



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de la morfología interna de baterías de iones de litio sometidas a diferentes tipos de abuso a través de técnicas de Rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

AUTOR/A: Luna Mateo, José

Tutor/a: Monsalve Serrano, Javier

Cotutor/a: García Martínez, Antonio

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

AGRADECIMIENTOS

No podría haber llevado a cabo este trabajo sin el inestimable apoyo de mis padres por aguantar y soportar todos los malos días a lo largo de estos 4 años de carrera.

A mi hermana, que ha sido mi mayor inspiración desde y para siempre, por ser el mejor ejemplo de lo que se puede llegar a ser con constancia y talento.

Las personas que han sido fundamentales en mi desarrollo como persona y profesional también merecen una mención, muchas gracias por todo abuelos.

Y las personas que tras años de ser compañeros de clase han pasado a ser amigos.

A Carlos Guaraco, por toda la ayuda y la atención prestada a lo largo del proyecto.

RESUMEN

Dada la creciente necesidad de reducir las emisiones de contaminantes a la atmósfera, se ha producido un auge de la electrificación en el automovilismo, a pesar de ello, siguen existiendo graves problemas de seguridad en cuanto a la fuente de alimentación. Debido a esto el presente documento dedica su extensión al análisis de la morfología de las baterías de iones de litio, concretamente antes y después de alcanzar el fallo por fuga térmica mediante distintos tipos de ensayo. Se ha prestado especial atención a la morfología interna por ser la más cambiante tras dicho proceso, haciendo una valoración cualitativa de su estructura y ordenación a la vez que se estudia la posibilidad de una cuantificación volumétrica de sus materiales. Sin embargo, también se tratan la morfología externa tras los ensayos, así como el efecto del envejecimiento a nivel microscópico. Además, se ha hecho especial énfasis en la utilización de un software especializado en el tratamiento de imágenes ya que los equipos utilizados para el análisis de los efectos de fuga térmica son microscopios de rayos X y microscopios electrónicos de barrido.

Palabras clave: Baterías de iones de litio, fuga térmica, microscopía de rayos X, microscopía electrónica de barrido, Dragonfly.

ABSTRACT

Given the growing need to reduce pollutant emissions to the atmosphere, there has been a great rise in electrification in motoring, despite this, there are still serious safety issues regarding the power supply. Because of this the present paper devotes its extension to the analysis of the morphology of lithium-ion batteries, specifically before and after reaching thermal runaway failure by means of different types of tests. Special attention has been paid to the internal morphology because it is the most changeable after this process, making a qualitative assessment of its structure and arrangement while studying the possibility of a volumetric quantification of its materials. However, the external morphology after the tests, as well as the effect of aging at the microscopic level, are also discussed. In addition, special emphasis has been placed on the use of specialized image processing software since the equipment used for the analysis of thermal runaway effects are X-ray microscopes and scanning electron microscopes.

Keywords: Lithium-ion batteries, Thermal runaway, X-ray microscopy, scanning electron microscopy, Dragonfly

RESUM

Donada la creixent necessitat de reduir les emissions de contaminants a l'atmosfera, s'ha produït un auge de l'electrificació en l'automobilisme, malgrat això, continuen existint greus problemes de seguretat quant a la font d'alimentació. A causa d'això el present document dedica la seua extensió a l'anàlisi de la morfologia de les bateries d'ions de liti, concretament abans i després d'aconseguir la fallada per fugida tèrmica mitjançant diferents tipus d'assaig. S'ha prestat especial atenció a la morfologia interna per ser la més canviant després d'este procés, fent una valoració qualitativa de la seua estructura i ordenació alhora que s'estudia la possibilitat d'una quantificació volumètrica dels seus materials. No obstant això, també es tracten la morfologia externa després dels assajos, així com l'efecte de l'envelliment a nivell microscòpic. A més, s'ha fet especial èmfasi en la utilització d'un programari especialitzat en el tractament d'imatges ja que els equips utilitzats per a l'anàlisi dels efectes de fugida tèrmica són microscopis de raigs X i microscopis electrònics de rastreig.

Paraules clau: Bateries d'ions de liti, fugida tèrmica, microscopia de raigs X, microscopia de electrons de rastreig, Dragonfly.



Memoria del proyecto

Nombre alumno: Luna Mateo, Jose

Nombre tutor: Monsalve Serrano, Javier

Curso: 2023/2024

ÍNDICE DE CONTENIDO

1	Introducción	12
2	Objetivos y planteamiento del proyecto.....	13
2.1	Objetivo principal.....	13
2.2	Objetivos secundarios.....	13
2.3	Planteamiento del proyecto	13
3	Baterías de iones de litio	14
3.1	Elementos constructivos de una LIB	15
3.2	“Thermal Runaway” en una LIB	18
4	herramientas de análisis	20
4.1	Hardware	20
4.2	Software.....	23
5	Cracking de las partículas.....	30
5.1	Toma de muestras	30
5.2	imágenes de trabajo	31
5.3	Factores de escala.....	31
5.4	Metodología.....	32
5.5	Selección de la escala.....	33
5.6	Cracking de partículas	36
5.7	Conclusiones	38
6.	morfología interna de LIB bajo abuso	39
6.1	Ensayos y muestras.....	39
6.2	Preparación de datos para postprocesado	41
6.3	Creación e implementación de modelos de “deep learning”	43
6.4	Comparación de las áreas de venteo	49
6.5	Área de abuso	54
6.6	Morfología interna de las LIB.....	59
6.7	Valoración volumétrica	86

Estudio de la morfología interna de baterías de iones de litio sometidas a diferentes tipos de abuso a través de técnicas de Rayos X y microscopía electrónica de barrido.

7 Conclusiones	88
8 Referencias.....	90

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Fig. 1: Porcentaje de emisiones de dióxido de carbono por sector.	¡Error! Marcador no definido.
Fig. 2: Geometría celda cilíndrica y celda de bolsa.	14
Fig. 3: Carga y descarga en una batería de iones de litio.	17
Fig. 4: Evolución del “Thermal Runaway” con la temperatura.	18
Fig. 5: Equipo TXM, ZEISS Xradia 620 Versa.	21
Fig. 6: Esquema de un equipo de SEM.	23
Fig. 7: Medición de perímetros y diámetros de partículas de litio, imagen tomada por TXM.	25
Fig. 8: Comparación de una imagen original con la misma con el contraste nivelado.	25
Fig. 9: Comparación imagen original con la misma filtrada.	26
Fig. 10: Comparación imagen original con la misma segmentada por “Deep Learning”.	29
Fig. 11: Muestras de cátodo (izquierda) y ánodo (derecha).	31
Fig. 12: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Ánodo BB).	34
Fig. 13: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Cátodo BB).	35
Fig. 14: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Ánodo SEM).	35
Fig. 15: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Cátodo SEM).	35
Fig. 16: Partículas del cátodo (superior) y ánodo (inferior) de la celda Breathe Bruggemann.	37
Fig. 17: Equipo ARC utilizado (EV+ de THT).	41
Fig. 18: Antes y después de la preparación de la batería sana del estudio.	42
Fig. 19: Comparación de una diapositiva antes (izq.) y después (der.) de la segmentación.	44
Fig. 20: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “Segmentación batería sana”.	45
Fig. 21: Resultados obtenidos tras la aplicación de “Segmentación batería sana”.	45
Fig. 22: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “Bat sana 2”.	46
Fig. 23: Comparación de una diapositiva antes (izq.) y después (der.) de la segmentación.	47
Fig. 24: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “HWS Aged”.	47
Fig. 25: Resultados obtenidos tras la aplicación de “HWS Aged”.	48
Fig. 26: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “HWS Aged 2”.	48
Fig. 27: Metodología de medición de las bases de los trapecios.	50
Fig. 28: Tapa de venteo de la celda “HWS SOC 100” y medidas para el área adicional.	51
Fig. 29: Imagen de detalle de la tapa de venteo de la celda “Nail SOC 50”.	52
Fig. 30: Tapa de venteo de la celda “Nail SOC 100” y sus mediciones.	53
Fig. 31: Área abierta por el ensayo “Láser SOC 50”.	55
Fig. 32: Área abierta por el ensayo “Láser SOC 100”.	56
Fig. 33: Área abierta por el ensayo “Nail SOC 50”.	57
Fig. 34: Área abierta por el ensayo “Nail SOC 100”.	58
Fig. 35: Imágenes generales de la batería “Fresh tipo I”.	61
Fig. 36: Imágenes de la segmentación de la batería “Fresh tipo I”.	62
Fig. 37: Definición tridimensional del ánodo de “Fresh tipo I”.	62
Fig. 38: Definición tridimensional del cátodo de “Fresh tipo I”.	63
Fig. 39: Definición tridimensional del separador de “Fresh tipo I”.	63
Fig. 40: Segmentación completa en 3D de “Fresh tipo I”.	64
Fig. 41: Imágenes generales de la batería “HWS SOC 50”.	64
Fig. 42: Imágenes de la segmentación de la batería “HWS SOC 50”.	65
Fig. 43: Definición tridimensional del ánodo de “HWS SOC 50”.	66
Fig. 44: Definición tridimensional del cátodo de “HWS SOC 50”.	66

Fig. 45: Definición tridimensional del separador de "HWS SOC 50"	67
Fig. 46: Segmentación completa en 3D de "HWS SOC 50"	67
Fig. 47: Imágenes generales de la batería "HWS SOC 100"	68
Fig. 48: Imágenes de la segmentación de la batería "HWS SOC 100"	69
Fig. 49: Definición tridimensional del ánodo de "HWS SOC 100"	69
Fig. 50: Definición tridimensional del cátodo de "HWS SOC 100"	70
Fig. 51: Definición tridimensional del separador de "HWS SOC 100"	70
Fig. 52: Segmentación completa en 3D de "HWS SOC 100"	71
Fig. 53: Imágenes generales de la batería "HWS Aged"	72
Fig. 54: Imágenes de la segmentación de la batería "HWS Aged"	72
Fig. 55: Definición tridimensional del ánodo de "HWS Aged"	73
Fig. 56: Definición tridimensional del cátodo de "HWS Aged"	73
Fig. 57: Definición tridimensional del separador de "HWS Aged"	74
Fig. 58: Segmentación completa en 3D de "HWS Aged"	74
Fig. 59: Imágenes generales de la batería "Láser SOC 50"	75
Fig. 60: Imágenes de la segmentación de la batería "Láser SOC 50"	75
Fig. 61: Definición tridimensional del ánodo de "Láser SOC 50"	76
Fig. 62: Definición tridimensional del cátodo de "Láser SOC 50"	76
Fig. 63: Definición tridimensional del separador de "Láser SOC 50"	77
Fig. 64: Segmentación completa en 3D de "Láser SOC 50"	77
Fig. 65: Imágenes generales de la batería "Láser SOC 100"	78
Fig. 66: Imágenes de la segmentación de la batería "Láser SOC 100"	78
Fig. 67: Definición tridimensional del ánodo de "Láser SOC 100"	79
Fig. 68: Definición tridimensional del cátodo de "Láser SOC 100"	79
Fig. 69: Definición tridimensional del separador de "Láser SOC 100"	80
Fig. 70: Segmentación completa en 3D de "Láser SOC 100"	80
Fig. 71: Imágenes generales de la batería "Nail SOC 50"	81
Fig. 72: Imágenes de la segmentación de la batería "Nail SOC 50"	81
Fig. 73: Definición tridimensional del ánodo de "Nail SOC 50"	82
Fig. 74: Definición tridimensional del cátodo de "Nail SOC 50"	82
Fig. 75: Definición tridimensional del separador de "Nail SOC 50"	83
Fig. 76: Segmentación completa en 3D de "Nail SOC 50"	83
Fig. 77: Imágenes generales de la batería "Nail SOC 50"	84
Fig. 78: Imágenes de la segmentación de la batería "Nail SOC 100"	84
Fig. 79: Definición tridimensional del ánodo de "Nail SOC 100"	85
Fig. 80: Definición tridimensional del cátodo de "Nail SOC 100"	85
Fig. 81: Segmentación completa en 3D de "Nail SOC 100"	86

INDICE DE TABLAS

<i>TABLA 1: Factores de escala de las diferentes imágenes.....</i>	<i>32</i>
<i>TABLA 2: Media de diámetros de los aumentos de cada muestra.....</i>	<i>33</i>
<i>TABLA 3: P-valor de la prueba ANOVA del aumento de cada muestra.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 4: Mediciones de las formas geométricas básicas.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 5: Mediciones y cálculos del área fundida de "HWS SOC 100".....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 6: Mediciones y cálculos del área fundida de "Nail SOC 100".....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 7: Resultados áreas de venteo.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 8: Geometrías y áreas de la apertura lateral de "Láser SOC 50".....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 9: Geometrías y áreas de la apertura lateral de "Láser SOC 100".....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 10: Geometrías y áreas de la apertura lateral de "Nail SOC 50".....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 11: Geometrías y áreas de la apertura lateral de "Nail SOC 100".....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 12: Áreas de la apertura lateral.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 13: Espesores de capa de los elementos internos de la celda "Fresh tipo I".....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 14: Volúmenes relativos de los elementos interiores de cada muestra.....</i>	<i>86</i>

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente el sistema económico mundial tiene una estructura global, lo que genera una importante dependencia del sector del transporte y la logística. Dado que una cantidad relevante del transporte y traslado se da por carretera, se generan altos niveles de contaminación que aumentan con el número de traslados de personas y mercancías.

Una de las mejores soluciones para paliar este problema de contaminación son las baterías de iones de litio, que aplicadas como fuente de energía para la industria automotriz son capaces de reducir las emisiones de CO₂ por kilómetro recorrido a cero. De facto, directivas y leyes, tanto europeas como nacionales, se han encargado de potenciar y subvencionar la venta de vehículos eléctricos.

Pese a todos estos esfuerzos por alcanzar una movilidad más sostenible, la lenta inclusión de unidades totalmente eléctricas al parque automovilístico de los países más cálidos denota una cierta reticencia a la compra de estos artículos. Una de las principales razones para este rechazo es la percepción de una baja seguridad en el producto, ya que, el aumento de las prestaciones de las baterías genera un incremento en la virulencia de las reacciones químicas, lo que lleva a que, ante un fallo grave, la explosión o el incendio del módulo sea frecuente.

Aunque se ha publicitado mucho esta cuestión, se debe tener en cuenta que la práctica totalidad de aparatos electrónicos que se utilizan en el día a día contienen este tipo de alimentación. Lo que lleva a pensar que es normal que una pequeña parte de estas baterías, puedan llegar a un estado inestable. De cualquier manera, existe un gran esfuerzo por hacer más segura esta tecnología y contribuir a que los países más afectados por dichos problemas térmicos sean capaces de volver a confiar en esta tecnología.

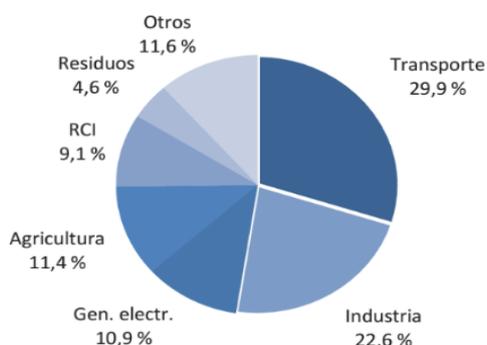


Fig. 1: Porcentaje de emisiones de dióxido de carbono por sector.^[1]

2 OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

El objetivo principal de este proyecto es analizar la morfología interna de baterías de iones de litio sometidas a diferentes tipos de abuso, como pueden ser el térmico y el mecánico mediante tecnologías de microscopía de rayos X (TXM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de comparar el impacto de cada tipo de fallo en las baterías iones de litio con diferentes estados de carga.

2.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS

- Desarrollo de sistemas de segmentación de imágenes para facilitar estudios y trabajos futuros en relación con la observación de estructura interna de este tipo de elementos.
- Cuantificación de los elementos internos de la batería de iones de litio, tanto antes como después de alcanzar el fallo.
- Valoración del efecto de “cracking” de las partículas de material activo en base a referencias extraídas de la literatura.
- Desarrollo de una metodología de medición de áreas para determinar la apertura al exterior de baterías ion-litio.

2.3 PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

Este proyecto se desarrollará en dos partes, la primera será la propia memoria del proyecto, seguida de un presupuesto que determinará el coste de realizar este trabajo. Cabe mencionar que, dado el carácter investigador de este documento, no se incluirán referencias a leyes vigentes, pues el estudio se limitará a evaluar los efectos de procesos de abuso sobre las baterías de iones de litio y no existe reglamentación en este sentido.

En las últimas páginas de este documento existe un resumen ejecutivo del proyecto para facilitar su corrección.

3 BATERÍAS DE IONES DE LITIO

Las baterías de iones de litio (LIB, por sus siglas en inglés “Lithium Ion Battery”) son el principal objeto de estudio de este proyecto. Por ello, para comprender bien los resultados de este trabajo, deben comprenderse los conceptos básicos y el modo de funcionamiento de dichos componentes, puesto que estas fuentes de energía se dividen en varias partes muy diferenciadas.

Además, este tipo de celdas tienen tipologías muy variadas y personalizadas para cada uno, ya que su modo de integración en el conjunto es muy importante para que su desempeño sea el previsto. Su construcción y propiedades las hacen muy versátiles a la hora de adoptar geometrías muy diversas. Sin embargo, existen geometrías más comunes que otras, estas son:

- Cilíndricas. (Imagen de la izquierda)
- Prismáticas.
- De bolsa o “pouch”. (Imagen de la derecha)

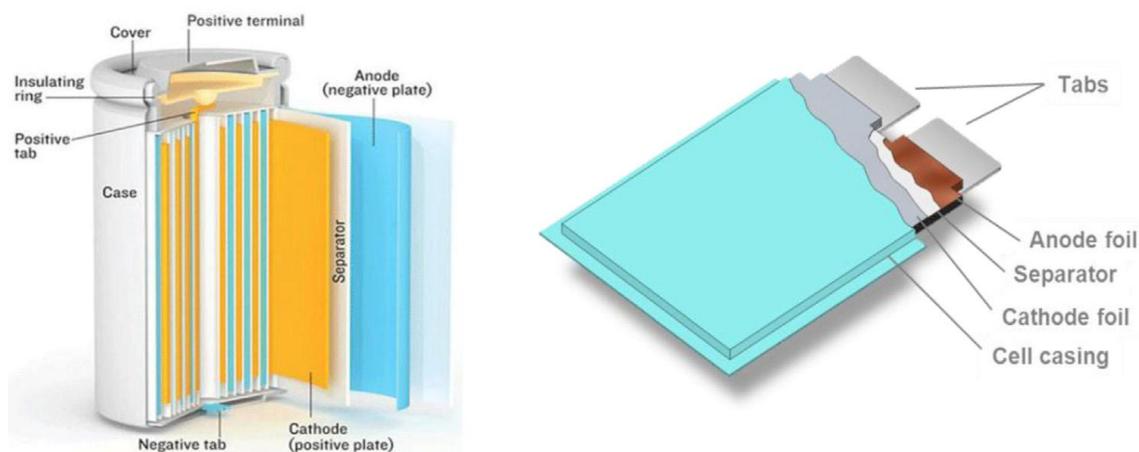


Fig. 2: Geometría celda cilíndrica y celda de bolsa.^[2]

Por simplicidad de comparación y facilidad en la obtención de materia prima, este proyecto se desarrollará casi por completo con baterías cilíndricas, dada su mayor complejidad en la estructura interna, y solo a excepción de la observación del “cracking” de partículas puesto que las láminas de baterías prismáticas ofrecen una mayor facilidad en cuanto a la extracción y estudio de las muestras.

3.1 ELEMENTOS CONSTRUCTIVOS DE UNA LIB

3.1.2 El cátodo

Es la parte cuya concentración de litio es más alta al final del proceso de descarga, dado que están formados a base de óxidos de litio. Este puede cambiar su composición según el tipo de batería con el que se está tratando:

- NCM 811 (estructura en capas): $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (Escogida para este estudio)
- LCO (estructura en capas): LiCoO_2
- LFP (estructura de olivino): LiFePO_4
- NCA (estructura en capas): $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
- LMO (estructura de espinela): LiMn_2O_4

Muchos fabricantes del sector de la movilidad utilizan el cátodo NCM, siendo esta la opción más común al entrar en el mercado. Además, el tipo NCA, también muestra un comportamiento excelente para este sector industrial, dado que supera a la NCM en términos de energía específica, aunque su vida útil es inferior. Por otro lado, se ha investigado también la opción de combinar celdas NCM y LMO para aprovechar las ventajas de ambos compuestos, sin embargo, este prototipo se ha visto desplazado por módulos formados exclusivamente por celdas NCM, con el objetivo de extender la autonomía del propio vehículo y reducir su peso. En cuanto a las LCO, este tipo de química en el cátodo tiene muy poco futuro, ya que tanto la NCM como la NCA superan las prestaciones de las baterías LCO.

Considerando la tecnología LFP, existen marcas como BYD que apuestan firmemente por ella, ya que es un tipo de celda mucho más segura que las más utilizadas en el mercado y su ciclo de vida también supera a la tendencia predominante. Sin embargo, su punto débil sigue siendo la energía específica pues, para igualar la potencia de una batería NCM, el peso que se debe emplear es bastante superior, aunque se espera que tras un proceso de investigación y desarrollo de esta tecnología puedan alcanzarse los mismos resultados que con aquellos compuestos que contienen níquel, pero con mayor seguridad que estos últimos. También se debe tener en cuenta que esta tecnología es la más amigable con el medioambiente dada la naturaleza de las materias primas que se utilizan en su fabricación.^[2]

3.1.2 El ánodo

Normalmente compuesto por grafito y dispuesto paralelamente al ánodo mediante una alternancia de capas que permite que la batería sea compacta y ligera. Este elemento es el encargado de contener la mayoría de los iones de litio cuando la celda está completamente cargada, estado al que también se le llama SOC 100, por sus siglas en inglés "State Of Charge". Pese a que este elemento encuentra su actual estado del arte en los ánodos de grafito existen también otras tipologías:

- Aleaciones.
 - Ventaja: Capacidad específica alta y buena seguridad.
 - Desventaja: Conductividad eléctrica baja y duplica su volumen en carga.

- Óxidos de metales de transición.
 - Ventaja: Capacidad específica alta, forma y tamaño estable en carga.
 - Desventaja: Eficiencia Coulombiana pobre y ciclos de histéresis.
- Siliconas.
 - Ventaja: Capacidad específica muy alta y facilidad de conseguir el material.
 - Desventaja: Cuadruplica su tamaño en carga.
- Compuestos de carbono.
 - Ventajas: Buena conductividad electrónica y estructura, barato y abundante.
 - Desventajas: Baja capacidad específica y alta peligrosidad.

Aún con todas estas posibilidades, se debe remarcar que el ánodo es una de las principales limitaciones en la mejora e innovación de las baterías de litio, pues no es una tarea simple encontrar un compromiso entre rendimiento y seguridad que satisfaga a usuarios y compañías por igual.^[3]

3.1.3 El separador

Se trata de la lámina que separa ánodo y cátodo para evitar el contacto directo, pero que proporciona una zona conductiva por la que se puede generar el tráfico de iones de un electrodo al otro en los ciclos de carga y descarga.

Para llevar a cabo su cometido, este elemento debe tener unas características determinadas, como pueden ser:

- No intervenir en las reacciones químicas dentro de la batería.
- Resistencia al fuego, en su defecto, retardo en la ignición.
- Porosidad adecuada al medio en que se ubica.
- Buena conductividad eléctrica.
- Permitir altas tasas de carga y descarga.
- Crecimiento apropiado de la capa SEI. (Explicada más adelante)

Es por ello, que se buscan materiales pasivos electroquímicamente con baja inflamabilidad, con peso y coste lo más reducido posible. Este elemento se fabrica usualmente a base de polímeros, como pueden ser:

- Polietileno (PE)
- Polipropileno (PP)
- PP/PE/PP
- PP con recubrimiento cerámico

Sin embargo, se espera que en el futuro estos elementos lleguen a sustituirse por geles o líquidos que puedan aplicarse directamente a la superficie del ánodo.^{[4], [5]}

3.1.4 El electrolito

Ahora bien, si estas tres primeras partes son elementos sólidos, al menos de momento, necesitan contenerse en un medio, este medio será el electrolito que impregna los elementos de la batería mencionados con anterioridad. Esta sustancia tendrá como función principal transportar los iones de litio entre los electrodos, figura 3. Actualmente existen numerosos tipos de electrolitos. Se cree que son los principales culpables del proceso de “Thermal runaway”, dado que estos normalmente se forman con compuestos orgánicos inflamables y una sal de litio disuelta como LiPF_6 , por ser los que mejor rendimiento químico aportan al proceso, por ejemplo:

- Carbonato de etileno (EC)
- Carbonato de propileno (PC)
- Carbonato de dietilo (DEC)
- Carbonato de metil-etilo (EMC)
- Gamma-butirolactona (GBL)

Para evitar la degradación de los electrolitos y su posterior ignición, se están investigando nuevos compuestos y aditivos, las soluciones pasan por buscar sales disueltas más estables que las utilizadas actualmente, disolventes menos inflamables y estudiar nuevos aditivos como retardadores de llama o similares que frenen este incremento de temperatura que se genera en la batería. También existe una nueva línea de investigación que tiene como objetivo el desarrollo de electrolitos sólidos que mezclen las funciones de electrolito y separador.

Normalmente se escoge un electrolito compuesto a base de carbonatos, dado que el objetivo es formar una interfase sólida de electrolito, que se generará con el ciclado y el uso de la propia batería, sobre la superficie del electrodo. Esta lámina se llama capa SEI, su función es crear una barrera de protección entre electrodos y electrolito, evitando la descomposición, así como las reacciones químicas entre ellos, lo que mejora la estabilidad y la vida útil de la batería.^[6]

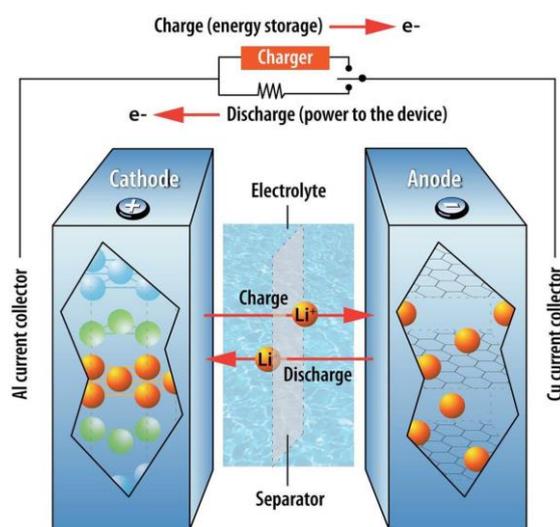


Fig. 3: Carga y descarga en una batería de iones de litio.^[3]

3.1.5 La carcasa

Finalmente, el último elemento constructivo es la carcasa. Se trata de una envoltura normalmente de material aislante que contiene todos los elementos anteriores, evitando fugas y permitiendo su manipulación sin provocar fallos internos en el sistema.

3.2 “THERMAL RUNAWAY” EN UNA LIB

Esencialmente el proceso de “Thermal Runaway” (en adelante TR) es un evento que se alcanza cuando no es posible disipar el calor generado dentro de la batería, motivo por el cual se generan llamas y explosiones.

Este proceso puede dividirse en tres fases. Dado que en el sector de las baterías de iones de litio no existe una estandarización de la química de los componentes de cada producto, solo se pueden mencionar rangos de temperaturas en los que pueden estar los límites mencionados. Evidentemente, cuanto más altas sean estas temperaturas, mayor será la estabilidad térmica de dicha unidad, y por lo tanto será más probable que soporte una situación de abuso térmico o un fallo en la refrigeración durante su uso. Estas temperaturas pueden verse en el siguiente gráfico.

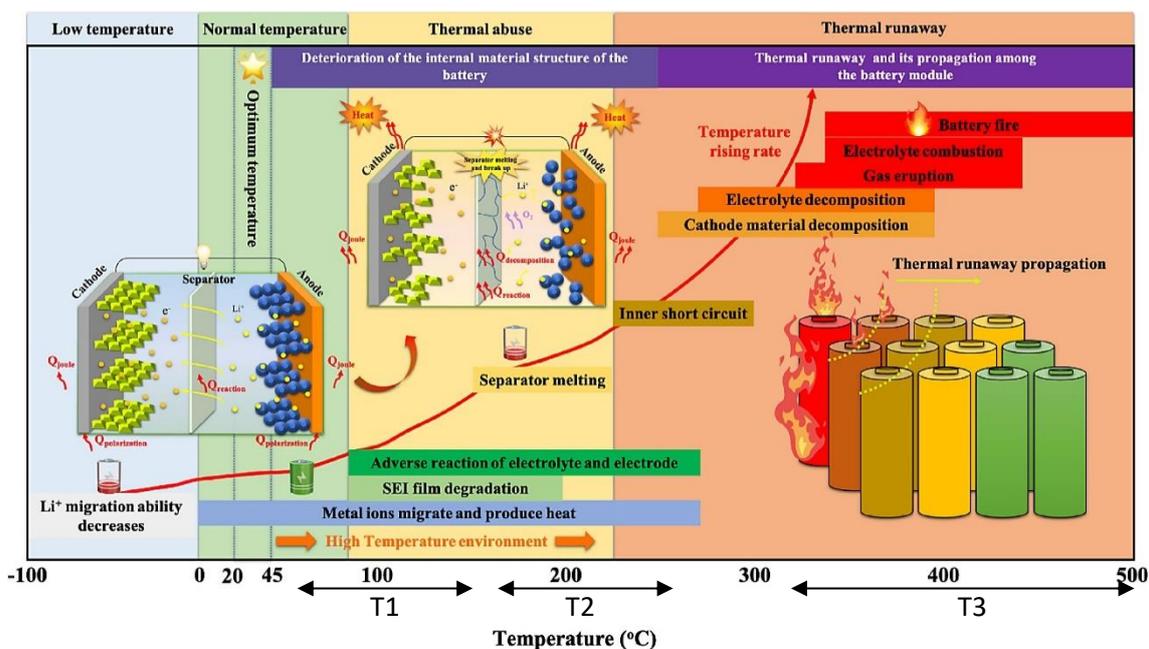


Fig. 4: Evolución del “Thermal Runaway” con la temperatura.^[7]

El desarrollo de estas temperaturas es el siguiente:

- Temperatura de autocalentamiento inicial (T1):

Su rango de temperaturas se ubica entre los 60°C y los 150°C, sobrepasando la zona de funcionamiento deseable y comenzando la acumulación de calor, si el sistema de refrigeración no es capaz de gestionarlo de manera correcta. Esta primera fase de calentamiento se caracteriza por una pendiente de calentamiento de entre 0.02 y

0.05°C/min. Esto se debe a que la baja temperatura de la celda frena las reacciones exotérmicas, lo que causa una acumulación de calor pausada que puede durar horas o días dependiendo del tipo de equipo en el que se ubique la batería y del empleo de este. La consecuencia principal de alcanzar esta temperatura es la descomposición de la capa SEI, lo que comporta el inicio de las reacciones químicas entre ánodo y electrolito, ya que la capa de protección se degrada y estos dos elementos vuelven a estar en contacto directo.

- Temperatura de inicio del proceso de TR (T2):

El intervalo de temperaturas es de 180°C a 250°C. En este rango de temperaturas comienzan a formarse los desencadenantes más destructivos del “Thermal Runaway”, como puede ser el colapso de la membrana que actúa como separador.

La destrucción del elemento separador precede al cortocircuito entre ánodo y cátodo que tienen contacto en la mayor parte de su superficie. Este contacto hace que se libere una gran cantidad de O₂ que puede causar la oxidación del ánodo o del electrolito (“O₂ crosstalk”). Además, se pueden liberar grandes cantidades de H₂ por medio del cátodo, que al reaccionar con el ánodo libera una gran cantidad de calor (“H₂ crosstalk”).

- Temperatura máxima de TR (T3):

Se puede situar por encima de los 1000°C. Esta temperatura se puede disminuir mediante la adición de compuestos como aditivos o retardadores de llama, ya que suele venir acompañado de llamas y explosiones. La pendiente de calentamiento de esta fase es de 10⁴°C/min.

Las explosiones se generan dado que las reacciones exotérmicas internas de la batería calientan el aire contenido en la misma que, al no poder escapar, crea zonas de grandes presiones dentro de la carcasa de la propia celda que producen la explosión.^[8]

4 HERRAMIENTAS DE ANÁLISIS

4.1 HARDWARE

Para conseguir las imágenes a analizar en este trabajo se ha utilizado un equipo de TXM (por sus siglas en inglés, “Transmission X-ray Microscope”), pues las ilustraciones que se verán más adelante solo pueden ser alcanzadas mediante esta clase de dispositivo. Además, se han realizado ensayos también mediante microscopía electrónica de barrido o SEM (en inglés, “Scanning Electron Microscope”), cuyo fin ha sido complementar este proyecto mediante la extracción de imágenes que permitan estimar el efecto del “cracking” de las partículas de litio tanto cualitativa como cuantitativamente.

4.1.1 Microscopio de rayos X

En primer lugar, el microscopio de rayos X combina la tecnología de microscopía, que permite observar objetos con mucha mayor definición de la que permite el ojo humano, con la de rayos X, que permite obtener una imagen relativamente clara del interior de un objeto. Lo que permite realizar una tomografía computarizada. Esto permite al usuario generar objetos tridimensionales, cuyo objetivo es mejorar y simplificar el proceso de comprensión de las estructuras que forman tanto interna como externamente la muestra.

Dicha tomografía computarizada (CT) se realiza mediante la reconstrucción 3D del objeto a partir de imágenes tomadas en un rango de al menos 180° alrededor de la muestra, lo que hace que se pueda visualizar el objeto escaneado mediante diapositivas o en un espacio tridimensional.

El funcionamiento de este equipo se basa en el de una máquina de rayos X normal, aquellos materiales o estructuras más densos, con mayor número atómico y mayor grosor absorberán mayor cantidad de rayos X, lo que hará que en las imágenes estos aparezcan con un color blanquecino, creándose una escala de grises llegando al color negro para el aire que rodea la muestra. Ya que, a diferencia del SEM este equipo no requiere de condiciones ambientales específicas como un decremento de la presión.

Es por esto último que se observarán como colores más brillantes aquellas partes que se correspondan con el cátodo (material activo) y la carcasa. Por otro lado, los separadores también destacarán en un tono de gris intermedio, dado que están esencialmente compuestos de polímeros. Finalmente, el ánodo, dado que está compuesto por grafito que destaca por su baja densidad, se mostrará en un tono grisáceo oscuro, que se podrá detectar entre el separador y el cátodo de la batería.

La tecnología de aumento de este equipo se basa en la proyección de la muestra a través de una fuente de rayos X puntual, es decir, la fuente se sitúa a una distancia dada, mientras que la muestra se sitúa entre dicha fuente y el lente objetivo, esta proyección logra una imagen mayor en tamaño que la muestra inicial. Adicionalmente, se puede complementar dicho sistema de

magnificación geométrica mediante la implementación de un sistema de magnificación óptica, es decir hecha con lentes como los microscopios convencionales.

En concreto, el equipo utilizado es el ZEISS Xradia 620 Versa del Servicio de Microscopía de la UPV (Fig. 5), que cuenta con los siguientes elementos principales:

- Fuente de rayos X (entre 30 y 160 kV, hasta 25W)
- Plataforma de la muestra (con motores para desplazar y rotar la muestra)
- Torreta y objetivos (estándar: 0.4X, 4X, 20X. Opcionales: 40X)
- Estación de computación.
- Filtros (mejoran la claridad de las imágenes eliminando rayos X de baja energía)
- Elementos de seguridad (puertas, detectores, refrigeración...)

En lo referente a este equipo se disponen de diversos softwares obligatorios para ser capaces de obtener las imágenes con el fin de trabajar sobre ellas, estos son:

- Scout-and-Scan Control System (Adquisición de datos y preparación de la muestra)
- Reconstructor (Reconstrucción manual en caso de fallo del programa anterior)
- XM3DViewer (Visor y editor básico de los archivos obtenidos)
- Dragonfly (Opcional)

Dado que este proyecto se centra en el procesado y análisis de dichas imágenes, el principal software de trabajo será el último de los anteriormente mencionados, programa que se explicará con detalle más adelante.



Fig. 5: Equipo TXM, ZEISS Xradia 620 Versa.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido

Por otro lado, también se ha dispuesto de un equipo de microscopía electrónica de barrido del Servicio de Microscopía de la UPV, el funcionamiento de este dispositivo proporciona imágenes de alta resolución que permite el análisis de muestras a nivel micrométrico o incluso

nanométrico bajo ciertas condiciones. Si gracias a esta herramienta se realiza un análisis de la misma muestra con distintos aumentos, puede observarse la relación inversamente proporcional entre aumento y tamaño de partícula.

El funcionamiento de dichos elementos se basa en la utilización de un haz de electrones que mediante un sistema de lentes se focaliza y se hace incidir sobre la muestra generando diversos tipos de electrones:

- Electrones secundarios (electrones de la muestra que son arrancados debido al choque de los electrones del haz)
- Electrones retro dispersados (electrones del propio haz que se ven rechazados por los campos magnéticos de la muestra)

Estos electrones se registran mediante dispositivos “Everhart-Thornley”, dedicado a la detección de los electrones secundarios liberados por la muestra, y “SED” o “Solid State Detector”, que al registrar la cantidad de electrones procedentes de la superficie asignan a dicha parte de la muestra un valor, que una vez en pantalla se mostrará como un píxel de un color perteneciente a la escala de grises. Mediante sucesivas operaciones, se obtendrá una imagen formada por tantos píxeles como veces se haya disparado el haz de electrones. De este modo, se podrá observar una imagen topográfica de la muestra.

Adicionalmente, existirán parámetros que alteren la precisión y definición de las imágenes obtenidas en este proceso. Este es el caso de la anchura del haz de electrones, dado que al aumentar el diámetro se obtiene una mayor definición de imagen, que a su vez conllevará un aumento significativo del peso del archivo, y con ello un impedimento de movilidad de este. Además, si se utiliza un haz de alta intensidad se puede obtener una mejor visibilidad para objetos con bajo nivel de contraste. Por otro lado, el decremento del ángulo de dispersión del haz aumenta la profundidad del campo de estudio.

El propósito general de este equipo es facilitar la accesibilidad a la información microscópica de una muestra, como puede ser el tamaño de las partículas o la cristalografía del material. Para ello, es necesario que la cámara en la que se va a realizar el ensayo esté en condiciones de presión negativas con el objetivo de reducir la cantidad de electrones rechazados o dispersados por átomos ajenos a la muestra como pueden ser los presentes en el aire.

En adición a lo anterior, cabe la posibilidad de añadir un tercer detector al equipo, dado que la interacción entre el haz y la muestra produce dos tipos de rayos X. Uno de ellos serán los rayos X característicos, que se captarán a través de un detector que asignará a cada elemento una distinción característica con el objetivo de diferenciar unas partículas de otras. Toda la estructura mencionada anteriormente se refleja en la Figura 6.^[9]

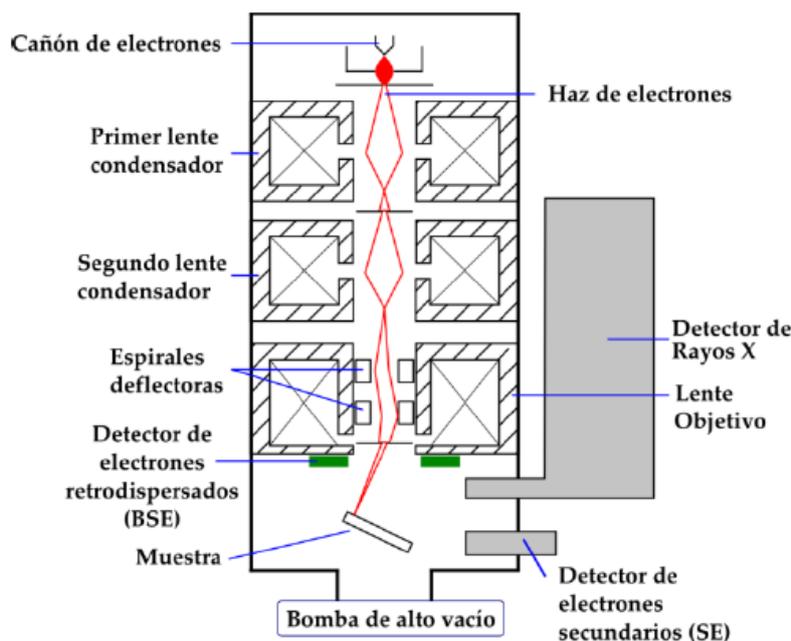


Fig. 6: Esquema de un equipo de SEM.^[10]

4.1.3 Equipos de análisis

Finalmente, los dispositivos que se han utilizado para el post-procesado de imágenes es un ordenador portátil de la marca Asus, en concreto el modelo Vivobook 14. Dadas las especificaciones de este equipo, ha sido necesaria la utilización de ordenadores más potentes, ya que durante buena parte del desarrollo del proyecto ha sido imposible obtener un renderizado en 3D del modelo de cualquier batería de muestra, e incluso determinados archivos importantes en el desarrollo de este trabajo no han podido ser abiertos con el equipo portátil anteriormente mencionado.

Es por ello por lo que también se ha hecho uso de una estación de trabajo HP Z8, con una capacidad de memoria RAM de 512GB y una tarjeta gráfica que permite abrir los archivos disponibles para el proyecto. Sin embargo, en determinados momentos también se ha observado un descenso del rendimiento de este equipo dada la gran cantidad de información a procesar en cada operación. Más aún cuando dichas operaciones conllevan la segmentación o división de los paquetes de datos de las muestras utilizadas en este proyecto.

Es por esto, que un gran número de operaciones de las mencionadas más adelante han requerido de largos periodos de computación, o, en ciertos casos, ha sido complicado alcanzar un resultado cuantificable.

4.2 SOFTWARE

Para el análisis de las imágenes de este proyecto ha sido utilizado el software Dragonfly mediante licencias gratuitas de estudiante. Dado que estas licencias deben renovarse cada mes, se han tenido que utilizar dos versiones de un mismo programa, durante la primera parte de

desarrollo del proyecto se ha utilizado la versión 2022.2 del programa, mientras que durante la segunda el software utilizado ha sido Dragonfly 3D World.

Este software es capaz de procesar imágenes provenientes de muchas fuentes, en este caso resultan de estudio las fotografías con extensión “txm”, cuya procedencia se ha explicado anteriormente, o “tiff”. Cada archivo del propio programa se guarda en una extensión tipo “ors”, estos se llaman sesiones, dado que solo se puede trabajar en una sesión a la vez, cuando es necesario realizar algún tipo de computación, no se puede seguir trabajando con el programa. Dentro de una sesión pueden existir varios objetos, incluso repetidos.

La manera de trabajar en ese programa es mediante diapositivas, esto significa que cada objeto será un paquete de al menos tres diapositivas, ya que este programa registra cada objeto en un espacio tridimensional. Es por ello por lo que parte de la importancia de este programa radica en la posibilidad de observar los planos de trabajo (XY, YZ y XZ) y la representación en 3D de forma simultánea, de manera que cada cambio realizado en uno de los planos de trabajo pueda observarse en el resto de las representaciones. El tamaño de estos archivos se ve afectado por el tipo y el número de diapositivas, según el detalle que se requiera, así es normal encontrar modelos con más de mil diapositivas por eje principal.

El programa ofrece la posibilidad de utilizar una gran variedad de herramientas de análisis. De este modo, cabe la posibilidad de realizar operaciones como recortar las imágenes, fragmentar los archivos de que se disponen, así como definir ROIs (por sus siglas en inglés “Region Of Interest”). Además, cuando se introducen paquetes de imágenes que corresponden a la misma muestra se puede realizar un renderizado en 3D. Existen más herramientas de gran interés analítico en este programa, pero durante el proyecto se utilizarán principalmente las siguientes:

- Herramienta de recorte o “crop”:

Esta opción se ha utilizado para dividir paquetes de datos que no han sido clasificados, ya que en un mismo archivo se pueden encontrar imágenes a distintas escalas (500 μm , 250 μm , 100 μm , 50 μm ...), tomadas por distintos métodos o con distintos filtros aplicados.

Además, también puede ser de utilidad a la hora de limitar imágenes, esto es, recortar las diapositivas sobrantes de cada objeto, con la finalidad de obtener un archivo más compacto sin imágenes de relleno que no aporten información al estudio y que por lo tanto aumenten de manera injustificada el tamaño de los archivos de guardado y las necesidades requeridas para la computación de modelos.

Por último, esta herramienta se ha utilizado también para aislar determinadas capturas de la muestra con el objetivo de automatizar procesos, o de simplificar el procesado de aquellas que requieran más detenimiento para extraer el resultado requerido.

- Herramientas de medición:

En este proyecto ha sido muy necesaria la utilización de este conjunto de opciones, pues ha sido necesario realizar medidas dentro del propio programa, o incluso representar escalas para obtener factores que permitan realizar la conversión de las mediciones del programa a las medidas correspondientes a la realidad.

En Dragonfly es posible realizar mediciones tanto longitudinales como de área, pero en este caso las opciones más utilizadas han sido las reglas y el lazo, con el objetivo de medir tanto los diámetros como los perímetros de partículas (Figura 7).

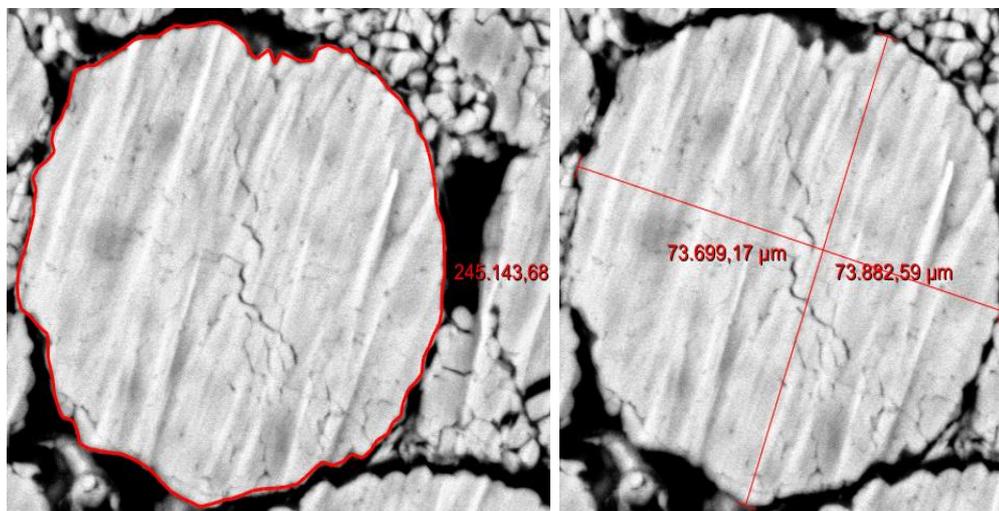


Fig. 7: Medición de perímetros y diámetros de partículas de litio, imagen tomada por TXM.

- Sistema de nivelación de contraste:

Como su propio nombre indica, esta opción permite manejar el contraste de una imagen, con el objetivo de poder destacar determinadas partes o aspectos de una fotografía. Es de gran ayuda a la hora de clarificar determinadas imágenes, cuando la resolución estándar no es suficiente (Figura 8).

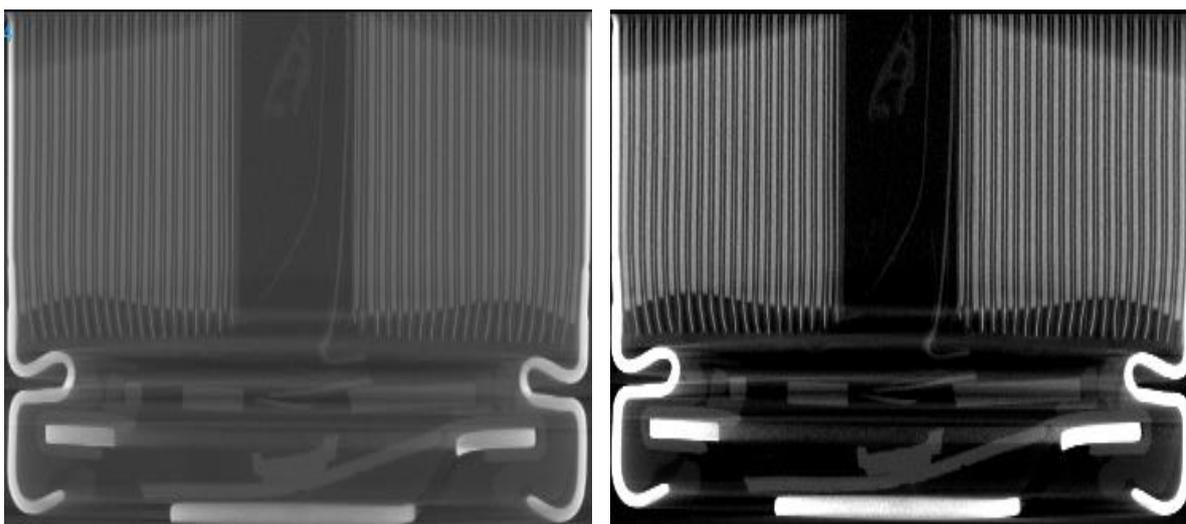


Fig. 8: Comparación de una imagen original con la misma con el contraste nivelado.

- Filtros:

En Dragonfly existen distintos tipos de filtros que permiten aplicar distintos efectos a las imágenes, de esta manera existen efectos que remarcan mucho las líneas de división entre las partes de un mismo elemento, así como también existen otros que se dedican a suavizar las líneas o diferencias entre píxeles contiguos.

Consecuentemente, resulta obvio que con determinadas combinaciones de dos o más filtros es posible alcanzar renderizaciones mucho más claras y definidas, es por ello por lo que, en aras de aumentar la calidad y definición de las fotografías en determinados casos es rentable gastar tiempo y recursos de computación en aplicar un determinado filtro a un objeto, con el objetivo de conseguir una mayor precisión en las medidas que sea necesario realizar.

En este caso, se han utilizado la combinación de los filtros “CLAHE”, para afilar las líneas de separación entre las zonas oscuras y las claras, y “Mean Shift”, cuyo objetivo es suavizar los cambios de tonalidades realizados por el primer filtro. Con esto, se puede realizar una comparación entre la imagen sin filtrar y la imagen una vez ya se le han aplicado la combinación de filtros, sin influir en la ventana de nivelación de contraste.

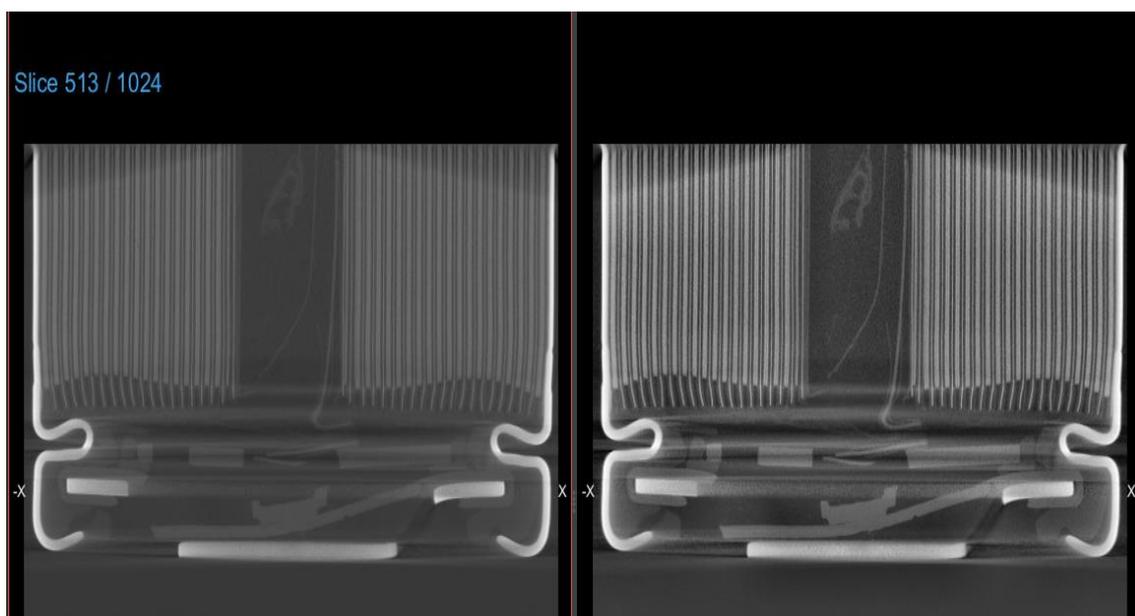


Fig. 9: Comparación imagen original con la misma filtrada.

- Herramientas de desplazamiento:

Este conjunto de utilidades se ha empleado para desplazarse y navegar a través de los menús y de la propia imagen. Permiten aumentar o disminuir el tamaño de la imagen, desplazar dicho aumento para alcanzar determinadas zonas de la imagen, mostrar u ocultar distintas vistas de un mismo objeto e incluso modificar alguna de las vistas en las que no se está trabajando, ya bien sea rotando el plano de trabajo, o, en su defecto, desplazándolo.

- Herramientas de segmentación:

Dentro del menú principal del programa se puede encontrar el menú “Segment”. Este menú muestra una amplia gama de herramientas para segmentar las imágenes. Esto es, colorear distintas zonas de la imagen de un determinado color con el objetivo de distinguir las partes de cada imagen y dividir las en diferentes segmentos para facilitar la medición y visualización de resultados. Entre estas herramientas, las más utilizadas en este proyecto han sido:

- Diagrama de contraste. Permite seleccionar un determinado rango de píxeles de la imagen en función de su color, normalmente escala de grises. Generalmente se utiliza para realizar una primera segmentación, pero su resultado es muy impreciso y en numerosas ocasiones resulta conflictivo distinguir a que parte pertenece una zona del objeto.
- Modificadores de ROI. Es un conjunto de cuatro opciones que permiten realizar rápidas modificaciones en toda la diapositiva, agrandando, disminuyendo, llenando o eliminando determinados grupos de píxeles en función del ROI seleccionado y el tamaño mínimo de núcleo seleccionado.
- Pinceles. Dado que permiten seleccionar distintos tamaños, son la herramienta más precisa pero también la más lenta. Existen pinceles circulares y cuadrados, además de un sistema de detección de grupos que permite determinar si un conjunto de píxeles coincide o no con un área, acelerando el proceso de segmentado. Su uso se reduce a repasar los detalles faltantes de las dos primeras herramientas.

Las regiones coloreadas se denominan como ROI, cuando se crea una conjunción de distintas ROI se obtiene un multi-ROI. Gran parte del proyecto se basa en trabajar con estos grupos, para obtener una buena definición de las imágenes. Una vez generado un multi-ROI se pueden seguir editando las zonas de interés, ya que se convierte en un trabajo más cómodo y automatizado en cuanto a la exclusión de zonas.

Por lo general, se pueden aplicar estas herramientas de segmentación a una sola diapositiva, aunque lo más común es replicar el proceso en todas las posibles simultáneamente, lo que consume bastantes recursos.

- “Segmentation Wizard”:

Esta herramienta es una evolución de la anterior. Su función se basa en realizar predicciones de cómo debería verse una imagen tras realizar la segmentación de la captura por completo. Además, se pueden aplicar modelos anteriores para nuevas diapositivas, esto simplifica mucho el proceso y acelera la segmentación del objeto de manera exponencial.

Sin embargo, esta herramienta presenta un gran consumo de recursos y una vez varias de las ROI ya han sido validadas el consumo de recursos de esta ventana aumenta en gran medida. También, a veces resulta conflictivo la comparación de resultados ya que, si la imagen no es muy clara, es necesario repasar la segmentación predictiva con las herramientas del punto anterior.

- “Deep Learning”:

Esta ventana del programa es una de las más importantes del proyecto, ya que, si se utiliza de un modo adecuado se pueden obtener segmentaciones muy precisas de la totalidad de un objeto. Para su correcta utilización es necesario realizar una segmentación clara y precisa, lo que no siempre garantiza buenos resultados, para generar el multi-ROI de entrenamiento.

De este modo, para que la segmentación pueda tener un buen desempeño en todas las diapositivas posibles, es imprescindible seleccionar un conjunto de diapositivas que representa la totalidad de formas y morfologías que se presenten en la muestra. Puesto que, en muchas ocasiones, se puede dar el caso de que, dada una nueva geometría de ciertas partes del objeto, no se reconozca la pertenencia de cierta zona a uno de los ROI definidos en el multi-ROI mencionado anteriormente, lo que lleva a segmentaciones imprecisas o erróneas que son más costosas de corregir.

Existen tres fases para la generación de un modelo de “Deep Learning”:

- Creación del modelo. Para ello se deben seleccionar tanto la arquitectura como el tipo del modelo, en este proyecto todos los “Deep Learning” se llevarán a cabo con arquitectura “U-net” y tipo del modelo “Semantic segmentation”, puesto que el objetivo es realizar la segmentación del objeto. A continuación, se elige el número de ROIs que tendrá el multi-ROI generado como resultado de la aplicación del modelo a cualquier objeto introducido en Dragonfly.
- Entrenamiento del modelo. Para que dicho “Deep Learning” sea efectivo, se debe realizar una segmentación previa en varias de las diapositivas del objeto, con el mismo número de ROIs seleccionado anteriormente. Posteriormente, se seleccionan los modos de entrenamiento, el objeto, el multi-ROI de dicho objeto y el aumento de datos que se requieran para obtener un buen modelo. Además, dependiendo del equipo y de la versión del programa, se deberán alterar los parámetros de entrenamiento para que, una vez comience la computación, los recursos del equipo no se vean superados por las necesidades del programa. Para ello, existe un número que indicará el uso del ordenador en tanto por uno, hay que asegurarse de que este parámetro sea inferior a 1. Tras realizar la configuración del entrenamiento del modelo se procede al propio entrenamiento del modelo. Dicho proceso se detendrá cuando cierta función de error no disminuya durante al menos 15 pasos de computación, aunque tras 10 pasos sin mejora el peso de aprendizaje decrece considerablemente para evitar introducir errores al modelo.
- Aplicación del modelo. Una vez finalizado el entrenamiento, se ha obtenido un modelo completamente funcional, por lo que, al seleccionar un input al que aplicarle dicho modelo, cabe la posibilidad de realizar una predicción que muestre como se vería la segmentación de la diapositiva actual según el modelo. Si dicha predicción es adecuada, existe la opción de aplicar dicho modelo a la totalidad del objeto.

Cabe mencionar que estos modelos de “Deep Learning” se almacenan en la memoria del computador, permitiendo su uso en distintas sesiones con distintos objetos.

Además, en el caso de que cierto programa resulte impreciso, y se requiera aumentar dicha precisión, se puede volver a entrenar el modelo, ya que el carácter del aprendizaje de este programa es acumulativo. Esto hace que cada vez que se inicie un proceso de entrenamiento para un mismo programa, este comience con el valor de la función de error mínimo de la última sesión.

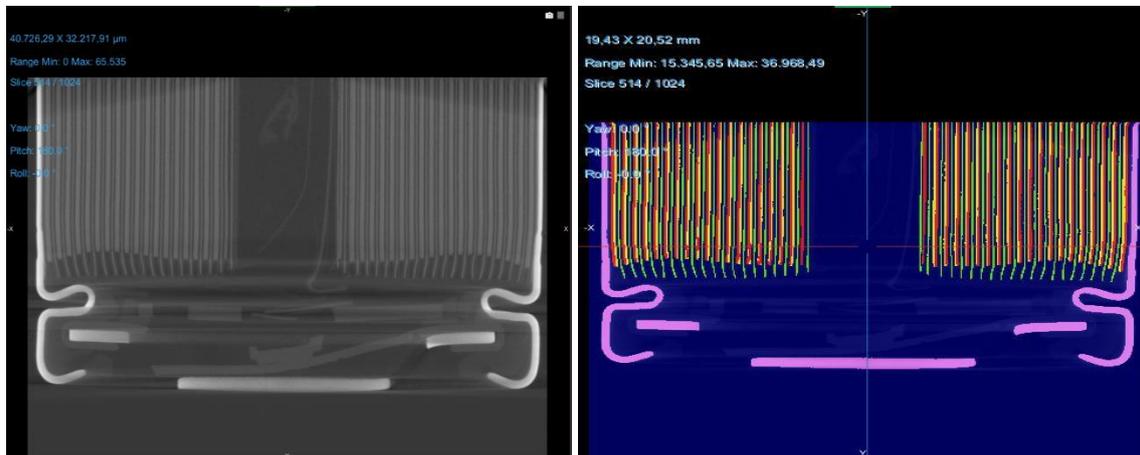


Fig. 10: Comparación imagen original con la misma segmentada por “Deep Learning”.

Por otro lado, también se ha empleado Excel con motivos estadísticos, haciendo uso de la herramienta análisis de datos para realizar sucesivas pruebas ANOVA, que serán necesarios a la hora de definir la escala ideal a la que se deben realizar las medidas de las partículas.

5 “CRACKING” DE LAS PARTÍCULAS

El objetivo de la utilización de los microscopios es observar cómo un elemento visible al ojo humano se descompone en partículas más pequeñas. Además, estas herramientas disponen de distintos aumentos que en función de su magnitud permiten ver las mismas partículas de un tamaño u otro, e incluso se puede observar cómo dichas partículas se fragmentan en otras más pequeñas. Esto ocurre también en la microscopía de rayos X.

Dado que no existen referencias en la literatura de los aumentos a utilizar o una metodología de medición, este apartado será dedicado, en parte, a la explicación del proceso de selección de escala que se ha llevado a cabo para este proyecto. Además, tras realizar la selección de la escala indicada, se procederá a realizar una consideración del “cracking” de las partículas de litio al pasar de cátodo a ánodo.^[11]

5.1 TOMA DE MUESTRAS

Para ser capaces de obtener los datos necesarios, se ha debido realizar la extracción de muestras a partir de una batería prismática procedente de un módulo retirado de un vehículo eléctrico. Para ello se ha hecho uso de un bisturí y una campana extractora.

El proceso de extracción se ha llevado a cabo con las máximas medidas de seguridad y la mayor precaución posible, ya que se debe evitar cortocircuitar la batería, pese a que esté descargada. Además, se han utilizado tanto guantes como máscaras con filtros de aire para evitar efectos adversos en los participantes del experimento debido al desprendimiento de gases o líquidos tóxicos. Asimismo, se han tomado todas las medidas de seguridad e higiene pertinentes con el bisturí.

En primer lugar, una vez dentro de la campana extractora se destapa la batería de la cual será extraída la muestra. Seguidamente, se ha procedido a la separación de dos capas contiguas del material activo, pues estos serán el ánodo y el cátodo reconocibles cada uno por las pestañas que unen las diferentes láminas del mismo tipo a un lado y a otro de la carcasa.

Tras la extracción de dichas láminas, se procede a realizar un corte en forma de cuadrado sobre las mismas, con extrema precaución de no traspasar la superficie inferior o de causar un daño irreversible a la muestra. Finalmente se traspasa la muestra a una base plástica en la que se ha utilizado un adherente para mayor sujeción. Una vez finalizado este proceso, las muestras se almacenarán con otras del mismo tipo para su procesado en el microscopio de SEM.

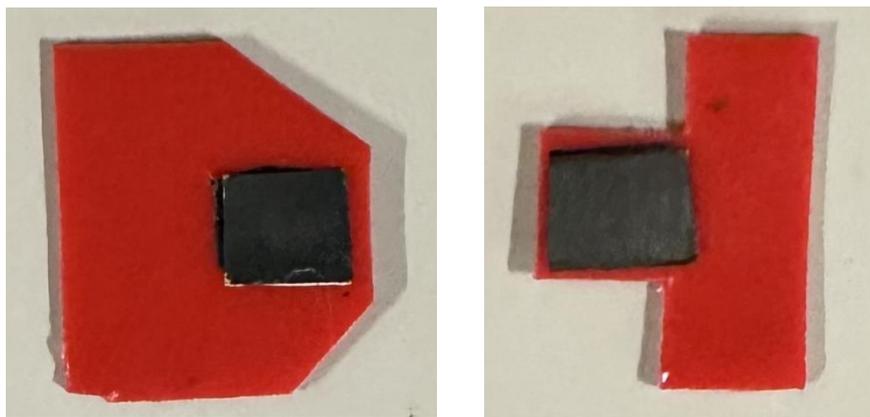


Fig. 11: Muestras de cátodo (izquierda) y ánodo (derecha).

5.2 IMÁGENES DE TRABAJO

Dentro de cada uno de los dos paquetes de información se van a realizar medidas de las siguientes escalas, a partir de diversas imágenes tomadas a partir de las muestras:

- Breathe Bruggemann (BB):
 - 100 μm (Ánodo)
 - 50 μm (Ánodo y Cátodo)
 - 30 μm (Cátodo)
 - 20 μm (Ánodo y Cátodo)
 - 10 μm (Cátodo)
- SEM:
 - 500 μm (Ánodo)
 - 200 μm (Ánodo)
 - 100 μm (Ánodo y Cátodo)
 - 50 μm (Cátodo)

La variación de aumentos disponibles para cada muestra se ha variado en función del tiempo de microscopio, de los recursos disponibles en cada momento y de la consideración de la importancia de cada aumento en lo que respecta a cada muestra en concreto. Pues, pese a ser dos celdas distintas, el tamaño de partículas es semejante en ambas, por lo que se puede considerar que las medidas se pueden clasificar principalmente en ánodo y cátodo.^[12]

5.3 FACTORES DE ESCALA

Dado que en Dragonfly 3D World las medidas a escalas tan pequeñas no siempre se corresponden con la realidad, es recomendable comprobar si las escalas presentes en las imágenes se encuentran en verdadera magnitud. Puesto que en este caso no existe dicha equivalencia por lo que se han generado los factores de escala que permitan, mediante una

multiplicación, transformar las mediciones tomadas en el programa a la magnitud real. Para ello, se procede a medir las escalas propias de las imágenes y se calcula el cociente, que se denominará factor de escala. Posteriormente se calcula la magnitud real según la ecuación:

$$Magnitud\ real = \frac{Escala\ de\ la\ ilustración}{Medición\ de\ escala} \times Medición \quad (1)$$

Los resultados de aplicar este método para cada electrodo se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 1: Factores de escala de las diferentes imágenes.

Escalas	Breathe Bruggemann		SEM	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
500 μm	---	---	4,218*10 ⁻³	---
200 μm	---	---	1,688*10 ⁻³	---
100 μm	8,498*10 ⁻⁴	---	8,439*10 ⁻⁴	1,687*10 ⁻³
50 μm	4,253*10 ⁻⁴	8,435*10 ⁻⁴	---	8,438*10 ⁻⁴
30 μm	---	4,221*10 ⁻⁴	---	---
20 μm	1,701*10 ⁻⁴	4,22*10 ⁻⁴	---	---
10 μm	---	1,688*10 ⁻⁴	---	---

5.4 METODOLOGÍA

Para llevar a cabo esta parte del proyecto se ha realizado una medida de perímetro de 30 partículas de cada grupo de imágenes, en vista a realizar una metodología de medición lo más completa posible que sirva de precedente para posteriores publicaciones. Por otro lado, se han realizado dos medidas del diámetro de esas mismas 30 partículas (60 medidas en total) por grupo de imágenes, de modo que una de ellas se corresponda con el diámetro mayor de la misma y la restante con el diámetro menor. Se puede ver un ejemplo de esto en la Figura 5.

La selección de las partículas de dichas partículas se ha realizado dividiendo las imágenes en 30 sectores (5 columnas y 6 filas, si es posible), y escogiendo al azar una partícula de cada sector. Preferentemente se ha elegido entre aquellas partículas que se observan más claramente y que representan mejor el conjunto de partículas dentro de cada sector, es decir, evitando escoger siempre las partículas más grandes o pequeñas para obtener un rango de medidas variado.

En los casos en los que no sea posible realizar esta división, se emplean las imágenes necesarias hasta llegar a las 60 medidas siguiendo el mismo proceso, pero con cuadrículas con un número inferior de sectores, por ejemplo: 3 columnas y 5 filas. El motivo de la selección de 30 partículas ha sido la optimización de la metodología en cuanto a tiempo, ya que con menos la muestra no sería representativa y con un mayor número se desperdicia demasiado tiempo.

Una vez obtenidos los datos de cada una de las 30 partículas, se procede a introducir dichos datos en una hoja de cálculo, en este proyecto se ha trabajado con Excel. Posteriormente, las mediciones realizadas en Dragonfly se calculan en verdadera magnitud mediante la expresión (1), tanto para perímetros como para diámetros.

A continuación, los valores obtenidos se copian a una nueva hoja de cálculo, todos los diámetros de una misma escala y muestra se emplazan en una misma columna. Luego, se procede a comparar los valores con el recogido de la literatura, 7 μm de radio medio, es decir, 14 μm de diámetro medio. Dado que no se especifican valores de la varianza de las mediciones de la literatura, se ha supuesto que la muestra de la literatura se trata de un electrodo formado por partículas esféricas ideales de 7 μm de radio en cualquier dirección.^[13]

Para realizar la comparación se ha realizado una prueba ANOVA con cada conjunto de medidas respecto de la literatura, con ello se pretende conseguir un valor estadístico que indique el mejor aumento para medir partículas para el resto del proyecto. De este modo, la hipótesis a comprobar con dicha prueba será que la media de los diámetros medidos en una escala es igual a la de la literatura, si el P-valor de dicho test es superior al coeficiente de fiabilidad ($\alpha=0,05$) dicha hipótesis se podrá tomar como cierta.

Por tanto, aquellas escalas cuyo P-valor sea superior al resto serán las mejores para llevar a cabo las próximas mediciones necesarias para el desarrollo del proyecto.

5.5 SELECCIÓN DE LA ESCALA

En primer lugar, se ha procedido a realizar un estudio de las medias de los diámetros de las distintas escalas, con el objetivo de realizar una primera aproximación a la escala correcta de medición, para ello se ha confeccionado la siguiente tabla:

TABLA 2: Media de diámetros de los aumentos de cada muestra

Escalas	Breathe Bruggemann		SEM	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
500 μm	---	---	20,17 μm	---
200 μm	---	---	19,03 μm	---
100 μm	14,95 μm	---	14,64 μm	12,26 μm
50 μm	14,17 μm	10,8 μm	---	10,22 μm
30 μm	---	10,78 μm	---	---
20 μm	12,29 μm	9,08 μm	---	---
10 μm	---	8,79 μm	---	---

De los resultados agrupados en la Tabla 2, se puede extraer que, en primera instancia la escala más próxima al objetivo sería la de 50 micrómetros para los ánodos, mientras que las medidas en el cátodo no son próximas al parámetro seleccionado de la literatura. También cabe destacar la tendencia a la baja de los tamaños según crece el aumento.

En adición, es de vital importancia remarcar la semejanza de las medias entre ambas celdas con sus respectivos electrodos en aquellos aumentos que coinciden. Es por ello por lo que se ha decidido realizar una optimización temporal y económica del servicio de microscopía no repitiendo más de una escala por electrodo, pese a analizar dos celdas distintas, ya que ambas son baterías del tipo NCM 811.

Además, se puede observar una gran diferencia entre la escala de 200 micras y la de 100 para el ánodo de la celda de SEM. Esto puede deberse de una anomalía en la selección del aumento. Aunque muy probablemente el efecto de la magnificación óptica haya revelado fronteras o grietas en partículas de gran tamaño que en primera instancia parecían ser macizas. Es por esto último que se han realizado medidas con una gran variedad de aumentos.

Sin embargo, estos resultados ignoran la varianza de los datos, al ofrecer un valor medio, pero no una tasa de variación, por tanto, puede existir el error de no valorar correctamente la posibilidad de que una o varias escalas se correspondan con el objetivo.

Debido a que la varianza y dispersión de los datos recogidos es notable, se ha decidido realizar una serie de diagramas de caja y bigotes, de manera que los datos recogidos y su dispersión puedan ser observados con claridad, así como una representación gráfica de su varianza.

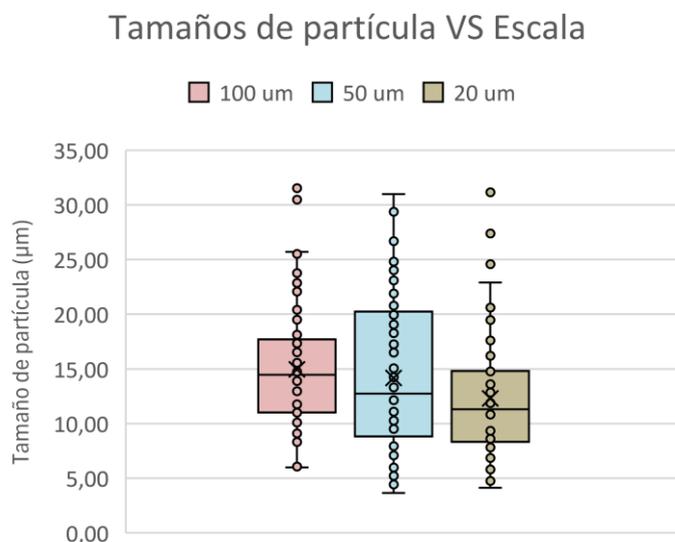


Fig. 12: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Ánodo BB).

Tamaño de partículas VS Escala

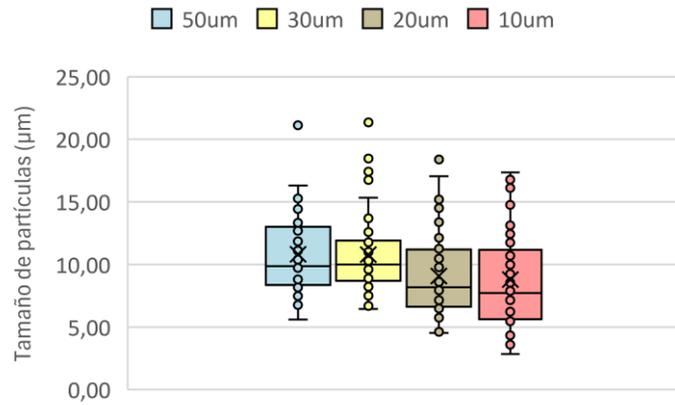


Fig. 13: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Cátodo BB).

Tamaños de partícula VS Escala

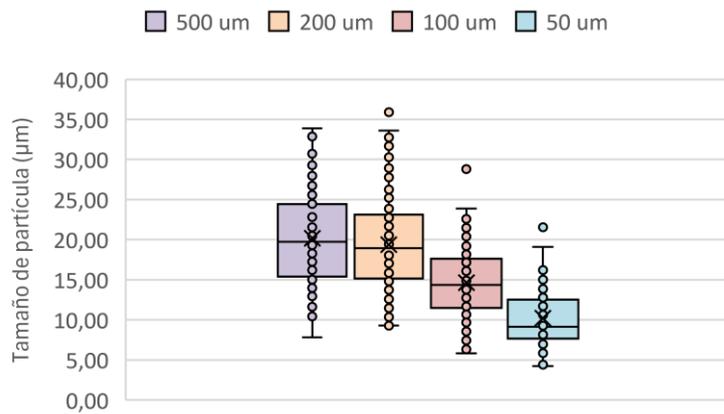


Fig. 14: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Ánodo SEM).

Tamaños de partícula VS Escala

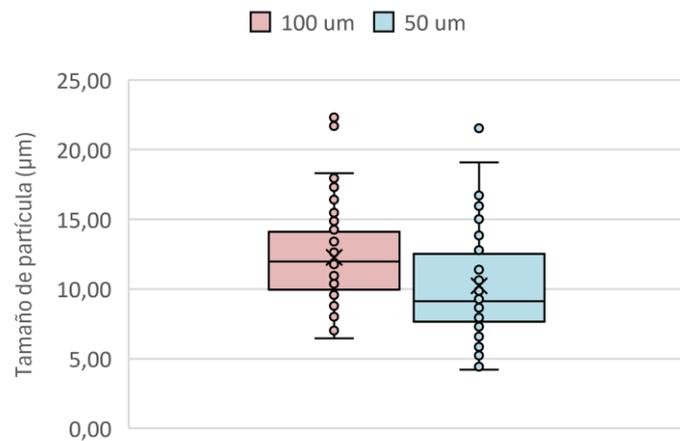


Fig. 15: Mediciones de tamaños de partícula frente a su escala (Cátodo SEM).

Una vez observados los resultados anteriores y con afán de conseguir una justificación más objetiva que la mera comparación de resultados, se realizan las pruebas ANOVA de cada aumento, de las que se han obtenido los valores expresados en la siguiente tabla:

TABLA 3: P-valor de la prueba ANOVA del aumento de cada muestra

Escalas	Breathe Bruggemann		SEM	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
500 μm	---	---	$1,334 \cdot 10^{-11}$	---
200 μm	---	---	$1,166 \cdot 10^{-8}$	---
100 μm	0,184	---	$3,859 \cdot 10^{-2}$	$8,092 \cdot 10^{-5}$
50 μm	0,85	$9,243 \cdot 10^{-12}$	---	$2,703 \cdot 10^{-12}$
30 μm	---	$3,545 \cdot 10^{-11}$	---	---
20 μm	$2,469 \cdot 10^{-2}$	$1,225 \cdot 10^{-19}$	---	---
10 μm	---	$8,412 \cdot 10^{-18}$	---	---

De estos resultados se desprenden varias consideraciones. Por un lado, existe una relación prácticamente inexistente entre el dato obtenido de la literatura y los valores medidos en los cátodos, esto se puede deber a que en la literatura no se especifica a qué electrodo pertenecen las medidas. Por lo que cabe la posibilidad de desestimar las medidas de los cátodos, en cuanto a la posible semejanza con la literatura.

Por otra parte, se puede observar que la tendencia de los P-valores de las medidas de los ánodos es al alza cuanto más cerca se sitúan de la escala de 50 μm , por tanto, se puede determinar que esta será la escala idónea para realizar las medidas. De facto, las únicas medidas que son o se aproximan a ser válidas son las realizadas a 100 micras para ambos ánodos y a 50 y 20 micras para el ánodo de la celda Breathe, ya que el resto de las escalas se alejan por mucho del coeficiente de fiabilidad.

Finalmente, dado que los p-valores de las escalas de los cátodos quedan muy alejados del valor esperado, y que las medias de los diámetros quedan muy alejadas del dato recogido en la literatura, será conveniente escoger la misma escala que para el ánodo para que las medidas puedan ser semejantes.

5.6 “CRACKING” DE PARTÍCULAS

El efecto de “cracking” de partículas ocurre una vez se han alcanzado un gran número de ciclos de carga y descarga en el dispositivo, del orden del millar de ciclos. Este fenómeno es especialmente importante en las baterías formadas por cátodos policristalinos del tipo NCM, que es el caso de este estudio.

El inicio de este proceso se puede percibir en forma de pequeñas grietas en las partículas principales (más grandes) del cátodo, estas grietas continuarán creciendo con los ciclos de carga y descarga, llegando a generar partículas más pequeñas. El principal motivo de esta rotura es la tensión mecánica que se genera en el cátodo durante la carga de la batería, ya que, durante la carga, las partículas que contienen litio son transportadas al ánodo.

Este último punto puede no parecer suficiente para llevar a cabo la rotura y segmentación progresiva de partículas de material activo. Sin embargo, se debe tener en cuenta que, dado que las partículas de material activo más pequeñas son las primeras en reaccionar tanto en ciclos de carga como de descarga, lo que las hace imprescindibles para aportar potencia a corto plazo, se generan condiciones de tensión anisotrópica en el cátodo.^[14]

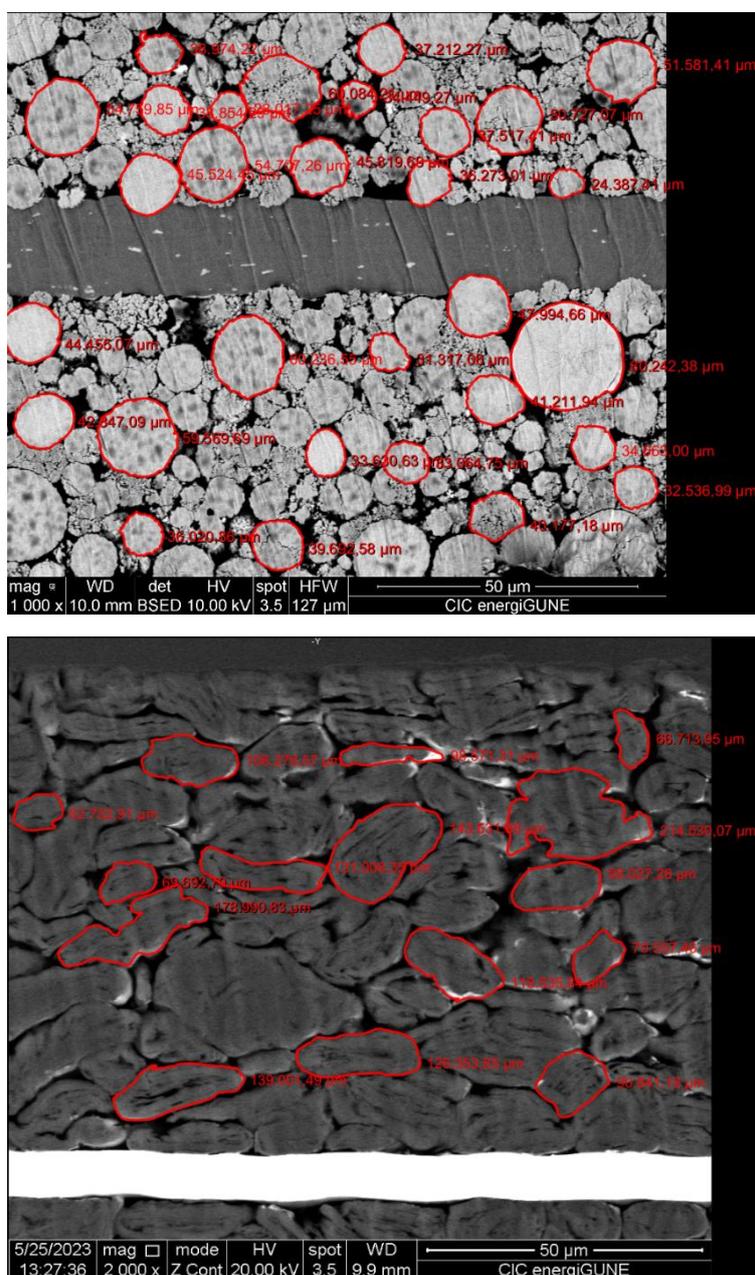


Fig. 16: Partículas del cátodo (superior) y ánodo (inferior) de la celda Breathe Bruggemann.

Dichas tensiones recaen enteramente sobre las partículas más grandes, que aportan la mayor parte de la capacidad de la batería, permitiendo su funcionamiento prolongado en el tiempo. Cuando estas tensiones alcanzan su punto álgido tras un proceso de fatiga a lo largo de los ciclos, se puede observar una disgregación de partículas grandes en pequeñas, lo que reduce el tiempo de ciclos y la capacidad de la batería, pero aumenta la velocidad de carga del dispositivo.

Una vez llegado cierto punto, es posible observar cómo, con la disminución de la capacidad de la batería, ciertas partículas de litio quedan retenidas en el ánodo, pese a estar completamente descargado. Estas partículas presentan geometrías muy distintas a una partícula catódica promedio, con gran cantidad de grietas y un perímetro intrincado que deja patente el efecto de dichas tensiones sobre la partícula, este efecto es conocido como “lithium plating”.^[15]

A nivel cuantitativo esto genera un incremento del tamaño de partícula al comparar ánodo y cátodo, tal y como se ha podido apreciar en el apartado anterior. Si se utiliza un electrolito de calidad, este efecto puede ser neutro o incluso beneficioso hasta un determinado punto, pues la infiltración del electrolito en las grietas de las partículas puede aumentar la superficie activa de contacto, permitiendo aumentar la potencia que puede entregarse.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que, cuando las partículas de mayor tamaño se disgregan, la velocidad de carga y descarga puede verse aumentada, debido a la mayor actividad de las partículas. Es por ello también por lo que aquellas baterías envejecidas poseen una menor estabilidad térmica con una temperatura de autocalentamiento más baja que en el caso de una celda completamente nueva.

5.7 CONCLUSIONES

Vistos los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes determinaciones:

- El electrodo mencionado de manera genérica en la literatura se supondrá como ánodo, dada la falta de correspondencia entre los resultados obtenidos para los cátodos y la literatura. Además, carecería de sentido disminuir el aumento, ya que, para alcanzar el valor de la literatura con muestras catódicas, se debería considerar el hecho de dejar de medir partículas para medir conjuntos de estas.
- La escala de medición óptima tanto para ánodo como para cátodo será de 50 μm , cuando se trate de medir partículas mediante microscopía electrónica de barrido.
- Se puede determinar que el incremento de tamaño de las partículas del ánodo respecto del cátodo se debe al “cracking” de las partículas.
- Dicho incremento de tamaño se puede cifrar en un intervalo de 3,5 μm a 4 μm , lo que indica que la batería que se ha tomado como muestra ha realizado una gran cantidad de ciclos para generar dicha diferencia.

6. MORFOLOGÍA INTERNA DE LIB BAJO ABUSO

6.1 ENSAYOS Y MUESTRAS

Para este estudio se dispone de múltiples muestras, cada una de ellas con uno o varios archivos para poder caracterizar correctamente cada parte de la celda, ya que, debido a su tamaño, es imposible realizar una única sesión de tomografía computarizada para definir la totalidad de la celda. Además, dada la gran precisión que se alcanza con la microscopía de rayos X, los archivos que se han extraído son de gran tamaño, lo que complica su manejo en el software empleado en este proyecto.

Se han llevado a cabo tres tipos de ensayo a diferentes estados de carga con el objetivo de comprobar cuál de ellos inflige un daño mayor a la estructura interna de la batería. A fin de comparar los volúmenes de los elementos comprendidos en las fuentes de alimentación abusadas frente a su estado original previo abuso, se ha escaneado una batería sana, de cuya muestra se han extraído dos archivos.

Una de estas muestras representa un segmento de batería completamente sana en la que se puede observar la carcasa que la rodea, así como la espiral formada por múltiples capas de ánodo, cátodo y separador. Mientras la otra, contiene una imagen de detalle de las capas de la espiral anteriormente mencionada.

Los ensayos realizados se explicarán detalladamente a continuación, con la finalidad de comprender el efecto generado en las baterías ensayadas, y la geometría que se produce debido a cada tipo de abuso, ya que los mismos poseen unas características particulares que pueden afectar drásticamente a la morfología interna del dispositivo.

6.1.1 Ensayo Laser

En el primero de los ensayos se ha llevado a cabo el abuso en dos celdas. Ambas celdas proceden del mismo fabricante y poseen la misma química, la única diferencia entre ellas es el estado de carga. Se ha ensayado una batería con un estado de carga del 50 %, y otra con un estado de carga del 100%, es decir con todas las partículas de litio posibles en el ánodo.

Es fácil suponer que, dada la carga parcial de la primera celda, su reacción será mucho menos virulenta y mucho más controlada que en la segunda, dado que su potencial eléctrico es muy inferior al de la batería completamente cargada. Por tanto, es posible que los efectos en las capas interiores se vean reducidos o aplacados por dicha reducción de carga.

Pasando a la explicación del ensayo, se ha hecho uso del equipo de laser del CMT de la UPV (Litron Lasers LD30-527), que se compone de dos partes, una en cada sala. En la primera sala se tiene el disparador del láser, así como el sistema de manejo y ajuste de este. En la sala contigua se tiene el contenedor en el que se ubica la muestra sobre la que incide el láser, este contenedor posee a su vez tres ventanas fabricadas a partir de borosilicatos para resistir la energía que se

puede generar durante el ensayo, que se utiliza para observar el proceso de calentamiento de la muestra o, en su defecto, realizar una grabación mediante una cámara termográfica. Estas salas están comunicadas por un hueco en la pared que las divide, para que exista una correcta interacción entre ambas partes del equipo, mientras se aprovecha el espacio disponible y se protege a los operarios.

El objetivo del ensayo con láser es realizar un calentamiento local en la pared de la celda, hasta conseguir que dicho calentamiento se propague a toda la batería o, por el contrario, que el efecto generado en la batería sea suficiente para desatar el proceso de TR. Para potenciar el efecto del láser y con ello la concentración del calor local, se señala la zona de la carcasa en la que va a incidir el láser con un rotulador negro de emisividad 0,97.^[16]

6.1.2 Ensayo Nail

En este caso, se vuelve a trabajar con dos celdas, de nuevo con estados de carga del 50% y del 100%. Contrastando con los otros dos tipos de ensayo térmico, este tipo de experimento se puede clasificar como abuso mecánico. Este abuso se basa en la incisión de un clavo que atraviese la batería. El avance del clavo será constante por lo que no existe la posibilidad de dañar la batería por esfuerzos instantáneos como golpes.

Para llevar a cabo este ensayo se ha hecho uso de:

- Un ARC a modo de cámara para mantener las condiciones del ensayo.
- Un motor que proporciona el movimiento de avance del clavo.
- La celda que se va a ensayar.
- Un soporte para la batería que asegure su estanqueidad durante el ensayo.
- El clavo.
- Un eje que una el clavo con el motor y que atraviese la pared del ARC para ensayar con seguridad.

Cabe destacar que, dado que este ensayo es de índole mecánica, los esfuerzos que se generan en la carcasa pueden ser los causantes de perforaciones y deformaciones en la misma, llegando incluso a eliminar partes de la batería debido al aumento de volumen en su interior por la inserción de un cuerpo extraño o por la reacción generada por la conexión con un material conductor entre todos los elementos internos de una celda.^[17]

6.1.3 Ensayo HWS (Heat Wait Seek)

En el presente ensayo, a diferencia de los anteriores se han utilizado tres tipos de celdas, la nueva incorporación a este estudio es la batería envejecida. Este tipo de celdas se caracterizan por poseer un estado de salud igual o inferior al 80%, esto es que solo poseen un 80% de la capacidad inicial de la fuente de alimentación. Este decremento de capacidad junto a la merma de la calidad de otros parámetros importantes en una batería, como pueden ser la resistencia óhmica de la celda o la resistencia a la transferencia de carga, se producen por un ciclado, que puede ser continuo o irregular según su uso.

Como se ha visto en apartados anteriores, el ciclado puede generar que el ánodo retenga parte del litio presente en el cátodo, y que este a su vez sufra el “cracking” de las partículas más grandes, reduciendo su capacidad de funcionamiento prolongado en el tiempo. Otra característica importante de este tipo de celdas envejecidas es la variación de la estabilidad térmica, así como el decremento de la temperatura de autocalentamiento.^[18]

Retomando el tema principal de este apartado, para el ensayo HWS (“Heat-Wait-Seek”) será necesario el uso de un equipo llamado ARC (“Accelerating Rate Calorimeter”). El propósito de esta herramienta es generar una secuencia de acciones comenzando por el calentamiento de la muestra (Heat), seguido de un proceso de estabilización de la temperatura de dicha muestra (Wait) y finalmente un proceso de búsqueda del aumento de la temperatura debido a las propias reacciones exotérmicas producidas en el interior de la batería (Seek).



Fig. 17: Equipo ARC utilizado (EV+ de THT).

Este proceso ofrece una curva de calentamiento progresiva y generaliza a la totalidad de la celda, lo que difiere de los anteriores ensayos de calentamiento localizado y abuso mecánico. Por tanto, no garantiza una rotura o fundición de la carcasa o el “venting cap”, ni una rotura o desintegración de las capas de ánodo, cátodo y separador, presentes en el interior de la celda.

6.2 PREPARACIÓN DE DATOS PARA POSTPROCESADO

Una vez realizados los ensayos, todas las muestras han sido llevadas al servicio de microscopía de la UPV, para llevar a cabo los escaneos de tomografía computarizada correspondientes a cada muestra con el equipo mencionado en el apartado 4. Una vez obtenidos los archivos, se ha hecho uso del equipo de microscopía, el HP Z8 para abrir los archivos con la extensión “.txm”, ya que la única manera de poder convertirlos a ficheros de trabajo es mediante una licencia de Dragonfly Pro.

Una vez abiertos los archivos, se ha procedido a guardarlos en el formato de las sesiones del mencionado programa con el objetivo de trabajar de forma paralela tanto en el equipo del servicio de microscopía, como en el equipo portátil mencionado en el apartado 4.

Para poder trabajar de manera más cómoda se ha decidido reducir el tamaño de los archivos, para ello se ha optado por segmentar la batería en distintos escaneos. De este modo, las celdas sometidas a abuso como el HWS, que no presentan un deterioro exterior significativo al proceso de abuso, han sido analizadas en su práctica totalidad mediante 4 escaneos cada una. También se ha podido generar un modelo de la batería al completo mediante el uso de la herramienta “Stitch” del software, que une objetos en 3D según su ubicación espacial en el plano de trabajo.

Adicionalmente, para aquellas muestras en las que, si se observa un deterioro evidente de la carcasa, se han efectuado dos imágenes, una de ellas se forma desde la tapa superior de la celda hasta una cierta altura en la que se pueda apreciar si existe pérdida, o ganancia, de masa o volumen de los elementos internos de la batería. Por otro lado, se ha efectuado también un escaneo de la superficie en la que ha llevado a cabo el abuso, de modo que se pueda medir el área abierta por el ensayo.

Para facilitar los procesos de segmentación, el trabajo de los modelos de “Deep Learning”, se continúa reduciendo el peso de los archivos para hacerlos más manejables y mejorar su visibilidad en la vista 3D del programa. Esto se ha llevado a cabo mediante la composición de imágenes, suprimiendo partes de los paquetes de datos y sustituyéndolos por segmentos más pequeños que solo contienen la información importante del modelo.

Con el objetivo de llevar a cabo el trabajo mencionado en el párrafo anterior se ha utilizado la herramienta “Shapes” del programa, de modo, que mediante la composición de cilindros, cápsulas y volúmenes se ha conseguido obtener una calidad de imagen en 3 dimensiones muy superior a la original, como se puede observar en la figura 18. Además, se ha hecho uso de la nivelación del contraste que ofrece el programa para mejorar los resultados.

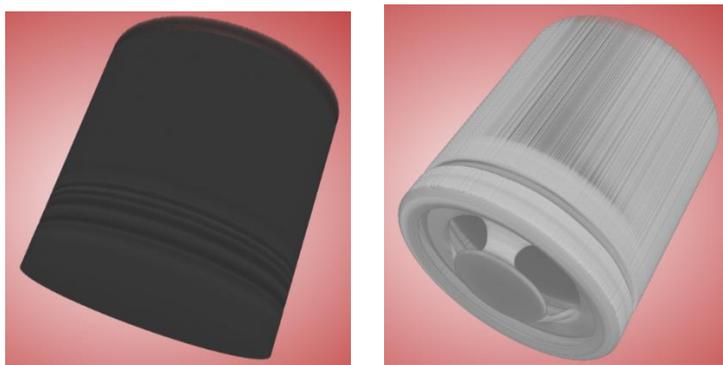


Fig. 18: Antes y después de la preparación de la batería sana del estudio.

Para obtener estos resultados, se ha eliminado el aire exterior que rodeaba la celda, así como el que rodeaba la cabeza de la celda, y en los casos de detalle como pueden ser los archivos correspondientes a los ensayos de Nail o Láser, se ha optado por efectuar un rebaje muy ligero con el objetivo de no comprometer la caracterización de la zona de abuso.

6.3 CREACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE MODELOS DE “DEEP LEARNING”

Dados los resultados obtenidos en las imágenes tras el escaneo por microscopía de rayos X, se ha decidido realizar dos modelos de segmentación automática mediante “Deep Learning”. Esto significa, que se deberán estudiar diversas segmentaciones con el objetivo de estandarizar la metodología, de modo que, a la hora de realizar estudios futuros, se puedan aplicar dichos modelos con carácter general siempre y cuando la situación y los resultados así lo ameriten.

El primero de ellos, estará a cargo de realizar la segmentación de aquellas baterías que no hayan sufrido ningún tipo de abuso o que, en caso de haber pasado por alguno de los ensayos anteriormente mencionados y haber alcanzado el proceso de fuga térmica o “Thermal Runaway”, su estructura interna no se haya visto afectada en gran medida, es decir, que pese a alcanzar una alta temperatura su estructura de capas en espiral se mantenga.

Por otro lado, se presentan aquellas muestras cuyo deterioro tras el proceso de fuga térmica ha sido total o parcial, pero que, en cualquier caso, su estructura se haya visto evidentemente alterada debido a las posibles explosiones y llamas que este proceso acostumbra a desatar. Así, es posible que durante el análisis de las imágenes se observen elementos internos de la batería, cuya morfología e incluso propiedades físicas se hayan visto alteradas.

6.3.1 Segmentación de baterías sanas

En este apartado se estudiará la posibilidad de aplicar uno de los dos modelos desarrollados para la segmentación automática de las celdas cuya estructura interna continúa asemejándose a la propia de una batería completamente nueva, aunque haya sufrido varios procesos de ciclado en su defecto haya alcanzado la fuga térmica.

En primer lugar, se ha hecho uso del marcador de diapositivas del software Dragonfly, esto ha permitido la creación de un nuevo paquete de datos con un número de diapositivas significativamente menor que el propio del archivo original. Para este primer paso, se han empleado las imágenes obtenidas del escaneo de la batería modelo, es decir aquella que no ha sufrido ningún tipo de abuso.

Este primer paquete de datos consiste en un total de 5 diapositivas. En tres de estas imágenes se puede observar el comúnmente conocido como “jelly roll”, que no es más que la espiral en la que se encuentran tanto el ánodo como el cátodo y las láminas separadoras. Las dos restantes se centran en evaluar la zona superior de la pila, es decir el “venting cap”, así como la zona interior que no posee ningún elemento activo de la batería.

Tras conformar el set de datos sobre el que se va a iniciar el “multi-ROI” de entrenamiento, se ha procedido a escoger el número de divisiones que se deben realizar con el objetivo de caracterizar el interior de la celda. En este caso, se ha optado por desarrollar una segmentación basada en 6 apartados. A continuación, se detallan los nombres de cada división, así como los colores elegidos para representar dichos elementos.:

- Separadores (Verde)
- Cátodo (Rojo)
- Ánodo (Azul)
- Aire exterior (Amarillo)

- Aire interior (Marrón)
- Carcasa (Morado)

Una vez, se han definido las divisiones a realizar, se procede a crearlas mediante la herramienta “Definir rango”, generando una primera aproximación basada en la luminosidad de cada píxel. Así, es obvio que los respectivos apartados al aire exterior e interior corresponderán a las escalas de luminosidad más bajas, mientras que la carcasa y el cátodo estarán formadas por los píxeles más brillantes.

Tras crear los segmentos del modelo a utilizar, se procede a refinar los trazos de estos a través de las herramientas explicadas en el apartado 4.2, como pueden ser los pinceles. Es de vital importancia asegurarse de que el multi-ROI generado colorea la plenitud del set de datos, esto se puede conseguir escogiendo uno de los ROI de dicho grupo, y aplicar la opción de “Rellenar multi-ROI”. Asimismo, este proceso requiere de tiempo y precisión, ya que el nivel de precisión y calidad de esta primera segmentación definirá el valor útil del modelo resultante.

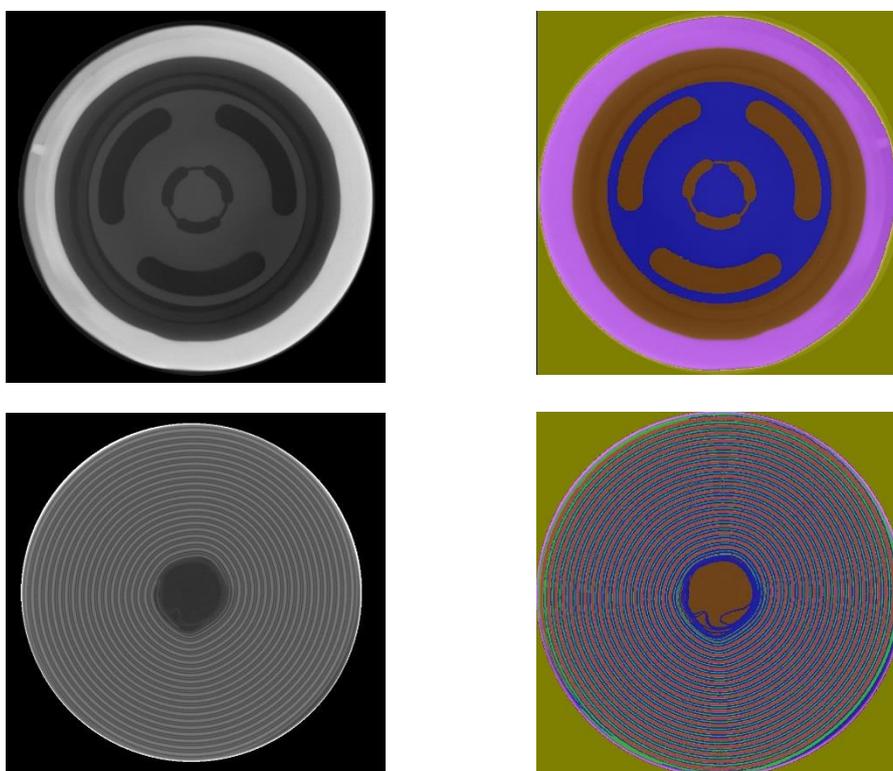


Fig. 19: Comparación de una diapositiva antes (izq.) y después (der.) de la segmentación.

Habiendo terminado el multi-ROI de entrenamiento, se procede a la creación e implementación del primer modelo de “Deep Learning” que se ha denominado como “Segmentación batería sana” y que consta de 6 divisiones, al igual que el multi-ROI de entrenamiento. Se define el paquete de datos a usar para el entrenamiento, así como el grupo de regiones de interés creado con anterioridad. Además, se han ajustado los parámetros de entrenamiento, para no sobrecargar el equipo portátil.

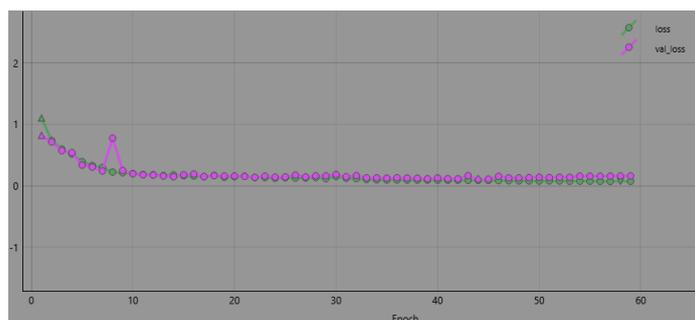


Fig. 20: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo "Segmentación batería sana".

Por otro lado, se ha extraído una gráfica del modelo de entrenamiento, en la que se observa en color verde el error cometido durante la segmentación de los sets de datos de validación y color rosa el valor de la función de error en tanto por uno. Esta última curva será la que decida cuando detener el proceso de entrenamiento, ya que si, tomando el mínimo absoluto de la gráfica, el valor de la función no disminuye en las siguientes diez iteraciones, el coeficiente de aprendizaje se reducirá del orden de 10 veces, y si se superan 15 iteraciones sin mejorar el mínimo absoluto, el proceso de aprendizaje se detiene, dando por válido el modelo.

De esta manera, se puede apreciar cómo se mejora progresivamente la precisión del programa a medida que se van sucediendo los paquetes de entrenamiento. Así, se pudo comprobar que la iteración en la que el modelo ha estado más cerca de segmentar un fragmento de validación conforme a la segmentación manual ha sido en la fase entrenamiento número 43, alcanzando un valor de fallo de 0,1037 en tanto por uno.

Dado que el valor de error en estas iteraciones duplica el error máximo admisible en ingeniería (5%), se procede a realizar un nuevo set de entrenamiento mucho más extenso que el anterior, con la ayuda del modelo generado ya que, pese a no ser una segmentación admisible, es cercana a la realidad. Para llevar a cabo esto último, se ha decidido aplicar el modelo "Segmentación batería sana" a la totalidad del paquete de datos de la batería.

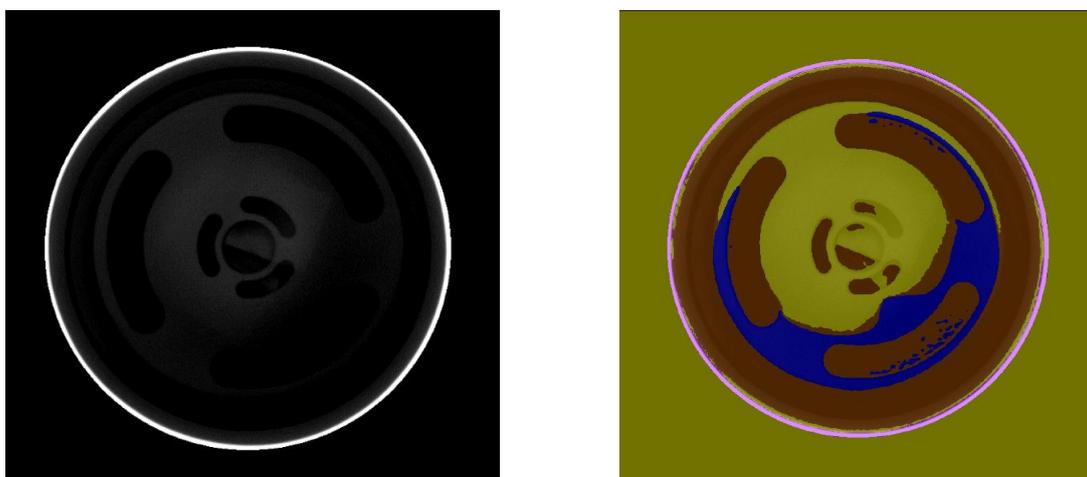


Fig. 21: Resultados obtenidos tras la aplicación de "Segmentación batería sana".

Una vez aplicado el programa de segmentación y en el afán de corregir y mejorarlo, se ha procedido a una revisión de las diapositivas para observar los problemas de segmentación ocasionados, siendo el “venting cap” la parte más problemática del set de datos con mucha diferencia.

Una vez corregidos los errores del programa se ha creado un nuevo modelo de “Deep Learning”, en esta ocasión se le ha denominado “Bat sana 2”. Para su entrenamiento se ha realizado el mismo proceso que para el primer modelo, con la diferencia de que el tiempo de iteración es mucho mayor que en el primer caso. Para ilustrar lo anterior, la espera del proceso de iteración del primer modelo ha sido del orden de 2 a 3 horas, mientras que, en el caso de este segundo programa, se ha estimado una duración superior a las 2 semanas.

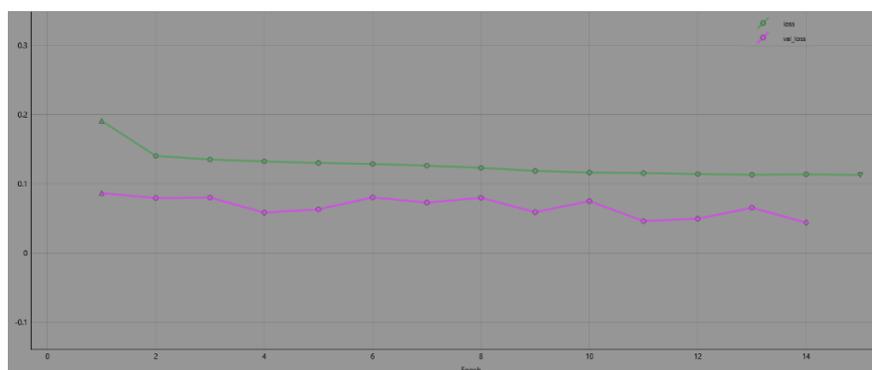


Fig. 22: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “Bat sana 2”.

Debido a las limitaciones de tiempo y a la necesidad de continuar usando el software de trabajo, se ha decidido limitar las iteraciones hasta alcanzar un valor de error inferior al 5%, es por ello que el tiempo aproximado de iteración han sido dos días, llegando a escanear un total de 14 paquetes de entrenamiento y alcanzando un valor de 0,0473 en la función del valor del error.

Dado que se ha alcanzado el valor mínimo esperado para la validación del modelo, se procederá a aplicar este modelo a las baterías que cumplan los requisitos anteriormente mencionados. Por tanto, se escoge el modelo “Bat sana 2” ya que su base de entrenamiento es mucho más extensa y precisa que en el primer caso y su error relativo de segmentación es muy inferior al del primer “Deep Learning”.

6.3.2 Segmentación de baterías dañadas

Vistos los resultados obtenidos del apartado anterior se ha decidido aplicar la misma metodología para el siguiente modelo de aprendizaje. Sin embargo, dado que estas muestras incluyen una complejidad superior en la estructura interna, se debe ampliar la base de entrenamiento de la primera iteración.

En esta ocasión se ha optado por mantener la segmentación en 6 segmentos, dado que no se puede ignorar que el ánodo continúa formando parte del interior de nuestra celda. Sin embargo y debido a la naturaleza explosiva del proceso de “Thermal Runaway”, cabe esperar que en los escaneos de las celdas dañadas de manera severa exista una gran cantidad de ruido que

perjudicará a las luminosidades más bajas de la escala. Por lo tanto, es muy probable que el ánodo y su geometría no sea representativa.

Esto se consigue escogiendo un número mayor de diapositivas, creando una base de entrenamiento representativa que permita la correcta diferenciación de las posibles morfologías que hayan podido quedar tras un calentamiento extremo de la celda y su llegada a la temperatura en la que se desata el fenómeno de la fuga térmica.

Por ello se ha confeccionado un set de datos consistente en 4 imágenes pertenecientes al cuerpo de la celda, que es la principal afectada, y se han implementado a su vez, una imagen del estrechamiento previo al cierre, así como dos imágenes del “venting cap” (comienzo y fin), dado que ha sido la zona más problemática en el apartado anterior.

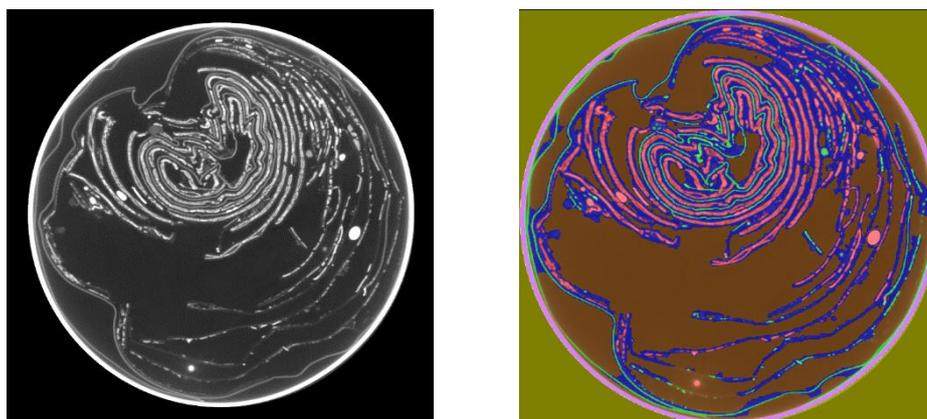


Fig. 23: Comparación de una diapositiva antes (izq.) y después (der.) de la segmentación.

Se ha procedido a generar un nuevo modelo de “Deep Learning”, esta vez llamado “HWS Aged”, puesto que es el paquete de datos que hemos utilizado para generar el entrenamiento de este nuevo algoritmo. De nuevo, el set de diapositivas correspondiente y su respectivo multi-ROI han sido seleccionados. Por último, se han reajustado los parámetros de aprendizaje del modelo, de manera que no supere las capacidades disponibles en el equipo portátil.

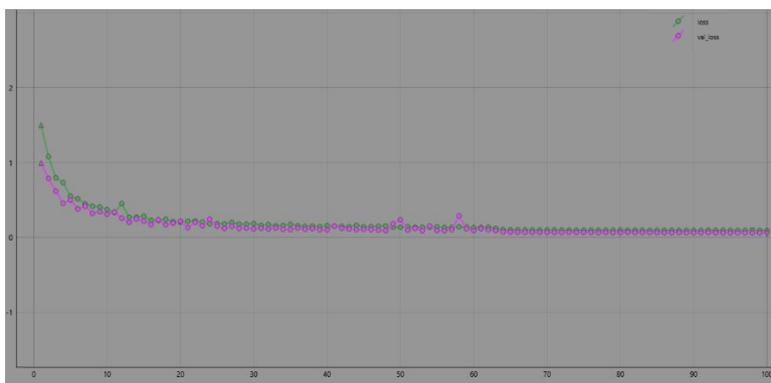


Fig. 24: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “HWS Aged”.

Como se puede observar en la figura 24, de nuevo se han necesitado una gran cantidad de paquetes de entrenamiento para alcanzar un valor aceptable y que aun así sigue sin cumplir las expectativas que se tienen para un proceso de estas cualidades. Habiendo llegado hasta un valor

de la función de error (rosa) de 0,0668 (superior al 0,05 esperado) y necesitando la práctica totalidad de los sets de entrenamiento para obtener dicho valor.

De nuevo, se repite el proceso del apartado anterior, y se procede a aplicar el algoritmo desarrollado en el paso anterior a todo el paquete de datos que se ha abierto en el programa de trabajo. De este modo, tras unas horas de trabajo se obtiene lo que se puede calificar como un modelo mediocre, aunque sí obtiene un buen nivel de aproximación en el cuerpo de la celda.

Se repite el error en el “venting cap”, que al contrario que en el apartado anterior, en este caso es de vital importancia poder caracterizarlo, ya que, tras los posibles eventos de carácter explosivo y flamígero, se puede producir la fusión de esta parte de la celda como se verá más adelante.

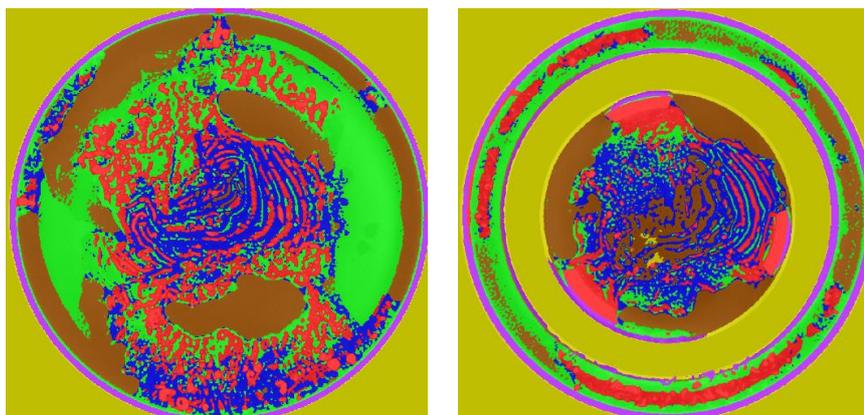


Fig. 25: Resultados obtenidos tras la aplicación de “HWS Aged”.

Vistos los resultados obtenidos en la figura 25, se ha procedido a realizar la segunda iteración del algoritmo. Para ello, se ha necesitado corregir y mejorar las diapositivas obtenidas con el programa, esto ha requerido de una gran cantidad de horas, debido al volumen de diapositivas y de trabajo que requiere cada una. Una vez formado este nuevo set de entrenamiento, se procede a realizar la nueva iteración de aprendizaje, generando un nuevo modelo llamado “HWS Aged 2”. Se ha procedido de la misma manera que en las ocasiones anteriores.

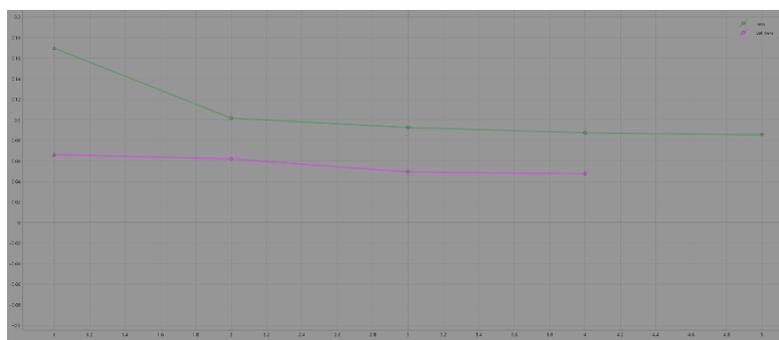


Fig. 26: Gráfica del progreso de aprendizaje del modelo “HWS Aged 2”.

En este caso, se puede observar cómo se ha optado por volver a aplicar el mismo criterio que en la ocasión anterior. Por economía de recursos y para ofrecer una igualdad de tiempo de iteración se ha decidido permitir que el aprendizaje alcance al menos el día de progreso para obtener un mejor resultado en un modelo tan importante como es el actual, ya que se destinará a la gran mayoría de las celdas.

Por otro lado, se puede comprobar que para el paquete de entrenamiento número 4 se ha obtenido un valor de la función error de 0,0468. Por tanto, dado que este valor denota una aproximación mucho más cercana a la realidad de la celda que el modelo anterior y, además, no supera el valor del 5% admisible en ingeniería, se declara válido este modelo y por ende se considera que los resultados obtenidos a partir del mismo son aptos para continuar con este estudio.

6.4 COMPARACIÓN DE LAS ÁREAS DE VENTEO

Para la realización de este apartado se han llevado a cabo mediciones en las diferentes tapas de venteo de cada muestra. De esta manera se ha considerado que, dada la geometría de dichas tapas, lo mejor es dividir las en distintas formas geométricas. Para simplificar su cálculo se ha optado por proyectar estas figuras en 2D, puesto que, al formar parte de una superficie de revolución, irregular en muchos casos, su correcta determinación se vuelve muchas veces excesivamente complicada cuando con una simple proyección se puede obtener una precisión considerablemente buena.

La tapa de venteo o “venting cap” de las celdas utilizadas para este proyecto constan de tres aberturas que, en este caso, se ha aproximado cada una de ellas a un trapecio unido a dos triángulos en sus extremos. En aquellos casos en los que el “venting cap” haya sufrido un deterioro, por estrés mecánico o térmico, se ha tomado la iniciativa de añadir a esta última consideración geométrica otro grupo de figuras que caractericen correctamente el espacio necesario para el venteo de la celda.

Aquellas medidas que se han podido realizar en el plano bidimensional, se han llevado a cabo de ese modo por ser más fiable. Este es el caso de las bases de los trapecios, cuyo proceso de cálculo se ha basado en la generación de dos círculos, uno en la parte inferior y otro en la superior de la tapa de venteo. A continuación, se ha procedido a medir el ángulo que ocupa una patilla del “venting cap” en cada una de las dos circunferencias.

Por lo tanto, considerando que las tres aberturas son iguales y que, por consiguiente, las tres patillas que sujetan la parte superior de la tapa de venteo son también del mismo tamaño. Así, se puede calcular el valor de la base de uno de los trapecios segmentando el perímetro de la circunferencia en 3 partes iguales y restando la longitud abarcada por la patilla.

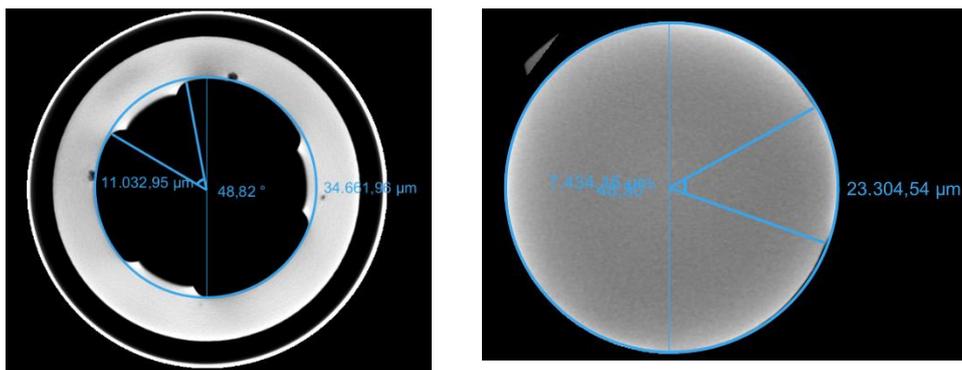


Fig. 27: Metodología de medición de las bases de los trapecios.

Por otro lado, aquellas medidas que no se han podido efectuar en el plano bidimensional, como es el caso de los triángulos o las alturas de los trapecios, se han medido en la representación 3D del modelo de cada batería. Para ello se ha hecho uso de la herramienta “Regla” y del sistema de auto apuntado de Dragonfly 3D World, que permite hacer que la fijación de los puntos extremos de la regla se sitúe sobre partes representadas y tangibles de la propia batería.

Tras realizar las mediciones oportunas tanto en el plano bidimensional como en el espacio tridimensional, se ha confeccionado una tabla con los datos necesarios para el cálculo de las áreas correspondientes, así se ha obtenido la tabla 4.

Tabla 4: Mediciones de las formas geométricas básicas

Muestra	Base grande trapecio (mm)	Base pequeña trapecio (mm)	Altura trapecio (mm)	Base triángulo (mm)	Altura trapecio (mm)
Fresh tipo I	6,85	4,63	2,56	2,22	0,75
HWS SOC 50	7,28	4,64	2,43	2,42	0,92
HWS SOC 100	7,32	4,90	2,39	2,38	0,83
HWS Aged	7,26	4,73	2,59	2,56	0,89
Láser SOC 50	7,43	4,84	2,47	2,39	0,81
Láser SOC 100	7,30	5,16	2,53	2,44	0,78
Nail SOC 50	---	---	---	---	---
Nail SOC 100	7,54	4,92	2,58	2,60	0,89

Además del área base que se puede calcular en determinadas celdas existe una apertura magnificada debido al efecto térmico extremo del “Thermal Runaway”, o en su defecto debido al estrés generado en la batería por el propio ensayo, este es el caso de algunas celdas durante el ensayo de Nail.

6.4.1 Área adicional HWS SOC 100

En este caso, se puede apreciar en la figura 28 como, debido a las llamas generadas por el proceso de fuga térmica, se ha producido la fundición de la tapa de venteo, generando un incremento en la abertura de esta, lo que obliga a calcular nuevas áreas que se correspondan con las partes que anteriormente integraban el “venting cap”. Para ello, se ha considerado que la mejor opción es continuar con la misma metodología y calcular mediante la composición de otras figuras geométricas un área adicional que se sumará posteriormente al área base ya calculada.

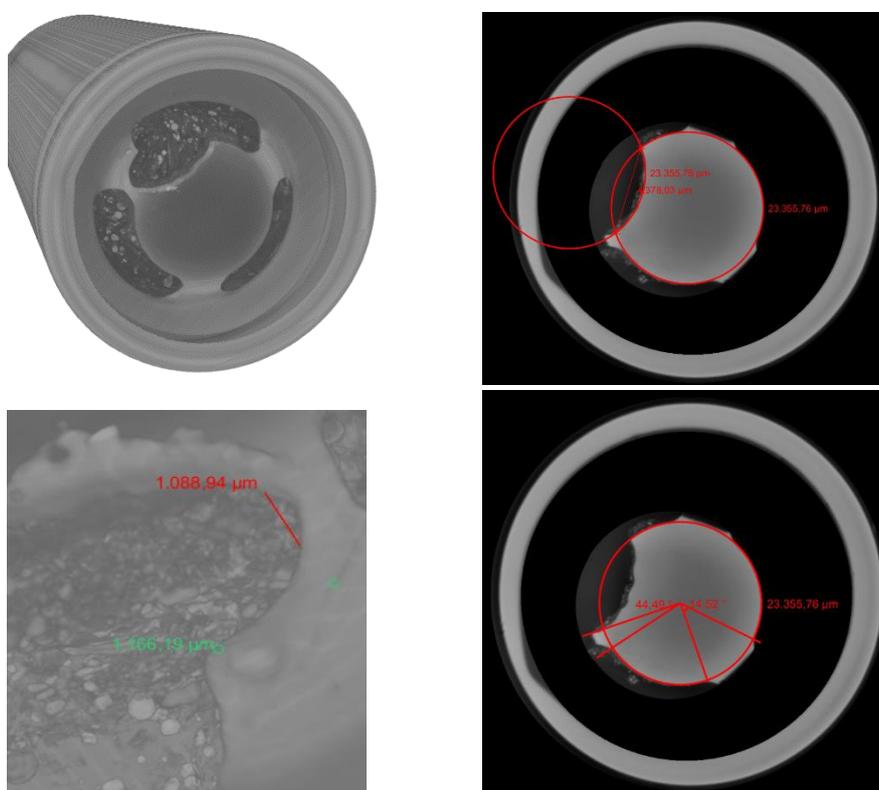


Fig. 28: Tapa de venteo de la celda “HWS SOC 100” y medidas para el área adicional.

Como se puede observar en la imagen anterior se ha decidido que las figuras propicias para calcular el área fundida serán dos cuerdas y un trapecio, por simplicidad se ha decidido que las cuerdas pertenecerán a circunferencias semejantes. Además, el proceso que se ha considerado para el área fundida de la patilla, es idéntico al método escogido para medir las bases de los trapecios del área base.

De este modo se pueden aplicar las siguientes ecuaciones con el objetivo de realizar los cálculos de la tabla 5:

$$\text{Área del trapecio} = \frac{(\text{Base grande} + \text{Base pequeña})}{2} \times \text{Altura} \quad (2)$$

$$\text{Área de la cuerda} = \frac{\left(\frac{\text{ángulo} \times \pi}{180} - \text{sen}(\text{ángulo})\right)}{2} \times \text{Radio}^2 \quad (3)$$

Tabla 5: Mediciones y cálculos del área fundida de “HWS SOC 100”

Radio (mm)	Longitud cuerda (mm)	Ángulo de cuerda (°)	Área fundida (mm ²)
3,72	4,38	72,41	4,33
Base grande (mm)	Base pequeña (mm)	Altura trapecio (mm)	Área fundida (mm ²)
1,94	1,17	1,09	1,69

6.4.2 Área adicional Nail SOC 50

En esta celda se presenta un caso especial ya que, aunque poco común, es posible que dada la tensión que sufre la batería en su conjunto durante el ensayo de tipo Nail, con el aumento del volumen interno de la celda, debido a la inserción del clavo, se produzca un desprendimiento del “venting cap” como se puede observar en la figura 29.

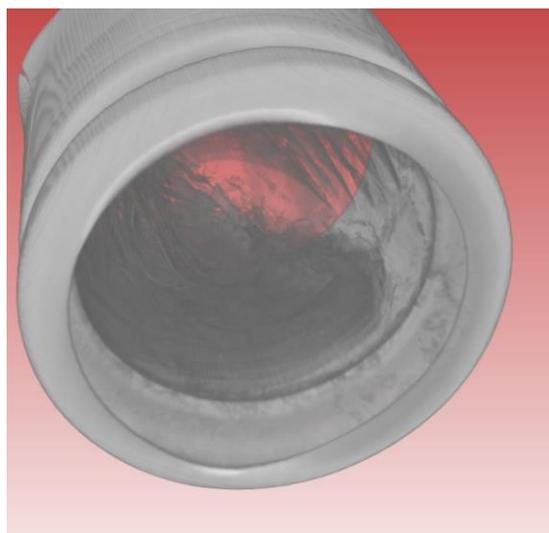


Fig. 29: Imagen de detalle de la tapa de venteo de la celda “Nail SOC 50”.

Por tanto, para considerar el área de esta tapa de venteo, se ha escogido la circunferencia de la herramienta de medidas del software de trabajo. De esta manera, se puede conocer el perímetro y a partir de este último, se podrá calcular la superficie del círculo que queda tras el desprendimiento del “venting cap” mediante la ecuación (4).

$$\text{Área del círculo} = \pi \times \text{Radio}^2 \quad (4)$$

6.4.3 Área adicional Nail SOC 100

Por último, en esta celda se pudo observar un nuevo aumento de la abertura de la tapa de venteo por fusión del material. Por lo tanto, se procede a realizar un nuevo cálculo mediante el ajuste de diversas formas geométricas al área que se ha visto perjudicada por el efecto de la fuga térmica en la batería.

En este caso se ha optado por llevar a cabo medidas para un trapecio y una cuerda, dado que esta geometría es la que mejor se adapta a la superficie liberada por efecto del "Thermal Runaway". Para mejor definición de estas medidas y su adaptabilidad al caso de aplicación, se puede observar la figura 30:

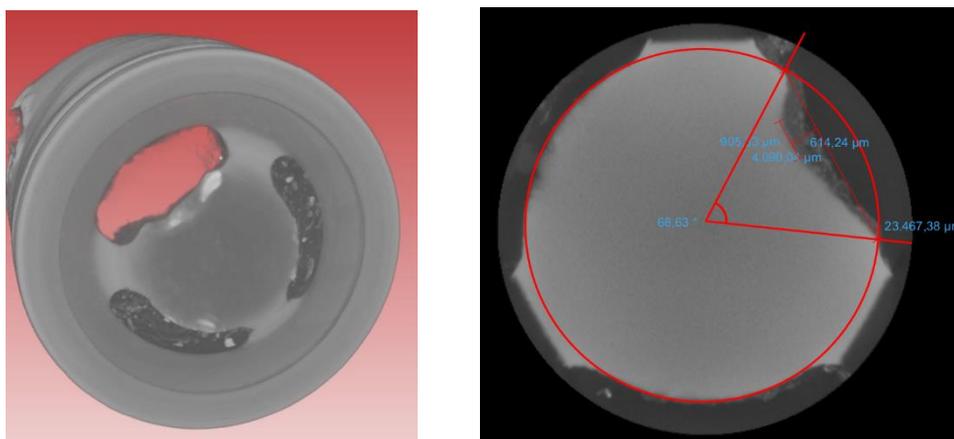


Fig. 30: Tapa de venteo de la celda "Nail SOC 100" y sus mediciones.

Aplicando las ecuaciones (2) y (3) vistas en apartados anteriores se ha generado la siguiente tabla, con el objetivo de mostrar los resultados obtenidos a través de este proceso.

Tabla 6: Mediciones y cálculos del área fundida de "Nail SOC 100"

Radio (mm)	Longitud cuerda (mm)	Ángulo de cuerda (°)	Área fundida (mm ²)
3,73	4,09	68,63	2,05
Base grande (mm)	Base pequeña (mm)	Altura trapecio (mm)	Área fundida (mm ²)
4,09	0,91	0,61	1,53

6.4.4 Resultado de las áreas totales de venteo

Una vez habiendo considerado todas las peculiaridades que presenta el conjunto de baterías que forman las muestras de estudio, resulta de interés crear una última tabla en la que confluyan todas las informaciones recogidas a lo largo de las sucesivas mediciones en cada celda. Así se ha podido confeccionar una tabla, en la que se han utilizado las siguientes ecuaciones:

$$\text{Área del triángulo} = \frac{\text{Base}}{2} \times \text{Altura} \quad (5)$$

$$\text{Área total} = (A. \text{trapecio} + 2 \times A. \text{triángulo}) \times 3 + A. \text{adicional} \quad (6)$$

Tabla 7: Resultados áreas de venteo

Muestra	A. trapecio (mm ²)	A. triángulo (mm ²)	A. base (mm ²)	A. adicional (mm ²)	A. total (mm ²)
Fresh tipo I	14,72	0,84	49,17	---	49,17
HWS SOC 50	14,51	1,11	50,19	---	50,19
HWS SOC 100	14,61	0,99	49,74	6,02	55,76
HWS Aged	15,5	1,14	53,37	---	53,37
Láser SOC 50	15,16	0,97	51,29	---	51,29
Láser SOC 100	15,75	0,95	52,94	---	52,94
Nail SOC 50	---	---	---	176,12	176,12
Nail SOC 100	16,05	1,15	55,08	3,58	58,66

En este caso se puede extraer una idea interesante, en aquellos procesos en los que la reacción es más violenta teniendo algún efecto perjudicial en la tapa de venteo son los que generan un aumento de la abertura significativamente mayor al resto, como puede ser el caso de las tres baterías con el estado de carga más alto.

Además, se puede observar el efecto del calor desprendido, puesto que, si se consideran las áreas totales de la totalidad de las baterías ensayadas, se puede notar como en el caso de la batería “Fresh tipo I” el área total es la menor del conjunto. Asimismo, de entre las baterías ensayadas, aquella con menor área de venteo resulta ser “HWS SOC 50” que, a su vez, resulta ser la celda con una morfología interna más cercana a “Fresh tipo I”, es decir, ha resultado prácticamente intacta.

Por lo tanto, de este apartado es posible concluir que el efecto del calor desprendido durante procesos de fuga térmica afecta al área de venteo generando un incremento en su área de venteo. Adicionalmente, se puede relacionar la fusión de parte del “venting cap” con un estado de carga próximo al 100%, pues aquellas celdas que han presentado dicha alteración física poseían este estado de carga.

6.5 ÁREA DE ABUSO

En este apartado se procede a realizar la comparación del área de abuso y explosión de los ensayos que han sufrido daños en la parte lateral de la carcasa, estos serán Nail y Láser en ambas versiones de carga. Cabe mencionar que en los próximos subapartados se utilizarán cuando corresponda las ecuaciones (2), (4) y (5).

6.5.1 Láser SOC 50

En esta ocasión se presenta una abertura de pequeño tamaño, debido a la incisión del láser sobre la superficie lateral de la batería, puesto que se puede observar que el motivo de la abertura es la fundición de la carcasa debido al calor localizado que genera este ensayo en un punto específico de la celda.

Dada la mayor complejidad de estas áreas respecto de las correspondientes al apartado anterior se ha decidido que en este caso la composición de la superficie abierta mediante figuras geométricas se realice de una manera más detallada. Lo que conlleva una mayor cantidad de figuras para obtener una aproximación más precisa del daño ocasionado a la celda.

A continuación, es posible observar cómo tras la fundición existe una acumulación de material perteneciente a la carcasa de la batería, esto se puede apreciar en la figura 31. Además, se ha desarrollado una tabla en la que se muestran las distintas mediciones para cada figura geométrica empleada.

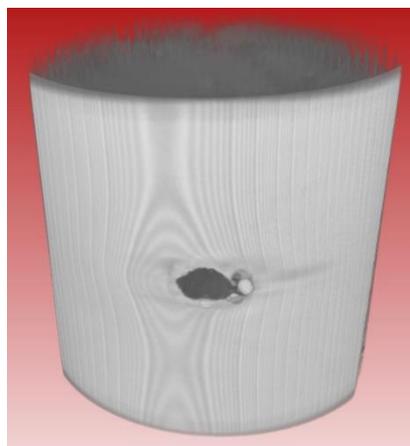


Fig. 31: Área abierta por el ensayo "Láser SOC 50".

Tabla 8: Geometrías y áreas de la apertura lateral de "Láser SOC 50"

Figura y número	Base 1 (mm)	Base 2 (mm)	Altura (mm)	Área (mm ²)
Triángulo 1	1,05	0,00	0,46	0,24
Trapezio 2	1,52	0,62	0,38	0,40
Rectángulo 3	1,52	0,00	0,98	1,50
Trapezio 4	0,98	0,40	0,38	0,26
Trapezio 5	0,40	0,30	0,15	0,05
Trapezio 6	0,72	0,30	0,44	0,22
Trapezio 7	0,84	0,55	0,57	0,39

6.5.2 Láser SOC 100

En el caso del ensayo de láser, pero con un estado de carga del 100%, se puede observar en el lateral de la celda una abertura de gran tamaño. Los restos de esta morfología indican que, tras la posible fusión que se haya podido generar en la carcasa, dados los resultados del apartado anterior, se ha producido un cortocircuito que ha liberado una gran energía repentinamente, lo que ha generado una explosión. Se puede suponer que se trata de una explosión, dada la falta del material alrededor de la zona afectada, así como la tendencia del material de la propia carcasa alrededor de la brecha a alejarse de la celda, lo que denota una corriente de energía saliente de la misma batería.

Las consecuencias de dicha explosión han sido múltiples, ya que se observan distintas aberturas a lo largo de la celda. Sin embargo, se ha decidido limitar el estudio a la zona en la que se aplica el abuso con el objetivo de limitar los costes y reducir las horas de escaneo. Además, cabe mencionar que la mayor rotura que se ha dado en la carcasa se ha producido en la zona del escaneo.

Dado el tamaño y la morfología de la muestra, se ha procedido de la misma manera que en el apartado anterior, escogiendo un número similar de figuras para la composición del área de apertura.

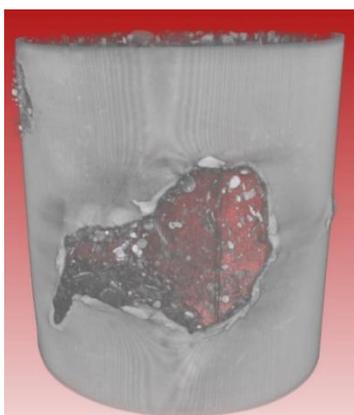


Fig. 32: Área abierta por el ensayo "Láser SOC 100".

Tabla 9: Geometrías y áreas de la apertura lateral de "Láser SOC 100"

Figura y número	Base 1 (mm)	Base 2 (mm)	Altura (mm)	Área (mm ²)
Triángulo 1	6,95	0,00	0,84	2,93
Triángulo 2	6,95	0,00	1,65	5,74
Triángulo 3	6,08	0,00	1,27	3,88
Trapezio 4	1,54	1,19	3,73	5,10
Trapezio 5	3,15	5,12	4,27	17,63
Trapezio 6	6,11	3,17	2,46	11,42
Rectángulo 7	6,11	0,00	5,12	15,64

6.5.3 Nail SOC 50

En este caso, debido a la naturaleza y definición del propio ensaño, se puede suponer que, dada la necesidad de perforación de la carcasa para conseguir el propósito del abuso, se han encontrado al menos dos orificios circulares en la parte lateral de la envoltura de la batería, que se corresponderán con la entrada y la salida del clavo insertado.

Como se puede observar en la imagen de la figura 33, aunque la carcasa de la celda está prácticamente intacta y, aunque no sea visible en esta ilustración, en el lado contrapuesto a este orificio se puede encontrar uno de menor tamaño. Es evidente que la abertura de mayor tamaño será la de entrada, pero además esto cabe la posibilidad de identificarlo por el propio material de la carcasa que, aunque ha permitido el paso del objeto externo, no se ha desprendido de la envoltura exterior. Por ello, es posible afirmar con total seguridad que, dada su tendencia hacia el interior de la celda, la brecha que se presenta en la figura 33 se corresponde con la entrada del objeto puntiagudo.

Al igual que en los anteriores casos se ha confeccionado una tabla con las figuras y mediciones necesarias para la caracterización del área de apertura de la pila, en este caso se ha optado por hacer uso de dos triángulos y dos elipses. Aunque pueda parecer que dos superficies elípticas puedan caracterizar perfectamente esta morfología, la aproximación añadiendo dos formas básicas como pueden ser en este caso los triángulos es considerablemente más fiable.



Fig. 33: Área abierta por el ensayo “Nail SOC 50”.

Tabla 10: Geometrías y áreas de la apertura lateral de “Nail SOC 50”

Figura y número	Radio largo (mm)	Radio corto (mm)	Altura (mm)	Área (mm ²)
Elipse 1	2,06	1,64	---	10,61
Elipse 2	1,84	1,44	---	8,31
Figura y número	Base 1 (mm)	Base 2 (mm)	Altura (mm)	Área (mm ²)
Triángulo 3	0,61	---	2,40	0,73
Triángulo 4	0,73	---	2,64	0,97

6.5.4 Nail SOC 100

De nuevo se presenta este ensayo de carácter mecánico. Esto significará que lo más probable será volver a encontrar dos orificios, uno de entrada y otro de salida. Sin embargo, es de mucho interés observar la geometría que se pueda generar en el cuerpo de la batería, ya que este ensayo se ha llevado a término con un clavo fabricado a base de material conductor y, además, la batería posee un estado de carga del 100%.

En la figura 34 se puede observar claramente como tras la penetración del clavo, se ha desencadenado un nuevo cortocircuito que ha colapsado por completo el exterior de la celda, generando una brecha de grandes dimensiones. Debido al tamaño de la rotura y a las múltiples aberturas en la carcasa se ha tomado la iniciativa de aumentar el número de figuras que componen la superficie abierta.

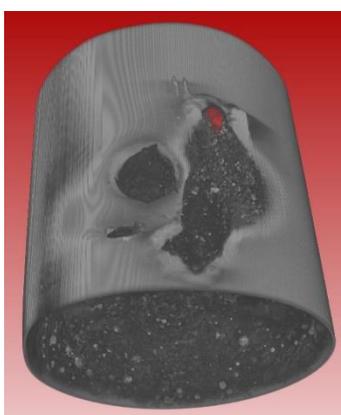


Fig. 34: Área abierta por el ensayo “Nail SOC 100”.

Tabla 11: Geometrías y áreas de la apertura lateral de “Nail SOC 100”

Figura y número	Base 1 (mm)	Base 2 (mm)	Altura (mm)	Área (mm ²)
Elipse 1	0,68	0,82	0,00	1,75
Elipse 2	1,82	1,83	0,00	10,46
Triángulo 3	1,15	0,00	0,85	0,49
Elipse 4	1,79	1,00	0,00	5,59
Trapezio 5	2,13	1,76	0,98	1,90
Triángulo 6	4,07	0,00	2,40	4,89
Triángulo 7	4,07	0,00	4,92	10,02
Triángulo 8	4,92	0,00	2,89	7,10
Triángulo 9	2,89	0,00	2,11	3,04
Triángulo 10	5,65	0,00	1,88	5,30
Triángulo 11	9,02	0,00	2,13	9,60

6.5.5 Resultados

Dada la variedad de resultados obtenidos, puede resultar de interés realizar una comparación numérica de dichas áreas enfrentado los resultados totales en una nueva tabla. De esta manera se podrá determinar si un ensayo es más agresivo que otro, o en su defecto, se podrá discernir si el estado de carga de las baterías influye en la virulencia del cortocircuito o de la reacción.

Tabla 12: Áreas de la apertura lateral

Muestra	Láser SOC 50	Láser SOC 100	Nail SOC 50	Nail SOC 100
Área (mm ²)	3,07	62,34	20,62	60,14

Una vez obtenidos los resultados, se puede determinar que en promedio un ensayo de Nail generará una mayor apertura en la parte lateral de la carcasa de la celda. Pese a esto, la celda que mayor daño ha causado en la zona afectada por el abuso es la correspondiente al ensayo de Láser con un estado de carga del 100%.

De manera adicional, es fácilmente apreciable que el efecto del estado de carga de la batería juega un papel muy importante en el aumento de la virulencia de las reacciones que se producen cuando se alcanza el fenómeno de fuga térmica. Esto se evidencia al prestar atención a los valores de las celdas de estado de carga al 50%, ya que la diferencia entre cada modelo de los distintos tipos de ensayo es muy superior a la que se genera al comparar una batería completamente cargada ensayada por láser y otra de las mismas características por Nail. De esta manera se puede considerar que:

- Los ensayos Nail son los más destructivos en una larga escala de estados de carga.
- Aquellas baterías ensayadas con un estado de carga del 100% sufren procesos electroquímicos de una virulencia superior.
- Aquellos procesos con una peligrosidad más elevada se corresponden con marcas de explosión como son los restos de carcasa.

6.6 MORFOLOGÍA INTERNA DE LAS LIB

La morfología interna en las baterías de litio continúa siendo un misterio para muchos investigadores del ámbito público, tanto es así que se intentan simular modelos de la mayor calidad y fidelidad posible a través de ensayos no destructivos o de técnicas de visualización, como es el caso de la microscopía de rayos X. Es por ello, que este apartado va a ser dedicado a una valoración detallada de las características de cada muestra.

La morfología interna que puede presentar una batería puede ser muy variada, sobre todo tras un proceso de abuso controlado como puede ser el ensayo por láser anteriormente mencionado o el ensayo de HWS. Por lo tanto, caracterizar la estructura que se forma cuando se sufre un proceso de fuga térmica puede ser vital para su comprensión.

Pese a que se realizará una descripción más detallada del proceso una vez iniciada la segmentación en subapartados, es conveniente mencionar que se pretende realizar un análisis

cuantitativo de la morfología de la celda en cada muestra, así como aportar una explicación de aquello que se observa en cada una de las imágenes que se utilizarán para exponer las muestras de estudio y con ello su geometría.

Por otro lado, se ha hecho uso de los modelos desarrollados en el apartado 6.3, ya que, para cuantificar el volumen de materiales importantes y fácilmente reconocibles como el ánodo o el cátodo, se ha optado por llevar a cabo la segmentación de toda la batería. De este modo resultará sencillo obtener un resultado del volumen obtenido mediante una regla de tres con el volumen de la muestra y todos los píxeles de la misma.

6.6.1 Fresh tipo I

Aunque de esta celda se han generado dos paquetes de datos, una imagen general y una de detalle, se ha decidido aunar los datos recogidos en un solo subapartado. Esto se debe a que, en primer lugar, ambas muestras provienen de la misma batería y, por otro lado, a que la imagen de detalle de esta batería no aporta una cantidad suficiente de datos que justifiquen la creación de un subapartado específico para ella.

Concretamente, los datos que proporciona la imagen de detalle son importantes, sin embargo, debido a la naturaleza destructiva de los ensayos, no es posible su comparación. Esto se debe a que los resultados obtenidos de este paquete de datos son espesores de capa. Sin embargo, como los espesores de capa deben ser uniformes, cosa que no se cumple en los demás archivos, se presentarán como datos aislados.

Se debe tener en cuenta que, pese a la falta de comparación, estas mediciones son de gran valor, pues la conductividad eléctrica de determinadas herramientas de medición, así como la precisión de las mismas pueden ser factores que compliquen sobremedida la correcta medición de los espesores de cada capa de material. Por ello, la utilización de metodologías de microscopía de rayos X y el conocimiento y aprendizaje de softwares de trabajo como Dragonfly toman una importancia significativa en lo que se refiere a la visualización de resultados sin afectar a la muestra, es decir, no es necesario cortar ni colapsar la envoltura de la celda para observar el efecto que ha causado el ensayo en su interior.

Tabla 13: Espesores de capa de los elementos internos de la celda “Fresh tipo I”

Elemento interno de la batería	Espesor medio en una celda sana (μm)
Ánodo	106,403
Cátodo	65,384
Hoja separadora de ánodos	13,547
Hoja separadora de cátodos	10,320

Una vez realizado el anterior apunte, se va a proceder a la presentación del estudio de la morfología interna de la batería. En este caso, se dispone de una muestra de las siguientes características:

- Anchura de 17,94 mm divididos en 774 píxeles.
- Profundidad de 17,94 mm divididos en 774 píxeles.
- Altura de 19,56 mm divididos en 844 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 6.294,28 mm³ divididos en 505.620.144 vóxeles.
- Peso del archivo: 964 MBs.

Vistas las características del archivo de trabajo, para una mejor comprensión de la arquitectura de las celdas base que conforman el ensayo, se ha procedido a realizar una serie de capturas que muestren el interior de la batería.

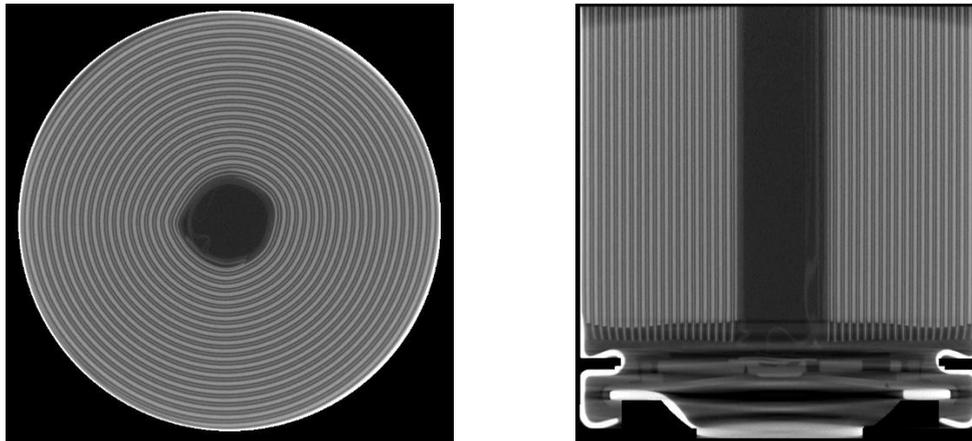


Fig. 35: Imágenes generales de la batería "Fresh tipo I".

Así mismo se ha realizado la aplicación del modelo de segmentación "Bat sana 2", dado que, como se puede apreciar en la figura 35, la morfología interna de la celda se encuentra perfectamente acoplada y ordenada. Esto denota un buen valor en cuanto al estado de salud de la batería, ya que no existe ningún indicativo de ciclado con intención de alcanzar un envejecimiento, ni existen marcas que declaren la intencionalidad de llevar a cabo un abuso térmico o mecánico.

Además, esta ha sido la celda utilizada durante el entrenamiento del modelo de aprendizaje, por tanto, cabe esperar que el grado de adaptación a este archivo en particular sea muy satisfactorio. Esto conlleva a su vez una gran precisión en lo que respecta a los datos obtenidos en cuanto al estudio volumétrico de los elementos internos de la celda que conforman el "jelly roll".

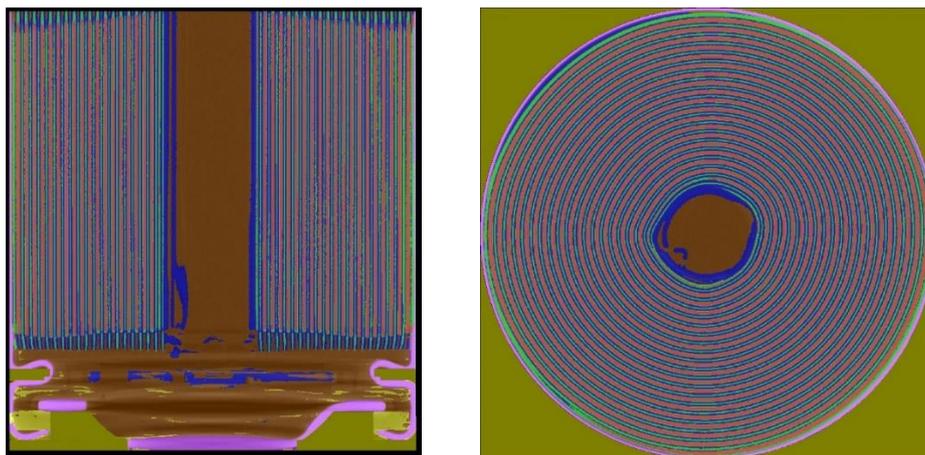


Fig. 36: Imágenes de la segmentación de la batería “Fresh tipo I”.

Tras realizar la segmentación se puede comprobar que la aproximación a la realidad es de gran calidad, aunque es cierto que existen algunos fallos como zonas de aire interior detectadas como aire exterior. Sin embargo, considerando que el material de ambos segmentos es el mismo y, más importante, que ambas zonas están en contacto. Es un error más que admisible que comprende el valor de la función error del apartado 6.3 en torno a la generación de “Bat sana 2”. Por otro lado, la imagen transversal, es decir correspondiente al plano XZ, presenta una detección perfecta del material activo, así como del cátodo y el separador.

Puede ser de interés observar los distintos elementos en el espacio tridimensional de modo que quede determinada por completo la geometría de la celda, así como la inclusión de cada parte del elemento interno dentro de cada uno de los segmentos correspondientes. De esta manera, se podrá comprobar la extensión y la forma que presentan los elementos internos de la celda, pues es complicado determinar mediante una única imagen si un orificio es o no pasante, por ejemplo.

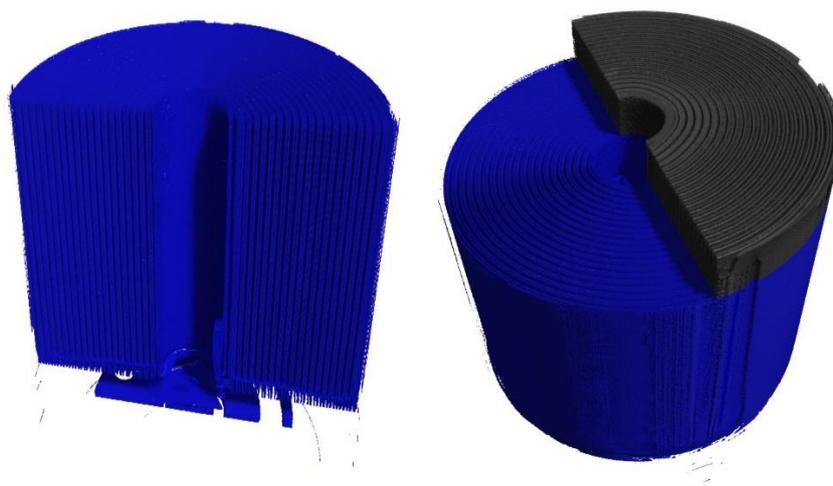


Fig. 37: Definición tridimensional del ánodo de “Fresh tipo I”.

En la figura 37 se puede apreciar una espiral formada por dos capas de ánodo perfectamente alineadas, es decir, no ha sufrido ningún proceso de erosión debido a abusos o a su utilización prolongada en el tiempo. En la parte inferior se puede observar también el sello mecánico de la batería, que se encuentra en conexión con el electrodo anódico de la batería.

Asimismo, aunque resulta complicado, se puede apreciar una parte de dicho electrodo, sobre el sello mecánico, que parte de un engrosamiento en la capa interior de la espiral y que baja hasta dicho cierre generándose una forma de L. Es previsible que este electrodo no sea único y se trate de un elemento que se encuentra repartido a lo largo de las capas de la batería, teniendo un punto de confluencia sobre el cierre de la batería con el objetivo de suministrar la energía contenida en la celda.

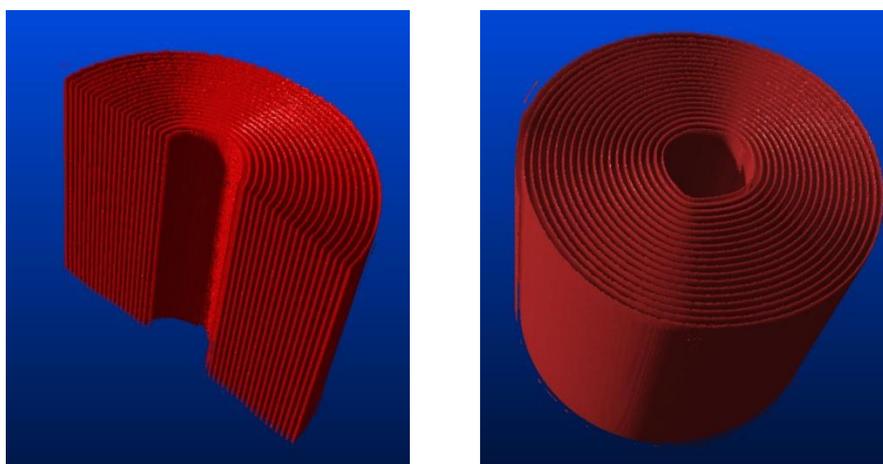


Fig. 38: Definición tridimensional del cátodo de “Fresh tipo I”.

En la imagen anterior se puede observar nuevamente una espiral perfecta formada por la parte positiva de los electrodos, el cátodo. Esta vez no presenta ningún aspecto destacable, pues al igual que en el caso del ánodo, al no haber sufrido ningún proceso de calentamiento, envejecimiento o esfuerzo mecánico, no presenta una geometría extraña o intrincada que se pueda corresponder con algún tipo de efecto adverso externo.

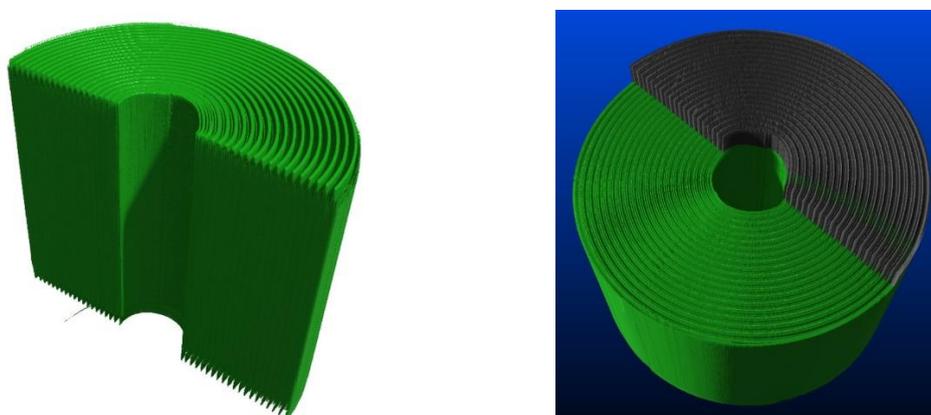


Fig. 39: Definición tridimensional del separador de “Fresh tipo I”.

Por último, en la figura 39 se puede apreciar la geometría del separador, que se corresponde de nuevo con una espiral de doble capa con las capas separadoras de ánodos y cátodos para asegurar la estanqueidad de las reacciones a una única capa y evitar que se produzcan intercambios de electrones entre dos o más capas, ya que esto podría significar el colapso de la celda. A continuación, se puede observar la figura 40, en la que se representa la batería segmentada en tres dimensiones, lo que permite apreciar la estructura completa de la celda sin necesidad de utilizar métodos destructivos como puede ser la división en dos mitades de la propia celda.

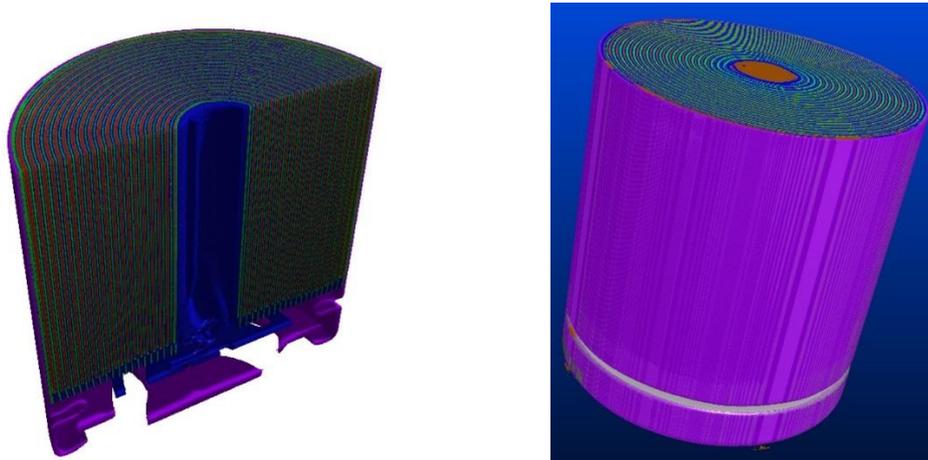


Fig. 40: Segmentación completa en 3D de "Fresh tipo I".

6.6.2 HWS SOC 50

Se procede a investigar el desarrollo de una morfología interna de la batería "HWS SOC 50", es decir, esta batería ha sido ensayada mediante un proceso de calentamiento gradual como es el HWS explicado en apartados anteriores. Su estado de carga es del 50% y no presenta características de envejecimiento. Dado su bajo estado de carga se espera que las reacciones que se generen en su interior no comporten un gran efecto perjudicial a su morfología interna. En la figura 41, se observan varias imágenes en las que se puede apreciar una primera idea de la morfología interna de esta LIB.

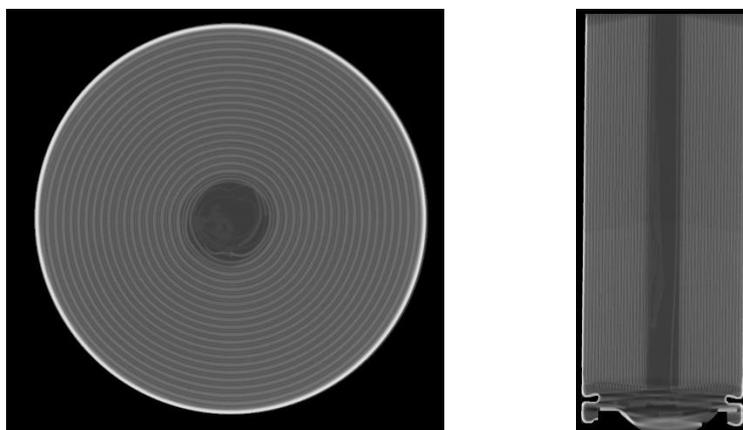


Fig. 41: Imágenes generales de la batería "HWS SOC 50".

Como se puede apreciar en la imagen, la muestra estudiada en este caso es de mucho mayor tamaño, ya que en general, para poder observar los efectos adversos de este ensayo a tan baja carga se necesitan varias muestras a lo largo de la misma batería para obtener una buena resolución. Por ello, para generar la imagen de la derecha se ha tenido que realizar un ensamblado de las diferentes muestras escaneadas en microscopía. Para conocer mejor el archivo con el que se está trabajando, pueden verse sus propiedades a continuación:

- Anchura de 19 mm divididos en 741 píxeles.
- Profundidad de 18,61 mm divididos en 726 píxeles.
- Altura de 47,87 mm divididos en 1867 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 16.930,86 mm³ divididos en 1.004.382.522 vóxeles.
- Peso del archivo: 3.136 MBs.

Una vez caracterizado el archivo base se ha utilizado el modelo de segmentación “Bat sana 2” puesto que como se puede ver en la figura 41, tras el proceso de fuga térmica, la estructura no ha sufrido grandes variaciones. De este modo se podrá conseguir nuevamente una segmentación fiable que aportará datos significativos al estudio volumétrico que se realizará posteriormente. A continuación, se presentan algunas de las imágenes resultado tras la aplicación del modelo “Bat sana 2”, figura 42.

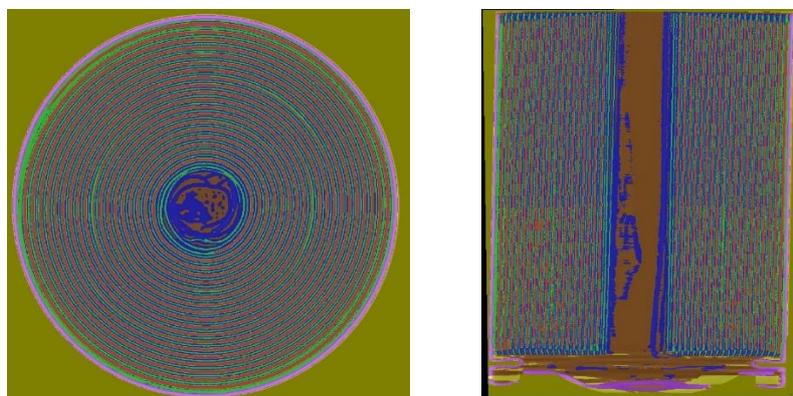


Fig. 42: Imágenes de la segmentación de la batería “HWS SOC 50”.

Por otro lado, en el espacio tridimensional pueden extraerse las imágenes expuestas en la figura 43, correspondiente al ánodo de la batería. En este caso es posible observar una cierta desviación de la capa interior de la espiral, que se corresponde con un desprendimiento del separador, y con él parte también del ánodo, que pese a haber resistido las altas temperaturas sin desintegrarse, han sufrido una separación del “jelly roll”.

Exceptuando el detalle mencionado en el párrafo anterior, el resto del ánodo se encuentra en perfecto estado, ya que pese a someterse a altas temperaturas, este elemento debería ser el último en desintegrarse, ya que su alto punto de fusión lo convierten en una buena opción para evitar la fusión completa del interior de la batería.



Fig. 43: Definición tridimensional del ánodo de “HWS SOC 50”.

Por otro lado, se presenta el cátodo, que no se ha visto tan afectado por las altas temperaturas, dado que lo que suele suceder en casos en los que se llega al proceso de “Thermal Runaway” es una primera descomposición del separador junto con un cortocircuito entre las capas de ánodo y cátodo. Aunque se haya dado este efecto, el estado de carga del 50% minimiza los daños que pueda ocasionar un cortocircuito. Por lo tanto, se puede deducir que pese a haber existido fuga térmica, esta no ha sido de gran intensidad, lo que ha permitido mantener una estructura íntegra sin afectar a la compacidad de la espiral catódica como se puede apreciar en la figura 44.



Fig. 44: Definición tridimensional del cátodo de “HWS SOC 50”.

Por otra parte, se pueden considerar los separadores de capas que se muestran a continuación en la figura 45. En este caso, no se observa ningún deterioro excesivo debido al calor liberado, lo que refuerza la hipótesis de un proceso de fuga térmica poco agresivo y por tanto una temperatura pico del proceso baja. Por ello, pese al bajo punto de fusión del material, no se ha llegado a producir la fusión del mismo, ya que el fenómeno de “Thermal Runaway” dura tan solo unos segundos. Pese a esto, sí que se puede observar un cierto deterioro en la parte inferior del separador, un proceso erosivo de evidente carácter térmico.



Fig. 45: Definición tridimensional del separador de “HWS SOC 50”.

Por último, se puede considerar una imagen tridimensional de la batería al completo, de manera que se puedan apreciar la situación de los elementos anteriormente descritos en un conjunto, para ello se ha trabajado en la figura 46. Pese a su apariencia similar a la celda del apartado anterior, se debe recordar que una vez superado el proceso de “Thermal Runaway”, la batería pasa a ser inservible e irrecuperable pese al buen estado exterior o interior que se pueda observar.

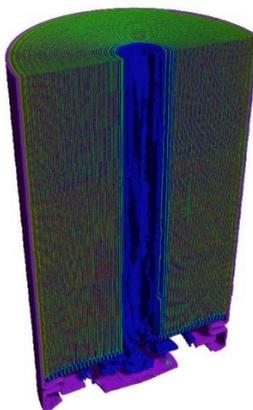


Fig. 46: Segmentación completa en 3D de “HWS SOC 50”.

6.6.3 HWS SOC 100

El siguiente caso presenta una batería ensayada a través del proceso HWS que contiene un estado de carga máximo. Es por ello que los ensayos con esta celda se han llevado a cabo con la máxima precaución posible, puesto que su energía interna es muy superior a la ensayada anteriormente. Cabe destacar también que es muy posible que en este caso el proceso de fuga térmica se haya dado de una manera mucho más violenta, ya que como se ha visto en el apartado 6.4, esta era una de las baterías que ha sufrido un aumento en la abertura de su tapa de venteo debido a la fusión de la misma.

En primer lugar, se detallan nuevamente las propiedades del archivo a tratar en el software de trabajo. Dado que nuevamente será un fichero de gran tamaño, conviene tratarlo de manera separada, es decir, si se van a realizar tareas que requieran una gran cantidad de actividades sobre este paquete de datos, la mejor opción será dividir la muestra en varias partes para su posterior implementación mediante un ensamblado. Las propiedades son:

- Anchura de 18,09 mm divididos en 786 píxeles.
- Profundidad de 18,09 mm divididos en 786 píxeles.
- Altura de 46,31 mm divididos en 2012 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 15.158,89 mm³ divididos en 1.243.005.552 vóxeles.
- Peso del archivo: 2371 MBs.

Puesto que el equipo portátil utilizado no es capaz de mover tal volumen de datos, se ha utilizado nuevamente el ordenador de microscopía. Adicionalmente, se ha segmentado el set de datos en 3 sesiones de 1 gigabyte cada una, para poder manejar mejor los datos en el equipo portátil.

Ahora, al igual que en los apartados anteriores se exponen unas imágenes generales de la celda, en las que se puede ver perfectamente que el proceso de fuga térmica en este caso ha sido considerablemente más agresivo que en los casos anteriores, dado que se presenta una estructura mucho más caótica y desencajada que en los apartados anteriores. Sin embargo, para valorar correctamente el impacto de este proceso, se debe escoger el modelo correcto de segmentación para las imágenes de la figura 47.

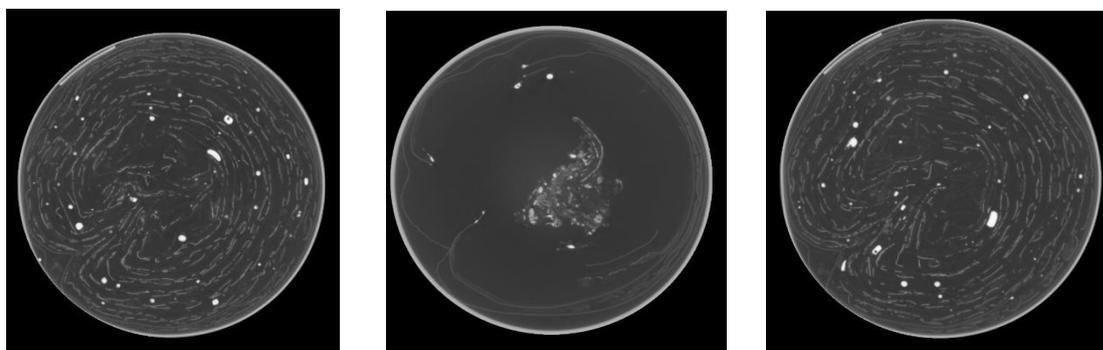


Fig. 47: Imágenes generales de la batería "HWS SOC 100".

Dada la descomposición de la estructura básica que se puede apreciar en estas imágenes, puesto que ya no existe la espiral en la que ánodo, cátodo y separador realizaban sus funciones de manera conjunta, es conveniente recurrir a la segmentación "HWS Aged 2", de esta manera se puede obtener una segmentación correcta de una estructura mucho más inestable e impredecible que en los casos anteriores. Así, se ha generado la figura 48.

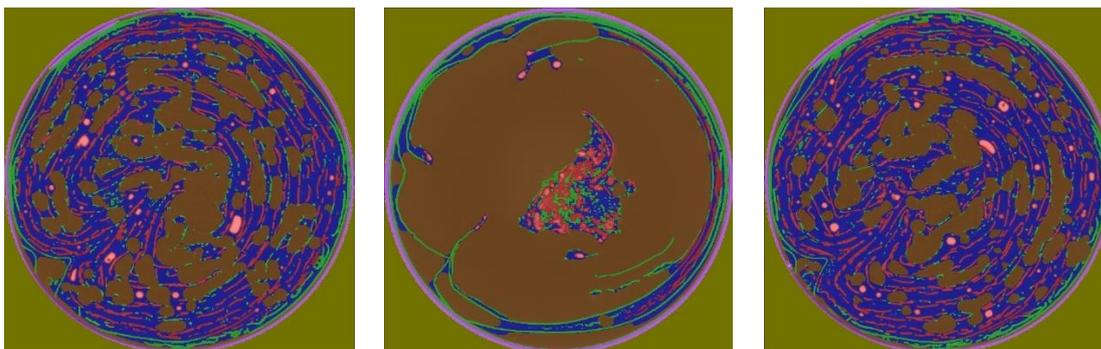


Fig. 48: Imágenes de la segmentación de la batería “HWS SOC 100”.

En estas imágenes segmentadas puede verse claramente un flujo de energía que ha desplazado las capas de los elementos interiores de la celda hacia el centro de esta. A este hecho se le añade el deterioro de la tapa de venteo, lo que genera una imagen perfecta de la situación sucedida dentro de la celda. Se ha producido una explosión en la parte inferior izquierda de las imágenes. Esta explosión ha sido ocasionada por el proceso de “Thermal Runaway”, ya que al producirse el deterioro del separador y de la lámina SEI entre ánodo y cátodo, se ha producido un cortocircuito que ha terminado generando una explosión.

Por otro lado, prestando atención al ánodo de la celda representado en la figura 49, se puede observar un claro desgarramiento en las capas del grafito, lo que ha generado una gran dispersión del material en el interior de la celda. Este desgarramiento se ha producido principalmente por la explosión comentada en el párrafo anterior, pues se puede apreciar una clara tendencia al desplazamiento cerca de la zona de explosión con una morfología más discontinua y dañada que en la región opuesta a la explosión.

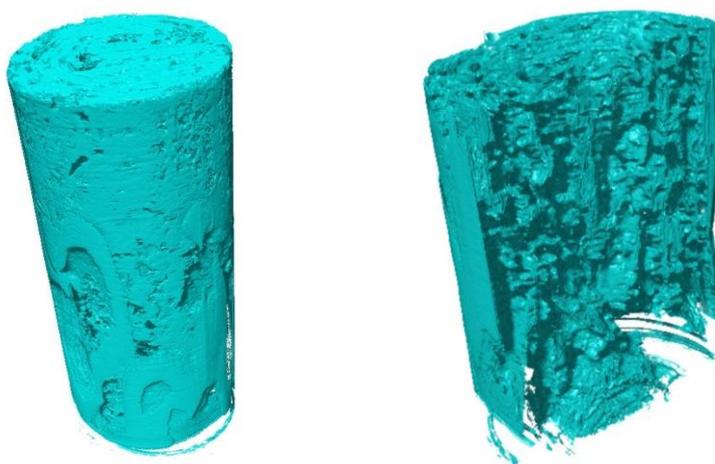


Fig. 49: Definición tridimensional del ánodo de “HWS SOC 100”.

Es de especial interés el resultado obtenido en el cátodo de esta celda ya que, debido a las reacciones de intercambio de electrones entre ánodo y cátodo que comporta la subida de la temperatura, se ha producido un agrupamiento del material. Esta agrupación localizada del

material debido a las altas temperaturas hace que sea imposible determinar la densidad alcanzada por el mismo. Puesto que, como se ha podido ver en las imágenes generales, se ha producido un incremento de la densidad que hace que dichas agrupaciones de material activo aparezcan en un tono mucho más claro y brillante de lo que aparecía el cátodo en ocasiones anteriores. Es por ello que se pueden apreciar volúmenes similares a esferas en las imágenes expuestas en la figura 50.

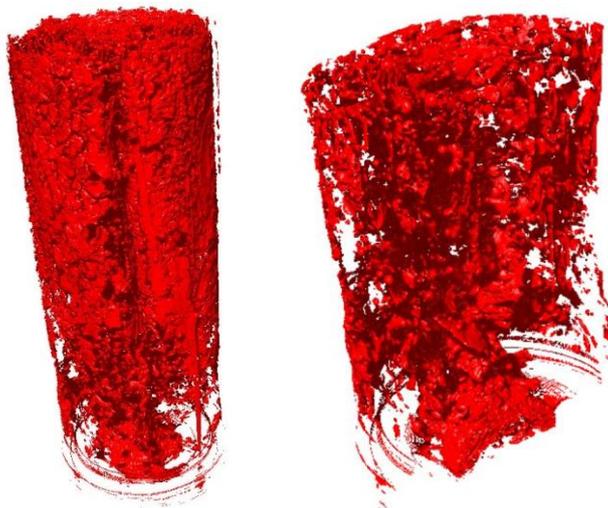


Fig. 50: Definición tridimensional del cátodo de “HWS SOC 100”.

Pasando al análisis cualitativo del separador de la celda, se puede observar una fusión parcial del elemento. Esta fusión se concentra en determinadas partes en las que presumiblemente se ha alcanzado la máxima temperatura del proceso. Dado que el separador está formado en la mayoría de las ocasiones por polietileno o polipropileno, ambos termoplásticos con una temperatura de fusión inferior a la del ánodo y el cátodo, se puede observar cómo al fundir, toman una nueva geometría y se readaptan al volumen disponible, formando un perfecto acople con las paredes de la carcasa como se muestra en la figura 51.

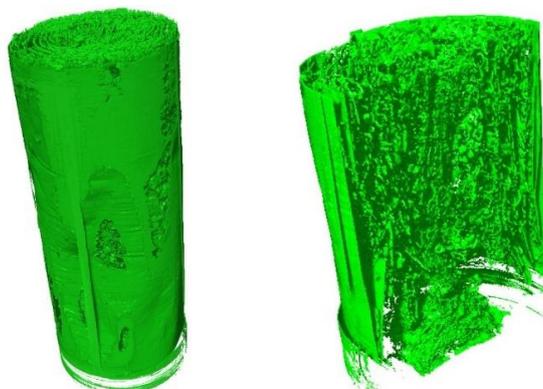


Fig. 51: Definición tridimensional del separador de “HWS SOC 100”.

Finalmente, si se observa la imagen de conjunto generada (figura 52), se puede apreciar una gran masa acumulada sobre el “venting cap”. Esta masa la forman todas las facciones consideradas anteriormente, esto denota que puede haber existido escape de material y que dicho material puede haber sido el causante del deterioro de la tapa de venteo, pues las llamas que se generan durante el proceso de fuga térmica son de tipo jet, lo que arrastra material que al golpear con la tapa favorecen una erosión más rápida y localizada.

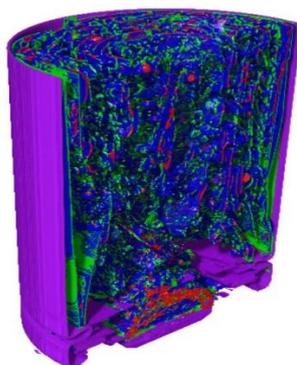


Fig. 52: Segmentación completa en 3D de “HWS SOC 100”.

6.6.4 HWS Aged

En este caso la celda ensayada mediante el proceso de “Heat Wait Seek” ha sido ciclada para generar un estado de envejecimiento en su interior. De esta manera se consigue una inestabilidad térmica que influye en una mayor volatilidad durante el proceso de fuga térmica. Por ello, se calienta progresivamente hasta llegar al punto de autocalentamiento, que será muy inferior a cualquiera de las otras dos celdas, si se realizase cualquiera de los restantes dos ensayos cuya agresividad es superior, se puede suponer que el desencadenante será mucho peor lo que genera un riesgo para los operarios del laboratorio. Así, se proponen las propiedades del archivo:

- Anchura de 18,23 mm divididos en 821 píxeles.
- Profundidad de 18,23 mm divididos en 821 píxeles.
- Altura de 63,18 mm divididos en 2845 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 21.003,33 mm³ divididos en 1.917.646.645 vóxeles.
- Peso del archivo: 3658 MBs.

A continuación, se han expuesto las imágenes generales del archivo, merece la pena hacer especial énfasis en la imagen central, pues si se observa con atención se puede observar un desplazamiento de la masa de la batería hacia la tapa de venteo. Así como una nueva acumulación de masa entorno a dicha tapa, incluyendo la propia geometría de cierre de esta.

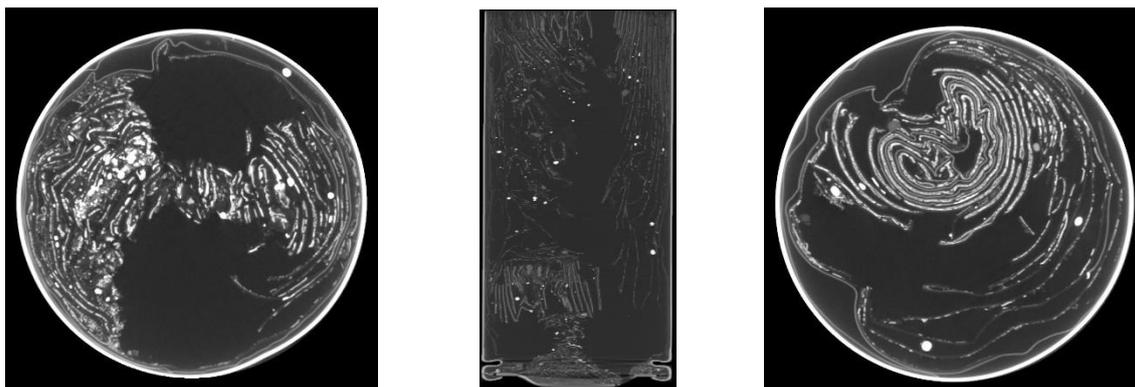


Fig. 53: Imágenes generales de la batería “HWS Aged”.

Vista la morfología interna de la celda, se ha decidió aplicar el modelo “HWS Aged 2” ya que no solo es la que mejor se adapta a la estructura, sino que también es el modelo cuyo entrenamiento se ha llevado a cabo con este mismo archivo, por tanto, se espera obtener unos resultados bastante precisos y próximos a la realidad. Estos buenos resultados se muestran en la siguiente figura.

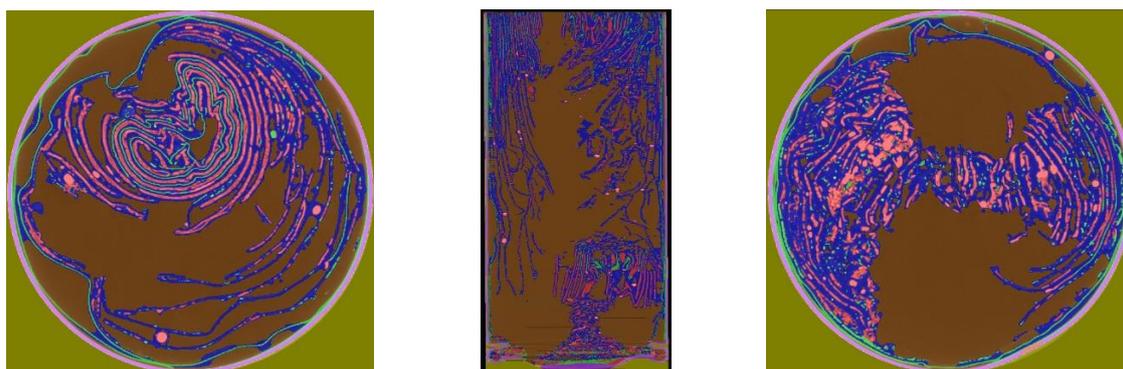


Fig. 54: Imágenes de la segmentación de la batería “HWS Aged”.

En primera instancia se analiza el ánodo, que como se puede ver sigue una estructura mucho más dendrítica que en el apartado anterior. Sin embargo, esto muestra que se ha sufrido un nuevo desgarrado, dado que en este caso se presentan marcas de explosión en la parte superior izquierda de la primera imagen de la figura 54. Además, existe un arrollamiento de la espiral sobre sí misma, lo que genera un acercamiento de los elementos que forman la estructura interna de la celda y que se coagulen entorno al foco del calor. Esta acumulación de calor se ha visto agravada por la inestabilidad térmica intrínseca al envejecimiento de la celda. Todo esto se puede apreciar mejor en la figura 55.



Fig. 55: Definición tridimensional del ánodo de “HWS Aged”.

Por otra parte, el cátodo de la celda recupera su estructura dendrítica frente al último ensayo, aunque siguen existiendo pequeñas inclusiones esféricas de material activo. Sin embargo y pese a la recuperación de su morfología alargada, lo que se puede observar en esta ocasión es la aglomeración de varias de estas formas dendríticas que vuelven a formar conjuntos en los que se su densidad vuelve a variar, haciendo nuevamente impredecible la compacidad de dicho material en el interior de la celda. Pese a esto, se sigue pudiendo observar una estructura en forma de espiral en las capas superiores de la figura 56.

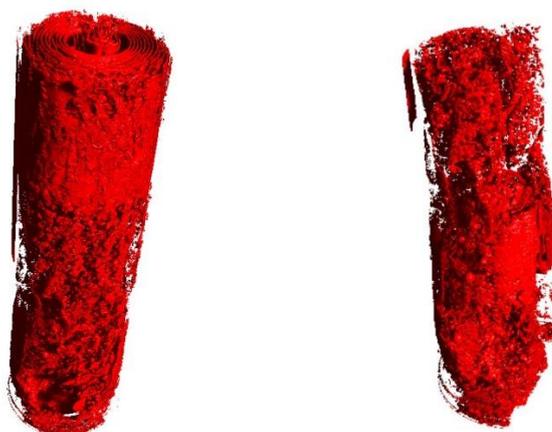


Fig. 56: Definición tridimensional del cátodo de “HWS Aged”.

Por otra parte, se puede observar una disminución significativa de la cantidad de separador que existe en el interior de la celda. Esto se puede deber a que durante el proceso de fuga térmica este material se vea expulsado a través de la tapa de venteo. Así además se evidencia de nuevo que la zona menos afectada por el proceso de fuga térmica es la más distante al “venting cap” pues la morfología en la parte superior de la muestra no varía tanto respecto de la celda base.

Además, resulta inevitable apreciar como en la figura 57 existe la formación de una masa de separador en el centro del tubo que conforma la batería, así como una capa exterior que recorre la carcasa, adoptando una nueva forma.

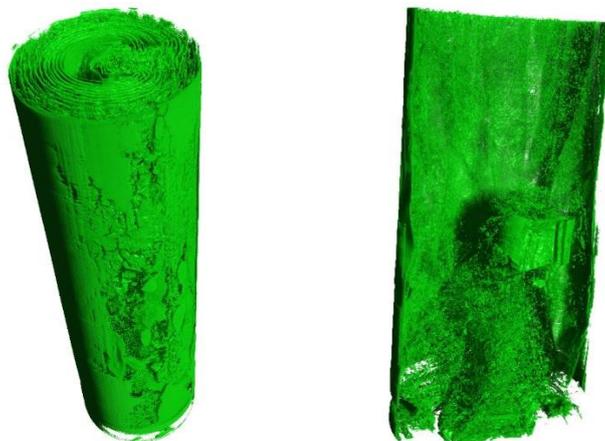


Fig. 57: Definición tridimensional del separador de “HWS Aged”.

Finalmente, se muestra una nueva imagen en la que se encuadra el contexto de toda la muestra. En la figura 58, se puede apreciar un evidente predominio en volumen del ánodo. Sin embargo, también se puede ver perfectamente como partes de la espiral formada por el cátodo siguen completas encuadradas dentro de las láminas de grafito, que al ser resistentes a altas temperaturas han podido protegerlas de la conglomeración que sufren el resto de las zonas catódicas. Por último, cabe destacar nuevamente la acumulación de elementos en la tapa de venteo, dado que en esta zona se genera un cono formado por los elementos anteriormente mencionados. Lo que indica que, cabe la posibilidad de que parte del material de la estructura interna de la celda escape a través del “venting cap”, y el mencionado cono haya sido generado a partir de la cantidad de material que no ha podido ser expulsado.

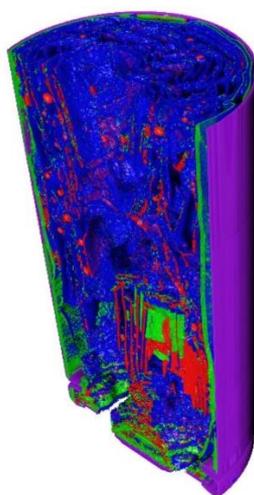


Fig. 58: Segmentación completa en 3D de “HWS Aged”.

6.6.5 Laser SOC 50

Pasando con los abusos que conllevan una acción directa sobre la carcasa, se encuentra el ensayo de láser con un estado de carga del 50%. Pese a su carga, se espera una reacción superior que en el caso del ensayo “HWS SOC 50”. Para empezar con el estudio de esta muestra, se exponen los datos del archivo de trabajo:

- Anchura de 18,24 mm divididos en 801 píxeles.
- Profundidad de 18,24 mm divididos en 801 píxeles.
- Altura de 21,04 mm divididos en 924 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 7.001,83 mm³ divididos en 592.839.324 vóxeles.
- Peso del archivo: 1131 MBs.

Ahora, se dan las condiciones para presentar algunas imágenes generales de la muestra objeto de estudio. De esta manera se han escogido 2 diapositivas en el plano XZ, mientras que tan solo una en el plano YX. Así, se pretende conseguir crear una idea entorno a la morfología de la muestra, mediante la figura 59, para escoger correctamente el modelo a utilizar.

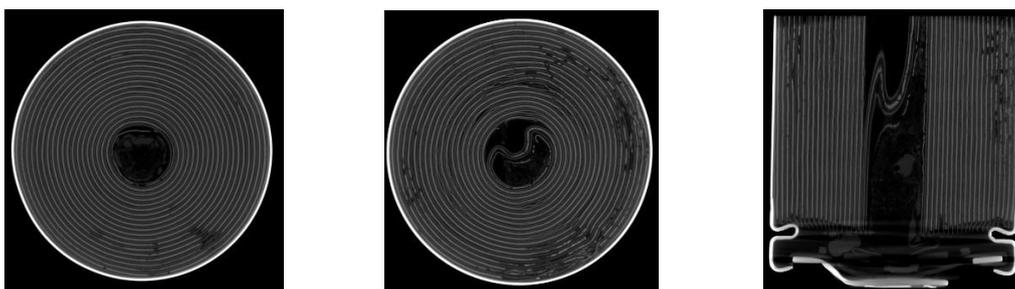


Fig. 59: Imágenes generales de la batería “Láser SOC 50”.

Como se puede comprobar en la ilustración anterior, la espiral generada por los elementos internos de la celda continúa estando perfectamente formada. Sin embargo, se aprecian diversas roturas y desgarros a través de las capas exteriores de dicha espiral. Pese a esto, se considera un fichero válido para el modelo “Bat sana 2”, debido a que su estructura es mayormente similar a las dos primeras muestras analizadas. Véase la figura 60.

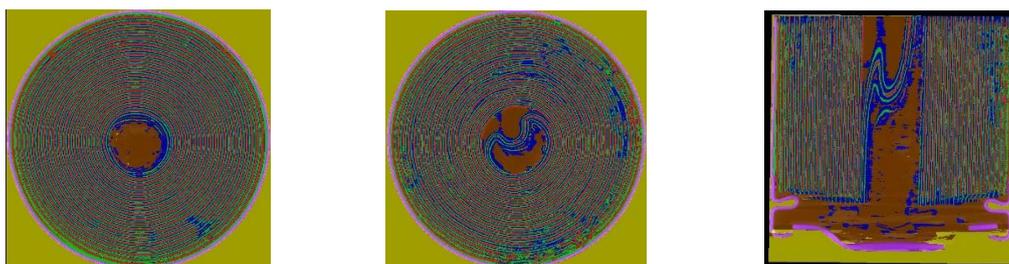


Fig. 60: Imágenes de la segmentación de la batería “Láser SOC 50”.

Pasando con el estudio y representación tridimensional, se puede observar cómo varias láminas de material anódico se han desprendido del “jelly roll” generando así la caída sucesiva de láminas de otro tipo de material. Pese a todo, se puede observar como la estructura del ánodo, se mantiene robusta ante el abuso, puesto que, aunque se detectan pliegues y excesos de grafito en el interior de la espiral, también se observa una estructura muy compacta y sin roturas, como se muestra en la figura 61.



Fig. 61: Definición tridimensional del ánodo de “Láser SOC 50”.

Por otro lado, en lo que respecta al polo positivo de la batería, se observa una espiral perfectamente formada y válida para su estudio. Sin embargo, existen zonas intermedias en las que se ha producido un deterioro de esta capa a nivel de generar discontinuidades en el material. Tanto es así que, si se presta atención a la parte superior de la figura 62, se puede percibir una serie de discontinuidades en la esquina inferior izquierda, lo que denota una consumición del cátodo por parte de calor local generado.

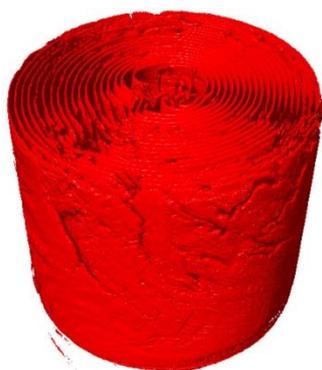


Fig. 62: Definición tridimensional del cátodo de “Láser SOC 50”.

En cuanto al separador, tal y como se apreciaba en la figura anterior, se pueden observar segmentos deteriorados que producen discontinuidades a lo largo de la espiral. Pese a esto, también mantiene una estructura sólida con la misma geometría que la celda base. Por otro lado, se puede apreciar cómo, al igual que el cátodo, acompaña el desprendimiento producido por el ánodo al interior de la hélice, como puede apreciarse en la siguiente ilustración.

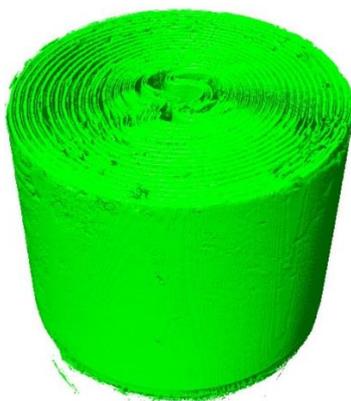


Fig. 63: Definición tridimensional del separador de "Láser SOC 50".

Finalmente, encuadrando los elementos anteriores en un conjunto al que se le puede añadir la carcasa, se puede apreciar con todo detalle, el desprendimiento progresivo que se genera en el interior de la celda. Cabe mencionar que en contraste con las últimas dos baterías analizadas en este caso no se ha generado ninguna amalgama de elementos sobre la tapa de venteo.

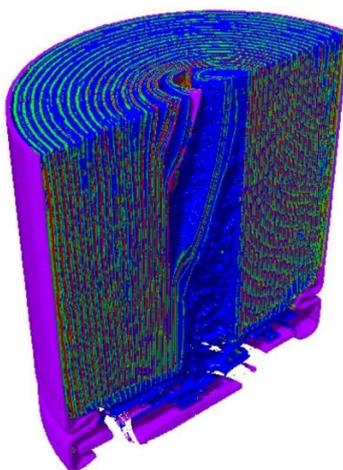


Fig. 64: Segmentación completa en 3D de "Láser SOC 50".

6.6.6 Láser SOC 100

Para cerrar los ensayos pertenecientes a la línea de uso del láser se propone el estudio de una celda al máximo de su capacidad, como se ha visto en apartados anteriores, este tipo de celdas constituyen uno de los mayores peligros en cuanto al proceso de fuga térmica. Debido a esto, puede suponerse que en lo que se refiere a la morfología interna se espera una gran cantidad de conglomerados catódicos, bien sean debidos al calor aportado por el láser en la superficie lateral de la carcasa, o por el autocalentamiento que desatará el posterior proceso de "Thermal Runaway". Para comenzar con el estudio del archivo se exponen sus propiedades a continuación:

- Anchura de 18,08 mm divididos en 780 píxeles.
- Profundidad de 17,94 mm divididos en 774 píxeles.
- Altura de 20,16 mm divididos en 870 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 6.538,69 mm³ divididos en 525.236.400 vóxeles.
- Peso del archivo: 1002 MBs.

Ahora, se exponen las imágenes realizadas en el software de trabajo para definir una idea general de la arquitectura de la celda, así como de su morfología interna, puesto que posteriormente se habrá de aplicar un modelo de segmentación a este archivo. De este modo se genera la figura 65, que como se puede observar recuerda a la estructura presentada en el apartado anterior.

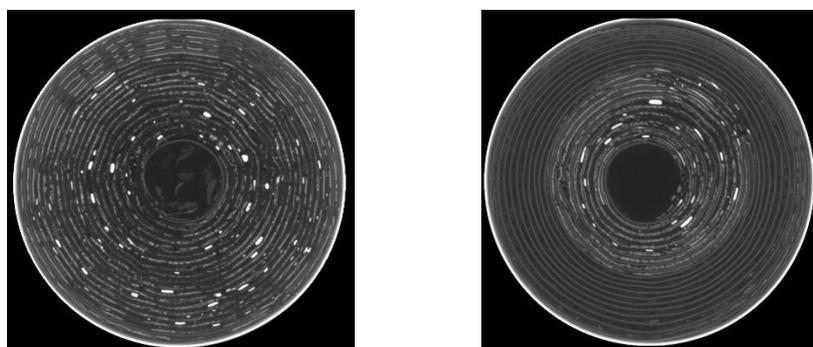


Fig. 65: Imágenes generales de la batería “Láser SOC 100”.

Dada la similitud con la geometría del apartado anterior, puede parecer una buena idea aplicar “Bat sana 2” a este fichero. Sin embargo, tras aplicar “Bat sana 2” y “HWS Aged 2” a este archivo, se ha decidido remodelar el modelo de “Deep Learning”, de manera que ha sido generado un derivado de “Bat sana 2” que se llamará “Láser SOC 100”. Aplicando este modelo de segmentación al archivo, se obtienen los siguientes resultados.

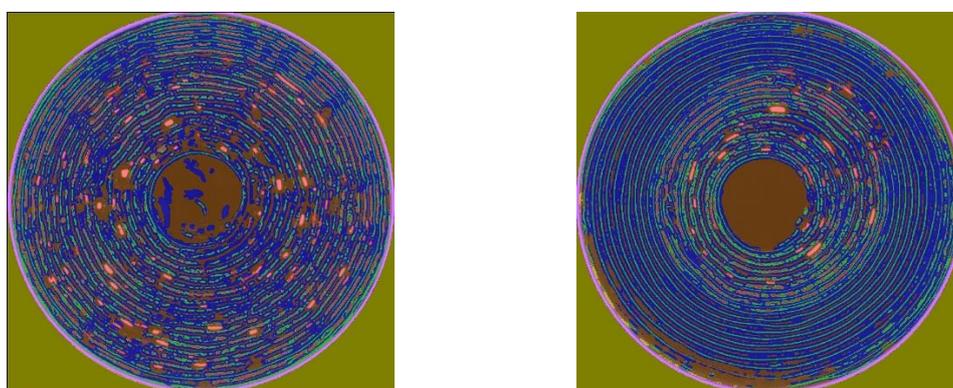


Fig. 66: Imágenes de la segmentación de la batería “Láser SOC 100”.

En cuanto a la morfología obtenida en el ánodo, se puede decir que sigue la línea de desarrollo de la batería “Láser SOC 50”. Así, es posible ver como este elemento mantiene su forma en espiral, aunque al contrario que en el evento anterior, aquí sí que se pueden apreciar una serie de desgarros en las láminas de grafito, lo que genera cuerpos de dicho material en el interior del “jelly roll”, como se puede ver en el centro de la figura 67.

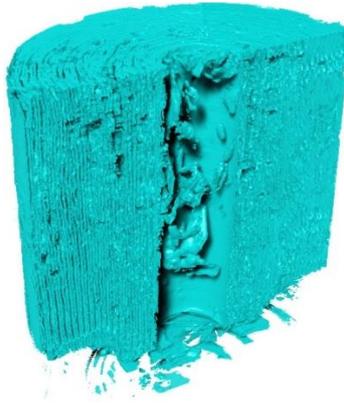


Fig. 67: Definición tridimensional del ánodo de “Láser SOC 100”.

Por otra parte, y teniendo en cuenta esta vez el cátodo de la celda en la figura 68, se puede observar cómo sigue existiendo parte de esa estructura laminar típica de las celdas que se utilizan en este proyecto. Pero a su vez se pueden valorar volúmenes granulados que se corresponden nuevamente con aglomeraciones de partes catódicas de la celda que debido al efecto de la fuga térmica han conseguido juntarse en puntos con mayor densidad.



Fig. 68: Definición tridimensional del cátodo de “Láser SOC 100”.

Finalmente, en lo que respecta al separador de la celda, se intuye una estructura mucho más completa y definida que en la parte catódica. Aunque al comparar la figura 69 con la imagen del ánodo de esta misma celda, queda patente la diferencia en cuanto a la compacidad y resistencia térmica de estos materiales, ya que la espiral formada por el separador presenta deterioros del material, así como pliegues y otros defectos a lo largo de las mismas láminas que conforman el núcleo duro de la morfología interna.

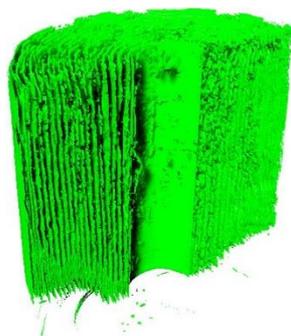


Fig. 69: Definición tridimensional del separador de "Láser SOC 100".

Para cerrar este apartado, se muestra la figura 70, en la que se puede apreciar la integridad del sello mecánico de la batería en la parte inferior de la imagen, al igual que en el apartado anterior. Esto se debe a la falta de acumulación de materiales sobre la tapa de venteo. Por último, se puede observar con mayor claridad la falta de material catódico en algunas láminas, mayormente en las capas centrales, donde la continuidad del material destaca por su ausencia.

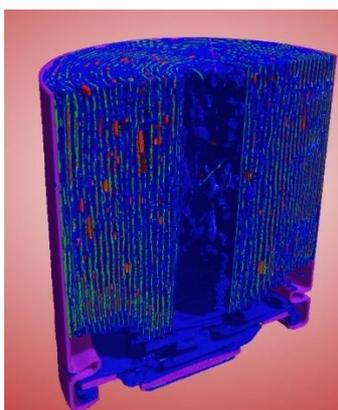


Fig. 70: Segmentación completa en 3D de "Láser SOC 100".

6.6.7 Nail SOC 50

La celda a tratar en este caso se corresponde con el ensayo más agresivo a la vez que se contiene un 50% de la carga total de la batería. Las propiedades de este archivo serán:

- Anchura de 18,94 mm divididos en 817 píxeles.
- Profundidad de 18,93 mm divididos en 817 píxeles.
- Altura de 17,71 mm divididos en 764 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 6.351,43 mm³ divididos en 509.961.596 vóxeles.
- Peso del archivo: 973 MBs.

Por otra parte, se puede comenzar a definir la celda mediante las imágenes generales de la figura 71, en este caso se han escogido dos ilustraciones correspondientes al eje Y. Una de estas fotografías se corresponde con una de las diapositivas que contienen información acerca del “jelly roll”, la fotografía de la izquierda en cambio se corresponde con una de las diapositivas que atraviesa la tapa de venteo, que en este caso es inexistente.

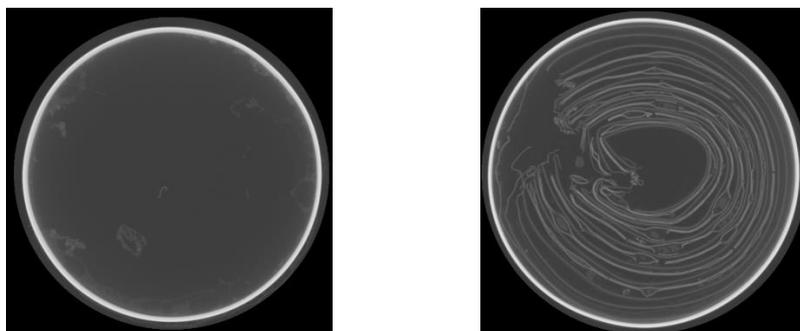


Fig. 71: Imágenes generales de la batería “Nail SOC 50”.

En este caso se ha escogido el modelo “HWS Aged 2”, ya que este modelo se ha entrenado en un caso cuya morfología interna es similar a la que se puede encontrar en la imagen de la derecha de la figura 71. Como se puede ver en la siguiente figura, el algoritmo de segmentación ofrece una muy buena respuesta identificando con claridad los distintos materiales de la muestra.

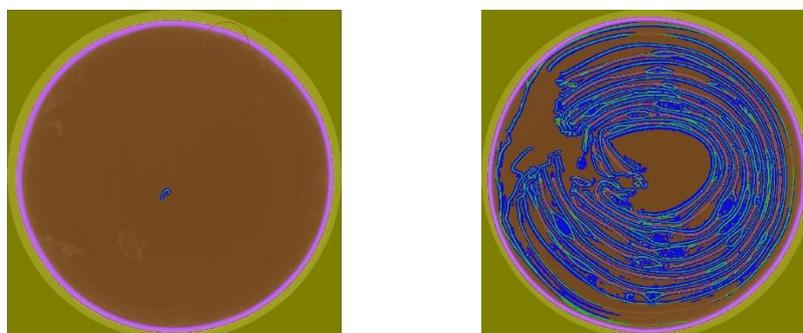


Fig. 72: Imágenes de la segmentación de la batería “Nail SOC 50”.

En primer lugar, se presenta una estructura anódica que claramente se ha visto perjudicada y desplazada por el empuje del clavo insertado durante el ensayo. Esto ha desencadenado las rasgadas de varias capas de grafito, así como su empuje hacia el interior. De más está mencionar que la baja presencia en volumen de este material, cuya estabilidad térmica no acostumbra a quebrantarse, confluente de manera muy conveniente con la gran apertura que provoca la ausencia de la tapa de venteo, por lo que se puede deducir que, todo aquel volumen de material referido al ánodo que se encuentra a faltar en el interior de la celda puede haber escapado por dicha abertura.



Fig. 73: Definición tridimensional del ánodo de "Nail SOC 50".

Por otro lado, se presenta el cátodo, que nuevamente ve su estructura comprometida por el efecto de empuje e invasión del clavo. Aunque, por contraposición a la ilustración anterior, en la figura 74 se puede observar como en la zona de incisión del clavo se presenta una degradación total de las láminas catódicas del "jelly roll", lo que genera una falta muy notable de material activo. En esta ocasión la falta de volumen de cátodo no es atribuible en ningún aspecto al aumento de densidad del mismo, ya que como se puede ver no existen volúmenes que concentren ese material, por lo que se puede sospechar que este material ha escapado por el agujero de la tapa de venteo.



Fig. 74: Definición tridimensional del cátodo de "Nail SOC 50".

En cuanto al separador, figura 75, se presenta una estructura mucho más similar a la morfología anódica, aunque su presencia en la zona cercana a la penetración es mucho más liviana que en el caso del elemento presentado con anterioridad. Pese a esto se mantiene su estructura por capas en espiral en el resto de la batería. Por otro lado, se aprecia una fuerte erosión que relaja su carácter agresivo y destructor a medida que se aleja del orificio de entrada del ensayo. Sin embargo, cabe mencionar que existe a su vez un claro desprendimiento de las capas hacia el interior de la batería. Esto podría deberse tanto al empuje del elemento externo como a la liberación de calor por el proceso de fuga térmica, o una combinación de ambos.

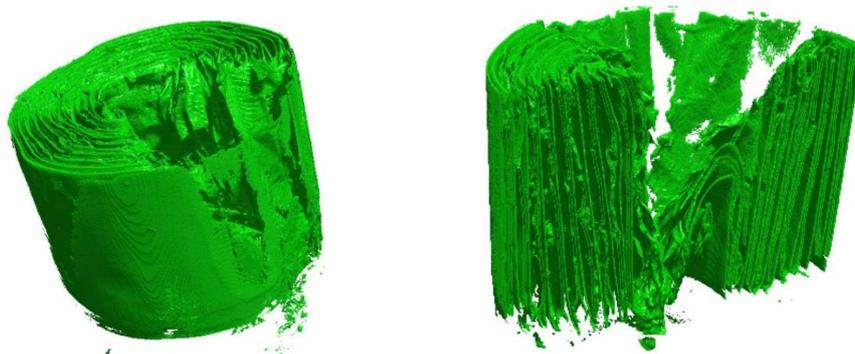


Fig. 75: Definición tridimensional del separador de "Nail SOC 50".

Finalmente, para cerrar este apartado, se ha llevado a cabo la representación tridimensional de media batería segmentada, donde se puede observar la ausencia de material catódico en comparación a los otros dos elementos que llenan el interior de la celda. Así mismo se hace patente la gravedad del desprendimiento de las capas anódicas y separadoras que han colapsado casi con total seguridad debido al calor tras el cortocircuito, pues la incisión del clavo se ha realizado en la mitad de la batería que se ha eliminado a la hora de tomar la figura 76.

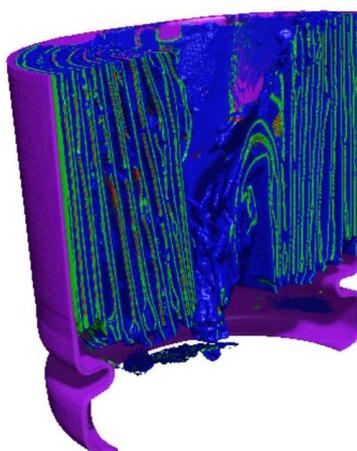


Fig. 76: Segmentación completa en 3D de "Nail SOC 50".

6.6.8 Nail SOC 100

En este último caso, la batería ensayada estará completamente cargada y se realizará el abuso de tipo Nail. Dado que se está uniendo el ensayo más agresivo con la carga más elevada de la celda, es de esperar que se produzca el proceso de fuga térmica con gran intensidad y virulencia. Esto puede verse ya que en el apartado 6.4 y 6.5 se ha considerado esta muestra tanto por el daño lateral generado a la carcasa como por parte de la fusión de la tapa de venteo, siendo la única muestra en considerarse en ambos apartados. Por tanto y como se ha comentado anteriormente, este tipo de experimentos deben llevarse a cabo con la mayor precaución, ya que pese a su pequeño tamaño estas baterías almacenan una gran cantidad de energía.

- Anchura de 19,17 mm divididos en 817 píxeles.
- Profundidad de 19,04 mm divididos en 817 píxeles.
- Altura de 20,9 mm divididos en 764 píxeles.
- Un único intervalo de tiempo.
- Volumen de 7.627,47 mm³ divididos en 808.217.723 vóxeles.
- Peso del archivo: 1542 MBs.

A continuación, se muestran algunas imágenes generales de la celda en la figura 77. Posteriormente se considerará el modelo de segmentación a utilizar, así como sus resultados para esta muestra. En este caso se han elegido dos diapositivas, una de ellas correspondiente al plano XY y otra de ellas al XZ, de esta manera puede considerarse el modelo restante de la espiral, así como la consistencia de la morfología interna tras el “Thermal Runaway”.

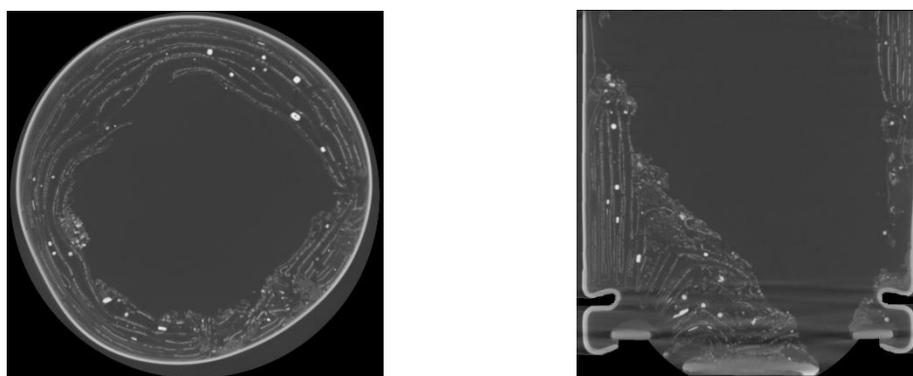


Fig. 77: Imágenes generales de la batería “Nail SOC 50”.

Como se puede observar en la figura 78, el modelo aplicado se adapta correctamente a las propiedades de la muestra. Cuando se evalúen las imágenes tridimensionales se deberá de prestar especial atención a la zona superior de la carcasa, ya que esta muestra es una de las pocas que se ha visto perjudicada en la zona próxima a la tapa de venteo.

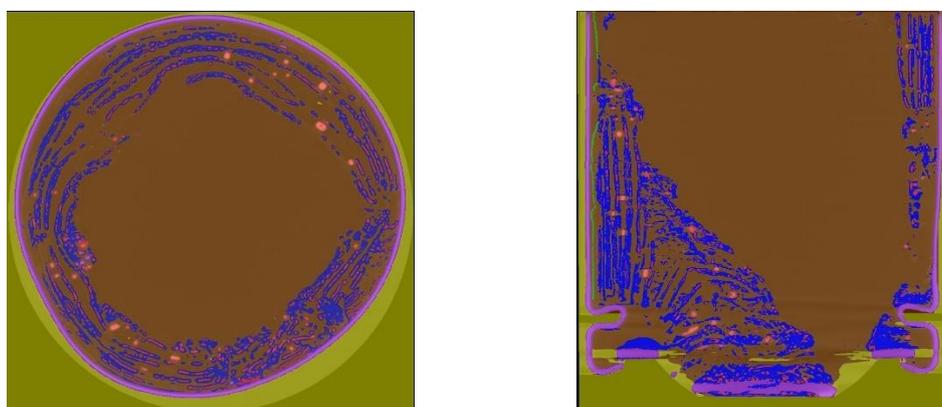


Fig. 78: Imágenes de la segmentación de la batería “Nail SOC 100”.

En lo que respecta al ánodo de la celda se puede observar cómo se ha generado un cráter en la región interior de la espiral, socavando gravemente el volumen del ánodo de la celda. El principal motivo de este fenómeno se explica nuevamente por el desencadenamiento de la fuga térmica en la batería. Este proceso puede ir acompañado de explosiones como ya se ha explicado anteriormente. Por tanto, es evidente que se ha producido una explosión en el centro de la celda que ha ocasionado la expansión de las láminas de grafito aproximándolas a la carcasa, como puede verse en la siguiente figura.



Fig. 79: Definición tridimensional del ánodo de "Nail SOC 100".

Pasando con el cátodo (figura 80), se pueden observar pequeños granos de cátodo fundido que ha perdido su estructura laminar, pero a su vez, se puede apreciar como parte de la estructura en espiral continúa manteniéndose sobre todo en la parte alejada de la tapa de venteo. Por último, se observa una acumulación de material degradado en el cierre mecánico de la batería.



Fig. 80: Definición tridimensional del cátodo de "Nail SOC 100".

Por último, se expone una imagen general de la batería, ya que el separador en este caso es prácticamente inexistente debido a su fusión y fuga de la batería, que denota un proceso de "Thermal Runaway" largo e intenso que conlleva llamas y explosiones de alta peligrosidad, por ello se considera que esta muestra ha sido la más castigada. Por otro lado, se vuelve a observar cómo vuelve a existir una nueva acumulación de material sobre el "venting cap".

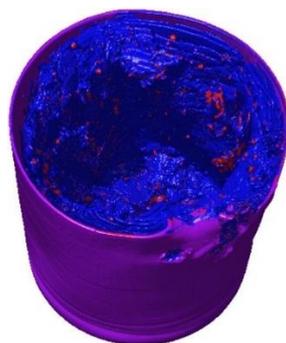


Fig. 81: Segmentación completa en 3D de “Nail SOC 100”.

6.7 VALORACIÓN VOLUMÉTRICA

Tras la segmentación de las muestras anteriores se ha podido realizar una tabla en la que se valora el porcentaje de los elementos interiores de la celda como pueden ser ánodo, cátodo, separador y aire interior. Esta comparación en la tabla 14 puede aportar referencias en cuanto a la cantidad de material que se ha podido encontrar en cada tipo de fallo.

Tabla 14: Volúmenes relativos de los elementos interiores de cada muestra

Muestras	Cátodo	Separador	Aire interior	Ánodo
Fresh tipo I	24,86%	23,76%	17,88%	33,50%
HWS SOC 50	27,07%	28,65%	16,78%	27,5%
HWS SOC 100	7,89%	6,65%	57,94%	27,52%
HWS Aged	9,88%	5,69%	49,28%	35,15%
Laser SOC 50	27,04%	29,94%	15,16%	27,86%
Laser SOC 100	7,12%	15,14%	34,24%	43,51%
Nail SOC 50	6,55%	12,17%	54,01%	27,28%
Nail SOC 100	4,04%	0,01%	77,14%	18,81%

Como se puede ver en la tabla anterior, se refuerza la hipótesis de que las celdas con un estado de carga inferior generan un efecto adverso significativamente más reducido que las celdas a plena carga que han sufrido los mismos ensayos. El motivo principal para esta variación radica en la energía interna que contienen las celdas, ya que si una celda está más cargada que otra supone un cortocircuito significativamente más violento en aquella con un potencial superior.

Por otro lado, mediante esta nueva comparación se puede apreciar el nivel de agresividad de los ensayos, se observa como los ensayos de Nail son, con diferencia, los más peligrosos vaciando en gran medida el contenido de la celda incluso a estados de carga bajos. Del mismo modo se puede discernir de los datos obtenidos que, en aquellos casos en los que la estructura

interna se ve ampliamente comprometida, la reducción de volumen del cátodo no sucede únicamente por el escape del material a través de la tapa de venteo.

Esta reducción del porcentaje de volumen viene acompañada de la morfología en forma granular que se ha podido observar en apartados anteriores, de esta manera, se asienta la ida del aumento de la densidad del material. Este incremento de la densidad viene ocasionado por la fusión de distintas capas catódicas de la espiral debido al desgarramiento generado por las explosiones o al pliegue de las láminas catódicas sobre sí mismas, generando zonas de calor intenso que permite la formación de dichos granos.

Por otro lado, existe también una fuerte relación entre la inestabilidad térmica de las celdas una vez alcanzado el proceso de fuga térmica y la cantidad de separador restante al terminar dicho proceso. Así se observa un decremento anormal del separador en la celda "HWS Aged", ya que mientras el porcentaje de cátodo se mantiene por encima de otras muestras como "Nail SOC 50", su porcentaje de separador es muy reducido. Esto se puede deber a que su temperatura de autocalentamiento al ser más baja permite mantener un proceso de fuga térmica mucho más largo y sostenido en el tiempo.

Esta ampliación temporal del proceso de "Thermal Runaway", permite una fusión del separador más completa que en el resto de celdas, lo que facilita el escape de material separador a través de la tapa de venteo. Por otro lado, se puede observar una fuga casi total del separador en la última muestra, este material puede haber sido expulsado por la tapa de venteo o a su vez por las múltiples brechas generadas por el ensayo de Nail. También existe la posibilidad de que parte del separador se haya quedado adherida al cuerpo del clavo y al ser extraído para llevarlo a microscopía, dicha cantidad de separador haya sido extraída conjuntamente.

Adicionalmente, se observa un repunte en el porcentaje de ánodo disponible en cuanto al ensayo "Láser SOC 100", esto resulta ser una anomalía, ya que dada la similitud de tamaño con la celda "Fresh tipo I" no debería existir un valor tan distante en la muestra. Sin embargo, se debe recordar que ha sido necesario adaptar un nuevo modelo a "Láser SOC 100" con el objetivo de obtener la mejor segmentación posible para dicha muestra. Por tanto, se deduce que, dada la similitud entre la luminosidad del aire interior y el ánodo, este algoritmo puede haber confundido ambos elementos haciendo que el volumen del ánodo se vea incrementado de buena manera. Sin embargo, se puede considerar que la segmentación respecto al cátodo y el separador es perfectamente válida, dada su amplia diferencia de color en las radiografías.

Por último, una de las aplicaciones de este proyecto a la vida laboral de las empresas sería el estudio de fallo, es decir, cuando nuevos modelos de vehículos eléctricos, por ejemplo, comienzan a fallar, la razón suele ser la fuente de alimentación. En caso de que una de estas baterías alcance la temperatura que desata el proceso de fuga térmica, puede ser interesante tener disponible una herramienta que pueda ser capaz de determinar el tipo de fallo y el momento en el que se ha producido. De este modo, habiendo estudiado la morfología de las anteriores celdas, se puede apreciar que cada una de ellas presenta peculiaridades únicas que serían claves a la hora de encontrar el motivo del fallo.

7 CONCLUSIONES

7.1 LIMITACIONES

A lo largo de este trabajo se ha estado mencionando determinados problemas con el software de uso, es por ello que la mayor limitación que ha presentado este proyecto ha sido el poder de computación. Al no poder disponer de un ordenador de sobremesa fiable durante la fase de análisis informático, ha aumentado en gran medida el tiempo de procesado de las imágenes, ya que Dragonfly no dispone de un sistema de autoguardado y, al menos en el equipo portátil tiene una fuerte tendencia a cerrarse súbitamente perdiendo horas de trabajo y computación.

Por otro lado, y como se verá en el presupuesto final del segundo documento de este proyecto, existe una limitación económica, ya que el uso de la microscopía de rayos X no es muy accesible. Además, este tipo de escaneos deben preverse en el tiempo, pues esta tecnología no está muy extendida pero sí ampliamente solicitada, lo que genera largas esperas para poder adquirir los resultados de los escaneos.

Además, y relativo al software de trabajo, existe una gran barrera de entrada ya que, para conseguir un manejo suficiente, que permita realizar actividades útiles en el software, se debe tener un conocimiento bastante profundo del mismo, lo que suma muchas horas en capacitación al proyecto.

7.2 CONCLUSIONES

A lo largo de este proyecto se ha podido conseguir los objetivos propuestos al inicio del mismo, puesto que se ha podido alcanzar la visualización de la morfología interna de las baterías de iones de litio. Además de esto, también se ha realizado un estudio cualitativo de dicha morfología interna permitiendo evaluar las diferentes razones de fallo en base a características físicas de la batería.

Por otro lado, en cuanto a los objetivos secundarios, se puede decir que han sido completados satisfactoriamente, ya que se ha alcanzado un buen manejo del programa gracias al cual se han generado diversos modelos de segmentación. Estos modelos han llevado a la cuantificación del material interno de la pila. Finalmente se han conseguido también generar una metodología de medición de partículas con la que evaluar el efecto del “cracking” de las celdas.

Por último, se pueden exponer las siguientes conclusiones:

- Pese a tener una buena morfología interna una batería puede haber pasado por una fuga térmica y ser inservible.
- Se debe prestar mucha atención al desprendimiento de capas del “jelly roll”, ya que denota la sanidad de la celda.

- El “cracking” de partículas puede hacer que su radio medio aumente de tamaño.
- La escala idónea para medir las partículas de ánodo y cátodo será la correspondiente a 100 μm .
- Los abusos que actúan directamente sobre la carcasa son más peligrosos que el calentamiento progresivo.
- En una celda, el estado de carga determina la peligrosidad de la fuga térmica.
- La tapa de venteo es una de las partes más castigadas de la celda.

7.3 ESTUDIOS FUTUROS

Con el fin de paliar los efectos comprobados en este estudio, sería recomendable estudiar las siguientes alternativas, sobre las que se van a dar unas pinceladas:

- Creación de un sistema de refrigeración con materiales de cambio de fase:
Existen materiales de cambio de fase con alto calor latente, que pueden servir para aislar el fenómeno de fuga térmica a una única celda. De este modo cuando exista “Thermal Runaway” en un módulo de baterías, se podrá evitar la propagación mediante la refrigeración, evitando que las celdas adyacentes sufran un calentamiento local, tal y como sucede en los ensayos de Láser.^[19]
- Generación de un sistema de descarga rápida:
A fin de reducir los daños materiales y humanos de la fuga térmica, cabe la posibilidad de investigar el modo de una descarga rápida de las celdas una vez llegada la temperatura de autocalentamiento. De esta manera, se podría reducir el efecto de la fuga térmica como se ha visto en el apartado 6.6 alcanzando niveles de carga inferiores.
- Desarrollo de elementos pasivos implícitos en el diseño de la celda:
Considerando las tapas de venteo o los cierres mecánicos, por ejemplo. Sería una buena línea de investigación el estudio del tamaño ideal de las aberturas de la tapa de venteo, o en su defecto materiales resistentes a perforaciones o impactos.

Vistas las posibles soluciones que se podrían dar para paliar el efecto de la fuga térmica, la solución cuyo estado es más avanzado es la inclusión de materiales de cambio de estado en la refrigeración de la propia celda. Sin embargo, dados los resultados obtenidos en este proyecto, la opción que se ha considerado más viable a la hora de salvaguardar al usuario y proteger el resto de las celdas, es la descarga rápida de la batería.

Esta solución es la que ha sido mejor valorada, por el hecho de que una morfología interna muy similar a la original supone una liberación de calor durante la fuga térmica muy reducida, de este modo, con una refrigeración convencional se podría evitar la propagación del “Thermal Runaway” a la batería que está sufriendo dicho fenómeno.

Finalmente, se considera que la ampliación de los elementos pasivos de seguridad en la propia celda no es efectiva para frenar la fuga térmica, y aunque puedan disminuir el nivel de peligrosidad, no son lo suficientemente efectivos comparados al resto de alternativas.

8 REFERENCIAS

- [1] S. De, E. De, M. Ambiente, P. De San, and J. De La Cruz, "MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO INFORME RESUMEN DE LA DIRECCIÓN GENERAL DE CALIDAD Y EVALUACIÓN AMBIENTAL DEL INVENTARIO NACIONAL DE EMISIONES A LA ATMÓSFERA PARA LA SERIE 1990-2021 (EDICIÓN DE 2023)." [Online]. Available: www.miteco.gob.eshttps://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/buzon-inv_emisiones@miteco.es
- [2] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, "The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 89. Elsevier Ltd, pp. 292–308, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [3] P. U. Nzereogu, A. D. Omah, F. I. Ezema, E. I. Iwuoha, and A. C. Nwanya, "Anode materials for lithium-ion batteries: A review," *Applied Surface Science Advances*, vol. 9. Elsevier B.V., Jun. 01, 2022. doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100233.
- [4] M. F. Lagadec, R. Zahn, and V. Wood, "Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators," *Nature Energy*, vol. 4, no. 1. Nature Publishing Group, pp. 16–25, Jan. 01, 2019. doi: 10.1038/s41560-018-0295-9.
- [5] M. Asadnia, M. Sadat-Shojai, M. Moslehi, and F. Hamidi, "Zwitterionic cellulosic membrane as a new separator with enhanced ionic conductivity and performance for lithium-ion batteries," *Cellulose*, vol. 31, no. 7, pp. 4395–4407, May 2024, doi: 10.1007/s10570-024-05903-y.
- [6] Q. Wang, L. Jiang, Y. Yu, and J. Sun, "Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect," *Nano Energy*, vol. 55. Elsevier Ltd, pp. 93–114, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.10.035.
- [7] J. Weng *et al.*, "Safety issue on PCM-based battery thermal management: Material thermal stability and system hazard mitigation," *Energy Storage Materials*, vol. 53. Elsevier B.V., pp. 580–612, Dec. 01, 2022. doi: 10.1016/j.ensm.2022.09.007.
- [8] X. Feng *et al.*, "Key characteristics for thermal runaway of Li-ion batteries," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 4684–4689. doi: 10.1016/j.egypro.2019.01.736.
- [9] J. I. Goldstein *et al.*, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis."
- [10] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)."

- [11] C. Rahe, S. T. Kelly, M. N. Rad, D. U. Sauer, J. Mayer, and E. Figgemeier, "Nanoscale X-ray imaging of ageing in automotive lithium ion battery cells," *J Power Sources*, vol. 433, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.039.
- [12] D. Patel, J. B. Robinson, S. Ball, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, "Thermal Runaway of a Li-Ion Battery Studied by Combined ARC and Multi-Length Scale X-ray CT," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 9, p. 090511, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab7fb6.
- [13] D.-W. Chung, P. R. Shearing, N. P. Brandon, S. J. Harris, and R. E. García, "Particle Size Polydispersity in Li-Ion Batteries," *J Electrochem Soc*, vol. 161, no. 3, pp. A422–A430, 2014, doi: 10.1149/2.097403jes.
- [14] E. Trevisanello, R. Ruess, G. Conforto, F. H. Richter, and J. Janek, "Polycrystalline and Single Crystalline NCM Cathode Materials—Quantifying Particle Cracking, Active Surface Area, and Lithium Diffusion," *Adv Energy Mater*, vol. 11, no. 18, May 2021, doi: 10.1002/aenm.202003400.
- [15] Q. Liu *et al.*, "Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries," *RSC Adv*, vol. 6, no. 91, pp. 88683–88700, 2016, doi: 10.1039/c6ra19482f.
- [16] A. García, J. Monsalve-Serrano, F. de Vargas Lewiski, and C. Guaraco-Figueira, "Enhancing thermal runaway characterization in NMC811 lithium-ion batteries through laser-induced triggering," *J Power Sources*, vol. 610, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.jpowsour.2024.234744.
- [17] A. García, J. Monsalve-Serrano, F. de Vargas Lewiski, and D. Golke, "Analysis of the thermal runaway phenomenon of Nickel-Manganese-Cobalt cells induced by nail penetration through high-speed infrared imaging," *J Energy Storage*, vol. 75, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109709.
- [18] L. Zhang, L. Liu, A. Terekhov, D. Warnberg, and P. Zhao, "Thermal runaway of Li-ion battery with different aging histories," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 185, pp. 910–917, May 2024, doi: 10.1016/j.psep.2024.03.077.
- [19] X. Liu, P.-Y. Wu, C.-Q. Su, X. Xiong, and Y.-P. Wang, "Li-ion battery thermal management and thermal runaway suppression method of combining phase change material and annular thermoelectric cooler," *J Energy Storage*, vol. 82, p. 110564, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.110564.



Presupuesto

Nombre alumno: Luna Mateo, Jose

Nombre tutor: Monsalve Serrano, Javier

Curso: 2023/2024

PRESUPUESTO

El presupuesto de este de este proyecto comprende tanto las materias primas, los gastos de personal y los equipos utilizados.

Tabla 1: Presupuesto del proyecto

Gastos de personal			
Categoría	Dedicación (h)	Tasa horaria (€/h)	Coste (€)
Estudiante	300	10	3.000,00 €
Director de proyecto	20	15	300,00 €
Total			3.300,00 €

Materias primas			
Categoría	Unidades (ud.)	Precio unitario (€/ud.)	Coste (€)
Batería LG mh1	8	92,4	739,20 €
Total			739,20 €

Equipo y licencias de software			
Categoría	Unidades	Precio unitario (€/ud.)	Coste (€)
Zeiss Xradia 620 Versa	20	450	9.000,00 €
Dragonfly 3D (1 año)	1	2000	2.000,00 €
Asus Vivobook 14S	1	700	700,00 €
HP Z8	1	14738,95	14.738,95 €
Total			26.438,95 €

Presupuesto general		
Categoría		Coste (€)
Gastos de personal		3.300,00 €
Materias primas		739,20 €
Equipo y licencias de software		26.438,95 €
Total		30.478,15 €
Beneficio industrial (13%)		3.962,16 €

Total del presupuesto	34.440,31 €
------------------------------	--------------------

El presupuesto del proyecto es de TREINTA Y CUATRO MIL CUATROCIENTOS CUARENTA CON TREINTA Y UN euros.



Anexos

Nombre alumno: Luna Mateo, Jose

Nombre tutor: Monsalve Serrano, Javier

Curso: 2023/2024

Anexo I: Resumen ejecutivo del proyecto

TABLA 1: Resumen ejecutivo del proyecto.

CONCEPT (ABET)	CONCEPTO (traducción)	¿Cumple? (S/N)	¿Dónde? (Páginas)
1. IDENTIFY:	1. IDENTIFICAR:		
1.1 Problem statement and opportunity	1.1 Planteamiento del problema y oportunidad	Sí	12
1.2 Constraints (standards, codes, needs, requirements & specifications)	1.2 Restricciones (normas, códigos, necesidades, requisitos y especificaciones)	Sí	20 a 23 y 88
1.3 Setting of goals	1.3 Establecimiento de objetivos	Sí	13
2. FORMULATE:	2. FORMULAR:		
2.1 Creative solutions generation (analysis)	2.1 Generación de soluciones creativas (análisis)	Sí	44 a 48 y 89
2.2 Evaluation of multiple solutions and decision making (synthesis)	2.2 Evaluación de múltiples soluciones y toma de decisiones (síntesis)	Sí	89
3. SOLVE:	3. RESOLVER:		
3.1 Fulfilment of goals	3.1 Cumplimiento de objetivos	Sí	88 y 89
3.2 Overall impact and significance (contributions and practical recommendations)	3.2 Impacto global y alcance (contribuciones y recomendaciones prácticas)	Sí	88 y 89