b}(t)$; b representa el parámetro de traslación, que se utiliza para controlar la posición central de $\psi_{a,b}(t)$. La Figura 1, toma la función wavelet Morlet como ejemplo, la cual describe la influencia de diferentes valores de a y b en $\psi_{a,b}(t)$ y su espectro de frecuencia (Du et al., 2021b).

En la Figura 1(a), el rango de tiempo de $\psi_{a,b}(t)$ se expande gradualmente a medida que aumenta. En consecuencia, el espectro de frecuencia de $\psi_{a,b}(t)$ se estrecha y se desplaza hacia la izquierda, y su amplitud aumenta gradualmente, como se muestra en la Figura 1(b). En general, la resolución de frecuencia de la función de subondas debe aumentarse para señales de baja frecuencia, mientras que para señales de alta frecuencia se requiere una resolución de tiempo más alta de la función Wavelet. Al ajustar a , es posible ajustar la resolución de tiempo-frecuencia de forma adaptativa, lo cual es la ventaja de la transformada wavelet. Como se puede ver en la Figura 1 (c) y (d), b solo determina la posición central de $\psi_{a,b}(t)$ en el dominio del tiempo y no tiene efecto en la forma de onda de la forma de onda Wevelet tanto en el dominio del tiempo como en el de la frecuencia. En otras palabras, b solo determina el momento en que la transformada wavelet se realiza en la señal original $f(t)$.

La transformada rápida de Fourier y la transformada wavelet son dos algoritmos de conversión comunes. Esencialmente, ambos algoritmos son las operaciones de correlación de la señal original $f(t)$ y la función base. La diferencia es que la transformada rápida de Fourier toma una función trigonométrica infinitamente larga $e^{-i\omega t}$ como la función base, mientras que la transformada wavelet reemplaza la función base con una base wavelet finitamente larga decreciente $\psi_{a,b}(t)$. En comparación con la transformada rápida de Fourier, la transformada wavelet tiene dos ventajas:

- A) Para señales no estacionarias, la transformada rápida de Fourier puede sólo obtener los componentes de frecuencia de la señal, pero no puede determinar los momentos de aparición de cada componente de frecuencia. Cambiando el parámetro b , La transformada wavelet puede localizar los momentos de aparición. de cada componente de frecuencia y generar una imagen tridimensional espectro de tiempo-frecuencia.
- B) Los componentes de alta frecuencia en las señales de salto son difíciles de extraer mediante la transformada rápida de Fourier. Por el contrario, son fáciles de extraer por transformada Wavelet. La Figura 2(a) muestra una parte de una señal de onda cuadrada periódica, y las Figuras 2 (b) y (c) son los resultados de la conversión de tiempo-frecuencia de la señal que utiliza la transformada rápida de Fourier y la transformada wavelet, respectivamente. Como se muestra en la Figura 2 (b), los componentes de

frecuencia de la señal se concentran en los picos $H(f = 5\text{Hz})$. Con el aumento de la frecuencia, la función espectral decrece rápidamente y es casi insignificante a 1000 Hz. Por lo tanto, cuando se selecciona la transformada rápida de Fourier como algoritmo de conversión, los componentes de alta frecuencia de la señal de onda cuadrada son difíciles de extraer. La Figura 2 (c) son los coeficientes de wavelet a 1000 Hz. Se puede ver que los coeficientes de wavelet se vuelven muy grandes en los cuatro momentos de salto. La transformada Wavelet puede extraer con éxito los componentes de alta frecuencia de la señal de onda cuadrada, lo que ayuda a calcular el espectro de impedancia con precisión (Du et al., 2021b).

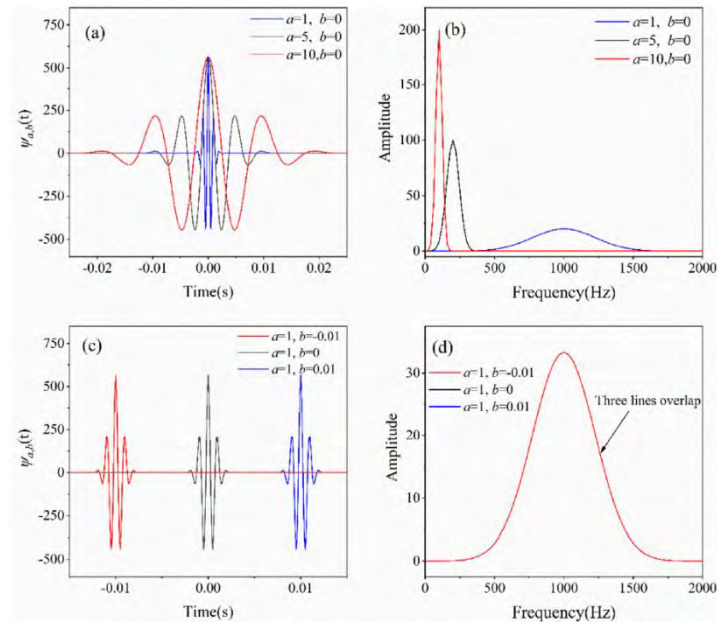


Figura 1. La influencia de diferentes valores de a y b en la forma de onda de la subonda y su espectro de frecuencia (Du et al., 2021b)

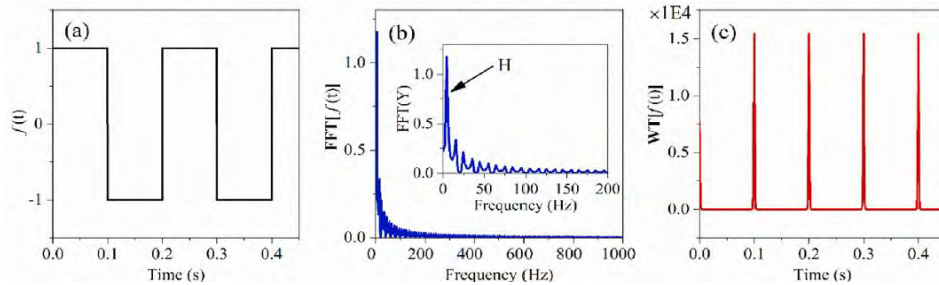


Figura 2. Comparación de la WT y FFT (Du et al., 2021b)

1.4 Estado del arte

1.4.1 Métodos para estimar el SoH

En la actualidad se han implementado distintos métodos para estimar el estado de salud de una batería (SoH). A continuación, se presentan las principales técnicas para estimar este parámetro.

1.4.1.1 Filtro de Kalman Dual Extendido (DEKF)

Este método, se enfoca en modelar la batería utilizando un modelo polinomial, los parámetros se predicen mediante el método de optimización de gradiente reducido generalizado. Para poder estimar el estado de salud de la batería se hace uso del filtro de Kalman dual extendido (DEKF), es decir se emplean dos filtros de Kalman extendido, donde el primero se usa para estimar la resistencia interna y la capacidad real de la batería, y el segundo filtro se usa para estimar el SoC y el SoH de la batería mediante el método de desvanecimiento de capacidad y el método de resistencia. Este método estima con éxito la resistencia interna y la capacidad de la batería, así como el SoH a partir de los resultados de la estimación de los parámetros de la batería, además, proporciona métodos más precisos con menor esfuerzo computacional y resultados el tiempo real (Azis et al., 2019).

1.4.1.2 Relación intrínseca entre la resistencia interna óhmica y la capacidad

Este método es usado para estimar el estado de salud de una batería (SoH) a través de la relación lineal que existe entre la resistencia óhmica y el desvanecimiento de la capacidad. Para emplear este método es necesario establecer un modelo de circuito equivalente para poder simular las características dinámicas de la batería e identificar los parámetros del modelo, para esto en este artículo se empleó el modelo de circuito equivalente de Thevenin y se empleó el algoritmo de mínimos cuadrados recursivos. Según la relación lineal entre la resistencia óhmica y el desvanecimiento de la capacidad, ambas resistencias óhmicas (al principio y al final de la vida útil de la batería) se estiman por medio de dos ciclos de descarga aleatorios en diferentes etapas del envejecimiento. Por último, se aplica un estimador de SoH que consiste en estimar los ciclos restantes de la batería. Este método arroja buenos resultados con un esfuerzo computacional muy bajo (Chen et al., 2018).

1.4.1.3 Conteo de Coulomb y análisis de voltaje diferencial

Para estimar el estado de salud de la batería existen métodos basados en modelos que requieren modelos de batería sofisticados, y los métodos basados en datos de batería y una cantidad considerable de cálculos. Para poder evitar esto se propone el método de conteo de coulomb fusionado con el análisis de voltaje diferencial ya que este método no necesita modelos para poderse implementar. Este método se emplea bajo una etapa de descarga de corriente constante, para poder llevar a cabo se necesita de dos estados de carga y el tiempo de medición correspondiente. Las curvas del voltaje diferencial se obtienen a partir de los parámetros medibles de la batería, después estas curvas son combinadas con el eje x del estado de carga de la batería, esto para poder tener las curvas del estado de carga en función del voltaje diferencial y por último se estima el estado de carga de la batería mediante un análisis discreto de la curva del estado de carga y del voltaje diferencial (S. Zhang et al., 2020).

1.4.1.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una forma no destructiva para medir la impedancia de la batería y ofrece una visión detallada del estado de funcionamiento de la batería. Esta técnica proporciona información detallada sobre el estado de salud de la batería, pero requiere largos tiempos de descanso para evitar el efecto de relajación de la batería afecte la medición de EIS (Messing et al., 2021).

En este artículo (L. Wang et al., 2023) se realizó la medición de la EIS a una batería de iones de litio, esta batería fue analizada a 25°C y se le aplicaron frecuencias en un rango de 10mHz a 10kHz, estas frecuencias se llevaron a cabo a partir de alta frecuencia a baja frecuencia. Se optó por usar el modo potencioestático, la cual el voltaje de excitación fue de 5mV. Como se mencionó antes, la batería tiene que tener un tiempo de descanso que en este caso fue de 2 horas después del análisis de diferentes estados de carga (SOC) que fueron 0% SOC, 25% SOC, 50% SOC, 75% SOC Y 100% SOC. Generalmente el método de EIS se ajusta mediante un circuito de modelo equivalente, pero en este caso se optó por realizar un modelo matemático propio basándose en los datos de impedancia originales, es decir, la parte real medida directamente, la parte imaginaria y el ángulo de fase.

En el trabajo presentado por (Pang., et al 2023), se introduce un método innovador para estimar el estado de salud (SOH) de las baterías LiFePO₄. Este método emplea la relación entre la parte real del cruce por cero de un gráfico de Nyquist (impedancia a 0,99 Hz en este artículo) y la parte real del punto de inflexión de baja frecuencia en el gráfico de Nyquist (impedancia a 1976 Hz en este artículo) para determinar el SOH de una LIB. Las frecuencias mencionadas (0,99 y 1976 Hz) se seleccionan en este enfoque debido a que la resistencia óhmica y la resistencia de transferencia de carga de las baterías reflejan diferentes fenómenos electroquímicos y permanecen relativamente estables con variaciones en el estado de carga (SOC), pero experimentan cambios significativos con variaciones en el estado de salud (SOH). A través de dos funciones de ajuste de pedidos, este parámetro podría emplearse para estimar directamente el SOH de la batería.

En (Luo et al., 2021) propone un método para la predicción rápida del estado de salud de las baterías de energía retiradas utilizando la espectroscopía de impedancia electroquímica en el cual el rango de frecuencias de interés fue de 10 mHz a 1 kHz en el cual la amplitud fue de 4mV. Este método establece un modelo matemático utilizando los parámetros del elemento de fase constante en el modelo de circuito equivalente de espectroscopía de impedancia electroquímica construido y el SOC y SOH de la batería. Este método logra la estimación rápida del SOH de las baterías de energía retiradas. Los resultados de los experimentos de verificación muestran que este método reduce en gran medida el tiempo de prueba, ahorra energía y logra la estimación rápida del estado desconocido de carga y salud de la batería con un error de predicción de menos del 2%.

1.4.2 Métodos para el cálculo de la impedancia

Los métodos tradicionales de medición de la impedancia generalmente aplican perturbaciones sinusoidales en un cierto rango de frecuencias para las baterías de ion-litio este método es una herramienta no destructiva el cual puede reflejar los cambios en el cátodo, el ánodo, el electrolito y la capa del electrolito sólido en el proceso de envejecimiento de las baterías. Este método de medición de la impedancia tiene un amplio rango de frecuencias, el cual nos llevaría mucho tiempo implementarlo, sin embargo, los grandes avances de la investigación se han enfocado en solucionar este problema. Por ello, se han empleado herramientas como las transformadas de Fourier, Laplace y, más recientemente, la de Wavelet para reducir el tiempo de medición de la impedancia (M. Zhang et al., 2023).

Debido a que este trabajo se enfocara en el análisis de impedancia con la transformada de Fourier y la transformada de Wavelet, se ha hecho el estudio del estado del arte de estas dos técnicas para la medición de la impedancia.

1.4.2.1 Método de medición de impedancia con transformada de Fourier

La transformada de Fourier (FT) es una transformación matemática que descompone funciones en función del tiempo en funciones en función de la frecuencia. El método comúnmente usado para la medición de la impedancia se basa en la FT, la esencia de este método es que mientras se aplica una señal de excitación las señales de voltaje y corriente se miden de vuelta por convertidores analógico a digital (ADC) de alta precisión que se encuentran a una frecuencia de muestreo considerablemente alta. Los fasores de tensión y corriente correspondientes a una frecuencia f se calculan aproximando las siguientes integrales (Szekeres et al., 2021):

$$U(f) = \int_{-\infty}^{\infty} U(t) \cdot e^{-2\pi f i t} dt \quad (3)$$

$$I(f) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot e^{-2\pi f i t} dt \quad (4)$$

En (Lyu et al., 2019) presenta una técnica de medición en el dominio del tiempo basada en la Transformada Rápida de Fourier (FTT), esto debido a que el tiempo de adquisición de la impedancia suele ser muy largo e inadecuado para mediciones rápidas de impedancia en línea. Se uso una señal de excitación multiseno al sistema. A través de FFT, las señales adquiridas se transforman del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, por lo cual, se calcula la impedancia en el dominio de la frecuencia. Esta técnica se verificó en un circuito equivalente de la batería de ion-litio. Los resultados de los datos de impedancia demuestran que la técnica propuesta con la FTT tiene un error pequeño al estimar la impedancia y reduce el tiempo de adquisición considerablemente.

En (Lu et al., 2019) se propone un método de medición rápida de EIS mediante un algoritmo basado en la FFT. El estudio concluye que es posible obtener mediciones en el rango de 0.01 Hz a 10 kHz, reduciendo el tiempo en dos tercios en comparación con estaciones de trabajo electroquímicas comerciales.

En (IEEE Industrial Electronics Society et al., n.d.) realizan un estudio sobre la estimación del estado de salud (SOH) de las baterías de iones de litio (LIBs) mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el dominio del tiempo. El objetivo principal del estudio es proponer una técnica efectiva y económica para evaluar la seguridad y confiabilidad de las baterías de iones de litio. El estudio se realizó utilizando baterías de iones de litio de tipo UR14500P de Sanyo, que se sometieron a pruebas de envejecimiento a 1C y 2C, donde el rango de frecuencia de medición fue de 0,1 Hz ~ 1000 Hz y se seleccionaron diez puntos de frecuencia de medición por cada diez octavas. Los ciclos de carga y descarga se realizaron a tasas de 1C y 2C, respectivamente, y se incluyeron cinco pasos: carga de corriente constante, carga de voltaje constante, descanso, descarga de corriente constante y almacenamiento. Al final de cada ciclo, antes de la prueba de EIS, se llevaron a cabo una serie de procesos de carga y descarga para hacer que el SOC alcance el 50%. Los resultados del estudio muestran que la técnica de medición de EIS en el dominio del tiempo es efectiva para estimar el SOH de las baterías de iones de litio. Los parámetros característicos del estado de salud de las baterías, como la resistencia interna y la capacitancia, se pueden extraer con precisión de las mediciones de EIS. Además, se establecieron métodos de evaluación de SOH basados en estos parámetros, que pueden utilizarse para evaluar la seguridad y confiabilidad de las baterías de iones de litio en tiempo real.

1.4.2.2 Método de medición de impedancia con transformada Wavelet

La transformada Wavelet es una técnica matemática utilizada en el procesamiento de señales y la compresión de datos. A diferencia de las transformadas clásicas como la Transformada de Fourier, la Transformada Wavelet permite el análisis de señales no estacionarias, es decir, señales que cambian en el tiempo.

La base fundamental de la transformada Wavelet es la utilización de funciones compactamente soportadas llamadas "wavelets". Estas funciones son versiones escaladas y desplazadas de una función madre, lo que permite analizar diferentes componentes de frecuencia en una señal con una resolución variable en el dominio del tiempo y la frecuencia. La transformada Wavelet divide una señal en sus componentes de alta y baja frecuencia, permitiendo una representación multiresolución. Esto significa que la transformada puede capturar tanto detalles finos como componentes de baja frecuencia o tendencias generales en una señal.

Uno de los aspectos clave de la transformada Wavelet es su capacidad para proporcionar información localizada en el tiempo y la frecuencia. Mientras que la Transformada de Fourier proporciona información sobre las frecuencias presentes en una señal, la transformada Wavelet ofrece información tanto en el dominio de la frecuencia como en el dominio del tiempo, lo que la hace especialmente útil para el análisis de señales transitorias y para detectar cambios abruptos en una señal. Para poder calcular la impedancia con la transformada Wavelet se necesita aplicar una Wavelet madre, la más conveniente para este caso es la Wavelet Morlet Compleja, esta Wavelet madre se produce a partir del producto de una función gaussiana $g(t_m)$ y un término seno $h(t_m)$ la cual se presenta con la siguiente ecuación (X. Wang et al., 2018):

$$\psi(t_m) = g(t_m)h(t_m) = \frac{1}{\sqrt{\pi f_b}} e^{j2\pi f_c t_m} e^{-\frac{t_m^2}{f_b}} \quad (5)$$

Donde t_m es la escala de tiempo de la wavelet madre, f_b es el ancho de banda relacionado con la escala de tiempo de la ventana gaussiana y f_c es la frecuencia central.

La transformada Wavelet madre es una especie de onda amortiguada con buena simetría, y sus parámetros mencionados anteriormente están relacionados con el tiempo, los cuales nos lleva a la conclusión que con la transformada Wavelet se pueden analizar señales no estacionarias a una frecuencia específica que aparece en un momento específico.

Para poder calcular la impedancia de una batería, se deben medir las señales de voltaje $u(t)$ y corriente $i(t)$ en el dominio de tiempo y realizarle la transformada Wavelet, calculándolo con la siguiente ecuación donde a es el factor de escalamiento y b es el parámetro de traslación:

$$\begin{cases} U(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} u(t) \text{conj} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi f_b}} e^{j2\pi f_c \frac{t-b}{a}} e^{-\frac{(t-b)^2}{f_b}} \right) dt \\ I(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} i(t) \text{conj} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi f_b}} e^{j2\pi f_c \frac{t-b}{a}} e^{-\frac{(t-b)^2}{f_b}} \right) dt \end{cases} \quad (6)$$

Estos coeficientes calculados $U(a, b)$ e $I(a, b)$ son vectores representados por la parte real e imaginaria. Teniendo estos coeficientes se calcula la impedancia de la batería $Z(a, b)$, incluyendo el módulo de impedancia y su respectiva fase con la siguiente ecuación:

$$Z(a, b) = \frac{U(a, b)}{I(a, b)} \quad (7)$$

Actualmente se han presentado pocos trabajos relacionados con la estimación de la impedancia aplicando la transformada Wavelet para análisis tiempo-frecuencia de una batería de ion-litio, a continuación, se mencionan algunos trabajos donde se implementó la transformada Wavelet:

En (Park et al., 2022) con fines del SoH, se optó por usar la transformada Wavelet para facilitar la extracción de las características para el procesamiento de datos característicos no lineales de las baterías de ion-litio. Para la estimación del SoH se usaron las técnicas de red neuronal convencional (CNN) y memoria a largo plazo (LSTM) utilizando el método de transformada Wavelet. La precisión usando este método para la estimación del SoH fue del 98.62%.

En (Alves et al., 2019) se presenta un método para estimar la impedancia con la transformada Wavelet discreta estacionaria (SDWPT) de un sistema fotovoltaico en el cual se implementó una wavelet madre real para estimar la impedancia, usando la SDWPT se tiene como ventaja el ancho de banda de frecuencia uniforme como la propiedad invariante en el tiempo. Se hicieron comparaciones con la transformada discreta de Fourier, en el cual se concluyó que el desempeño al usar este método se puede ver afectado por eventos transitorios, el uso de SDWPT demostró resultados experimentales precisos, lo que da como posibilidad implementarlo para aplicaciones en tiempo real.

En (Du et al., 2021a) se propone un método de cálculo de impedancia en línea para celdas de combustible, para este trabajo se usó una señal cuadrada periódica como corriente de excitación estándar, luego, el espectro de impedancia se obtiene convirtiendo la corriente de excitación y el voltaje de respuesta al dominio de la frecuencia usando la transformada Wavelet madre de Morlet. Para medir la precisión de la impedancia calculada con este método se probó primero haciendo la medición fuera de línea y se comprobó que los errores de la parte real e imaginaria se encuentran dentro del 5% y el 10%.

1.5 Estructura del documento

Capítulo 2. Baterías de Ion Litio: Se presentan los fundamentos de las baterías de ion-litio, su funcionamiento, los modelos eléctricos empleados para representarlas y técnicas de diagnóstico. También se introducen la Transformada de Fourier y la Transformada Wavelet.

Capítulo 3. Caracterización de baterías: Se aborda el uso de la EIS, FFT y DWT para analizar el comportamiento interno de la batería y detectar signos de envejecimiento mediante análisis espectral y multiresolución.

Capítulo 4. Sistema experimental para caracterización de baterías: Se describe el diseño del sistema basado en una fuente de corriente bidireccional, útil para ciclar la batería, aplicar la técnica EIS y estimar el SOC.

Capítulo 5. Análisis de la metodología para determinar los parámetros del ECM: Se explica la metodología experimental para obtener los parámetros del modelo Doble de Thévenin y se analiza su evolución con el envejecimiento.

Capítulo 6. Implementación experimental de la técnica EIS y estimación del SOH mediante redes neuronales: Se detalla el envejecimiento cíclico aplicado y el uso de redes neuronales entrenadas con datos EIS para estimar el SoH y el SOC.

Capítulo 7. Análisis del envejecimiento mediante la DWT y el análisis multiresolución: Se aplica la DWT para estudiar la evolución energética de las señales y detectar degradación mediante el análisis del índice espectral ξ .

Capítulo 8. Conclusiones: Se resumen los principales hallazgos, el cumplimiento de los objetivos y se proponen futuras líneas de investigación en monitoreo inteligente de baterías.

Capítulo 2

Baterías de Ion Litio

2.1 Introducción

Una batería es un dispositivo que se encarga de convertir la energía química almacenada en su estructura interna en energía eléctrica por medio de la reacción química oxido-reducción. La reacción química producida es gracias a las distintas partes de la batería, conocidas como, el ánodo, el cátodo y el electrolito, ya que estas tienen diferentes funciones que permiten el flujo de iones y electrones (Linden & Reddy, 2002).

Con el paso del tiempo las baterías se fueron clasificando en dos tipos, las del tipo primarias y secundarias. La diferencia entre ambas es que las del tipo primarias, que debido a su naturaleza no pueden ser recargadas cuando su energía se agota, y las del tipo secundarias, que pueden ser cargadas, como es el caso de las baterías de ion-litio (Linden & Reddy, 2002).

Las características del funcionamiento de una batería se enfocan en diversos parámetros, estos parámetros son importantes para conocer el tiempo de vida de una batería. Uno de los parámetros son las corrientes máximas que se pueden emplear para cargar y descargar la batería, que varía entre 45mA y 90mA, los voltajes de carga y de corte son de 4.2 V y 2.75 V respectivamente. Los ciclos de vida también se deben de tomar en cuenta ya que la mayoría de las baterías manejan 500 ciclos de operación.

2.1.1 Funcionamiento de una celda

Una batería consta de un conjunto de celdas que dependiendo de su aplicación, capacidad o voltaje de salida deseado se conectan en serio o paralelo, el funcionamiento de estas se basa en dos procesos, descarga y recarga (Linden & Reddy, 2002).

Durante la descarga, cuando la celda se conecta a una carga externa, los electrones fluyen desde el ánodo (el cual es el encargado de entregar electrones al circuito externo y se oxida en la reacción electroquímica) hasta el cátodo donde se aceptan los electrones y se reduce el material. Este procedimiento es gracias al electrolito,

el cual funciona como conductor iónico, el cual provee un medio para la transferencia de carga entre el ánodo y cátodo (Linden & Reddy, 2002).

En el proceso de carga el proceso es invertido, es decir, el flujo de corriente se invierte, y comienzan a fluir los electrones desde el cátodo hasta el ánodo a través del electrolito, los cuales toman el papel de oxidante y reductor respectivamente. (Linden & Reddy, 2002).

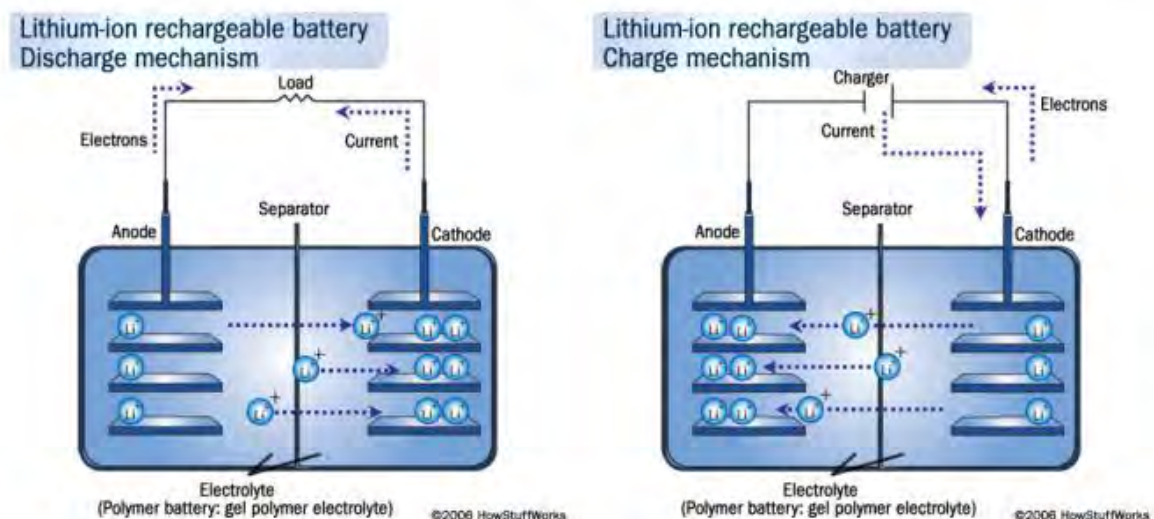


Figura 3. Funcionamiento de las celdas de una batería (carga y descarga) (Linden & Reddy, 2002)

2.1.2 Tipos de baterías según el material de los electrodos

Anteriormente se mencionó que las baterías estaban compuestas por celdas, estas celdas se forman a partir de tres elementos el ánodo, cátodo y el electrolito. Las características de estos tres elementos toman gran importancia para el rendimiento y el comportamiento de la batería.

Para el caso del ánodo debe ser un buen conductor electrónico para que se lleve a cabo el transporte de los electrones desde el ánodo hasta el cátodo, y se debe de tomar en cuenta los siguientes requisitos para la elección del material a emplear: (Flores & Rodríguez, 2012).

1. Conductividad electrónica elevada.
2. Conductividad iónica para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones de oxígeno.
3. Estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno y con el resto de componentes de la celda.

4. Coeficientes de expansión térmica similares al resto de componentes.
5. Puede ser lo suficientemente delgado para evitar pérdidas por transferencia de masa, pero lo suficientemente grueso para distribuir la corriente.

En el caso del cátodo las características deben de ser las siguientes: (Flores & Rodríguez, 2012).

1. Alta conductividad eléctrica.
2. Compatibilidad química con el electrolito.
3. Debe de ser delgado y poroso, suficientemente delgado para evitar pérdidas por transferencia de masa, pero lo suficientemente grueso para distribuir la corriente.
4. Estable en medios oxidantes.
5. Alta conductividad iónica.
6. Fabricación relativamente simple.

Tomando en cuenta estas características, en la actualidad los cátodos de las baterías de litio primarias (No recargables) pueden estar compuesto por dióxido de azufre, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurillo, óxido de bismuto, cloruro de cobre, óxido cúprico, dicloruro de cobre, sulfuro de cobre, dióxido de manganeso, sulfuro de níquel, entre otros dando así origen a las baterías primarias de litio/óxido de cobre (Li/CuO), litio/dióxido de manganeso (Li/MnO₂), litio/dióxido de azufre (Li/SO₂), litio/cloruro de tionilo (Li/SOCl₂), entre otras (Liu, Elias, et al., 2021).

Para el caso de baterías secundarias (Recargables) el electrodo negativo es formado por carbono (Chae et al., 2020), y por otro lado el electrodo positivo se fabrica con óxido de cobalto litio (LiCoO₂), litio óxido de manganeso (LiMn₂O₄), litio ferrofosfato (LiFePO₄), litio-manganeso-níquel-óxido de cobalto (LiNiMnCoO₂), litio-níquel-cobalto-óxido de aluminio (LiNiCoAlO₂) y titanato de litio (IEEE Staff, & IEEE Staff, 2011), (Benato et al., 2017), (Anseán et al., 2013).

2.2 Tipos de envejecimiento

El envejecimiento de las baterías es un problema crítico que afecta la potencia y la capacidad energética a lo largo de su vida útil. La degradación de las baterías de ion-litio ocurre tanto durante el uso continuo como cuando están inactivas. Esto se debe al estrés físico que experimentan y a reacciones químicas secundarias. Podemos identificar tres modos principales de envejecimiento en estas baterías (Vermeer et al., 2022):

1. **Pérdida de inventario de litio (LII):** Esto implica la disminución de iones de litio activos disponibles para el ciclo. Puede ser causado por la formación de una película superficial, reacciones de descomposición y recubrimiento de litio. Esta pérdida está asociada con la disminución de la capacidad efectiva de la celda.
2. **Pérdida de Material Activo (LAM):** Se refiere a la pérdida o deterioro del material anódico o catódico disponible. Puede ser resultado del crecimiento de la capa superficial del electrodo o de grietas y exfoliaciones inducidas por ciclos. Este tipo de envejecimiento puede afectar tanto la potencia como la capacidad de la batería.
3. **Pérdida de Conductividad (CL o pérdida de contacto):** Describe la degradación de las partes eléctricas, como la corrosión de la corriente y la descomposición del aglutinante.

En resumen, estos modos de envejecimiento están vinculados a factores de estrés operativos, que son las causas de la degradación de las baterías de ion-litio. Cada uno tiene efectos específicos en la capacidad, la potencia y la eficiencia general de la batería.

A continuación, se muestra una descripción general de la correlación entre los factores de estrés operativos (las causas de la degradación), los mecanismos de envejecimiento correspondiente, el modo de envejecimiento y su efecto en el envejecimiento de las baterías de ion-litio. La degradación de las baterías de ion-litio puede dividirse en dos tipos principales (Vermeer et al., 2022):

1. **Envejecimiento del calendario:** Esto se refiere a la disminución de la capacidad de carga de la batería durante su almacenamiento o cuando está en estado inactivo. Este tipo de degradación ocurre debido a reacciones secundarias provocadas por la inestabilidad termodinámica de los materiales.
2. **Envejecimiento Cíclico:** Involucra la degradación como resultado del ciclo de carga y descarga de la batería. Diversos efectos inducidos cinéticamente, como cambios de volumen o gradientes de concentración, resultan en una degradación adicional.

La pérdida de capacidad debido al envejecimiento del calendario se puede dividir en dos partes: pérdida de capacidad reversible e irreversible. La parte reversible puede restaurarse al recargar la batería, mientras que la parte irreversible no. Los tres factores clave que influyen en el envejecimiento del calendario son la temperatura, el estado de carga (SoC) y el tiempo.

Para analizar los mecanismos de envejecimiento, se utilizan tanto técnicas post-mortem como métodos no destructivos. Las técnicas post-mortem incluyen microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), entre otras. Por otro lado, los métodos no destructivos se refieren al análisis de capacidad incremental/análisis de voltaje diferencial (ICA/DVA) o espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), que se basan en la medición de señales eléctricas externas (Vermeer et al., 2022).

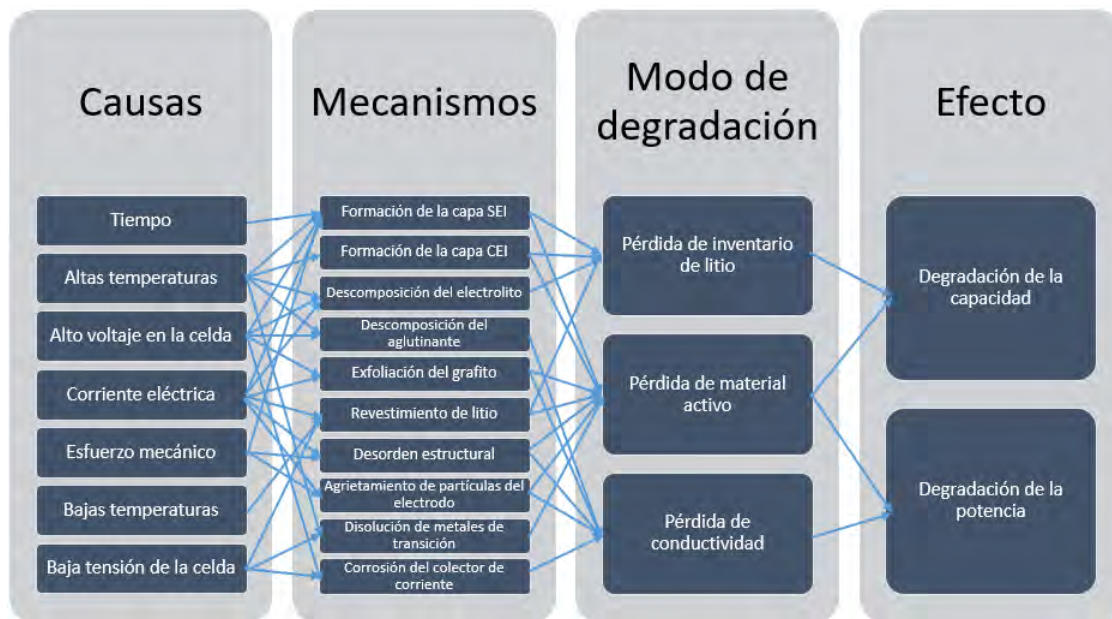


Figura 4. Causas de degradación, mecanismos de envejecimiento correspondientes, modo de envejecimiento y su efecto en el envejecimiento de LIB

2.3 Estado de salud

El monitoreo del Estado de Salud (SOH) de las baterías de iones de litio es crucial para asegurar su funcionamiento confiable y seguro. El SOH, influenciado por diversos factores, representa el estado actual del rendimiento de la batería en comparación con su estado inicial, pero su estimación precisa es un desafío debido a su dependencia del proceso de envejecimiento (Edge et al., 2021b).

Este indicador de salud de la batería no puede medirse directamente, como lo harías con el voltaje, lo que dificulta la evaluación de su vida útil. La estimación del SOH está estrechamente vinculada al historial de uso de la batería, siendo factores clave las tasas de corriente, la temperatura y el rango operativo. Estos elementos impactan el envejecimiento de la batería, generando diferentes caminos de degradación.

Para estimar cuánta energía o potencia puede proporcionar actualmente una batería, los investigadores utilizan parámetros de caracterización como la capacidad, la impedancia o aspectos más detallados, como el número de iones de litio ciclables o el tiempo de difusión de iones de litio. Se emplean dos definiciones tradicionales para cuantificar el SOH (Edge et al., 2021b):

1. **Basado en la capacidad:** Utiliza la relación entre la capacidad nominal inicial y la capacidad actual de la batería a una tasa determinada, expresándose como un porcentaje.

$$SOH_E = \frac{C_{aged}}{C_{fresh}} \times 100\% \quad (8)$$

Donde:

- C_{fresh} es la capacidad nominal a una determinada tasa C cuando la batería está en estado nuevo.
- C_{aged} es la capacidad envejecida con la misma tasa C.

2. **Basado en la impedancia:** Considera la relación entre la resistencia interna inicial y la resistencia actual de la batería, también expresada como un porcentaje.

$$SOH_P = \frac{R_{EOL} - R_{aged}}{R_{EOL} - R_{fresh}} \times 100\% \quad (9)$$

Donde:

- R_{fresh} es la resistencia interna inicial en estado nuevo.
- R_{EOL} es la resistencia interna al final de la vida útil.
- R_{aged} es la resistencia interna envejecida medida o estimada en un momento determinado.

3. **Basado en los ciclos de envejecimiento:** Utiliza una relación entre los ciclos de carga y descarga máximos establecidos por el fabricante y los ciclos actuales de la batería

$$SOH_C = \left(1 - \frac{N_{Ciclos}}{N_{Ciclos\ max}}\right) \times 100\% \quad (10)$$

Donde:

- $N_{Ciclos\ max}$ es la cantidad de ciclos establecidos por el fabricante.

- N_{ciclos} es la cantidad de ciclos de carga y descarga actuales de la batería.

Existen múltiples métodos para estimar el SOH (Edge et al., 2021b):

1. **Basado en la capacidad:** Mide directamente la pérdida de capacidad de la batería mediante pruebas de carga y descarga, aunque estas pruebas son difíciles de llevar a cabo en entornos prácticos debido a limitaciones técnicas.
2. **Basado en el voltaje:** Analiza la relación entre el voltaje a circuito abierto y el estado de carga, pero requiere un largo período de inactividad de la batería, lo que no es práctico en aplicaciones en tiempo real.
3. **Basado en la temperatura:** Monitoriza la temperatura de la batería para estimar el SOH, utilizando métodos de aprendizaje automático para una estimación precisa incluso sin conocer las reacciones internas de la batería.
4. **Basado en la expansión:** Examina la relación entre la tensión y el estrés en el material activo del electrodo, vinculándolo al desvanecimiento de la capacidad como un método para diagnosticar el SOH.
5. **Basado en la impedancia:** Utiliza cambios en la impedancia para describir el desgaste de la batería, ya que este fenómeno se asocia con la disminución de la capacidad de potencia.

2.4 Modelos de circuito equivalentes

Los modelos de circuito equivalentes (ECM) son herramientas fundamentales en la ingeniería eléctrica para representar de manera simplificada el comportamiento de dispositivos eléctricos y componentes en sistemas complejos.

En el contexto del envejecimiento de una batería de litio generalmente se recurre a los ECM y a la caracterización de la impedancia, ya que estos modelos pueden reducir la complejidad del comportamiento de la batería en componentes eléctricos más simples. Como resistencias, capacitancias e inductancias. Al observar cómo estos componentes varían con el tiempo, es posible obtener información valiosa sobre el envejecimiento de la batería (Meddings et al., 2020).

Los ECM generalmente se aplican a los datos recolectados al momento de aplicar la EIS interconectando elementos de circuitos eléctricos y ajustando sus parámetros para minimizar la diferencia entre los espectros de impedancia medidos y simulados. Actualmente los ECM se utilizan con frecuencia porque son fáciles de

configurar y llegan a tener un bajo costo computacional a comparación con los modelos físico-químicos. Estos modelos se utilizan para estimar el SOC, SOH, SOP en tiempo real, lo que es importante para el control y la gestión de la batería en aplicaciones de almacenamiento de energía, vehículos eléctricos entre otros (Meddings et al., 2020).

Los ECM pueden variar en complejidad, existen modelos simples que utilizan una fuente de voltaje en serie con una resistencia, hasta modelos más complejos que utilizan mallas de resistencias y capacitores en paralelo para capturar la dinámica de los procesos electroquímicos (Lazanas & Prodromidis, 2023).

2.4.1 Modelo de resistencia interna (R_{int})

El modelo R_{int} es un tipo de modelo de circuito equivalente utilizado en la estimación de los SOC y SOP de las LIB. Estos modelos se basan en la idea de que la batería se puede representar como una fuente de voltaje en serie con una resistencia interna (R_{int}). La fuente de voltaje es usada para representar el voltaje a circuito abierto (OCV) de la batería en función del SOC y la resistencia interna es usada para describir las pérdidas óhmicas internas de la batería (Nejad et al., 2016).

Esta estructura de modelo es lineal en parámetros y es muy simple de implementar en tiempo real, sin embargo, este modelo tiene una gran cantidad de error debido a la ausencia de estados transitorios para capturar la dinámica subyacente de los procesos electroquímicos y termodinámicos (Nejad et al., 2016). El valor de la R_{int} depende del modelo de la batería y del estado en que se encuentre, por lo que el valor es distinto para cada batería, temperatura, estado de carga y llega a depender del envejecimiento cíclico de la batería. Para el caso del SOC el valor de la R_{int} llega a tener variaciones significativas con bajos niveles de carga (Jiang & Zhang, n.d.).

A continuación, se muestra el esquema de este modelo:

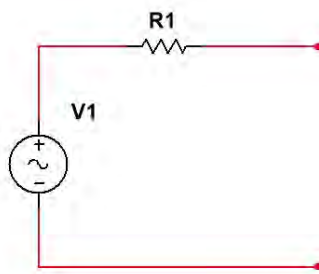


Figura 5. Modelo de resistencia interna (R_{int})

Donde:

- V_1 representa el OCV en función del SOC de la batería.
- R_1 representa la resistencia interna debido a la resistencia de los electrolitos y los electrodos.

La estructura de este modelo es lineal en parámetros y es muy simple de implementar en tiempo real, sin embargo, la ecuación de salida del modelo es solo una estimación aproximada del voltaje terminal real de la batería, lo que puede generar grandes incertidumbres en las estimaciones del SOC. El voltaje de salida es representado por la siguiente ecuación:

$$V_L = V_1 - R_1 I_L \quad (11)$$

2.4.2 Modelo de Thévenin

El modelo de Thévenin es un tipo de modelo de circuito equivalente que se utiliza para representar el comportamiento de una LIB, este modelo es una modificación del modelo Rint, a comparación con este, el modelo de Thévenin se compone de una fuente de voltaje ideal para representar el OCV de la batería en función del SOC, una resistencia en serie y una malla RC.

La resistencia en serie (R_{int}) representa una característica fundamental relacionada con el transporte de cargas, este fenómeno es influenciado tanto por la conducción de electrones como por la de iones. La conductividad de la batería se ve afectada por varios factores, que incluyen la conductividad del electrolito, la presencia de colectores de corriente y posibles modificaciones introducidas por aditivos, el cual la inclusión de aditivos tiene como objetivo mejorar la conductividad electrónica de la batería (Pico et al., 2018).

De esta manera, la conductividad electrónica de la batería, en gran medida, se encuentra determinada por los materiales activos presentes en los electrodos, lo que a su vez incide en la resistividad interna de la batería. La resistividad interna de la batería es un valor que varía con la temperatura, el SOC y los ciclos de trabajo, y se obtiene mediante experimentación al medir la caída de voltaje de la batería durante un pulso de corriente. Los valores típicos de este parámetro suelen estar en el rango de $\mu\Omega$ a Ω (Pico et al., 2018).

Los demás elementos representados en la malla RC se centran en el comportamiento de la Interfaz Electrolítica Sólida (SEI) que se forma en la batería.

El capacitor busca simular la capacitancia de doble capa que se origina cuando hay una diferencia de potencial entre los electrodos y la solución, lo que conduce a la absorción de iones. Este fenómeno se aplica tanto al cátodo como al ánodo, considerando la separación de cargas entre las capas del electrodo y el electrolito. Este parámetro contribuye a modelar el efecto de recuperación del voltaje que experimenta la batería cuando se somete a una corriente distinta de cero. Los valores típicos para este parámetro se encuentran en un rango que va desde μF a kF (Pico et al., 2018).

Por otro lado, la resistencia en paralelo con el capacitor representa la velocidad de transferencia de carga. Es decir, modela la reacción química en el electrodo que involucra el intercambio o transferencia de cargas. Las magnitudes típicas para este parámetro oscilan entre $\mu\Omega$ a Ω (Pico et al., 2018).

A continuación, se muestra el esquema de este modelo:

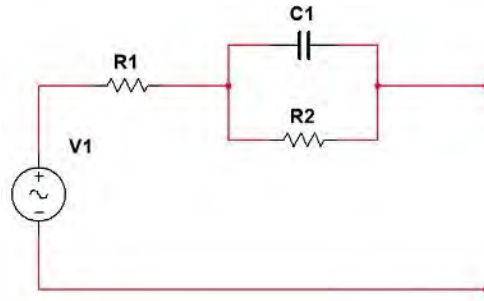


Figura 6. Modelo de Thévenin

Donde:

- V_1 representa el OCV en función del SOC de la batería.
- R_1 representa la resistencia interna debido a la resistencia de los electrolitos y los electrodos.
- R_2 representa la resistencia SEI.
- C_1 representa la capacitancia SEI.

Las ecuaciones que representan al modelo de Thévenin son las siguientes:

$$V_L = V_1 - V_{C1} - R_1 I_L \quad (12)$$

$$\dot{V}_{C1} = -\frac{V_{C1}}{R_2 C_1} + \frac{I_L}{C_1} \quad (13)$$

La primera ecuación es la utilizada para calcular el voltaje a circuito abierto V_L la cual es idéntica a la representada en el modelo Rint, pero a diferencia, en este caso

se agrega un termino V_{C1} la cual representa el voltaje en el capacitor. La ecuación $\dot{V}_{C1}$ representa la dinámica en las cargas y descargas de la batería de Ion-Litio.

2.4.3 Modelo Doble de Thévenin

El Modelo Doble de Thévenin recibe su nombre debido a que es una mejora del modelo de Thévenin simple. A diferencia del modelo simple, el Modelo Doble de Thévenin consta de una segunda malla RC. En este modelo, se encuentran una fuente de voltaje que representa el Voltaje de Circuito Abierto (OCV) de la batería, junto con dos mallas RC. La primera malla RC está relacionada con la Interfaz Electrolítica Sólida (SEI), mientras que la segunda malla RC se relaciona con la transferencia de cargas y la capacitancia de doble capa (Nejad et al., 2016).

La precisión y el esfuerzo computacional de estos modelos dependen del número de bloques RC (resistencia-capacitancia). A medida que aumenta la cantidad de pares RC, la precisión también aumenta, pero al mismo tiempo, el tiempo de cálculo se incrementa. Para abordar tanto los procesos electroquímicos rápidos como los lentos en una batería, se prefiere utilizar un modelo de Thévenin de segundo orden en lugar de uno que utilice un solo bloque RC. En este modelo, el OCV de la batería se representa mediante una fuente de voltaje, mientras que la resistencia interna de la celda se representa con la resistencia R_{int} . Las baterías de iones de litio exhiben un comportamiento altamente no lineal y no estacionario, lo cual es resultado de dos procesos dinámicos distintos: la polarización de activación y la polarización de concentración. El Modelo Doble de Thévenin aborda estos fenómenos utilizando el primer y el segundo bloque RC, respectivamente (Leonowicz et al., n.d.).

El primer bloque RC modela el sobrepotencial de activación, también conocido como polarización de transferencia de carga, el cual representa la energía de activación requerida para que ocurran las reacciones electroquímicas en la batería. Por otro lado, el segundo bloque RC se encarga de la polarización de transporte de masa, que refleja la caída de voltaje debido al gradiente de concentración en el interior de la batería (Leonowicz et al., n.d.). Es importante destacar que todos los parámetros mencionados anteriormente son sensibles a la temperatura, el estado de carga (SOC) y la corriente. Por lo tanto, para lograr una caracterización eléctrica y térmica completa de la batería, es necesario utilizar un modelo de alta precisión y llevar a cabo numerosas pruebas (Leonowicz et al., n.d.).

A continuación, se muestra el esquema de este modelo:

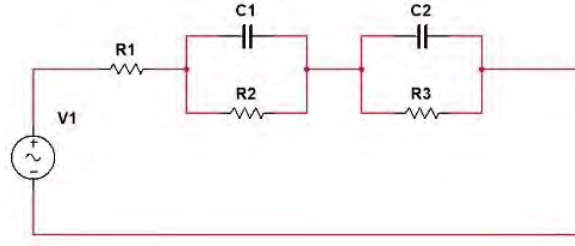


Figura 7. Modelo Doble de Thévenin

Donde:

- V1 representa el OCV en función del SOC de la batería.
- R1 representa la resistencia interna debido a la resistencia de los electrolitos y los electodos.
- R2 representa la resistencia SEI.
- C1 representa la capacitancia SEI.
- R3 representa la resistencia de la transferencia de carga (CT).
- C2 representa la capacitancia de doble capa (DL).

Las ecuaciones dinámicas del modelo de Thévenin con doble polarización son las siguientes:

$$V_L = V_1 - V_{C1} - V_{C2} - R_1 I_L \quad (14)$$

$$\dot{V}_{C1} = -\frac{V_{C1}}{R_2 C_1} + \frac{I_L}{C_1} \quad (15)$$

$$\dot{V}_{C2} = -\frac{V_{C2}}{R_3 C_2} + \frac{I_L}{C_2} \quad (16)$$

Donde $\dot{V}_{C1}$ y $\dot{V}_{C2}$ corresponden al voltaje del capacitor de sus respectivas mallas.

2.5 Representación de la impedancia en el diagrama de Nyquist

La representación de la impedancia de una LIB en un diagrama de Nyquist resulta ser una herramienta de gran utilidad para comprender y caracterizar su comportamiento eléctrico en diversas condiciones. Un diagrama de Nyquist es una representación gráfica que muestra la impedancia en relación a la frecuencia, y es ampliamente empleado en el campo de la electroquímica para analizar sistemas electroquímicos, como las baterías. Este tipo de representación gráfica describe la relación existente entre las partes real e imaginaria de la impedancia, lo cual permite visualizar y analizar los distintos procesos químicos y físicos que tienen lugar en la

batería (Meddings et al., 2020). En general, estas regiones del diagrama de Nyquist corresponden a los diversos procesos que se desarrollan en la batería, y se utilizan como una herramienta eficaz para analizar las características de las LIB, en combinación con el ECM correspondiente. Es relevante destacar que la elección del ECM a emplear es un factor crucial, ya que la representación de la impedancia en el gráfico de Nyquist varía en función del ECM utilizado. A continuación, se muestra cómo se refleja esta variación en el gráfico de Nyquist.

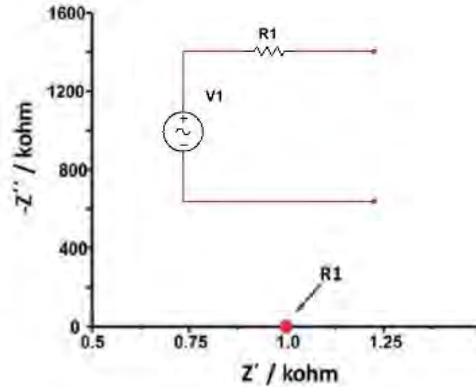


Figura 8. Gráfico de Nyquist correspondiente al ECM Rint

Cuando el ECM consta de una sola resistencia, la parte real de la impedancia es igual a R_1 , mientras que la parte imaginaria es cero. Esto significa que, en el gráfico de Nyquist, la impedancia se representa como un único punto situado en el eje real. En otras palabras, los valores de impedancia en todas las frecuencias de excitación son exactamente iguales y coinciden con el valor de la resistencia interna (R_1) de la batería. En este caso, el gráfico de Nyquist es muy simple y muestra un punto en el eje real, lo que indica que la batería se comporta de manera puramente resistiva en todas las frecuencias (Lazanas & Prodromidis, 2023).

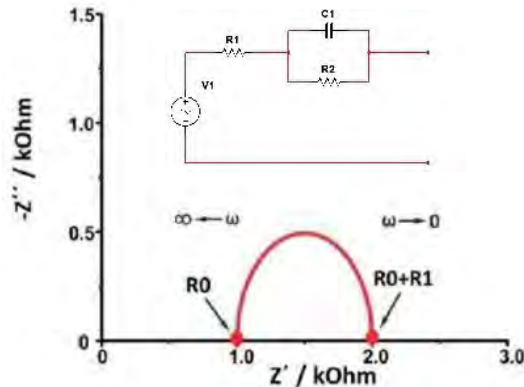


Figura 9. Gráfico de Nyquist correspondiente al ECM de Thévenin

En el caso del Modelo de Thévenin, el comportamiento del circuito es predominantemente resistivo, y como resultado, el gráfico de Nyquist muestra un semicírculo que se desplaza hacia el eje real con un valor igual a la resistencia interna (R_0) de la batería. En este diagrama, las frecuencias altas se representan en la parte cercana al valor de la resistencia interna, lo que corresponde a la intersección con el eje real. Por otro lado, las frecuencias bajas se representan en la parte del semicírculo que está más alejada del eje real y está relacionado con la suma de la resistencia interna (R_0) con la resistencia de la Interfaz Electrolítica Sólida (SEI). En resumen, el gráfico de Nyquist en el Modelo de Thévenin refleja una combinación de la resistencia interna y la resistencia SEI en función de la frecuencia (Lazanas & Prodromidis, 2023).

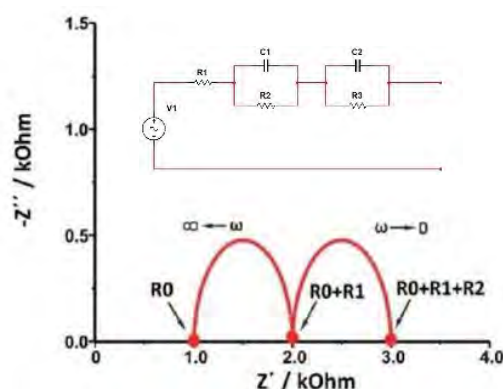


Figura 10. Gráfico de Nyquist correspondiente al ECM Doble de Thévenin

Este gráfico de Nyquist, en comparación con el anterior, presenta una representación más detallada de las frecuencias altas y medias. En las frecuencias altas, al igual que en el gráfico anterior, se refleja en la intersección con el eje real, que está relacionada con la resistencia interna de la batería (R_0).

En las frecuencias medias-altas, el primer arco del espectro se asocia a la difusión de iones de litio a través de la capa SEI y se modela con la resistencia R_1 del Modelo Doble de Thévenin (Liu et al., 2023). En las frecuencias medias-bajas, el segundo arco representa la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito, donde se forma una doble capa eléctrica modelada como un capacitor (C_2), y la resistencia R_2 refleja la resistencia de transferencia de carga (Liu et al., 2023).

Capítulo 3

Caracterización de baterías

3.1 Introducción

La caracterización precisa del comportamiento interno de las baterías de ion litio es esencial para comprender su rendimiento, diagnosticar fallas y estimar parámetros clave como el estado de salud (SoH) y el estado de carga (SOC). Una de las técnicas más empleadas para este propósito es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), la cual permite estudiar los procesos electroquímicos internos mediante la aplicación de señales de excitación en un rango de frecuencias, y el análisis de la respuesta en corriente o voltaje.

Para extraer e interpretar adecuadamente la información contenida en las señales adquiridas, es necesario recurrir a herramientas matemáticas que permitan analizar su comportamiento en distintos dominios. La Transformada de Fourier es ampliamente utilizada para representar señales en el dominio de la frecuencia, mientras que la Transformada Wavelet ofrece una representación conjunta en tiempo y frecuencia, siendo especialmente útil para señales no estacionarias, como las que se obtienen de procesos dinámicos de carga y descarga.

La combinación de la EIS con estas herramientas matemáticas proporciona una base sólida para el análisis avanzado de baterías, permitiendo identificar parámetros característicos, detectar efectos de envejecimiento y desarrollar modelos predictivos que mejoren su monitoreo y gestión.

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La EIS es un método no intrusivo fundamental para la caracterización de LIB, utilizada como herramienta de diagnóstico o pronóstico para garantizar la calidad de la batería, estimar el SOC, SOH y para el monitoreo de la temperatura interna (Meddings et al., 2020).

En las mediciones EIS convencionales, se aplica una perturbación senoidal en modo potenciostático (si la señal es de voltaje) o galvanostático (si la señal es de corriente) a un sistema electroquímico en un amplio rango de frecuencias.

Posteriormente, se registra la respuesta del sistema ante la perturbación aplicada (Lazanas & Prodromidis, 2023). Tres requisitos fundamentales para que una medición de EIS sea válida son la linealidad, la causalidad y la estacionariedad. Los sistemas electroquímicos son inherentemente no lineales, pero la aplicación de una perturbación lo suficientemente pequeña garantiza que la respuesta tenga una relación lineal con la señal de perturbación. Esto implica que la respuesta tiene la misma frecuencia que la señal de perturbación, lo que significa que las contribuciones de armónicos superiores (comunes en sistemas no lineales) son insignificantes. En el caso de sistemas como las LIB, se utiliza típicamente el modo potencioestático con una perturbación de voltaje de 5-25 mV (pico) para garantizar la linealidad de la respuesta del sistema (Lazanas & Prodromidis, 2023).

El rango de frecuencias de interés para la EIS en las baterías de iones de litio es de 10 mHz a 10 kHz. Esto se debe a que las mediciones espectroscópicas de impedancia son influenciadas por varios factores externos, como la carga y descarga de la doble capa eléctrica, las reacciones farádicas y los procesos de difusión. Estos procesos están presentes en las baterías de iones de litio y afectan su comportamiento en función de la frecuencia. Por lo tanto, el rango de frecuencias mencionado es crucial para caracterizar adecuadamente el rendimiento y la respuesta de la batería en diversas condiciones de operación (Lazanas & Prodromidis, 2023).

Para realizar las mediciones de EIS inicialmente se ajusta el voltaje interno, de forma que iguale al voltaje en circuito abierto que posee la batería, de tal forma que no exista un flujo de corriente hacia o desde la batería. Entonces una pequeña señal de excitación es aplicada sobre el voltaje antes mencionado. De esta forma, la pseudo-linealidad es válida. En la siguiente ecuación, se muestra una señal de excitación de voltaje.

$$V_t(j\omega t) = V_0 + \delta V(j\omega t) \quad (17)$$

La respuesta en corriente de la siguiente ecuación es guardada al terminal un ciclo y después se vuelve a repetir el proceso para señales de excitación de diferente frecuencia.

$$I_t(j\omega t) = \delta I(j\omega t - j\phi) \quad (18)$$

Después de realizar el proceso para cada frecuencia se tiene la señal de perturbación de voltaje y la respuesta de la señal de corriente, teniendo estas dos

señales se puede calcular la impedancia compleja, según la frecuencia específica de la señal. Esta impedancia se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$Z(w) = \frac{\delta V(jwt)}{\delta I(jwt - j\phi)} \quad (19)$$

$$Z(w) = Z \cdot \exp(j\phi) \quad (20)$$

$$Z(w) = Z \cdot (\cos(\phi) + j\sin(\phi)) \quad (21)$$

3.3 Transformada de Fourier

La transformada de Fourier es una herramienta crucial en física y matemáticas utilizada para descomponer señales en funciones sinusoidales, transformando una señal del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia. La transformada de Fourier de una función $f(t)$ se define mediante la integral:

$$\hat{f}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-iwt} dt \quad (22)$$

Es esencial en el procesamiento de señales lineales e invariantes en el tiempo, permitiendo filtrado frecuencial, análisis espectral, compresión de señales, reducción de ruido y transmisión de señales. Sin embargo, presenta limitaciones al analizar fenómenos transitorios o eventos localizados en el tiempo debido a su naturaleza global.

Una variante a la Transformada de Fourier es la Transformada de Fourier Ventaneada, diseñada para analizar señales no estacionarias cuyos componentes frecuenciales cambian con el tiempo. Esta técnica aborda la limitación de la transformada de Fourier tradicional, que tiene dificultades para representar eventos localizados en el tiempo. La transformada de Fourier ventaneada se obtiene aplicando una ventana temporal a la señal antes de realizar la transformada de Fourier. Matemáticamente, se define como:

$$S_f(u, w) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)g(t - u)e^{-iwt} dt \quad (23)$$

Donde $g(t)$ es la ventana que localiza la señal en el tiempo, y u representa el desplazamiento temporal de la ventana. Esta técnica permite obtener una representación en el dominio tiempo-frecuencia, proporcionando información sobre

cómo varían las frecuencias de la señal a lo largo del tiempo. Sus ventajas incluyen:

1. Localización en el tiempo y la frecuencia.
2. Flexibilidad en la elección de la ventana.
3. Redundancia que proporciona una representación detallada de la señal. Sin embargo, está limitada por el principio de incertidumbre y puede ser computacionalmente intensiva debido a su redundancia.

3.4 Fundamentos de la Transformada Wavelet

La Transformada Wavelet es una herramienta matemática utilizada para descomponer una señal en componentes de distinta escala y tiempo. A diferencia de la Transformada de Fourier, que representa una señal en términos de senos y cosenos infinitamente extendidos, la transformada wavelet permite una representación localizada en el tiempo y la frecuencia, siendo especialmente útil para analizar señales no estacionarias. Una wavelet es una función oscilatoria de energía finita que se puede escalar y desplazar. La wavelet madre $\psi(t)$ es la base para generar una familia de wavelets mediante escalado y desplazamiento:

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (24)$$

donde a es el parámetro de escala y b es el parámetro de traslación. La Transformada Wavelet Continua (CWT, por sus siglas en inglés) de una señal $f(t)$ se define como:

$$W_f(a,b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt \quad (25)$$

Desde la introducción de las primeras wavelets por Haar en 1909, se han desarrollado múltiples familias de funciones wavelet adaptadas a distintos tipos de señales. Cada familia cuenta con una función wavelet madre $\psi(t)$ y una función de escalamiento $\phi(t)$ (Nematallah et al., 2024).

Tabla 1. Funciones Wavelet utilizadas

Familia	Funciones utilizadas
Haar	Haar
Daubechies	db5, db37
Symlets	sym5, sym18
Coiflets	coif5, coif14
Biorthogonal	bior1.3, bior5.5
Reverse Biorthogonal	rbio1.3, rbio5.5

El número de vanishing moments es un factor clave en la selección, ya que determina la capacidad de la wavelet para representar señales suaves o con transiciones abruptas. La Tabla 1 resume las funciones utilizadas junto con su número de momentos anulados.

Por otro lado, la Transformada Wavelet Discreta (DWT) descompone señales en componentes de diferentes frecuencias y localizaciones temporales, permitiendo un análisis simultáneo en ambas dimensiones. Es útil para el procesamiento de señales y la compresión de datos, como en la compresión de imágenes y la eliminación de ruido en audio. Matemáticamente, la DWT se define por las siguientes ecuaciones:

$$a_j[k] = \sum_n g[n - 2k]a_{j-1}[n] \quad (26)$$

$$a_j[k] = \sum_n g[n - 2k]a_{j-1}[n] \quad (27)$$

La DWT de una señal discreta $x[n]$ se calcula utilizando dos filtros: un filtro pasa-bajos $g[n]$ y un filtro pasa-altos $h[n]$.

La teoría de marcos establece condiciones bajo las cuales la energía de una señal se conserva al transformarla. Esto resulta fundamental para asegurar que, al aplicar una transformación wavelet, no se pierde información significativa (Carrera-Avendaño et al., 2022). En particular, una familia de wavelets $\{\psi_{j,\tau}\}$ se considera un marco para el espacio $L^2(R)$ si existen constantes positivas A y B , tales que para cualquier señal h en dicho espacio se cumple:

$$A\|h\|^2 \leq \sum_{j,\tau} |\langle h, \psi_{j,\tau} \rangle|^2 \leq B\|h\|^2 \quad (28)$$

Donde:

- h es la señal original.
- $\|h\|^2$ representa la energía total de la señal sin transformar.
- $|\langle h, \psi_{j,\tau} \rangle|^2$ corresponde a la energía capturada en cada componente transformado.
- A y B son los límites inferior y superior del frame.
- j y τ indican los niveles de descomposición y traslación, respectivamente.

Cuando $A = B$, se dice que el marco es ajustado (tight frame), y si además $A = 1$, el sistema forma una base de Riesz, característica asociada a las wavelets diópticas. Este principio es clave, ya que garantiza que la transformación no altera la energía de la señal original (Carrera-Avendaño et al., 2022).

3.5 Descomposición multinivel

La descomposición wavelet de señales se implementa mediante un banco de filtros diádico, el cual se interpreta como un proceso de filtrado jerárquico que se organiza en forma de banco de filtros. En este enfoque, la señal se descompone en varios niveles mediante la aplicación sucesiva de filtros pasa-bajas y pasa-altas, seguido de un proceso de submuestreo. Este enfoque es eficiente en la representación de señales que presentan variaciones tanto suaves como abruptas (Carrera-Avendaño et al., 2022).

Matemáticamente, la señal h puede expresarse como una combinación lineal de funciones wavelet:

$$h = \sum_{j,\tau} c_{j,\tau} \psi_{j,\tau} \quad (29)$$

Donde $c_{j,\tau}$ son los coeficientes wavelet que incluyen tanto los coeficientes de aproximación (AC) como los de detalle (DC). Estos coeficientes se obtienen aplicando un filtro pasa-bajas (para las aproximaciones) o un filtro pasa-altas (para los detalles), seguidos por una reducción del número de muestras ($\downarrow 2$) (Carrera-Avendaño et al., 2022). Esta representación en forma de árbol permite obtener una descomposición multiresolución, donde cada nivel de detalle captura información de la señal en una banda de frecuencia específica.

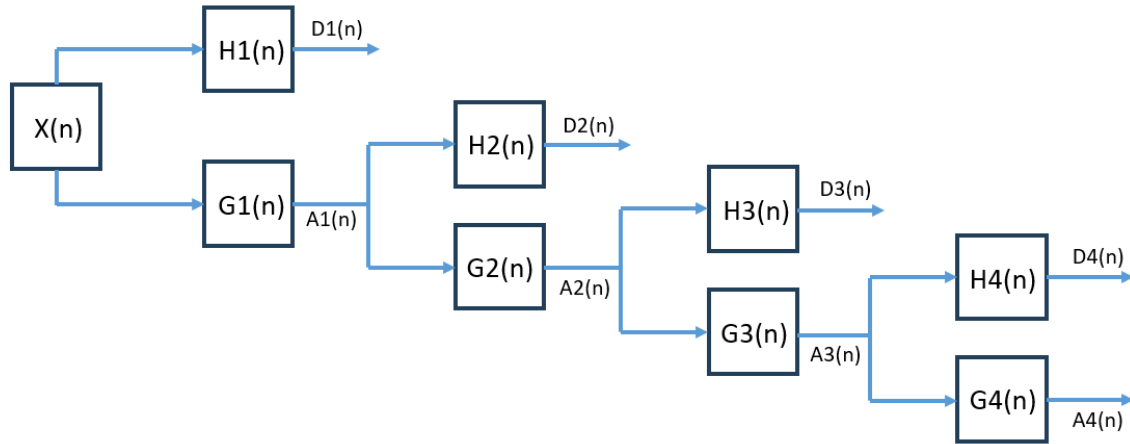


Figura 11. Banco de filtros Wavelet Dióptico (Carrera-Avendaño et al., 2022)

La Wavelet Packet Transform es una extensión de la transformada wavelet discreta (DWT) que permite una descomposición completa del dominio tiempo-frecuencia. A diferencia de la DWT, que solo divide la señal en componentes de baja y alta frecuencia, la WPT subdivide tanto las bandas de baja como de alta frecuencia, generando una malla más fina de representación (Nematallah et al., 2024).

Una wavelet packet $\psi_{j,k}^i(t)$ se define como:

$$\psi_{j,k}^i(t) = 2^{-\frac{j}{2}} \psi^i(2^{-j}t - k) \quad (30)$$

Donde:

- i es el índice de modulación.
- j es el nivel de escala.
- k es el parámetro de traslación.

La construcción de nuevas bases wavelet packet se realiza aplicando filtros de alta ($h(t)$) y baja frecuencia ($g(k)$) como sigue:

$$\psi^{2i}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} h(k) \psi^i\left(\frac{t}{2} - k\right) \quad (31)$$

$$\psi^{2i+1}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{k=-\infty}^{\infty} g(k) \psi^i\left(\frac{t}{2} - k\right) \quad (32)$$

3.6 Metodología para la selección de la Wavelet Madre

El análisis multiresolución basado en la transformada wavelet discreta (DWT) ofrece una herramienta eficaz para representar señales no estacionarias, como aquellas obtenidas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), manteniendo tanto información temporal como frecuencial. En este contexto, la selección adecuada de la función wavelet madre es un paso crítico, ya que determina la calidad de la descomposición y, por ende, la efectividad del análisis espectral aplicado a señales sensibles a los cambios fisicoquímicos en celdas de ion de litio. El objetivo de esta metodología es determinar la wavelet madre más adecuada para el análisis de señales de respuesta en baterías, específicamente bajo condiciones controladas de carga y descarga a distintos estados de carga (SOC). La selección se basa en la capacidad de la wavelet para concentrar la energía de la señal y minimizar su dispersión, medida a través de un índice definido como la relación entre la energía de los coeficientes de detalle y la entropía de Shannon asociada a su distribución (Nematallah et al., 2024).

Para cuantificar la idoneidad de cada función wavelet, se emplea el cociente energía-entropía de Shannon (Nematallah et al., 2024). La energía $E(n)$ de una subbanda de descomposición n se calcula como:

$$E(n) = \sum_{i=1}^m |C_{n,i}|^2 \quad (33)$$

Donde:

- $C_{n,i}$ representa el i -ésimo coeficiente wavelet en el nivel n .
- m es el número total de coeficientes.

La entropía de Shannon $S_{entropy}(n)$ se define como:

$$S_{entropy}(n) = - \sum_{i=1}^m P_i \log P_i \quad (34)$$

Donde:

$$P_i = \frac{|C_{n,i}|^2}{E(n)} \quad (35)$$

Finalmente, la relación energía-entropía se expresa como:

$$\xi(n) = \frac{E(n)}{S_{entropy}(n)} \quad (36)$$

Un valor alto de $\xi(n)$ indica que la función wavelet captura una mayor proporción de energía en menos coeficientes, favoreciendo así una representación más eficiente de la señal (Nematallah et al., 2024).

La selección de la función wavelet madre óptima para la clasificación de señales se realiza mediante validación cruzada. El conjunto de datos se divide en k particiones ($k = 10$), y para cada wavelet candidata se extraen características que se utilizan para entrenar un clasificador. El rendimiento se evalúa sobre el subconjunto de prueba mediante métricas como la exactitud, precisión o sensibilidad. La función wavelet con mejor desempeño promedio se considera la más adecuada (Nematallah et al., 2024).

A partir de los coeficientes de detalle en el nivel j , se calculan dos métricas fundamentales: la energía del nivel (Ecuación 33) y la entropía de Shannon (Ecuación 34). Estas métricas permiten cuantificar, respectivamente, la intensidad de la señal y la dispersión de dicha energía en cada nivel de descomposición. Con base en estas dos medidas, se define la relación energía–entropía mediante la Ecuación 36. Este valor refleja la eficiencia con la que una función wavelet representa la señal en ese nivel, favoreciendo aquellas transformaciones que concentran la mayor cantidad de energía en un menor número de coeficientes, es decir, con menor entropía (Nematallah et al., 2024).

Con el objetivo de obtener una métrica global por cada wavelet, se calcula el promedio del índice $\bar{\xi}$ en todos los niveles:

$$\bar{\xi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m C_{n,i} \quad (37)$$

Adicionalmente, se calcula la desviación estándar σ_{ξ} para evaluar la estabilidad multiescala de la wavelet madre:

$$\sigma_{\xi} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (C_{n,i} - \bar{\xi})^2} \quad (38)$$

La wavelet madre óptima se define como aquella que maximiza $\bar{\xi}$ (eficiencia energética) y, simultáneamente, presenta una desviación estándar baja lo que significaría una estabilidad entre niveles (Nematallah et al., 2024).

Para respaldar la elección cuantitativa, se emplean representaciones gráficas que permiten observar el comportamiento de cada wavelet candidata:

- Una gráfica de barras del promedio $\bar{\xi}$ para comparar el rendimiento global.
- Un boxplot que muestra la distribución del índice $C_{n,i}$ por niveles de descomposición.
- Una gráfica de líneas que permite observar la evolución de $\bar{\xi}$ en función del nivel.
- Una tabla resumen con los valores de $\bar{\xi}$ y σ_{ξ} para cada wavelet evaluada.

Además, se puede generar un diagnóstico automático que resume el nombre de la wavelet seleccionada, su valor promedio de $\bar{\xi}$, la variabilidad entre niveles y una etiqueta de estabilidad (alta, moderada o baja) según la magnitud de σ_{ξ} (Nematallah et al., 2024).

Capítulo 4

Sistema experimental para caracterización de baterías

4.1 Introducción

Para llevar a cabo los procesos de carga y descarga, y el análisis electroquímico de la batería, se desarrolló un prototipo experimental basado en una fuente de corriente bidireccional tipo Howland. Esta fuente se utilizó tanto para realizar los ciclos de carga y descarga de la batería como para la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), permitiendo así una integración funcional en un solo sistema de prueba. Su diseño versátil y capacidad de operar en ambos sentidos de flujo de corriente la hacen adecuada para simular condiciones reales de operación y para caracterizar el comportamiento de la batería ante distintos regímenes de carga.

4.2 Fuente de corriente bidireccional Howland

La fuente de corriente Howland es un tipo específico de circuito que se utiliza para proporcionar una corriente constante a una carga variable. A diferencia de una fuente de corriente convencional, que proporciona una corriente constante a una carga fija y funciona como sumidero de corriente, la fuente de corriente Howland mantiene una corriente constante independientemente de las variaciones en la carga (ORTIZ et al., 2007).

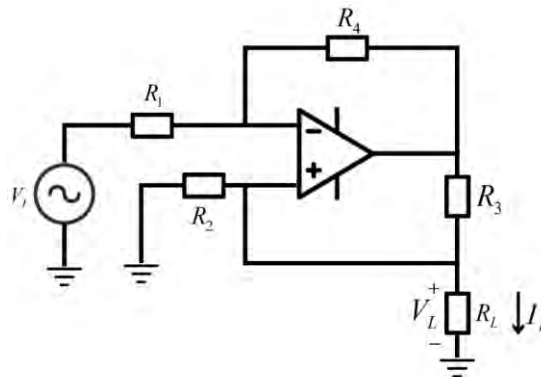


Figura 12. Fuente de corriente Howland

Esta topología tiene la ventaja que no introduce rizado a altas frecuencias como las fuentes conmutadas. La fuente de corriente Howland utiliza un amplificador operacional con realimentación inversora y no inversora, como se muestra en la Figura 12. La corriente de salida en función de la tensión de entrada es:

$$I_L = -\frac{R_2 R_4}{R_1 R_2 R_3 + R_L (R_1 R_3 - R_2 R_4)} V_1 \quad (39)$$

Si $R_1 R_3 = R_2 R_4$ y $R_4 = R_1$, entonces:

$$I_L = -\frac{1}{R_3} V_1 \quad (40)$$

Lo que muestra que la corriente de la fuente Howland es independiente de la impedancia de la carga.

Existe en la literatura una fuente de corriente Howland mejorada, ilustrada en la Figura 13, que incluye una impedancia en la realimentación no inversora. Esta adición tiene como objetivo proporcionar solo una parte de la tensión en la carga a la impedancia Z_2 , lo que resulta en una reducción de la tensión en modo común. Como consecuencia, se incrementa la corriente que puede ser entregada a la carga, lo que mejora el rendimiento de la fuente de corriente (ORTIZ et al., 2007).

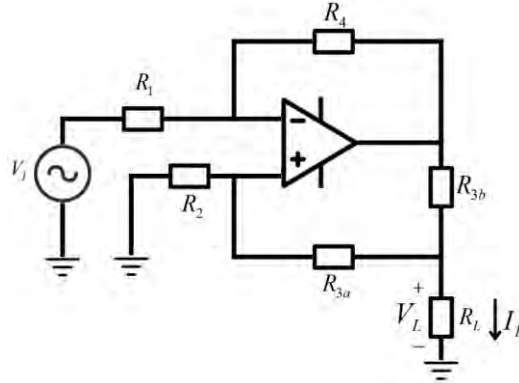


Figura 13. Fuente de corriente Howland mejorada (ORTIZ et al., 2007)

El análisis del circuito de la fuente de corriente Howland mejorada se muestra a continuación:

$$I_L = -\frac{R_4 (R_2 + R_{3a})}{R_1 R_{3b} (R_2 + R_{3a}) + R_L (R_1 R_{3a} + R_1 R_{3b} - R_2 R_4)} V_1 \quad (41)$$

Si se toman en cuenta las Ecuaciones 39 y 40 y suponemos que $R_4 = R_1$, entonces:

$$I_L = -\frac{R_2 + R_{3a}}{R_{3b}(R_2 + R_{3a}) + R_L(R_{3a} + R_{3b} - R_2)} V_1 \quad (42)$$

Si $R_2 = R_{3a} + R_{3b}$, entonces:

$$I_L = -\frac{1}{R_{3b}} V_1 \quad (43)$$

Lo que demuestra que la corriente de salida de la fuente de corriente Howland mejorada es independiente de la impedancia de la carga.

Para cargar y descargar una batería de litio, es necesario mantener una corriente constante de 1 ampere (positiva para cargar la batería y negativa para descargarla). Para lograr esto, se necesita un arreglo de impedancias presentados en la Tabla 2, y que el voltaje de referencia que entra en la parte inversora del amplificador operacional sea de 1 volt positivo para obtener 1 ampere positivo o de 1 volt negativo para obtener 1 ampere negativo.

Tabla 2. Valores de las impedancias calculadas para la fuente de corriente Howland

Z_1	Z_2	Z_{3a}	Z_{3b}	Z_4
10 k	101	100	1	10 k

4.3 Estimación experimental de la Capacidad Nominal y del Estado de Carga (SOC)

Con ayuda de la fuente de corriente bidireccional, se realizó un procedimiento controlado de carga y descarga que permitió estimar la capacidad nominal de la batería. Esta estimación es fundamental, ya que la capacidad nominal representa la cantidad total de carga eléctrica que la batería puede almacenar y entregar bajo condiciones ideales. Conocer este valor permite establecer un punto de referencia confiable para determinar el Estado de Carga (SOC) y facilita la detección de degradación con el paso del tiempo, lo cual es esencial para el monitoreo y la gestión eficiente de la batería en aplicaciones reales.

El método de Conteo de Coulomb es una técnica usada para calcular la capacidad nominal y el estado de carga (SOC) de baterías recargables, como las de iones de litio. Para esto, es necesario medir o conocer la corriente que entra o sale de la batería a lo largo del tiempo para después usar esa información para determinar cuánta carga queda en ella. La ecuación del Conteo de Coulomb es la siguiente:

$$SOC_{(t)} = SOC_{(t_0)} - \frac{1}{3600AHC} \int_{t_0}^t i_{(t)} dt \quad (44)$$

Donde:

- $SOC_{(t)}$: Es el estado de carga en un momento específico t , de la batería.
- $SOC_{(t_0)}$: Es el estado de carga inicial conocido de la batería.
- AHC : Es la capacidad nominal de la batería.
- $i_{(t)}$: Es la corriente de carga o descarga de la batería.

El método tiene varias ventajas. Es fácil de implementar en sistemas electrónicos y permite monitorear en tiempo real cuánto queda de carga en la batería. Por eso, se usa mucho en vehículos eléctricos, dispositivos médicos y otras aplicaciones con baterías recargables.

Sin embargo, no es perfecto. Si las mediciones de corriente no son precisas o si se sincronizan mal en el tiempo, los errores se van acumulando y afectan el cálculo. Además, el método depende mucho de tener un SOC inicial exacto. Otro problema es que la capacidad nominal de la batería cambia con el tiempo debido al desgaste, lo que hace necesario recalibrar el sistema.

Para llevar a la práctica la estimación del SOC mediante el Conteo de Coulomb se presenta a continuación la batería de Ion Litio bajo análisis.

- Modelo: NCR18650B
- Química: Litio-Cobalto
- Voltaje máximo de carga: 4.2 V
- Voltaje final de descarga: 2.5 V
- Capacidad Nominal: 3 Ah
- Ciclos máximos de carga: 500 ciclos



Figura 14. Batería de Ion Litio bajo análisis

De igual forma se presenta en la Figura 15 el sistema experimental para llevar a cabo dichos experimentos:

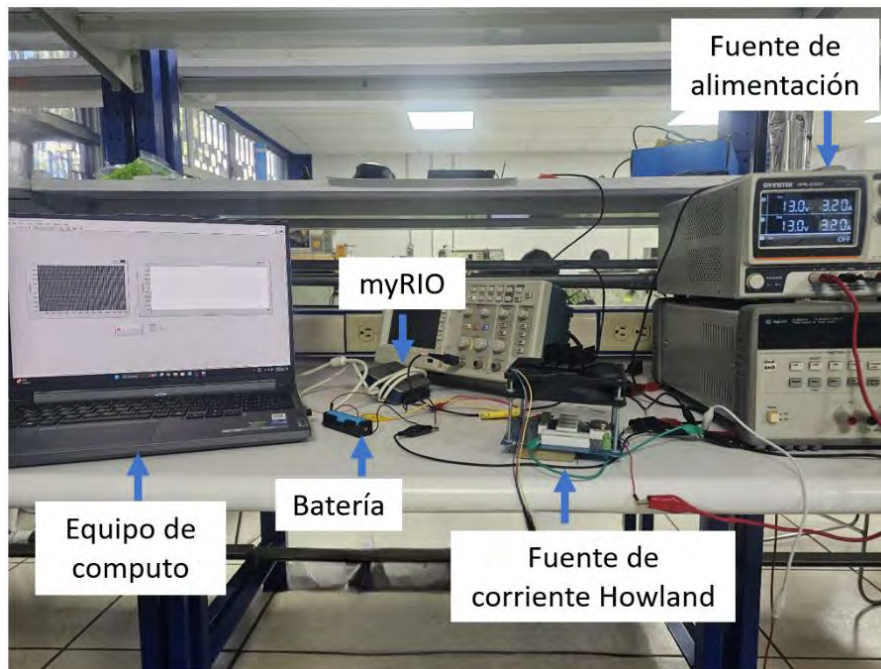


Figura 15. Sistema experimental (Del autor)

Para la adquisición de datos se siguió el siguiente diagrama de bloques:

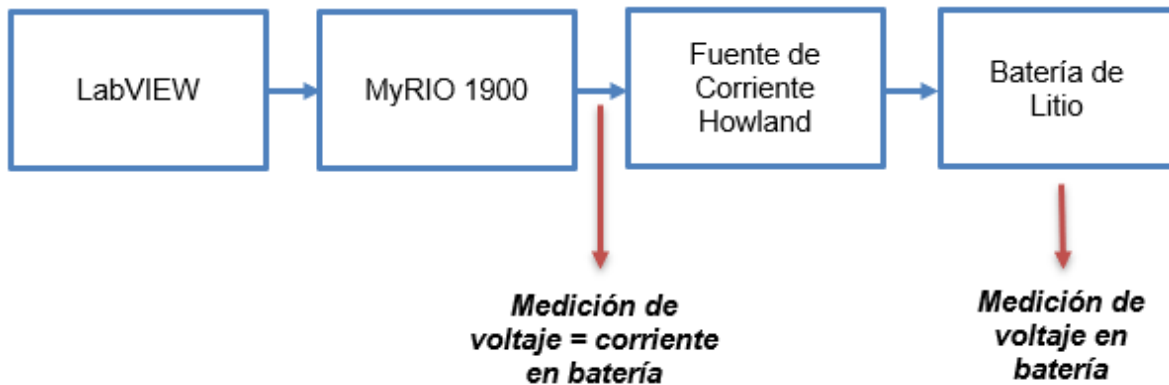


Figura 16. Metodología para a la adquisición de datos (Del autor)

En LabVIEW se desarrolló una interfaz que permite programar el valor del voltaje de salida de la myRIO 1900. Este voltaje actúa como referencia para la fuente de corriente Howland, la cual genera una corriente equivalente al valor del voltaje de referencia. Dicha corriente se aplica a la batería de litio, permitiendo su carga o descarga según sea necesario, mientras se mide la respuesta del voltaje. La

medición de la corriente se realiza indirectamente a través del voltaje suministrado por la myRIO a la fuente de corriente, ya que, como se explicó previamente, la corriente es proporcional al voltaje de referencia aplicado al amplificador operacional.

Para estimar el SOC de la batería, primero se verificó la capacidad nominal especificada por el fabricante, que es de 3 Ah. Para ello, se consideró que el 100% del SOC corresponde al voltaje máximo de la batería (aproximadamente 4.2 V en circuito abierto) y el 0% del SOC al voltaje mínimo (aproximadamente 2.5 V en circuito abierto). Con base en esta referencia, se realizaron pruebas de carga y descarga a una corriente constante de 1 Amper, desde el 100% hasta el 0% de SOC. Durante estas pruebas, se registró el tiempo necesario para cargar y descargar la batería (el cual es el mismo para ambos casos), para después sustituir estos datos en la Ecuación 44 quedando de la siguiente forma:

$$0 = 1 - \frac{1}{3600AHC} \int_{0_{\text{segundos}}}^{10555_{\text{segundos}}} 1_{\text{amper}} dt \quad (45)$$

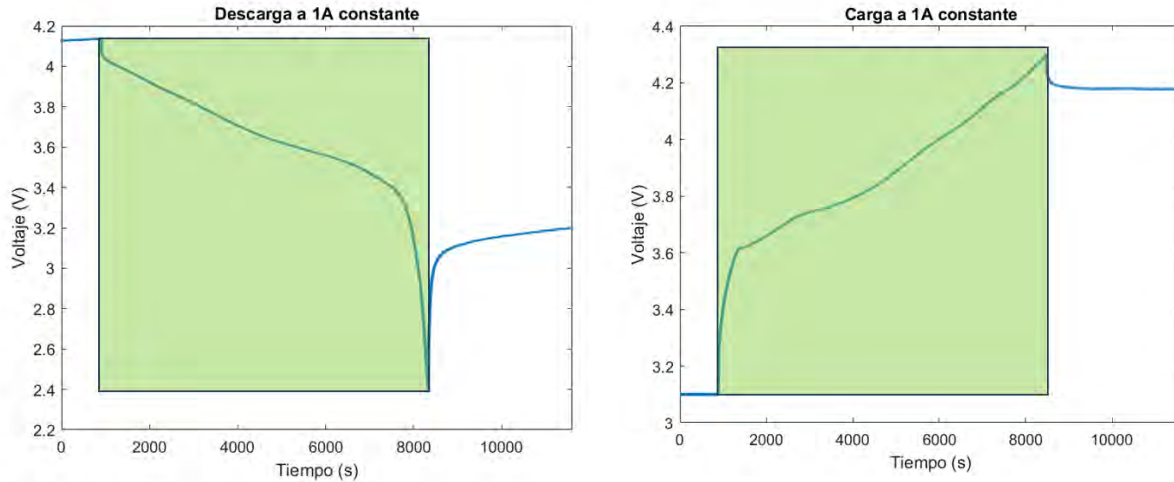


Figura 17. Pruebas de carga y descarga a corriente constante (Del autor)

Debido a que se conoce tanto el SOC inicial como el final, junto con la corriente de carga o descarga y el tiempo que tarda en completarse el proceso, el único parámetro desconocido es la capacidad nominal de la batería (AHC). Al realizar los cálculos correspondientes, se obtuvo que la capacidad nominal de la batería es de 2.93 Ah.

Una vez conocida la capacidad nominal actual de la batería, es posible cargar o descargar la batería hasta alcanzar SOC específicos. Para realizar estos

experimentos, se decidió cargar y descargar la batería en incrementos del 20% de SOC. Para lograr esto, es necesario calcular la duración del pulso de carga o descarga que permita alcanzar el cambio deseado en el SOC. La relación requerida se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$0.8 = 1 - \frac{1}{2.93 \text{ Ah}} \int_0^t 1_{\text{amper}} dt \quad (46)$$

Resolviendo la integral y realizando los cálculos necesarios, se determinó que para descargar o cargar la batería en incrementos del 20% de SOC, el proceso tendría una duración de aproximadamente 0.5863 horas, lo que equivale a 35.18 minutos. Los resultados obtenidos experimentalmente se presentan en la Figura 18, donde se puede observar que para tanto en el proceso de carga y descarga, la batería fue dejada en reposo durante 20 minutos tras el pulso de 1 A, permitiendo que alcanzara el voltaje en circuito abierto (OCV) para cada nivel de SOC.

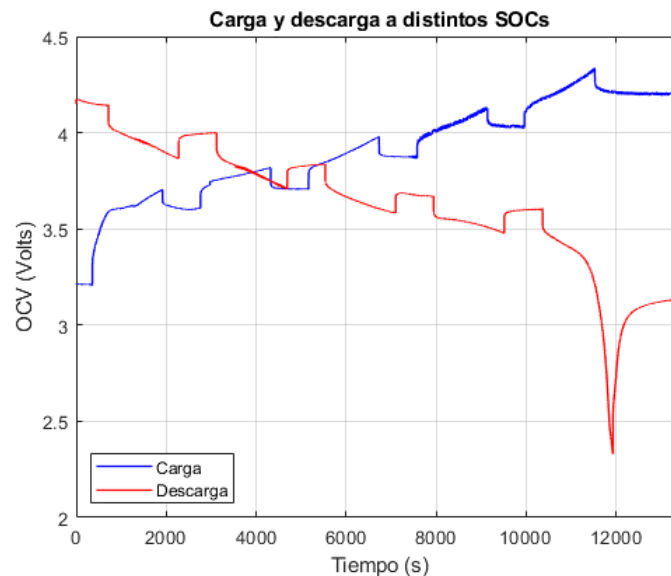


Figura 18. Resultados experimentales de la estimación del SOC (Del autor)

4.4 Aplicaciones del sistema experimental

El sistema experimental desarrollado, basado en una fuente de corriente bidireccional tipo Howland, fue diseñado no solo para realizar ciclos de carga y descarga controlados, sino también como una herramienta versátil que permite llevar a cabo múltiples técnicas de caracterización electroquímica de forma precisa y flexible. Esta capacidad multipropósito es fundamental para la estimación del

estado de salud (SoH) y del estado de carga (SOC) de las baterías de ion-litio a través de diferentes métodos analíticos.

Una de las funciones principales de este sistema es la aplicación de pulsos de descarga de corriente constante descrita en el Capítulo 5, los cuales son necesarios para calcular los parámetros del modelo eléctrico equivalente (ECM) doble de Thévenin. A través de estos pulsos, es posible medir la respuesta dinámica de la batería y extraer características relevantes como la resistencia interna y las constantes de tiempo asociadas a los procesos de transferencia de carga y capacitancia de doble capa.

Además, el sistema permite realizar ciclos de carga y descarga prolongados a corriente constante, lo cual es esencial para estudiar el envejecimiento cíclico de la celda y evaluar su degradación en condiciones controladas. Esta funcionalidad fue clave para generar los datos experimentales utilizados en el entrenamiento de la red neuronal.

Finalmente, una característica particularmente relevante del sistema es su capacidad para aplicar señales multifrecuencia, lo que lo hace apto para implementar la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el dominio del tiempo descrita en el Capítulo 6. Mediante señales compuestas, el sistema puede inducir perturbaciones adecuadas para analizar la impedancia de la celda sin necesidad de un analizador comercial de respuesta en frecuencia, lo que representa una solución económica y adaptable para experimentos de laboratorio.

En conjunto, la versatilidad del sistema experimental desarrollado permite cubrir de forma integral todas las fases del proceso de caracterización de la batería, desde su envejecimiento controlado hasta la obtención de parámetros eléctricos y espectrales, posicionándolo como una herramienta clave dentro del enfoque metodológico propuesto.

Capítulo 5

Análisis de la metodología para determinar los parámetros del ECM

5.1 Introducción

Para ajustar los resultados de las pruebas experimentales de la técnica EIS, es fundamental realizar una simulación de la misma técnica basada en un modelo de circuito equivalente (ECM). Este enfoque requiere determinar los parámetros del modelo, los cuales varían en función del estado de carga (SOC) y el estado de salud (SOH) de la batería. Para este propósito, se seleccionó el ECM doble de Thévenin, representado en la Figura 19. como base para el análisis, debido a que ofrece un buen equilibrio entre precisión y simplicidad, permitiendo modelar adecuadamente los procesos dinámicos observados en los espectros de impedancia, especialmente en frecuencias medias y bajas.

El Modelo Doble de Thévenin recibe su nombre debido a que es una mejora del modelo de Thévenin simple. A diferencia del modelo simple, el Modelo Doble de Thévenin consta de una segunda malla RC. En este modelo, se encuentran una fuente de voltaje que representa el Voltaje de Circuito Abierto (OCV) de la batería, junto con dos mallas RC. La primera malla RC está relacionada con la Interfaz Electrolítica Sólida (SEI), mientras que la segunda malla RC se relaciona con la transferencia de cargas y la capacitancia de doble capa (Nejad et al., 2016).

La precisión y el esfuerzo computacional de estos modelos dependen del número de bloques RC (resistencia-capacitancia). A medida que aumenta la cantidad de pares RC, la precisión también aumenta, pero al mismo tiempo, el tiempo de cálculo se incrementa. Para abordar tanto los procesos electroquímicos rápidos como los lentos en una batería, se prefiere utilizar un modelo de Thévenin de segundo orden en lugar de uno que utilice un solo bloque RC (Leonowicz et al., n.d.).

En este modelo, el OCV de la batería se representa mediante una fuente de voltaje, mientras que la resistencia interna de la celda se representa con la resistencia R_{int} . Las baterías de iones de litio exhiben un comportamiento altamente no lineal y no

estacionario, lo cual es resultado de dos procesos dinámicos distintos: la polarización de activación y la polarización de concentración. El Modelo Doble de Thévenin aborda estos fenómenos utilizando el primer y el segundo bloque RC, respectivamente (Leonowicz et al., n.d.).

El primer bloque RC modela el sobrepotencial de activación, también conocido como polarización de transferencia de carga, el cual representa la energía de activación requerida para que ocurran las reacciones electroquímicas en la batería.

Por otro lado, el segundo bloque RC se encarga de la polarización de transporte de masa, que refleja la caída de voltaje debido al gradiente de concentración en el interior de la batería (Leonowicz et al., n.d.).

Es importante destacar que todos los parámetros mencionados anteriormente son sensibles a la temperatura, el estado de carga (SOC) y la corriente. Por lo tanto, para lograr una caracterización eléctrica y térmica completa de la batería, es necesario utilizar un modelo de alta precisión y llevar a cabo numerosas pruebas (Leonowicz et al., n.d.).

A continuación, se muestra el esquema de este modelo:

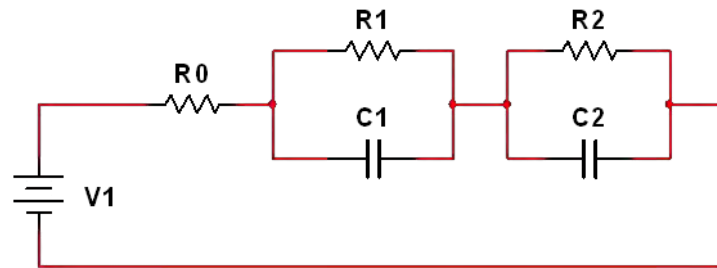


Figura 19. Modelo Doble de Thévenin (Del autor)

Donde:

- V_1 representa el OCV en función del SOC de la batería.
- R_0 representa la resistencia interna debido a la resistencia de los electrolitos y los electrodos.
- R_1 representa la resistencia SEI.
- C_1 representa la capacitancia SEI.
- R_2 representa la resistencia de la transferencia de carga (CT).
- C_2 representa la capacitancia de doble capa (DL).

5.2 Obtención de la resistencia interna (R0)

La metodología empleada para obtener los parámetros del modelo se basa en aplicar un pulso de descarga con una duración de 20 segundos. Posteriormente, se analiza el comportamiento del voltaje en respuesta a este pulso (Figura 20) con el objetivo de determinar los parámetros correspondientes del modelo (Nemes et al., 2019).

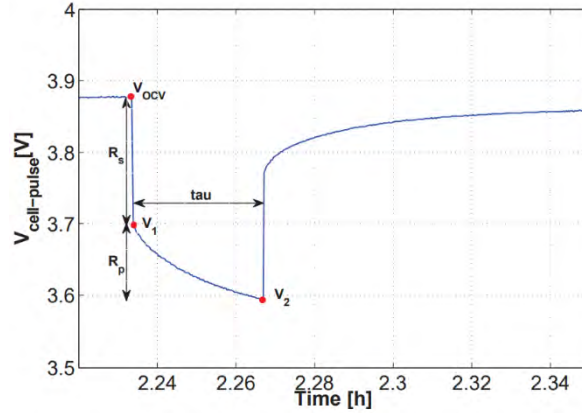


Figura 20. Respuesta del voltaje de la batería ante el pulso de descarga para la obtención de parámetros del ECM (Nemes et al., 2019).

Para determinar el valor de la resistencia interna R_0 es indispensable conocer el voltaje en circuito abierto V_{OCV} justo antes de aplicar el pulso de descarga, además del valor de la corriente utilizada durante dicho pulso y el voltaje medido inmediatamente después de la aplicación del pulso (V_1). Tal como se observa en la Figura 20, al aplicar el pulso de descarga, se produce una caída instantánea en el voltaje, atribuida a la resistencia óhmica interna de la batería. Esta caída está directamente relacionada con el valor de R_0 , por lo que este parámetro puede calcularse utilizando la Ecuación 47 (Nemes et al., 2019).

$$R_0 = \frac{V_{oc} - V_1}{I_{bat}} \quad (47)$$

5.3 Obtención de los parámetros de la malla 1 y 2 (R1, C1, R2, C2)

Al aplicarle la segunda ley de Kirchoff al ECM de la Figura 19 se obtiene la Ecuación 48.

$$V_{bat} = V_{1(OCV)} - V_0 - V_{M1} - V_{M2} \quad (48)$$

Donde:

- V_{bat} : Voltaje en terminales.
- $V_{1(OCV)}$: Voltaje de circuito abierto.
- V_0 : Voltaje de la resistencia en serie.
- V_{M1} : Voltaje en la primera rama RC.
- V_{M2} : Voltaje en la segunda rama RC.

El modelo incluye variables de estado, por lo que es necesario llevar a cabo una prueba dinámica para analizar su comportamiento. Para ello, se aplica un pulso de corriente constante a la batería y se observa la respuesta del voltaje de salida (Figura 21). Durante esta prueba, se identifican tres estados principales: circuito abierto, tiempo de pulso y tiempo de relajación, los cuales influyen en V_0 , V_{M1} y V_{M2} (Nemes et al., 2019).

Los tres estados se describen a continuación:

- **Circuito Abierto:** En esta condición, no hay flujo de corriente y los capacitores están descargados. Como resultado, V_0 , V_{M1} y V_{M2} tienen un valor de 0. Al sustituir estas condiciones en la Ecuación 48, se obtiene la Ecuación 49:

$$V_{bat} = V_{1(OCV)} \quad (49)$$

- **Tiempo del Pulso:** Durante esta etapa, hay un flujo de corriente y los capacitores comienzan a cargarse. El voltaje V_0 se determina mediante la ley de Ohm, mientras que V_{M1} y V_{M2} están dados por las ecuaciones de voltaje del capacitor. Al sustituir estas relaciones en la Ecuación 48, se obtiene la Ecuación 50.

$$V_{bat} = V_{1(OCV)} - R_0 I - \frac{1}{C_1} \int I_{C_1} dt - \frac{1}{C_2} \int I_{C_2} dt \quad (50)$$

Donde C_1 y C_2 representa la capacitancia de los capacitores 1 y 2, respectivamente, e I_{C_1} e I_{C_2} corresponden a las corrientes que circulan por los capacitores 1 y 2, respectivamente.

- **Relajación:** En esta etapa, no hay flujo de corriente, y los capacitores comienzan a descargarse. El voltaje V_0 es igual a 0, mientras que V_{M1} y V_{M2}

se descargan a través de las resistencias en paralelo asociadas a cada uno. Estas descargas siguen una forma exponencial que se describe mediante la Ecuación 51.

$$V_{M1} = V_{M10} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (51)$$

Donde V_{M10} es el voltaje inicial del capacitor, t es el tiempo, y τ es la constante de tiempo del capacitor.

$$\tau = RC \quad (52)$$

Usando la Ecuación 51 y 52, se obtiene que la tensión de salida está representada por la Ecuación 53.

$$V_{bat} = V_{1(OCV)} - V_{M10} e^{-\frac{t}{R_1 C_1}} - V_{M20} e^{-\frac{t}{R_2 C_2}} \quad (53)$$

Debido a que la Ecuación 53 se asemeja a una ecuación exponencial podemos reescribirla como la Ecuación 54.

$$V_{bat} = k_0 - k_1 e^{-at} - k_2 e^{-bt} \quad (54)$$

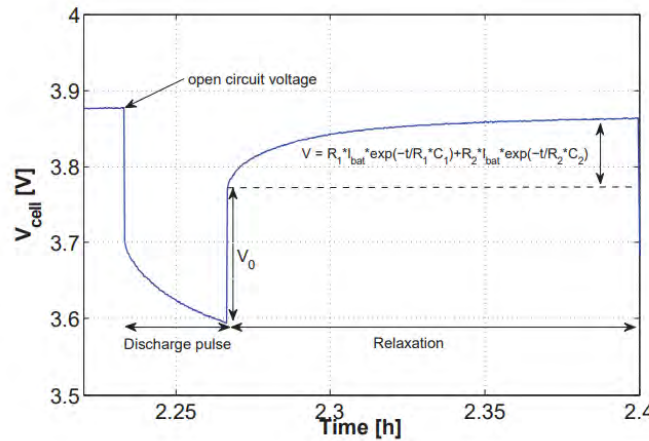


Figura 21. Respuesta del voltaje de la batería ante el pulso de descarga para la obtención de parámetros del ECM (Nemes et al., 2019).

Dado que la Ecuación 54 describe la tensión de salida durante el tiempo de relajación (Figura 21), es posible ajustar los datos experimentales obtenidos en este período a la forma matemática de dicha ecuación. Este procedimiento permite determinar con precisión los valores de k_0 , k_1 , k_2 , a y b , para después calcular los valores de la resistencia y el capacitor de la malla 1 y 2 mediante las siguientes ecuaciones (Nemes et al., 2019).

$$R_1 = \frac{k_1}{I_{bat}} \quad (55)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{I_{bat}} \quad (56)$$

$$C_1 = \frac{1}{aR_1} \quad (57)$$

$$C_2 = \frac{1}{bR_2} \quad (58)$$

5.4 Resultados experimentales

Para implementar la metodología experimental, se realizaron pruebas de pulso a niveles de SOC del 100%, 80%, 60%, 40% y 20% (como se muestra en la Figura 22) y en los ciclos de envejecimiento analizados los cuales fueron los ciclos 0,10, 20, 30 y 40. En un principio, la batería se cargó completamente y se dejó estabilizar durante una hora. A continuación, se aplicó un pulso de descarga de 20 segundos, seguido por un período de reposo de 20 minutos para permitir la estabilización del voltaje en circuito abierto. Posteriormente, se realizó un segundo pulso de descarga de 35.18 minutos, diseñado para llevar la batería al siguiente nivel de SOC. Este ciclo fue repetido para cada nivel de SOC, asegurándose de que, tras cada pulso, la batería contara con un período de reposo de 20 minutos antes de avanzar a la etapa siguiente del procedimiento.

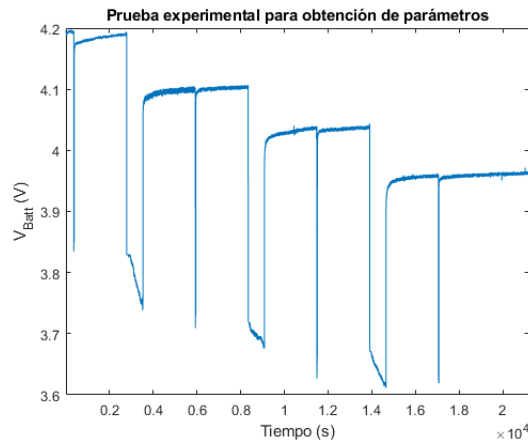


Figura 22. Prueba experimental para la obtención de parámetros (Del autor)

El valor de R_0 se calcula mediante la Ecuación 47 y los parámetros de la malla 1 y 2 del modelo se obtienen analizando el periodo de relajación después de haber aplicado el pulso de 20 segundos. Posteriormente, se ajustan los datos a la Ecuación 54 para calcular los parámetros correspondientes. Al realizar este procedimiento, se obtienen los resultados presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de los parámetros obtenidos a distintos niveles de SOC en el ciclo 0, 20 y 40

Ciclo 0					
Parámetros	100% SOC	80% SOC	60% SOC	40% SOC	20% SOC
R0	0.1131 Ω	0.0985 Ω	0.0942 Ω	0.0901 Ω	0.1003 Ω
R1	0.0154 Ω	0.0138 Ω	0.0121 Ω	0.0140 Ω	0.0188 Ω
C1	807.25 F	982.68 F	1111.42 F	1196.05 F	902.93 F
R2	0.0225 Ω	0.0306 Ω	0.0248 Ω	0.0294 Ω	0.0247 Ω
C2	3422.27 F	3535.19 F	3613.84 F	4253.77 F	3085.13 F
Ciclo 20					
Parámetros	100% SOC	80% SOC	60% SOC	40% SOC	20% SOC
R0	0.1314 Ω	0.1142 Ω	0.1082 Ω	0.1050 Ω	0.1157 Ω
R1	0.0165 Ω	0.0145 Ω	0.0126 Ω	0.0149 Ω	0.0195 Ω
C1	665.52 F	852.92 F	957.62 F	1085.83 F	837.28 F
R2	0.0243 Ω	0.0311 Ω	0.0252 Ω	0.0281 Ω	0.0264 Ω
C2	3159.61 F	3209.42 F	3224.52 F	4103.80 F	2945.69
Ciclo 40					
Parámetros	100% SOC	80% SOC	60% SOC	40% SOC	20% SOC
R0	0.1356 Ω	0.1195 Ω	0.1121 Ω	0.1104 Ω	0.1256 Ω
R1	0.0177 Ω	0.0151 Ω	0.0135 Ω	0.0154 Ω	0.0199 Ω
C1	627.68 F	735.26 F	910.99 F	951.87 F	803.36 F
R2	0.0253 Ω	0.0318 Ω	0.0258 Ω	0.0289 Ω	0.0269 Ω
C2	3020.65 F	3098.16 F	3164.79 F	4066.01 F	2897.19 F

Con el objetivo de validar la metodología empleada y los parámetros obtenidos, se procedió a simular los valores correspondientes al 80% de SOC y a comparar la respuesta del voltaje con los datos experimentales obtenidos al aplicar un pulso de descarga de 20 segundos en el mismo SOC. Los resultados de esta comparación se presentan en la Figura 23. Para evaluar la precisión de la metodología, se calcularon el Error Absoluto Medio (MAE) y el Error Cuadrático Medio (RMSE), cuyos valores fueron de 0.0028133 y 0.0099836, respectivamente. Estos resultados confirman que la metodología aplicada para determinar los parámetros es adecuada, dado que los errores calculados son notablemente bajos.

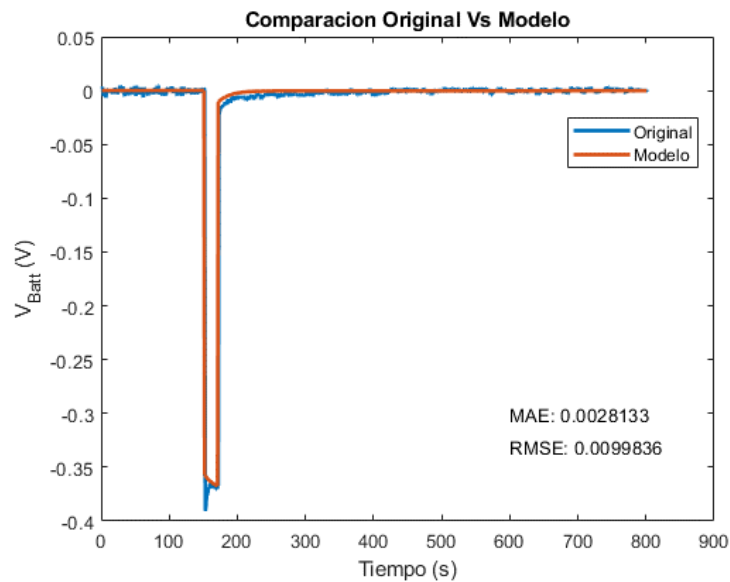


Figura 23. Resultados y comparación en simulación de los parámetros originales y los obtenidos mediante la metodología (Del autor)

5.5 Comportamiento y análisis de los parámetros del ECM Doble de Thévenin debido al envejecimiento cíclico

La Figura 24 presenta la evolución de los parámetros del modelo eléctrico equivalente (ECM) doble de Thévenin en función del estado de carga (SOC) y del número de ciclos de envejecimiento (0, 20 y 40 ciclos).

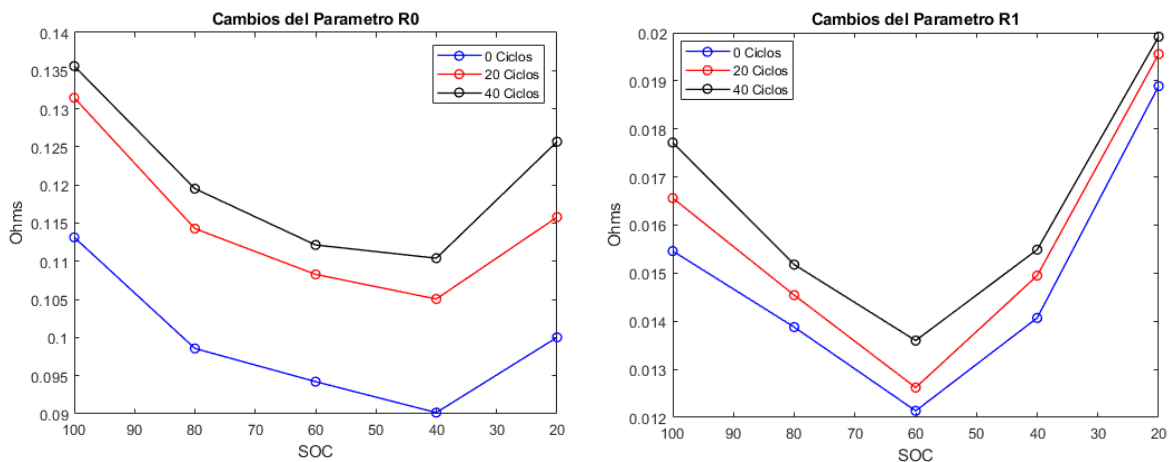
Se observa que la resistencia interna R_0 incrementa de forma progresiva con el número de ciclos, lo cual refleja una degradación electroquímica asociada a procesos como la pérdida de conductividad del electrolito y el deterioro de los contactos internos. La dependencia de R_0 con el SOC muestra una tendencia

decreciente hasta aproximadamente el 40 % de SOC, seguida de un incremento, lo que evidencia una relación no lineal entre esta resistencia óhmica y el estado de carga.

Las resistencias transitorias R_1 y R_2 también aumentan con el envejecimiento, siendo este efecto más pronunciado en niveles bajos y medios de SOC. Este comportamiento sugiere una intensificación de los fenómenos de polarización y un incremento en la resistencia de transferencia de carga. Particularmente, R_2 muestra un pico recurrente en torno al 80 % de SOC, lo que puede estar relacionado con cambios en la estructura de la interfase electrodo-electrolito y en los procesos de transporte iónico.

Las capacidades transitorias C_1 y C_2 presentan una disminución sistemática con el número de ciclos, lo que refleja una pérdida en la capacidad de almacenamiento dinámico de carga y un deterioro en los procesos asociados a la difusión. La capacidad C_1 alcanza valores máximos en SOC intermedios, mientras que C_2 exhibe un comportamiento tipo campana, con un pico alrededor del 40 % de SOC, lo cual sugiere que la respuesta capacitiva de la celda está fuertemente influenciada por el estado de carga y por el grado de degradación.

En conjunto, los resultados muestran que tanto el envejecimiento por ciclaje como el estado de carga afectan de manera significativa los parámetros del modelo ECM. Esto resalta la importancia de considerar ambos factores en el desarrollo de modelos predictivos y herramientas de diagnóstico basadas en espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).



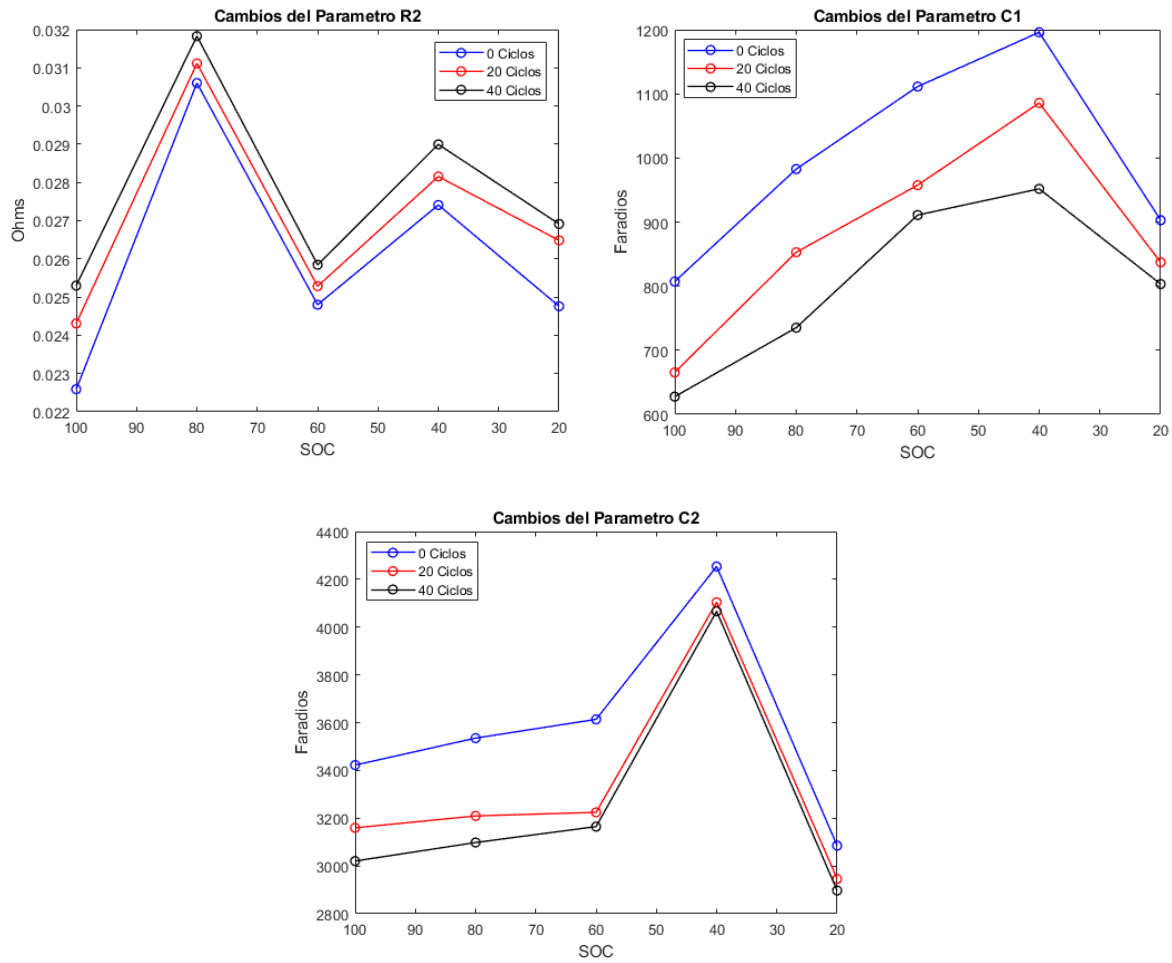


Figura 24. Resultados de los parámetros obtenidos a distintos niveles de SOC en los ciclos 0, 20 y 40

Capítulo 6

Implementación experimental de la técnica EIS y estimación del SOH mediante redes neuronales

6.1 Introducción

La estimación precisa del estado de salud de las baterías de ion-litio es un aspecto fundamental para garantizar su seguridad, eficiencia y durabilidad en aplicaciones prácticas. A medida que estas baterías se utilizan de forma intensiva, experimentan un proceso de envejecimiento que afecta directamente su capacidad de almacenamiento y entrega de energía. Por lo tanto, contar con herramientas que permitan diagnosticar su estado interno de manera no invasiva y con alta confiabilidad resulta esencial.

Para esto, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se presenta como una técnica confiable para analizar el comportamiento dinámico de las baterías, ya que permite detectar variaciones en los parámetros electroquímicos asociadas al desgaste de los materiales activos. La implementación experimental de EIS, combinada con métodos de análisis avanzados, permite capturar información relevante del proceso de envejecimiento a lo largo del tiempo.

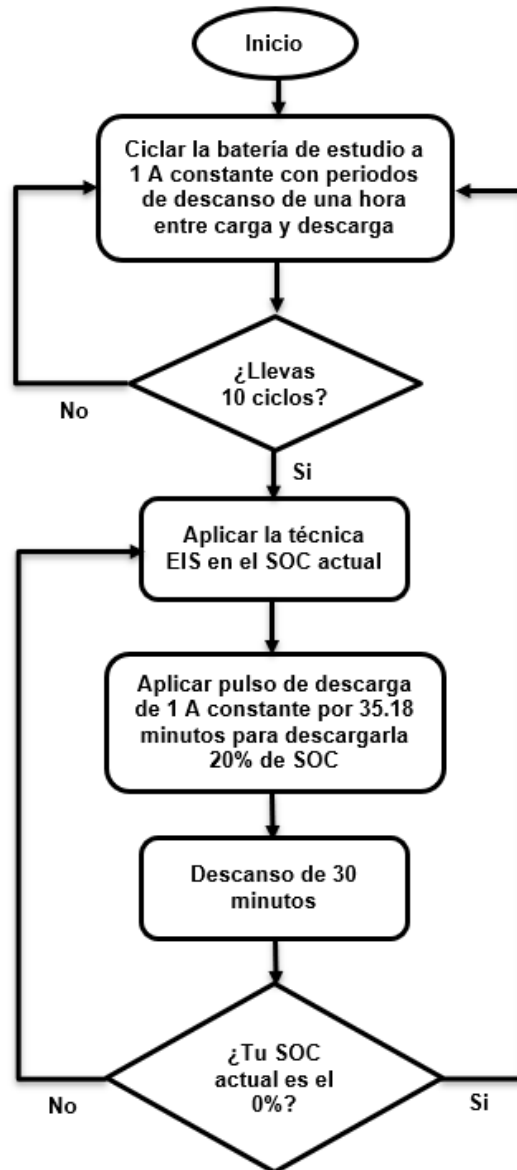
6.2 Envejecimiento cíclico

Para analizar adecuadamente el estado de salud de una batería, es fundamental observar su comportamiento a lo largo de distintos ciclos de carga y descarga, así como en diversos niveles de estado de carga (SOC). Esta estrategia permite evaluar cómo afecta el envejecimiento a la respuesta electroquímica en diferentes condiciones de operación.

Para llevar a cabo el envejecimiento cíclico de la batería en estudio, se realizaron procesos de carga y descarga a una corriente constante de 1 A hasta completar 10 ciclos. Posteriormente, se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a distintos estados de carga (SOC): 100%, 80%, 60%, 40% y 20%. Esto permitió analizar la evolución de la impedancia representada en el

diagrama de Nyquist conforme la batería envejece y comparar la impedancia en cada SOC a lo largo de los ciclos. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar un total de 40 ciclos, con el objetivo de caracterizar el impacto del envejecimiento y del SOC en el comportamiento eléctrico de la batería.

A continuación, se presenta un diagrama de flujo en donde se presenta el proceso de ciclado de la batería y aplicación de la técnica EIS.



6.3 Implementación de la Técnica EIS

El procedimiento convencional de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) consiste en aplicar una señal senoidal de voltaje o corriente a una celda electroquímica, como una batería, y medir la respuesta resultante en términos de amplitud y desfase (fase) entre la señal de entrada y la de salida. Esta medición se realiza de manera secuencial para un conjunto de frecuencias discretas, recorriendo desde altas hasta bajas frecuencias, con el fin de construir el espectro de impedancia correspondiente en el dominio de la frecuencia. Dicho espectro proporciona información valiosa sobre los distintos procesos electroquímicos que ocurren dentro del sistema, como el transporte iónico, la resistencia del electrolito, la capacitancia de doble capa y las reacciones de carga-transferencia.

Sin embargo, este método tradicional, basado en barridos frecuencia por frecuencia, suele ser inherentemente lento. La razón principal de esta lentitud radica en que cada punto del espectro requiere una excitación individual a una sola frecuencia, seguida de un tiempo de espera suficiente para que la respuesta del sistema se estabilice antes de registrar la medición. Este proceso se repite para cada frecuencia, lo que puede llevar desde varios minutos hasta más de una hora, especialmente si se busca una alta resolución espectral en un amplio rango de frecuencias. Este tiempo prolongado de adquisición puede convertirse en una limitación importante en aplicaciones donde el sistema bajo prueba no permanece estable durante mucho tiempo, como en baterías durante ciclos de carga/descarga activos o en procesos electroquímicos transitorios.

Para superar esta limitación y reducir significativamente el tiempo de adquisición, se han desarrollado enfoques alternativos de excitación en el dominio del tiempo. Entre ellos destacan el uso de señales multiseno y chirp. Las señales multiseno consisten en la superposición de múltiples senoidales de distintas frecuencias aplicadas simultáneamente, mientras que las señales chirp presentan un barrido continuo de frecuencia, ya sea lineal o exponencial, dentro de un intervalo de tiempo determinado. Ambos tipos de señales tienen la ventaja de contener múltiples componentes frecuenciales al mismo tiempo, lo que permite excitar simultáneamente al sistema con un amplio rango de frecuencias en una sola medición.

Aunque la excitación se realiza completamente en el dominio del tiempo, la información de interés (la impedancia del sistema) se obtiene posteriormente

mediante técnicas de análisis espectral, tales como la Transformada Rápida de Fourier (FFT). Esta herramienta permite descomponer la respuesta temporal del sistema en sus componentes frecuenciales, transformando así la señal del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia. De esta manera, se puede reconstruir el espectro de impedancia completo a partir de una única excitación, logrando una adquisición rápida sin comprometer la resolución ni la calidad de los datos.

Este enfoque representa una ventaja considerable frente al método secuencial tradicional, ya que permite obtener el mismo tipo de información en una fracción del tiempo. La reducción del tiempo total de medición es especialmente útil en estudios dinámicos, donde las condiciones del sistema pueden cambiar rápidamente, o en entornos donde mantener la estabilidad del sistema durante periodos largos no es factible. En consecuencia, la EIS basada en excitaciones temporales y análisis espectral se ha convertido en una técnica poderosa y eficiente para el estudio de baterías y otros sistemas electroquímicos, tal como se destaca en diversos trabajos recientes (Lyu et al., 2019).

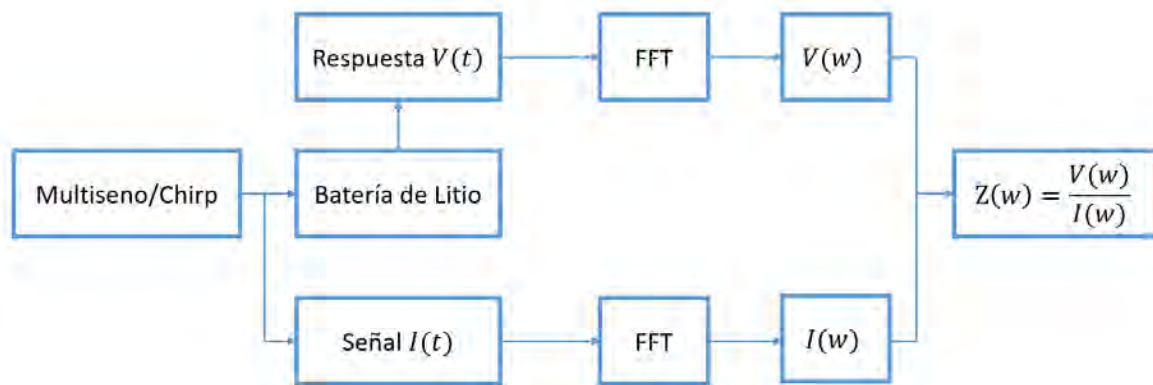


Figura 25. Descripción de la técnica de medición en el dominio del tiempo de EIS basado en la FFT

Para la implementación de esta técnica se empleó el método galvanostático, aplicando una señal de corriente como estímulo. Dicha señal consistió en una excitación multiseno, compuesta por la superposición de funciones senoidales con frecuencias distribuidas logarítmicamente entre 10 mHz y 1 kHz, utilizando una densidad de muestreo de 10 puntos por década, lo que resultó en un total de 37 frecuencias, permitiendo obtener la respuesta dinámica de la batería en el dominio del tiempo (Figura 26).

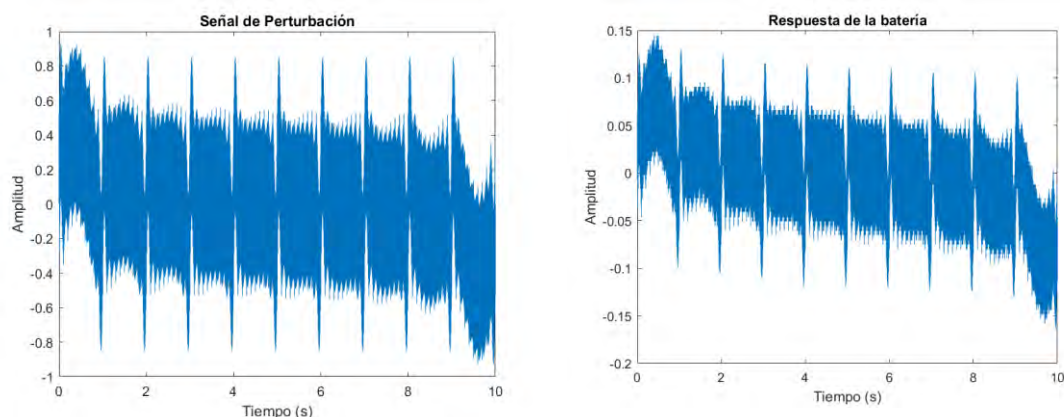
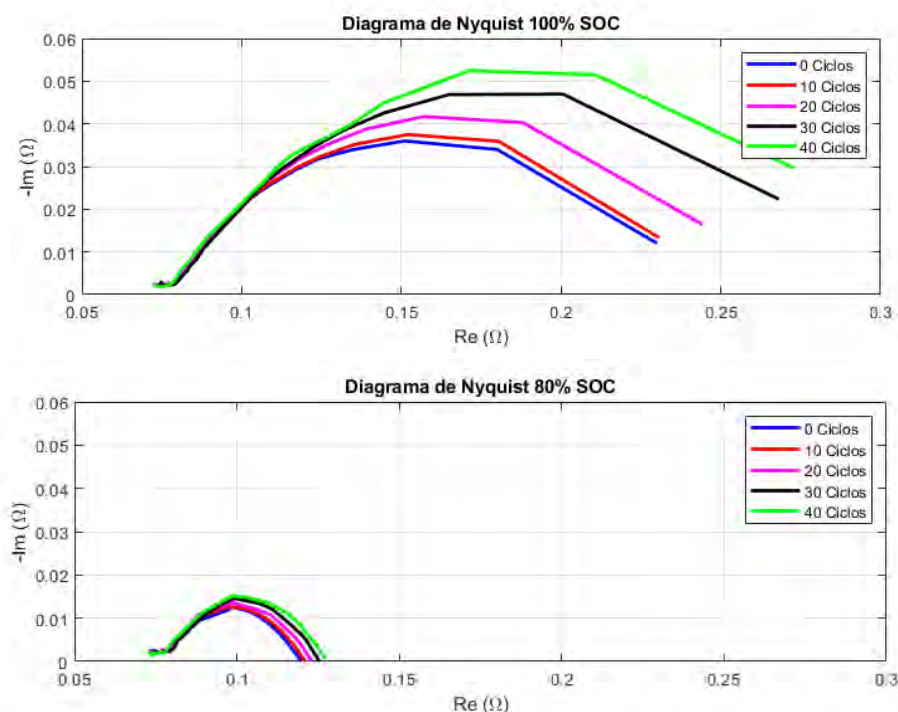


Figura 26. Señal de perturbación y respuesta de la batería

Una vez obtenidos los datos de la señal de perturbación (corriente) y de la respuesta de la batería (voltaje), se aplicó la Transformada Rápida de Fourier (FFT) a ambas señales para identificar las frecuencias de interés, es decir, aquellas presentes en la señal de perturbación. Posteriormente, se dividieron los 37 números complejos correspondientes a cada frecuencia para las señales de corriente y voltaje. Este procedimiento permitió calcular la impedancia en los distintos ciclos y estados de carga analizados, cuyos resultados se representaron en un diagrama de Nyquist (Figura 27).



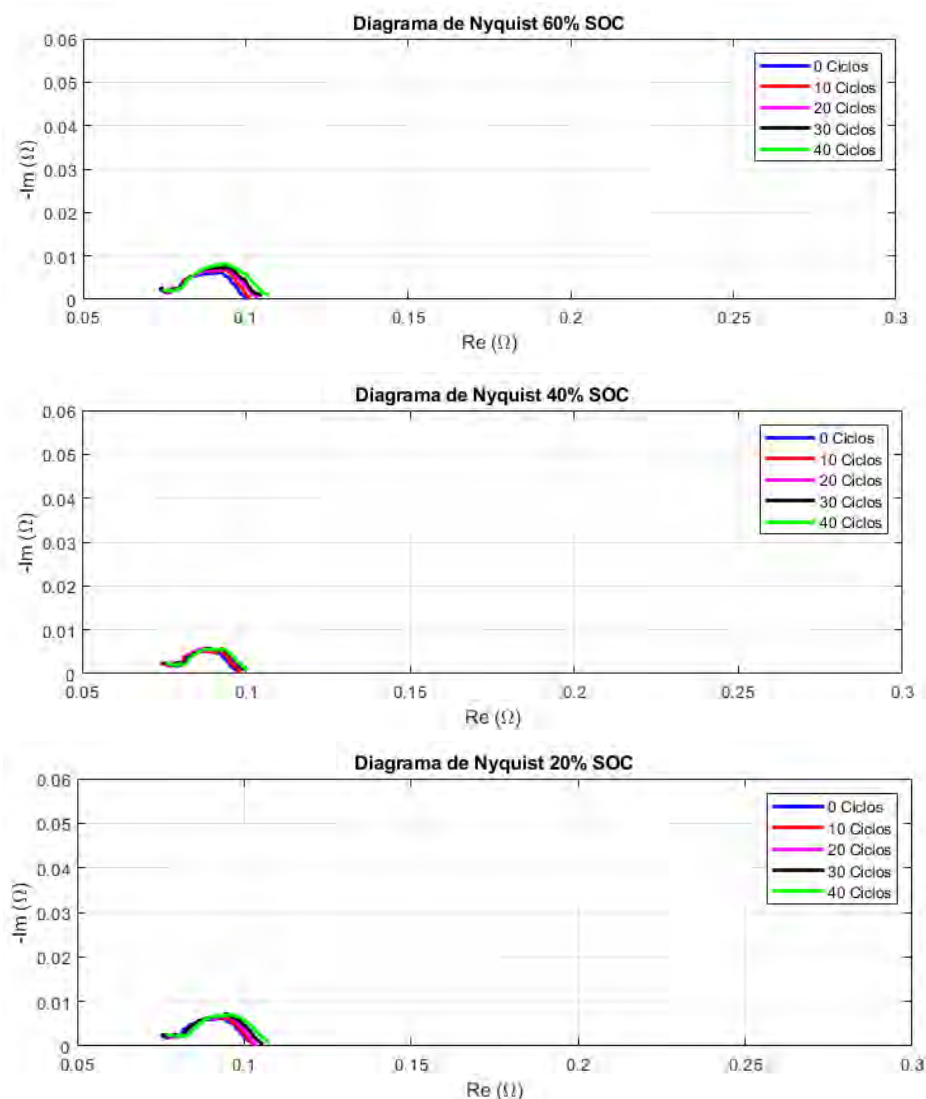


Figura 27. Diagrama del Nyquist en los ciclos 0, 10, 20, 30 y 40, y en los SOC's 100%, 80%, 60%, 40% y 20%

Al analizar los resultados experimentales presentados en la Figura 27, se observa una clara diferencia en el comportamiento de la impedancia en función de los ciclos de envejecimiento y su variación con el SOC. Los diagramas de Nyquist muestran un aumento progresivo en el tamaño de los semicírculos conforme avanzan los ciclos de envejecimiento, lo cual refleja un incremento en la impedancia total de la batería. Este fenómeno es atribuible a la degradación de los materiales activos y a la formación de capas resistivas, como la SEI, sobre los electrodos. Cabe destacar que este comportamiento se mantiene de forma consistente en todos los niveles de

SOC analizados. Por otro lado, al analizar el efecto del SOC sobre la impedancia, se observa que a medida que el SOC disminuye, el tamaño del diagrama de Nyquist también se reduce, reflejando una menor impedancia. Sin embargo, se presenta una excepción en el caso del 20% de SOC, donde el semicírculo muestra un ligero crecimiento en comparación con el 40% de SOC, lo que sugiere un comportamiento diferente en la respuesta electroquímica de la batería en estados de carga bajos.

6.4 Estimación del SOH y SOC

Para implementar una red neuronal para la estimación del estado de salud (SOH) y el estado de carga (SOC) de la batería de litio, se utilizaron los diagramas de Nyquist presentados en la Figura 27. Esto se debe a que en estos diagramas es posible diferenciar los efectos del SOC y del envejecimiento causado por el ciclado de la batería.

Para tener un buen desempeño de la red neuronal en la estimación del SOH, se consideraron únicamente los valores de impedancia (parte real e imaginaria) donde se observan cambios significativos en el diagrama de Nyquist. Como se muestra en la Figura 28, en las frecuencias más altas la impedancia mantiene un comportamiento similar en todos los ciclos, por lo que estos datos no aportan información relevante para la estimación del SOH. Sin embargo, existe una región específica del gráfico, resaltada en color azul, donde los efectos del envejecimiento cíclico son más evidentes.

Una vez identificada la sección de datos relevantes, se observó que el envejecimiento cíclico de la batería de litio afecta principalmente las frecuencias bajas, específicamente en el rango de 0.1 Hz a 3 Hz (12 frecuencias en total). Sin embargo, utilizar solo 12 frecuencias por cada SOC y ciclo analizado podría resultar en un conjunto de datos insuficiente para entrenar la red neuronal de manera efectiva. Es por eso que se llevó a cabo una interpolación cúbica por splines para mejorar la resolución de los datos de impedancia en el dominio de la frecuencia. Se tomaron las partes real e imaginaria de la impedancia y se generó un nuevo conjunto de datos interpolados con una mayor densidad de puntos, aumentando el total de frecuencias de 37 a 100. En el caso de los datos utilizados para el entrenamiento de la red neuronal, se incrementó de 12 a 30 frecuencias, lo que permitió capturar mejor la variabilidad de la impedancia y mejorar la precisión del modelo en la estimación del SOH y SOC de la batería.

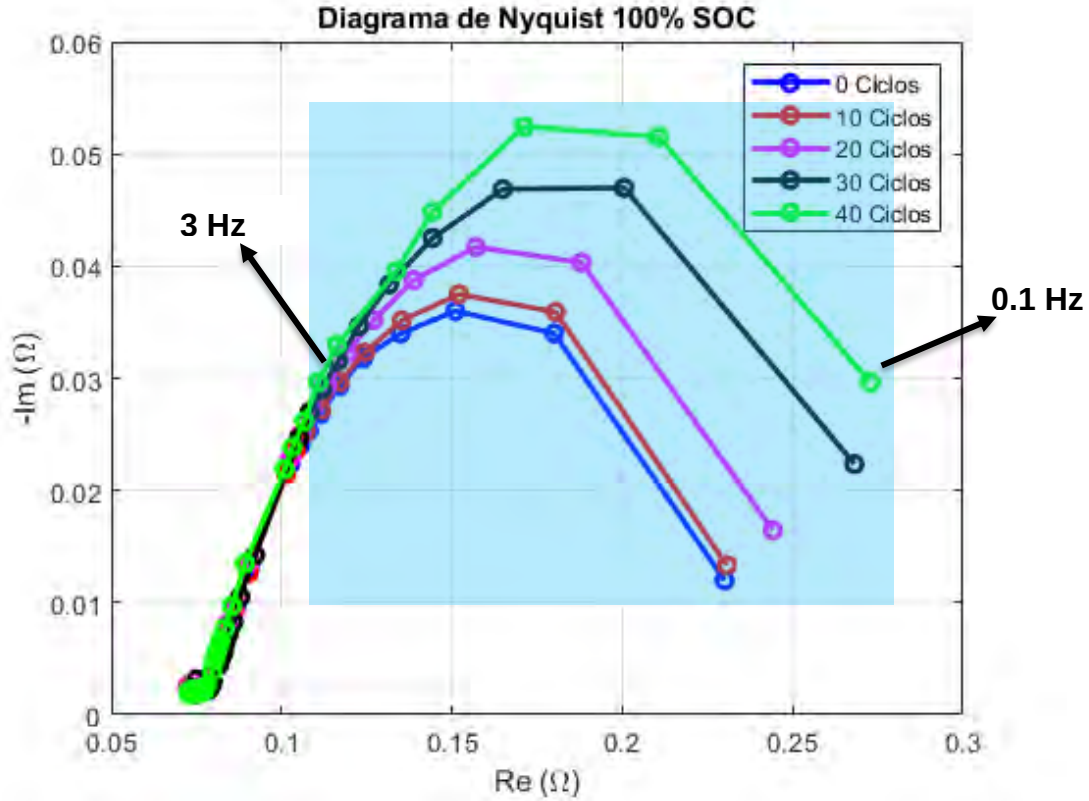


Figura 28. Sección del diagrama de Nyquist utilizado para el entrenamiento de la red neuronal

Después de identificar los datos complejos correspondientes a la sección del diagrama de Nyquist utilizada para el entrenamiento de la red neuronal, se construyó la matriz de entrenamiento. Esta matriz está compuesta por los valores reales e imaginarios de la impedancia en las 30 frecuencias seleccionadas dentro del rango de 0.1 Hz a 3 Hz, considerando todos los niveles de SOC analizados (100%, 80%, 60% y 40%) y todos los ciclos de envejecimiento analizados (0, 10, 20, 30 y 40 ciclos). Este enfoque permite capturar la evolución de la impedancia con el envejecimiento de la batería y sus variaciones con el SOC, proporcionando a la red neuronal un conjunto de datos representativo para su entrenamiento.

La matriz de entrada final tiene la siguiente forma

$$Entrada = \begin{bmatrix} Z'_{100,0,1} & Z'_{80,0,1} & Z'_{60,0,1} & Z'_{40,0,1} & Z'_{100,10,1} & \dots & Z'_{40,40,1} \\ -Z''_{100,0,1} & -Z''_{80,0,1} & -Z''_{60,0,1} & -Z''_{40,0,1} & -Z''_{100,10,1} & \dots & -Z''_{40,40,1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ Z'_{100,0,30} & Z'_{80,0,30} & Z'_{60,0,30} & Z'_{40,0,30} & Z'_{100,10,30} & \dots & Z'_{40,40,30} \\ -Z''_{100,0,30} & -Z''_{80,0,30} & -Z''_{60,0,30} & -Z''_{40,0,30} & -Z''_{100,10,30} & \dots & -Z''_{40,40,30} \end{bmatrix} \quad (59)$$

Donde $Z'_{SOC,Ciclo,frecuencia}$ representa la parte real de la impedancia y $-Z''_{SOC,Ciclo,frecuencia}$ la parte imaginaria negativa para un estado de carga, ciclo y frecuencia específica.

Por otro lado, la matriz de salida usada para el entrenamiento de la red neuronal queda de la siguiente forma:

$$Salida = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 10 & \dots & 40 \\ 100 & 80 & 60 & 40 & 100 & \dots & 40 \end{bmatrix} \quad (60)$$

Donde la primera fila representa los ciclos de envejecimiento de la batería, mientras que la segunda fila corresponde a los valores de SOC.

Para llevar a cabo el entrenamiento de la red neuronal se utilizó la función *patternnet*, diseñada para crear redes de perceptrón multicapa orientadas a tareas de clasificación o regresión. La arquitectura de la red consiste en una sola capa oculta con 15 neuronas, y una capa de salida con 2 neuronas correspondientes a las variables de salida: el estado de carga (SOC) y el estado de salud (SOH) de la batería. La red recibe 60 variables de entrada y emplea la función de activación tangente sigmoideal tanto en la capa oculta como en la capa de salida. El algoritmo de entrenamiento seleccionado fue Levenberg-Marquardt, configurado con un máximo de 1000 iteraciones y un límite de 100 fallos consecutivos en la validación antes de detener el entrenamiento. Los datos se dividieron en 80 % para entrenamiento, 10 % para validación y 10 % para prueba. Finalmente, la red fue entrenada ajustando sus parámetros para minimizar el error y mejorar la precisión en la estimación del SOC y SOH.

6.5 Resultados del entrenamiento de la red neuronal para estimación del SOH y SOC

En la Figura 29 se muestra la matriz de confusión la cual contiene las matrices correspondientes a los conjuntos de entrenamiento, validación y prueba, además de una matriz general que resume el desempeño global del modelo. Los resultados indican que el modelo clasifica correctamente todas las muestras, ya que los valores en la diagonal principal son del 100%, lo que significa que no hubo errores de clasificación. Dado que la red neuronal fue entrenada para predecir el SOC y el ciclo de la batería en función de la impedancia, los resultados de la matriz de confusión confirman que el modelo puede clasificar de manera precisa todas las combinaciones de SOC y ciclo incluidas en el entrenamiento.



Figura 29. Matriz de confusión obtenida tras el entrenamiento y evaluación de la red neuronal

Si bien los resultados sugieren que la red neuronal ha sido bien entrenada con los datos proporcionados, es fundamental evaluar su desempeño con información que no haya sido utilizada en el entrenamiento. Para ello, se introdujo "ruido" en los datos de impedancia en ciertos ciclos y SOCs específicos, generando nuevos datos distintos a los usados durante el entrenamiento. De este modo, se podrá analizar cómo responde el modelo ante datos no vistos previamente.

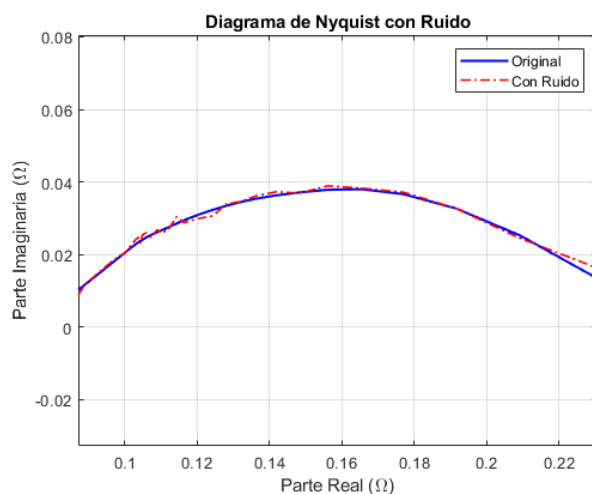


Figura 30. Nyquist usado para entrenamiento (azul) vs Nyquist usado para validación (rojo)

Los resultados de la predicción del SOC y los ciclos de envejecimiento se presentan en dos gráficos de dispersión, mostrados en las Figuras 31 y 32 respectivamente. En ambos casos, los resultados obtenidos presentan un error cuadrático medio (RMSE) de 0.04489, lo que indica que el modelo tiene un desempeño bastante preciso en la estimación de estos parámetros.

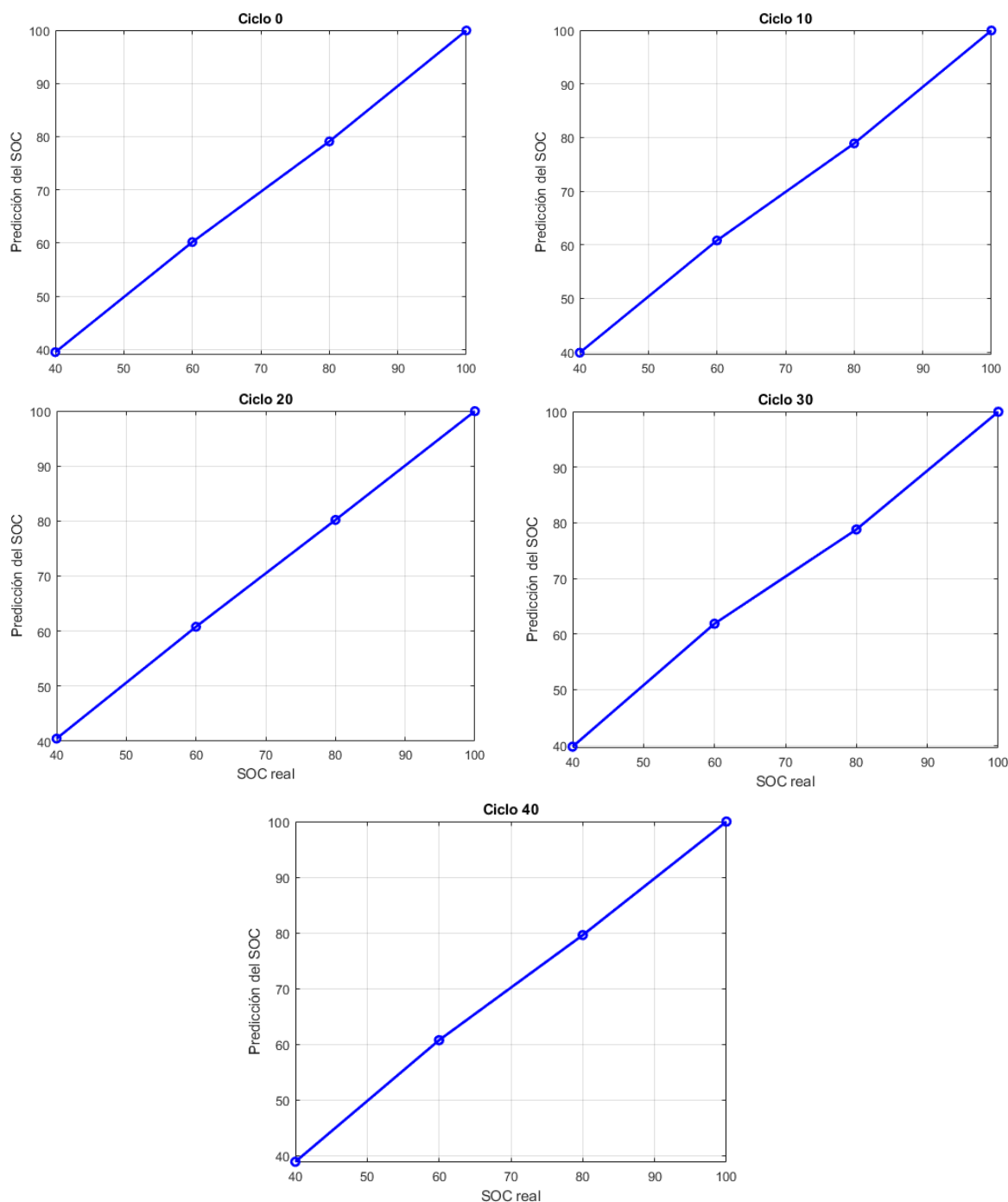


Figura 31. Predicciones del SOC vs SOC real para cada ciclo analizado

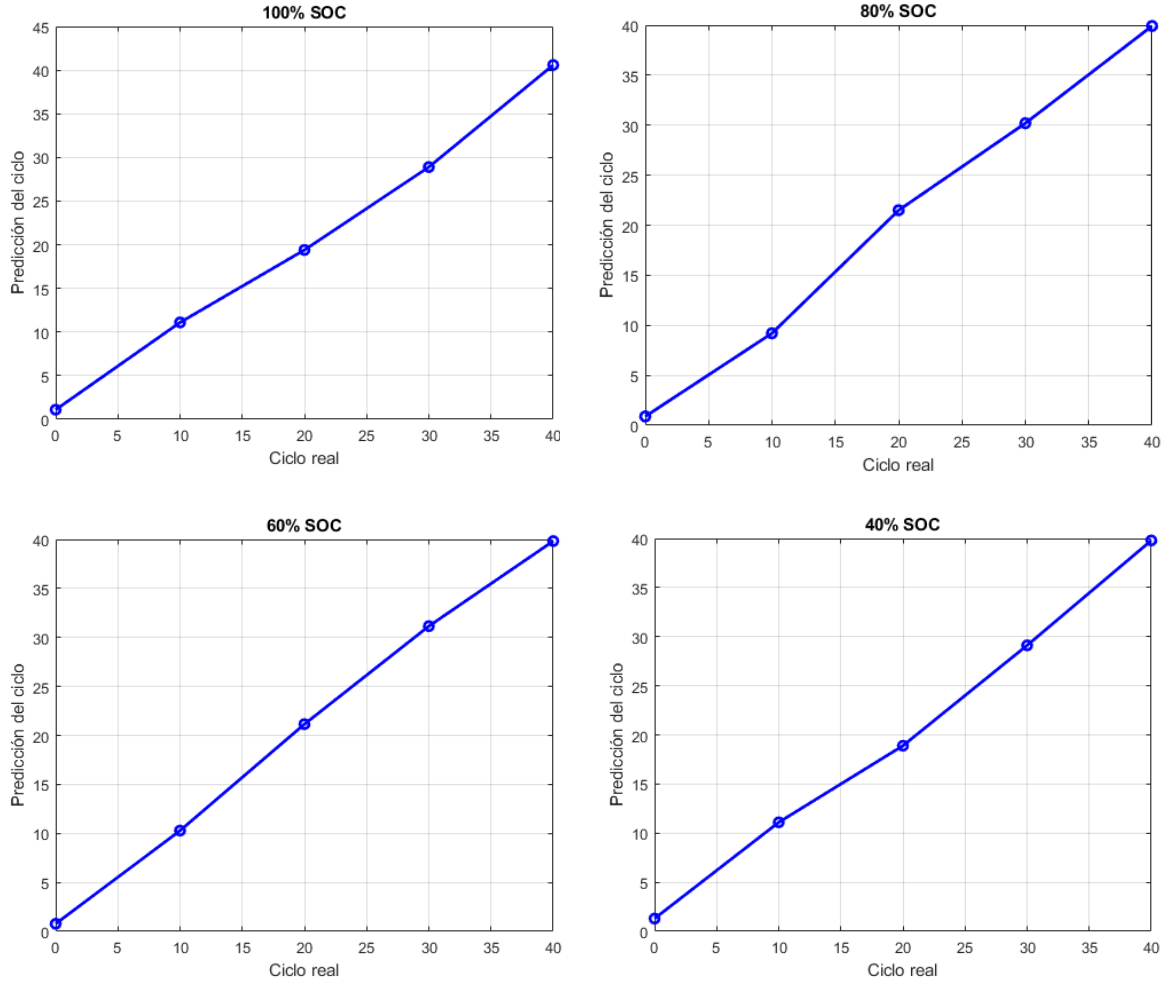


Figura 32. Predicciones de los ciclos vs ciclos reales para cada SOC analizado

A partir de los resultados obtenidos en la estimación del número de ciclos, es posible calcular el estado de salud de la batería utilizando la Ecuación 10. Considerando que el fabricante establece un máximo de 500 ciclos de carga y descarga, y con base en los ciclos actuales registrados, se determinó que el estado de salud actual de la batería es del 92%.

$$SOH_c = \left(1 - \frac{N_{Ciclos}}{N_{Ciclos\ max}}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{40}{500}\right) \times 100\% = 92\% \quad (61)$$

Capítulo 7

Análisis del envejecimiento mediante la DWT y el análisis multiresolución

7.1 Introducción

El estudio del envejecimiento en baterías de ion litio requiere herramientas de análisis que puedan capturar la evolución de sus propiedades dinámicas a lo largo del tiempo y los ciclos de operación. En esta sección, se aplica la Transformada Wavelet como una técnica de análisis tiempo-frecuencia para caracterizar los efectos del envejecimiento cíclico sobre las señales de respuesta obtenidas experimentalmente. A través de esta metodología, es posible descomponer las señales en distintos niveles de detalle y analizar cómo se redistribuye su energía en función del estado de carga (SOC) y del número de ciclos.

El análisis se enfoca en evaluar la eficiencia energética de diversas funciones wavelet madre, utilizando para ello el cociente energía–entropía de Shannon (índice ξ) como criterio de selección. Esta métrica permite identificar la wavelet que concentra mejor la energía de la señal, facilitando una representación más compacta y significativa de los efectos del envejecimiento. Una vez seleccionada la wavelet óptima, se presenta una caracterización comparativa de la evolución del índice ξ a lo largo de los ciclos de envejecimiento, así como visualizaciones que permiten observar los cambios estructurales en la señal.

Este enfoque permite establecer una correlación entre los coeficientes wavelet y el estado de salud (SoH) de la batería, aportando una herramienta no intrusiva y con potencial de implementación en línea para el monitoreo avanzado de baterías.

7.2 Estimación energética desde la representación Tiempo-Frecuencia Wavelet

Con el objetivo de cuantificar la energía contenida en los componentes espectrales presentes en las señales de respuesta, se empleó una metodología que combina la descomposición multiresolución mediante la transformada wavelet discreta (DWT)

y la estimación espectral tipo Welch-Bartlett aplicada sobre los coeficientes de detalle obtenidos en cada nivel de descomposición. Esta combinación permite obtener una representación tiempo-frecuencia conservando la localización energética multiescala de la señal original, presentada en (Carrera-Avendaño et al., 2022).

Dado que el periodograma de Welch-Bartlett proporciona como resultado una estimación de la densidad espectral de potencia (PSD) expresada en unidades de W/Hz, la energía total contenida en el Periodograma Modificado asociado a cada ciclo puede calcularse como la suma de la densidad espectral sobre todas las frecuencias y niveles, ponderada por la resolución frecuencial correspondiente a cada nivel.

La energía total para un ciclo i se calcula mediante:

$$E(i) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{M_j} PSD_j^{(i)}(f_k) \cdot \Delta f_i \quad (62)$$

Donde:

- $PSD_j^{(i)}(f_k)$ representa la densidad espectral de potencia estimada en la frecuencia f_k , en el nivel de descomposición j , para el ciclo i ,
- N es el numero total de niveles de descomposición.
- M_j es el número de puntos espectrales en el nivel j ,
- Δf_i es la resolución frecuencial del nivel j , dependiente de la tasa de submuestreo 2^j .

De forma análoga, se estimó la energía localizada en intervalos de frecuencia específicos, definidos por los componentes espectrales observados de forma consistente a lo largo de los ciclos 1 al 40 mediante el análisis de los periodogramas de Welch-Bartlett. Para cada intervalo de interés $[f_a, f_b]$, la energía localizada fue calculada como:

$$E_{[f_a, f_b]}^{(i)} = \sum_{j=1}^N \sum_{k: f_a \leq f_k \leq f_b} PSD_j^{(i)}(f_k) \cdot \Delta f_i \quad (63)$$

Esta estimación se aplicó para los intervalos centrados en los componentes espectrales observados de manera consistente a lo largo de los ciclos 1 al 40, tal como se identificaron a través de los periodogramas multiescala. Todos los resultados fueron expresados en unidades de W/Hz, en coherencia con la magnitud

proporcionada por el periodograma de Welch, lo que facilita la comparación cuantitativa entre ciclos y el análisis de la evolución energética del sistema.

7.3 Selección de la Función Wavelet Madre Optima

La evaluación de diferentes funciones wavelet madre se realizó utilizando el criterio basado en la relación entre la energía y la entropía de Shannon (ξ) sugerida en (Nematallah et al., 2024), aplicada a los coeficientes de detalle de la transformada wavelet discreta (DWT) a lo largo de varios niveles de descomposición. El objetivo fue identificar la función wavelet que, además de maximizar la concentración de energía (es decir, maximizar ξ), muestre una variabilidad mínima entre niveles (es decir, una desviación estándar baja), y mantener ese comportamiento a lo largo de distintos ciclos de envejecimiento, lo cual es una de las principales contribuciones de este trabajo de tesis.

Para validar la robustez del criterio de selección de la función wavelet madre, se eligieron los ciclos 1 y 40 como casos representativos bajo condiciones de descarga a un 20% de SOC. Esta selección permite contrastar el comportamiento de las wavelets en dos etapas opuestas del ciclo de vida útil de la celda: una correspondiente al estado inicial y otra a una condición de envejecimiento avanzado. El objetivo es verificar si la función wavelet identificada como óptima conserva su desempeño frente a distintas condiciones de la señal, o si su idoneidad depende de manera significativa del contenido espectral específico de la respuesta analizada. Esto implica que una función wavelet puede resultar adecuada para una etapa temprana pero no necesariamente para una señal correspondiente a una celda degradada, por lo que la selección óptima puede variar según la condición evaluada.

Tabla 4. Tabla comparativa del índice $\bar{\xi}$

Wavelet	$\bar{\xi}_{ciclo1}$	$\sigma_{\xi, 1}$	$\bar{\xi}_{ciclo40}$	$\sigma_{\xi, 40}$
db4	0.87471	0.96446	0.24027	0.25202
db6	0.85560	0.97380	0.23532	0.25476
db8	0.84071	0.97129	0.23135	0.25385
sym4	0.89068	0.98532	0.24435	0.25721
sym6	0.88503	1.01190	0.24287	0.26435
coif1	0.90312	0.91300	0.24779	0.23825
coif3	0.88569	1.01690	0.24297	0.26541
coif5	0.87764	1.03760	0.24076	0.27088

7.4 Análisis comparativo del índice ξ

La Tabla 4 proporciona una comparación cuantitativa del comportamiento del índice ξ en los ciclos 1 y 40 para cada función wavelet madre evaluada. En el ciclo 1, se observa que **coif1** presenta el valor promedio más alto ($\bar{\xi} = 0.90312$), indicando una mayor concentración de energía relativa a la entropía, mientras que sym4 y sym6 también muestran desempeños destacados. No obstante, la desviación estándar de estas wavelets es ligeramente mayor que la observada en db8, que, aunque tiene un valor medio más bajo ($\bar{\xi} = 0.84071$), exhibe una dispersión menor ($\sigma_{\xi,1} = 0.23135$), lo cual es deseable para mantener una representación consistente entre niveles.

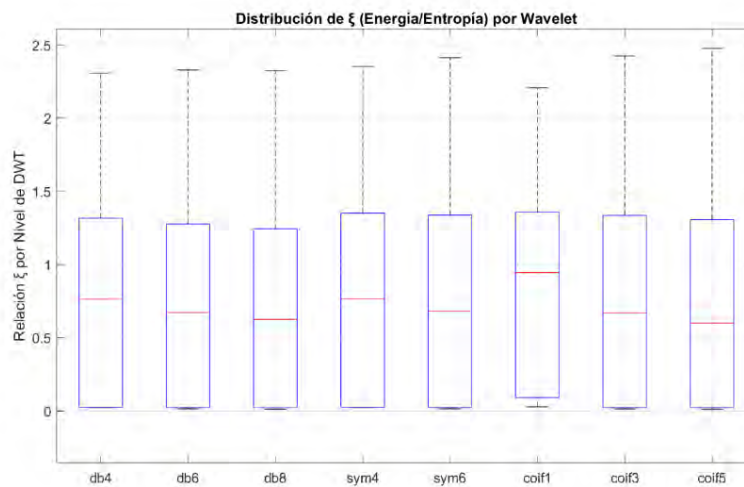


Figura 33. Distribución de ξ por Wavelet, ciclo 1

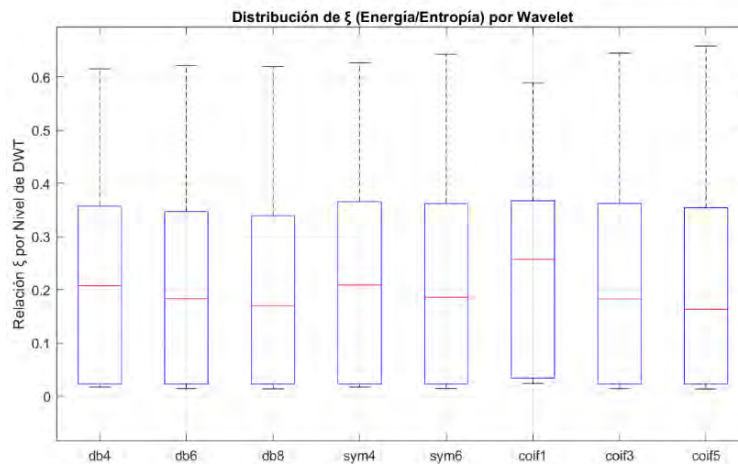


Figura 34. Distribución de ξ por Wavelet, ciclo 40

Al analizar el ciclo 40, se advierte que la mayoría de las wavelets incrementan sus valores promedio de ξ , con máximos registrados en coif5 ($\bar{\xi} = 1.03760$) y coif3 ($\bar{\xi} = 1.01690$). Sin embargo, este aumento está acompañado de un crecimiento en la desviación estándar, lo que sugiere una pérdida de uniformidad multiescala debido al envejecimiento de la celda. En cambio, coif1 conserva un valor promedio superior al de la mayoría de las wavelets y una variabilidad baja, lo que evidencia su capacidad para mantener una representación estable de la señal incluso en condiciones avanzadas de envejecimiento. En conjunto, estos resultados posicionan a coif1 y db8 como candidatas óptimas, al ofrecer un buen balance entre concentración de energía y estabilidad espectral a lo largo del envejecimiento.

En las Figuras 33 y 34 se presenta una comparación de la distribución del índice ξ para los ciclos 1 y 40, respectivamente. Los diagramas de caja muestran que la dispersión de ξ es similar en la mayoría de las wavelets, aunque se evidencian diferencias sutiles en las medianas y en la amplitud intercuartílica. En el ciclo 1, coif1 y sym4 presentan las medianas más elevadas, lo que indica una alta concentración de energía relativa a la entropía desde los primeros niveles. db8, por su parte, se destaca por mantener una variabilidad baja entre niveles, lo que refleja una buena estabilidad multiescala del índice ξ .

En el ciclo 40, el comportamiento general se mantiene, pero con valores absolutos de ξ considerablemente más bajos en todas las wavelets. Este descenso se asocia a una degradación en la distribución espectral de la energía, atribuible a los efectos del envejecimiento sobre las propiedades dinámicas del sistema electroquímico. A pesar de ello, coif1 mantiene una desviación estándar baja ($\sigma_{\xi, 40} = 0.23825$) y un valor medio de ξ elevado, lo que evidencia su estabilidad multiescala y su capacidad para preservar la información relevante incluso en condiciones de degradación avanzada. En contraste, wavelets como coif5 y coif3 muestran mayores valores medios, pero con una dispersión más alta, lo cual sugiere una mayor sensibilidad a variaciones no estructuradas o a componentes transitorios de la señal.

Las Figuras 35 y 36 muestran la evolución del índice ξ por nivel de descomposición para los ciclos 1 y 40, respectivamente. En ambos casos, se observa un patrón muy definido: el valor de ξ crece desde los niveles más bajos, alcanza un máximo en el nivel 4, y luego decrece. Este comportamiento sugiere que el nivel 4 constituye una escala crítica en la que se concentra la mayor proporción de información estructurada de la señal, probablemente vinculada a los procesos electroquímicos

más relevantes durante la descarga. El hecho de que este máximo sea reproducido de forma consistente por todas las funciones wavelet evaluadas refuerza la validez general del criterio de evaluación adoptado.

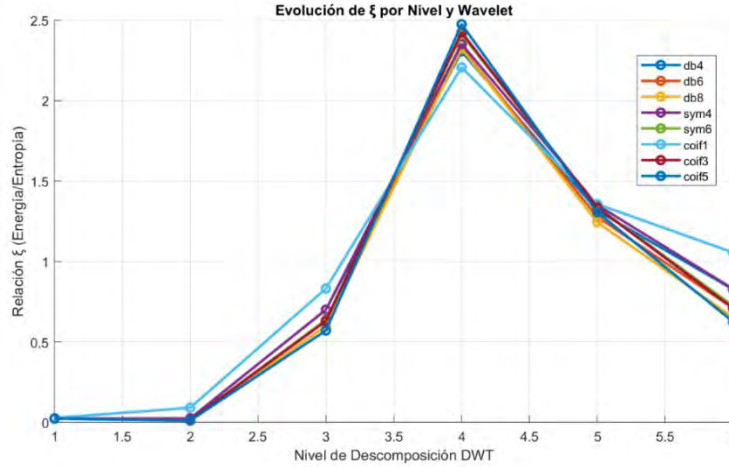


Figura 35. Evolución de ξ por Wavelet, ciclo 1

En el ciclo 40, el valor máximo del índice ξ disminuye de forma significativa en comparación con el ciclo 1, lo que indica una menor concentración de energía en el nivel 4 de descomposición, previamente identificado como la escala más relevante para capturar la estructura de la señal. Esta reducción puede atribuirse a los efectos del envejecimiento sobre la dinámica electroquímica, que modifican la distribución energética multiescala. No obstante, wavelets como coif1 y sym4 presentan una caída menos pronunciada y una evolución más uniforme del índice ξ entre niveles, lo que evidencia una mayor capacidad para conservar los componentes informativos de la señal en condiciones de degradación avanzada.

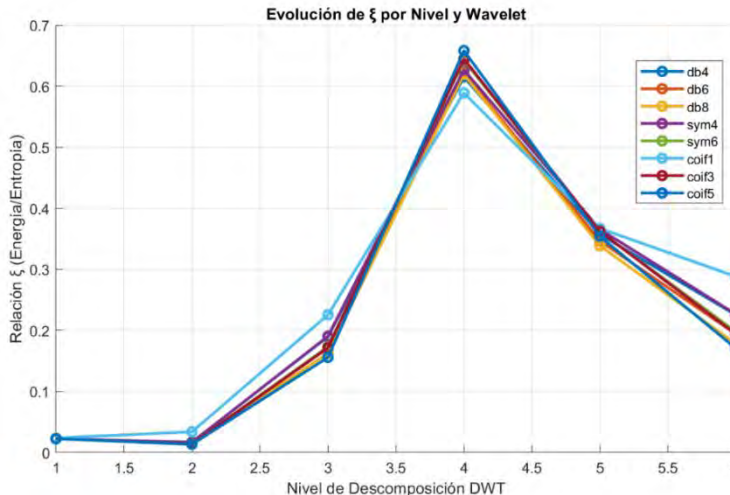


Figura 36. Evolución de ξ por Wavelet, ciclo 40

Desde una perspectiva práctica, resulta ventajoso seleccionar wavelets que no solo maximicen el valor medio de ξ , sino que también minimicen la variabilidad entre niveles. Esto garantiza una representación informativa y robusta de la señal a través de las escalas, incluso en condiciones de envejecimiento avanzado. En este contexto, *db8* y *coif1* se destacan como las opciones más equilibradas, al ofrecer una combinación adecuada de valor promedio elevado del índice ξ y baja variabilidad entre niveles. Esta dualidad las posiciona como candidatas robustas para el análisis multiescala de señales de baterías, especialmente en aplicaciones orientadas al diagnóstico y monitoreo del estado de salud (SOH). No obstante, los resultados cuantitativos y la evolución multiciclo del índice ξ permiten concluir que *coif1* ofrece el desempeño más sólido, al lograr el mejor compromiso entre concentración energética, estabilidad multiescala y resistencia al deterioro.

Por tanto, *coif1* se selecciona como la función wavelet madre óptima para representar señales de baterías Litio, tanto en etapas iniciales como avanzadas de degradación.

7.5 Resultados del Análisis Wavelet

Luego de realizar la selección óptima de la función wavelet madre con base en el criterio de maximización de la relación energía-entropía de Shannon, se aplicó la metodología espectral multiresolución adaptada del trabajo de (Carrera-Avendaño et al., 2022) originalmente desarrollada para la detección de fallas en cigüeñales mediante análisis espectral localizado. En este estudio, dicha metodología fue aplicada a señales de respuesta obtenidas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) durante descarga galvanostática a un 20% de SOC, con el objetivo de evaluar la evolución energética de los componentes espectrales presentes en la señal. Estos componentes no corresponden a armónicos predefinidos, sino que pudieran atribuirse a procesos fisicoquímicos internos de la celda que estarían relacionados con mecanismos de envejecimiento. La interpretación detallada del origen y naturaleza de dichos componentes será abordada en un estudio posterior.

La representación utilizada en las Figuras 37 a la 39 corresponde a una escala de color fija, común para todos los ciclos analizados. Esta configuración fue establecida con el objetivo de permitir una comparación cuantitativa directa entre

representaciones espectrales multiescala, preservando la proporcionalidad de la magnitud energética entre ciclos. Al mantener constante el rango de la barra de color, se evita la autorregulación del contraste cromático que podría ocultar la pérdida real de energía asociada al envejecimiento de la celda. En este tipo de representación, una mayor intensidad de color (rojo-amarillo) indica valores elevados de densidad espectral de potencia (W/Hz), mientras que las tonalidades frías (azul oscuro) corresponden a regiones con menor contenido energético.

En la esquina inferior izquierda de cada Periodograma se incluye de forma discreta el valor máximo de densidad espectral de potencia correspondiente a ese ciclo, expresado en unidades de W/Hz. Esta anotación proporciona una referencia cuantitativa directa sobre la magnitud energética máxima representada en la figura, complementando la escala de color y permitiendo interpretar con mayor precisión el rango dinámico asociado a cada Periodograma. La inclusión de este valor resulta particularmente útil para distinguir visualmente ciclos con contenido energético reducido, donde las diferencias cromáticas pueden no ser evidentes, pero la anotación explícita del máximo aporta contexto numérico objetivo sobre la progresión del envejecimiento.

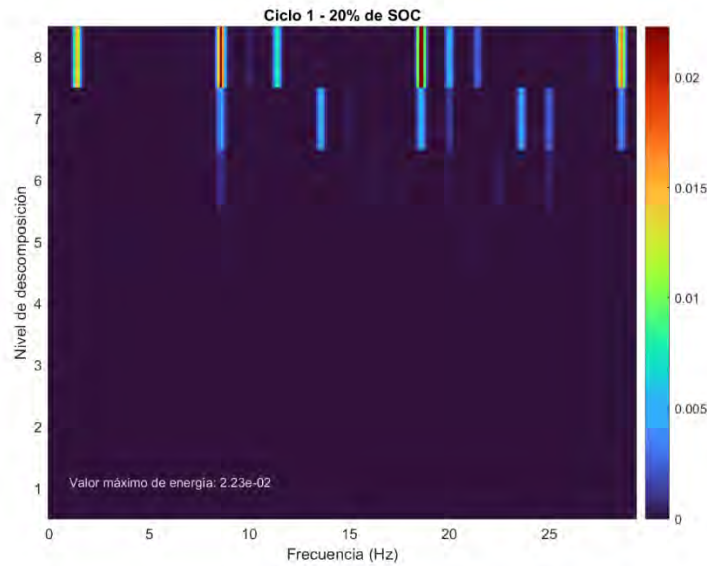


Figura 37. Periodograma Welch-Bartlett modificado para el ciclo 1

En el ciclo 1, se observa una clara presencia de zonas energéticas distribuidas en bandas armónicas específicas, particularmente cercanas a 1, 9, 19 y 28 Hz, en los niveles superiores de descomposición (niveles 7 y 8). Estas regiones se manifiestan con tonalidades cálidas, reflejando una respuesta espectral activa y con

componentes bien definidos.

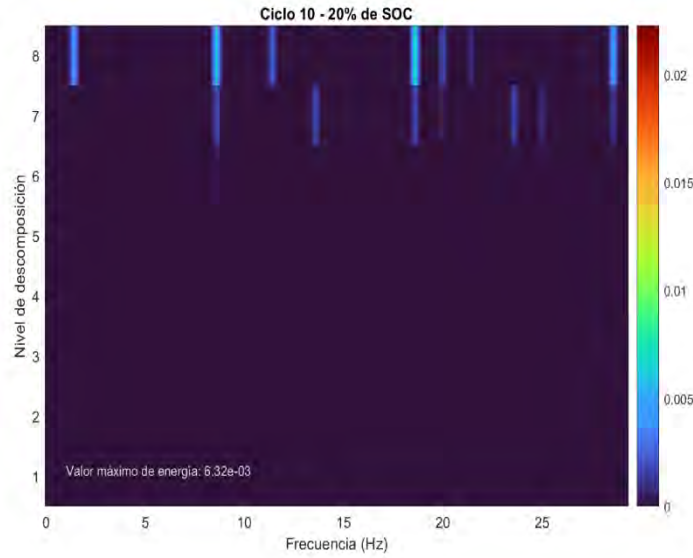


Figura 38. Periodograma Welch-Bartlett modificado para el ciclo 10

Se observa que en el ciclo 10 ya hay una reducción drástica en la intensidad de color en comparación con el ciclo 1, con predominancia de zonas azuladas incluso en las mismas bandas frecuenciales. Este cambio sugiere una disminución significativa en la capacidad de la celda para responder dinámicamente ante las frecuencias impuestas. A partir de ese punto, los Periodogramas correspondientes a los ciclos 10, 20, 30 y 40 presentan una distribución de color visualmente muy similar, con diferencias casi imperceptibles en la intensidad de las bandas. Esta aparente similitud podría interpretarse erróneamente como una limitación del método para evidenciar degradación continua, pero está plenamente respaldada por los valores cuantitativos obtenidos.

Tabla 5. Energía de componentes presentes por banda (W/Hz)

Ciclo	1Hz	9Hz	19Hz	28Hz
Ciclo 1	9.3117e-05	8.0239e-02	6.8345e-02	2.2561e-02
Ciclo 10	2.5433e-05	2.2489e-02	1.9363e-02	6.3843e-03
Ciclo 20	2.5687e-05	2.2540e-02	1.9232e-02	6.3514e-03
Ciclo 30	2.9603e-05	2.3697e-02	2.0295e-02	6.6801e-03
Ciclo 40	2.5907e-05	2.2053e-02	1.8863e-02	6.2435e-03

En efecto, la Tabla 5 presenta que la disminución más significativa en la energía espectral ocurre entre los ciclos 1 y 10. Por ejemplo, en la banda centrada en 9 Hz,



La estabilización visual observada en los Periodogramas generados con escala de color común no debe interpretarse como una limitación del método, sino como una manifestación directa del comportamiento cuantitativo de la energía espectral en los ciclos avanzados. La Figura 40, correspondiente a la evolución de la energía por banda, muestra que la disminución más pronunciada ocurre después del ciclo 1,

mientras que entre los ciclos 10 y 40 los valores se mantienen dentro de un intervalo relativamente constante. Esta estabilización energética sugiere que ciertos patrones espectrales, detectados de forma recurrente en el rango de 0 a 30 Hz a lo largo de los Periodogramas, disminuyen su magnitud conforme progresa el uso de la celda y alcanzan un nivel reducido pero sostenido en los ciclos posteriores.

Estos componentes espectrales, aunque identificables de forma consistente mediante la representación multiresolución, no corresponden a armónicos predefinidos, sino que podrían estar asociados a procesos fisicoquímicos internos de la celda que evolucionan con el envejecimiento. No obstante, debido a la complejidad de los mecanismos involucrados, aún no es posible establecer una relación directa entre dichos patrones espectrales y fenómenos específicos de degradación electroquímica. Para ello será necesario realizar análisis complementarios y evaluar la respuesta del sistema en diferentes estados de carga. Cabe señalar que el presente estudio se centró exclusivamente en señales obtenidas durante descarga a un 20% de SOC; en futuros trabajos se extenderá el análisis a otros niveles de carga para proporcionar una interpretación más detallada sobre la evolución de estos componentes y su posible vinculación con el estado de salud de la celda.

El uso de una escala cromática común en los Periodogramas fue determinante para poner en evidencia esta estabilización. A diferencia de una escala adaptativa, que ajusta automáticamente el contraste visual en función del valor máximo de cada ciclo, la escala fija preserva la proporcionalidad energética entre representaciones multiescala y permite observar objetivamente la disminución en la intensidad espectral. El uso de escalado automático podría haber enmascarado estas diferencias, generando la falsa impresión de que todos los ciclos presentan respuestas espectrales similares.

Además, la inclusión del valor máximo de densidad espectral en cada Periodograma proporciona una referencia cuantitativa directa que refuerza la interpretación visual. Se observa que dicho valor decrece considerablemente entre el ciclo 1 y el ciclo 10, y permanece prácticamente constante a partir del ciclo 20, en concordancia con los valores registrados por banda y con el comportamiento reflejado en la evolución energética global.

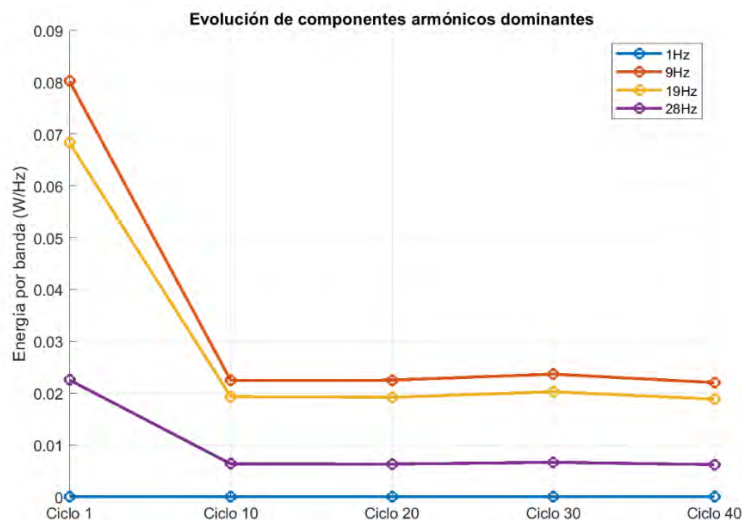


Figura 40. Evolución de componentes presentes

La aplicación de la metodología basada en la transformada wavelet discreta (DWT) y el Periodograma modificado Welch-Bartlett permitió caracterizar con alta resolución la evolución energética de los componentes espectrales presentes en señales de respuesta EIS durante el envejecimiento de una celda Ion de Litio. A través de la representación multiresolución y del análisis cuantitativo en bandas frecuenciales, se identificaron patrones espectrales recurrentes en el rango de 0 a 30 Hz cuya energía decrece significativamente entre los ciclos 1 y 10, y posteriormente se estabiliza a partir del ciclo 20.

La visualización mediante representaciones espectrales multiescala, generadas con una escala de color común entre ciclos, fue determinante para evidenciar de forma coherente la evolución energética asociada al proceso de envejecimiento de la celda. Esta configuración permitió una comparación directa de la magnitud espectral entre ciclos consecutivos, revelando de manera objetiva la pérdida inicial de contenido energético. La inclusión explícita del valor máximo de densidad espectral en cada representación complementó este análisis, proporcionando un referente numérico adicional que fortaleció la interpretación visual.

Los resultados muestran que la herramienta propuesta es eficaz para detectar cambios espectrales relacionados con el envejecimiento de la batería, especialmente en etapas tempranas. Su enfoque multiresolución no invasivo permite identificar transiciones hacia estados estables, lo que la hace útil para el diagnóstico y monitoreo del estado de salud (SoH) de celdas electroquímicas.

Capítulo 8

Conclusiones

8.1 Contribución

La principal contribución de este trabajo consiste en el desarrollo de una metodología experimental y computacional para la estimación del estado de salud (SoH) de una batería de ion-litio, combinando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) con herramientas matemáticas avanzadas y redes neuronales artificiales. Esta estrategia permite identificar, de forma no invasiva y con alta sensibilidad, los efectos del envejecimiento sobre el comportamiento eléctrico de la batería.

Un elemento clave que hizo posible la implementación de esta metodología fue el diseño y construcción de un circuito basado en la fuente de corriente tipo Howland. Esta fuente bidireccional permitió realizar los procesos controlados de carga y descarga necesarios para someter la batería a distintos niveles de envejecimiento y estado de carga (SOC), lo que resultó fundamental para la recolección de datos consistentes a lo largo del tiempo. Además, su diseño versátil permitió aplicar la técnica EIS dentro del mismo sistema experimental, sin necesidad de instrumentación externa especializada, lo cual representa una solución práctica y de bajo costo para la caracterización electroquímica de celdas de ion-litio.

8.2 Conclusiones generales

Esta tesis presentó una metodología efectiva para estimar el estado de salud (SoH) de una batería de ion-litio, combinando la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), transformadas matemáticas y redes neuronales. A partir de un sistema experimental galvanostático, se calcularon los espectros de impedancia mediante la Transformada Rápida de Fourier (FFT), mientras que la Transformada Wavelet Discreta (DWT) permitió analizar el envejecimiento desde una perspectiva multiresolución, revelando variaciones locales a distintas escalas de frecuencia. También se estimaron los parámetros de un modelo equivalente doble de Thévenin, útil para interpretar los cambios físicos internos durante los ciclos de carga y descarga. Para la estimación del SoH y el estado de carga (SOC), se entrenó una

red neuronal basada en datos de impedancia representados en diagramas de Nyquist, obteniendo resultados precisos y no invasivos. Como limitación, se identificó que el sistema solo es válido para una corriente específica de carga/descarga (1 A), y que cualquier cambio en este parámetro requiere recalibrar el proceso de estimación de capacidad nominal. A pesar de ello, la propuesta ofrece un marco robusto y flexible para su implementación futura en sistemas inteligentes de monitoreo de baterías.

8.3 Trabajos futuros

El presente trabajo sienta las bases para múltiples líneas de investigación que pueden mejorar y extender la metodología propuesta para la estimación del estado de salud (SoH) de baterías de ion-litio. Una primera línea de desarrollo consiste en extender la metodología para operar con diferentes niveles de corriente durante los procesos de carga y descarga. Para ello, se podrían implementar estrategias de estimación dinámica de la capacidad nominal, permitiendo ajustar automáticamente los tiempos requeridos para alcanzar distintos estados de carga sin necesidad de repetir mediciones previas.

Por otro lado, el enfoque de análisis multiresolución basado en la Transformada Wavelet Discreta (DWT) mostró ser altamente sensible para detectar cambios espectrales locales. Se sugiere extender este análisis a un rango más amplio de ciclos de envejecimiento y a diferentes niveles de SOC, con el objetivo de estudiar cómo evoluciona la distribución energética de las señales a lo largo del tiempo. Esto permitiría generar periodogramas más completos que refuercen la comprensión del envejecimiento electroquímico y su manifestación en diferentes escalas de frecuencia.

Otra dirección prometedora consiste en adaptar el sistema para su uso en tiempo real, mediante el desarrollo de algoritmos optimizados para la adquisición, procesamiento y predicción del SoH directamente a bordo de sistemas embebidos. Esto facilitaría su implementación en sistemas de gestión de baterías (BMS) para aplicaciones reales como vehículos eléctricos.

Finalmente, se sugiere realizar una validación más amplia del modelo propuesto utilizando diferentes tipos de celdas, tecnologías de baterías y condiciones de operación (temperatura, envejecimiento calendarizado, ciclos acelerados), con el fin de generalizar la robustez y aplicabilidad del enfoque desarrollado.

9. Bibliografía

- Alves, D. K., Ribeiro, R. L. A., Costa, F. B., & Rocha, T. O. A. (2019). Real-time wavelet-based grid impedance estimation method. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 66(10), 8263–8265. <https://doi.org/10.1109/TIE.2018.2870407>
- Anseán, D., González, M., Viera, J. C., Álvarez, J. C., Blanco, C., & García, V. M. (2013). Evaluation of LiFePO₄ batteries for Electric Vehicle applications. *Conference and Exhibition - 2013 International Conference on New Concepts in Smart Cities: Fostering Public and Private Alliances, SmartMILE 2013*. <https://doi.org/10.1109/SMARTMILE.2013.6708211>
- Azis, N. A., Joelianto, E., & Widyotriatmo, A. (2019). State of Charge (SoC) and State of Health (SoH) Estimation of Lithium-Ion Battery Using Dual Extended Kalman Filter Based on Polynomial Battery Model. *Proceedings of the 2019 6th International Conference on Instrumentation, Control, and Automation, ICA 2019*, 88–93. <https://doi.org/10.1109/ICA.2019.8916734>
- Babaeiyazdi, I., Rezaei-Zare, A., & Shokrzadeh, S. (2021). State of charge prediction of EV Li-ion batteries using EIS: A machine learning approach. *Energy*, 223. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120116>
- Benato, R., Dambone Sessa, S., Bevilacqua, F., & Palone, F. (2017). Measurement-based lithium-manganese oxide battery model. *2017 AEIT International Annual Conference: Infrastructures for Energy and ICT: Opportunities for Fostering Innovation, AEIT 2017, 2017-January*, 1–6. <https://doi.org/10.23919/AEIT.2017.8240510>
- Carrera-Avendaño, E., Urquiza-Beltrán, G., Trutié-Carrero, E., Nieto-Jalil, J. M., Carrillo-Pereyra, C., & Seuret-Jiménez, D. (2022). Detection of crankshaft faults by means of a modified Welch-Bartlett periodogram. *Engineering Failure Analysis*, 132, 105938. <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2021.105938>
- Chae, J. S., Park, S. K., Roh, K. C., & Park, H. S. (2020). Electrode materials for biomedical patchable and implantable energy storage devices. In *Energy Storage Materials* (Vol. 24, pp. 113–128). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.032>
- Chen, L., Lü, Z., Lin, W., Li, J., & Pan, H. (2018). A new state-of-health estimation method for lithium-ion batteries through the intrinsic relationship between ohmic internal resistance and capacity. *Measurement*, 116, 586–595. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2017.11.016>
- Deng, J., Bae, C., Denlinger, A., & Miller, T. (2020). Electric Vehicles Batteries: Requirements and Challenges. In *Joule* (Vol. 4, Issue 3, pp. 511–515). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.013>
- Du, R., Wang, X., Dai, H., Wei, X., & Ming, P. W. (2021a). Online impedance spectrum measurement of fuel cells based on Morlet wavelet transform. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(47), 24339–24352. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.05.012>
- Du, R., Wang, X., Dai, H., Wei, X., & Ming, P. W. (2021b). Online impedance spectrum measurement of fuel cells based on Morlet wavelet transform. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(47), 24339–24352. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.05.012>

- Edge, J. S., O'Kane, S., Prosser, R., Kirkaldy, N. D., Patel, A. N., Hales, A., Ghosh, A., Ai, W., Chen, J., Yang, J., Li, S., Pang, M. C., Bravo Diaz, L., Tomaszewska, A., Marzook, M. W., Radhakrishnan, K. N., Wang, H., Patel, Y., Wu, B., & Offer, G. J. (2021a). Lithium ion battery degradation: what you need to know. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 23, Issue 14, pp. 8200–8221). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1cp00359c>
- Edge, J. S., O'Kane, S., Prosser, R., Kirkaldy, N. D., Patel, A. N., Hales, A., Ghosh, A., Ai, W., Chen, J., Yang, J., Li, S., Pang, M. C., Bravo Diaz, L., Tomaszewska, A., Marzook, M. W., Radhakrishnan, K. N., Wang, H., Patel, Y., Wu, B., & Offer, G. J. (2021b). Lithium ion battery degradation: what you need to know. In *Physical Chemistry Chemical Physics* (Vol. 23, Issue 14, pp. 8200–8221). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1cp00359c>
- Flores, J. A., & Rodríguez, L. Á. (2012). *Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)*.
- Hannan, M. A., Hoque, M. M., Hussain, A., Yusof, Y., & Ker, P. J. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. In *IEEE Access* (Vol. 6, pp. 19362–19378). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2817655>
- Hu, C., Ye, H., Jain, G., & Schmidt, C. (2018). Remaining useful life assessment of lithium-ion batteries in implantable medical devices. *Journal of Power Sources*, 375, 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.056>
- IEEE Industrial Electronics Society, Xi'an li gong da xue, IEEE Singapore Section, IEEE Singapore Section. Industrial Electronics Chapter, & Institute of Electrical and Electronics Engineers. (n.d.). *Proceedings of the 14th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications (ICIEA 2019) : 19-21 June 2019, Xi'an, China*.
- IEEE Staff, & IEEE Staff. (2011). *Assessment of Performance of Lithium Iron Phosphate Oxide, Nickel Manganese Cobalt Oxide and Nickel Cobalt Aluminum Oxide Based cells for Using in Plug-in Battery Electric Vehicle Applications*.
- Jiang, J., & Zhang, C. (Chemist). (n.d.). *Fundamentals and applications of lithium-ion batteries in electric drive vehicles*.
- Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. In *ACS Measurement Science Au* (Vol. 3, Issue 3, pp. 162–193). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>
- Leonowicz, Z., Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE Electromagnetic Compatibility Society, IEEE Power & Energy Society, IEEE Industry Applications Society, & Industrial and Commercial Power Systems Europe (4th : 2020 : Online). (n.d.). *Conference proceedings : 2020 IEEE International Conference Environment and Electrical Engineering and 2020 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I & CPS Europe) : 9-12 June, 2020, Madrid, Spain*.
- Li, W., Huang, Q. A., Yang, C., Chen, J., Tang, Z., Zhang, F., Li, A., Zhang, L., & Zhang, J. (2019). A fast measurement of Warburg-like impedance spectra with Morlet wavelet transform for electrochemical energy devices. *Electrochimica Acta*, 322, 134760. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.134760>
- Linden, David., & Reddy, T. B. (2002). *Handbook of batteries*. McGraw-Hill.
- Liu, Y., Elias, Y., Meng, J., Aurbach, D., Zou, R., Xia, D., & Pang, Q. (2021). Electrolyte solutions design for lithium-sulfur batteries. In *Joule* (Vol. 5, Issue 9, pp. 2323–2364). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.06.009>
- Liu, Y., Wang, L., Li, D., & Wang, K. (2023). State-of-health estimation of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy: a review. In *Protection and Control*

- of Modern Power Systems (Vol. 8, Issue 1). Springer. <https://doi.org/10.1186/s41601-023-00314-w>
- Liu, Y., Zhang, R., Wang, J., & Wang, Y. (2021). *Perspective Current and future lithium-ion battery manufacturing*. <https://doi.org/10.1016/j.isci>
- Lu, P., Li, M., Zhang, L., & Zhou, L. (2019). A Novel Fast-EIS Measuring Method and Implementation for Lithium-ion Batteries. *2019 Prognostics and System Health Management Conference, PHM-Qingdao 2019*. <https://doi.org/10.1109/PHM-QINGDAO46334.2019.8942995>
- Luo, F., Huang, H. H., Ni, L. P., & Li, T. (2021). Rapid prediction of the state of health of retired power batteries based on electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Energy Storage*, 41. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102866>
- Lyu, C., Liu, H., Luo, W., Zhang, T., & Zhao, W. (2019). A Fast Time Domain Measuring Technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy Based on FFT. *Proceedings - 2018 Prognostics and System Health Management Conference, PHM-Chongqing 2018*, 450–455. <https://doi.org/10.1109/PHM-CHONGQING.2018.00083>
- Meddings, N., Heinrich, M., Overney, F., Lee, J. S., Ruiz, V., Napolitano, E., Seitz, S., Hinds, G., Raccichini, R., Gabersček, M., & Park, J. (2020). Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review. In *Journal of Power Sources* (Vol. 480). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228742>
- Messing, M., Shoa, T., & Habibi, S. (2021). Estimating battery state of health using electrochemical impedance spectroscopy and the relaxation effect. *Journal of Energy Storage*, 43, 103210. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103210>
- Nejad, S., Gladwin, D. T., & Stone, D. A. (2016). A systematic review of lumped-parameter equivalent circuit models for real-time estimation of lithium-ion battery states. In *Journal of Power Sources* (Vol. 316, pp. 183–196). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.042>
- Nematallah, H., & Rajan, S. (2024). Quantitative analysis of mother wavelet function selection for wearable sensors-based human activity recognition. *Sensors*, 24(7), 2119.
- Nemes, R. O., CIORNEI, S. M., & MARTIS, C. (2019, March). Parameters identification using experimental measurements for equivalent circuit Lithium-Ion cell models. In *2019 11th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE)* (pp. 1-6). IEEE.
- Nusev, G., Juricic, D., Gaberscek, M., Moskon, J., & Boskoski, P. (2021). Fast Impedance Measurement of Li-Ion Battery Using Discrete Random Binary Excitation and Wavelet Transform. *IEEE Access*, 9, 46152–46165. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3058368>
- ORTIZ, O. A. A., Vergara, O. J. B., & Mercado, D. A. M. (2007). Criterios de diseño de la fuente de corriente howland. *Revista UIS Ingenierías*, 6(1), 59-68.
- Pang, Z., Yang, K., Song, Z., Niu, P., Chen, G., & Meng, J. (2023). A new method for determining SOH of lithium batteries using the real-part ratio of EIS specific frequency impedance. *Journal of Energy Storage*, 72, 108693.
- Park, M. S., Lee, J. K., & Kim, B. W. (2022). SOH Estimation of Li-Ion Battery Using Discrete Wavelet Transform and Long Short-Term Memory Neural Network. *Applied Sciences* 2022, Vol. 12, Page 3996, 12(8), 3996. <https://doi.org/10.3390/APP12083996>
- Pico, J.D., Patiño, D. and Ruiz, F. (2018) Modelado Circuitual de Baterías de LiFePo4 para Simulación, Repositorio Institucional Javeriano. Available at: <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/45112/Paper%20JDPS.pdf?sequence=7>
- Szekeres, K. J., Vesztergom, S., Ujvári, M., & Láng, G. G. (2021). Methods for the Determination of Valid Impedance Spectra in Non-stationary Electrochemical

- Systems: Concepts and Techniques of Practical Importance. *ChemElectroChem*, 8(7), 1233–1250. <https://doi.org/10.1002/CELC.202100093>
- Vermeer, W., Mouli, G. R. C., & Bauer, P. (2021). A comprehensive review on the characteristics and modeling of lithium-ion battery aging. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 8(2), 2205-2232.
- Wang, L., Ruan, H., Zheng, L., Ren, D., Fan, M., Geng, M., Yang, K., Zhang, M., & Liu, H. (2023). State of Health Estimation of Lithium-Ion Battery Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energies* 2023, Vol. 16, Page 3393, 16(8), 3393. <https://doi.org/10.3390/EN16083393>
- Wang, X., Zhang, J., Wei, X., & Dai, H. (2018). Battery Impedance Measurement with Step Current of Different Amplitude under Temperature and State of Charge Control. *SAE Technical Papers*, 2018-April. <https://doi.org/10.4271/2018-01-0443>
- Zhang, M., Liu, Y., Li, D., Cui, X., Wang, L., Li, L., & Wang, K. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries. *Energies* 2023, Vol. 16, Page 1599, 16(4), 1599. <https://doi.org/10.3390/EN16041599>
- Zhang, S., Guo, X., Dou, X., & Zhang, X. (2020). A rapid online calculation method for state of health of lithium-ion battery based on coulomb counting method and differential voltage analysis. *Journal of Power Sources*, 479, 228740. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228740>
- Zhang, Y., Tang, Q., Zhang, Y., Wang, J., Stimming, U., & Lee, A. A. (2020). Identifying degradation patterns of lithium ion batteries from impedance spectroscopy using machine learning. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/S41467-020-15235-7>