

Reducción de orden por discretización de un modelo electroquímico para un supercapacitor

Aldo Romero-Becerril[†], Luis Alvarez-Icaza[‡]
Instituto de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México
Coyoacán, D.F., 04510, México

Resumen—Se estudia un modelo electroquímico para un capacitor de doble capa eléctrica con el fin de encontrar aproximaciones adecuadas de orden reducido. El modelo está regido por una ecuación diferencial de orden infinito como ecuación de estado, la cual se ha propuesto aproximar con sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias obtenidos por semidiscretización espacial. Con este propósito se evalúan varios métodos de discretización, tanto en el dominio del tiempo como de la frecuencia. Asimismo, se exploran dos criterios para la selección del orden de las aproximaciones. El primero toma en cuenta el ancho de banda de la señal de prueba y en el segundo se analizan los residuos de la respuesta del sistema. Se confirma que el método de cuadratura diferencial en su versión polinomial es el más preciso. Además se concluye que el criterio de selección de orden por análisis de residuos es el menos conservador.

Palabras clave: Modelado de supercapacitores, sistemas de almacenamiento de energía, sistemas de parámetros distribuidos, discretización.

I. INTRODUCCIÓN

Los supercapacitores o ultracapacitores son dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía clasificados entre los capacitores ordinarios y las baterías. Los capacitores de doble capa eléctrica (CDCE), estudiados en este trabajo, son el tipo más común de supercapacitores. Pueden tener capacitancias de hasta 5000 F, poseen eficiencias de energía que van del 85 % al 98 % y pueden alcanzar más de 500 000 ciclos de carga y descarga al 100 % de su capacidad de almacenamiento. Estos dispositivos tienen densidades de energía y de potencia de 5 Wh kg⁻¹ y 10 000 W kg⁻¹, respectivamente (Hadjipaschalis *et al.*, 2009), es decir, soportan mayores picos de corriente que cualquier tecnología de baterías aunque sólo por tiempos cortos.

Los CDCEs pueden ser usados como fuentes auxiliares de potencia de baterías, celdas de combustible y motores de combustión interna, por ejemplo. La hibridación mejora el aprovechamiento de la energía, incrementa la vida útil y evita el sobredimensionamiento de almacenadores y generadores de energía. Por esta razón, es fundamental contar con modelos matemáticos adecuados para CDCEs, los cuales permitan llevar a cabo análisis de la dinámica, simulaciones numéricas eficientes, identificación de parámetros y diseño de estrategias de control.

Los modelos electroquímicos son de particular interés debido a su significado físico. En (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010a) y (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b) se propone un modelo electroquímico reformulado, el cual consiste en la simplificación de un modelo más complejo propuesto en (Verbrugge y Lu, 2005). Aunque el modelo electroquímico reformulado es funcional para los propósitos planteados, su implantación numérica es poco eficiente y complicada, pues está regido por una ecuación diferencial parcial como ecuación de estado. Por esta razón, anteriormente se propuso usar semidiscretización espacial, es decir, aproximar la ecuación de estado de orden infinito sobre un conjunto finito de puntos escogidos sobre el dominio espacial. El resultado es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales al cual se puede llegar de varias formas. En particular, se probaron las aproximaciones obtenidas con el método de diferencias finitas, del elemento finito y de cuadratura diferencial. Se concluyó que este último en su versión polinomial es el más preciso. Sin embargo, las pruebas se realizaron con base en una señal específica y su validez no puede generalizarse para otras señales. Por otra parte, el problema relacionado con la selección del orden de las aproximaciones quedó abierto.

En este trabajo se presentan los resultados de evaluaciones exhaustivas hechas a las aproximaciones obtenidas con los métodos arriba mencionados en combinación con tres distribuciones de puntos de discretización. Las pruebas se realizan en los dominios del tiempo y la frecuencia, permitiendo conclusiones más sólidas. También se exploran dos criterios de selección de orden. El primero consiste en escoger adecuadamente el ancho de banda del modelo aproximado, mientras en el segundo se analizan los residuos de la respuesta del sistema. Finalmente, se confirma que el método de cuadratura diferencial en su forma polinomial es el más preciso y se concluye que el segundo criterio de selección de orden es el menos conservador.

II. MODELADO DE UN CDCE

II-A. Operación de un CDCE

Un CDCE está formado por dos electrodos idealmente idénticos y un separador entre ellos [ver por ejemplo (Srinivasan y Weidner, 1999)]. Los electrodos son sustratos conductores de carbono poroso, cada uno con un colector de corriente, mientras el separador es una matriz porosa

[†]Aldo Romero-Becerril, estudiante, ARomeroB@iingen.unam.mx

[‡]Luis Alvarez-Icaza, profesor, alvar@pumas.iingen.unam.mx

no conductora. Los huecos en todo el supercapacitor están rellenos con una solución electrolítica. Según el electrolito utilizado, pueden alcanzarse entre 1 y 3 V en los terminales.

Durante la recarga, los iones en la solución migran debido al campo eléctrico creado entre los electrodos por la corriente aplicada. En la interfase sustrato-solución de cada electrodo se forman dos capas de partículas cargadas, una del lado del sustrato y otra del lado de la solución, cada una con carga opuesta a la otra. Un proceso similar pero en dirección contraria ocurre durante la descarga. El efecto es rápido y fácilmente reversible bajo condiciones normales de operación ya que no existen otras reacciones involucradas o son insignificantes (Hadjipaschalis *et al.*, 2009).

II-B. Modelo electroquímico reformulado

El modelo electroquímico reformulado en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010a) y (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b) es una simplificación de los modelos propuestos en (Verbrugge y Lu, 2005) y (Srinivasan y Weidner, 1999), basados en la teoría de electrodos porosos. El modelo reformulado resulta al desprestigiar el efecto de la dinámica del electrolito sobre la respuesta del sistema, suposición sustentada en (Verbrugge y Lu, 2005), así como en considerar que los electrodos del CDCE son idénticos en geometría y composición (Srinivasan y Weidner, 1999).

La ecuación de estado

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{D_e}{\delta^2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (1)$$

conocida como ecuación de difusión eléctrica, describe la evolución y distribución de la diferencia de potencial interfacial $\eta(t, x)$ en el electrodo positivo del supercapacitor. Las condiciones de frontera asociadas son

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{-\delta}{\sigma A} I_{cap} \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial \eta}{\partial x} \right|_{x=1} = \frac{\delta}{\kappa A} I_{cap}. \quad (2)$$

La señal de salida es la tensión V_{cap} en las terminales, la cual depende de la entrada y de la variable de estado evaluada en los extremos del dominio espacial, tal que

$$V_{cap} = \frac{2\kappa}{\kappa + \sigma} \eta(x=0) + \frac{2\sigma}{\kappa + \sigma} \eta(x=1) + \frac{1}{A} \left(\frac{2\delta}{\kappa + \sigma} + \frac{\delta_{sep}}{\kappa_{sep}} \right) I_{cap}. \quad (3)$$

Los parámetros del modelo son: D_e la difusividad eléctrica, δ el espesor de los electrodos, σ y κ son las conductividades efectivas del sustrato y de la solución electrolítica en los electrodos, respectivamente. δ_{sep} y κ_{sep} son el espesor y la conductividad electrolítica en el separador y A es el área transversal del CDCE. I_{cap} es la corriente aplicada en los terminales, t el tiempo y $x \in [0, 1]$ es la posición a lo largo del electrodo positivo normalizada contra δ . Fijando la condición inicial $\eta(0, x) = \eta_0(x)$ se tiene un problema de Cauchy bien condicionado para η .

II-C. Aproximación por semidiscretización espacial

El método de semidiscretización espacial o método de líneas consiste, en este caso, en aproximar la ecuación de estado (1) en un conjunto finito de puntos sobre el dominio espacial. Al aplicar cualquier método de discretización, la ecuación de difusión eléctrica puede aproximarse con el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales

$$\frac{d}{dt} \vec{\eta} = K \left(\bar{A} \vec{\eta} + \bar{B} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \right) \quad (4)$$

en todo el conjunto de puntos x_i , con $i = 1, 2, \dots, N$, o sólo en un subconjunto. Para esta última ecuación se definen $\alpha = \partial \eta / \partial x|_{x=0}$, $\beta = \partial \eta / \partial x|_{x=1}$ y $K = D_e / \delta^2$.

Dependiendo del método de discretización, podría no existir una ecuación diferencial para algunos puntos específicos, por lo general, aquellos donde se aplican las condiciones de frontera. Esto ocurre con el método de diferencias finitas (DF) y el método de cuadratura diferencial (CD) aplicados en su forma clásica, mientras para el método del elemento finito (EF) sí es posible plantear una ecuación diferencial en cada punto de discretización. En cualquier caso, si $x_1 = 0$ y $x_N = 1$, las variables $\eta_1 = \eta(x=0)$ y $\eta_N = \eta(x=1)$, necesarias para evaluar la función objetivo (3), pueden calcularse con la ecuación algebraica

$$\eta_j = \bar{C}_j \vec{\eta} + \bar{D}_j \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}, \quad (5)$$

donde $j = \{1, N\}$. Las matrices $\bar{A} \in \mathbb{R}^{q \times q}$, $\bar{B} = [\bar{b}_1 \ \bar{b}_2] \in \mathbb{R}^{q \times 2}$, $\bar{C}_j \in \mathbb{R}^{1 \times q}$, $\bar{D}_j = [\bar{d}_{j,1} \ \bar{d}_{j,2}] \in \mathbb{R}^{1 \times 2}$ resultan del proceso de semidiscretización. El orden de (4) es $q = N-2$ para el caso de DF y CD, y $q = N$ para EF. Finalmente, el modelo de orden reducido resulta de la forma estándar

$$\frac{d}{dt} \vec{\eta} = \mathbf{A} \vec{\eta} + \mathbf{B} I_{cap}, \quad (6)$$

$$V_{cap} = \mathbf{C} \vec{\eta} + \mathbf{D} I_{cap}. \quad (7)$$

Las matrices \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} y \mathbf{D} del sistema, definidas en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010a) y (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b), son una combinación de los parámetros del modelo electroquímico reformulado y de las matrices \bar{A} , \bar{B} , \bar{C}_j y \bar{D}_j .

III. MÉTODOS DE DISCRETIZACIÓN

III-A. Método de diferencias finitas (DF)

El método de diferencias finitas centradas de tres puntos es quizás el más sencillo y conocido. Consiste en aproximar términos diferenciales de una función $f(x)$ en los puntos de interés x_i a través de los valores funcionales en x_i y en los puntos adyacentes x_{i-1} y x_{i+1} . Los factores de ponderación de cada valor funcional se obtienen haciendo combinaciones lineales de las series de Taylor de $f(x_{i-1})$, $f(x_i)$ y $f(x_{i+1})$ desarrolladas alrededor de x_i . Un método sistemático para este propósito se plantea en (Lomax *et al.*, 1999).

Con este método, la aproximación de (1) es

$$\frac{d\eta_i}{dt} = K \begin{cases} \sum_{k=i}^{i+1} b_{i,k}\eta_k + c_1\alpha & \text{para } i=2, \\ \sum_{k=i-1}^{i+1} b_{i,k}\eta_k & \text{para } i=3, \dots, N-2, \\ \sum_{k=i-1}^i b_{i,k}\eta_k + c_N\beta & \text{para } i=N-1, \end{cases} \quad (8)$$

con el vector $\vec{\eta} = [\eta_2 \ \eta_3 \ \dots \ \eta_{N-1}]^\top$, donde $\eta_i = \eta(x_i)$. Los coeficientes $b_{i,k}$ son en general funciones de los puntos x_{i-1} , x_i y x_{i+1} [ver (Ferziger y Perić, 2002)].

III-B. Método del elemento finito (EF)

Es muy usado, sobre todo en problemas de dos o tres dimensiones, debido a su facilidad de aplicación en geometrías irregulares. En su forma más sencilla, el método del elemento finito consiste en aproximar una función $f(x)$ por medio de segmentos o elementos lineales de modo que $f_i(x) \approx N_i f(x_i) + N_{i+1} f(x_{i+1})$, donde N_i y N_{i+1} son conocidas como funciones de aspecto. Como para DF, (1) en general se aproxima por medio de (8), pero las líneas de esta última ecuación ahora son válidas para $i = 1$, $i = 2, \dots, N-1$ e $i = N$, respectivamente. El vector de estado en este caso es $\vec{\eta} = [\eta_1 \ \eta_2 \ \dots \ \eta_N]^\top$. Según la formulación de Galerkin (Segerlind, 1984), para (1) se plantea una función integral de error

$$R_i = - \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} W_i \left(\frac{D_e}{\delta^2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} - \frac{\partial \eta}{\partial t} \right) \quad (9)$$

en cada punto de semidiscretización x_i . Esta ecuación se resuelve en dos partes, una para cada elemento adyacente a x_i . Se toma la función de aspecto N_i del elemento correspondiente como función de ponderación W_i , resultando los coeficientes $b_{i,k}$ al hacer $R_i = 0$.

III-C. Método de cuadratura diferencial (CD)

Con este método, el término diferencial $\partial^2 f(x)/\partial x^2$ puede aproximarse en un punto x_i por medio de combinaciones lineales de los valores funcionales de $f(x)$ en todos los puntos de discretización, no sólo en aquellos cercanos a x_i (Shu, 2000). Al usar este método debe asumirse que la función $f(x)$ es suave y puede aproximarse con una suma de polinomios $f(x) = \sum_{k=1}^N c_k x^{k-1}$ o con una serie trigonométrica $f(x) = a_0 + \sum_{k=1}^{N/2} (a_k \cos mx + b_k \sin mx)$. En el primer caso se habla de cuadratura diferencial basada en polinomios (CDP), mientras el segundo caso se conoce como cuadratura diferencial basada en expansiones de Fourier (CDF). Así, la discretización de (1) es

$$\frac{d\eta_i}{dt} = K \sum_{k=2}^{N-1} b_{i,k}\eta_k + c_i\beta \quad \text{para } i=2, \dots, N-1, \quad (10)$$

mientras el vector de estado resulta igual que para DF. Con cualquiera de los dos enfoques, CDP o CDF, los coeficientes $b_{i,k}$ de (10) se calculan explícitamente en función de los puntos de discretización. Usando información de todos los puntos y no sólo de aquellos adyacentes al de interés se espera una mejor aproximación.

III-D. Distribución de los puntos de discretización

Además del método seleccionado, la precisión de una aproximación por discretización depende de la cantidad y la colocación de los puntos. En este trabajo se consideran tres distribuciones (Shu, 2000):

1. Distribución uniforme o equidistante (DU).
2. Distribución de Chebyshev-Gauss-Lobatto (CGL): Los puntos se acercan entre sí hacia las fronteras del dominio con $x_i = 1/2 - (1/2) \cos[(i-1)\pi/(N-1)]$.
3. Raíces de los polinomios trasladados de Legendre (RPL): Las raíces de estos polinomios caen dentro de $x \in (0, 1)$. En unión con los puntos auxiliares $x_1 = 0$ y $x_N = 1$, estas raíces pueden usarse como puntos de discretización.

IV. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE ORDEN

Los dos criterios de selección de orden mencionados pero no discutidos en (Smith *et al.*, 2008) para el caso de una celda de iones de litio se exploran en esta sección. El primero se basa en la selección del ancho de banda del modelo, mientras en el segundo se realiza un análisis de residuos. La suposición en ambos casos es que la señal de excitación consiste en un pulso rectangular o una composición de varios pulsos.

IV-A. Selección de ancho de banda

Este criterio consiste en escoger el orden del sistema tal que su espectro cubra todo o, por lo menos, la mayor parte del ancho de banda asociada a una señal de prueba. Suponiendo que la entrada I_{cap} es un pulso rectangular

$$I_{cap}(t) = \begin{cases} 1 & \text{para } t \in [0, d] \\ 0 & \text{para } t \in [d, \infty) \end{cases} \quad (11)$$

de amplitud unitaria y duración $d > 0$, es fácil demostrar que su espectro de energía es

$$E(\omega) = |\hat{I}_{cap}(\omega)|^2 = d^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\omega d}{2\pi} \right), \quad (12)$$

donde $\hat{I}_{cap}(\omega)$ es la transformada de Fourier de (11) y $\text{sinc}(x) = \sin(\pi x)/\pi x$. En la Fig. 1 se observa que la primera raíz de (12) ocurre en $\omega = \pm 2\pi/d$. Asimismo, tomando la integral de (12) sobre $\omega \in [-2\pi/d, 2\pi/d]$, se concluye que poco más del 90% de la energía de la señal está contenida en el ancho de banda $\omega \in [0, 2\pi/d]$.

Los modos de la respuesta transitoria de la ecuación de difusión eléctrica son $\exp(p_m t)$, donde $p_m = -K\lambda_m$ para $m = 1, 2, \dots$, tal que $\lambda_m = (m-1)^2 \pi^2 \geq 0$ son los valores característicos del problema de Sturm-Liouville asociado. Sea p_q el polo más rápido de la aproximación (4). Con este criterio de selección de orden debe satisfacerse que $|p_q| \geq 2\pi/d$, o bien

$$q \geq 1 + \sqrt{2/Kd\pi}. \quad (13)$$

De esta forma se asegura que el espectro del modelo de orden reducido cubre el ancho de banda donde la mayor

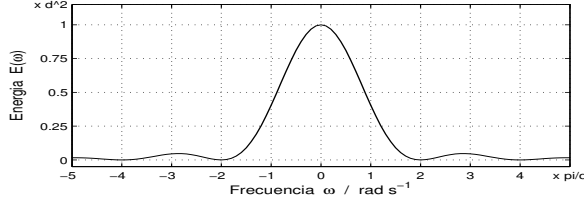


Figura 1: Espectro de energía de un pulso rectangular

parte de la energía de la señal de entrada está concentrada. Si I_{cap} consiste en más de un pulso rectangular, basta con estudiar el de menor duración, pues su ancho banda principal cubrirá el de otros pulsos más largos.

IV-B. Análisis de residuos

Tomando la transformada de Laplace de la ecuación de difusión eléctrica (1), resolviendo la ecuación diferencial ordinaria para x e introduciendo las condiciones de frontera, resulta la respuesta de la variable de estado en el dominio de la frecuencia compleja (Srinivasan y Weidner, 1999):

$$\hat{\eta}(s, x) = \frac{-\hat{\alpha}(s) \cosh\left[(1-x)\sqrt{s/K}\right] + \hat{\beta}(s) \cosh(x\sqrt{s/K})}{\sqrt{s/K} \sinh(\sqrt{s/K})}. \quad (14)$$

En la función objetivo (3) sólo importa el valor de η en los extremos del dominio espacial. Entonces, evaluando (14) en $x = 0$ y $x = 1$ se obtiene el par

$$\hat{\eta}(s, 0) = -G_1(s)\hat{\alpha}(s) + G_0(s)\hat{\beta}(s), \quad (15)$$

$$\hat{\eta}(s, 1) = -G_0(s)\hat{\alpha}(s) + G_1(s)\hat{\beta}(s), \quad (16)$$

con las funciones de transferencia

$$G_0(s) = \frac{1}{\sqrt{s/K} \sinh(\sqrt{s/K})}, \quad (17)$$

$$G_1(s) = \frac{1}{\sqrt{s/K} \coth(\sqrt{s/K})}. \quad (18)$$

Debido a la simetría de (15) y (16) se considerará $\alpha = 0$ para el análisis de residuos, asumiendo β como la única señal de excitación. Por una parte, $G_0(s)$ puede expandirse como una suma infinita de sus modos, tal que

$$G_0(s) = \frac{K}{s} + \sum_{m=2}^{\infty} \frac{2K(-1)^{m-1}}{s - p_m}. \quad (19)$$

Esta expansión muestra que todos los modos relacionados polos diferentes de cero, aunque alternan de signo cada vez, tienen la misma magnitud y, por consecuencia, la misma importancia. Entonces, no es posible establecer un criterio de selección de orden directamente a partir de $G_0(s)$.

Si ahora β es un pulso con las mismas características de (11) y transformada de Laplace $\hat{\beta}(s) = (1 - e^{-ds})/s$, la expansión de la convolución de $G_0(s)$ y $\hat{\beta}(s)$ es

$$G_0(s)\hat{\beta}(s) = \left[\frac{K}{s^2} + \sum_{m=2}^{\infty} \frac{2K(-1)^{m-1}}{p_m} \left(\frac{1}{s - p_m} - \frac{1}{s} \right) \right] \times (1 - e^{-ds}). \quad (20)$$

En este caso, cada modo está ponderado por un residuo $\text{res}_m = 2K(-1)^{m-1}/p_m$, cuya magnitud decae a medida

que aumenta la rapidez del modo asociado. Este hecho permite definir un criterio de selección de orden. Evidentemente el modo dominante es res_2 , entonces, el orden de la aproximación (4) puede seleccionarse tal que

$$\left| \frac{\text{res}_q}{\text{res}_2} \right| = \left| \frac{p_2}{p_q} \right| = \frac{1}{(q-1)^2} \leq \varepsilon, \quad (21)$$

donde $\varepsilon \ll 1$ es un parámetro arbitrario que puede interpretarse como una medida de error.

Escogiendo una entrada oscilante $\beta = \hat{\beta} \sin(\omega_0 t)$, la expansión de la convolución entre $G_0(s)$ y $\hat{\beta}(s)$ es

$$G_0(s)\hat{\beta}(s) = \frac{K}{\omega_0 s} + \sum_{m=2}^{\infty} \frac{2K\omega_0(-1)^{m-1}}{\omega_0^2 + p_m^2} \frac{1}{s - p_m} + \frac{b_0 s + c_0}{s^2 + \omega_0^2}, \quad (22)$$

donde b_0 y c_0 definen la respuesta en estado estacionario. En (22) los residuos $\text{res}_m = 2K\omega_0(-1)^{m-1}/(\omega_0^2 + p_m^2)$ también son funciones de la frecuencia $\omega_0 > 0$ y alcanzan su magnitud máxima $|\text{res}_m| = 2K/|p_m|$ cuando $\omega_0 = |p_m|$. Si se formula el criterio tomando las magnitudes máximas de los residuos se llega al mismo resultado obtenido en (21). Por tanto, si β es un pulso rectangular representado por la suma infinita de funciones oscilantes, entonces la respuesta debida a frecuencias mayores a $|p_q|$ es despreciable.

Un análisis similar puede llevarse a cabo para $\hat{\eta}(s, 1)$ y $G_1(s)$, llegando a los mismos resultados que para $\hat{\eta}(s, 0)$ y $G_0(s)$. La única diferencia es la ausencia del término $(-1)^{m-1}$ durante el desarrollo.

V. RESULTADOS

Las aproximaciones obtenidas se evaluaron en el dominio del tiempo usando la medida de error

$$E_T = \frac{\mathcal{L}_2\{\vec{\eta}(t) - \vec{\eta}_b(t)\}}{\mathcal{L}_2\{\vec{\eta}_b(t)\}} \times 100\%, \quad (23)$$

donde $\vec{\eta}_b = [\eta_{b,1} \ \eta_{b,2} \ \dots \ \eta_{b,N}]^\top$ es la solución base interpolada en los puntos asociados a la aproximación en cuestión, mientras $\mathcal{L}_2\{\cdot\}$ implica la norma 2 de Lebesgue. En (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010a) y (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b) se usó un escalón unitario como señal de prueba y la respuesta de las aproximaciones se comparó contra la solución analítica de la ecuación de difusión. En este trabajo se aplicó en β un pulso rectangular unitario de duración $d = 0.4/K$ y las pruebas se realizaron durante una constante de tiempo completa, es decir, en el intervalo $t \in [0, 1/K]$, tal que se tomaran en cuenta las respuestas forzada y libre del sistema. En todas las pruebas se consideró $\alpha = 0$ por simetría. La programación se realizó en MathWorks[®] MATLAB[®]. La solución de referencia se obtuvo resolviendo la ecuación de difusión eléctrica con el algoritmo *pdepe* en una malla de 1000 puntos en el tiempo y 200 puntos en el espacio. Para resolver los sistemas derivados de las aproximaciones se usó *ode15s*. En la tabla I se resume el error porcentual E_T de algunas aproximaciones con el propósito de identificar las mejores. Se destaca que DF tuvo su mejor desempeño con CGL, EF con DU y CD en sus dos versiones con

TABLA I: Error porcentual de las aproximaciones

| Método | Orden | Espaciamiento | | |
|--------|-------|---------------|--------|--------|
| | | DU | CGL | RPL |
| DF | 3 | 4.5480 | 1.4928 | 2.1594 |
| | 5 | 2.1976 | 0.7737 | 1.1329 |
| | 7 | 1.2992 | 0.5176 | 0.6765 |
| | 9 | 0.8623 | 0.3628 | 0.4428 |
| | 11 | 0.6125 | 0.2691 | 0.3099 |
| EF | 3 | 6.7910 | 6.7910 | 6.7910 |
| | 5 | 1.8113 | 2.4319 | 3.1102 |
| | 7 | 0.8083 | 1.1496 | 1.3498 |
| | 9 | 0.4549 | 0.6585 | 0.7458 |
| | 11 | 0.2866 | 0.4259 | 0.4704 |
| CDP | 3 | 1.6516 | 0.8453 | 0.5936 |
| | 5 | 0.4226 | 0.1741 | 0.1220 |
| | 7 | 0.2016 | 0.0717 | 0.0511 |
| | 9 | 0.1091 | 0.0398 | 0.0292 |
| | 11 | 0.1002 | 0.0273 | 0.0218 |
| CDF | 3 | 25.1442 | 4.7010 | 4.8384 |
| | 5 | 6.6649 | 0.9383 | 0.3372 |
| | 7 | 2.1616 | 0.1605 | 0.0630 |
| | 9 | 0.7502 | 0.0496 | 0.0311 |
| | 11 | 0.2705 | 0.0282 | 0.0218 |

RPL, aunque se confirma que CDP es el método más preciso como se observó en (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010a) y (Romero-Becerril y Alvarez-Icaza, 2010b).

Por otra parte, se evaluó cualitativamente la respuesta en frecuencia, desde β hasta $\eta(x=0)$ y $\eta(x=1)$, de las mejores aproximaciones identificadas en los experimentos en el dominio del tiempo. Usando (4) y (5), se comparó la respuesta de cada aproximación contra la de las funciones de transferencia (17) y (18). Se consideraron, como ejemplo, aproximaciones de sexto orden ya que el comportamiento es consistente para órdenes mayores o menores. En todas las gráficas de la Fig. 2 la barra horizontal representa el límite superior del ancho de banda teórico de las aproximaciones. En 2a se observa que DF y EF siguen la respuesta en magnitud de (17) con mayor proximidad, mientras la respuesta de CD se aleja antes de llegar al límite. En 2b se ve que la respuesta en fase es mejor para CDP, siguiendo con mayor fidelidad a la referencia. Para el caso de (18), la respuesta en frecuencia de CDP es la mejor. Como se muestra en 2c, la respuesta en magnitud es muy buena hasta casi una década más allá del límite teórico, mientras la respuesta en fase se aleja sólo hasta después del límite, como se ve en 2d. En todos los casos EF es la aproximación con el peor desempeño, mostrando en general una mala respuesta en fase.

Con los parámetros del CDCE Maxwell PC 10 F tomados de (Sikha *et al.*, 2005) ($1/K = 4.217$ s), usando el criterio de selección de ancho de banda, el orden del sistema aproximado es $q = 10$, mientras con el criterio de análisis de residuos resultó ser $q = 6$ al tomar $\varepsilon = 0.05$ (5%). En la Fig. 3 se compara la respuesta de referencia y de las mejores aproximaciones ante un pulso rectangular de 19 A de amplitud, la corriente de corto circuito especificada por el fabricante, y 0.04 s de duración. En 3a se observa que todas las aproximaciones, a excepción de EF, son razonablemente

buenas cuando el orden se escoge tomando en cuenta el ancho de banda. Sin embargo, las aproximaciones por DF y EF se descomponen cuando se reduce el orden de 10 a 6, siendo EF la más afectada, como se ve en 3b. Por otra parte, se puede ver que las aproximaciones por CD, sobre todo cuando se usa CDP, siguen siendo aceptables aún si el orden se escoge con base en el análisis de residuos. Particularmente, se observa que la precisión de la aproximación de CDP de orden 6 es similar a la de DF de orden 10.

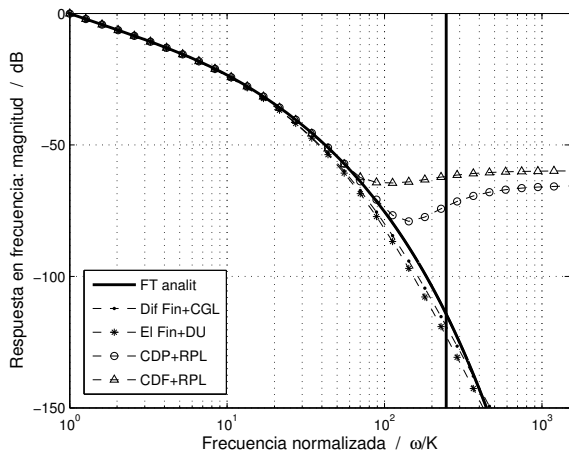
VI. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Se realizaron pruebas, tanto en el dominio del tiempo como de la frecuencia, de varias aproximaciones hechas a la ecuación de difusión eléctrica con distintos métodos de discretización. Las pruebas en el dominio de la frecuencia ayudaron a confirmar que el método de cuadratura diferencial combinado con las raíces de polinomios de Legendre es el método más preciso. Además, se exploraron dos criterios para la selección de orden del modelo aproximado, problema en general complicado. El criterio por análisis de residuos resultó ser el menos conservador, ofreciendo además aproximaciones de buena calidad.

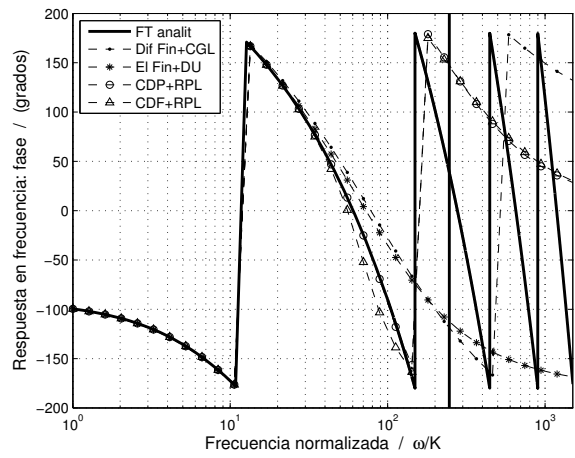
Como trabajo futuro se validará el modelo electroquímico reformulado a través de experimentos de carga y descarga. Se identificarán los parámetros y se estimará el estado de un CDCE Maxwell PC 10 F a través de un observador adaptable diseñado a partir de las mejores aproximaciones obtenidas por semidiscretización espacial.

REFERENCIAS

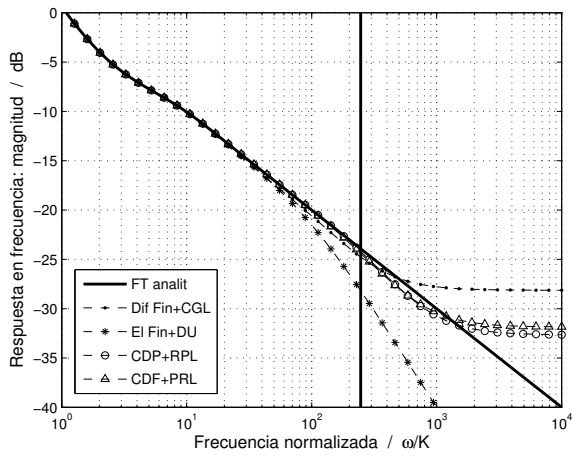
- Ferziger, J.H. y M. Perić (2002). *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer.
- Hadjipaschalis, I., A. Poullikkas y V. Efthimiou (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 1513–1522.
- Lomax, H., T. H. Pulliam y D. W. Zingg (1999). *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*. NASA. Electronic publication.
- Romero-Becerril, A. y L. Alvarez-Icaza (2010a). Modelo dinámico orientado a control de un supercapacitor. En: *Memorias del Congreso 2010 de la Asociación de México de Control Automático*. Puerto Vallarta, México.
- Romero-Becerril, A. y L. Alvarez-Icaza (2010b). Reduced order dynamical model for supercapacitors. En: *2010 7th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE 2010)*. Tuxtla Gutiérrez, México.
- Segerlind, J. L. (1984). *Applied finite element analysis*. John Wiley and Sons.
- Shu, C. (2000). *Differential Quadrature and Its Application in Engineering*. Springer.
- Sikha, G., R. E. White y B. N. Popov (2005). A Mathematical Model for a Lithium-Ion Battery/Electrochemical Capacitor Hybrid System. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A1682–A1693.
- Smith, K., C. Rahn y C.-Y. Wang (2008). Model Order Reduction of 1D Diffusion System Via Residue Grouping. *Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control* **130**, 011012–1–011012–8.
- Srinivasan, V. y J. W. Weidner (1999). Mathematical Modeling of Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **146**, 1650–1658.
- Verbrugge, M. W. y P. Lu (2005). Microstructural Analysis and Mathematical Modeling of Electric Double-Layer Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **150**, A1153–A1160.



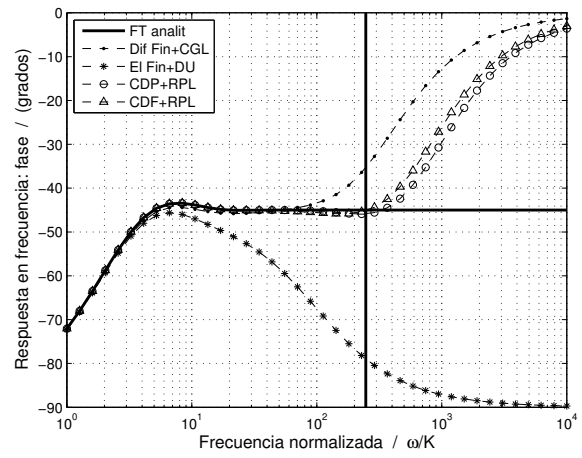
(a) Respuesta en magnitud desde β hasta $\eta(x=0)$



(b) Respuesta en fase desde β hasta $\eta(x=0)$

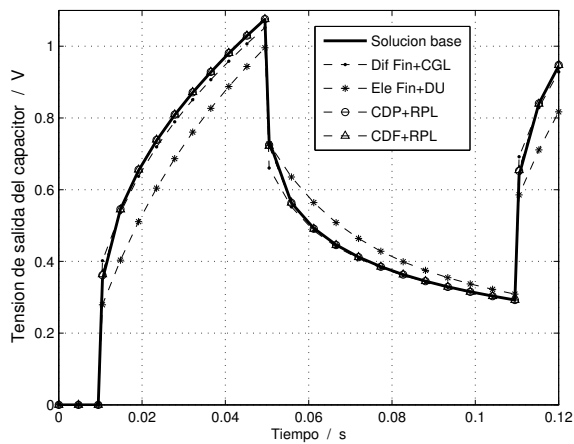


(c) Respuesta en magnitud desde β hasta $\eta(x=1)$

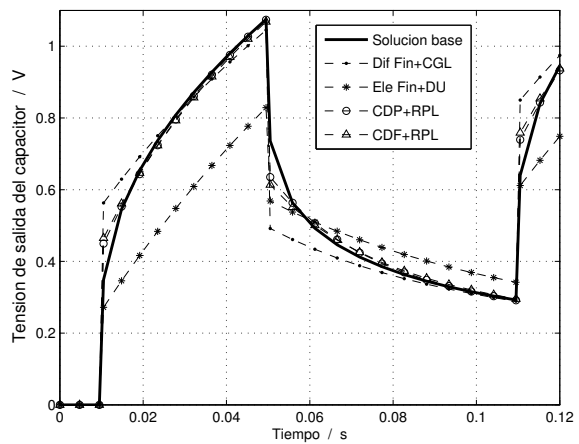


(d) Respuesta en fase desde β hasta $\eta(x=1)$

Figura 2: Respuesta en frecuencia de las aproximaciones



(a) Selección de orden por ancho de banda: orden 10



(b) Selección de orden por análisis de residuos: orden 6

Figura 3: Respuesta en tiempo de un CDCE ante un pulso rectangular