



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ELECTROQUÍMICA DE CELDAS DE LITIO -ION

Jorge Javier Acosta

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"**

Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio-ion (*)

Por Ing. Jorge Javier Acosta

Directores

**Dr. Juan Ramón Collet Lacoste
Dr. Carlos Enrique Schvezov**



(*) Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2009

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en la Unidad de Actividad Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, dirigido por el Dr. Gustavo Vigna.

Quiero agradecer a los jurados de esta tesis Ing. Guillermo Garaventa del INIFTA, a la Dra. Silvia Real del INIFTA y al Dr. Joaquín Sacanell de la CNEA, por sus valiosos aportes que enriquecieron mucho mi trabajo y de los cuales aprendí mucho y me permitió corregir algunos errores e imprecisiones.

Quiero expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, los Dres. Juan Ramón Collet-Lacoste y Carlos Enrique Schvezov y a las autoridades del Instituto de Tecnología Jorge A. Sábato que me permitieron realizar este trabajo de tesis así como también al personal técnico y administrativo que colaboró con nuestro trabajo y sin quienes no hubiera sido posible su realización.

Especialmente quiero agradecer a los Ing. Gustavo Enrique Estévez, Diego Javier Schmidt, Federico Ibañez e Ignacio Capparelli que me guiaron en el diseño y construcción de todos los dispositivos de medición electrónicos que se desarrollaron en este trabajo.

En particular quiero agradecer a los Sres. Julio Papalia, Miguel Ángel Jaime y Ernesto Raúl Alonso por la construcción de dispositivos en vidrio y torneado de piezas.

A mis compañeros de laboratorio.

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
1.1. Componentes de las celdas y baterías.....	4
1.2. Clasificación de celdas y baterías.....	6
1.2.1. Celdas o baterías primarias.....	6
1.2.2. Celdas o baterías secundarias o recargables.....	7
1.2.3. Baterías de reserva.....	8
1.2.4. Celdas de combustible.....	8
1.3. Funcionamiento electroquímico de una celda.....	11
1.3.1. Descarga.....	11
1.3.2. Carga.....	12
1.3.3. Celda de combustible.....	12
1.4. Breve cronología de los dispositivos electroquímicos de producción y almacenamiento de energía eléctrica (pilas, baterías y celdas de combustible).....	13
1.4.1. Historia más detallada de las celdas de combustible.....	14
1.4.2. Baterías de litio ion, un poco de historia.....	15
1.5. Capacidad, energía, potencia y variación de la F.E.M. en función de la temperatura y la presión de las pilas o baterías.....	17
1.5.1. Capacidad de una celda.....	17
1.5.2. Potencia y energía entregada.....	18
1.5.3. Efecto de la temperatura y la presión sobre el potencial a circuito abierto.....	21
1.6. Baterías de litio-ion.....	23
1.6.1. Descripción.....	23
1.6.2. Tipos de baterías de Li-ion.....	25
1.6.3. Ciclo de carga de la batería de Li-ion.....	27
1.6.4. Reacciones electroquímicas en las baterías de Li-ion.....	29
1.6.5. Materiales de electrodo positivo.....	30
1.6.6. Materiales de electrodo negativo.....	34
1.6.7. Electrolitos.....	37
1.6.8. Materiales separadores.....	39
1.6.9. Aditivos.....	41
1.6.10. Configuraciones de las celdas de Li-ion.....	41
1.7. Celdas de combustible.....	42
1.7.1. Estructura básica.....	43
1.7.2. Tipo de celdas de combustible. Clasificaciones.....	44
2. Generalidades sobre la medición y caracterización de celdas electroquímicas	51

2.1. Parámetros y procedimientos necesarios para la descripción eléctrica de una celda electroquímica.....	51
2.1.1. Tensión a circuito abierto y cerrado.....	51
2.1.2. Métodos de carga/descarga.....	52
2.1.3. Capacidad total.....	52
2.1.4. Capacidad diferencial.....	54
2.1.5. Contenido de energía.....	56
2.1.6. Eficiencias de carga y energética.....	57
2.1.7. Energía específica y densidad de energía.....	57
2.1.8. Resistencia interna.....	58
2.1.9. Auto-descarga.....	60
2.2. Medición de las propiedades eléctricas de una celda electroquímica por métodos de modulación. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	61
2.2.1. Las funciones de transferencia.....	61
2.2.2. Representación de las funciones de transferencia.....	62
2.2.3. Función de transferencia de impedancia.....	63
3. Parte experimental	65
3.1. Equipamiento utilizado en las mediciones	65
3.1.1. Medidas de tipo estacionarias	65
3.1.2. Medidas de modulación o impedancia.....	69
3.2. Hardware y software para la de adquisición de datos.....	73
3.2.1. El programa de adquisición.....	74
3.3. Tipos de celdas electroquímicas ensayadas	78
3.3.1. Celdas cilíndrica 18650.....	78
3.3.2. Celdas prismáticas.....	79
3.3.3. Celdas prismáticas Yuntong.....	79
4. Resultados y discusión	81
4.1. El ciclado de celdas	81
4.1.1. Curvas tensión tiempo.....	82
4.2. Análisis de la eficiencia de las celdas a diferentes corrientes de descarga.....	92
4.3. Resistencia interna.....	95
4.3.1. Medición de la resistencia interna por saltos de corriente	95
4.3.2. Medición de la resistencia interna según el protocolo de Prismáticas o método de dos corrientes	97
4.3.3. Comparación de las medidas obtenidas de resistencia interna.....	98
4.3.4. Comparación de los valores de resistencia interna en medidas consecutivas	101
4.3.5. Cálculo de la resistencia de contacto de los bornes.....	104
4.4. Capacidad diferencial	106
4.4.1. Análisis de la capacidad diferencial.....	108
4.5. Variación del potencial a circuito abierto a diferentes valores de DOD	111

4.6. Variación con el tiempo del potencial a circuito abierto para diferentes pilas de Li-ion	112
4.7. Medidas del valor del calor no compensado específico	113
4.8. Impedancia.....	115
4.8.1. Condiciones de estado estacionario para las medidas de EIS	115
4.8.2. Circuitos equivalentes.....	116
4.8.3. Ajustes de los diagramas de impedancia a través del método CNLS.....	119
4.8.4. Análisis de los parámetros de ajuste.....	131
5. Conclusiones	138
6. Anexos	143
6.1. Programas	143
6.1.1. Ajuste por mínimos cuadrados no lineales de los datos experimentales de impedancia con los modelos teóricos desarrollados	143
6.1.2. Programa de ajuste.....	148
7. Referencias.....	150

Resumen

La presente tesis está dedicada al estudio del comportamiento y desempeño eléctrico y electroquímico de celdas de Li-ion. Principalmente se muestran en forma comparativa los resultados obtenidos en diferentes modelos comerciales, tanto del tipo prismático como cilíndrico.

El objetivo principal ha sido contribuir a la elucidación de los procesos que caracterizan las cargas y descargas de las celdas de Li-ion. Una parte importante del trabajo está centrado en el desarrollo de sistemas de medición confiables para ser utilizados en el futuro en estudios más profundos con este tipo de celdas o celdas de otras tecnologías. Los estudios se llevaron a cabo utilizando técnicas eléctricas de tipo estacionarias y de modulación (impedancia compleja), para cuyo fin se desarrollaron nuevos códigos de cálculo que permiten un mejor análisis de los resultados.

En la primera parte de este trabajo de tesis se realizó una búsqueda bibliográfica sobre celdas electroquímicas; su clasificación, diferencias y ventajas de cada una, centrada principalmente en la tecnología de Li-ion y de celdas de combustible. Actualmente, éstas son las tecnologías hacia las cuales se orientan los estudios y desarrollos llevados a cabo en nuestro laboratorio.

Se planteó un nuevo modelo de circuito equivalente para describir los procesos de transferencia de carga y de transporte dentro de las celdas de Li-ion y se desarrollaron nuevos programas de ajuste de variable compleja más eficientes y robustos. Los resultados obtenidos de la impedancia compleja permiten, de forma rápida y segura, clasificar las celdas según su resistencia interna, demostrándose que la impedancia compleja debe usarse para el estudio del envejecimiento de celdas. Además, se demostró la importancia que tiene el cálculo de la capacidad diferencial, ya que los picos de capacidad diferencial característicos que aparecen en función del potencial, son propios de la tecnología y su variación relativa junto con los aumentos irreversibles de la resistencia interna permitirían dar una idea cuantitativa de la degradación de la capacidad global de la celda.

Abstract

The present thesis is dedicated to studying the behaviour and electrical performance of Li-ion cells. Results obtained are presented in a way that allows the comparison between different commercial models, both prismatic and cylindrical.

The principle aim was to contribute to elucidate the processes that are characteristic of charge and discharge of Li-ion cells. An important part of the work was the development of reliable measurement systems to be used in the future when performing more detailed studies using this type of cell or other technologies cells. Tests were performed making use of two electrical techniques, stationary and modulated (complex impedance). New calculation codes were developed specifically for this work, codes that lead to a better analysis of the results.

The first part of this work involved bibliographical research on electrochemical cells, their classification, differences between them, advantages and disadvantages of using each type. The technology focused on Li-ion and fuel cells, since these are the technologies we are heading to in studies and development performed in our laboratory. Great care was taken to design a new model of equivalent circuit that described the processes of charge transfer and transport in the Li-ion cell. New and more robust and efficient software for the fitting of equations using complex variable was also developed.

Results obtained from complex impedance allow a quick and reliable classification of the cells according to their internal resistance, which demonstrates that complex impedance is to be used imperatively in the study of aging of cells.

What appears to be understood is the particular importance of studying differential capacity. Characteristic peaks that are seen as a function of potential depend on the technology used. It is thought that its relative variation together with the irreversible increments of the internal resistance, could give a quantitative idea of the degradation of the global capacity of the cell.

1. Introducción

El estudio de celdas electroquímicas, conocidas en general como baterías y pilas, es de gran interés en el mundo de hoy día debido principalmente a que tienen la característica de permitir transportar energía eléctrica. Como bien se sabe existen una gran cantidad de dispositivos que utilizan este método de alimentación (juguetes, radios, controles remotos, PC, etc.)

En particular, se han hecho grandes esfuerzos en el desarrollo de celdas de combustible que tienen la ventaja de que no necesitan ser recargadas ya que el combustible que utilizan proviene del exterior. El desarrollo de estos dispositivos está relacionado con el concepto de generar aplicaciones de tipo distribuida y donde su mayor aplicación se centraría en el desarrollo de autos eléctricos. El 50% de la energía fósil que se utiliza en el mundo se destina al transporte, lo que genera una gran contaminación y un gran desperdicio de energía ya que los motores a explosión sólo recuperan un 10 o 15% de toda la energía disponible, el resto se disipa en la atmósfera como calor y productos químicos que suele ser nocivos para la salud y que tienen un mayor impacto en las áreas superpobladas, como las grandes ciudades.

En este contexto también ha cobrado una gran relevancia en los últimos años el desarrollo y uso de celdas de Li-ion para productos automotrices. La razón de esto es que estas celdas tienen la ventaja de tener un alto potencial eléctrico y además la más alta densidad energética de todas las celdas electroquímicas existentes en el mercado. Sumado a esto, las aplicaciones de las celdas de Li-ion en otros tipos de segmento, como el aeroespacial, ya son una realidad económica.

Esta es la razón por la que en la presente tesis se realizó una búsqueda bibliográfica crítica relacionada a baterías o pilas y celdas de combustible, mostrándose los resultados que se han obtenido en el análisis de celdas de Li-ion, lo que incluye el desarrollo de equipamientos y técnicas de evaluación de las mismas.

La exposición de este trabajo de tesis está dividida en siete partes principales:

1. Introducción acerca del tema de las celdas electroquímicas.
2. Generalidades sobre la medición y caracterización de celdas electroquímicas.
3. Parte experimental.
4. Resultados y discusión.
5. Conclusiones.

6. Anexos.
7. Referencias.

1.1. Componentes de las celdas y baterías

Una batería es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía contenida en su material activo en energía eléctrica, por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción (redox). En el caso de un sistema recargable, la batería se recarga invirtiendo el proceso de descarga. Este tipo de reacción involucra la transferencia de electrones de una material a otro a través de un circuito eléctrico. En el caso particular de la combustión directa, la transferencia de electrones ocurre entre los reactivos y se utiliza para generar calor y no para producir una corriente eléctrica externa. Como la batería electroquímica convierte energía química en energía eléctrica, no está sujeto, como en el caso de la combustión o en motores térmicos, a las limitaciones del ciclo de Carnot dictado por la segunda ley de la termodinámica. Por consiguiente, las baterías son dispositivos de altas eficiencias de conversión de energía.

Mientras el término “batería” se usa a menudo, la unidad electroquímica básica a ser referida es la “celda”. Una batería [1,2] consiste en uno o más de estas celdas, conectadas en serie o en paralelo, o ambos, dependiendo de la tensión de salida deseada y de la capacidad.

La celda consiste de tres componentes principales:

1. El ánodo o electrodo negativo, reductor o electrodo combustible que entrega los electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo o electrodo positivo, oxidante que acepta los electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.
3. El electrolito, conductor iónico que proporciona el medio para la transferencia de carga, como iones, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, tales como agua u otros solventes, con sales disueltas, ácidos, o álcalis para impartir la conductividad iónica. Algunas baterías usan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos a la temperatura de operación de la celda.

Las combinaciones más ventajosas de los materiales de ánodo y cátodo son aquellas que serán más livianas y darán una alta tensión de la celda y alta capacidad. Sin

embargo, tales combinaciones no siempre pueden ser prácticas, debido a la reactividad con otros componentes de la celda, polarización, dificultad en el manejo, alto costo y otras deficiencias.

En un sistema práctico, el ánodo se selecciona teniendo en cuenta las siguientes propiedades:

- Eficiencia como agente reductor.
- Alta capacidad específica teórica de salida (Ah/g).
- Buena conductividad.
- Estabilidad.
- Facilidad de fabricación.
- Bajo costo.

El hidrógeno es atractivo como un material de ánodo, pero al ser gaseoso tiene el inconveniente de necesitar un contenedor importante que reduce su potencia específica. Prácticamente los metales son usados como material de ánodo. El zinc ha sido un ánodo predominante porque tiene propiedades electroquímicas muy favorables (es bastante inestable y por lo tanto fácilmente oxidable). El litio, el metal más liviano, con un alto valor de equivalencia electroquímica, se ha vuelto un ánodo muy atractivo y apropiado por lo que se ha desarrollado celdas y electrolitos para controlar su actividad.

El cátodo debe ser un agente oxidante eficiente, ser estable cuando está en contacto con el electrolito, y tener una tensión de trabajo útil. El oxígeno puede ser usado directamente del aire siendo arrastrado dentro de la celda, como en la batería de zinc/aire. Sin embargo, los materiales comunes del cátodo son óxidos metálicos. Otros materiales del cátodo como los halógenos y los oxihaluros, sulfuros y sus óxidos, son usados para sistemas de baterías especiales.

El electrolito debe tener una buena conductividad iónica y no debe ser conductor electrónico, porque esto causaría un cortocircuito interior. Los elementos electroactivos deben tener baja solubilidad y baja permeabilidad en el electrolito para evitar el *cross-over*¹.

Otras características importantes son la no reactividad con los materiales del electrodo, poco cambio en las propiedades con el cambio en la temperatura, seguridad

¹ Se llama *cross-over* al pasaje de material electroactivo de un electrodo a otro, a través de un proceso difusivo por el electrolito. Por ejemplo, en las celdas de combustible el hidrógeno que llega al cátodo reacciona directamente con el oxígeno produciendo agua y toda su energía en calor, no produciendo trabajo eléctrico.

en el manejo y bajo costo. La mayoría de los electrolitos son soluciones acuosas, pero hay importantes excepciones: en baterías térmicas y ánodo de litio, donde la sal fundida u otros electrolitos no acuosos se usan para evitar la reacción del ánodo con el electrolito.

Físicamente los electrodos del ánodo y cátodo se aíslan electrónicamente en la celda para evitar cortocircuito interno, pero están rodeados del electrolito. En los diseños prácticos de celda se utilizan un material separador para aislar electrónicamente ambos electrodos. El separador, sin embargo, es permeable al electrolito para mantener la conductividad iónica deseada. En algunos casos el electrolito es inmovilizado para evitar derrames o fugas. También se pueden agregar a los electrodos materiales o estructuras de grillas conductoras eléctricas para reducir la resistencia interna.

Asimismo, la celda puede ser construida en muchas formas y configuraciones: cilíndricas, botón, plana y prismática, y los componentes de la celda se diseñan para alojar la forma particular de celda. Las celdas se sellan en una variedad de maneras para prevenir el goteo y sequedad. A algunas celdas se le proporciona dispositivos de venteo u otro medio para permitir el escape de los gases acumulados. Se agregan para completar la fabricación de la celda y batería cajas apropiadas o contenedores, medios de conexión de las terminales y el etiquetado. Las cajas y contenedores suelen ser fabricados de materiales especiales que en muchos casos están definidos por normas internacionales. Cualquier fabricante debe atenerse a ellas. Las dimensiones de las mismas también están normalizadas para que los fabricantes de dispositivos diseñen bien las dimensiones del compartimiento de pilas en sus equipos.

1.2. Clasificación de celdas y baterías

Las celdas y las baterías electroquímicas se identifican como primarias (no recargables) y secundarias (recargables), dependiendo de su capacidad de recargarse eléctricamente. Dentro de esta clasificación, se usan otras para identificar estructuras o diseños particulares. La clasificación usada en el Handbook of batteries [1] de los diferentes tipos de celdas y baterías electroquímicas se describen a continuación:

1.2.1. Celdas o baterías primarias

Estas baterías no son fácil o efectivamente recargables, o sea, se descargan una vez y deben ser descartadas. Muchas celdas primarias en las que el electrolito se

contiene en un absorbente o material separador son denominados pilas secas (no hay electrolito líquido libre).

Las baterías primarias son una fuente de energía conveniente, normalmente barata, de bajo peso utilizado en dispositivos eléctricos y electrónicos portátiles, iluminación, equipamientos fotográficos, juguetes, backup de memoria, entre otras. Las ventajas generales de las baterías primarias son:

- una buena vida media.
- alta a baja densidad de energía para moderar las velocidades de descarga.
- poco o ningún mantenimiento.
- fácil de usar.

La inmensa mayoría de las baterías primarias son del tipo de las familiares celdas cilíndrica y plana, baterías botón o baterías multiceldas (la clásica prismática de 9V) de relativamente poca corriente. Sin embargo, se suelen fabricar baterías primarias de alta capacidad para usos militares, señalización, energía de reserva y otras aplicaciones menos convencionales.

1.2.2. Celdas o baterías secundarias o recargables

Estas baterías pueden ser recargadas eléctricamente a su condición original pasando una corriente a través de ellas en la dirección opuesta a la corriente de descarga. Son dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica y también son conocidos como “baterías de almacenamiento” o “acumuladores”.

Las aplicaciones de las baterías secundarias caen en dos categorías principales:

1. Las aplicaciones en la que la batería secundaria se utiliza como dispositivo de almacenamiento de energía. Las baterías están conectadas eléctricamente y cargadas por la fuente de energía primaria del dispositivo y actúan sólo durante los cortes o fallas de esta fuente. Los ejemplos son automotores y sistemas de aviación, fuentes de energía en espera (UPS, Uninterruptible Power Supply) y emergencia sin falla, automóviles eléctricos híbridos y sistemas de almacenamiento de energía estacionaria (SES, Stationary Energy Supply).

2. Las aplicaciones en que la batería secundaria se usa o descarga esencialmente como una batería primaria, pero que se recarga después de su uso, en lugar de ser descartada como las primarias. Las baterías secundarias se emplean de esta manera por la electrónica de los equipos portátiles, herramientas de potencia, automóviles eléctricos, etc. El fin es de ahorrar dinero y la practicidad que esto genera

en el usuario (sólo debe preocuparse de acoplar el dispositivo a un cargador de baterías apropiado a la tecnología que usa y que muchas veces esta incorporado en el dispositivo, e.g., laptops).

Las baterías secundarias son caracterizadas por su alta densidad de energía (además de su habilidad de ser recargables), alta velocidad de descarga, curvas de descarga plana, y el buen rendimiento a baja temperatura. Sus densidades de energía son generalmente inferiores que las de las primarias. A máxima carga, la retención de la misma es más pobre que la mayoría de las primarias (mayor autodescarga²), aunque la carga perdida a circuito abierto puede ser restaurada recargando.

Algunas baterías, conocidas como del tipo “recargables mecánicamente”, son “recargadas” por el reemplazo del electrodo descargado o agotado con uno fresco, normalmente el ánodo de metal. Algunas de las baterías de metal/aire son representativas de este tipo de batería.

1.2.3. Baterías de reserva

En estos tipos primarios, un componente clave esta separado del resto para su activación antes del uso de la batería. En esta condición, el deterioro químico o autodescarga se elimina y la batería se puede almacenar por un tiempo mucho más prolongado. Normalmente el electrolito es el componente que se aísla. En otros sistemas, tales como la batería térmica, la batería está inactiva hasta que es calentada, fundiendo un electrolito sólido, que se vuelve conductor.

El diseño de la batería de reserva se usa en el caso de necesitar ciertos requerimientos de almacenamiento en un medioambiente severo o extremadamente prolongado que no se puede alcanzar con una batería “activa” diseñada para las mismas características de operación. Estas baterías se usan, por ejemplo, para entregar alta energía por un período de tiempo relativamente corto, en misiles, torpedos, y otros sistemas de armas.

1.2.4. Celdas de combustible

Las celdas de combustible, como las baterías, son celdas electroquímicas galvánicas que convierten directamente la energía química en energía eléctrica y energía

² La autodescarga es la pérdida de carga de la batería a circuito abierto. Esta puede deberse a micro cortes internos, a difusión de compuesto electroactivo de un electrodo a otro (*cross-over*), reacción química, redistribución del compuesto electroactivo en el mismo electrodo lo que lo vuelve inerte.

térmica. Debido a que se evitan las etapas intermedias de producción de calor y trabajo mecánico típico de los métodos más convencionales de generación de energía eléctrica, las celdas de combustible no tienen las limitaciones termodinámicas de los motores térmicos tales como la eficiencia del ciclo de Carnot. Además, debido a que se evita la combustión directa, las mismas producen energía casi sin contaminantes. Sin embargo, a diferencia de las baterías donde los materiales activos son una parte integral del dispositivo, en una celda de combustible típica, el combustible (hidrógeno gaseoso) y el oxidante (el oxígeno del aire) se hacen circular en forma continua dentro de los compartimientos del ánodo (electrodo negativo) y del cátodo (electrodo positivo), respectivamente. Al mismo tiempo tienen lugar las reacciones electroquímicas en los electrodos que producen una corriente eléctrica a través de la celda. Los electrodos tienen la particularidad de ser conductores electrónicos a diferencia del electrolito, donde la conducción eléctrica sólo se realiza por el movimiento de los iones que lo conforman. Este es el secreto de los acumuladores electroquímicos; ya sean las celdas de combustible o las bien conocidas pilas o baterías.

Mientras que por el electrolito circula una cantidad de carga dada, entre los electrodos también circula la misma cantidad de carga de manera que el balance general sea nulo, es decir, no puede generarse una acumulación de cargas sobre los electrodos o el electrolito. Esto es porque en cada punto de la celda se debe cumplir la condición de electroneutralidad, que es consecuencia de las grandes fuerzas y energías que se necesitan para separar dos cargas de distinto signo (fuerzas de atracción) o para juntar dos cargas del mismo signo (fuerzas de repulsión). Estas enormes fuerzas son también las que permiten obtener en estos dispositivos, relativamente pequeños, altos flujos de energía.

Sin embargo, si bien las baterías y las celdas de combustible se basan en el mismo principio, existen diferencias importantes entre ellas. En el caso particular de las baterías, la máxima energía disponible está determinada por la cantidad de reactivo que ésta puede almacenar. Una batería deja de producir energía una vez que el reactante se ha consumido totalmente (descargada). En el caso de las baterías recargables, los reactantes se pueden regenerar por medio de una recarga que consiste en pasar una corriente en sentido contrario al que da la batería normalmente. Por el contrario, las celdas de combustible son dispositivos capaces de producir energía eléctrica en continuo, siempre y cuando el combustible y el oxidante se suministren a los electrodos

en forma continua. En realidad, el único factor que limita la vida útil de las celdas de combustible es la degradación o corrosión de sus componentes.

Aunque las celdas de combustible podrían, en principio, procesar una variedad amplia de combustibles y oxidantes, de más interés son aquellas celdas de combustible que usan combustibles comunes (o sus derivados) o hidrógeno como reductor, y oxígeno del aire como oxidante. Puesto que estos combustibles son tan convencionales como los combustibles utilizados en los motores térmicos, el término “celda de combustible” se ha convertido en popular para describir a estos dispositivos.

Las celdas de combustible han sido de interés por más de 150 años como un medio potencialmente más eficiente y menos contaminante para convertir hidrógeno y materiales fósiles o carbonosos en electricidad comparado a los motores convencionales. Una aplicación bien conocida ha sido el uso de la celda de combustible de hidrógeno/oxígeno, utilizando combustibles criogénicos, en los vehículos espaciales por más de 40 años. El uso de la celda de combustible en las aplicaciones terrestres se ha desarrollado lentamente, pero los recientes avances han hecho revivir el interés en los sistemas de generación de energía eléctrica, automóviles eléctricos, nivelación de carga, etc.

La tecnología de celda de combustible puede ser clasificado en dos categorías principales:

1. Sistemas directos donde el combustible como el hidrógeno, metanol e hidracina pueden reaccionar directamente en la celda de combustible.
2. Sistemas indirectos en el que el combustible tal como el gas natural u otros combustibles fósiles, primero se convierten por reformado a un gas rico en hidrógeno que entonces alimenta a la celda de combustible.

Los sistemas de celda de combustible pueden tomar varias configuraciones que dependen de las combinaciones de combustible y oxidante, el tipo de electrolito, la temperatura de operación y la aplicación, etc. Más recientemente, la tecnología de celda de combustible se ha trasladado hacia las aplicaciones portátiles, con niveles de potencia de aproximadamente menores de 1 a 100W.

1.3 Funcionamiento electroquímico de una celda

1.3.1. Descarga

El funcionamiento de una celda durante la descarga se muestra en la Fig. 1. Cuando la celda se conecta a una carga externa, los electrones fluyen del ánodo, luego de una reacción de oxidación, al cátodo donde son utilizados para la reducción del material activo del cátodo. El circuito eléctrico se completa en el electrolito por el flujo de aniones (iones negativos) y cationes (iones positivos) hacia el ánodo y el cátodo respectivamente.

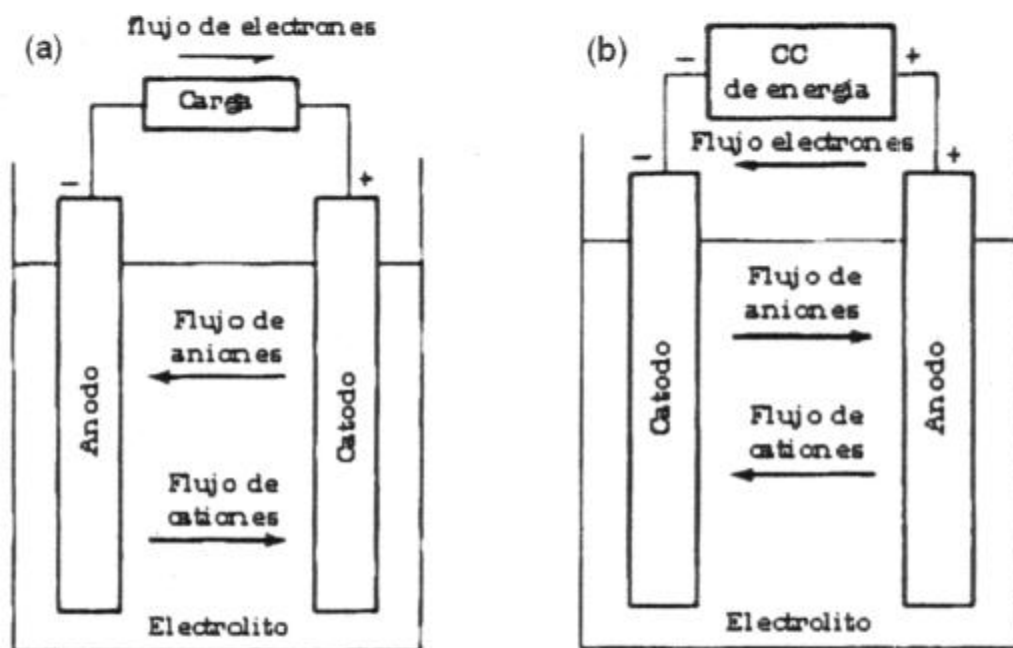


Figura 1. Esquemas de descarga (a) y carga (b) de una celda electroquímica.

Como ejemplo de la reacción de descarga se va a mostrar un caso simple como la celda de Zn/Cl_2 . La reacción de descarga puede ser escrita como:

Electrodo negativo: reacción anódica (oxidación, pérdida de electrones)



Electrodo positivo: reacción catódica (reducción, ganancia de electrones)



Reacción global (descarga):



1.3.2. Carga

Durante la recarga de una celda de almacenamiento o recargable, el flujo de corriente se invierte y la oxidación tiene lugar en el electrodo positivo y la reducción en el electrodo negativo, como se muestra en la Fig. 1. Como el ánodo es, por definición, el electrodo en el que se produce la oxidación y el cátodo donde se produce la reducción, el electrodo positivo es ahora el ánodo y el negativo el cátodo. En el ejemplo de la celda de Zn / Cl_2 , la reacción sobre la carga puede ser escrita como sigue:

Electrodo negativo: reacción catódica (reducción, ganancia de electrones)



Electrodo positivo: reacción anódica (oxidación, pérdida de electrones)



Reacción global (carga):



1.3.3. Celda de combustible

Una típica reacción en una celda de combustible se pone de manifiesto por la celda de combustible H_2 / O_2 representado en la Fig. 2. En este dispositivo, el hidrógeno se oxida en el ánodo, electrocatalizado por platino o aleaciones de platino, mientras que en el cátodo el oxígeno se reduce, una vez más con platino o aleaciones de platino como electrocatalizador.

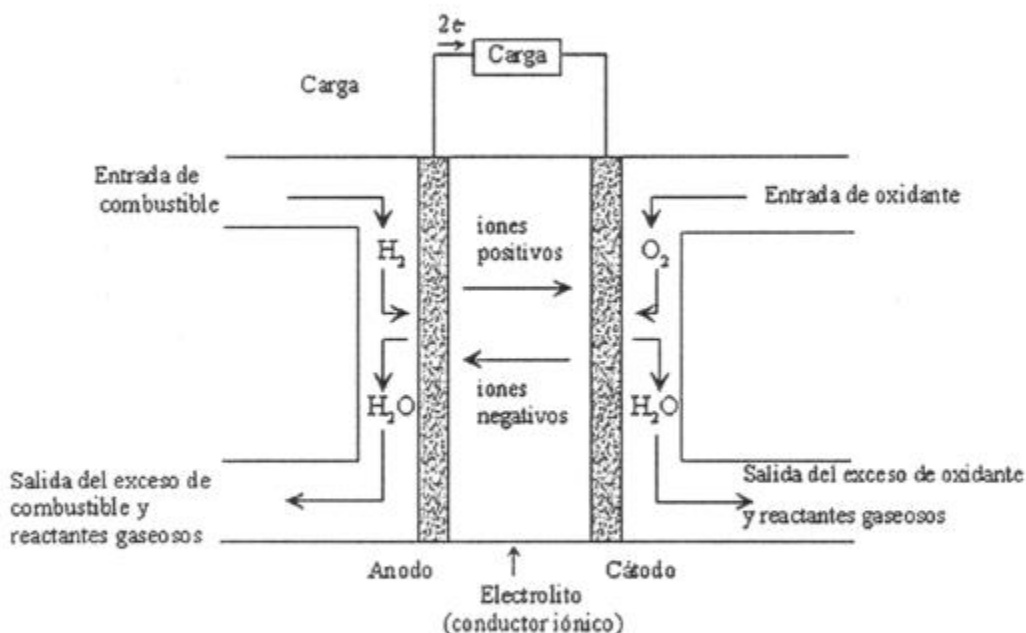


Figura 2. Esquema básico de una celda de combustible H_2/O_2 .

La reacción anódica simplificada es:



Mientras que la reacción catódica es:



La reacción global es la oxidación del hidrógeno por el oxígeno, con agua como producto de la reacción:



1.4. Breve cronología de los dispositivos electroquímicos de producción y almacenamiento de energía eléctrica (pilas, baterías y celdas de combustible)

En las secciones anteriores se explicó como están compuestos los diferentes dispositivos electroquímicos (i.e., pilas, baterías y celdas de combustible) y su principio de funcionamiento. A continuación se presenta una breve historia de estos dispositivos que permite entender ciertos aspectos de su evolución.

- 1800, Alessandro Volta comunica su invento de la pila a la Royal London Society, el 20 de marzo.
- 1860, Gaston Planté construyó el primer acumulador de plomo-ácido, sin éxito.
- 1879, Gaston Planté con los avances eléctricos, la pila de plomo-ácido comienza a fabricarse comercialmente.
- 1900, Thomas Alva Edison inventa otro tipo de acumulador con electrodos de hierro y níquel, cuyo electrolito era la potasa (KOH).
- 1900, Junger y Berg inventaron el acumulador Ni-Cd, en Suecia.
- 1908, comienza a venderse masivamente la pila de Edison.
- 1940, aparecen las primeras celdas de combustible experimentales.
- 1960, celdas de combustible alcalinas con nuevas tecnologías, se usan para el proyecto APOLLO de la NASA.
- 1970, aparecen las primeras celdas de litio.
- 1990, celdas de níquel e hidruro metálico. Ni/MH.
- 1991, aparece la primera celda recargable de litio-ión. (Sony)

1.4.1. Historia más detallada de las celdas de combustible

El principio de funcionamiento de la celda de combustible fue descubierto por el científico Christian Friedrich Schönbein en Suiza en 1838 y publicado en la edición de enero de 1839 del *"Philosophical Magazine"*. De acuerdo con este trabajo, la primera celda fue desarrollada en 1843 por Sir William Grove, un científico galés, utilizando materiales similares a los usados hoy en día para la celda de combustible de ácido fosfórico. No fue hasta 1959 cuando el ingeniero británico Francis Thomas Bacon y sus colegas fabricaron una unidad de 5kW capaz de accionar una máquina de soldadura, que condujo, en los años 60 a que las patentes de Bacon licenciadas por Pratt y Whitney en los Estados Unidos fuesen utilizadas en el programa espacial para proveer a los astronautas de electricidad y de agua potable a partir del hidrógeno y oxígeno disponibles en los tanques de la nave espacial.

Paralelamente a Pratt & Whitney Aircraft, General Electric desarrolló la primera celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFCs) para las misiones espaciales Gemini de la NASA. La primera misión que utilizó PEMFCs fue la Gemini V. Sin embargo, las misiones del Programa Apolo y las misiones subsecuentes Apolo-Soyuz, del Skylab, y del transbordador utilizaban celdas de combustible basadas en el diseño de Bacon, desarrollado por Pratt & Whitney Aircraft.

UTX, subsidiaria de UTC Power fue la primera compañía en fabricar y comercializar un sistema de celdas de combustible estacionario a gran escala, para su uso como central eléctrica de cogeneración en hospitales, universidades, y grandes edificios de oficinas. UTC Power continúa comercializándola bajo el nombre de PureCell 200, un sistema de 200kW, y sigue siendo el único proveedor para la NASA para su uso en vehículos espaciales, proveyendo actualmente al transbordador espacial. Además está desarrollando celdas de combustible para automóviles, autobuses, y antenas de telefonía móvil. En el mercado de automoción, UTC Power fabricó la primera capaz de arrancar a bajas temperaturas: la celda de membrana de intercambio de protones (PEM).

Los materiales utilizados eran extremadamente caros y las celdas de combustible requerían hidrógeno y oxígeno muy puros. Las primeras celdas de combustible solían requerir temperaturas muy elevadas que eran un problema en muchos usos. Sin embargo, se siguió investigando en celdas de combustible debido a las grandes cantidades de combustible disponibles (hidrógeno y oxígeno).

A pesar de su éxito en programas espaciales, estos sistemas se limitaron a aplicaciones especiales, donde el costo no era un problema. No fue hasta el final de los años 80 y principios de los 90 que las celdas de combustible se convirtieron en una opción real para uso más amplio. Varias innovaciones, catalizador con menos platino y electrodos de película fina bajaron su costo, haciendo que el desarrollo de sistemas PEMFC (para automóviles) comenzara a ser realista.

Gerhard Ertl, ganador del Premio Nobel de Química en 2007, fue el descubridor del mecanismo del funcionamiento de las celdas de combustible.

1.4.2. Baterías de litio ion, un poco de historia

Las baterías de Li-ion fueron propuestas primero por M.S. Whittingham (Universidad de Binghamton), en el año 1970 a Exxon. Whittingham [3] usaba sulfuro de titanio (TiS_2) como cátodo y litio metálico como ánodo.

Las propiedades electroquímicas de la intercalación de litio en grafito fueron descubiertas por primera vez en el año 1982 por R.R. Agarwal y J.R. Selman en el Instituto de Tecnología de Illinois. Ellos midieron la actividad de litio en grafito [4] y mostraron que la difusión de litio era rápida y reversible, en esencia demostraron su recargabilidad.

Las baterías de litio en las que el ánodo está hecho de litio metálico presentan severos problemas de seguridad. Como resultado, las baterías de Li-ion se desarrollaron de tal forma que tanto el ánodo como el cátodo sean de un material conteniendo iones de litio. Las baterías de Li-ion se volvieron realidad cuando en los laboratorios Bell se desarrollaron un ánodo de grafito industrial [5] para proveer una alternativa a las baterías de litio (ánodo de litio metálico). La primera batería de Li-ion comercial fue lanzada por Sony en el año 1991. Las celdas utilizaban óxido de litio cobalto como material de cátodo. Estas baterías revolucionaron la industria electrónica de los equipos portátiles.

En la Figura 3 se muestra una batería de Li-ion de Varta utilizada hoy día en automóviles eléctricos.



Figura 3. Batería de Li-ion de Varta para automóviles.

En 1983, M. Tackeray, J. Goodenough y colaboradores sintetizaron el espinel de manganeso para ser empleado como material de cátodo. El espinel de manganeso fue muy prometedor, ya que es un material económico, tiene una buena conductividad electrónica, y posee una estructura tridimensional que le da una buena estabilidad estructural. Actualmente se usa en celdas comerciales.

En 1989, A. Manthiram y J. Goodenough de la universidad de Texas en Austin mostraron que los materiales de cátodo que contienen polianiones, por ejemplo sulfatos, producen tensiones más altas que los óxidos mixtos debido al efecto inductivo del polianión.

A fines de 1996 [6], Padhi, Goodenough y colaboradores identificaron el fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) como material para el cátodo de las baterías de Li-ion. Debido a su superioridad sobre otros materiales de cátodo en términos de costo, seguridad, estabilidad y rendimiento, el LiFePO_4 se está usando o desarrollando actualmente en muchas baterías de Li-ion para entregar energía a dispositivos portátiles, tales como computadoras portátiles. El LiFePO_4 es el más apropiado para las grandes baterías utilizadas por los automóviles eléctricos y otras aplicaciones de almacenamiento de energía.

En el año 2002, Yet-Ming Chiang y su equipo del MIT (Massachusetts Institute Technology) publicaron un trabajo en el que mostraban una mejora dramática en el rendimiento de las baterías de Li-ion, mejorando la conductividad de los materiales de cátodo por medio del dopado con Al, Nb y Zr, aunque el mecanismo causante del incremento del rendimiento fue tema de fuertes debates.

En el 2004, Chiang otra vez incrementó el rendimiento utilizando partículas de fosfato de hierro de un tamaño menor a 100nm. Esta minimización de la densidad de

partícula incrementa el área superficial del electrodo y a su vez mejora la capacidad de almacenar y entregar energía de las baterías.

1.5. Capacidad, energía, potencia y variación de la F.E.M. en función de la temperatura y la presión de las pilas o baterías

1.5.1. Capacidad de una celda

La capacidad de una celda es la máxima carga que esta puede entregar, desde la máxima tensión, sin que se degrade irreversiblemente. La capacidad se mide en Amperes hora (Ah) y a este valor se le suele llamar C. Este valor de C multiplicado por una hora es igual a la corriente que se necesita para descargar la celda en una hora.

La capacidad es un valor que permite cuantificar la celda, pero no es el valor exacto de la cantidad de carga que puede acumular, puesto que depende de cómo se la mida. En general se realiza según una norma que depende del tipo de celda. Por ejemplo, en el caso de celdas Li-ion se la suele medir a una corriente constante de $C/5$, o sea que la descarga completa se realiza al cabo de cinco horas. Algunos fabricantes informan las capacidades obtenidas a diferentes corrientes de descarga haciendo el cálculo de C dividiendo la corriente aplicada por las horas que tomó la descarga. En general cuanto mayor es la corriente de descarga menor es el valor de capacidad obtenido.

Para la carga también se suele hablar de corrientes aplicadas relacionadas con C. Por ejemplo, en el caso celdas de Li-ion se suele cargar la celda a una corriente constante de $C/5$. La ventaja del uso de esta forma de expresar la capacidad es que permite comparar celdas entre sí. Para una misma tecnología, la capacidad es proporcional al área de los electrodos y de esta forma un mismo fabricante puede calcular fácilmente la capacidad de una celda según el tamaño de los electrodos utilizados (habiéndolos calibrado previamente). Al usar la capacidad como una corriente se realiza una normalización y la historia de la celda ya no depende del tamaño de los electrodos, esto permite comparar celdas de diferente capacidad. Por lo expuesto queda claro que la capacidad de una celda es un parámetro para las celdas primarias o secundarias cerradas y el mismo no tiene sentido en las celdas de combustible. Para el caso de las celdas primarias se la utiliza en forma comparativa entre celdas y para tener una idea de cuanto puede durar la misma.

1.5.2. Potencia y energía entregada

En la Figura 4 se muestra un esquema de cómo varía la tensión experimental con la densidad de corriente en una celda de combustible. Se utiliza una celda de combustible para ejemplificar dado que en este caso las reacciones son bien conocidas. De todas maneras en las celdas cerradas el proceso es equivalente.

A densidad de corriente cero la tensión de la celda (que se lo conoce como tensión a circuito abierto) es inferior a la tensión ideal de la celda (1,229 V a 25°C, a una presión de hidrógeno y oxígeno de una atmósfera). La causa de esta diferencia está relacionada, en parte, con el diseño de los electrodos y con el *cross-over* tanto del combustible como del oxidante. El diseño de los electrodos es de tal forma que los mismos se vuelven más eficientes cuando se fuerza un flujo de gas a través de ellos.

La tensión medida $V_{\text{experimental}}$ es igual a la tensión a circuito abierto V_0 ($i_g = 0$) menos el producto de la densidad de corriente generada i_g por la resistencia interna de la celda (R_{int})³, o sea:

$$V_{\text{experimental}} = V_0 - R_{\text{int}} i_g \quad (10)$$

La resistencia R_{int} es igual a la pendiente en cada punto de la curva de la Fig. 4. Esta depende de procesos disipativos, dentro de la celda, que consumen una importante parte de la tensión, lo que se traduce en una producción de calor interno que se pierde como energía útil. La resistencia interna es función de la corriente obtenida y depende en parte de factores de diseño.

En el esquema de la Fig. 4 se distinguen tres zonas: (I) zona de caída de tensión por reacciones de transferencia de carga y difusión de reactivos, donde se observa una disminución de la resistencia interna al aumentar la densidad de corriente, (II) una zona de caída de tensión óhmica en el electrolito (i.e., una resistencia independiente de la densidad de corriente), (III) una zona de caída de tensión por difusión de reactivos y productos, que aumenta al aumentar la densidad de corriente.

³ Cuando se hace referencia a la resistencia interna de la celda (R_{int}) se da por entendido que se habla de la resistencia de baja frecuencia. Esta resistencia esta compuesta por diferentes partes, la resistencia del electrolito, la de transferencia de carga, la de difusión del gas y la de cualquier otro posible proceso disipativo. Esta resistencia de baja frecuencia es la máxima que se puede tener y es la más importante a la hora de evaluar la respuesta de la celda en estados estacionarios de potencia.

Con respecto a la zona (I), para las reacciones de transferencia de carga la relación entre la densidad de corriente i y el potencial E sobre el electrodo no es lineal y sigue una ley del tipo exponencial (a grosso modo $i \propto i_0 e^{[BE/RT]}$). Esto implica que la resistencia, que es igual a $dE/di = RT/\beta i$, disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente i . A esto se suma que el gas debe difundir por el difusor poroso antes de llegar al catalizador. Esto mismo se aplica a la difusión de los componentes electroactivos de una celda cerrada. Como en esta zona la demanda de combustible u oxidante es baja, aparece una gran resistencia debido a que los gradientes de concentración son todavía muy poco pronunciados (la fuerza impulsora del flujo de gas son los gradientes de concentración). En esta zona estas resistencias son mucho más importantes que la del electrolito.

La zona (II) es la más extensa y es consecuencia, principalmente, de la caída óhmica en el electrolito (las resistencias de la zona I son casi despreciables frente a ella) y por esta razón en esta zona la resistencia es casi constante. Es muy importante tratar de disminuir esta resistencia lo que se logra disminuyendo el espesor del electrolito. Sin embargo, existe un límite práctico para este espesor, si se lo disminuye demasiado se aumenta la probabilidad del cross-over, disminuyendo la tensión efectiva. Además, se corre el riesgo de poner en cortocircuito los electrodos, lo que generaría una producción de calor tan excesiva que podría destruir el dispositivo.

En la zona (III) aparece una nueva resistencia debido a que los productos no logran escapar del difusor y éstos impiden la entrada de nuevo combustible u oxidante. En general, las celdas que presentan este problema, en mayor proporción, son las de muy baja temperatura, donde el agua puede llegar a encontrarse en estado líquido, y debido a la tensión superficial puede ser dificultoso eliminarla de los poros del difusor.

El producto de la tensión experimental (V_{exp}) por la densidad de corriente (i_g) es igual a la densidad de potencia que genera el dispositivo. Teniendo en cuenta la ec. (10) se tiene que,

$$P(i_g) = V_{exp} i_g = V_0 i_g - R_{int} i_g^2 \quad (11)$$

Obsérvese que la potencia es muy dependiente de la corriente generada i_g y por lo tanto la energía entregada es también muy dependiente de esta corriente. Por esta razón no tiene sentido caracterizar las celdas a partir de la energía que pudiesen entregar. En el caso de las celdas recargables suele evaluarse la energía necesaria para descargarla y

cargarla a una corriente dada y bien especificada y se suele hacer el cociente entre la energía de descarga y la de carga, el que es siempre inferior a uno. A este cociente se le llama rendimiento energético y suele ser útil si se comparan celdas iguales de un mismo fabricante.

Si se grafica esta densidad de potencia en función de la densidad de corriente generada, se observa, que al principio, la densidad de potencia aumenta hasta llegar a un máximo, a partir del cual, comienza a disminuir progresivamente su valor. A modo de ejemplo, en la Fig. 5 se muestra el resultado obtenido en nuestros laboratorios para una celda experimental *PAFC* a temperatura ambiente con hidrógeno como combustible y oxígeno o aire, como oxidante (todos a una atmósfera). Si se considera que la resistencia interna es constante e independiente de la densidad de corriente, la forma de la ec. (11) es la de una parábola con un máximo para un valor de $i_g = V_o / 2R_{int}$. Dado que la zona II es la más extensa de las 3 zonas, la ec. (11) se ajusta bastante bien a la medida experimental.

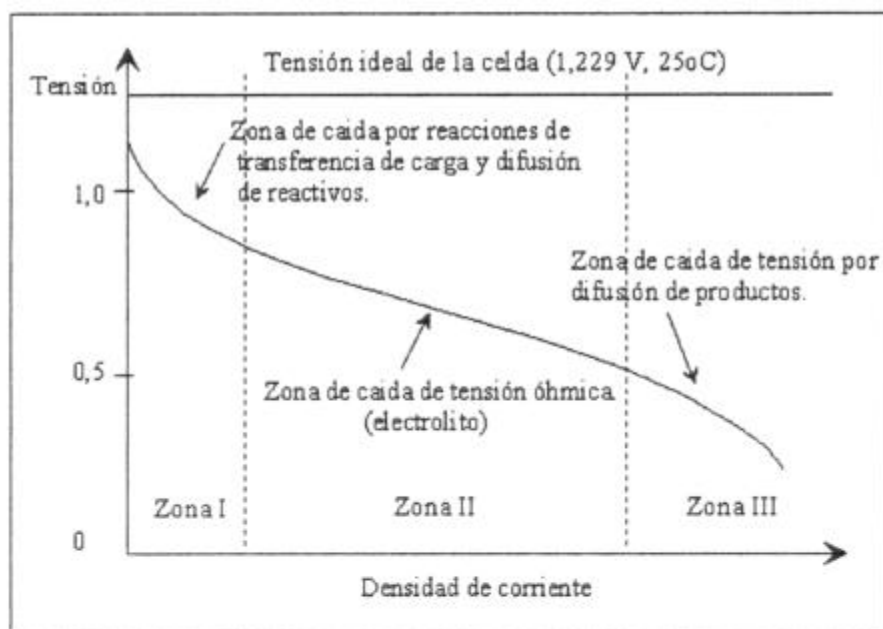


Figura 4. Curva esquemática de tensión-corriente en una celda de combustible tipo.

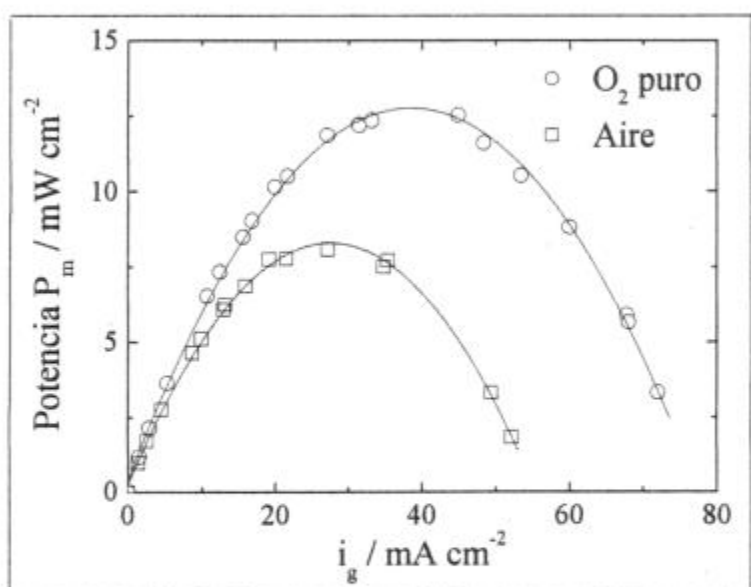


Figura 5. Curva de densidad de potencia para una celda experimental PAFC (ác. Fosfórico al 85%) con matriz contenedora de electrolito de fibra de vidrio (temperatura ambiente, 1 atm.) Comparación entre aire y oxígeno puro.

1.5.3. Efecto de la temperatura y la presión sobre el potencial a circuito abierto

El efecto de la temperatura y de la presión sobre el potencial a circuito abierto de una celda se puede analizar viendo cómo varía la energía libre de Gibbs con la temperatura y la presión. Teniendo en cuenta que $\Delta G = -nFE$, donde E es el potencial eléctrico ideal de la celda, se tiene que:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad (12)$$

Donde ΔS es la diferencia de entropía molar entre los productos y reactivos. Dependiendo del signo de la variación de entropía el potencial puede crecer o disminuir con la temperatura. Por ejemplo en el caso de la celda de combustible de H_2 / O_2 la variación de la entropía es negativa y se tiene que el potencial reversible decrece a medida que la temperatura aumenta con una pendiente de $0,84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ (considerando agua líquida como producto).

Además, cuando uno carga o descarga una batería con un mol de cargas M , genera una cantidad de energía que es igual al calor total que la batería puede generar o absorber igual al ΔH (calor generado a presión y temperatura constante). El ΔH es igual a $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, o sea tiene dos componentes: el ΔG que es la energía que se puede usar como trabajo (trabajo eléctrico) y el $T\Delta S$ que es la energía no disponible y que suele llamársela calor no compensado. Si durante la carga de la celda el ΔS es

negativo la celda se enfriará y si es positivo se calentará, por ejemplo esto es muy notable en las celdas de níquel hidruro metálico durante su carga y es pequeño para las celdas de Li-ion. Sin embargo hay que tener en cuenta que la medida directa de este calor debería hacerse en condiciones cuasiestáticas porque si se realiza a una corriente dada I durante un intervalo Δt , se tendrá el enfriamiento $T\Delta S$ más un calentamiento debido a la resistencia interna propia de la celda que será igual a $R_{int}I^2\Delta t$. Por esta razón, es muy difícil determinar en forma directa este calor no compensado. La mejor forma de determinarlo es a partir de la ec. (12), midiendo la tensión a circuito abierto a diferentes temperaturas y de la pendiente calcular el ΔS . Sin embargo, la medida directa en las celdas y baterías tiene otros inconvenientes. La tensión a circuito abierto suele variar con el tiempo debido a reordenamientos internos o micro cortocircuitos internos que generan variaciones de la tensión del orden de la variación que se quiere medir variando la temperatura. Hay que tener en cuenta que el diseño de las pilas y baterías están hechas para tener un mayor rendimiento eléctrico cuando se le demanda corriente (i.e., electrolitos muy delgado entre electrodos, electrodos con altas áreas específicas y de hecho con gran cantidad de defectos, etc.) y este diseño hace que sea difícil tener los potenciales termodinámicos ideales. En algunos casos este calor es calculado a partir de los potenciales estándares de las hemireacciones que comportan las celdas. Sin embargo, en algunos casos como el de las celdas de Li-ion estos valores no se conocen bien o son variables (i.e., diferentes composiciones del electrodo negativo), siendo imposible su evaluación. De todas maneras este calor es pequeño en las celdas de Li-ion porque no se observa una importante variación del potencial a circuito abierto con la temperatura.

Con respecto a la influencia de la presión en la tensión de la celda hay que tener en cuenta que:

$$\partial E / \partial p|_T = -\Delta V / nF \quad (13)$$

Donde ΔV es la diferencia del volumen molar entre los productos y reactivos. Por lo tanto la variación de la tensión de la celda depende del cambio de volumen. Si el cambio es negativo entonces el potencial reversible aumenta con la presión. Como ejemplo, en el caso de las celdas de combustible como el cambio en volumen es negativo, el potencial reversible aumenta al aumentar la presión. Esto muestra que la presurización aumenta el potencial y el rendimiento de la celda. En este caso, por cada

orden de magnitud de aumento de la presión se ganan tan sólo 30 mV. Por lo tanto, la razón por la que suelen presurizarse tanto el combustible como el oxidante no es por un efecto termodinámico sino del tipo cinéticos que se ven favorecidos cuando se aumenta la presión (i.e., mayor densidad de los reactantes, mayores flujos por efusión que permiten aumentar la velocidad de eliminación del producto, etc.).

1.6. Baterías de litio-ion

Por muchos años, la batería de Níquel Cadmio (Ni-Cd) fue la única que se adecuaba a dispositivos portátiles, tales como los de comunicaciones inalámbricas. En 1990, surgieron las baterías de Níquel Metal Hidruro (NiMH) y las baterías de Li-ion, ofreciendo mayores capacidades. Los dos sistemas pelearon estrechamente, cada una adjudicándose mejor rendimiento y menor tamaño.

El litio es el metal más liviano, tiene el mayor potencial electroquímico y proporciona la mayor densidad de energía. Las baterías recargables que usan metal de litio como electrodos negativos (ánodo), son capaces de proporcionar tanto una elevada tensión como una excelente capacidad, produciendo una densidad de energía extraordinariamente alta.

Después de mucha investigación en baterías recargables de litio, durante los años 80, se determinó que los ciclos de carga/descarga alteran el electrodo de litio, reduciendo así su estabilidad térmica y causando potencialmente una expansión interna. Si esto ocurre, la temperatura de la celda se acerca rápidamente al punto de fusión del litio, lo cual produce una reacción violenta.

Debido a la inestabilidad inherente del litio, especialmente durante la carga, la investigación se orientó hacia las baterías de litio no-metálicas que usan iones de litio. Aunque tienen densidades de energía ligeramente más bajas en cuanto a las de metal de litio puro, las de Li-ion son seguras, siempre que se reúnan ciertas precauciones al cargar y descargar. En 1991, Sony comercializó la primera batería de Li-ion y luego le siguieron otros fabricantes. Hoy en día, las baterías de Li-ion son las que más se comercializan.

1.6.1. Descripción

Las baterías de Li-ion están constituidas por dos electrodos y un electrolito en cuyo transporte eléctrico es sólo iónico. Normalmente se busca generar grandes áreas

específicas en estos electrodos de manera que puedan generar altas densidades de corriente.

La tensión de la celda a circuito abierto viene en gran parte definida por la reacción química que la define. En general, la mayoría de las baterías o pilas que se comercializan están basadas en una química acuosa, o sea, si bien la concentración de agua es baja esta forma parte ineludible del solvente en el cual se disuelve el soluto que producirá el transporte iónico de las especies, mismo las electroactivas. Este comentario se realiza porque en este tipo de celda la tensión que se puede obtener está limitada por la tensión de descomposición del agua que es de 1,23V a 25°C y una atmósfera de presión. Generalmente se usan electrolitos muy concentrados (i.e., KOH al 30% en pilas alcalinas, esto permite elevar la tensión a valores de 1,34V) y electrodos en los cuales se ve desfavorecida la descarga de hidrógeno u oxígeno (e.g., baterías de plomo ácido sulfúrico 2,1V). Esto es una de las ventajas de la batería de Li-ion que es una batería anhidra, que usa solventes orgánicos eléctricamente inertes y estables, lo que permite obtener el máximo de tensión de la reacción que es de 4,2V, el doble que la de plomo-ácido con una enorme reducción de la potencia por unidad de masa. Sin embargo, estas baterías presentan problemas de estabilidad sobre los cuales no existe mucha información debido a que los estudios electroquímicos están orientados sobre los electrolitos acuosos que son los que se usan en casi todas las aplicaciones. O sea, la electroquímica de estos sistemas (i.e., estabilidades de compuestos), incluyendo las propiedades de transporte de materia en los electrolitos (i.e., movilidad iónica, coeficientes de difusión, medición de la viscosidad, etc.) es poco conocida y no se tiene acceso, o es muy escaso encontrar medidas experimentales de estas propiedades.

Como consecuencia de esto, las baterías suministradas por diferentes proveedores no suelen tener exactamente las mismas propiedades y pueden sufrir mayor o menor envejecimiento. Hoy en día, el desarrollo de estas baterías se basa en un conocimiento totalmente empírico y por analogías.

Finalmente, el envejecimiento de las celdas puede ser caracterizado por dos parámetros: la pérdida de capacidad y el aumento de la impedancia interna. En general existe una relación entre estos dos efectos pero no necesariamente debido a una sola razón, con lo cual es muy difícil dar un diagnóstico con uno sólo de ellos.

1.6.2. Tipos de baterías de Li-ion

Han surgido varios tipos de baterías de Li-ion. La versión original de Sony usaba coque como electrodo negativo (ánodo). Desde 1997, la mayoría de éstas, incluso la de Sony, han cambiado a grafito. Este electrodo proporciona una curva de tensión de descarga más plana que el coque y ofrece una curvatura cerrada, seguida por una caída de tensión rápida antes del corte de la descarga (ver Fig. 6).

Consecuentemente, la energía útil del sistema de grafito puede ser recuperada descargando la celda sólo a 3V, en tanto que la versión de coque de Sony debe descargarse a 2,5V para conseguir el mismo rendimiento.

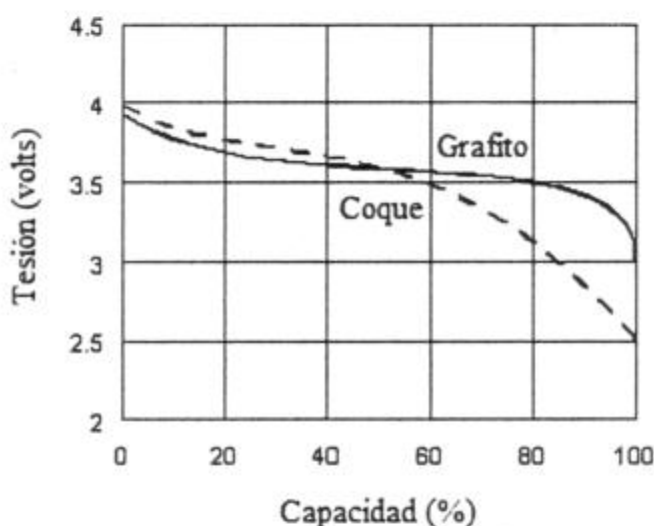


Figura 6. Características de descarga de batería de Li-ion con electrodo de coque y de grafito.

Para el electrodo positivo (cátodo), han surgido dos procesos químicos distintos. Ellos son el de cobalto y manganeso, también conocidos como espinel [7]. Mientras el cobalto ha sido usado mucho más tiempo, el espinel es más seguro. Los circuitos de protección pueden simplificarse e inclusive eliminarse. Las unidades pequeñas de espinel prismática para telefonía móvil pueden incluir solamente un fusible térmico y un sensor de temperatura. Además de la seguridad agregada, el costo de materia prima del manganeso es más bajo que el del cobalto.

A modo de comparación, el espinel ofrece una densidad de energía ligeramente más baja, sufre pérdida de capacidad a temperaturas por encima de los 40°C y envejece más rápidamente que el cobalto. En la Tabla I se comparan las ventajas y desventajas de los dos procesos químicos.

	Cobalto	Manganeso (espinel)
Densidad de energía (Wh/kg)	140	120
Seguridad	En sobrecarga, el electrodo de cobalto proporciona litio extra, el cual se puede transformar en litio metálico, causando un riesgo potencial de seguridad si no se protege con un circuito de seguridad.	En sobrecarga, el electrodo de manganeso se queda sin litio y hace que la celda sólo se caliente. Los circuitos de seguridad para las unidades pequeñas de 1 y 2 celdas pueden eliminarse.
Temperatura	Amplio rango de temperatura.	Pérdida de capacidad por encima de 40°C
Envejecimiento	Posibilidad de almacenamiento a corto plazo. La impedancia aumenta con el envejecimiento. Las versiones más nuevas ofrecen almacenamiento más prolongado.	Ligeramente menos que el cobalto. La impedancia cambia poco durante la vida de la celda. Debido a mejoras continuas, el tiempo de almacenamiento es difícil de predecir.
Vida útil	Mínima: 300, al 50% 500 ciclos.	Puede ser más corta que la del cobalto.
Costo	Materia prima: relativamente alto; el circuito de protección agrega costo.	Materia prima 30% menos que la de cobalto. Ventaja de costo con menos circuitos.

Tabla I. Comparación de Cobalto y Manganeso como electrodos positivos.

Los productos químicos y aditivos ayudan a equilibrar el intercambio crítico entre alta densidad de energía, prolongado tiempo de almacenamiento, vida útil prolongada y seguridad. Se pueden lograr elevadas densidades de energía con relativa facilidad. Por ejemplo, al agregar más níquel en vez de cobalto se aumenta la tasa amperes/hora y baja el costo de elaboración, pero torna la celda menos segura. Mientras que algunos fabricantes se concentran en una elevada densidad de energía para ganar rápida aceptación del mercado, la seguridad, ciclo de vida y almacenamiento pueden

quedar comprometidos. Los fabricantes más importantes, tales como Sony, Panasonic, Sanyo y Moli le dan importancia a la seguridad.

Las celdas de Li-ion causan menos daño al ser desechadas que las baterías de plomo o cadmio. En la familia de baterías de Li-ion, el espinel es la mejor en cuanto a la eliminación del componente activo.

1.6.3. Ciclo de carga de la batería de Li-ion.

El cargador de la batería de Li-ion es un dispositivo limitador de tensión similar al cargador de plomo-ácido regulado con válvula (VRLA). Las diferencias principales del cargador de Li-ion son una mayor tensión por celda, tolerancia de tensión más estricta y ausencia de goteo⁴ o carga flotante a plena carga.

Cuando se introdujo por primera vez, el límite de tensión de carga del sistema de grafito era de 4,10V por celda. Aunque las tensiones más elevadas entregan una mayor densidad de energía, la oxidación de la celda limitaba seriamente la vida útil en las primeras celdas de grafito si se las cargaba por encima de 4,10V por celda. Este efecto se ha solucionado actualmente con aditivos químicos y la mayoría de las celdas más nuevas de Li-ion se cargan a 4,20V. La tolerancia en todas es solamente $\pm 0,05V$ por celda.

El tiempo de la primera carga de todas las baterías de Li-ion es de aproximadamente 3 horas con una corriente de 1C. En las sucesivas cargas y descargas este tiempo se reduce y es consecuencia de que parte del litio se pierde en la formación de la interfaz sólido-electrolito (SEI, Solid Electrolyte Interface). La carga plena se logra después que la tensión alcanza el umbral superior de tensión y la corriente cae y se nivela a aproximadamente 3% de su valor nominal, o sea a 0,03C.

La Figura 7 muestra el perfil de tensión y de corriente de un cargador tipo. La carga se realiza en dos etapas: la fase galvanostática (G) y la potencioestática (P) o de nivelación. La razón de la existencia de estas dos etapas es que las celdas de Li-ion no deben nunca superar la tensión máxima nominal dado que existe el riesgo de explosión y destrucción total del dispositivo. La etapa G suele realizarse a C/5, siendo ésta corriente la máxima recomendada por los fabricantes en general. Las cargas a corrientes

⁴ La carga por goteo (o lenta) es una carga galvanostática de baja corriente de unos pocos mA para compensar la autodescarga de la celda, es muy usada en la tecnología de Ni/Cd. En las baterías Li-ion no se aplica esta carga lenta o por goteo porque las mismas no pueden absorber sobrecarga. La carga lenta por goteo puede provocar recubrimiento de litio metálico, condición que deja inestable la celda.

inferiores son más beneficiosas para la duración de las celdas pero hay que contar con el aumento del tiempo de carga que, para algunas aplicaciones, puede ser un problema.



Figura 7. Etapas de la carga en una batería de Li-ion.

Desde el punto de vista electrónico la carga de las celdas de Li-ion requiere de un control de tensiones y corrientes para lo cual se debe tener lo que se conoce como un regulador de carga (ver Fig. 8) que permita pasar del modo P a G o viceversa.

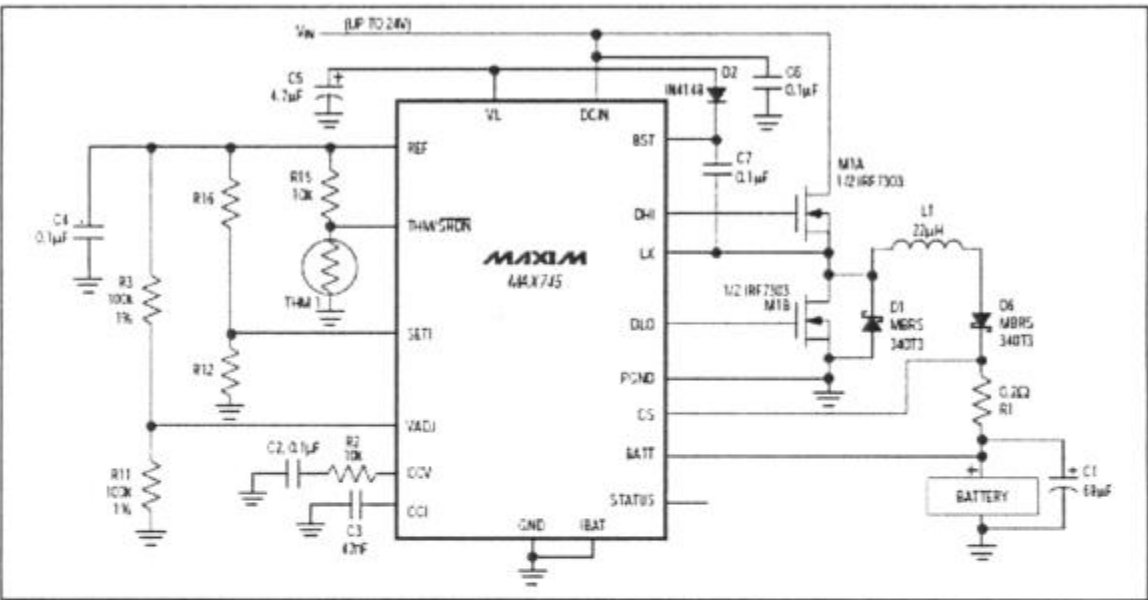


Figura 8. Circuito comercial integrado del regulador de carga (MAXIM 745).

Al aumentar la corriente de carga en un cargador de Li-ion no se acorta demasiado el tiempo de carga. Aunque el máximo de tensión se alcance más rápidamente a corriente más elevada, la carga tope, a potencial constante, tomará mucho

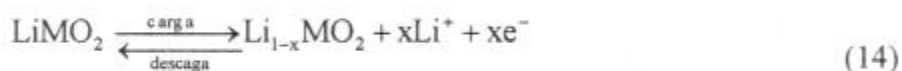
más tiempo. El nivel de carga G es de casi del 70%, la carga de nivelación P toma normalmente el mismo o el doble de tiempo que la carga G. Por otro lado, la carga rápida de baterías Li-ion en una hora o menos resulta normalmente en niveles de carga más bajos. Esto se debe a que las celdas de Li-ion son celdas de difusión y requieren un tiempo para la acomodación del litio metálico que debe difundir por los electrodos porosos. Por este motivo durante los tiempos de descanso de carga y de descarga se observa una variación o relajación importante de la tensión como se esquematiza en la Fig. 7.

Dependiendo del cargador y de la auto-descarga de la batería, se puede implementar una carga de nivelación cada 20 días (ó 500hs). Normalmente, la carga se realiza cuando la tensión a circuito abierto cae a 4,05V/celda y se desconecta cuando alcanza 4,20V/celda.

1.6.4. Reacciones electroquímicas en las baterías de Li-ion

Los materiales activos electroquímicamente de los electrodos de las celdas de Li-ion operan incorporando litio reversiblemente por medio de un proceso de *intercalación o inserción*, un reacción topotáctica donde los iones litio son reversiblemente removidos o insertados en la matriz del electrodo sin ningún cambio apreciable de la estructura de la matriz. Entre los materiales comúnmente empleados se encuentran, un óxido metálico de litio (LiMO_2) para el electrodo positivo, donde M puede ser Co, Ni o Mn o mezclas de los mismos y una matriz de carbón poroso con litio incorporado para el electrodo negativo. Cuando se carga la celda de Li-ion, el material positivo se oxida y el material negativo se reduce. En este proceso, los iones litio son desintercalados del material positivo e intercalado en el material negativo, como se ilustra a continuación:

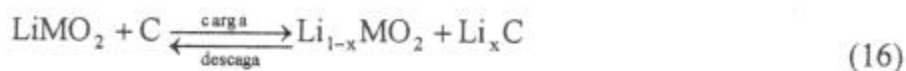
Positivo:



Negativo:



Global:



En la Figura 9 se representa las reacciones electroquímicas que ocurren en los electrodos de la celda de Li-ion.

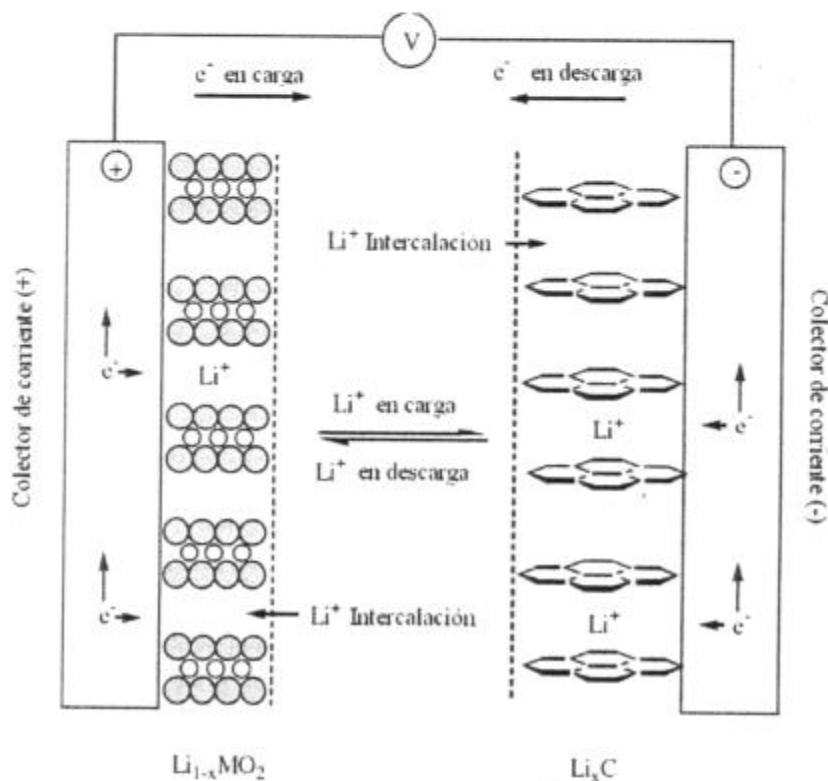


Figura 9. Esquemas de los procesos electroquímicos en una celda de Li-ion [1]

1.6.5. Materiales de electrodo positivo

Los materiales para el electrodo positivo, de las baterías de Li-ion, que están disponibles comercialmente utilizan un óxido metálico mixto de litio y otros metales como material activo [8]. El primer producto comercializado por la marca Sony empleaba LiCoO_2 . Goodenough y Mizushima desarrollaron este material, tal como se describe en una serie de patentes [9]. Recientemente se han desarrollado materiales de menor costo, tales como espinel de manganeso (LiMn_2O_4) o materiales de alta capacidad coulombica como el $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

Los materiales viables deben satisfacer los siguientes requerimientos:

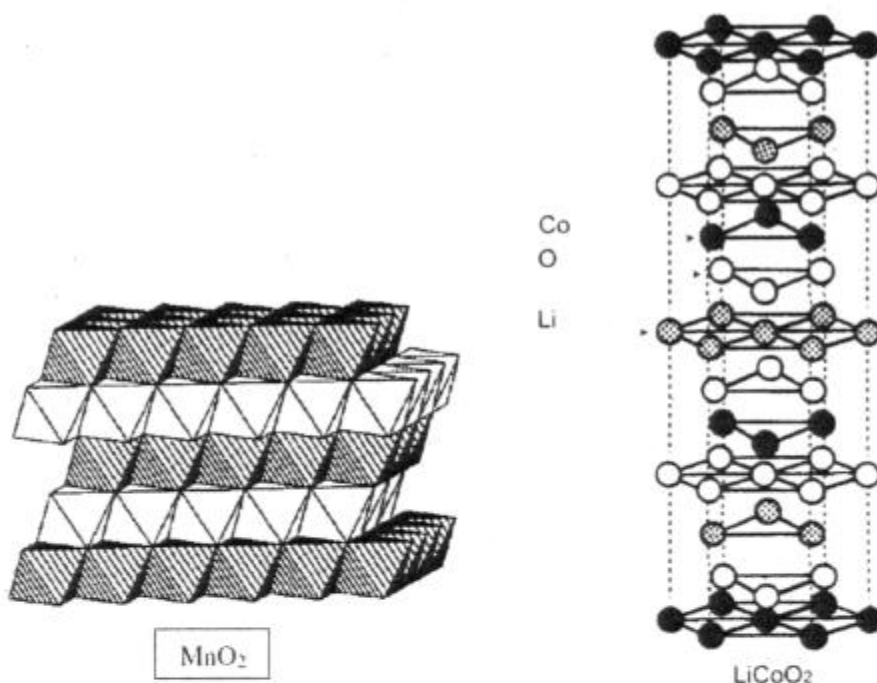
1. Alta energía libre de reacción con el litio.
2. Poder incorporar grandes cantidades de litio.
3. Incorporar reversiblemente litio sin cambio estructural.

4. Alta difusión de los iones litio.
5. Buena conductividad electrónica.
6. Insoluble en el electrolito.
7. Preparado a partir de reactivos de bajo costo.
8. Bajo costo de síntesis.

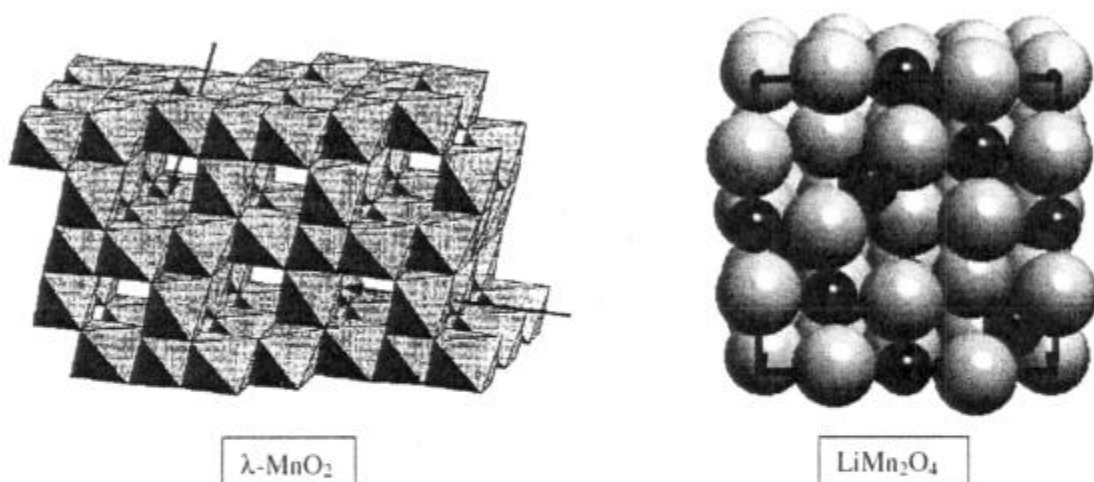
Estructuras de los materiales de electrodo positivo

Todos los materiales disponibles tienen uno o dos tipos de estructuras. El LiCoO_2 , LiNiO_2 y materiales relacionados tal como el óxido $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ tienen una estructura de capas, mientras que el LiMn_2O_4 o “espinel” tiene una estructura tridimensional tipo “armazón”. El término espinel formalmente se refiere al mineral (MgAl_2O_4), aunque se usa para materiales con estructuras equivalente.

En la Figura 10 se observa las estructuras idealizadas de capas y del tipo armazón respectivamente.



Estructura de capas



Estructura tipo armazón

Figura 10. Estructuras cristalinas del cátodo [1]

Tensión y capacidad

La tensión y capacidad característica de los materiales para electrodos positivos se representan en la Tabla II.

Material	Capacidad Específica (mAh/g)	Voltaje promedio V vs. Li (a 0.05C)	Ventajas y desventajas
LiCoO_2	155	3.88	Más común comercialmente, el Co tiene un alto costo
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	190	3.70	Costo intermedio
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	205	3.73	Costo intermedio
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	220	3.76	La de mayor capacidad específica
LiNiO_2	200	3.55	La de mayor descomposición exotérmica
LiMn_2O_4	120	4.00	El Mn tiene bajo costo, baja toxicidad, menor descomposición térmica

Tabla II. Tensión y capacidad característica de los materiales de electrodos positivo.

El material de electrodo positivo más usado comúnmente, el LiCoO_2 , ofrece buena capacidad (155mAh/g) y alta tensión (3,9V vs. electrodo de referencia de litio). El óxido $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ofrecen alta capacidad (por arriba de 220mAh/g y una tensión de 0,2V más bajo que el LiCoO_2 o LiMnO_4).

El espinel de LiMnO_4 , también de interés comercial, particularmente para aplicaciones que son sensibles al costo o requieren estabilidad ante condiciones de uso intensivo. Tienen baja capacidad (120mAh/g), una tensión ligeramente superior (4V vs. electrodo de referencia de litio), pero tienen mayores pérdidas de capacidad en almacenamiento, esencialmente a temperatura elevada, comparado con las celdas que utilizan LiCoO_2 o $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [10,11]

Propiedades eléctricas de los materiales de electrodo positivo

Las características de tensión del LiCoO_2 , LiMnO_4 y el $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, cuando se ciclan en carga y descarga se ilustran en la Figs. 11 y 12 respectivamente. Como se indica, el LiMnO_4 ofrece la tensión más alta (4V vs. litio), pero la menor capacidad (aprox. 120mAh/g), el $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ tiene la tensión promedio más baja (aprox. 3,75V vs. electrodo de referencia de litio), pero la capacidad más alta (aproximadamente 205mAh/g), el LiCoO_2 tiene valores intermedios (3,88V, aproximadamente 155mAh/g). El espinel es el único que exhibe dos picos de tensión diferente en carga y descarga, que es más evidente en la gráfica de capacidad diferencial tal como se muestra en la Fig. 13.

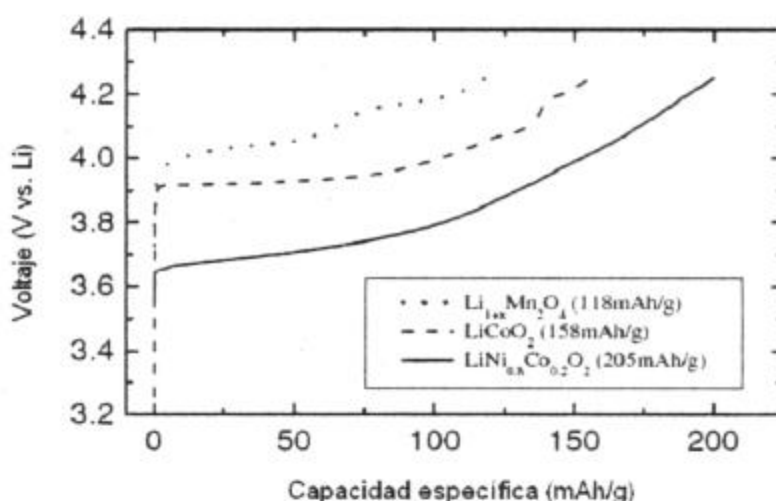


Figura 11. Tensión y capacidad específica de los materiales de electrodos positivo en la primera carga a 25°C y a C/20 [1]

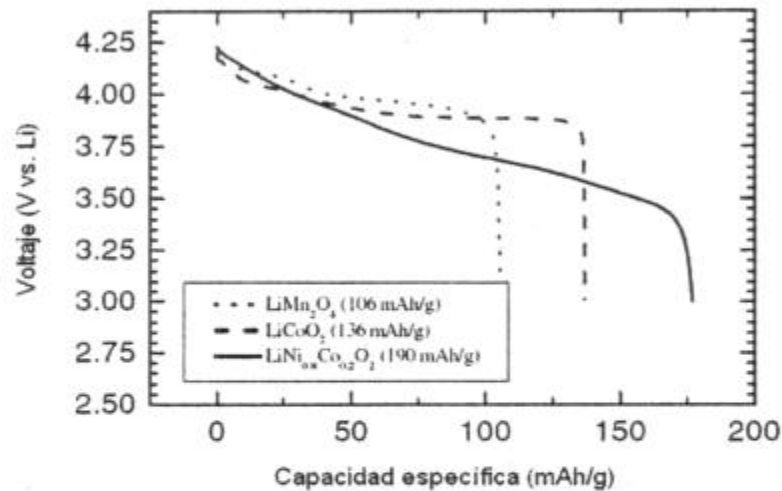


Figura 12. Tensión y capacidad específica de los materiales comunes de electrodo positivo en la primera descarga a una velocidad de C/20 [1].

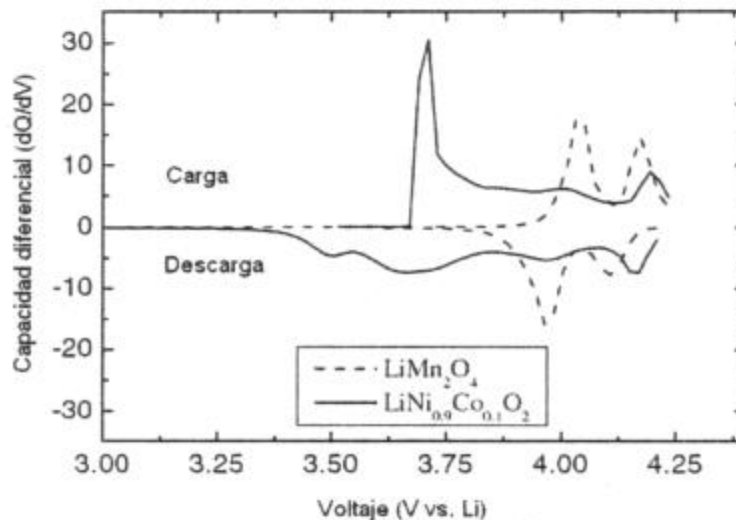


Figura 13. Capacidad diferencial sobre el primer ciclo, cuando se cicla a una velocidad de C/15 [1].

1.6.6. Materiales de electrodo negativo

El litio metálico es el material más atractivo para el uso como ánodo en las baterías recargables debido a su potencial anódico (-3,045V vs. electrodo estándar de hidrógeno) y a su alta capacidad específica (3,8mAh/g) [12]. En realidad, el litio metálico ha sido ampliamente usado como ánodo en las celdas primarias de litio por más de dos décadas. Sin embargo, el ciclado prolongado deposición/disolución causa la formación de dendrita de litio metálico, que generan serios problemas en la seguridad y ciclabilidad de las baterías recargables. A pesar del gran esfuerzo hecho por muchos investigadores, pasará algún tiempo antes de que las baterías recargables de litio metálico se coloquen en el mercado. Los desarrollos recientes en las baterías

recargables de Li-ion se lograron gracias al uso de materiales carbonosos como ánodos, que actúan como depósitos de litio.

Las reacciones de carga y descarga para el electrodo negativo se describen simplemente como:



El litio iónico puede ser intercalado (insertado), más o menos, en la mayoría de las estructuras carbonosas. La estructura carbonosa con litio incorporado resultante muestra potenciales electroquímicos extremadamente negativo similar al de los electrodos de litio metálico.

Las reacciones reversibles de intercalación/desintercalación evitan la formación de dendrita de litio y proporcionan sustanciales mejoras en las condiciones de seguridad y ciclabilidad. Los ánodos de carbono se combinan con soluciones de electrolitos no acuosos y con óxidos de metal de transición-litio tal como $LiCoO_2$ como cátodo, para fabricar las baterías recargables de Li-ion de la clase de 4V. Solamente los iones de litio se mueven entre el cátodo y el ánodo durante la carga y descarga, dando una diferencia de potencial de unos 4V entre los dos electrodos. El nombre de baterías de “litio-ion” proviene de este simple mecanismo.

Las propiedades electroquímicas de la intercalación del litio en los materiales carbonosos dependerán fuertemente de la cristalinidad, morfología y orientación de cristalitos.

Tipos de carbón

Comercialmente están disponibles muchas tipos de estructuras carbonosas. La estructura carbonosa influye enormemente en sus propiedades electroquímicas, incluida la capacidad de intercalación del litio y el potencial. La estructura básica de los materiales carbonosos consiste de una capa de átomos de carbono agrupados en una matriz hexagonal, como se ilustra en la Fig. 14.

El tipo de apilamiento más común es del tipo ABABAB, resultando en una estructura hexagonal o grafito 2H. Es menos común el apilamiento polimorfo, ABCABC, denominado estructura rombohedral o grafito 3R [13].

La mayoría de los materiales reales contienen apilamientos desordenados, incluyendo al 2H y 3R así como apilamientos ordenados al azar, por lo tanto, una forma

de identificar grafito es mediante la especificación de la relación de las fracciones 2H, 3R y apilamiento al azar.

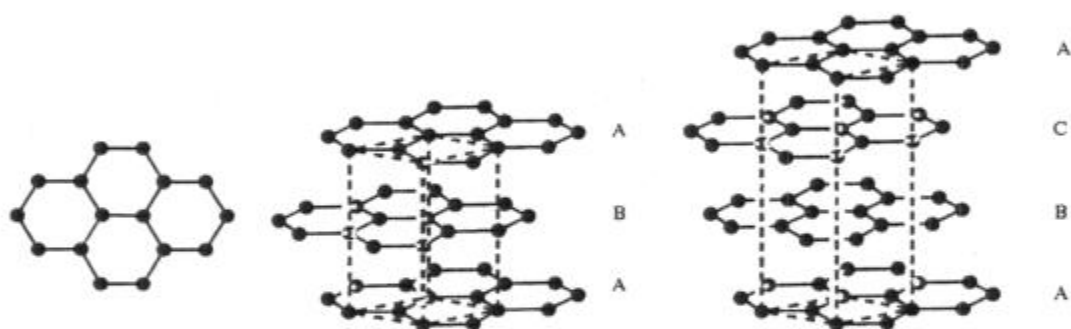


Figura 14. Estructura hexagonal de una capa de carbono y estructuras de grafito hexagonal (2H) y romboedral (3R) respectivamente.

Aunque el grafito existe en la naturaleza, puede ser sintetizado artificialmente por tratamiento de pirolizado de carbono a altas temperaturas alrededor de 3000°C . Además del grafito, se fabrican muchas clases de materiales carbonosos tal como el negro de carbón, carbón activado, fibra de carbono, coque. Estos materiales carbonosos artificiales son más o menos desordenados, y tienen algunas imperfecciones en su estructura, tales como apilamiento desordenado de capas de grafitos vecinos y capas plegadas.

Montaje e intercalación electroquímica de litio dentro del carbón

Cuando se intercala litio dentro del grafito, la estructura ABAB se transforma en una estructura AAAA. Un modelo clásico del apilamiento del litio se ilustra en la Fig. 15. Como puede observarse, el litio forma “islas” dentro del grafito en lugar de distribuirse homogéneamente. El estado más rico en litio, LiC_6 , se denomina estado 1 y se forma a la tensión más baja. Cuando el litio se aleja del grafito, se forman los estados superiores.



Figura 15. Diagrama esquemático del apilamiento de litio en grafito.

Para enfatizar el impacto del material de electrodo negativo sobre la tensión de la celda, en la Fig. 16 se muestra el perfil de tensión de descarga de celdas comerciales de Li-ion de C/LiCoO₂ del tipo 18650 [14] con distintos materiales de electrodo. Como se observa, las celdas con grafito como material de electrodo negativo tienen curvas de descargas más planas que las celdas que emplean coque. Dado que la mayoría de los productos comerciales disponibles actualmente en el mercado tienen una curva plana de descarga y una alta tensión, ello supone que se utiliza grafito como material de electrodo negativo.

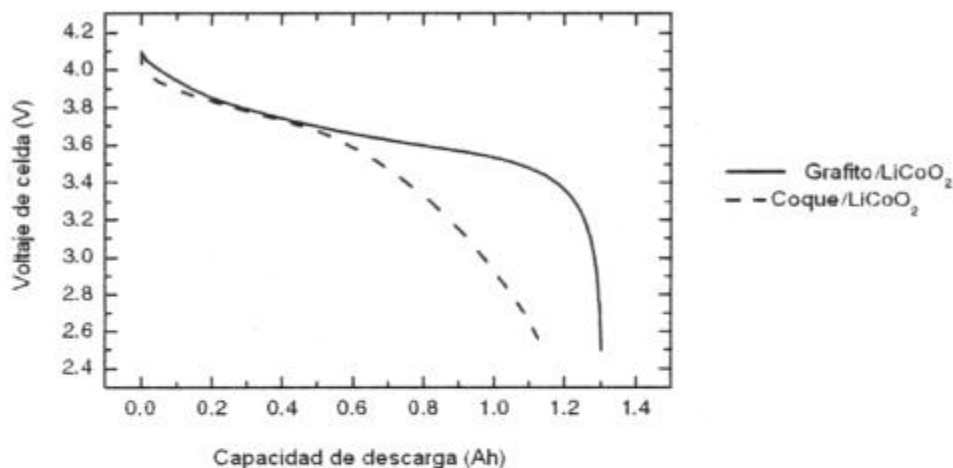


Figura 16. Efecto del tipo de carbono sobre el perfil de descarga de celdas de Li-ion [1]

1.6.7. Electrolitos

Se han usado cuatro tipos de electrolitos [1,2] en las baterías de Li-ion: electrolitos líquidos, electrolitos gel, electrolitos poliméricos y electrolitos cerámicos. Los electrolitos líquidos son soluciones de sales de litio en solventes orgánicos,

típicamente carbonatos. Un electrolito polimérico [15] es un material líquido y libre de solvente, donde se forma una fase conductora iónica disolviendo una sal en un polímero de alto peso molecular, mientras que un electrolito gel es un material conductor iónico en el que se disuelven una sal y un solvente o una mezcla con un polímero de alto peso molecular. Los electrolitos gel desarrollados para las baterías de Li-ion son típicamente películas del copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVDF-HFP), sales de LiPF_6 o LiBF_4 , y un tipo de carbonato como solvente. Dentro de las potenciales ventajas de los electrolitos poliméricos incluyen el mejoramiento de las propiedades de seguridad debido a su baja volatilidad y alta viscosidad, ya que no contienen componentes de solventes volátiles e inflamables. Una posible ventaja de los electrolitos gel es que la fase líquida se absorbe en el polímero, por lo tanto, es menos probable una fuga de la batería, sin embargo, en una típica batería de Li-ion que emplea electrolito líquido, el electrolito se absorbe casi por completo en los materiales de electrodos y separador.

En el mercado y en la literatura, los electrolitos gel se denominan a menudo como electrolitos gel-polímero, y las celdas que emplean electrolitos gel (o gel-polímero) se denominan celdas de gel-polímero o simplemente poliméricas. Los electrolitos cerámicos se refieren a los materiales inorgánicos, materiales de estado sólido que son conductores iónicos.

Muchas electrolitos de las baterías de Li-ion utilizan LiPF_6 , tanto esta sal como sus soluciones ofrecen alta conductividad iónica, $>10^{-3} \text{ S/cm}$, alto número de transferencia de iones litio (aproximadamente 0,35), y aceptables propiedades de seguridad. Los electrolitos además se formulan con carbonatos como solvente, que proporcionan compatibilidad de los materiales de electrodo de la celda a través de un amplio rango de potencial. Mientras la industria inicialmente se focalizó en soluciones basado en propil carbonato (PC), las formulaciones mas actuales utilizan otros tipos de carbonatos tales como el etil carbonato (EC), dimetil carbonato (DMC), etil-metil carbonato (EMC) y dietil carbonato (DEC).

Formulación del electrolito, capacidad irreversible y la interfaz sólido-electrolito (SEI)

Los solventes utilizados deben ser estable a ambos potenciales anódicos y catódicos encontrados en las celdas de Li-ion, 0 a 4,2V vs. electrodo de referencia de

litio. Las soluciones acuosas no pueden ser utilizados para ello, sino que, se deben emplear como electrolitos soluciones no acuosas que contengan sales de litio, tales como LiPF_6 , LiClO_4 o LiBF_4 , además, deben contener solventes no acuosos como el PC, DMC, etc. Sin embargo, incluso los solventes no acuosos no son estables termodinámicamente a potenciales extremadamente negativos.

Se ha creído ampliamente que la protección de una película superficial, que es conductora, y así permite el pasaje de los iones de litio, pero electrónicamente aislante, se forma sobre el ánodo de grafito vía descomposición reductora de la solución de electrolito en la etapa inicial de carga. La película pasiva, a menudo llamado interfaz sólido-electrolito (SEI) (ver modelo en referencia [16]) suprime además la posterior descomposición del solvente y desempeña un papel beneficioso en el mejoramiento de la seguridad y la ciclabilidad de las baterías de Li-ion, permitiendo la fabricación de celdas que son estables por años sin una degradación significativa. Cuando se forma la SEI, el litio se incorpora dentro de la película pasiva. Este proceso es irreversible y por lo tanto, se observa como una pérdida de la capacidad, sobre todo en el primer ciclo de la celda. La cantidad de capacidad irreversible depende de la formulación del electrolito y de los materiales de los electrodos, en particular del tipo de carbón usado en el electrodo negativo. Como la reacción ocurre en la superficie de la partícula, los materiales con una baja área superficial específica típicamente ofrecen menor capacidad irreversible.

Se han demostrado que los electrolitos que se formulan con carbonatos de alquilo, en particular el etil carbonato, ofrecen una baja pérdida de capacidad, baja capacidad irreversible y una elevada capacidad.

1.6.8. Materiales separadores

Las celdas de Li-ion usan películas delgadas (10 a 30 μm), microporosas para aislar eléctricamente los electrodos positivo y negativo. Actualmente, las celdas de electrolito líquido disponibles comercialmente usan materiales separadores hechos de poliolefinas, ya que proporcionan excelentes propiedades mecánicas, estabilidad química y un costo aceptable.

Los requisitos que deben cumplir los separadores para que puedan ser empleados en las celdas de Li-ion son:

- Alta resistencia en la dirección de maquinado para permitir el bobinado automático.
- No doblarse ni contraerse a lo ancho.
- Resistente a la perforación por los materiales de electrodos.
- Tamaño de poro efectivo menor que $1\mu\text{m}$.
- Fácilmente humedecido por el electrolito.
- Compatible y estable en contacto con el electrolito y materiales de electrodos.

Los materiales separadores de poliolefinas están hechos de polietileno (PE), polipropileno (PPE) o laminados de polietileno y polipropileno. También están disponibles materiales recubiertos de surfactante, diseñado para ofrecer una mejora en la humectación por el electrolito. Estos materiales son fabricados ya sea en seco, por un proceso del tipo extrusión o en húmedo, por un proceso basado en solvente [17]. Las propiedades de los materiales comerciales, incluyendo las dimensiones de poros, porosidad, y permeabilidad, son bien conocidas. Los materiales comerciales ofrecen un tamaño de poro de $0,03$ a $0,1\mu\text{m}$, y una porosidad de 30 a 50%, tal como se ilustra en la Fig. 17 por una micrografía de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

Se han desarrollado materiales del tipo tricapas (PPE/PE/PPE) donde la capa de polipropileno se utiliza para mantener la integridad de la película, mientras que el bajo punto de fusión de la capa de polietileno se destina al cierre de la celda si se alcanza una condición de exceso de temperatura.

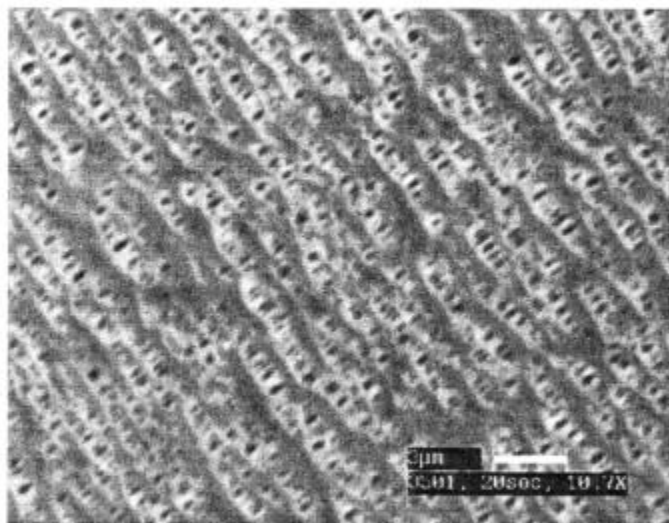
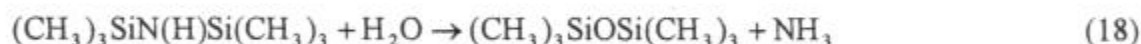


Figura 17. Micrografía MEB de un material separador Celgard 3501 [1]

1.6.9. Aditivos

Para mejorar aún más el rendimiento de la batería, se han desarrollado aditivos de electrolitos. Algunos, tales como el BF_3 , y complejos relacionados, se emplean para pasivar la superficie de los materiales de electrodos reduciendo así su propensión a degradarse. Otros tales como el hexametildisilazano (HMDS), se han usado para reducir la resistencia interfacial [18], y para reaccionar con agua y HF según las reacciones siguientes:



La Figura 18 muestra la capacidad específica de una batería de $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ciclada a 55°C usando un electrolito con aditivo HMDS y otro sin aditivo. Como se muestra, la celda con el aditivo HMDS proporciona una menor pérdida de la capacidad, ya que el aditivo elimina agua e impurezas de HF que contribuyen a la degradación de los materiales de electrodos.

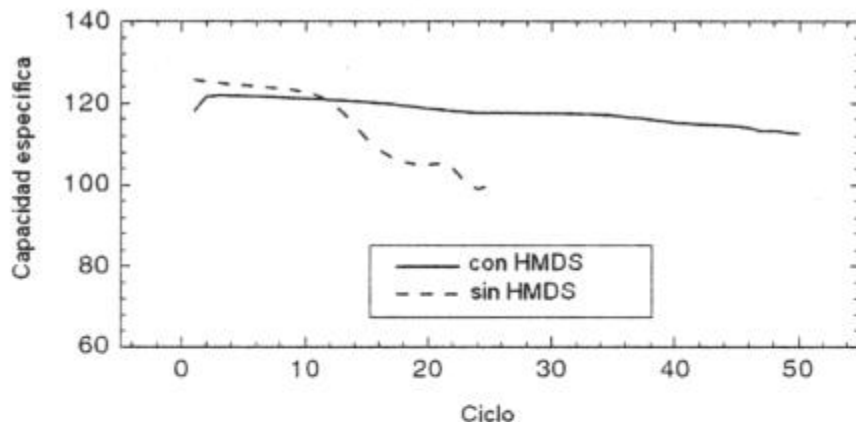


Figura 18. Capacidad específica de una batería de $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ usando un electrolito con aditivo HMDS y otro sin aditivo, ciclada a 55°C , a una velocidad de $\text{C}/2$ y a un potencial de 4,2V a 3,5V [1].

1.6.10. Configuraciones de las celdas de Li-ion

Existen tres configuraciones de las celdas de Li-ion: cilíndricas, elípticas y prismáticas, en la Fig. 19 se puede observar en forma esquemática las celdas del tipo prismática y cilíndrica.

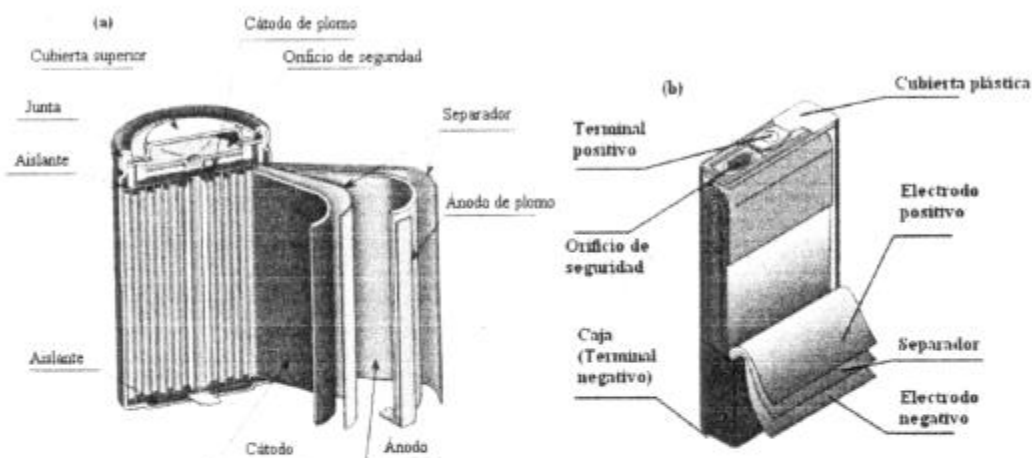


Figura 19. Esquema de una celda cilíndrica (a) y prismática (b) [1]

Los empaques de las celdas están hechas normalmente de láminas de aluminio o de acero; el empaquetado llamado “blando” (plástico metalizado) aún no tiene aplicación en las grandes celdas de Li-ion. Las celdas elípticas y prismáticas se pueden empaquetar juntas, para formar módulos más densos que las celdas cilíndricas. Las celdas prismáticas pueden proporcionar mayor área superficial por unidad de volumen que las celdas cilíndricas (ventajas para la transferencia de calor). Sin embargo, el mantenimiento de la fuerza compresiva sobre los electrodos para proporcionar el contacto uniforme es más difícil con las celdas prismáticas. Las celdas cilíndricas contienen electrodos envueltos en espiral. El bobinado en espiral es ventajoso debido a que se puede someter a alta velocidad de producción y la simetría proporciona una distribución uniforme de la presión sobre el electrodo de la pila. A partir del bobinado de los electrodos alrededor de un mandril plano, se puede crear un espiral elíptico. La forma elíptica proporciona las ventajas de un bobinado en espiral y de una forma prismática.

1.7. Celdas de combustible

Como se explicó en la sección 1.2.4, las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de los combustibles directamente en energía eléctrica y energía térmica, prometiendo la futura generación de energía con alta eficiencia y bajo impacto ambiental, ya que el único subproducto de la reacción de los combustibles es el agua.

Muchos de los sistemas de celdas de combustible están constituidos por un conjunto de componentes:

- Celda unitaria, en donde las reacciones electroquímicas tienen lugar.
- Stacks, en el que las celdas individuales son modularmente combinados por medio de la conexión eléctrica de las celdas para formar las unidades con la capacidad de salida deseada.
- Balance de las instalaciones que comprenden los componentes que proporcionan el acondicionamiento de las corrientes de alimentación (incluyendo un procesador de combustible si es necesario), de control térmico, y el acondicionamiento de la energía eléctrica entre otros accesorios y otras conexiones.

1.7.1. Estructura básica

La estructura básica de una celda de combustible consiste de una capa de electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo en ambos lados, tal como se esquematiza en la Fig. 2. En esa figura se muestra una representación esquemática de una celda unitaria con las direcciones de los gases reactante/producto y del flujo de conducción iónica a través de la celda.

En una celda de combustible típica, el combustible y el oxidante se alimentan continuamente en el ánodo y cátodo respectivamente. Las reacciones electroquímicas tienen lugar en los electrodos para producir una corriente eléctrica a través del electrolito, conduciendo al mismo tiempo una parte de la corriente eléctrica para realizar trabajo sobre la carga externa.

A pesar de que el uso directo de los combustibles convencionales en las celdas de combustible sería deseable, la mayoría de las celdas de combustible bajo desarrollo hoy en día utilizan hidrógeno gaseoso, o un gas de síntesis rico en hidrógeno, como combustible.

El hidrógeno tiene una elevada reactividad para las reacciones de ánodo, y puede ser producido químicamente a partir de una amplia variedad de combustibles fósiles y renovables, así como a través de la electrólisis. Por razones prácticas, el oxidante más común es el oxígeno gaseoso, que es fácilmente accesible desde el aire. Para aplicaciones espaciales, tanto el hidrógeno y el oxígeno se pueden almacenar compactamente en forma criogénica, mientras que el producto de la reacción entre ambos es sólo agua.

1.7.2. Tipo de celdas de combustible. Clasificaciones

Hoy día una gran variedad de celdas de combustible se encuentran en estado de desarrollo. Las clasificaciones de las mismas pueden hacerse a partir de diferentes criterios, dependiendo de parámetros como el tipo de combustible o la composición del oxidante utilizado; si el combustible es procesado fuera del sistema (reformado externo, *external reforming*) o dentro (reformado interno, *internal reforming*); el tipo de electrolito; la temperatura de operación; etc. En general, la clasificación no se basa en un solo criterio, sino en uno principal (por ejemplo, tipo de electrolito) y otros de carácter secundario (por ejemplo, temperatura de operación, tipo de combustible, composición de los electrodos, etc.)

La más conocida es la basada en la clasificación por el tipo de electrolito utilizado y que incluye: 1) celda de combustible de electrolito polimérico (**PEFC**)⁵ (Polymer Electrolyte Fuel Cell), conocida también por la sigla (**PEM**) (Polymer Electrolyte Membrane), 2) celda de combustible alcalina (**AFC**) (Alkaline Fuel Cell), 3) celda de combustible de ácido fosfórico (**PAFC**) (Phosphoric Acid Fuel Cell), 4) celda de combustible de carbonatos fundidos (**MCFC**) (Molten Carbonate Fuel Cell), 5) celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (**ITSOFC**) (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell), y 6) celda de combustible de óxido sólido tubular (**TSOFC**) (Tubular Solid Oxide Fuel Cell). Estas dos últimas corresponden a las denominadas en forma genérica **SOFC** (Solid Oxide Fuel Cell). Además, esta clasificación se realiza según la temperatura aproximada de operación, que es de 80°C para **PEFC**, 100°C para **AFC**, 200°C para **PAFC**, 650°C para **MCFC**, 800°C para **ITSOFC**, y 1000°C para **TSOFC**.

La temperatura de operación y la vida útil necesaria de la celda de combustible determinan las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los materiales utilizados en su elaboración (o sea, electrodos, electrolito, conectores, colectores de corriente, etc.). Las celdas que funcionan con electrolitos acuosos están limitadas a temperaturas de trabajo por debajo de los 200°C. Esto es debido a que por encima de esas temperaturas el agua se encuentra en estado gaseoso (vapor) y el electrolito no logra retenerla para mantener la humedad mínima necesaria para permitir una buena conducción iónica. Además, las sales de los iones que transportan la corriente suelen no ser estables a esas temperaturas.

⁵ Las siglas de todas las celdas de combustible presentadas están formadas por las primeras letras de su nombre en inglés.

Por otro lado, la temperatura de operación juega un rol muy importante en el tipo de combustible que se puede usar. Las celdas de combustible de bajas temperaturas (i.e., por debajo de 200°C), en las aplicaciones más comunes se restringen al uso del hidrógeno (H_2) puro como combustible. Las celdas de combustible de altas temperaturas, además de usar H_2 pueden usar directamente el monóxido de carbono (CO) y el metano (CH_4)⁶ debido a que a esas temperaturas las velocidades de reacción de electrodo son lo suficientemente rápidas como para no necesitar una actividad catalítica⁷. Esto también define una clasificación muy utilizada que es la de celdas de baja y alta temperatura. Esta depende de si los electrodos están constituidos por un metal especial⁸, lo que permite trabajar a temperaturas bajas o por electrodos del tipo óxido de níquel (NiO) o Cermet⁹ $\text{Co} - \text{ZrO}_2$ o $\text{Ni} - \text{ZrO}_2$ y Sr - dopado con LaMnO_3 , que son más económicos que los de metales nobles y deben usarse a altas temperaturas para que la reacción se produzca y tenga la velocidad requerida.

En la Tabla III se presentan, con el máximo detalle, las reacciones electroquímicas anódicas y catódicas para las distintas celdas de combustible discutidas anteriormente.

⁶ Independientemente que éste provenga del gas natural o del obtenido del reformado de hidrocarburos o de materia orgánica.

⁷ Tanto el CO como el CH_4 necesitan de la presencia de H_2O para transformarse en CO_2 e H_2 , siendo este último el combustible. Este proceso se llama reformado, en inglés *reforming*, y necesita de un catalizador, que en las celdas de alta temperatura generalmente es el mismo electrodo.

⁸ Metales nobles que presentan propiedades catalíticas, para la reacción del hidrógeno y el oxígeno, como el platino (Pt), rutenio (Ru), paladio (Pd) y rodio (Rh). En estos metales se observa el mecanismo de adsorción disociativa que consiste en la adsorción y disociación simultánea de una molécula de hidrógeno u oxígeno sobre la superficie del metal, con su posterior y casi instantánea transferencia de carga. En los demás metales primero la molécula debe disociarse para luego adsorberse. En general la concentración de moléculas disociadas es varios órdenes de magnitud inferior a la concentración de las moléculas asociadas, en la fase gaseosa, generando esto un retardo muy importante en la velocidad de reacción, que resulta controlada por la baja probabilidad de que las moléculas se disocien.

⁹ Cermet son las abreviaciones de cerámico y metal y son mezclas de metales y óxidos íntimamente mezclados.

	<i>Reacción anódica</i>	<i>Reacción catódica</i>
<i>PEFC o PEM</i>	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
<i>AFC</i>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
<i>PAFC</i>	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
<i>MCFC</i>	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
<i>SOFC</i>	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>Reformado</i>	$Materia\ Orgánica + calor + H_2O \rightarrow CO_2 + CO + H_2$	

Tabla III. Reacciones electroquímicas en las celdas de combustible. Combustibles: hidrógeno H_2 , monóxido de carbono CO , metano CH_4 ; Oxidante: oxígeno O_2 , Transportadores de carga: protón H^+ , ion hidróxido OH^- , carbonato CO_3^{2-} , ion oxígeno O^{2-} , electrón e^- . Productos: agua H_2O , dióxido de carbono CO_2 .

A continuación se hará una breve reseña de los tipos de celdas de combustible antes nombrados. Una descripción más detallada se puede encontrar en las referencias [19,20].

Celda de combustible de electrolito polimérico (PEFC)

Los electrolitos de estas celdas de combustible son membranas de intercambio iónico, que se conocen con el nombre de electrolitos sólidos. Estas membranas suelen

ser un polímero sulfonado. El más utilizado es el Nafion, que es un teflón¹⁰ sulfonado fabricado por Dupont. Existen otros plásticos sulfonados como el polisulfónico (PSU), muy relacionado al polietersulfónico (PES) Estos últimos dos plásticos están formados por anillos bencénicos con grupos sulfónicos.

Otros polímeros muy interesantes como electrolitos sólidos son las poliamidas aromáticas sulfonadas con heterociclos de imidazol, compuestos que resultan más estables que los plásticos sulfonados, permitiendo elevar la temperatura de trabajo.

Todos estos electrolitos son excelentes conductores del protón (H^+), siempre y cuando conserven moléculas de agua en su interior. Al ser el agua pura el único componente líquido, los procesos de corrosión se minimizan. El control del contenido de agua es crítico para el funcionamiento correcto de la celda. El agua generada como producto de la reacción no debe evaporarse más rápidamente de lo que se produce, porque la membrana debe estar siempre hidratada.

Estas celdas de combustible deben operar a temperaturas inferiores a los 120°C debido a la limitación que impone el polímero¹¹ y a la necesidad del balance de agua en el interior del mismo. Por estas razones el combustible debe ser hidrógeno de alta pureza, sin o con un mínimo de CO ¹², y además la carga de Pt en el ánodo y el cátodo debe ser alta, porque a estas temperaturas todos los procesos son mucho más lentos (i.e., transferencia de carga, difusión, migración, etc.) y esto hace que la potencia cedida por centímetro cuadrado de electrodo sea menor.

Celda de combustible alcalina (AFC)

El electrolito en esta celda de combustible es hidróxido de potasio (KOH) al 85% en peso en celdas que operan a alta temperatura (~250°C) o en concentraciones entre 35 y 50% para bajas temperaturas de operación (<120°C). El electrolito es retenido en una matriz (en general de asbestos, fibra de vidrio o lana de zirconio) y se

¹⁰ El teflón es un polímero compuesto de fluor y carbono, y es el más resistente a la temperatura de todos los polímeros conocidos.

¹¹ Estos polímeros sulfonados suelen ser inestables a temperaturas superiores a los 120°C, descomponiéndose y produciendo óxidos de azufre que contaminan en forma irreversible al metal noble de los electrodos catalíticos.

¹² Por un efecto competitivo entre el monóxido de carbono y el hidrógeno, al primero suele considerárselo como un veneno a bajas temperaturas sobre los catalizadores de metales nobles. El mismo se adsorbe fuertemente sobre la superficie no permitiendo que el hidrógeno lo haga. De aquí el nombre de efecto competitivo porque compiten por el mismo sitio de adsorción.

puede utilizar un amplio espectro de electrocatalizadores (i.e., Ni, Ag, óxidos metálicos, espinelas y metales nobles). El combustible es hidrógeno, en general de alta pureza, porque sólo puede contener gases no reactivos con los elementos que constituyen la celda. El CO es un veneno para el catalizador metálico y el dióxido de carbono (CO_2) forma con el KOH carbonato de potasio (K_2CO_3), que altera el electrolito precipitando y aumentando su resistencia tanto eléctrica como la fluidodinámica. Por esta razón, la presencia de CO_2 en el oxidante también es perjudicial. Esto hace que se requieran combustible y oxidante libres de CO_2 , lo que se traduce en un costo adicional.

Las celdas alcalinas son las más eficientes en potencia por centímetro cuadrado de electrodo de todas las celdas y baterías que se conocen hoy en día. Fueron utilizadas por la NASA para el proyecto Apollo. En el caso particular de la misión Apollo 13, la explosión del módulo criogénico de oxígeno dejó a la nave casi sin potencia eléctrica al perderse dos de las tres celdas de combustible con esta tecnología. Esto provocó la pérdida de los calefactores de la nave y los astronautas tuvieron que soportar temperaturas por debajo de cero grado con el fin de preservar la celda operativa para las maniobras finales de reingreso a la atmósfera terrestre.

Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

El electrolito de estas celdas de combustible es el ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado casi al 100%. Estas celdas operan a temperaturas de entre 150 y 200°C.

A bajas temperaturas, el ácido fosfórico es un conductor iónico pobre y el envenenamiento con CO del ánodo de platino se vuelve muy severo. La razón de utilizar ácido fosfórico reside en que éste es estable a temperaturas de hasta 220°C, a diferencia de otros ácidos. Además, el uso de ácido concentrado casi al 100% minimiza la presión de vapor del agua simplificando su manejo dentro de la celda.

La matriz contenedora de electrolito universalmente utilizada es el carburo de silicio (C_2Si) y el metal electrocatalítico, tanto del ánodo como del cátodo, es el platino en forma de nanopartículas, disperso en un sustrato de carbón. Aunque para el electrodo de hidrógeno también se puede usar níquel (Ni), que es más económico.

Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

El electrolito de estas celdas de combustible es usualmente una combinación de carbonatos alcalinos, que son retenidos en una matriz cerámica de LiAlO_2 . La temperatura de operación es de entre 600 y 700°C donde los carbonatos alcalinos forman una sal fundida de muy alta conductividad iónica.

Una de las ventajas de esta celda es que a esas temperaturas se puede usar níquel (Ni) en el ánodo y óxido de níquel (NiO) en el cátodo, no requiriéndose metales nobles.

El mayor desafío que presentan es el control de los procesos de corrosión que se suceden en estos medios tan agresivos y que está favorecido por la elevada temperatura de trabajo.

Celda de combustible de óxido sólido tubular (TSOFC)

El electrolito de estas celdas de combustible es un sólido, un óxido metálico no poroso, usualmente itria (Y_2O_3) estabilizada con zirconia (ZrO_2). La temperatura de operación es de 1000°C y la conducción iónica se realiza por el movimiento de iones de oxígeno (O^{2-}).

Típicamente la composición de los electrodos es: para el ánodo, cermet ($\text{Co} - \text{ZrO}_2$ o $\text{Ni} - \text{ZrO}_2$) y para el cátodo, manganita de lantano dopada con estroncio ($\text{LaMnO}_3 - \text{Sr}$).

Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (ITSOFC)

El electrolito de estas celdas de combustible es esencialmente el mismo de las **TSOFC**. Las celdas **ITSOFC** operan a más bajas temperaturas que las **TSOFC**, entre 600 y 800°C. La razón de esto estriba en que con esta tecnología de fabricación se logra depositar películas de electrolito mucho más finas que producen menores caídas óhmicas¹³. Además, se trata de desarrollar electrolitos cada vez menos resistivos con el fin de poder seguir bajando la temperatura de operación.

¹³ El término de caída óhmica se refiere a la disminución de la tensión aplicada que se observa en una resistencia eléctrica cuando se le hace pasar una corriente eléctrica. Es la causante de la pérdida de energía en forma de calor que se localiza en la misma resistencia. Esta pérdida de tensión o caída óhmica, que es indeseable en una celda de combustible, es igual al producto de la resistencia y la corriente que circula. Por esta propiedad, a este tipo de resistencia se le llama resistencia óhmica en honor a Georg Simon Ohm que fue el primero que en 1827 postuló esta relación en su obra *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*.

En resumen, los encargados de transportar la carga de un electrodo al otro, dentro del electrolito, en las celdas de combustible de baja temperatura (*PEFC*, *AFC* y *PAFC*) son los protones (H^+) y los iones hidróxido (OH^-), y en las de alta temperatura (*MCFC*, *ITSOFC* y *TSOFC*) son los iones carbonato (CO_3^{2-}) y los iones oxígeno (O^{2-}). Esto también genera una clasificación según el ion que transporta la corriente mayoritariamente en el electrolito, i.e., celdas catiónicas (*PEFC* y *PAFC*) y celdas aniónicas (*AFC*, *MCFC*, *ITSOFC* y *TSOFC*).

2. Generalidades sobre la medición y caracterización de celdas electroquímicas

En este capítulo se presentarán los parámetros, procedimientos y métodos de medición que se utilizan para la caracterización cuantitativa de una celda electroquímica. Parte de estos métodos apuntan a poder predecir la evolución del envejecimiento con el fin de poder calcular la vida útil del dispositivo.

2.1. Parámetros y procedimientos necesarios para la descripción eléctrica de una celda electroquímica

El comportamiento de carga-descarga de una celda depende sólo de la corriente, tensión y la temperatura [21]. Estos parámetros deben ser bien especificados a la hora de caracterizar el estado de la celda electroquímica.

2.1.1. Tensión a circuito abierto y cerrado

La tensión de la celda a circuito abierto es un parámetro importante porque permite cuantitativamente o al menos cualitativamente conocer el estado de carga de la celda. En el caso de los sistemas reversibles, la tensión de la celda a circuito abierto puede ser derivada de datos termodinámicos de las reacciones de la celda, pero a menudo esta tensión de equilibrio no se puede medir exactamente porque no se conocen los potenciales normales de las reacciones.

En algunos sistemas (e.g., plomo-ácido) la tensión de la celda a circuito abierto se puede usar para hacer una estimación del estado de carga [22]. En otros sistemas este criterio no tiene sentido, por ejemplo, las celdas primarias de litio ofrecen tensiones a circuito abierto, a máxima carga, que decaen a medida que pasa el tiempo [23]. Por otro lado, en el caso de las celdas de níquel-hidrógeno de uso satelital (Eagle-Picher, Yardney), el parámetro que se utiliza para medir el estado de carga es totalmente indirecto y es la presión de hidrógeno dentro del recipiente contenedor medido a través de Galgas extensiométricas (strain gage).

Bajo condiciones de carga, la tensión a circuito cerrado depende de la corriente, el estado de carga y de la historia de la celda (i.e., su vida útil o el periodo de almacenamiento previo, como en el caso de celdas de litio-ión). La tensión nominal a una dada corriente es un valor empírico muy difícil de predecir.

En algunos casos se necesita una tensión mínima para poder obtener corriente. Esta tensión se utiliza para vencer la sobretensión por cristalización (en el caso celdas

de plomo-ácido esta es del orden de 20mV sobre el electrodo positivo). Esta tensión mínima también se ha observado en las celdas de litio y sería causada por las capas protectoras en el electrodo negativo (SEI) [24].

2.1.2. Métodos de carga/descarga

Para las celdas primarias se utilizan dos métodos de descarga:

1. Descarga a corriente constante
2. Descarga a resistencia constante

El método 2 es la norma de la Comisión Internacional de Electrotécnica (International Electrotechnical Commission, IEC) para celdas primarias [25]. Algunos proveedores prefieren el método 1, pero el que más se impone es el método 2 por la norma.

2.1.3. Capacidad total

La capacidad de una celda se define como la carga eléctrica que se obtiene al descargar una celda de la máxima tensión de carga a la mínima tensión posible (sin dañarla irreversiblemente) a corriente constante y a 20°C o a temperatura ambiente (en un caso menos exigente donde sólo se quiere tener una idea general de la posible autonomía, por ejemplo: pilas para juguetes, linterna, etc.). Los valores de la tensión inicial y final deben ser especificados. Por convención, la capacidad total se mide como la corriente necesaria para obtener una carga entre la tensión inicial y final en una hora. Por esta razón la capacidad suele informarse en unidades de Amperes-hora (Ah), siendo este valor numérico igual a la corriente necesaria para descargar completamente la celda en una hora. Por ejemplo, una celda de Li-ion de 12Ah implica que si uno la descarga a una corriente constante de 12A la misma tardará una hora en pasar de la máxima tensión (4,1V) a la mínima tensión (3V). Este valor de capacidad suele llamárselo C y el mismo permite normalizar la corriente. Por esta razón, se suele informar las corrientes utilizadas en fracciones o múltiplos de C. La razón de esta normalización es que así se pueden comparar los desempeños de las celdas con diferentes capacidades.

La capacidad es un parámetro aproximado que permite tener una idea de la autonomía de la celda o cuantos Coulomb se podrían llegar a obtener como máximo, esto sería una medida de la cantidad de litio activo que existiría en la celda. De hecho su valor depende a que corriente sea realizada. El valor de la capacidad disminuye a medida que se aumenta la corriente a la que se la mide. En general suele medirse a

corrientes inferiores a C , por ejemplo $C/5$ ó $C/10$. Esto se hace en los casos en que no se quiere forzar la celda con corrientes altas que podrían generar grandes daños irreversibles en la misma. Por esta razón los fabricantes suelen informar la capacidad de una celda con el valor de corriente al que se midió. Otra convención suele escribir las corrientes de descarga o carga como C_i/X donde i es la fracción de C a la que se cargó o descargó la celda respectiva y previamente. Por ejemplo, si una celda de capacidad C se descarga a C_i/X , i indica que la celda fue cargada previamente a una corriente de C/i . Esto se especifica así dado que el resultado de la carga o descarga depende de la historia previa reciente de la celda [26].

La capacidad de una celda en Ah, medida a una corriente continua I está dada por la relación:

$$C = I \cdot \Delta t(s) / 3600s \quad (20)$$

Donde Δt es el tiempo necesario para descargar totalmente la celda en segundos e I es la corriente en Amperes.

Los parámetros de descarga junto al diseño de la celda influyen sobre su capacidad. Estos parámetros son:

- Corriente de descarga.
- Tensión límite, por ejemplo, la tensión final, de cierre, punto final o la tensión de fin de descarga (End Of Discharge, EOD por sus siglas en inglés), que tiene que ser especificado.
- Temperatura.

Además, también influyen sobre la capacidad el estado de carga y la historia de la celda, como el periodo de almacenamiento precedente al uso. Cualquier comparación de los datos de capacidad entre celdas deben tener en cuenta siempre estos parámetros.

Un parámetro importante es la profundidad de descarga (Depth Of Discharge, DOD) que se define como la carga que se utilizó (carga útil, Q_U) dividida la carga total nominal ($C \times 3600$), porcentual, en fórmulas:

$$DOD = \frac{Q_U}{C \times 3600} * 100 (\%) \quad (21)$$

Por ejemplo, un DOD de 100% implica la descarga total de la celda. Además de este parámetro suele definirse el estado de carga (State Of Charge, SOC) que es igual a:

$$SOC = 100\% - DOD \quad (22)$$

En general la profundidad de descarga que se prolonga más allá del DOD máximo recomendado para la celda puede reducir drásticamente su vida en servicio. El DOD o el SOC permiten comparar celdas en función de la carga entregada y se los suele utilizar como abscisas para realizar gráficos de otros parámetros, por ejemplo: tensión a circuito abierto (OCV) de la celda, capacidad diferencial o resistencia interna vs. DOD, etc.

2.1.4. Capacidad diferencial

Un parámetro importante en la caracterización de celdas de cualquier tecnología es la capacidad diferencial. La capacidad diferencial es igual al cociente entre la carga dQ necesaria para variar la tensión en un dV a una tensión V_o , en fórmulas:

$$C_{\text{dif.}}(V_o) = dQ/dV|_{V_o} \quad (23)$$

Esta capacidad es una función continua del potencial y es una característica propia de la tecnología. A modo de ejemplo en la Fig. 20 se muestran las capacidades diferenciales de 6 celdas de Li-ion. Se observa que presentan picos a diferentes valores de tensión y son los mismos para todas las celdas. Esta capacidad diferencial es como una huella de la tecnología y la altura de los picos está relacionada al envejecimiento de la celda. Cuanta más vieja es la celda los mismos tienden a disminuir. El valor medio de la capacidad diferencial es proporcional a la capacidad total de la celda.

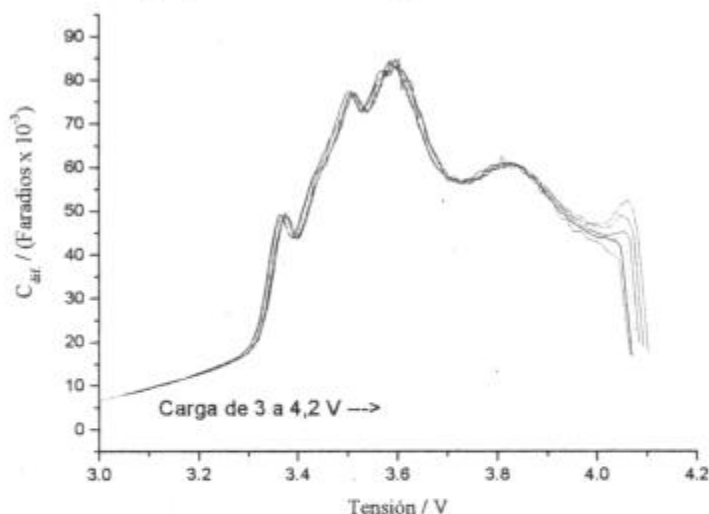


Figura 20. Capacidad diferencial durante la carga de 6 celdas prismáticas de Li-ion. Temperatura 25°C. Corriente de carga C/5. Tensión inicial 3V tensión final 4,2V.

En la Figura 21 se muestra la capacidad diferencial y el porcentaje de carga en función de la tensión medida, a 0°C. En la Figura 22 se muestra la capacidad diferencial

y el DOD en función de la tensión medida sobre la misma celda y a la misma temperatura. Se observa que la tensión a la cual aparecen los picos no es igual para la carga y la descarga. Los espectros de cada proceso son característicos, pero difieren en su forma, como se puede apreciar comparando las figuras. En las celdas de Li-ion existe el inconveniente de que parte de la carga final se realiza a tensión constante y por lo tanto se tendría en este caso que el valor de la capacidad diferencial sería infinito, lo que no tiene sentido. Esta supuesta contradicción puede entenderse fácilmente si se tiene en cuenta que una celda electroquímica no es un capacitor como los usados en electrónica y que esta capacidad diferencial es una capacidad aparente o a veces denominada como pseudo capacitancia (por analogía con los capacitores eléctricos). Obsérvese también que los valores que se obtienen se refieren a la cantidad de litio metálico que el electrodo puede acumular y no a las cargas eléctricas, por esta razón los valores de capacidad que se miden son enormes en comparación con los capacitores eléctricos (3 a 6 órdenes de magnitud mayor).

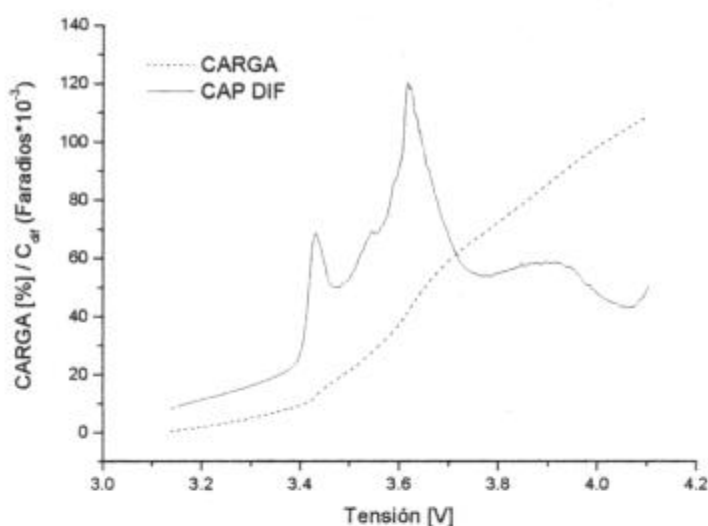


Figura 21. Capacidad diferencial durante la carga de una celda prismática de Li-ion. Temperatura 0°C. Corriente de carga C/5. Tensión inicial 3,1V tensión final 4,1V. La línea punteada indica el porcentaje de carga alcanzado.

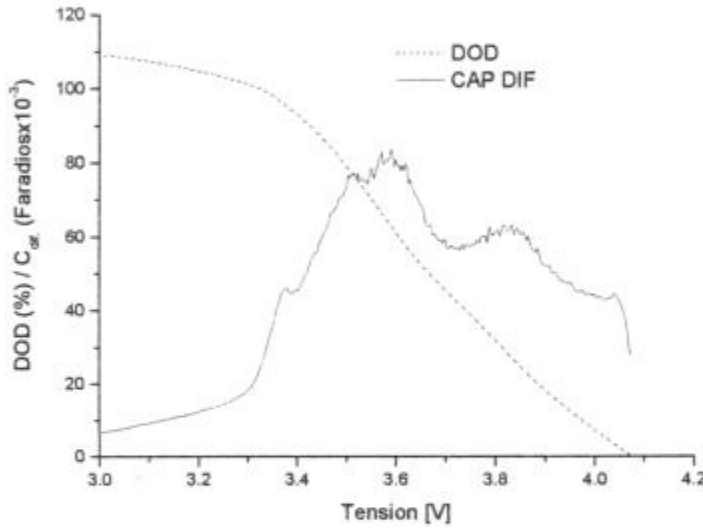


Figura 22. Capacidad diferencial durante la descarga de una celda prismática de Li-ion. Temperatura 0°C. Corriente de carga C/5. Tensión inicial 3,0V tensión final 4,1V. La línea punteada indica el DOD alcanzado.

2.1.5. Contenido de energía

En forma general, la energía E (Wh) que puede extraerse de la celda se representa por el producto:

$$E = \int_0^t V(t) \cdot I(t) \cdot dt \quad (24)$$

Siendo $V(t)$ la tensión, $I(t)$ la corriente de descarga y t el periodo de descarga (en horas).

Para las mediciones del contenido de energía se utiliza la integración exacta de la ecuación anterior o, en forma aproximada, el promedio de tensiones multiplicada por la capacidad de la celda. Expresado en ecuaciones:

$$E = C \frac{\sum_{n=0}^N V(t_n)}{N} \quad (25)$$

Los parámetros a tener en cuenta son:

- Tensión de descarga inicial: tensión en el momento en que se aplica la carga.
- Tensión de descarga promedio o tensión de descarga medio: promedio aproximado de la tensión durante el periodo de carga total.
- Tensión de descarga en el punto medio: es la tensión después de que el 50% de la capacidad ha sido descargada (es aproximadamente la tensión promedio).

Para una descarga a resistencia constante R , como normalmente se lleva a cabo en las celdas primarias, se aplica la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{R} \int_0^t V(t)^2 dt \quad (26)$$

2.1.6. Eficiencias de carga y energética

Se define la eficiencia de carga como el cociente entre la carga retirada durante la descarga y la carga introducida durante la carga, dentro de un límite preciso de tensiones. Si los límites de tensión son entre los de máxima y mínima tensión (por ejemplo 4,1V y 3,0V para Li-ion) la eficiencia de carga es la global. Esta eficiencia de carga siempre es inferior a uno y la diferencia da una idea del porcentaje de carga que queda irreversiblemente dentro de la celda y que ya no se puede recuperar.

$$Ef_{carga} = \int_0^{t_D} I_D dt / \int_0^{t_C} I_C dt \quad (27)$$

También suele definirse de la misma manera la eficiencia energética como el cociente entre la energía obtenida durante la descarga y la energía utilizada para la carga, este factor también es inferior a uno.

$$Ef_{ener.} = \int_0^{t_D} V_D I_D dt / \int_0^{t_C} V_C I_C dt \quad (28)$$

El conocimiento de la eficiencia energética es importante en algunas aplicaciones donde se precisa saber la energía a utilizar.

Tanto la eficiencia de carga como la energética dependen de la velocidad a la que se cargue y descargue la celda.

2.1.7. Energía específica y densidad de energía

Se ha vuelto una práctica común la comparación entre sistemas para relacionar el contenido de energía de una celda dada, ya sea por unidad de masa o volumen. La cantidad de energía por unidad de masa expresada en Wh/kg es la energía específica (se suele llamar de forma incorrecta densidad de energía o densidad gravimétrica). Un valor típico de energía específica de una celda de plomo-ácido es de 25Wh/kg en comparación con una celda de Li-ion que ofrece una energía específica de aproximadamente de 125Wh/kg [21].

La cantidad de energía por unidad de volumen expresada en unidades de Wh/L o Wh/cm³ es la densidad de energía. La densidad de energía es de interés especial en el diseño de celdas para aplicaciones en equipamientos portátiles. En tales aplicaciones, se prioriza más el tamaño de la celda que su masa.

2.1.8. Resistencia interna

La resistencia interna es un parámetro interno que da una idea de la pérdida de tensión en la celda cuando circula una corriente dada. Cuando se hace circular corriente, la tensión entre bornes disminuye en un valor que suele depender, en forma aproximada, linealmente con la corriente. En general, como aproximación, la tensión medida (V_M) se la puede relacionar a la tensión de circuito abierto (V_0) por la ecuación:

$$V_M = V_0 - R_{int} I \quad (29)$$

Donde el parámetro R_{int} es lo que se conoce como resistencia interna de la celda (Ω) e I es la corriente total generada (Amperes)¹⁴. Esta resistencia interna es consecuencia de la producción de calor dentro de la celda (o sea pérdida de energía útil) que se produce debido a diferentes procesos irreversibles. En la Fig. 23 se muestra una representación esquemática. Los puntos negros representan los bornes de la celda y el recuadro rojo es la parte interior a la que no se tiene acceso y donde estaría emplazada esta resistencia. La resistencia interna suele representar todos los procesos disipativos por los cuales la celda se polariza y pierde tensión. Usada en forma comparativa, da una idea de la calidad de una celda respecto de otra. Es un parámetro de estado estacionario y es poco preciso porque depende del estado de carga de la celda y de la forma en que se lo mida. El significado del término “resistencia interna” debe ser considerado con precaución debido a que no es una simple resistencia óhmica. En la mayoría de las celdas, la resistencia interna aumenta de forma importante cuando se aproxima al fin de la descarga.

¹⁴ En el caso de las baterías o pilas la resistencia interna no se informa normalizada por el área dado que la misma no se conoce. Por lo tanto las ecs.(10) y (29) son equivalentes.

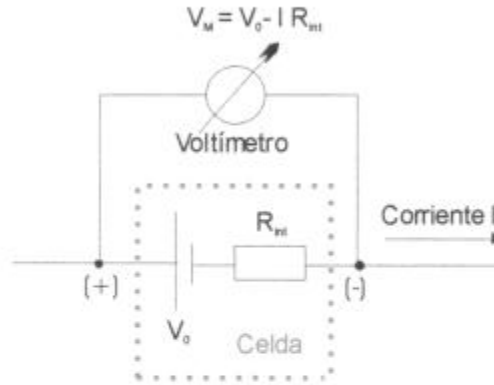


Figura 23. Relación entre la tensión medida V_M cuando circula una corriente I y la tensión a circuito abierto V_0 .

El método más simple de medir la resistencia interna de una celda es el método galvanostático donde se aplican dos corrientes constantes diferentes y se miden las respectivas tensiones estacionarias. A través de un galvanostato se impone una corriente I_1 sobre la celda durante un intervalo de tiempo fijo predeterminado y luego, al final del mismo, se toma la lectura de tensión obtenida (V_1), después la corriente se incrementa a un valor I_2 y pasado el mismo intervalo de tiempo se vuelve a realizar la medida de tensión (V_2). La resistencia interna (R_{int}) se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_{int} = \frac{V_1 - V_2}{I_2 - I_1} \quad (30)$$

La resistencia interna comprende la resistencia óhmica dentro de los electrodos y los metales de conexión llamados "Tab", el electrolito y la sobretensión en los límites de fases entre los electrodos y el electrolito. En las pilas secundarias la misma se puede medir en carga o descarga.

Otro método de medición, similar al anterior es el de escalones de corriente sucesivos. En el mismo se aplican varios saltos de corriente constante durante un intervalo fijo midiéndose al final de cada salto la tensión obtenida. Las tensiones obtenidas se grafican en función de las corrientes aplicadas y a partir de una regresión lineal, se obtiene de la pendiente el valor de la resistencia interna y de la ordenada al origen la tensión a circuito abierto extrapolada que se puede comparar a la medida directamente a circuito abierto. Dado que la resistencia interna depende de la corriente aplicada, en general estos datos no son lineales y suelen ajustarse por medio de un polinomio de segundo orden. El término lineal es igual a la resistencia interna promedio

y el término cuadrático dividido dos es igual a la variación de la resistencia interna con la corriente, un dato muy útil para comparar celdas.

Otro método para determinar la resistencia interna es el método de modulación frecuencia por frecuencia o de impedancia faradaica. Este método es el más exacto y permite conocer la resistencia interna a diferentes frecuencias. A frecuencia tendiendo a cero se puede calcular, por extrapolación, el valor de la resistencia interna en estado estacionario. La ventaja de este método es que es una técnica espectroscópica y nos permite separar la resistencia interna en sus diferentes componentes asociadas a diferentes procesos disipativos. También nos da información de los procesos no disipativos que suceden dentro de la celda (i.e., la acumulación de carga o materia en las interfaces de la misma). Debido a la precisión con que se realiza esta medida, i.e., filtrado de señales para eliminación de ruido, perturbaciones de corriente mucho más pequeñas que las técnicas de salto (un orden de magnitud), la misma es muy útil para la caracterización del envejecimiento de las celdas, dado que permite ver que componentes resistivos son los que más aumentan a medida que la celda envejece.

2.1.9. Auto-descarga

La auto-descarga significa la pérdida gradual de carga en el electrodo positivo o negativo, cuando la celda se encuentra a circuito abierto. Una de las razones puede ser la reducción gradual del estado de oxidación en un electrodo, e.g., la pérdida de oxígeno en electrodos de hidróxido de níquel.

La auto-descarga también puede ser causada por la oxidación o reducción de sustancias en el electrolito, cuando llegan al electrodo positivo o negativo respectivamente. Este fenómeno disminuye la vida en servicio de las celdas y además produce pérdidas en la capacidad durante el almacenamiento. La extensión de estas pérdidas depende del sistema, construcción, condiciones de almacenamiento y temperatura. En general, durante el almacenamiento, hay una pérdida de capacidad diferente entre las celdas primarias y secundarias. Para un dado sistema, la auto-descarga principalmente tiene una correlación aproximada con la energía específica de salida, e.g., la celda de mayor energía específica de salida, tendrá una mayor pérdida de capacidad durante el almacenamiento y viceversa.

2.2. Medición de las propiedades eléctricas de una celda electroquímica por métodos de modulación. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Como ya se remarcó en la sección 2.1.8, la medición de la función de transferencia entre la tensión y la corriente en una celda electroquímica permite acceder a un conocimiento más profundo sobre los fenómenos de transporte que se generan dentro de la misma y que son los que limitan la prestación del dispositivo; de allí la importancia de su caracterización y medición. Se puede decir que la impedancia permite desglosar la resistencia interna en sus diversos componentes, que son consecuencia de diferentes procesos que se desarrollan dentro de la celda y que están íntimamente relacionados con su química interna. Ésta muestra, a su vez, la complejidad interna propia del sistema, desde el punto de vista de las propiedades de transporte. Además, la parte no disipativa está relacionada con la capacidad diferencial de la celda y también permite diferenciar diferentes aportes de la misma a la capacidad diferencial total.

2.2.1. Las funciones de transferencia

Uno de los objetivos de la electroquímica es entender los mecanismos de reacción y fenómenos de transporte actuantes sobre un sistema. En los últimos años, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) ha demostrado ser una poderosa herramienta para el estudio de los sistemas electroquímicos [27,28]. Esta técnica utiliza perturbaciones sinusoidales de baja amplitud, que permiten aplicar el análisis armónico a sistemas electroquímicos que producen respuestas lineales. Cuando los sistemas son no lineales es posible obtener soluciones analíticas utilizando las ecuaciones diferenciales o integro-diferenciales que los describen. La EIS es una técnica de estado estacionario, que permite visualizar los distintos fenómenos de relajación propios del sistema, siempre y cuando presenten diferentes constantes de tiempo, dentro del rango de frecuencias estudiada. Esta separación de diferentes fenómenos de relajación es lo que permite llamar a esta técnica “espectroscopia de impedancia”.

Las mediciones experimentales de la impedancia, o de cualquier función de transferencia, necesitan que el sistema sobre el que se aplicará la perturbación se encuentre en estado estacionario, esto es, todas las variables internas del sistema tienen que permanecer invariables en el tiempo. En realidad, se suele denominar como estado estacionario a aquellos sistemas cuyas variables permanecen constantes durante el período en el que se realiza la experiencia.

De modo general, se puede decir que las técnicas de modulación son técnicas de corriente alterna que permiten obtener un espectro en frecuencia de los procesos electroquímicos que ocurren en un determinado sistema, permitiendo separar los procesos que tienen distintas constantes de tiempo. La información del sistema se obtiene a partir de la comparación de la perturbación sinusoidal impuesta con la respuesta sinusoidal obtenida en alguna de las variables del sistema. Se aplica una pequeña perturbación sinusoidal, de frecuencia conocida, a una variable controlada de un sistema en estado estacionario. Dicha perturbación se relaciona con el efecto que produce sobre otra variable.

La función de transferencia del sistema $H_{S_s, S_e}(\omega)$ es el cociente complejo de las señales de salida $S_s(\omega)$ y entrada $S_e(\omega)$, es decir:

$$H_{S_s, S_e}(\omega) = \frac{S_s(\omega)}{S_e(\omega)} \quad (31)$$

La función de transferencia es la transformada de Fourier del transitorio-respuesta de un impulso unidad y es un número complejo o una función compleja de la frecuencia. La variable compleja resulta una herramienta matemática muy poderosa para el análisis entre señales ya que en un solo número se tienen dos informaciones (parte real y parte imaginaria) que se relacionan con el cociente de las amplitudes y el defasaje entre éstas. Cuando las señales de entrada y salida son el potencial y la corriente de carga respectivamente, la función de transferencia se denomina impedancia.

2.2.2. Representación de las funciones de transferencia

La función de transferencia es un número complejo que se analiza variando la frecuencia que es un número real. Existen dos formas clásicas de representación de las funciones de transferencia: el diagrama de Bode y el diagrama de Nyquist.

En el diagrama de Bode se representa, en el mismo gráfico, el ángulo de defasaje (en escala lineal) y el módulo (en escala logarítmica) en función de la frecuencia (en escala logarítmica).

En el diagrama de Nyquist se representa la parte imaginaria de la función de transferencia en función de su parte real. Cada punto de este diagrama está parametrizado en frecuencia. Por convención electroquímica, cuando se representa la impedancia, se invierte el signo de la parte imaginaria, de modo que los procesos capacitivos aparezcan en el primer cuadrante. Ambos diagramas son útiles y

equivalentes para obtener información del sistema; la diferencia entre usar una u otra representación reside en que cada una tiene una forma diferente de calcular y analizar los parámetros, exacerbando uno más que otro y/o facilitando su evaluación. Esto es equivalente a lo que sucede cuando se resuelve un problema espacial con una simetría dada; la solución más simple es la que se obtiene utilizando un sistema de coordenadas con la misma simetría.

Por lo dicho anteriormente, para la representación de las funciones de transferencia de impedancia en este trabajo se empleará solamente el diagrama de Nyquist por ser el que permite una mejor comprensión del problema.

2.2.3. Función de transferencia de impedancia

Los sistemas simples que se encuentran bajo el control de la transferencia de carga sobre superficies homogéneas pueden ser descritos mediante circuitos eléctricos equivalentes simples. Éstos permiten establecer correlaciones entre los parámetros del sistema electroquímico y los elementos característicos de la impedancia. Es importante tener presente que las resistencias, capacitores e inductancias sólo sirven para describir el modelo matemáticamente y que no son, al menos necesariamente, elementos físicamente presentes, como en el caso eléctrico. Es por ello que se denominan análogos eléctricos. Todo sistema lineal, en el caso eléctrico, suele ser descrito por una combinación de resistencias, inductancias, líneas de transmisión y capacitores ideales. Si bien esta suposición se utiliza también en la bibliografía para los sistemas fisicoquímicos, la misma no es exactamente correcta ya que experimentalmente existen sistemas que se saben son lineales y que no pueden ser descritos por combinación de este tipo de elemento, como demostró Macdonald [29,30].

Los procesos irreversibles en los cuales se transforma energía en calor se denominan disipativos, se caracterizan sólo por resistencias y se representan en el eje real. En cambio, los procesos no disipativos caracterizados por capacitores o inductancias, se representan en el eje imaginario. Con esto, la respuesta de cualquier sistema puede ser vista como una combinación lineal entre una parte disipativa y otra no disipativa.

Los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente para un dado sistema pueden ser analizados usando un modelo matemático exacto basado en una teoría física convincente que prediga la impedancia teórica, o por un circuito equivalente relativamente empírico. En estos circuitos, la resistencia representa caminos

de conducción, y un resistor puede, e.g., representar la conductividad en el seno del material o hasta el paso químico asociado con la reacción del electrodo. Análogamente, las capacitancias e inductancias pueden asociarse generalmente con regiones espaciales de polarización de carga y procesos de adsorción específica o de electrolización. Las inductancias observadas a altas frecuencia también pueden estar asociadas a la acumulación de energía magnética. Esto se suele observar en las celdas electroquímicas como se mostrará y discutirá en esta tesis.

3. Parte experimental

En este Capítulo se describen los equipamientos, la preparación de las celdas y los procedimientos de medida llevados a cabo. Además se discuten los problemas que se presentaron durante el desarrollo del trabajo experimental y las soluciones encontradas.

3.1. Equipamiento utilizado en las mediciones

Para la realización de las mediciones se utilizaron dos conjuntos de equipos diferentes. Las medidas de tipo estacionarias o de saltos fueron realizadas con un multiplexor HP (Hewlett Packard) Vee E1351A, una carga virtual HP-Agilent 6050A y una fuente HP-Agilent 6032A. Las medidas de modulación o impedancia fueron realizadas con un galvanostato de alta corriente (5A) Lunartron, un FRA Solartron 1254 (Frequency Response Analyzer), un filtro gemelo marca *Kemo®* y un osciloscopio.

3.1.1. Medidas de tipo estacionarias

Sistema de suministro de energía (fuente)

El HP Agilent 6032A (ver Fig. 24) es un sistema de suministro de energía en corriente continua en un rango de 0 a 60V, de 0 a 50A y una potencia de salida superior a 1200W. El 6032A permite una programación GPIB via un bus de comunicación IEEE-488 más un enlace de salida serial para permitir el control de múltiples unidades. La conversión automática entre corriente constante y tensión constante es un modo estándar en este sistema.



Figura 24. Frente de la fuente HP-Agilent 6032A.

Sistema de carga electrónica virtual

El HP Agilent 6050A (ver Fig. 25) es una unidad central de carga electrónica que permite al usuario instalar módulos de carga HP/Agilent para una sencilla configuración del sistema y futura reconfiguración. El 6050A tiene un máximo de seis

módulos de carga permitiendo una potencia total máxima superior a 1800W. La unidad central de carga está equipada con interfaces GPIB para el control completo y la lectura de todos los módulos de carga.



Figura 25. Frente de la carga electrónica HP-Agilent 6050A.

Unidad central de alta energía

El HP Agilent E1401B (ver Fig. 26) contiene 13 ranuras para conectar módulos independientes y se pueden montar sobre soportes, ya sea en posición hacia adelante o hacia atrás. Esta unidad incluye un suministro de energía que automáticamente se suma a la línea estándar de tensión nominal de 100/120V ac y 220/240V ac y frecuencias de 50 y 60Hz. Además se hace circular un flujo de aire en las ranuras de los módulos conectados al E1401B por medio de un ventilador de velocidad variable para disipar la energía liberada.



Figura 26. Muestra de las ranuras de la unidad central de alta energía HP-Agilent E1401B.

Módulo de comando

El HP Agilent E1406A (ver Fig. 27) proporciona las siguientes funciones claves:

- Traduce comandos SCPI (Comandos programables estándar para instrumentos) para registrar instrumentos.

- Proporciona la ranura 0 a la interface VXIbus y la capacidad de gestionar recurso.
- La interface VXIbus puede manejar líneas de trigger.
- Contiene un reloj interno que permite al usuario ajustar y leer la hora y la fecha.



Figura 27. Módulo de comando HP-Agilent E1406A.

Módulo del multímetro

El multímetro HP Agilent E1411B (ver Fig. 28) es un registrador basado en un instrumento VXI. El multímetro de dígito $5\frac{1}{2}$ se puede usar solo, o bien en combinación con multiplexores para formar un multímetro de barrido. Cuando opera solo, las señales de entrada se conectan a las terminales externas de los multímetros, en cambio, cuando opera en barrido, las señales de entrada se conectan a los canales de los multiplexores.

Las funciones de medición de los multímetros pueden ser:

- Tensión en corriente continua.
- Tensión en corriente alterna.
- Resistencia 2 puntas (sólo como multímetro de barrido).
- Resistencia 4 puntas.
- Temperatura (termistores, RTDs, termocuplas)



Figura 28. Multímetro HP-Agilent E1411B.

Módulo del multiplexor

El módulo multiplexor HP Agilent E1351A (ver Fig. 29) proporciona una alta velocidad de conmutación (transmisión simultánea) hasta 16 canales. El módulo puede ser usado como un multiplexor de barrido para una configuración de voltímetro de barrido, o como un solo multiplexor. Los canales son numerados de 00 hasta 15. Cada canal proporciona conexiones para alta (H), baja (L) o resguardo (G), aunque sólo la alta y la baja se cambian. El módulo multiplexor FET puede conmutar hasta 10^5 conexiones por segundo.

El módulo multiplexor FET consta de un componente de unión y un módulo terminal. Hay tres módulos terminales diferentes, uno para cada una de las siguientes aplicaciones: Módulo multiplexor HP Agilent E1351A de 16 canales, módulo multiplexor FET termocupla HP Agilent E1353A de 16 canales y el módulo multiplexor FET HP Agilent E1352A de 32 canales. El componente de unión es igual para las tres aplicaciones.

El componente de unión contiene una interface VXIbus, un conmutador FET, un conector de bus analógico y digital. Los módulos terminales proporcionan puntos de

conexión de los canales individuales, así como los puntos de monitoreo para el árbol de terminales y de las terminales directas.

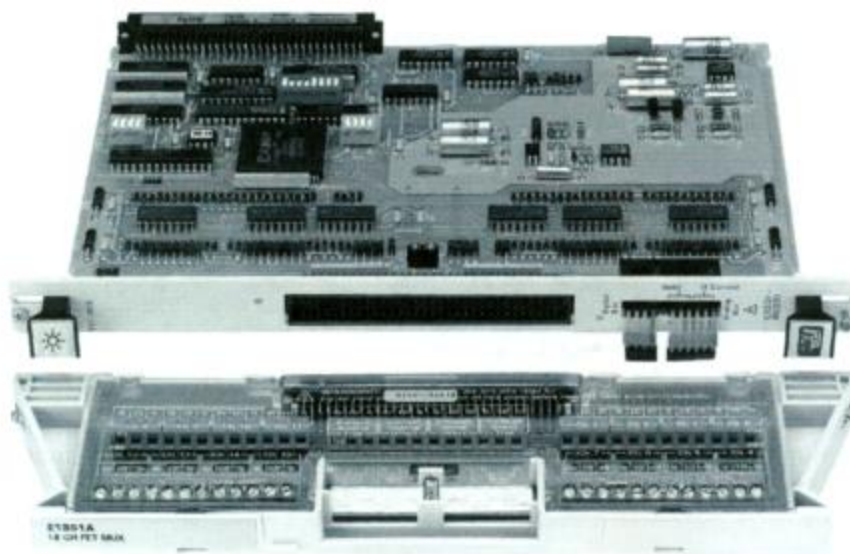


Figura 29. Multiplexor HP Agilent E1351A.

3.1.2. Medidas de modulación o impedancia

Las medidas de impedancia fueron realizadas con el acoplamiento de diferentes equipamientos. En la Figura 30 se muestra el conjunto utilizado. A la izquierda de la foto se encuentra la PC que maneja el sistema a través de una interface IEEE-GPIB 488.2 de National Instrument, en el centro, dentro del rack, en la parte inferior el FRA (Solartron 1254), encima de este el filtro gemelo Kemo que no se lo divide claramente por ser de color negro y sobre este último el osciloscopio Tektronix TDS 210. A la derecha, las celdas de Li-ion (en este caso una celda del tipo 18650), el galvanostato Lunartron construido en la CNEA y más arriba el multímetro Agilent para control de la tensión de la celda. Tanto el osciloscopio como el multímetro son utilizados como elementos de seguimiento y control del experimento y no participan directamente en la medida, o sea, la misma podría ser llevada a cabo sin estos instrumentos.

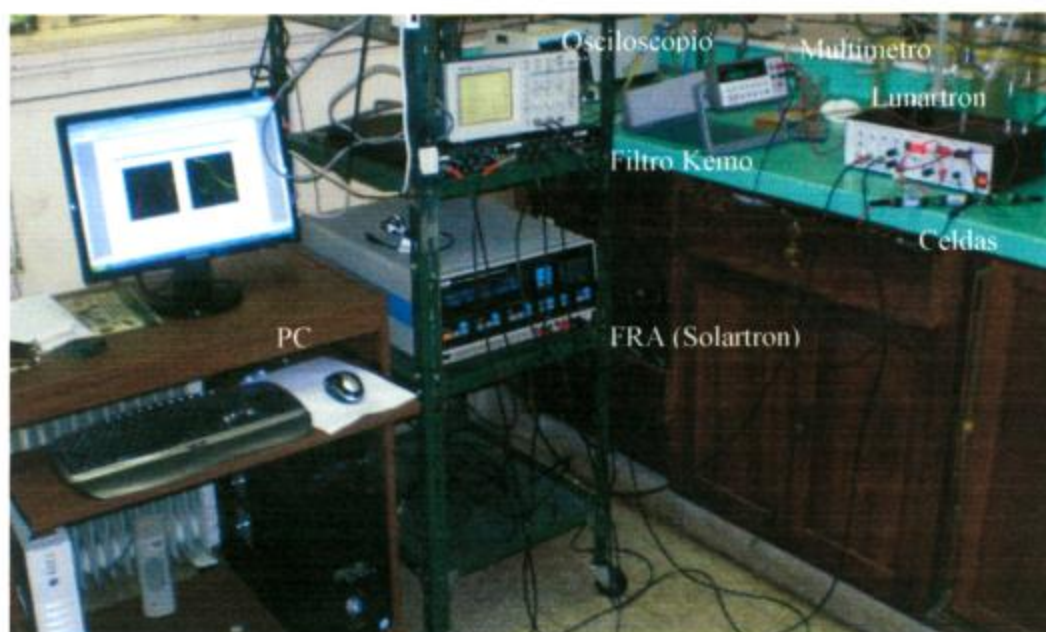


Figura 30. Conjunto de equipos agrupados para llevar a cabo las medidas de impedancia de las celdas electroquímicas.

Medidor de respuesta en frecuencia (FRA)

El FRA utilizado fue un Solartron 1254. Este genera una señal de perturbación (cuadrada, triangular o sinusoidal) y permite fijar la amplitud y la frecuencia entre 60kHz y 0,1mHz. Este equipo permite manejar cuatro canales, sin embargo para estas experiencias sólo se utilizaron dos de los canales (Ch1 y Ch2). En el Ch1 se ingresa la tensión de la celda y en el Ch2 la corriente producida, con estas señales se calcula la impedancia de la celda a medir, realizando el cociente complejo entre estas dos señales en forma analógica, por medio de circuitos electrónicos integradores, propios de la electrónica del FRA. En las experiencias realizadas, se sumó a una corriente de base, previamente aplicada sobre la celda a medir con un galvanostato de control, una señal sinusoidal de baja amplitud de corriente.

Galvanostato de alta corriente (Lunartron)

En la Figura 31 se muestra una fotografía del galvanostato Lunartron usado para aplicar corrientes controladas. Este equipo fue completamente diseñado en la CNEA. Tiene la ventaja de poder manejar corrientes de hasta 5A. La razón de la fabricación del mismo es que no existe en el mercado un equipo que maneje este nivel de corriente.

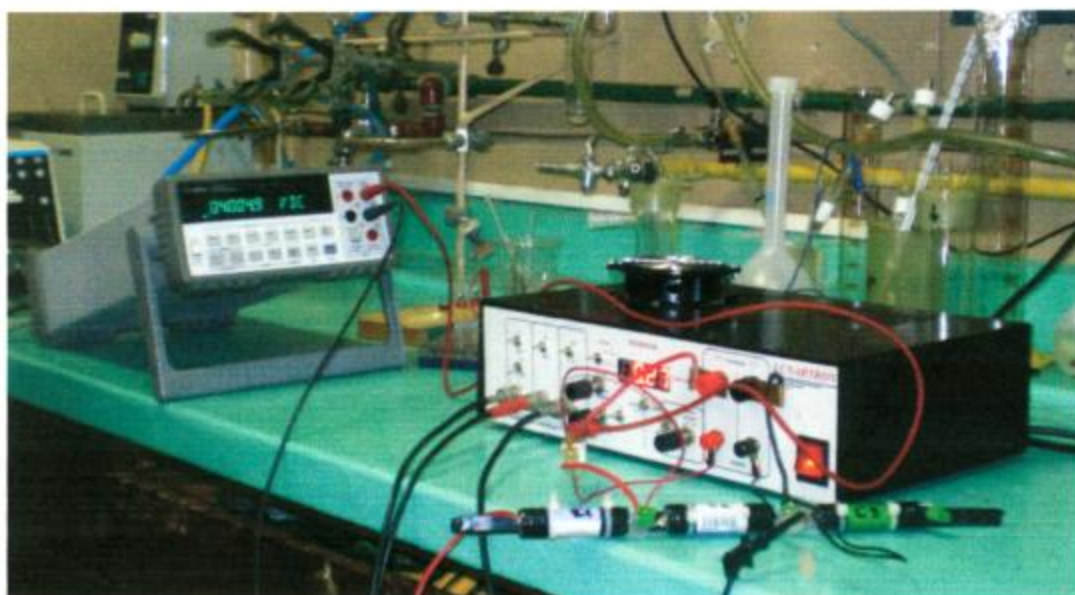
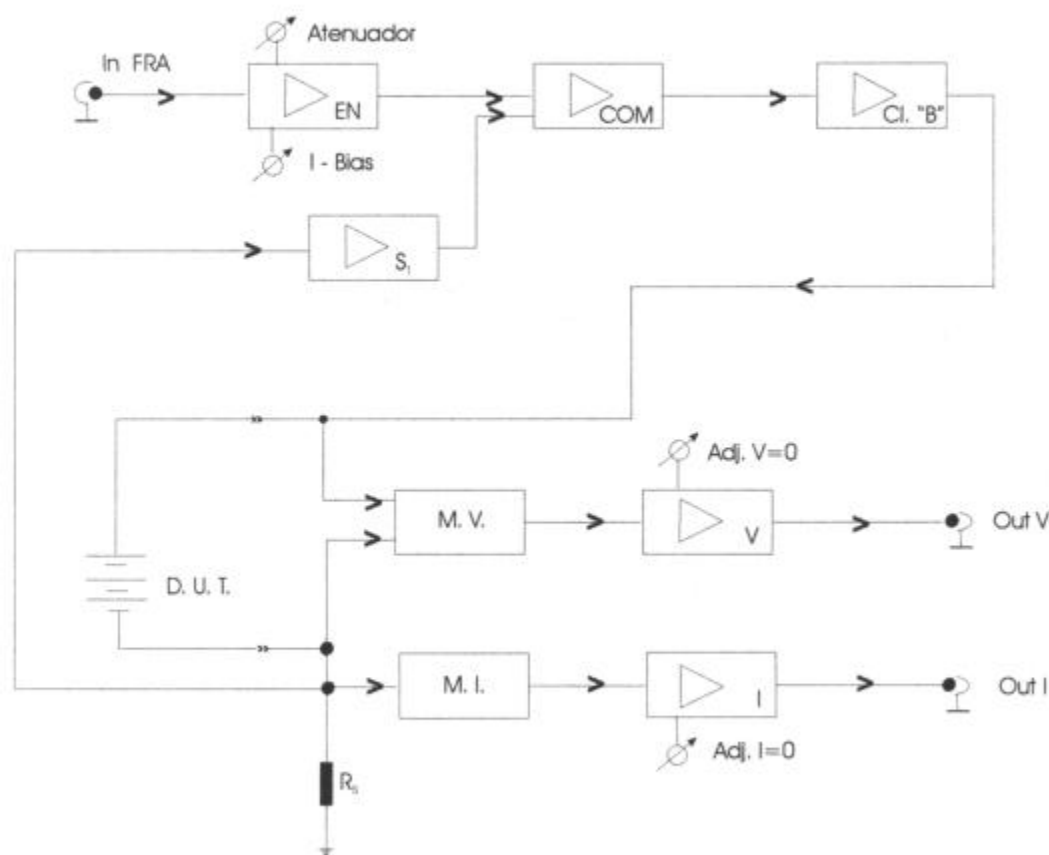


Figura 31. Galvanostato lunartron, celdas Li-ion 18650 y multímetro Agilent para control de la tensión de la celda.

En la Figura 32 se muestra un diagrama en bloques del Lunartron. El dispositivo es un sistema retroalimentado que toma la corriente que se quiere aplicar (suma del bias más del Solartron) lo compara con el valor aplicado y por medio del amplificador clase “B” realiza el ajuste de corriente correspondiente. El equipo está compensado magnéticamente debido a que las variaciones de corriente producen campos magnéticos que alteran las señales generando ruido. Las lecturas de tensión de la celda son amplificadas y las de corrientes aplicadas son medidas nuevamente y acondicionadas.

El equipo cuenta con una protección de tensión y corriente separada del dispositivo. La razón de separar este módulo es que el mismo está diseñado y calibrado para el control puro y exclusivamente de celdas de Li-ion. Por ejemplo, no permite aplicar tensiones fuera de los límites entre 3 y 4,2V. Además, el dispositivo desconecta la celda si se observa cualquier tipo de alteración en la línea de alimentación de 220V ac. La razón de que esta protección sea tan estricta es que, en el caso de las celdas de Li-ion, la violación de estas condiciones puede generar en la celda un daño total o parcial irreversible, además de poner en riesgo la seguridad del operador. En el caso del estudio y clasificación de celdas para satélites estas protecciones son muy necesarias teniendo en cuenta el costo de las mismas (150 dólares por unidad), y el hecho de que el despacho de una nueva puede llegar a ser de varios meses y siempre se busca que sean del mismo lote de fabricación.



R_s : Resistencia shunt (1Ω).

EN: Amplificador de entrada.

M. V.: Monitor de tensión.

S_1 : Amplificador I/V

M. I.: Monitor de corriente.

V: Amplificador de señal de tensión.

I: Amplificador de señal de corriente.

D.U.T.: Dispositivo bajo prueba.

COM: Amplificador comparador.

Adj. I=0: Ajuste de cero de corriente.

Adj. V=0: Ajuste de cero de tensión.

cl "B": Amplificador clase "B".

Out V: Medida de tensión.

Out I: Medida de corriente.

In FRA: Entrada generador del FRA.

I - Bias: Suma de señal constante.

Transferencia general $1\text{ V}=1\text{ A}$.

Figura 32. Diagrama en bloques del Lunartron.

Filtro gemelo Kemo® y osciloscopio Tektronix TDS 210

Para mejorar la calidad de los diagramas experimentales, las señales de corriente y tensión se filtraron utilizando un filtro gemelo (Kemo®). Este se utilizó como filtro pasa bajo, de manera de eliminar los ruidos de alta frecuencia propios de estos sistemas electroquímicos (ruido electroquímico no correlacionado). Esto permite un mejor análisis de las señales con la consiguiente disminución del error en los resultados obtenidos. Este filtro permite aumentar la ganancia en 20dB lo que disminuye también el error en la integración de las señales.

En paralelo con el FRA se acopló un osciloscopio Textronix TDS 210 que permite la observación directa, en tiempo real, de las señales aplicadas y medidas

(60MHz, 1GS/s). Este instrumento tiene sólo un carácter de seguimiento y control de las señales.

3.2. Hardware y software para la de adquisición de datos

La adquisición de los datos se realiza vía una conexión "*GPIB-USB-HS NI 488.2 for Windows 2000/XP*" que permite la comunicación con el FRA por el protocolo IEEE y Visa de National Instrument, representándose a través de una PC los resultados mediante un software desarrollado en el Laboratorio. Este último programa fue realizado con el Visual Basic 6.0 lo que permite trabajar en un entorno Windows con todas las prestaciones de este sistema operativo.

Este programa permite:

- modificar en forma automática las frecuencias máxima y mínima de medición.
- determinar el número de frecuencias a medir en forma lineal o por década.
- fijar la amplitud de la perturbación aplicada.
- mostrar en pantalla los diagramas de Nyquist (parte real vs parte imaginaria) y de Bode (logaritmo del módulo y ángulo de desfase vs. logaritmo de la frecuencia) para cualquier cociente entre los cuatro canales.
- guardar en un archivo las partes real e imaginaria para su posterior análisis en dos archivos, uno con los valores obtenidos de cada señal y los valores de resistencia y ganancias utilizadas dentro de la medición (extensión ".zmd") y otro donde se dan los valores calculados de los cocientes entre canales (extensión ".buk"). Estos archivos se conservaron con la estructura que se había definido en la versión anterior del programa para que fueran compatibles con los programas de análisis de resultados ya desarrollados. A modo de ejemplo, en las Figuras 33 y 34 se muestran la estructura de estos archivos.
- genera un archivo de historial que permite saber la fecha y hora en que se realizó una experiencia, además de guardar los datos más relevantes.

La hoja principal o main (Fig. 35) es la primera que aparece cuando se lanza el ejecutable y permite acceder a las cuatro hojas de programación para la comunicación, el generador, el analizador y los valores para los canales respectivamente. Además, tiene una tecla que programa todos los valores, a los valores de la última experiencia realizada (estos datos son guardados en el disco rígido cada vez que el programa se cierra). A su vez, permite verificar si el equipo esta funcionando correctamente a través del recuadro de "Initial Frequency" que permite generar una onda sinusoidal de amplitud y frecuencia impuestas por el operador. Luego de completar la programación correspondiente, esta hoja tiene una tecla de "Start sweep" con la que se comienza a realizar la medida en sí.

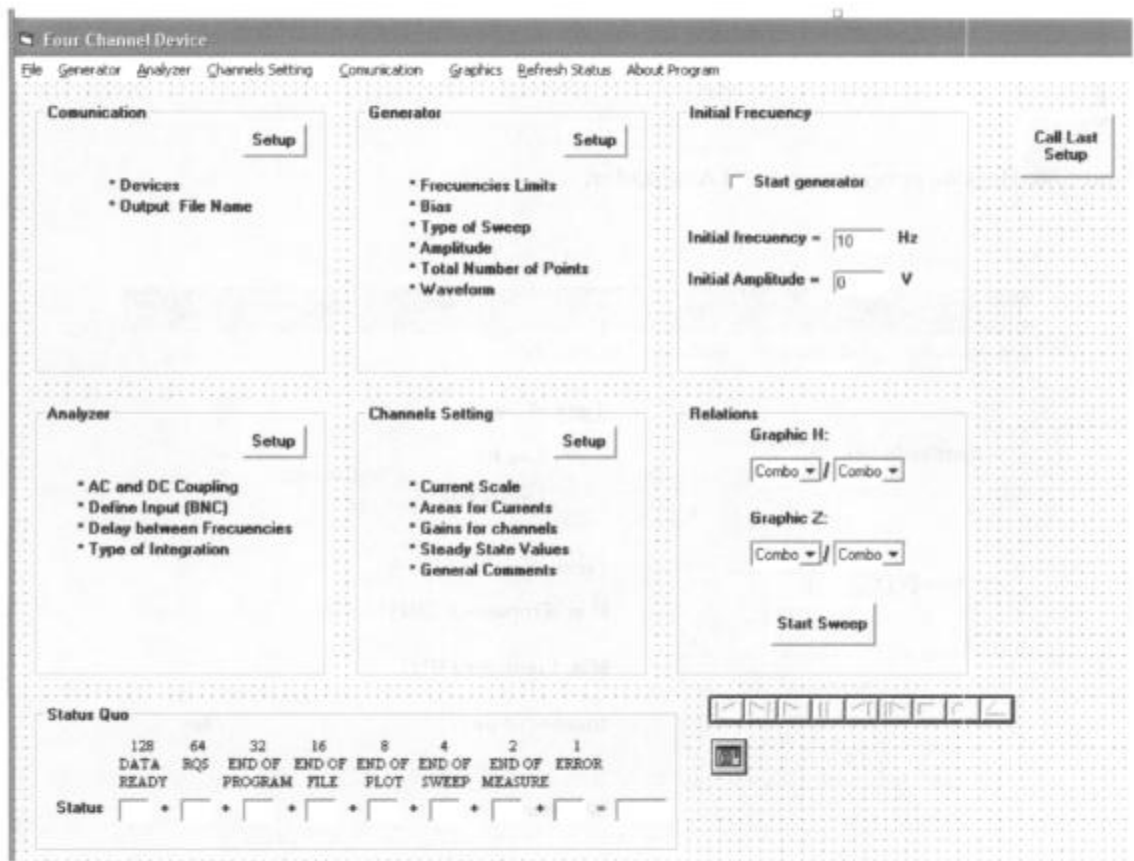


Figura 35. Hoja principal o main.

Las cuatro hojas de programación permiten ingresar parámetros que se usaran durante la comunicación o el cálculo. Ellas son el analizador (Fig. 36), el generador (Fig. 37), la comunicación (Fig. 38) y la hoja de canales y escalas (Fig. 39).

Analyzer

Exit Analyzer Generator Input Channels Communication

Input Ch1

Coupling
☒ DC ☐ AC

Input (BNC)
☒ Front ☐ Rear

Input Ch2

Coupling
☒ DC ☐ AC

Input (BNC)
☒ Front ☐ Rear

Input Ch3

Coupling
☒ DC ☐ AC

Input Ch4

Coupling
☒ DC ☐ AC

Exit

Type of Autointegration
Autoint ▼

Delay (s)
0

Figura 36. Hoja de programación del Analizador.

Generator

Exit Generator Input Channels Analyzer Communication

Amplitude [V] : 1

◀ | ▶

Bias [V] : 0

◀ | ▶

Exit

Type of Sweep
☒ Log freq. ☐ Lineal freq. Comboup ▼

Frequencies
Max. Frequency [Hz] : 1000
Min. Frequency [Hz] : 0.001
Number of points : 10 /dec

Waveform
Wform ▼

Figura 37. Hoja de programación del generador.

Setup GPIB

Exit Communication Generator Input Channels Analyzer

Device : SI 1254A

Create a File ZMD

Path + name, for Output :

File name for Output :

File name for Historial :

Exit

Figura 38. Hoja de programación de la comunicación (GPIB setup).

Input Channels

Exit Input Channels Generator Analyzer Communication

Input Ch1

☒ I ☐ V

Output Range : 1 V

Current Scale

☒ 1A

☐ 100mA ☐ 100uA

☐ 10mA ☐ 10uA

☐ 1mA ☐ 1uA

Steady State values

E (ss) =

I (ss) =

Area : 1 cm2

Gain

☒ x1 ☐ x10 ☐ x100

Input Ch2

☒ I ☐ V

Output Range : 1 V

Current Scale

☒ 1A

☐ 100mA ☐ 100uA

☐ 10mA ☐ 10uA

☐ 1mA ☐ 1uA

Steady State values

E (ss) =

I (ss) =

Area : 1 cm2

Gain

☒ x1 ☐ x10 ☐ x100

Input Ch3

☒ I ☐ V

Output Range : 1 V

Current Scale

☒ 1A

☐ 100mA ☐ 100uA

☐ 10mA ☐ 10uA

☐ 1mA ☐ 1uA

Steady State values

E (ss) =

I (ss) =

Area : 1 cm2

Gain

☒ x1 ☐ x10 ☐ x100

Input Ch4

☐ I ☒ V

Output Range : 1 V

Current Scale

☒ 1A

☐ 100mA ☐ 100uA

☐ 10mA ☐ 10uA

☐ 1mA ☐ 1uA

Steady State values

E (ss) =

I (ss) =

Area : 1 cm2

Gain

☒ x1 ☐ x10 ☐ x100

Measure system specification

General Comments

Max. 80 characters

Exit

Figura 39. Hoja de programación de los canales y escalas.

La última hoja cuyo nombre es "Graphics" (Fig. 40) permite visualizar gráficamente la medida que se está realizando a través del diagrama de Niquist y de Bode simultáneamente. Además permite parar la medida para llevar a cabo correcciones en las escalas o cambiar la amplitud, el delay y/o el bias y luego volver a lanzarlo o también truncar la medida si existiesen problemas particulares que obliguen a eso.

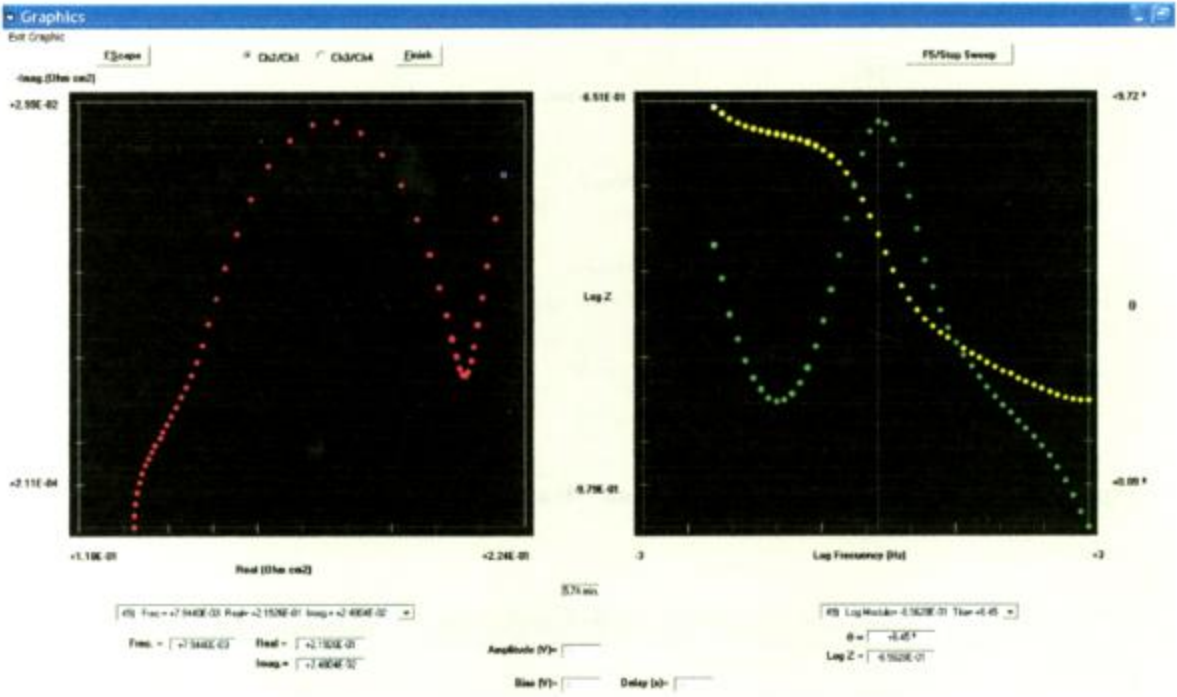


Figura 40. Hoja de visualización de los resultados obtenidos.

3.3. Tipos de celdas electroquímicas ensayadas

3.3.1. Celdas cilíndrica 18650

Todos nuestros estudios fueron llevados a cabo con celdas cilíndricas comerciales de Li-ion 18650 (18mm de diámetro y 65mm de longitud) marca Sony con una capacidad de 1,2Ah a temperatura ambiente (Fig. 41).

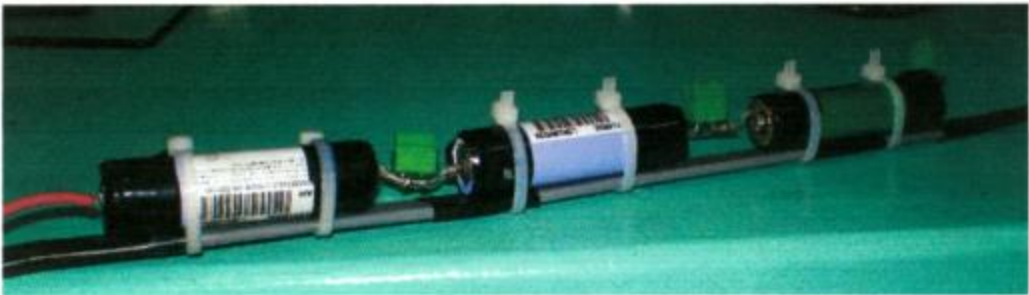


Figura 41. Celda de Li-ion 18650 Sony de 2,2Ah.

3.3.2. Celdas prismáticas

Las celdas prismáticas (Fig. 42) ensayadas proporcionan una capacidad a temperatura ambiente de 12Ah a C/2. Están diseñadas para soportar una velocidad de carga nominal de 2,4A a temperatura ambiente. Además son capaces de proporcionar altas velocidades de descargas de hasta 6C, donde C se define como 12A.



Figura 42. Celda de Li-ion de 12 Ah.

3.3.3. Celdas prismáticas Yuntong

Se utilizaron celdas prismáticas de Li-ion marca Yuntong de una capacidad nominal de 19Ah. En la Figura 43 se puede apreciar una fotografía de esta celda.



Figura 43. Celda de Li-ion Yuntong de 19Ah.

4. Resultados y discusión

4.1. El ciclado de celdas

El método experimental que se utiliza para la evaluación de la capacidad y del envejecimiento de celdas electroquímicas es el estudio del ciclado. El ciclado consiste en realizar sucesivas cargas y descargas en una celda, o un conjunto de celdas ensambladas como batería, según un protocolo que viene definido de acuerdo al uso que se le dará. La idea de los ciclados es la de estudiar su prestación en servicio y el envejecimiento en función de un perfil de consumo, lo más similar posible al que ésta estará sometida.

En el caso de las celdas de Li-ion, en principio, el protocolo de carga ya viene definido por el fabricante que aconseja la carga galvanostática a $C/5$ hasta el potencial máximo desde donde se la continua cargando en forma potencioestática hasta un cierto criterio en corriente o tiempo de carga (ver Sección 1.6.3). Sin embargo, en ciertos casos, la carga debe hacerse a valores de corriente mayores de $C/5$ (por ejemplo en satélites donde el tiempo de carga depende de la frecuencia de los eclipses). Por el contrario, las descargas por ciclado son más dependientes de la aplicación que se les dará. El valor de DOD final no tiene porque ser del 100% y la descarga puede llegar a hacerse según un perfil de corriente predeterminado y a veces por un perfil de potencia. En otros casos, como el estudio de baterías de celulares, se suelen generar picos de corriente sucesivos que en el celular se generan durante el tono de llamada. El ciclado cercano al 100% del DOD se utiliza para verificar o determinar la capacidad de la celda. Los ciclados sucesivos son una herramienta útil para realizar estudios de envejecimiento a largo plazo y permiten predecir la vida útil de una celda a partir de modelos matemáticos. Estos ciclados suelen ser realizados en función del probable perfil de consumo estimado del dispositivo y en general no se realizan al 100% de DOD.

Esta es la razón principal del desarrollo de esta tesis que consistió en medir ciertos parámetros a fin de obtener un método para predecir la longevidad del sistema bajo ciertas condiciones de uso. Dentro de estos objetivos también se incluye el análisis de la precisión de medición de los dispositivos electrónicos que se utilizaron. Hay que tener en cuenta que las celdas electroquímicas están diseñadas para entregar altas corrientes con muy pequeñas variaciones de tensión (del orden de los mV) y sus mediciones requieren de equipamientos especiales de muy alta resolución y velocidad de respuesta. Por otro lado, conceptualmente el desarrollo de métodos por extrapolación

para el estudio del envejecimiento requiere de esta precisión, dado que se necesita ver diferencias luego de una cantidad relativamente pequeña de ciclados. Sumado a esto, éstos dispositivos electroquímicos suelen presentar una gran cantidad de fenómenos de relajación del tipo de los denominados "after effect" [31] los cuales generan derivas en la tensión y es imposible definir un estado estacionario. La causa de estos efectos esta relacionada íntimamente con el proceso de fabricación. Los electrodos de las celdas electroquímicas suelen tener altas áreas específicas, para poder entregar altas corrientes, lo que genera la existencia de estados superficiales de diferente energía que son los que se reordenan en el tiempo dando lugar a estos "after effect".

4.1.1. Curvas tensión tiempo

A continuación se discutirán las experiencias de ciclados realizadas con el fin de determinar la capacidad de las celdas. Una de las razones fue verificar que la capacidad del fabricante coincidía con la medida por nuestros instrumentos. En nuestras celdas de Li-ion se han realizado principalmente estudios de descarga al 100% del DOD con una corriente constante.

Algunos comentarios sobre las cargas y descargas

Sobre las celdas estudiadas, que fueron de tres fabricantes distintos, se realizaron ciclados en diferentes condiciones. Se estudió el efecto de la temperatura sobre los ciclados, llevándose a cabo experiencias a 0 y 20°C, se realizaron ciclados en vacío, se realizaron experiencias a diferentes tasas de descarga, etc. De todos estos resultados se discuten sólo algunos aspectos, los que nos parecen más relevantes a la hora de obtener conclusiones. Por esta razón, se van a mostrar y discutir sólo algunos ejemplos, principalmente, los realizados a corriente de descarga constante que son los utilizados para medir la capacidad diferencial que se muestra y se discute más adelante.

En las Figuras 44 y 45 se muestran curvas típicas de carga a una corriente en la zona galvanostática de C/5, hasta una tensión de 4,1V con un criterio de corte de carga de C/100 en la zona potencioestática, a 0 y 20°C, respectivamente.

Una diferencia importante que se observa en las Figs. 44 y 45 es un aumento mayor de la tensión inicial cuando se aplica la corriente de carga. Este aumento esta relacionado con la resistencia interna de la celda que en el caso de la experiencia a 0°C es mayor que la de la experiencia a 20°C.

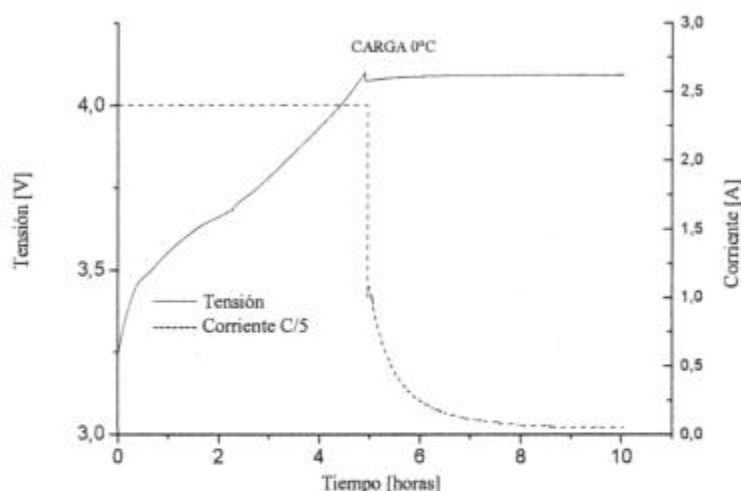


Figura 44. Carga de una celda prismática a 0°C. Curvas de tensión y de corriente en función del tiempo. Corriente de carga aplicada 2,4A (C/5). Tensión inicial 2,8V, tensión final 4,1V.

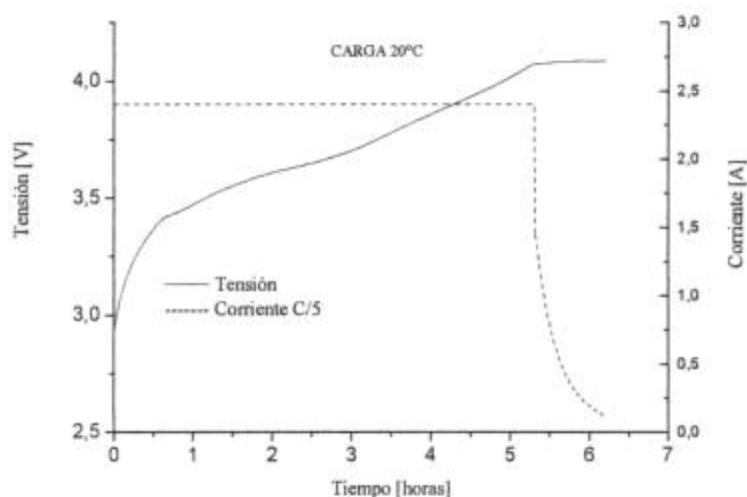


Figura 45. Carga de una celda prismática a 20°C. Curvas de tensión y de corriente en función del tiempo. Corriente de carga aplicada 2,4A (C/5). Tensión inicial 2,8V, tensión final 4,1V.

El valor de corriente de carga galvanostática utilizado es el recomendado en la bibliografía y los fabricantes. Los límites de tensión inferior y superior dependen del indicado por el fabricante que en este caso es de 2,8 y 4,1V, respectivamente.

En el caso de la experiencia a 20°C, que es la temperatura óptima de trabajo según el proveedor, la duración de esta carga galvanostática fue de 5:19hs (que se corresponde bien con el valor de 5 en el C/5) y la de la carga potencioestática de 53min. Para este caso particular, y a grandes rasgos en general, el 96,5% de la carga es incorporada durante el proceso galvanostático (Tabla IV) y sólo el 3,5% durante el lapso potencioestático. Sin embargo, la duración del modo potencioestático es del 14,3% del total. Si se compara la carga a 20°C con la realizada a 0°C, la cantidad de carga

incorporada es la misma dentro del error experimental (Tabla IV). Sin embargo, se observa que la realizada a 0°C requiere de un tiempo mayor para la carga total (10:03hs a 0°C y 6:12hs a 20°C). Además, el porcentaje de tiempo entre el modo galvanostático y potencioestático a 0°C es del 50% (un poco menor en el galvanostático). Obsérvese que durante el modo potencioestático falta incorporar todavía el 17,2% de la carga, un valor casi 5 veces mayor que el necesario a 20°C. Esto es consecuencia, principalmente, al retraso que se generan en los procesos de difusión que están activados con la temperatura. Éste es uno de los inconvenientes de la carga de las celdas de Li-ion.

Es interesante notar que la carga total incorporada es casi la misma a las dos temperaturas (sólo 3% menos a 0°C); la diferencia esta en el tiempo que lleva completarla. Este resultado experimental es importante porque muestra que se pueden hacer cargas a menor temperatura sin detrimento de la carga incorporada. Esto es muy importante desde el punto de vista práctico para ciertas aplicaciones donde la temperatura a la que se cargan las celdas no puede mantenerse, permitiendo esto una cierta flexibilidad durante la carga.

Modo	% de tiempo en el modo	% de carga incorporada
20°C (47,513 Coulomb)		
Galvanostático	85,7%	96,5%
Potencioestático	14,3%	3,5%
0°C (46,217 Coulomb)		
Galvanostático	48,8%	82,8%
Potencioestático	51,2%	17,2%

Tabla IV. Porcentajes de tiempo de permanencia en el modo galvanostático y potencioestático, y porcentaje de carga incorporada en cada uno de ellos, a 0 y 20°C.

En las Figuras 46 y 47 se muestran, como ejemplo, los resultados experimentales de las medidas de la evolución de la tensión con el tiempo, realizadas durante la descarga a corriente constante (C/5), a 0 y 20°C sobre las celdas 1647 y 1648. En los dos casos la tensión parece caer en forma casi lineal hasta una tensión de 3,3V a partir de la cual la disminución de la tensión comienza a acelerarse. En general, no se observa una gran diferencia en la variación de la tensión con el tiempo a 0 y 20°C. A 20°C se observa una disminución del 2 % en el tiempo en el que se alcanza el EOD.

Las medidas fueron realizadas hasta 2,79V con el fin de calcular las capacidades de las celdas para compararlas con las informadas por el proveedor. Los resultados obtenidos de capacidad son los mostrados en la Tabla V. Las variaciones de la tensión con el tiempo (i.e., la pendiente de la curva tensión tiempo) a lo largo de toda la descarga (o la carga) están relacionadas muy íntimamente con el DOD como se mostrará cuando se analice la capacidad diferencial que es una medida de estas inflexiones y máximos. Para mostrar la regularidad en estas medidas, en la Fig. 48 se muestran los resultados superpuestos de la carga de tres celdas prismáticas diferentes realizadas en exactamente las mismas condiciones, donde se observan mejor los cambios de pendientes de la tensión con el tiempo y se muestra que los valores son similares para las tres celdas, salvando un pequeño corrimiento constante. En esta figura, se observa bien que las inflexiones de la curva de tensión a corriente constante son iguales para todas las celdas; este mismo patrón se ha observado en celdas de distintos fabricantes y es una característica de la tecnología, como se discutirá cuando se muestren los resultados de los cálculos de la capacidad diferencial.

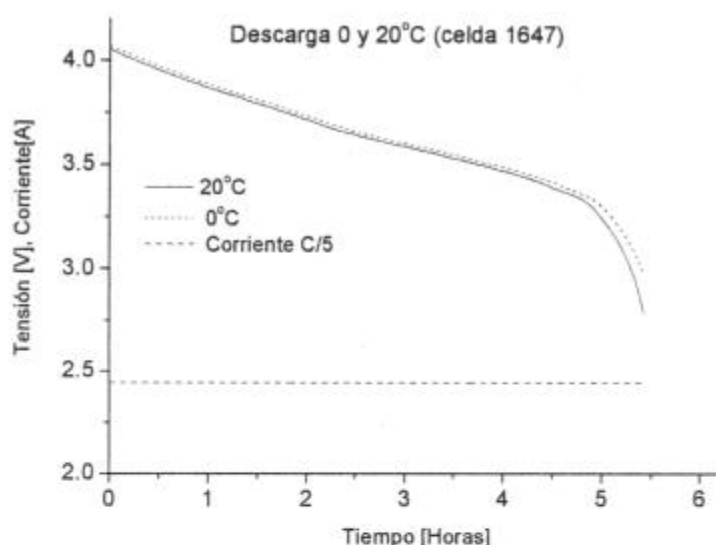


Figura 46. Descarga de la celda prismática 1647 a 0 y 20 °C. Curvas de tensión y de corriente en función del tiempo. Corriente de descarga aplicada 2,4A (C/5). Tensión inicial 4,1V, tensión final 2,79V.

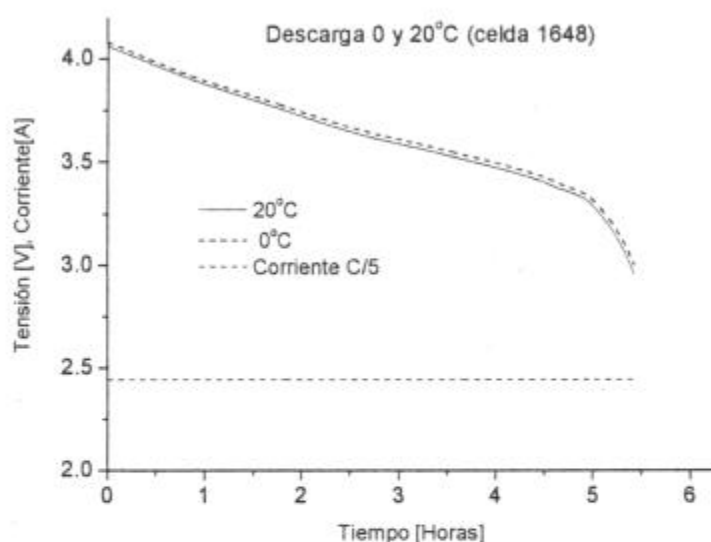


Figura 47. Descarga de la celda prismática 1648 a 0 y 20°C. Curvas de tensión y de corriente en función del tiempo. Corriente de descarga aplicada 2,4A (C/5). Tensión inicial 4,1V, tensión final 2,79V.

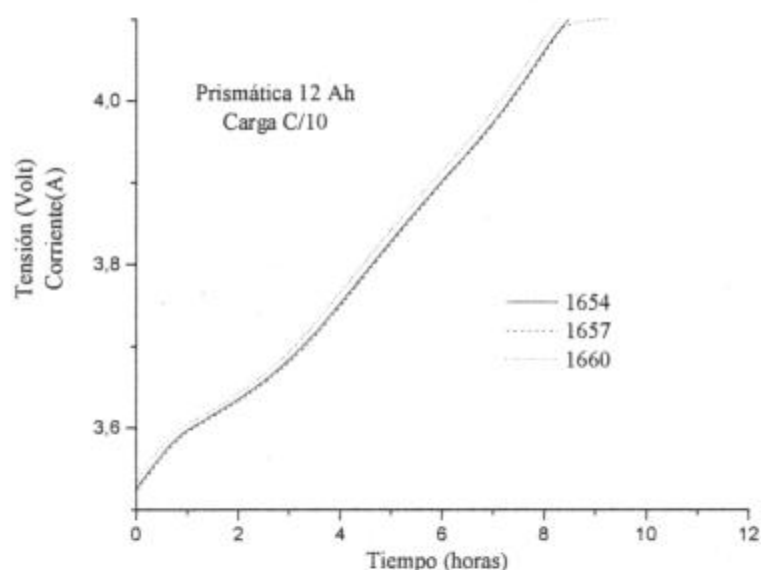


Figura 48. Carga a una corriente de C/10 de tres celdas prismáticas de 12Ah de Li-ion, 20°C.

Análisis de la capacidad total

En la tabla V se muestran los resultados obtenidos de las capacidades calculadas entre 4,1 y 2,8V a un régimen de C/5 para experiencias realizadas en vacío a 0 y 20°C. Estas experiencias suelen llamarse experiencias de termo vacío y tiene como fin verificar que las celdas pueden soportar el vacío y que las mismas pueden ser utilizadas en condiciones de muy baja temperatura. Es un protocolo utilizado para evaluar celdas para autos eléctricos [26] y baterías de satélite. Los cálculos se realizaron con un programa que calcula numéricamente la integral de la corriente para todas las celdas a partir de los archivos obtenidos por el HP-Vee.

CELDA PRISMÁTICAS Grupo I (Capacidad en Ah)								
Celda N°	1662	1651	1653	1648	1657	1652	1660	1647
Carga 20°C, C/5	11,76	11,20	11,46	11,38	11,88	11,48	11,97	11,91
Desc. 20°C, C/5	11,74	12,05	12,05	11,97	11,70	12,02	11,86	11,76
Carga 0°C, C/5	11,42	10,05	10,36	10,24	11,54	10,96	11,55	11,66
Desc. a 0°C, C/5	11,91	12,06	12,05	12,06	11,80	12,00	12,06	12,01
CELDA PRISMÁTICAS Grupo II (Capacidad en Ah)								
Celda N°	1668	1669	1667	1665	1664	1654	1663	1639
Carga 20°C, C/5	11,98	11,76	11,82	11,70	11,83	11,83	11,77	11,79
Desc. 20°C, C/5	11,97	11,90	11,84	12,02	11,85	11,97	11,85	12,00
Carga 0°C, C/5	10,74	10,52	10,64	10,56	10,72	10,57	10,62	10,57
Desc. a 0°C, C/5	11,25	11,30	11,30	11,42	11,24	11,34	11,11	11,16
CELDA PRISMÁTICAS Grupo III (Capacidad en Ah)								
Celda N°	1670	1646	1645	1644	1641	1640	1650	1661
Carga 20°C, C/5	11,81	10,72	11,60	10,61	11,11	10,69	10,62	11,56
Desc. 20°C, C/5	11,14	11,47	11,39	11,46	11,47	11,47	11,47	11,47
Carga 0°C, C/5	10,66	9,62	10,51	9,39	9,87	9,60	9,49	10,37
Desc. 0°C, C/5	10,75	10,81	11,01	10,81	10,81	10,81	10,81	10,97

Tabla V. Capacidad en Ah entre 4,1 y 2,8V en carga y descarga a C/5.

Los valores obtenidos están de acuerdo con la capacidad nominal declarada por el fabricante de las celdas, i.e., 12Ah. Cabe destacar que la comparación de esta medida con la realizada por ellos no debe necesariamente coincidir exactamente. Este valor depende de varios factores que son difíciles de controlar. Por ejemplo, la tensión inicial desde donde se lanza la medida es difícil de definir debido a que cuando se terminan de cargar las celdas, la tensión a circuito abierto sufre procesos de relajación propios de los sistemas electroquímicos, cuya magnitud dependen de factores intrínsecos del sistema y de pequeñas diferencias en la manufactura de las mismas (i.e., variaciones en las temperaturas de sinterizado, cambios en las presiones del laminado de electrodos, variación del espesor del electrolito y de los electrodos, etc.)

En la tabla VI se muestran los resultados medios obtenidos, con sus errores, por el proveedor y por nosotros, además se presenta su error relativo. En principio, la capacidad durante la carga previa debería ser mayor que la obtenida durante la descarga. La razón de esto es que parte de la carga introducida se queda capturada dentro de la celda debido a procesos irreversibles como la oxidación del litio. Sin embargo, debido a la imprecisión en las medidas, esto no se puede apreciar comparando ciclos de

carga-descarga contiguos. Otro de los problemas es que durante la carga potencioestática se puede agregar carga a corrientes más bajas lo que da la impresión de que entra más de lo que se obtiene. Lo que hay que observar realmente es que, a medida que avanzan los ciclados, las capacidades de la carga y descarga disminuyen con respecto a las anteriores.

		Capacidad (Ah) ($\pm\sigma$)	Error relativo (%)
CNEA (C/5)	Descarga 20°C	(11,75 $\pm$ 0,26)	2,2
CNEA (C/5)	Descarga 0°C	(11,37 $\pm$ 0,49)	4,3
Proveedor (C/2)	Descarga 20°C	(13,58 $\pm$ 0,06)	0,5
CNEA (C/5)	Carga 20°C	(11,51 $\pm$ 0,45)	3,9
CNEA (C/5)	Carga 0°C	(10,51 $\pm$ 0,64)	6,1

Tabla VI. Capacidad media en Ah en descarga y carga para todas las celdas en conjunto (24 elementos).

Los valores informados por el proveedor a 20°C y a C/2, en descarga, fueron levemente superiores a los obtenidos por nosotros a pesar de que la corriente empleada por ellos es superior a la nuestra. Es sabido que a mayor corriente de descarga la capacidad disminuye. Una de las razones de esta diferencia esta en que se desconoce las tensiones iniciales y finales utilizadas por ellos y que seguramente fueron más extremas que las utilizadas por nosotros para el cálculo de la capacidad. Además, en las celdas de Li-ion siempre durante los primeros ciclos de vida la capacidad es mucho mayor (hasta 10% mayor). La razón por la cual se utilizó una corriente inferior fue para no generarles un daño irreversible. Cuanta más alta es la corriente de descarga más daño irreversible se genera dentro de la celda, restándole tiempo de vida (este daño se traduce en un aumento de la resistencia interna). Al final, en la misma tabla, se presentan los valores de capacidad obtenidos en la carga entre 2,8 y 4,1V. Las pequeñas diferencias entre carga y descarga pueden deberse a la imprecisión del potencial inicial, a cambios en la resistencia interna que no tiene porque ser la misma para la carga y la descarga y a que en la carga la última parte se realiza en forma potencioestática con un criterio de corte de C/100.

Los valores obtenidos de capacidad, para todas las celdas recibidas, están dentro de la desviación Standard (i.e., un 65% dentro de $\pm\sigma$). A 0°C la desviación Standard es del doble de la de 20°C. Esta mayor imprecisión a 0°C es típica de esta tecnología que depende fuertemente de procesos de difusión dentro de los electrodos y que a bajas

temperaturas sufren procesos de relajación más lentos que generan una imprecisión en la medida.

En la tabla VII se muestran la energía en kJ obtenida para cada celda entre 4,1 y 2,8V, a 0 y 20°C en carga y descarga. Los valores son similares a los informados por el proveedor. En la tabla VIII se dan los mismos valores pero expresados en Wh. En la tabla IX se calcularon los valores medios de energía para las 24 celdas con sus respectivos errores para 0 y 20°C, en carga y descarga.

CELDA PRISMÁTICAS Grupo I (kJ)								
Celda N°	1662	1651	1653	1648	1657	1652	1660	1647
Carga 20°C	175,8	177,2	176,2	176,3	175,0	176,2	175,1	174,6
Descarga 20°C	175,2	173,0	172,9	172	170,9	172,2	172,0	171,5
Carga 0°C	173,9	175,4	174,2	174,7	173,6	174,1	173,4	173,0
Descarga 0°C	172,3	173,5	174,1	173,0	171,5	172,1	172,9	172,6
CELDA PRISMÁTICAS Grupo II (kJ)								
Celda N°	1668	1669	1667	1665	1664	1654	1663	1639
Carga 20°C	173,9	174,5	174,1	174,8	174,2	174,3	174,3	174,5
Descarga 20°C	173,0	173,1	172,5	173,6	172,7	172,8	172,8	173,4
Carga 0°C	157,6	158,2	157,6	158,0	157,5	158,0	157,8	158,2
Descarga 0°C	155,8	155,2	154,8	155,4	154,8	154,7	154,3	154,7
CELDA PRISMÁTICAS Grupo III (kJ)								
Celda N°	1670	1646	1645	1644	1641	1640	1650	1661
Carga 20°C	171,21	174,7	172,0	175,3	173,6	174,8	175,1	172,1
Descarga 20°C	162,7	166,0	163,2	166,8	165,2	165,9	166,4	164,5
Carga 0°C	156,8	159,7	157,3	160,3	158,8	159,6	160,1	157,7
Descarga 0°C	153,4	154,0	151,9	154,4	153,0	153,6	153,8	151,9

Tabla VII. Energía utilizada durante la carga y la descarga para cada celda en kJ.

CELDA PRISMÁTICAS Grupo I (Wh)								
Celda N°	1662	1651	1653	1648	1657	1652	1660	1647
Carga 20°C	48,83	49,22	48,94	48,97	48,61	48,94	48,64	48,5
Descarga 20°C	48,67	48,06	48,03	47,78	47,47	47,83	47,78	47,64
Carga 0°C	48,31	48,72	48,39	48,53	48,22	48,36	48,17	48,06
Descarga 0°C	47,86	48,19	48,36	48,06	47,64	47,81	48,03	47,94
CELDA PRISMÁTICAS Grupo II (Wh)								
Celda N°	1668	1669	1667	1665	1664	1654	1663	1639
Carga 20°C	48,31	48,47	48,36	48,56	48,39	48,41	48,42	48,47
Descarga 20°C	48,06	48,08	47,92	48,22	47,97	48	48	48,16
Carga 0°C	43,78	43,94	43,78	43,89	43,75	43,89	43,83	43,94
Descarga 0°C	43,28	43,11	43	43,17	43	42,97	42,86	42,97
CELDA PRISMÁTICAS Grupo III (Wh)								
Celda N°	1670	1646	1645	1644	1641	1640	1650	1661
Carga 20°C	47,56	48,53	47,78	48,69	48,22	48,56	48,64	47,81
Descarga 20°C	45,19	46,11	45,33	46,33	45,89	46,08	46,22	45,69
Carga 0°C	43,56	44,36	43,69	44,53	44,11	44,33	44,47	43,81
Descarga 0°C	42,61	42,78	42,19	42,89	42,5	42,67	42,72	42,19

Tabla VIII. Energía utilizada durante la carga y la descarga para cada celda en Wh.

	Energía (Wh)	Er. rel %	Ef. Ener.	Min.	Máx.
Carga 20°C	48,49±0,38	0,78	0,9748	47,56	49,22
Descarga 20°C	47,27±1,07	2,26		45,19	48,67
Carga 0°C	45,43±2,12	4,7	0,9802	43,56	48,72
Descarga 0°C	44,53±2,50	5,6		42,19	48,36

Tabla IX. Energía media en Wh para todas las celdas en conjunto (24 elementos).

En la Tabla IX se dan los valores de la eficiencia energética, que es el cociente entre la energía entregada y la posteriormente obtenida como trabajo útil. Este factor es siempre menor que uno, ya que de otro modo se estarían violando los dos principios de la termodinámica. Los valores obtenidos para este tipo de celdas siempre muestran una pérdida menor del 2% de la energía recuperada durante la descarga. Por supuesto, esta pérdida depende del régimen de carga y descarga que haya tenido la celda. A mayores

corrientes, más calor se disipa dentro de la celda y este rendimiento tiende a bajar. Esta disminución del rendimiento esta íntimamente relacionada a la resistencia interna, como se verá más adelante.

Ciclado de celdas. Experiencias realizadas sobre las celdas Yuntong

Como ya se mencionó al principio del capítulo el ciclado de celdas consiste en realizar sucesivas cargas y descargas en una celda o un conjunto de celdas ensambladas como batería, según un protocolo que viene definido por el uso que se les dará.

Sobre los ciclados de celdas, sólo se llevó a cabo un estudio preparatorio con dos celdas de la marca Yuntong de origen chino. El estudio fue realizado cargando las celdas hasta una tensión de 4,1V y descargándolas a una corriente constante de C/5 hasta un DOD del 75%, un valor muy profundo de descarga que disminuye mucho la vida útil de la celda. Las celdas se denominaron como Yuntong 03 y 04 y en total se realizaron 44 y 49 ciclos de carga-descarga, respectivamente.

En la Figura 49 se muestra un gráfico de la carga obtenida entre 3,95 y 3,5V en función del número de ciclo. Estas experiencias preliminares fueron realizadas con un ciclador de mucha menor resolución y estabilidad que el HP-Vee. La idea de estos ensayos fue la de ganar una cierta experiencia en el desarrollo de ciclados y experimentar todos los problemas que se pueden suscitar en una medida como ésta, que demanda dos meses de trabajo; i.e., problemas por cortes eléctricos, variaciones de la temperatura de trabajo, fallas electrónicas de los equipos subsidiarios, etc. En las dos celdas ensayadas, se observa un plateau en los primeros ciclos que luego cae y posteriormente disminuye linealmente. La caída posterior a los primeros 8 ciclos (plateau) es atribuida a una disminución importante en la capacidad inicial, por pérdida de sitios activos al producirse los primeros transportes de materia de un electrodo a otro [21]. De las regresiones lineales se observa bien la pérdida de la capacidad de la celda a medida que pasan los ciclos. Sin embargo, no se notaron diferencias significativas en las resistencias internas medidas a baja frecuencia. La causa de esto fue la falta de precisión en las medidas de la resistencia interna por el método de saltos sucesivos. Según esta tasa de decaimiento, estas celdas sólo podrían tener una vida entre 350 y 550 ciclos, que esta dentro de los límites posibles para un 75% de DOD según la bibliografía [21,32]. La razón por la cual se realizaron las descargas con esta profundidad fue para asegurarse de ver un efecto de decaimiento (fade out) en un corto tiempo.

Por otro lado, durante la carga del ciclo 45 la celda Yuntong 04 sufrió una sobrecarga hasta los 6V, por un mal funcionamiento del sistema de carga, lo que generó un aumento de la presión interna con un cambio irreversible en el volumen de la celda, inutilizándola. No fue posible determinar si hubo escape de electrolito por la válvula de venteo de la celda debido a que este episodio se produjo durante la noche, cuando el equipamiento trabajaba en forma automática. Esta previsto en un futuro abrir bajo campana esta celda para tratar de realizar un estudio visual, micrográfico y de análisis químico para ver la composición estructural y material de los electrodos y el electrolito.

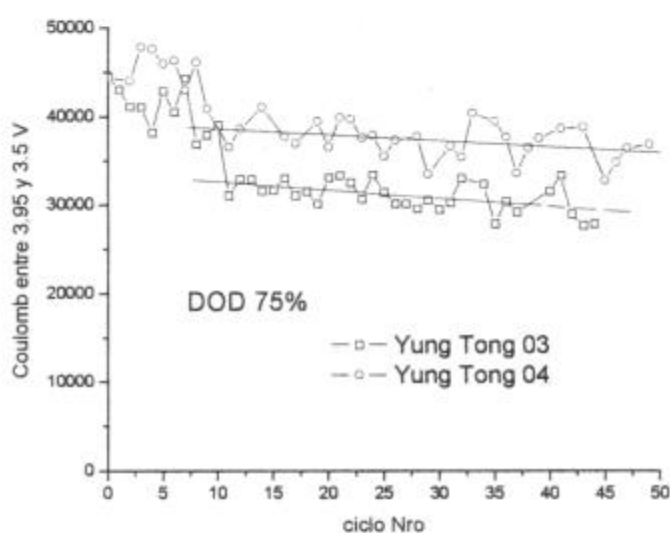


Figura 49: Carga circulada entre 3,95 y 3,5V para ciclos consecutivos. DOD 75%.

4.2. Análisis de la eficiencia de las celdas a diferentes corrientes de descarga

En esta sección se discutirán como influye el valor de la corriente de descarga sobre la eficiencia de las celdas. En las Figuras 50 y 51 se muestran las carga-descarga consecutivas realizadas sobre una celda prismática a 20°C. La diferencia entre estas experiencias es que la corriente de descarga fue de C/2 y C/20, respectivamente.

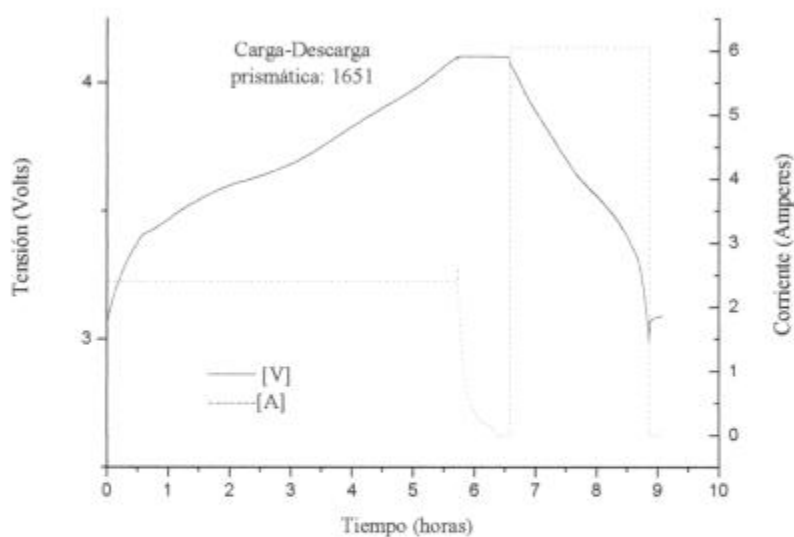


Figura 50. Carga-descarga consecutiva sobre una celda a 20°C. Carga a C/5, descarga C/2.

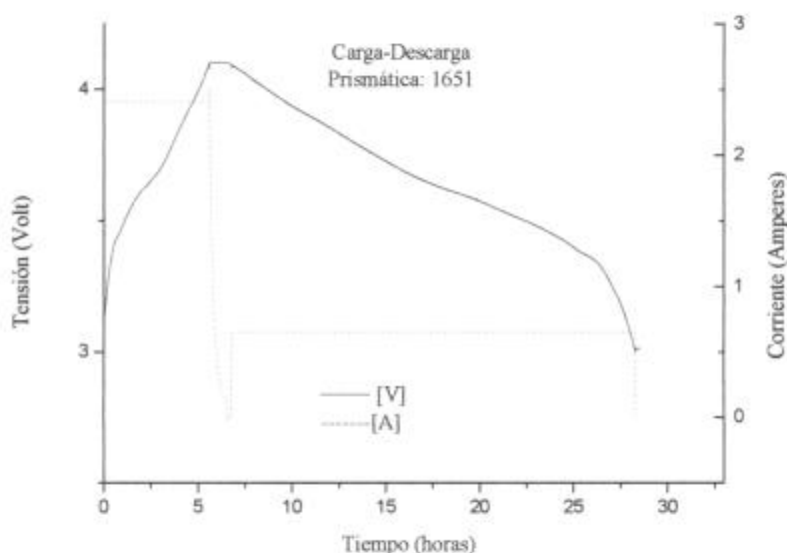


Figura 51. Carga-descarga consecutiva de una celda a 20°C. Carga a C/5, descarga C/20.

En la Tabla X se muestran los balances y las eficiencias de carga y energética. La eficiencia de carga es cercana a uno en los dos casos siendo casi igual a uno para la descarga a C/20. La comparación entre la carga introducida y la retirada es bastante relativa porque depende de las corrientes a las que se realicen, i.e., a una mayor corriente se alcanza antes la tensión de corte. Entre las dos celdas estudiadas ya en la carga introducida, que fue realizada en las mismas condiciones (C/5), se tiene una diferencia del 2% en el sentido contrario al que se esperaría si se tiene en cuenta la diferencia entre las resistencias internas de cada celda. Hay que tener en cuenta que al calcularse la carga, por integración de la corriente, se suman las fluctuaciones y errores cometidos en la aplicación de la misma y el intervalo de muestreo (una muestra cada

8 segundos). La carga retirada fue realizada a una diferencia de corrientes de un orden de magnitud y los valores obtenidos están de acuerdo con que a menor corriente de descarga mayor es la carga retirada. Sin embargo, al igual que con la carga introducida, la diferencia es sólo del 2% y esto podría deberse a errores en la integración de las corrientes.

Los valores medidos en estas condiciones muestran que se recupera un porcentaje muy alto de la carga. De estos estadios se concluyó que sería interesante el cálculo de estas eficiencias de carga durante los procesos de ciclado dado que podrían dar una idea de la masa de litio en función del tiempo que deja de ser electroactiva. Esto podría utilizarse como un sensor de la velocidad a la que la celda envejece. Debido a las pequeñas variaciones que se detectan y considerando que la carga se obtiene por integración de la corriente es necesario aumentar mucho la precisión de la medida y disminuir en forma importante los ruidos, así como garantizar que los cambios de corriente o de control sean bien definidos.

Con respecto a la eficiencia energética, los valores son muy cercanos a uno. Esto muestra que en estas celdas, en particular, los procesos disipativos internos son pequeños en comparación a la acumulación de energía útil o exergía como algunos la llaman. Como era de esperar la eficiencia energética aumenta cuando baja la corriente de descarga. Se puede hacer una estimación de la energía disipada por la resistencia interna considerando la ecuación:

$$E_d = R_{int} \cdot I^2 \Delta t_{desc.} \tag{32}$$

Siendo $\Delta t_{desc.}$ el tiempo durante el cual se aplicó la corriente I de descarga. Los valores de la energía disipada obtenida por medio de esta ecuación, en el peor de los casos, fue del 1% del total de la energía de descarga (ver Tabla X).

Carga	Descarga	R_{int} (mΩ)	Carga introducida (Coulomb)	Carga retirada (Coulomb)	Eficiencia de carga	Energía de carga	Energía de descarga	Eficiencia energética
C/5 (2,4A)	C/2 (6A)	7,18 $E_d=1,86kJ$	50697,84	49492,08	0,9762	187,28kJ 52,02Wh	180,13kJ 50,03Wh	0,9618
C/5 (2,4A)	C/20 (0,6A)	6,82 $E_d=0,18kJ$	50366,51	50363,70	0,9999	186,81kJ 51,89Wh	183,86kJ 51,07Wh	0,9842

Tabla X. Valores obtenidos de eficiencia de carga y energética en una celda prismática de Li-ion. 20°C. Voltaje final de carga 4,1V. Corriente final de carga potencioestática C/100 (0,12A). EOD 2,8V. Toma de muestras: 1sample/8seg.

4.3. Resistencia interna

En esta sección se va mostrar los resultados obtenidos sobre las medidas de resistencia interna por el método galvanostático de dos corrientes y el de saltos de corriente. Como ya se mencionó en la sección 2.1.8, la resistencia interna de las celdas depende del protocolo de medición y por esta razón, a modo de comparación, se llevaron a cabo medidas con estos dos métodos.

Además, en las 24 celdas prismáticas se tenía acceso a las medidas realizadas por el fabricante por el método galvanostático de dos corrientes, con lo cual se las volvió a medir con este protocolo con el fin de ver el grado de correlación. En lo que sigue se presentan y discuten los resultados obtenidos por estos métodos.

4.3.1. Medición de la resistencia interna por saltos de corriente

Se aplicaron a las celdas escalones de corriente de 30 segundos de duración cada uno (ver Fig. 52). El equipo utilizado fue el sistema de equipos HP-Vee, (multiplexor, fuente de corriente y carga virtual). Durante los últimos cinco segundos de este intervalo, para cada escalón, se tomaron 50 muestras de la tensión (o sea cada 0,1s) realizándose un promedio. Este promedio tiene el carácter de un filtro pasa bajo de 5Hz y es para eliminar el ruido electroquímico y electrónico.

Los valores de tensión obtenidos fueron graficados en función de la corriente aplicada que se varió de 0 hasta 12A en intervalos de 2A (o sea 7 puntos, 0, 2, 4, 6, 8, 10 y 12A). A partir de estos datos se obtuvieron tres parámetros de caracterización por medio de una regresión parabólica. La ordenada al origen que es igual a la tensión a circuito abierto extrapolada, el término lineal igual a la resistencia interna y el coeficiente cuadrático igual a la mitad de la variación de la resistencia interna con la corriente ($1/2(dR_{int}/dI)$).

La tensión a circuito abierto extrapolada obtenida de la regresión siempre coincidió con el valor de la tensión a circuito abierto con un error menor del 0,2% para las 24 celdas estudiadas.

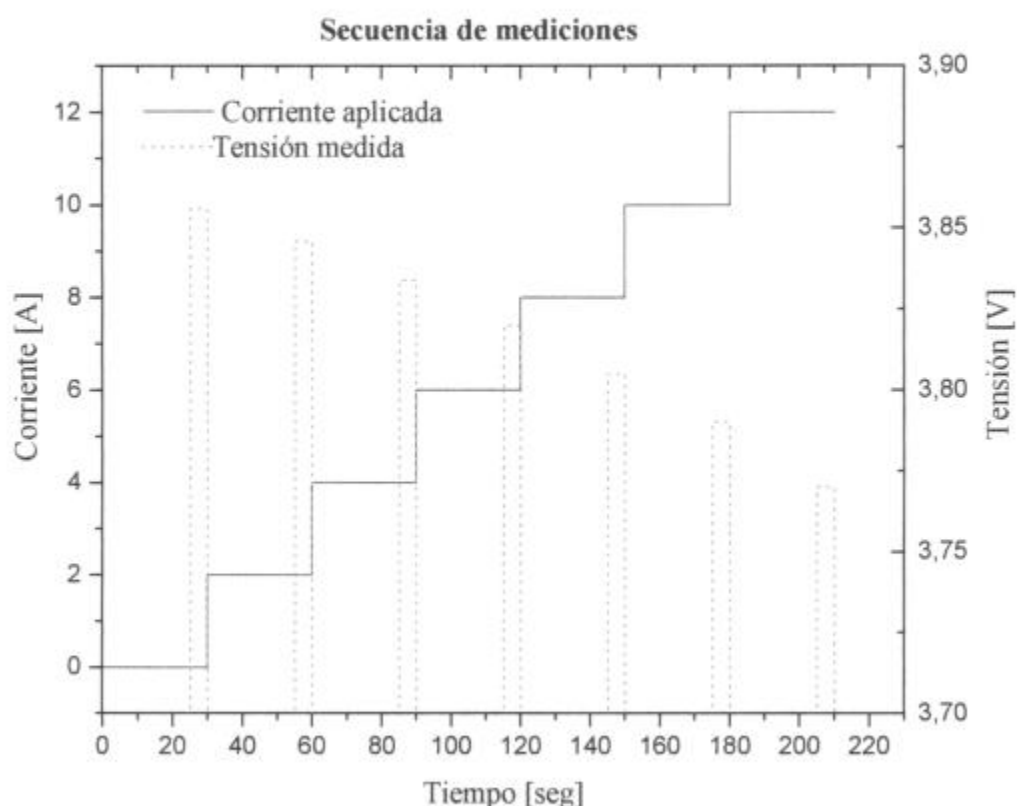


Figura 52. Esquema del procedimiento de medición para la resistencia interna según el protocolo basado en el método de saltos de corriente.

En la Figura 53 se muestra un ejemplo de los datos obtenidos sobre una celda prismática a 20°C con los valores obtenidos de la regresión cuadrática. En este caso particular la resistencia interna fue de 10,47 mΩ. La variación de la R_{int} con la corriente fue de 0,29 mΩ A⁻¹, lo que significa que la resistencia interna aumenta con la corriente en 0,29 mΩ cada un Ampere.

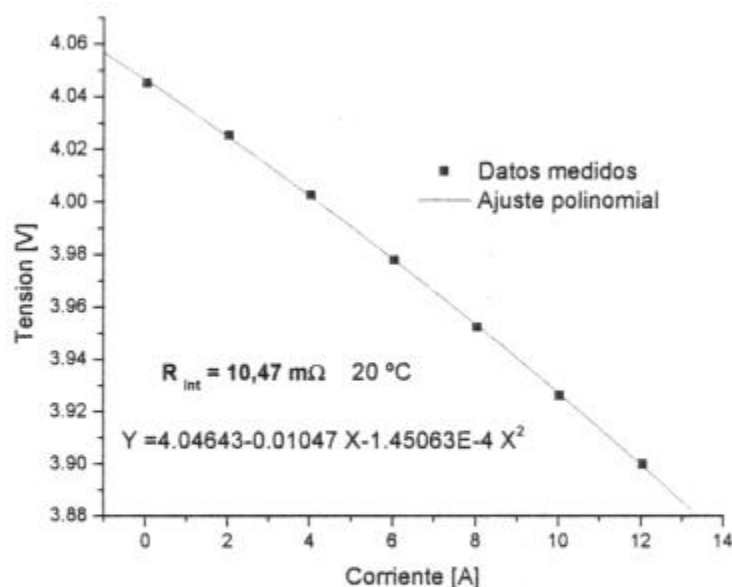


Figura 53. Ejemplo del resultado obtenido de aplicar el método de saltos a una celda de Li-ion.

4.3.2. Medición de la resistencia interna según el protocolo de Prismáticas o método de dos corrientes

En el protocolo de las celdas prismáticas se calculan las resistencias internas aplicando una corriente de 4A durante 18 minutos. Al finalizar este tiempo se realiza una medida de la tensión y enseguida se realiza un salto de corriente a 12A midiéndose, luego de un segundo, el potencial, volviéndose a realizar el ciclo 10 veces (Fig. 54). La razón de utilizar 18 minutos es a que a 4A este tiempo corresponde a un 10% de la carga nominal de la celda, por lo tanto con esta secuencia se mide la resistencia interna a cada 10% del DOD.

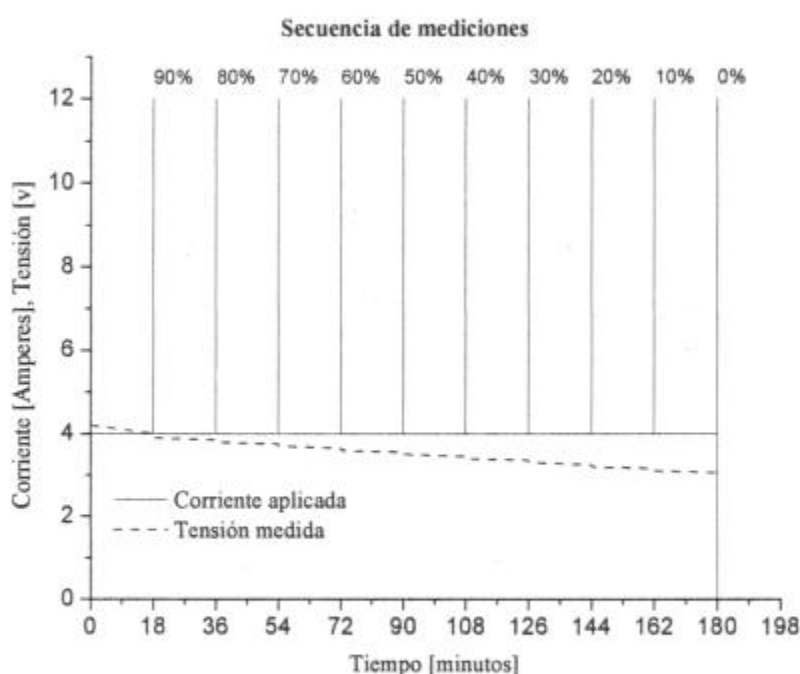


Figura 54. Esquema del procedimiento de medición para la resistencia interna según protocolo de las celdas prismáticas o método de dos corrientes.

La razón de utilizar diferentes protocolos para la medición de la resistencia interna es debido a que ésta depende del tiempo que haya pasado desde el momento en que se aplica el escalón de corriente, hasta que se realiza la lectura del potencial correspondiente. En el protocolo del método de dos corrientes este tiempo es de un segundo y eso hace que esta resistencia medida corresponda a la de 1Hz, en el protocolo del método de saltos de corriente este tiempo es de treinta segundos que corresponde a la resistencia de 0,033Hz. En general, la resistencia aumenta a medida que disminuye la frecuencia hasta un valor máximo, como las celdas van a ser usadas en condiciones estacionarias lo importante es conocer la resistencia de baja frecuencia con el fin de tener un parámetro más real en los cálculos de energía disipada y energía útil entregada.

4.3.3. Comparación de las medidas obtenidas de resistencia interna

En la tabla XI se muestran todos los resultados de resistencia interna obtenidos sobre las 24 celdas prismáticas. La segunda columna corresponde a los resultados informados por el proveedor por el método de dos corrientes, la tercer columna son los resultados obtenidos con el protocolo de saltos de 30 segundos y la cuarta son los resultados obtenidos por nosotros utilizando el protocolo de dos corrientes, del proveedor. Todas estas resistencias corresponden a un 100% de estado de carga.

Celda Número	R_{int} (m Ω) Proveedor Mét. 2 corrientes	R_{int} (m Ω) Mét. de Saltos	R_{int} (m Ω) Mét. 2 corrientes
1639	2,9	5,344	3,664
1640	3	5,464	3,934
1641	2,9	6,324	4,074
1644	2,9	6,364	4,234
1645	2,9	5,874	3,484
1646	3	5,094	4,104
1647	3,7	4,914	4,014
1648	3,4	4,944	3,824
1650	3,0	4,944	3,324
1651	3,2	5,364	5,104
1652	3,6	5,064	3,884
1653	3,4	5,074	3,794
1654	2,9	5,544	3,404
1657	3,5	5,274	3,204
1660	3,6	5,434	3,232
1661	3,1	5,284	3,101
1662	3,1	5,264	3,446
1663	2,8	5,374	3,369
1664	2,9	5,664	2,7617
1665	2,8	5,204	3,0253
1667	2,9	5,104	3,1707
1668	2,9	5,094	3,0954
1669	2,9	5,524	2,9348
1670	2,9	4,924	2,9176
Valor medio	3,09 $\pm$ 0,28	5,22 $\pm$ 0,39	4,05 $\pm$ 0,54

Tabla XI. Valores de resistencia interna según el proveedor y las medidas hechas por nosotros, por los métodos de saltos y de dos corrientes respectivamente. Todos los datos de resistencia interna informados corresponden al 100% de carga. En los datos calculados por nosotros se descontó el valor de la resistencia de contacto (0,506 m Ω). Temperatura 20°C.

En las Figuras 55, 56 y 57 se muestran gráficos del ordenamiento en forma ascendente de los valores calculados de las resistencias internas por uno u otro método. Si los métodos generan el mismo ordenamiento de las celdas la gráfica debería ser una recta perfecta con pendiente igual a uno y ordenada al origen igual a cero. En este caso el coeficiente de correlación R sería igual a uno. Si no existiese ninguna correlación en teoría este coeficiente debería ser cero, si el coeficiente fuera negativo esto implica una correlación negativa lo que sería muy improbable porque implicaría que las mejores empeoraron y las peores mejoraron. Sin embargo estos valores de uno o cero serían en el caso que se analizara una gran cantidad de celdas.

Los resultados muestran que no existe una correlación entre las diferentes medidas. Además, las mediciones realizadas con el mismo protocolo no se correlacionaron. Esto muestra que la medida de resistencia interna por estos tipos de métodos depende mucho de la historia previa de la celda y del estado de carga en donde

se realice la medida de resistencia interna. En la sección siguiente se muestran ensayos diseñados para verificar estas suposiciones.

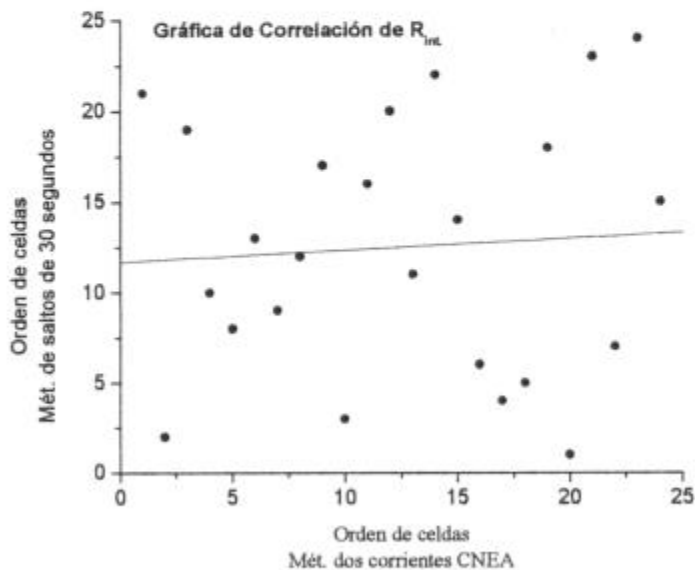


Figura 55. Correlación entre el método de saltos de 30 segundos y el de dos corrientes realizado por CNEA. Coeficiente de correlación $R=0,0643$.

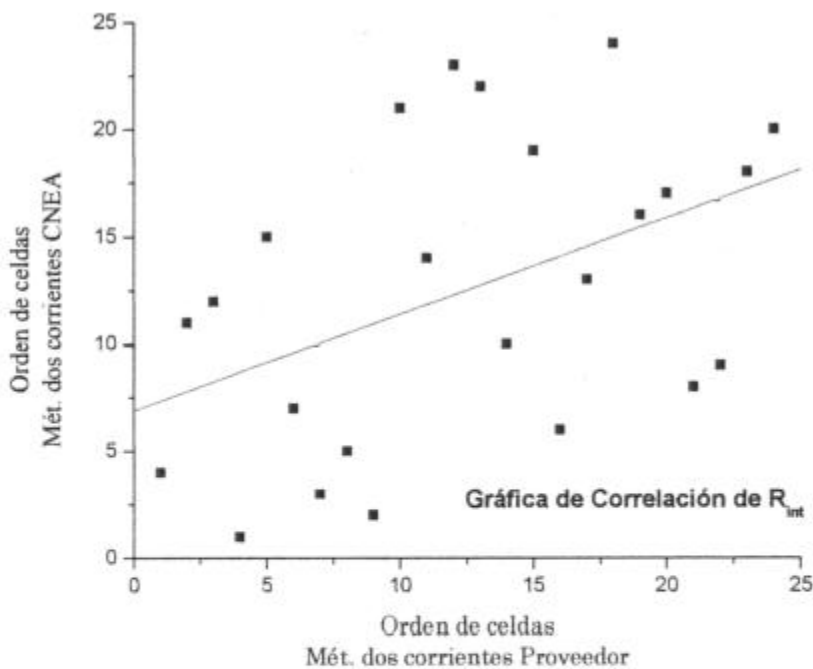


Figura 56. Correlación entre el método de dos corrientes CNEA y el de dos corrientes del proveedor. Coeficiente de correlación $R=0,4480$.

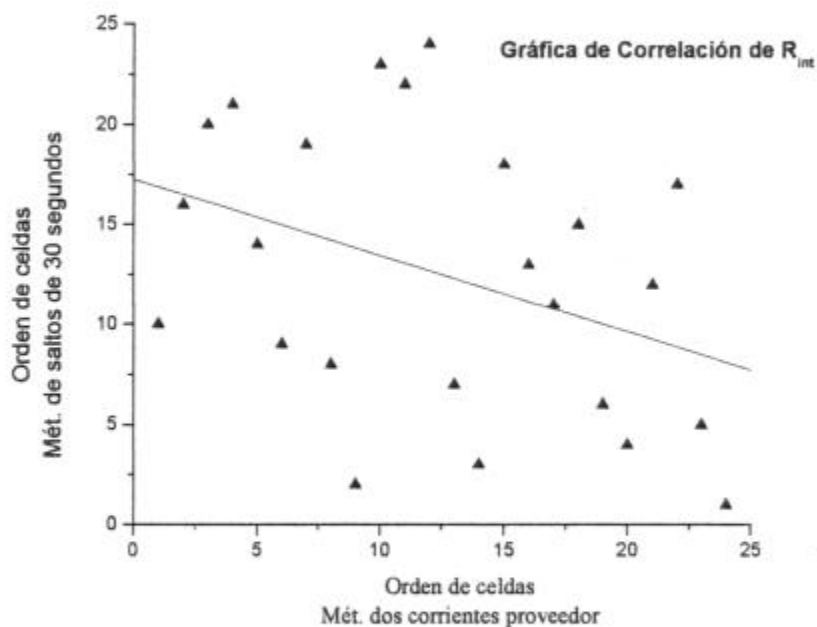


Figura 57. Correlación entre el método de saltos de 30 segundos y el de dos corrientes del proveedor. Coeficiente de correlación $R=-0,3808$.

4.3.4. Comparación de los valores de resistencia interna en medidas consecutivas

Se tomaron 9 celdas en forma aleatoria y se midió dos veces consecutivas (B1 y B2), el mismo día, la resistencia interna por el mismo método de saltos de 30 segundos. Debido a que es necesario que la historia previa reciente de las celdas sea lo más parecida antes de las medidas se descargaron las celdas a C/5 y un DOD del 100%. Luego se cargaron a un régimen de C/5 antes de comenzar la determinación. Estas medidas se comparan con la realizada un mes antes (A). En la tabla XII se muestran los resultados obtenidos con sus diferencias.

De esta experiencia se puede afirmar que no existe una relación clara entre la resistencia medida a diferentes tiempos. En general, esta aumenta en función del tiempo y por lo tanto no se puede tener un valor real trazable de la resistencia interna. Si se observan las mediciones bajo el protocolo de dos corrientes del proveedor, la resistencia interna varía según el SOC (estado de carga) que posea la celda.

También se verifica que la resistencia interna posee una gran variación en su valor con el SOC, con un SOC comprendido en el rango del 0% al 20% y del 60% al 100%, la resistencia interna aumenta en estos casos hasta un 200% respecto a la zona con un SOC comprendido entre un 20% al 60%.

Celda Nº	A) 1 mes antes R_{int} (m Ω)	B1) 1 ^{ra} medida R_{int} (m Ω)	B2) 2 ^{da} medida R_{int} (m Ω)	Diferencia B1-A R_{int} (m Ω)	Diferencia B2-B1 R_{int} (m Ω)
1647	4,914	5,244	6,424	0,326	1,18
1648	4,944	5,364	6,314	0,420	0,95
1650	4,944	4,944	5,39	0,00	0,446
1665	5,204	5,854	6,364	0,650	0,51
1667	5,104	5,484	5,714	0,380	0,23
1668	5,094	5,314	5,874	0,220	0,56
1664	5,664	6,094	6,814	0,430	0,72
1669	5,524	5,844	6,944	0,320	1,1
1670	4,924	5,534	5,794	0,610	0,26

Tabla XII. Cálculo de la resistencia interna por el método de saltos de 30 segundos. Un mes antes (A) y dos consecutivas (B1 y B2). Todos los datos de resistencia interna informados fueron calculados al 100% de carga. Diferencias de resistencia interna. Temperatura 20°C. (Los valores de resistencia interna expresados en la tabla tienen en cuenta la resistencia de contacto)

En las mediciones efectuadas por el método de saltos de 30 segundos se está en un SOC comprendido entre un 100% al 80% de la carga total por celda. Si se calcula la carga total con los valores teóricos nominales de la celda se tiene una carga de 43200Coulombs. Teniendo en cuenta el tipo de descarga que se realiza en la medición de resistencia interna cada 30 segundos, la corriente aumenta de 2A hasta 12A con lo que la carga retirada integral es igual a 1260Coulombs. Dividiendo por los 43200Coulombs esto equivale a un 3% de la carga total de la celda, o sea un SOC del 97%, es el punto en donde se obtienen los valores más altos de resistencia interna y además de mayor variación frente a variaciones en el valor del SOC.

Para verificar esta variación con el SOC se tomó la celda designada como 1647 y se la sometió a 10 ensayos simultáneos de medición de resistencia interna por el método de 30 segundos. En la Figura 58 se visualizan las 10 corridas sucesivas realizadas a diferentes valores de SOC. Los resultados obtenidos confirman que la resistencia interna desciende a medida que pasa de un SOC a otro inferior.

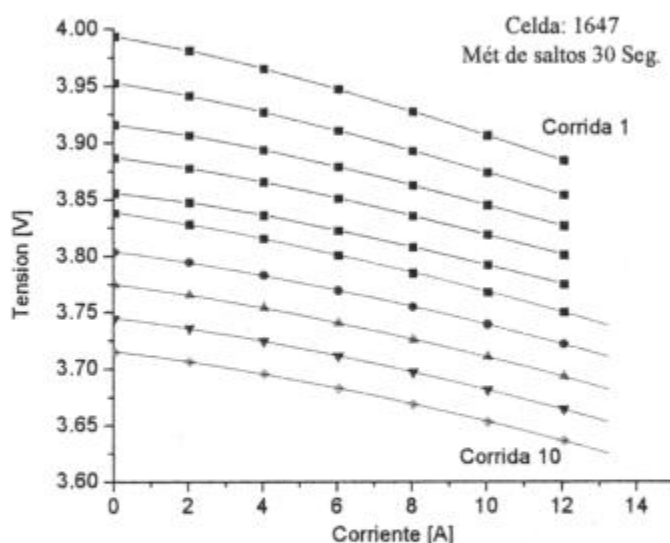


Figura 58. Corridas de medición sucesivas de la resistencia interna por el método de saltos de 30 segundos.

Entre las corridas 5 y 6 se dejó la celda descansar por una hora con el fin de ver si este reposo influía en el valor de la resistencia. Se observó una variación de pendiente en el comienzo de la sexta corrida (Tabla XIII). Esto hace prever que cualquier modificación en los tiempos de ensayo también arroje valores diferentes en las mediciones.

Celda N°	R_{int} (mΩ)
1	6,52
2	5,87
3	5,02
4	4,92
5	4,42
6	5,20
7	4,64
8	4,61
9	4,40
10	4,26

Tabla XIII. Valores de resistencia interna obtenidas de las 10 corridas sucesivas.

Los valores de resistencia interna obtenidas de las corridas indican que la resistencia interna de la celda decrece a medida que el SOC disminuye, observándose que es un proceso continuo, no aleatorio y con una tendencia definida.

En la Figura 59 se muestra la correlación lineal que existe entre el potencial y la carga extraída en cada ensayo, lo que permite asociar cada resistencia con su correspondiente SOC.

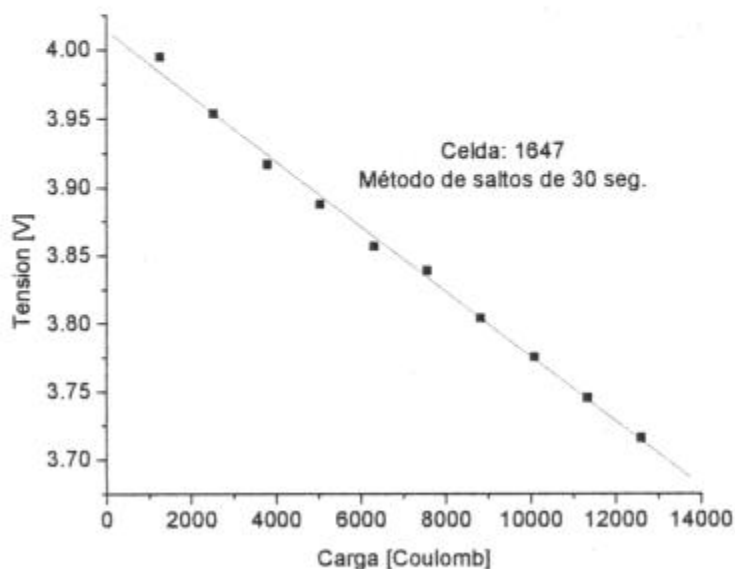


Figura 59. Relación lineal entre la tensión vs. la carga retirada.

4.3.5. Cálculo de la resistencia de contacto de los bornes

La resistencia de contacto de los bornes se genera durante la conexión de la celda al cable externo que se utiliza para medir la corriente y la tensión; la conexión suele hacerse por medio de un tornillo y tuercas de apriete. Esta resistencia es externa a la celda y depende de la forma en que se conectan las cuatro puntas de medición. La resistencia de contacto debe ser descontada del valor de la resistencia interna de la celda dado que es consecuencia de un fenómeno externo a ellas. Para ello se realizó un estudio en diferentes configuraciones de las cuatro puntas. Dos de los terminales son del sensor de tensión (de aquí en adelante los llamaremos "S") y dos por donde se hace circular la corriente (que llamaremos "I"). Los conectores que se utilizaron fueron del tipo eléctrico ojal y marca AMP (amarillo).

En las Figuras 60 y 61 se muestran los esquemas de las dos configuraciones que se midieron. En el caso de la Fig. 60 el conector S e I están en contacto directo, pasando la corriente medida por el borne del sensor de tensión, esta configuración corresponde a la disposición SI de igual lado. En la Fig. 61 el borne del sensor de tensión es conectado del lado opuesto con lo cual no le circula corriente directamente, esta configuración

corresponde a la disposición SI de lado opuesto. Como ejemplo, en la Fig. 62 se muestran dos fotos de estas configuraciones sobre las celdas prismáticas.

Para calcular la resistencia de contacto de los bornes se conectaron los sensores a sólo uno de los bornes de la celda según la configuración a medir (cuya resistencia es igual a cero, i.e., sin la celda electroquímica) y se realizaron 4 mediciones de tensión a 2, 4, 6 y 8A y a partir de allí, por regresión lineal, se calcularon la pendiente (igual al valor de la resistencia de contacto de los bornes) y de la ordenada al origen que indirectamente da una idea de la linealidad de la medida. En la Figura 63 se muestra los resultados obtenidos con una y otra configuración.

La configuración SI de lado opuesto presentó una resistencia de $0,25\text{ m}\Omega$, la mitad de la que presentó la configuración SI de igual lado ($0,54\text{ m}\Omega$).

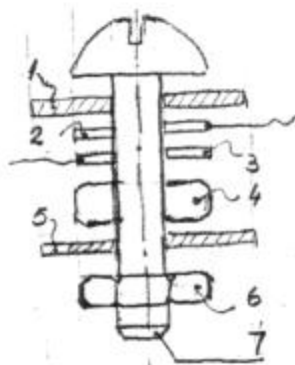


Figura 60. Configuración de igual lado de las puntas de medición. 1 y 5- Arandela, 2- Terminal de corriente (I), 3- Terminal de sensor de tensión (S), 4- Borne de celda, 6- Tuerca de ajuste. 7- Tornillo. Ver foto A

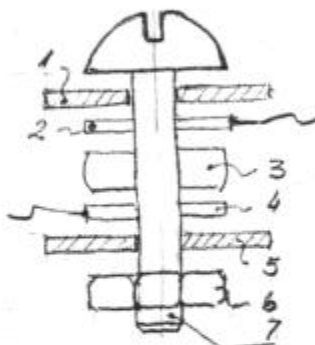


Figura 61. Configuración de lados opuestos de las puntas de medición. 1 y 5- Arandela, 2- Terminal de corriente (I), 3- Borne de celda, 4- Terminal de sensor de tensión (S), 6- Tuerca de ajuste. 7- Tornillo. Ver foto B.

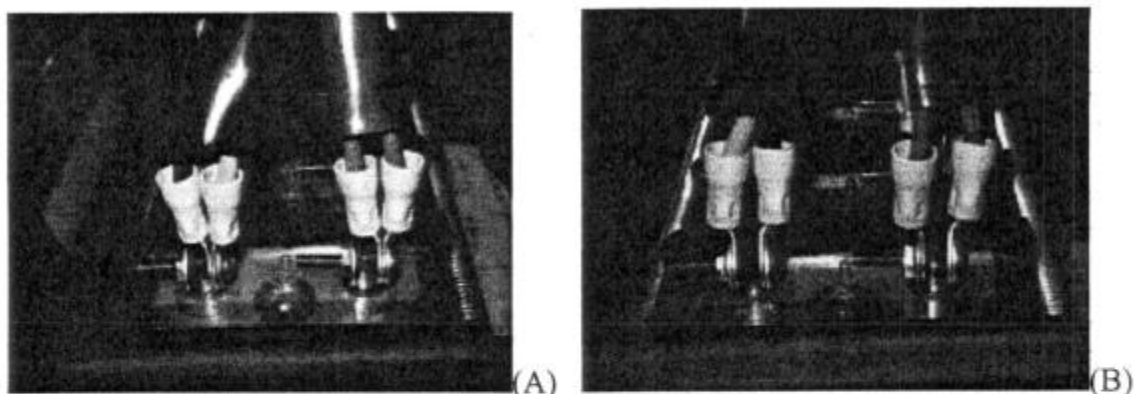


Figura 62. Foto (A) configuración SI de igual lado. Configuración SI de lado opuesto Foto (B).

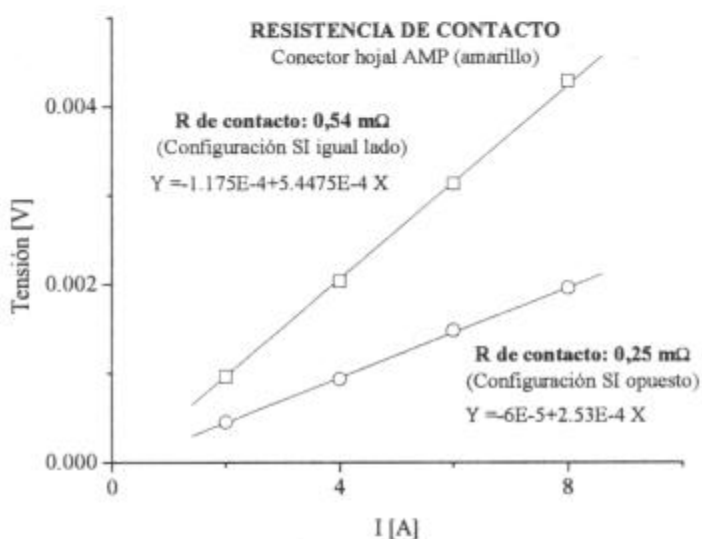


Figura 63. Regresiones lineales para calcular las resistencias de contacto para las dos configuraciones posibles de sensor de tensión y corriente.

4.4. Capacidad diferencial

En la sección 2.1.4 se dio una definición de la capacidad diferencial: la capacidad diferencial es igual al cociente entre la carga dQ necesaria para variar la tensión en un dV a una tensión V_o , en fórmulas:

$$C_{\text{dif.}}(V_o) = dQ/dV|_{V_o} \quad (33)$$

Esta capacidad es una función continua del potencial y es una característica propia de la tecnología.

El cálculo numérico se realizó a partir de los datos obtenidos de las curvas de tensión-tiempo a corriente constante. Se realizó un cubic spline sobre estos datos y a partir de éste se realizaron las interpolaciones. Se tomó a un tiempo t_x un Δt de 30

segundos y a partir de este se calculó la carga involucrada como el producto de la corriente aplicada por este Δt y se llevo a cabo la diferencia de tensión (ΔV) medida a $t_x + \Delta t$ y la realizada a t_x . A partir de estos datos se calculó la capacidad diferencial como:

$$C_{\text{dif.}}(V_o) = I\Delta t / \Delta V \quad (34)$$

Que se la asoció con la tensión V_o calculada como:

$$V_o = V_{\text{ix}} + \Delta V / 2 \quad (35)$$

Cada capacidad calculada esta asociada a su correspondiente DOD o estado de descarga que se calcula fácilmente por medio de la sumatoria:

$$Q(V_o) / C_{\text{Ah}} = Q(n\Delta t) / C_{\text{Ah}} = \sum_{n=0}^{n\Delta t} I\Delta t / C_{\text{Ah}} \quad (36)$$

En las Figuras 64 y 65 se muestran a modo de ejemplo los resultados obtenidos para una carga y una descarga a 20°C, respectivamente. En la Figura 66 se han superpuesto estos gráficos para comparar la diferencia durante la carga y la descarga.

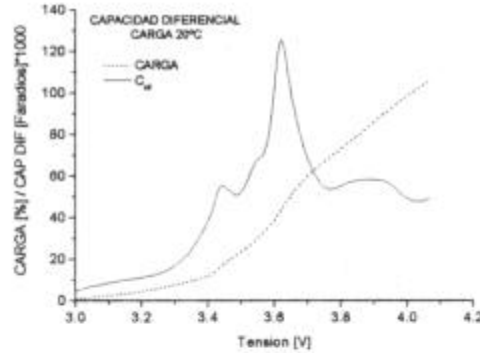


Figura 64. Capacidad diferencial durante la carga. 20°C. En punteado, por ciento de carga correspondiente.

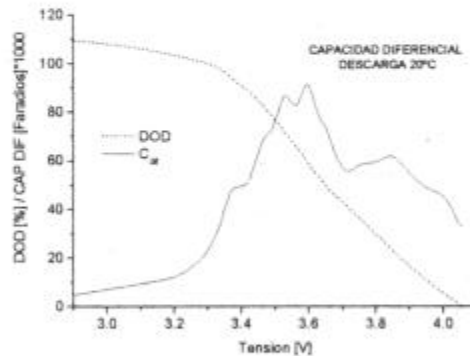


Figura 65. Capacidad diferencial durante la descarga. 20°C. En punteado, DOD correspondiente.

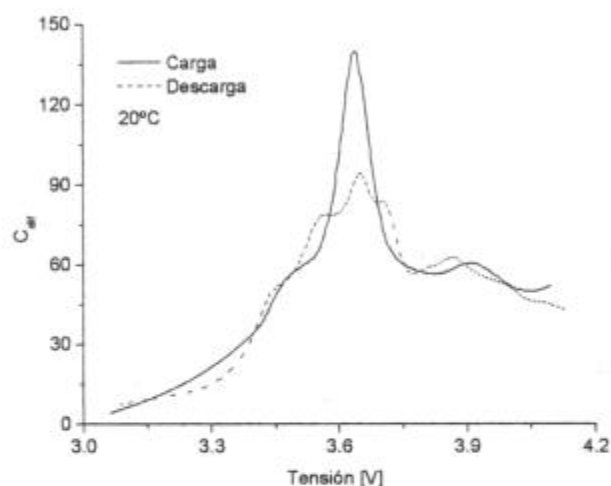


Figura 66. Comparación de capacidad diferencial durante la carga y la descarga. 20°C.

4.4.1. Análisis de la capacidad diferencial

En las Figuras 67, 68 y 69 se muestran las capacidades diferenciales para todas las baterías separadas en tres grupos de ocho celdas: grupo 1, grupo 2 y grupo 3, para que los gráficos no sean confusos. Como se observa en los gráficos, la capacidad diferencial es similar para todas las celdas y los picos que aparecen son una característica propia del sistema. Una de las ventajas de la capacidad diferencial es que ésta es independiente del valor de la resistencia interna, ya que cuando se realiza la diferencia de potencial para calcular la capacidad instantánea el efecto de caída óhmica es el mismo para los dos potenciales y en la diferencia este efecto se anula. Otra ventaja es que la misma, al ser una diferencia, no depende de la condición inicial lo que permite eliminar la diferencia que se observa en las curvas corriente-tensión y que se debe fundamentalmente a que el estado inicial es muy difícil de controlarlo, debido a los fenómenos de relajación propia de los sistemas electroquímicos.

En el caso de las celdas de Li-ion en carga se observan tres picos principales importantes a 3,42V un pico pequeño de 65000Faradios, a 3,62V un pico de 125000Faradios y a 3,9V un pico de 58000Faradios. Entre los picos de 3,42 y 3,62V se observan otros dos picos poco resueltos a 3,56V de 65400Faradios y 3,60V de 83000Faradios. En descarga se observan también tres picos principales importantes a 3,37V un pico pequeño 55000Faradios, a 3,59V un pico de 85000Faradios y 3,80V un pico de 61000Faradios. Entre los picos de 3,37 y 3,59V se observan otros dos picos poco resueltos a 3,43V de 57800Faradios y 3,50V de 76300Faradios.

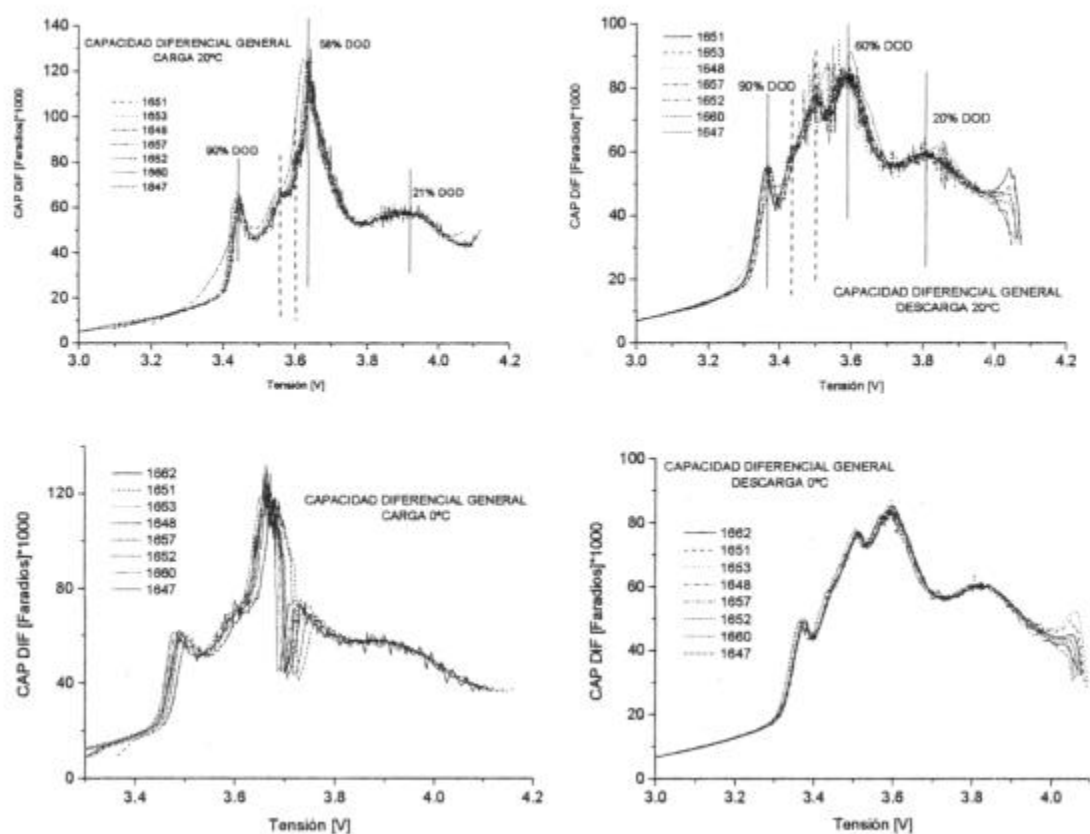


Figura 67. Capacidades diferenciales de las celdas del grupo 1 a 0 y 20°C. Carga y descarga a C/5.

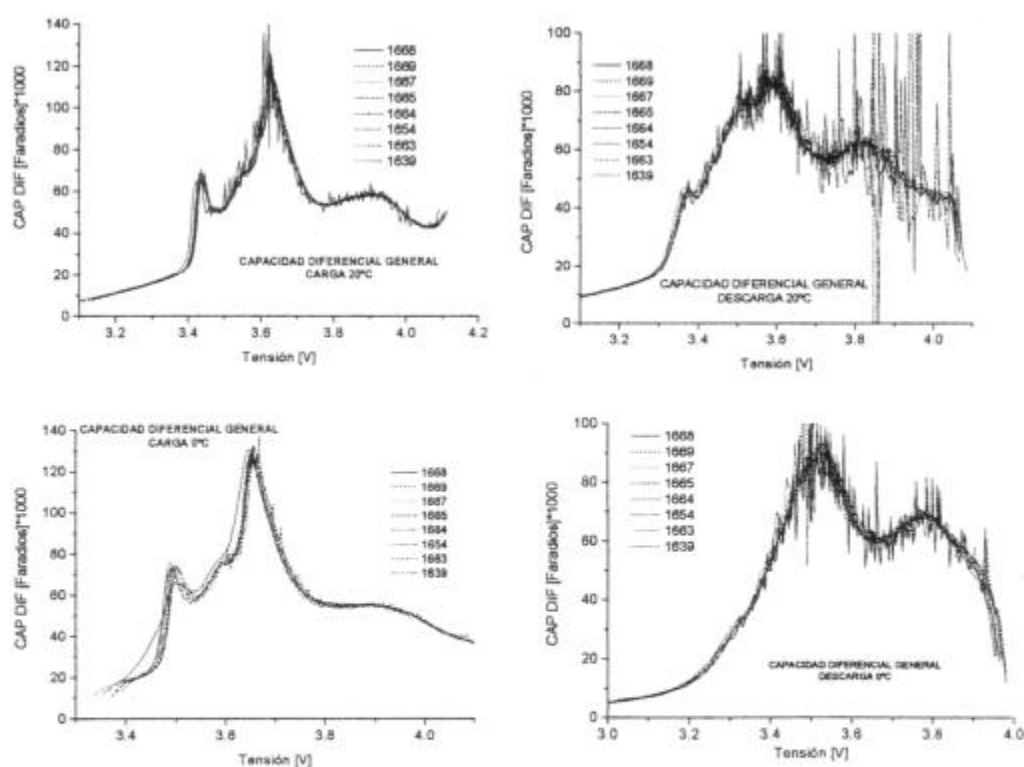


Figura 68. Capacidades diferenciales de las celdas del grupo 2 a 0 y 20°C. Carga y descarga a C/5.

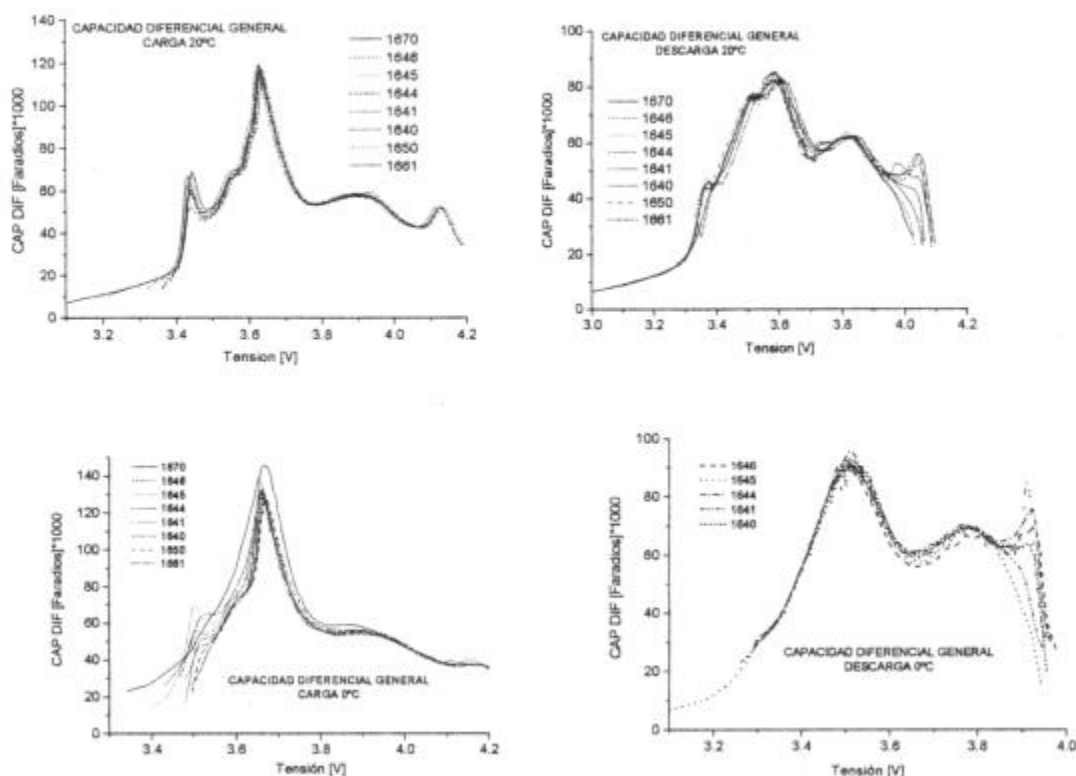


Figura 69. Capacidades diferenciales de las celdas del grupo 3 a 0 y 20°C. Carga y descarga a C/5.

En la figura 70 se representa, a modo de ejemplo, la capacidad diferencial y la resistencia interna para la celda 1652 en función del DOD. Con respecto a la resistencia interna, la misma es máxima en los extremos de DOD (10 y 90%) y mínima al 50%, como ya se expuso cuando se discutió la resistencia interna. La razón de esto es que en los extremos uno u otro de los electrodos esta vacío de material activo y esto hace que la resistencia aumente porque el remanente de litio del electrodo tiene que difundir una distancia más grande. Por otro lado, el criterio de la bibliografía sobre la conservación de las celdas a 3,6V entre 0 y 5°C esta de acuerdo con que en ese estado la tensión de la celda es estable y esta regulada en tensión (i.e., pequeñas variaciones de carga casi no hacen variar este potencial, disminuyendo el riesgo de daños durante periodos largos de almacenamiento). El hecho que la resistencia interna sea mínima esta relacionado con que los electrodos están en condiciones más estables (cada electrodo a medio llenar) lo que favorecería la estabilidad de la celda evitando su envejecimiento.

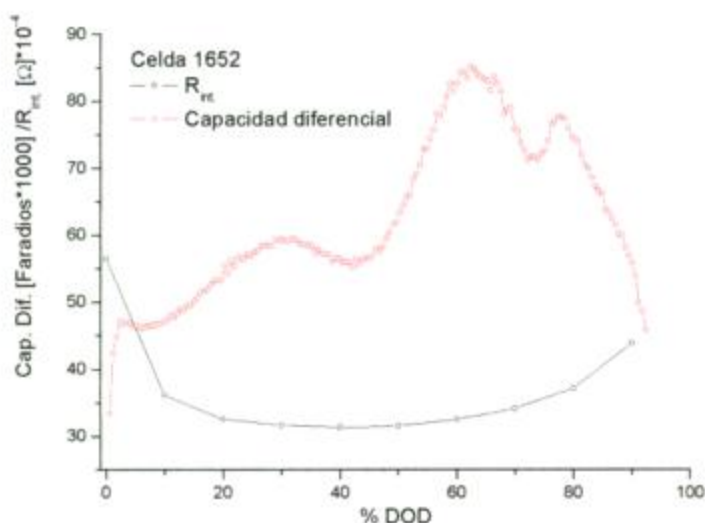


Figura 70. Capacidad diferencial y resistencia interna en función del DOD.

4.5. Variación del potencial a circuito abierto a diferentes valores de DOD

Para una dada temperatura se observa que la variación del potencial a circuito abierto varía en forma casi lineal. Esta interesante característica permitiría conocer el estado de carga de la celda en función de esta medida. Sin embargo, este conocimiento es relativo y se necesitaría, a nivel ingenieril, de un criterio mucho más complejo para dar una correcta estimación del estado de carga, dependiente de la corriente que se esté aplicando, la temperatura, etc. La posibilidad de estimar el estado de carga de una batería es de gran interés en aplicaciones para satélites, dado que permite conocer la autonomía de la misma durante el eclipse.

El efecto de la temperatura sobre el potencial a circuito abierto después de una descarga a un DOD dado, es también una característica interesante porque muestra como en las bajas temperaturas la tensión cae de manera importante en los primeros minutos y no vuelve a recuperarse. Esta caída puede observarse en la Fig. 71. La explicación más probable de este efecto es que a baja temperatura el litio tiene un coeficiente de difusión tan bajo que no puede difundir por el electrodo, acumulándose sobre la superficie, polarizando la celda. Este efecto, producido a muy baja temperatura, podría generar un efecto irreversible y por lo tanto un envejecimiento prematuro de la celda. La razón de esto es que según la literatura un aumento muy grande de litio en el electrodo positivo puede volverlo irreversible por la formación de óxido de litio superficial no insertado en el compuesto activo. Además, se puede producir la

destrucción total de la celda por el crecimiento dendrítico del litio que estaría impedido de difundir dentro del material del electrodo, principalmente el carbón.

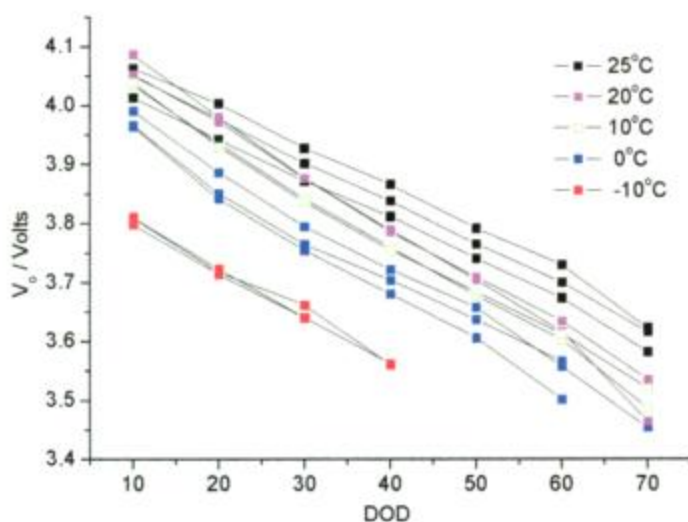


Figura 71. Variación del potencial de circuito abierto en función del DOD a diferentes temperaturas

4.6. Variación con el tiempo del potencial a circuito abierto para diferentes pilas de Li-ion

Se realizaron algunas medidas de la evolución del potencial a circuito abierto. En las Figuras 72 y 73 se muestran las curvas obtenidas con ajustes de tipo exponenciales. El parámetro más importante es el valor t_1 que puede ser utilizado como un criterio cuantitativo, que mide la variación de la caída de tensión y podría ser útil para saber si una celda tiene micro cortos importantes.

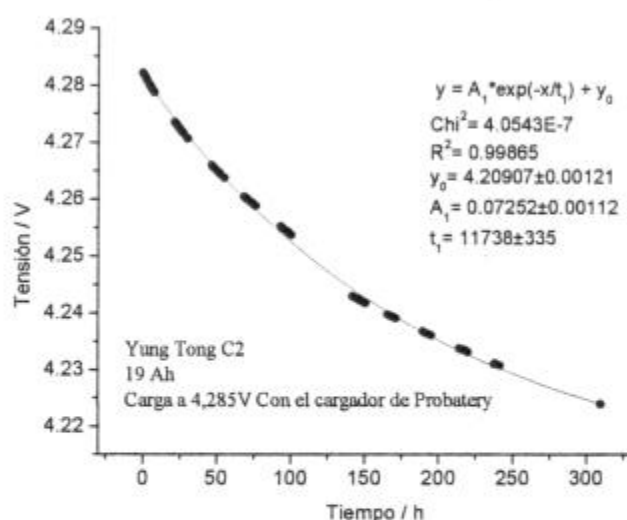


Figura 72. Evolución del potencial a circuito abierto. 25°C. Celda prismática Yuntong.

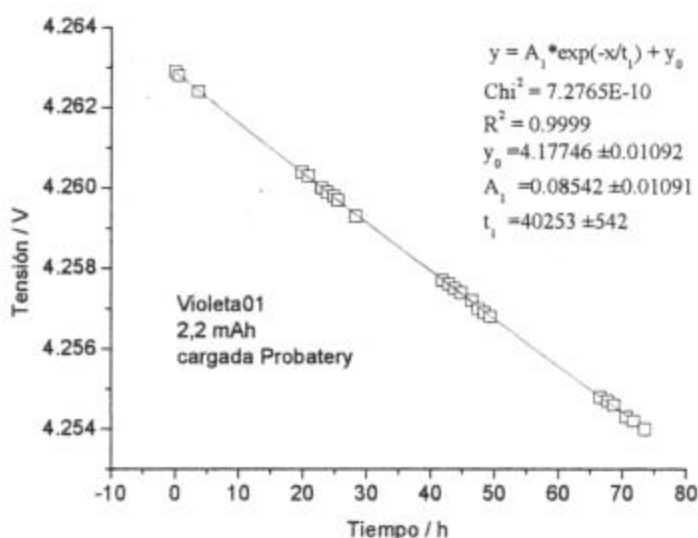


Figura 73. Evolución del potencial a circuito abierto. 25°C. Celda cilíndrica 18650.

4.7. Medidas del valor del calor no compensado específico

El valor de calor no compensado específico se estimó en una celda Yuntong de 19Ah a 4,28V y fue despreciable, encontrándose dentro del error de medición. Hay que tener en cuenta que la tensión a temperatura constante decae por si sola debido a reordenamientos del litio o micro cortes, por esta razón esta medida ya tiene un error propio debido a estos efectos. El cambio de temperatura necesita de un tiempo para que ésta sea homogénea dentro de la celda, antes de realizar la medida.

El cálculo se lleva a cabo según la ecuación:

$$\partial E / \partial T|_P = \Delta S / nF \quad (37)$$

En la Figura 74 se muestran los resultados sobre la pila Yuntong C2. De la pendiente se puede evaluar el valor del ΔS . En el caso de la medida de la misma celda al potencial de 3,8V el valor obtenido fue también despreciable.

La importancia de esta medida reside en que cuando uno carga una celda con un mol de cargas M , se acumula una cantidad de energía que es igual al calor total que la batería puede entregar igual al ΔH (calor generado a presión y temperatura constante). Esta energía tiene dos componentes: el ΔG , que es la energía que se puede usar como trabajo (trabajo eléctrico) y el $T\Delta S$, que es la energía no disponible y que suele llamárselo también calor no compensado, o sea $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$. El problema que se plantea con las celdas es que el trabajo eléctrico no se disipa dentro de ésta sino que lo hace en su mayoría afuera (una parte del calor queda en la batería debido a la disipación por la resistencia interna) quedando casi sólo el término del calor no compensado $T\Delta S$ que puede ser negativo o positivo.

En el caso de los satélites, donde el sistema sólo puede disminuir su temperatura por medios radiantes, el tamaño de esta magnitud es importante, o al menos conocer su importancia para la realización de cálculos energéticos. Este calor es lo que hace que las celdas muy buenas de Ni/Cd se enfrien durante la carga o que las celdas de níquel metal hidruro se calienten durante la carga.

Por ejemplo, luego de aplicar una corriente I (carga o descarga) durante un tiempo Δt el calor producido dentro de la celda se debe calcular como:

$$Q_{\text{tot}} = \int_0^{\Delta t} (\pm |T\Delta S| + R_{\text{int}}) |I| dt = (\pm |T\Delta S| + R_{\text{int}}) |I| \Delta t \quad (38)$$

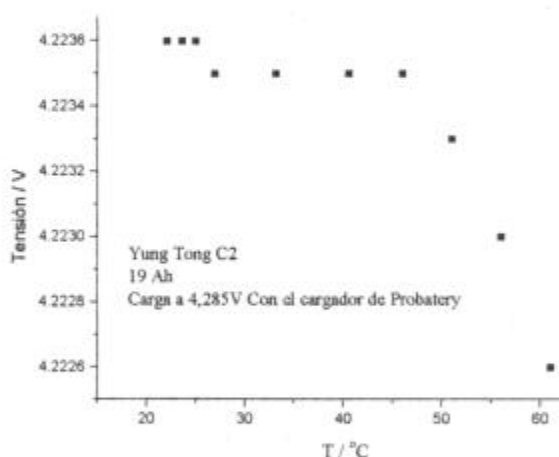


Figura 74. Medición de la tensión en función de la temperatura. Cálculo del calor no compensado.

4.8. Impedancia

Se realizó la caracterización de celdas comerciales de Li-ion por medio de técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Las mediciones de EIS se llevaron a cabo a temperatura ambiente controlada de 20°C y tensiones a circuito abierto entre 3,42 y 4,10V. Se midió la impedancia total de la celda y no la de los electrodos individualmente. A partir de estas medidas se realizó un modelo de circuito equivalente que se discute en esta sección.

4.8.1. Condiciones de estado estacionario para las medidas de EIS

Las mediciones de impedancia por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron realizadas a una tensión y corriente indicadas en las tablas XIV, XV y XVI. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 20°C.

Celdas prismáticas	Tensión (V)	I (mA)
1647	4,023	0
1648	4,104	0
1651	4,091	0
1652	4,091	0
1653	4,109	0
1657	4,065	0
1660	4,079	0
1662	4,089	0

Tabla XIV. Celdas prismáticas de 12Ah. Se cargaron todas las celdas a un OCV de 4,10V con una precisión de $\pm 0,01V$.

Celda 1, 18650	Tensión (V)	I (mA)
C1 001	4,034	0
C1 002	4,071	-100
C1 003	3,952	-200
C1 004	3,795	0
C1 005	3,779	-100
C1 006	3,789	-200

Tabla XV. Celdas cilíndricas C1 18650 2,2Ah. Condiciones estacionarias sobre las cuales se les realizaron las medidas de impedancia.

Celda 2, 18650	Tensión (V)	I (mA)
C2 001	4,100	0
C2 002	4,093	-50
C2 003	4,023	-100
C2 004	3,975	-100
C2 005	3,898	0
C2 006	3,867	0
C2 007	3,882	0
C2 008	3,420	0

Tabla XVI. Celdas cilíndrica C2 18650 2,2Ah. Condiciones estacionarias sobre las cuales se les realizaron las medidas de impedancia.

Se quiere destacar que las medidas que se realizaron tuvieron un carácter exploratorio con el fin de probar los equipos de medición desarrollados, así como también los programas de ajuste y cálculo. En el caso de las medidas realizadas sobre las celdas prismáticas la intención fue ver la reproducibilidad en diferentes celdas pero de las mismas características, por esta razón el potencial inicial y la corriente estacionarios fue casi similar para los ocho ensayos (dentro de lo que permite el sistema). En el caso de las celdas cilíndricas se fue variando el potencial estacionario y la corriente con el fin de ver como esto influía en los valores de los parámetros.

4.8.2. Circuitos equivalentes

De los modelos de circuitos equivalentes que se encontraron en la bibliografía para describir la impedancia en celdas de Li-ion, el desarrollado por Isaacson *et al.* [33], fue uno de los que mejor ajustó nuestros datos experimentales. El modelo de circuito equivalente utilizado por ellos se esquematiza en la Fig. 75. El circuito equivalente consiste de cinco subcircuitos en serie:

1. Una resistencia (R1), correspondiente a la conducción electrónica en los "tabs", colector de corriente, componentes de seguridad y en el electrolito.
2. Una resistencia (R2) en paralelo con un elemento de fase constante (CPE2) para la depresión del semicírculo de alta frecuencia (SCAF), corresponde a la resistencia de transferencia de carga y la capacidad en la superficie del cátodo.

3. Una resistencia (R_3) en paralelo con un capacitor (C_3) para el semicírculo de baja frecuencia (SCBF), corresponde a la resistencia y la capacidad superficial en la interfaz electrolito/ánodo.
4. Un elemento Warburg (W) para la región controlada por difusión.
5. Una inductancia ideal (L).

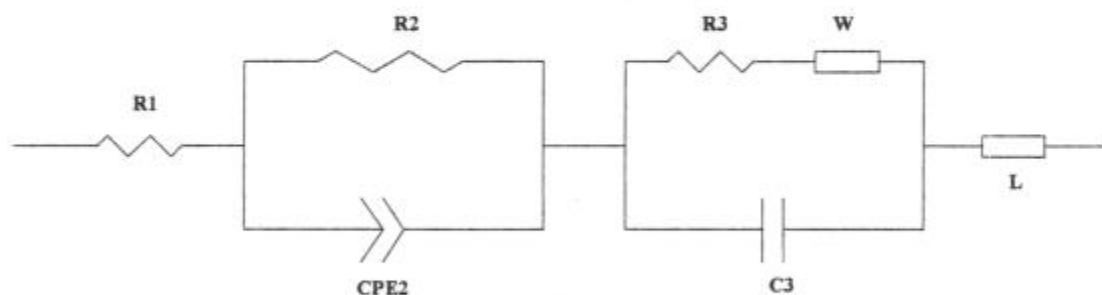


Figura 75. Circuito equivalente para una celda Sony de Li-ion 18650 según Isaacson et al. [33]

Por otra parte, Zhang *et al.* [34], determinaron un circuito equivalente similar al encontrado por Isaacson *et al.* En la Figura 76 se muestra un esquema. El mismo esta constituido por:

1. Una resistencia (R_b), que refleja la conductividad eléctrica del electrolito, separador y electrodos.
2. La resistencia (R_{sei}) y la capacidad (C_{sei}) de la interfaz sólido-electrolito (SEI) formado sobre las superficies de los electrodos, que corresponde al semicírculo de alta frecuencia.
3. La resistencia de transferencia de carga faradaica (R_{ct}) y su respectiva capacidad de la doble capa (C_{dl}), que corresponde al semicírculo de frecuencia intermedia.
4. La impedancia de Warburg (W) relacionada a una combinación de efectos difusivos de iones litio sobre la interfaz entre partículas de material activo y electrolito, que generalmente se indica por una línea de pendiente recta al final del rango de baja frecuencia.

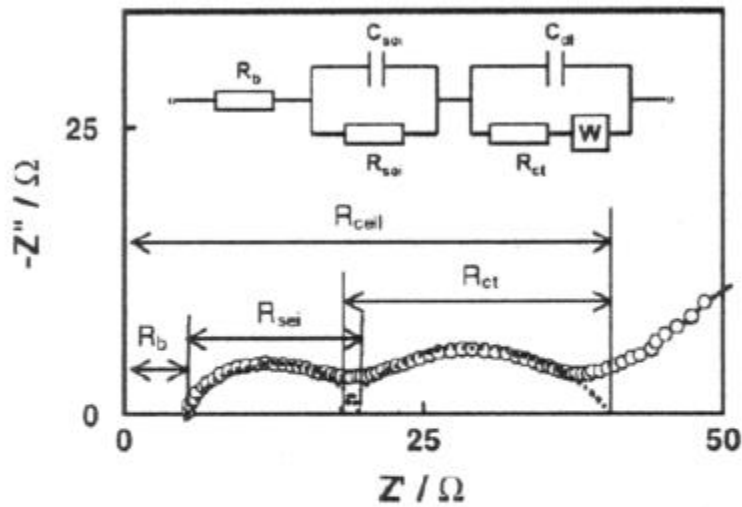


Figura 76. Circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia de una celda de Li-ion por Zhang *et al.* [34] y diagrama de impedancia experimental obtenido y usado para el ajuste.

Inicialmente se utilizó como primera aproximación los circuitos equivalentes determinados por Isaacson *et al* [33] y Zhang *et al* [34] para ajustar nuestros datos experimentales de EIS. Los parámetros de estos circuitos se determinaron usando el MATLAB 7.7 (en el anexo de esta tesis se explica en forma detallada el programa de ajuste, el algoritmo empleado y la estructura de la programación en MATLAB, que se desarrolló en el laboratorio). Sin embargo, nuestros datos experimentales no se ajustaron correctamente con estos circuitos equivalentes y por lo tanto se tuvo que formular dos nuevos circuitos (basados en los de Isaacson y Zhang), utilizándose el mismo programa para el ajuste de los datos. A continuación se discuten estos circuitos.

La Figura 77 muestra el primer modelo de circuito equivalente propuesto. El modelo del circuito consiste de los siguientes subcircuitos en serie:

- Una resistencia de la solución de electrolito (R_s).
- Una resistencia (R_1) en serie con un elemento de Warburg para la región controlada por difusión (W_1) y ambos en paralelo con un elemento de fase constante (CPE) para la depresión del semicírculo de alta frecuencia (SCAF).
- Una resistencia (R_2) en serie con otro elemento Warburg (W_2) y ambos en paralelo con un capacitor (C) para el semicírculo de baja frecuencia (SCBF).
- Una inductancia distribuida (L_{dis}).

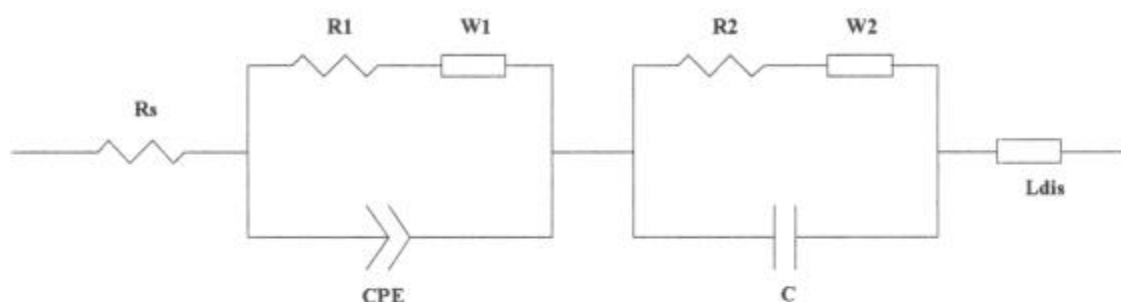


Figura 77. Primer modelo de circuito equivalente propuesto para una celda de Li-ion, usado para ajustar los datos experimentales de impedancia.

La Figura 78 muestra el segundo modelo de circuito equivalente propuesto. Este circuito consiste de los siguientes subcircuitos conectados en serie:

1. Una resistencia de la solución de electrolito (R_s).
2. Una resistencia (R_1) en serie con un elemento Warburg para la región controlada por difusión (W_1) y ambos en paralelo con un elemento de fase constante (CPE_1) para la depresión del semicírculo de alta frecuencia (SCAF).
3. Una resistencia (R_3) en serie con otro elemento Warburg (W_2) y ambos en paralelo con un elemento de fase constante (CPE_2), estos dos subcircuitos a su vez están en serie con una resistencia (R_2) y ambos en paralelo con un capacitor (C) para el semicírculo de baja frecuencia (SCBF).
4. Una inductancia distribuida (L_{dis}).

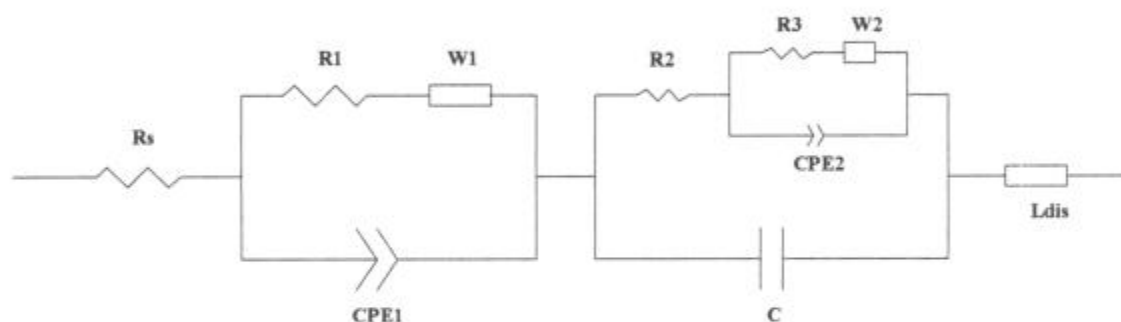


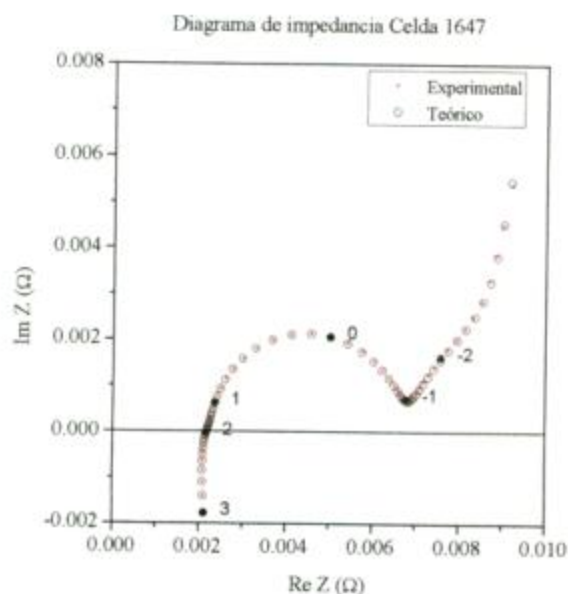
Figura 78. Segundo modelo de circuito equivalente propuesto para una celda de Li-ion, usado para ajustar los datos experimentales de impedancia.

4.8.3. Ajustes de los diagramas de impedancia a través del método CNLS

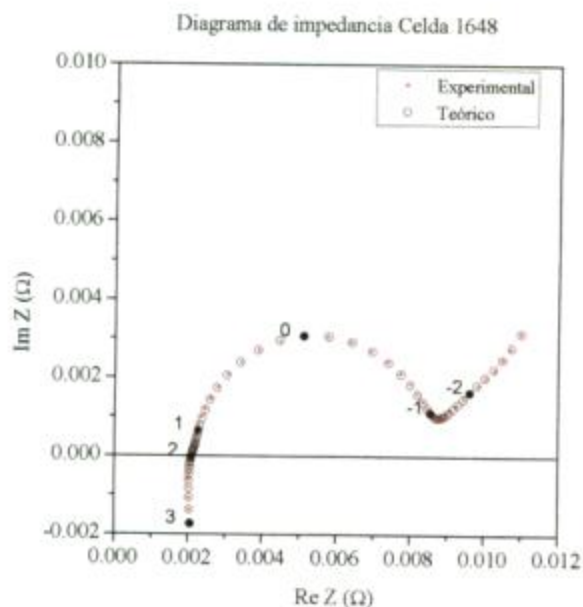
En las Figuras 79, 80 y 81 se muestran los ajustes de los datos experimentales con el diagrama que se muestra en la Fig. 78, y que es el que mejor ajusta. En las

tablas XVII, XVIII y XIX se informan los valores de los parámetros obtenidos por estos ajustes.

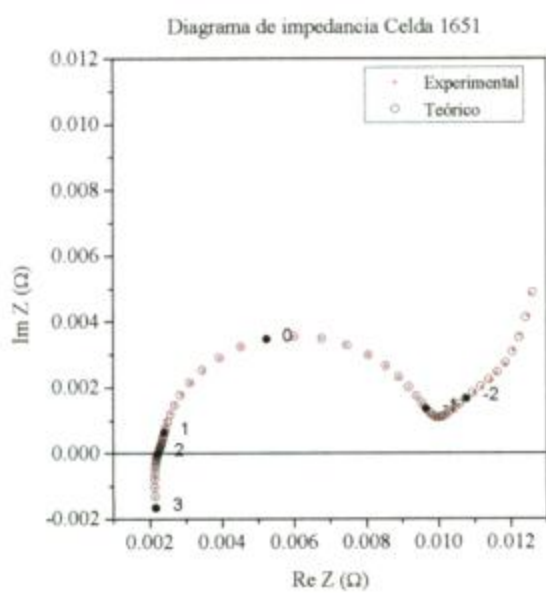
En la siguiente sección se realizará una discusión de algunos de los aspectos relacionados a los valores de los parámetros y su comparación. Muchas de estas comparaciones son de carácter especulativo dado que, conclusiones más precisas y generales requerirían una cantidad de medidas que serían imposibles de realizar en el tiempo de duración de esta tesis.



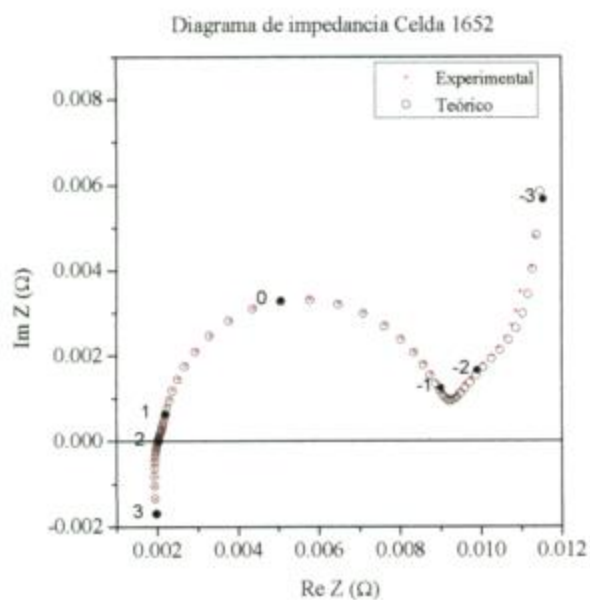
A)



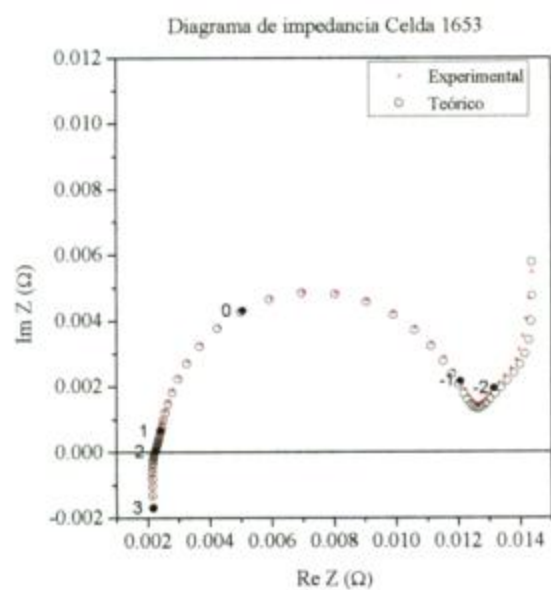
B)



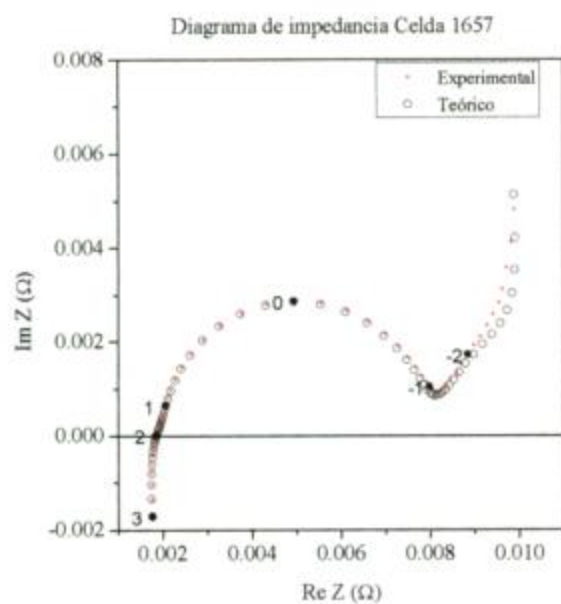
C)



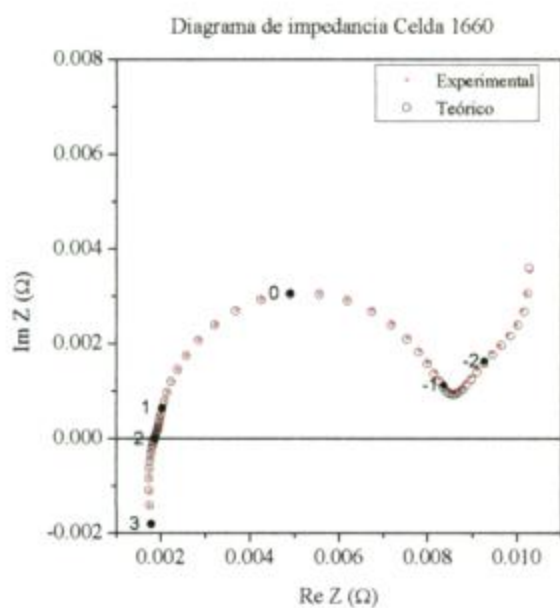
D)



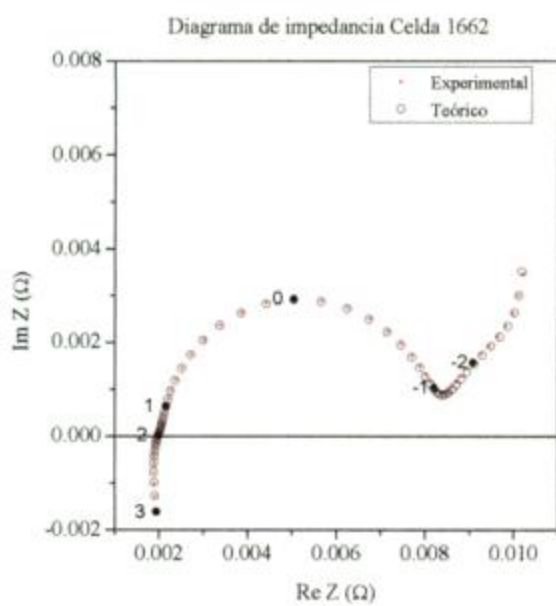
E)



F)



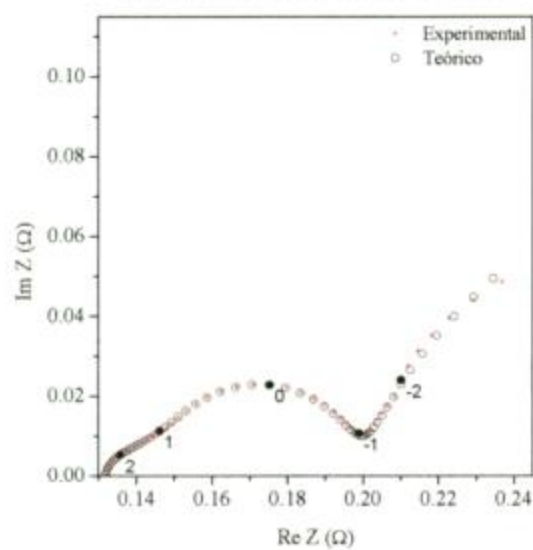
G)



H)

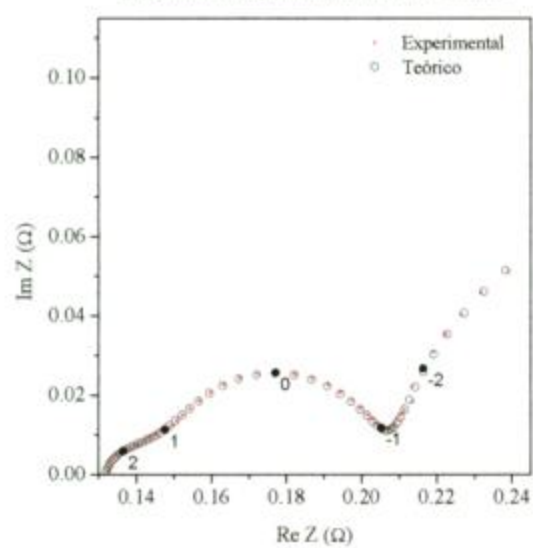
Figura 79. Ocho ajustes (de A-H) de celdas prismáticas de 12Ah; datos experimentales y ajustes realizados con el segundo modelo (Fig. 78). Realizados a máxima carga, corriente estacionaria igual a cero, 20°C.

Diagrama de impedancia Celda 18650 C1001



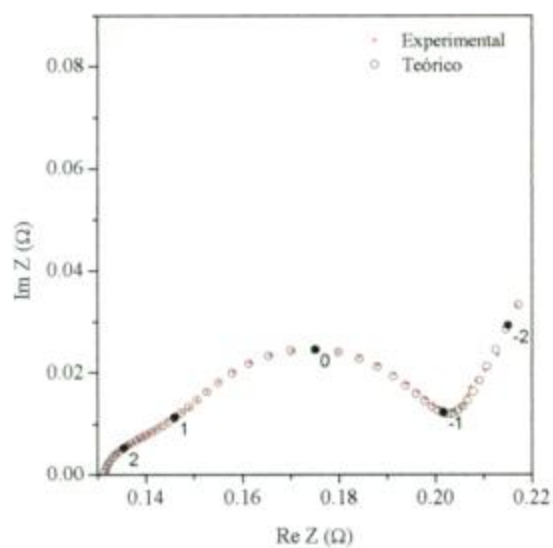
A)

Diagrama de impedancia Celda 18650 C1002



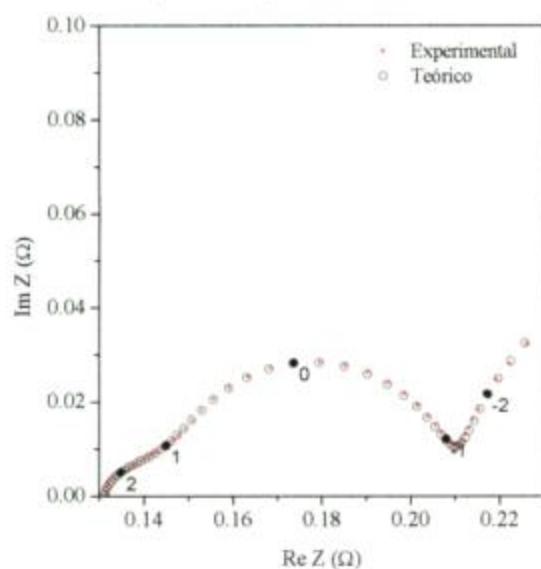
B)

Diagrama de impedancia Celda 18650 C1003

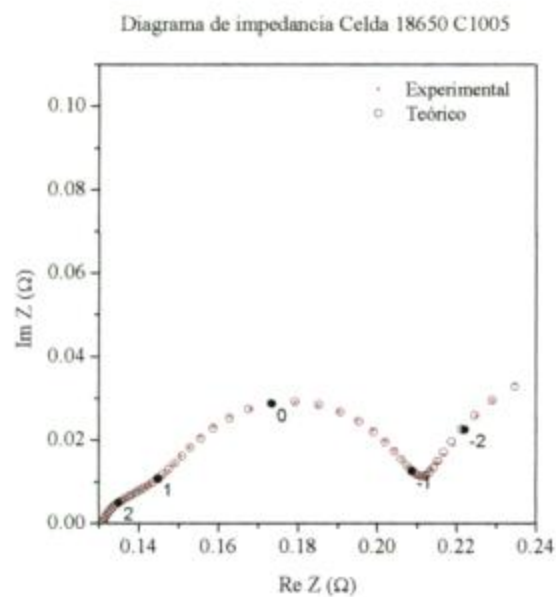


C)

Diagrama de impedancia Celda 18650 C1004

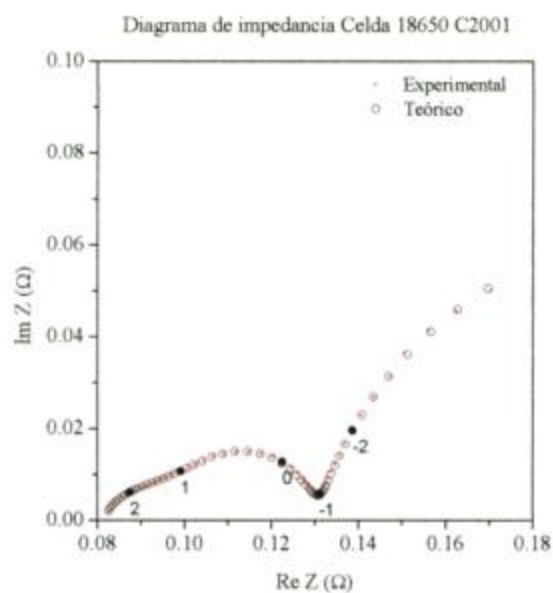


D)

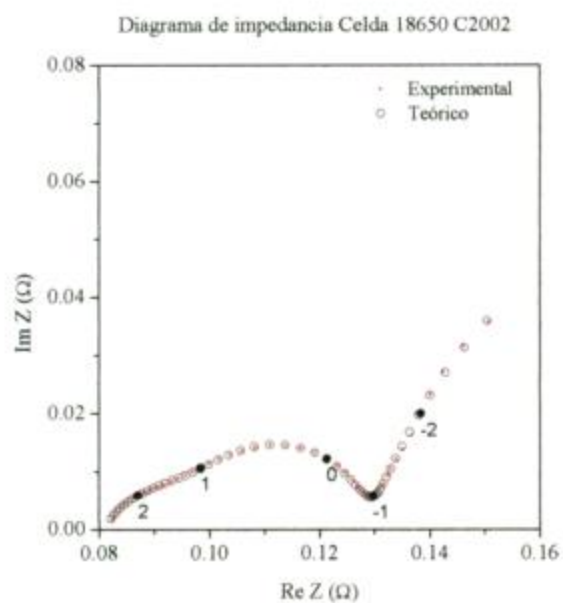


E)

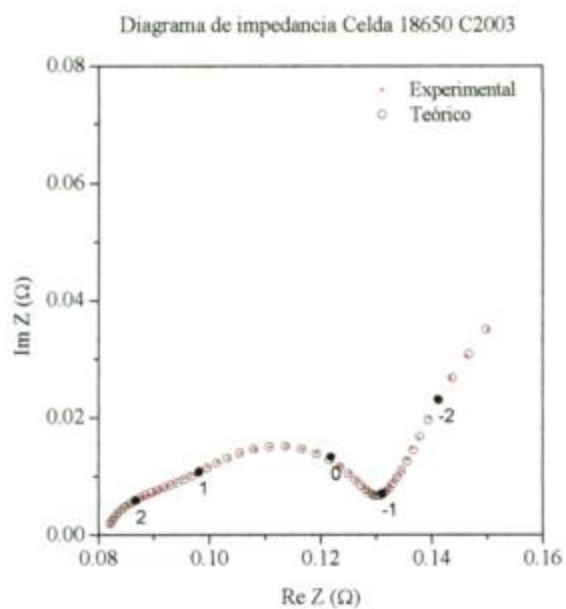
Figura 80. Cinco ajustes (de A-E) de las celdas cilíndricas C1, 18650, de 2,2Ah; datos experimentales y ajustes realizados con el segundo modelo (Fig. 78). Realizadas según condiciones presentadas en la tabla XV , 20°C.



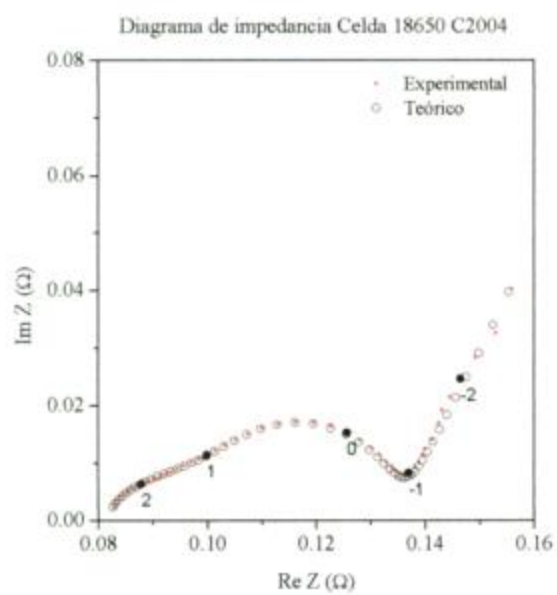
A)



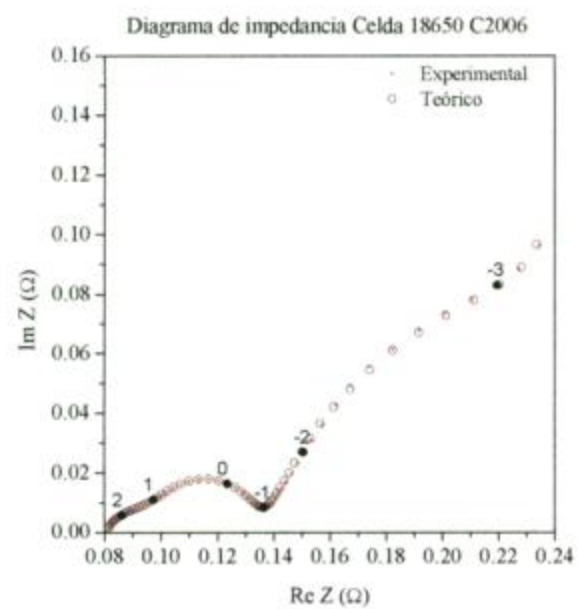
B)



C)

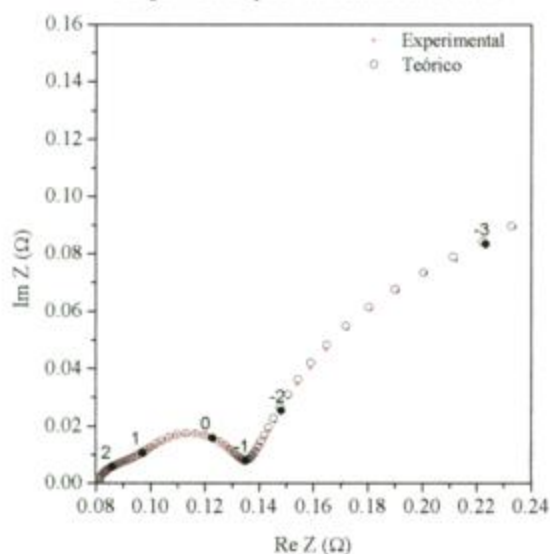


D)



E)

Diagrama de impedancia Celda 18650 C2007



F)

Figura 81. Cinco ajustes (de A-F) de las celdas cilíndricas C2, 18650, de 2,2Ah; datos experimentales y ajustes realizados con el segundo modelo (Fig. 78). Realizadas según condiciones presentadas en la tabla XVI, 20°C.

Parámetros Ajustados	Celda 1647	Celda 1648	Celda 1651	Celda 1652	Celda 1653	Celda 1657	Celda 1660	Celda 1662
$R_s (\Omega)$	1,16E-03	1,26E-03	1,27E-03	9,96E-04	1,51E-03	1,35E-03	1,33E-03	1,42E-03
$R_1 (\Omega)$	1,16E-03	1,01E-03	1,15E-03	1,20E-03	9,52E-04	7,07E-04	6,86E-04	7,48E-04
Y_1	6,17E+00	1,50E+01	1,08E+01	6,74E+00	2,03E+01	1,42E+01	1,25E+01	1,83E+01
α_1	5,70E-01	4,79E-01	5,03E-01	5,68E-01	4,98E-01	6,25E-01	6,23E-01	5,66E-01
$R_2 (\Omega)$	3,31E-03	5,35E-03	5,57E-03	4,12E-03	8,84E-03	4,79E-03	5,34E-03	4,37E-03
$R_3 (\Omega)$	2,43E-03	3,52E-03	6,99E-03	1,09E-02	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03	3,26E-03
Y_2	5,59E+02	7,11E+02	4,25E+02	2,82E+02	9,24E+02	4,06E+02	6,91E+02	3,85E+02
α_2	1,47E-01	2,48E-01	1,49E-01	7,79E-02	2,30E-01	3,80E-02	1,45E-01	8,34E-02
$C (F)$	2,69E+01	2,69E+01	2,67E+01	2,68E+01	2,74E+01	2,74E+01	2,72E+01	2,69E+01
$\sigma_1 / L_1 (\Omega s^{-1})$	3,43E-05	2,18E-05	2,78E-05	3,13E-05	3,60E-05	3,71E-05	3,29E-05	3,43E-05
$L_1^2 / D_1 (s)$	1,64E+01	5,57E+00	4,25E+00	5,00E+00	3,24E+01	2,40E+01	5,26E+01	1,51E+01
$\sigma_2 / L_2 (\Omega s^{-1})$	3,56E-04	6,02E-04	7,58E-04	8,37E-04	5,99E-04	2,27E-04	2,50E-04	4,92E-04
$L_2^2 / D_2 (s)$	1,59E+00	1,85E+00	2,08E+00	3,34E+00	1,75E+01	1,09E+01	1,46E+01	8,71E+00
L_{ind}	9,85E-07	7,02E-07	8,05E-07	1,09E-06	8,08E-07	6,46E-07	6,45E-07	6,85E-07
α_L	8,77E-01	9,08E-01	8,91E-01	8,62E-01	8,88E-01	9,12E-01	9,18E-01	9,00E-01

Tabla XVII. Celda de Li-ion prismáticas de 12Ah.

Parámetros Ajustados	Celda C ₁ 001	Celda C ₁ 002	Celda C ₁ 003	Celda C ₁ 004	Celda C ₁ 005
$R_s (\Omega)$	1,27E-01	1,22E-01	1,24E-01	1,23E-01	1,27E-01
$R_1 (\Omega)$	3,78E-02	4,46E-02	4,22E-02	3,92E-02	4,21E-02
Y_1	3,74E+00	3,25E+00	3,94E+00	3,45E+00	4,89E+00
α_1	4,79E-01	4,16E-01	4,30E-01	4,35E-01	4,44E-01
$R_2 (\Omega)$	1,80E-02	2,35E-02	3,48E-02	1,80E-02	2,78E-02
$R_3 (\Omega)$	2,32E-02	2,81E-02	5,08E-03	8,01E-02	2,45E-02
Y_2	1,93E+01	2,21E+01	1,27E+02	2,02E+01	1,82E+01
α_2	7,36E-02	1,19E-01	6,09E-01	5,13E-02	1,20E-01
C (F)	4,14E+00	3,84E+00	4,13E+00	3,82E+00	4,43E+00
$\sigma_1 / L_1 (\Omega \text{ s}^{-1})$	3,29E-04	4,35E-04	3,02E-04	5,54E-04	1,37E-05
L_1^2 / D_1 (s)	6,44E+01	2,40E+01	1,55E+02	4,90E+00	1,33E+02
$\sigma_2 / L_2 (\Omega \text{ s}^{-1})$	1,96E-03	2,64E-03	1,79E-03	5,01E-03	2,77E-03
L_2^2 / D_2 (s)	5,05E+00	3,46E+00	8,93E-01	4,72E+00	4,93E+00
L_{ind}	2,57E-06	1,99E-05	9,76E-06	2,80E-05	2,18E-06
α_L	8,65E-01	6,65E-01	7,33E-01	6,29E-01	8,82E-01

Tabla XVIII. Celda C1 de Li-ion cilíndrica 18650 2,2Ah.

Parámetros Ajustados	Celda C ₂ 001	Celda C ₂ 002	Celda C ₂ 003	Celda C ₂ 004	Celda C ₂ 006	Celda C ₂ 007
$R_s (\Omega)$	7,19E-02	7,95E-02	7,55E-02	7,73E-02	6,16E-02	6,40E-02
$R_1 (\Omega)$	4,10E-02	2,63E-02	3,63E-02	3,28E-02	4,84E-02	3,57E-02
Y_1	2,19E+00	1,63E+00	2,64E+00	1,97E+00	2,02E+00	1,64E+00
α_1	4,69E-01	6,08E-01	4,81E-01	5,30E-01	4,50E-01	5,57E-01
$R_2 (\Omega)$	1,98E-02	2,24E-02	1,80E-02	2,26E-02	2,50E-02	2,72E-02
$R_3 (\Omega)$	8,72E-02	8,28E-02	1,07E-03	7,57E-03	8,84E-02	1,30E-01
Y_2	6,14E+02	4,36E+02	5,21E+01	1,12E+02	8,27E+02	6,01E+02
α_2	9,07E-01	7,64E-01	1,81E-01	3,97E-01	9,24E-01	8,40E-01
$C (F)$	4,14E+00	3,56E+00	4,10E+00	3,44E+00	3,96E+00	3,70E+00
$\sigma_1 / L_1 (\Omega s^{-1})$	1,31E-05	2,90E-04	5,30E-04	5,69E-04	1,28E-04	1,71E-04
$L_1^2 / D_1 (s)$	7,74E+02	2,06E+01	2,53E+01	1,37E+01	1,12E+03	6,12E+02
$\sigma_2 / L_2 (\Omega s^{-1})$	2,61E-04	4,66E-08	1,43E-03	3,87E-03	1,63E-04	4,18E-08
$L_2^2 / D_2 (s)$	3,35E+02	3,71E+01	1,32E+00	4,32E-04	1,40E+02	2,30E+01
L_{ind}	1,45E-04	1,45E-06	8,70E-06	5,12E-06	2,06E-03	6,19E-03
α_L	4,29E-01	8,28E-01	7,03E-01	7,25E-01	2,17E-01	9,65E-02

Tabla XIX. Celda C2 de Li-ion cilíndrica 18650 2,2Ah.

4.8.4. Análisis de los parámetros de ajuste

En lo que sigue se va a discutir los parámetros que se obtienen del ajuste por CNLS del modelo de la Fig. 78. En el caso de las experiencias con las celdas cilíndricas el estado estacionario no fue exactamente el mismo, dado que en algunos casos se aplicó una corriente. Sin embargo, no se encontraron diferencias en los valores de los parámetros entre estos diferentes estados estacionarios con lo que estas experiencias fueron tratadas como si fueran todas equivalentes. Esto es bastante probable si se piensa que lo importante no es la corriente sino la densidad de corriente y teniendo en cuenta la gran área de estos electrodos, las densidades de corriente aplicadas son muy pequeñas y por esta razón no se observan diferencias significativas.

Sobre la inductancia

Una diferencia importante entre el circuito de Isaacson *et al.* [33] y los circuitos definidos por nosotros (Figs. 77 y 78) es que se propuso suplantar la inductancia de ellos por una inductancia distribuida cuya forma es del tipo $(i\omega)^{\alpha_L} L_{ind}$. Este cambio, si bien agrega un parámetro más, permite un ajuste notable a alta frecuencia, que no se logra con una inductancia simple. En este sentido, el circuito de Zhang *et al.* [34] de la Fig. 76 produce un error a alta frecuencia al no considerar este elemento; con lo que los

datos informados por ellos tienen un error principalmente en el valor de la resistencia de alta frecuencia o resistencia del electrolito R_s (denominada por ellos como R_b). La naturaleza de esta inductancia esta relacionada a la acumulación de energía magnética dentro de la celda. Esta energía se acumula en los espirales que se generan en los metales que soportan el material activo de los electrodos. Como se muestra en las tablas XVII, XVIII y XIX, en las celdas prismáticas los valores de L_{ind} son inferiores a los medidos en las celdas cilíndricas 18650 (más de un orden de magnitud). La razón de esta diferencia estaría relacionada a la forma de acomodación del electrodo que en el caso de las prismáticas los mismos se pliegan de forma diferente a los de la celda cilíndrica, aunque esto es una especulación. Los valores de L_{ind} de las celdas cilíndricas C1 y C2 de Li-ion 18650 de 2,2Ah son mayores que los de las celdas prismáticas, pero más dispersos debido a que las medidas se realizaron a una frecuencia mayor por un problema técnico, perdiéndose información de alta frecuencia. Se especula que si bien las prismáticas tienen mayor longitud de electrodo, al estar plegados sobre si mismo se produce una cancelación de los campos magnéticos, siendo menor la acumulación de energía magnética, que sólo es importante en los pliegues.

La razón por la cual se planteó una inductancia distribuida es que se observó que la parte inductiva no es paralela al eje imaginario como debería ser si fuese una inductancia pura. Desde nuestro punto de vista, esta distribución de la inductancia aparece como consecuencia de procesos disipativos de la energía acumulada en el campo magnético y que se generan por procesos de relajación que podrían ser de naturaleza variada. Lo que si se puede aseverar es que esta disipación de energía es debido a procesos de relajación dado que, según la teoría de la relajación, estos son los únicos que permiten predecir una dependencia como la planteada ($(i\omega)^{\alpha_L} L_{ind}$). Hay que tener en cuenta que L_{ind} no es una inductancia pura, sino un parámetro que tiene en cuenta los procesos magnéticos de acumulación y disipación de energía, en este contexto no tiene sentido comparar su valor con inductancias puras que se podrían calcular teóricamente o por otros medios. De hecho las unidades de L_{ind} no son las de una inductancia. Igual esto no invalida la comparación del valor entre diferentes celdas, como la que se realizó más arriba. Un hecho interesante es que si el parámetro esta bien medido siempre existe una correlación entre el exponente α_L y el valor de L_{ind} . En la Figura 82 se muestran los gráficos de α_L vs. L_{ind} , observándose una buena correlación

entre todos los casos medidos.

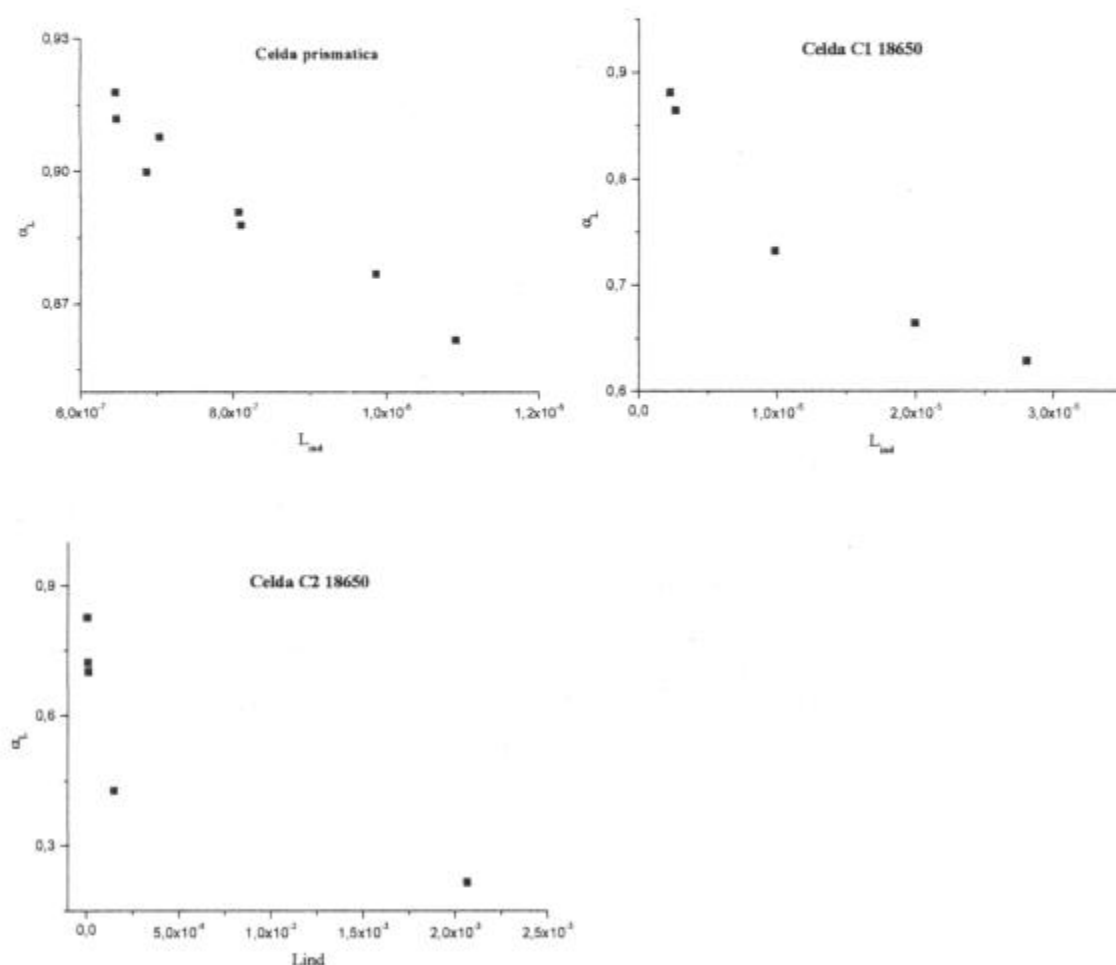


Figura 82. Relación entre L_{ind} vs α_L . A) celdas prismáticas. B) celda cilíndrica C1. C) celda cilíndrica C2.

Sobre la resistencia de la solución (R_s)

La resistencia de la solución es uno de los parámetros más fácil de asociar en los ajustes de los diagramas. Sin embargo, esta resistencia, que suele tener un carácter puramente óhmico, esta constituido por un conjunto de resistencias en serie como ser, todas estas resistencias del tipo electrónicas: la de los bornes, la de las soldaduras de los “tabs” interiores que se utilizan para canalizar la corriente al exterior, la resistencia de las láminas metálicas que conforman los electrodos, y sumado a ellas la resistencia de carácter iónico del electrolito. Para comparar la resistencia del electrolito en celdas de diferente capacidad es necesario comparar el producto de la capacidad por la resistencia, de esta forma se elimina el factor de área y el valor obtenido que es un parámetro normalizado, representa la resistencia normalizada. Sin embargo, esta simplificación

debe ser tomada con precaución porque algunas de las resistencias electrónicas (e.g., las soldaduras de los “tabs”, los bornes) no dependen del área del electrodo y pueden inducir a una conclusión errónea. En general, la resistencia del electrolito suele ser mucho mayor que todas las otras resistencias con lo que la comparación resulta fiable.

En los casos estudiados se observa, de la tabla XX, que los valores de este producto fueron inferiores para las celdas prismáticas, lo que muestra que las mismas tienen un electrolito muy bueno. La resistencia del electrolito en las prismáticas es igual en magnitud que las resistencias de bornes (ver Sección 4.3.5) con lo que en este caso es muy difícil decir cual es el valor real normalizado, como se discutió en el párrafo anterior.

Comparación de las resistencias de transferencia de carga (R_1 y R_2)

Las resistencias R_1 y R_2 son las resistencias que en nuestro circuito están asociadas con las transferencias de carga y suelen estar asociadas (en paralelo) con la capacidad de la doble capa o un CPE que representa también la adsorción de cargas en la interfaz, pero con una componente disipativa. La resistencia R_1 está asociada a la transferencia de carga en el ánodo de la celda o sea el electrodo de carbón. Debido a que este electrodo presenta una gran área específica, se le ha asociado en paralelo un CPE. Es bien sabido que los electrodos con grandes áreas específicas presentan este tipo de comportamiento y este es el caso del electrodo de carbón que suele ser muy poroso.

La resistencia R_2 está asociada a la transferencia en el cátodo de la celda o sea el electrodo de óxidos (como el LiNiO_2). Como estos óxidos son más compactos que el material del ánodo y se presenta como una estructura cristalina cerrada se supone que el área específica no es tan grande y la adsorción de iones en paralelo puede ser bien descripta por una capacidad pura.

Estas dos resistencias también pueden relacionarse con un valor normalizado multiplicando por la capacidad de la celda que es proporcional al área de los electrodos, en primera aproximación. En la tabla XX se muestran los resultados promediados obtenidos. La resistencia normalizada R_1C_{ah} es siete veces menor en las celdas prismáticas y siendo la resistencia normalizada R_2C_{ah} casi igual en los tres casos, dentro del error experimental. Este resultado se refleja en los valores del cociente entre $R_1C_{\text{ah}}/R_2C_{\text{ah}}$ de la tabla XX. Esto muestra también una mejora importante para las

celdas prismáticas respecto a las cilíndricas.

Comparación de la capacidad de la doble capa del electrodo positivo (C)

Para calcular una capacidad específica es necesario dividir el valor de la capacidad por la capacidad de la celda. En el caso de la capacidad pura del cátodo C, relacionada a la adsorción de iones litio en la doble capa, se observó un valor promedio igual para las tres celdas y coincide, lo mismo se observó con la resistencia de transferencia de carga normalizada $R_2 C_{ah}$. Los productos de $R_2 C$ son la constante de tiempo del proceso de relajación para la transferencia de carga y son bastante similares para los tres casos como se muestra en la tabla XX.

No se discutirá el CPE1: relacionado a la doble capa del ánodo o electrodo de carbón, ni el CPE2: relacionado con la absorción de litio dentro del óxido del cátodo porque la cantidad de datos no permite dar una conclusión. Por otro lado no tiene sentido realizar un promedio de estos parámetros porque según el valor del factor exponencial el coeficiente tiene una interpretación diferente. Sin embargo, se puede ver que para el electrodo de carbón poroso los valores de α_1 son cercanos a 0,5 lo que estaría diciendo que existirían procesos de difusión y redistribución de los iones adsorbidos sobre el carbón. Otra posible explicación sería un proceso de distribución de corriente y/o potencial asociados a la carga de la doble capa en las estructuras porosas. En el electrodo de óxidos mixtos los valores más altos de α_2 muestran un proceso de relajación más relacionado a la aparición de una capacidad distribuida.

Comparación de los elementos de Warburg

Los procesos de transporte de materia hacia el interior del electrodo por difusión, tanto en el electrodo negativo (1) como en el positivo (2), vienen descritos por la impedancia de Warburg que en condiciones de impermeabilidad o de reflexión, en forma general, es igual a:

$$Z_w(\omega) = \sigma / \{ (j\omega D)^{1/2} \tanh [L(j\omega/D)^{1/2}] \} = (\sigma/L) / [j\omega/(L^2/D)]^{1/2} \tanh [(j\omega L^2/D)^{1/2}] \quad (39)$$

Esta impedancia depende de dos parámetros que se suelen expresar como σ/L (Ωs^{-1}) y L^2/D (s). Estos dos parámetros dependen de tres propiedades intrínsecas σ , L y D , con lo cual para calcularlas es necesario conocer una de ellas a través de una medida externa independiente. En general, el espesor de la película

difusiva L es la que se mide externamente y es éste parámetro el que permite conocer el coeficiente de difusión y el σ (que está relacionado con la variación del potencial eléctrico con la solubilidad del componente activo en la superficie).

Las constantes de tiempo para la difusión en el ánodo (L_1^2 / D_1) y en el cátodo (L_2^2 / D_2) son similares en los dos electrodos.

Considerando el espesor de material activo que se midió en una celda cilíndrica que fue abierta de 0,05cm se tendría un coeficiente de difusión entre 10^{-5} y $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, que se corresponde bien con el valor que se espera que tenga el litio en estos materiales [1].

Con respecto a estos parámetros hay que recalcar que los ajustes, en el caso de las celdas cilíndricas 18650 C2, fueron muy dispersos al igual que el σ_2 / L_2 . La dispersión medida de estos parámetros puede verse en la tabla XX, donde se resaltaron en gris los datos dispersos (expresados como L_1^2 / D_1 , L_2^2 / D_2 y σ_2 / L_2) donde el valor del parámetro calculado no tiene sentido físico. En el caso de las celdas prismáticas estos valores fueron más uniformes entre las ocho celdas estudiadas y probablemente se deba a que la resistencia de la solución es un orden de magnitud menor. La influencia de la magnitud de la resistencia de la solución con la dispersión de estos parámetros está relacionada a un problema analítico de cálculo y no a una dependencia o relación entre estos parámetros. El problema analítico proviene del hecho de que si la resistencia de la solución es muy grande, en forma relativa, todo el resto del diagrama se achica y la precisión del ajuste disminuye.

Resistencia de absorción de litio en el cátodo (R_3)

En el circuito planteado por nosotros (Fig. 78) se planteó, luego de la transferencia de carga (R_2), la existencia en paralelo de un CPE (CPE2) y de una resistencia (R_3). Este CPE estaría dando cuenta de la absorción de litio sobre superficie rugosa del cátodo. La resistencia estaría relacionada con el pasaje de litio adsorbido a litio absorbido dentro de la fase del óxido, o sea la reacción:



Este litio absorbido posteriormente difunde por la red cristalina del óxido, lo que viene representado por el elemento de Warburg W_2 .

El valor de $R_3 C_{\text{Ah}}$ resultó similar en los tres casos.

Parámetros	Celdas Prismáticas	Celdas 18650 C1	Celdas 18650 C2
C_{Ah} (Ah)	12	2,2	2,2
$R_s C_{Ah}$ (ΩAh)	$(1,55 \pm 0,19) 10^{-2}$	$(2,75 \pm 0,052) 10^{-1}$	$(1,58 \pm 0,16) 10^{-1}$
$R_1 C_{Ah}$ (ΩAh)	$(1,14 \pm 0,26) 10^{-2}$	$(9,06 \pm 0,59) 10^{-2}$	$(8,10 \pm 1,65) 10^{-2}$
$R_2 C_{Ah}$ (ΩAh)	$(6,25 \pm 1,98) 10^{-2}$	$(5,37 \pm 1,57) 10^{-2}$	$(4,95 \pm 0,74) 10^{-2}$
R_1 / R_2	$2,48 10^{-1}$	1,68	1,64
$R_3 C_{Ah}$ (ΩAh)	$(4,51 \pm 4,20) 10^{-2}$	$(7,08 \pm 6,20) 10^{-2}$	$(1,46 \pm 1,12) 10^{-1}$
C / C_{Ah} (F/Ah)	$2,25 \pm 0,022$	$1,85 \pm 0,13$	$1,74 \pm 0,13$
$R_2 C$ (ΩF)	$(1,4 \pm 0,004) 10^{-1}$	$(1,49 \pm 0,02) 10^{-1}$	$(8,61 \pm 0,96) 10^{-2}$
$\sigma_1 / L_1 / C_{Ah}$ ($\Omega s^{-1} Ah^{-1}$)	$(2,66 \pm 0,42) 10^{-6}$	$(1,49 \pm 0,91) 10^{-4}$	$(1,29 \pm 1,02) 10^{-4}$
$\sigma_2 / L_2 / C_{Ah}$ ($\Omega s^{-1} Ah^{-1}$)	$(4,29 \pm 1,88) 10^{-5}$	$(1,29 \pm 0,58) 10^{-3}$	$(4,34 \pm 6,95) 10^{-4}$
L_1^2 / D_1 (s)	$(1,94 \pm 1,67) 10^1$	$(7,63 \pm 6,60) 10^1$	$(4,28 \pm 4,77) 10^2$
L_1^2 / D_1 (s)	$(7,57 \pm 6,29) 10^0$	$(3,18 \pm 1,75) 10^0$	$(8,94 \pm 13,10) 10^1$

Tabla XX. Comparación de los parámetros promediados de las celdas 18650 y prismáticas.

5. Conclusiones

Capacidad total o nominal

Las medidas que se realizaron sobre capacidad total o nominal de las veinticuatro celdas prismáticas están de acuerdo con la capacidad nominal declarada por el fabricante de las celdas. Esto muestra que la precisión de medición de nuestros instrumentos permiten determinarla correctamente.

Efecto de la temperatura en la carga

A 0°C y 20°C la cantidad de carga incorporada es la misma dentro del error experimental. Sin embargo, se observa que la realizada a 0°C requiere de un tiempo mayor para la carga total (10:03hs a 0°C y 6:12hs a 20°C). Además, el porcentaje de tiempo entre el modo galvanostático y potencioestático a 0°C es del 50%, siendo esta la mayor diferencia entre las dos temperaturas. En principio, si bien se incrementa el tiempo de carga, se tiene que a 0°C las celdas pueden ser cargadas a su máxima capacidad. Este hecho puede ser importante en el caso de celdas de satélites.

Sobre la resistencia interna

Los diferentes métodos utilizados para calcular la resistencia interna por métodos de saltos no dieron resultados correlacionados entre ellos.

Se observó que la resistencia interna posee una fuerte variación de su valor con un SOC entre el 0% y el 20% y entre el 60% y el 100%, la resistencia interna aumenta en estas zonas hasta un 200% respecto a la zona con un SOC comprendido entre el 20% y el 60%. En esta última zona la resistencia es bastante estable. Esto se puede observar gráficamente en la Fig. 70.

Por esta razón se adoptó como el mejor método en la medición de resistencia interna el método de dos corrientes, el cual permite tener mayor certeza en el valor de la resistencia interna, menor dispersión y un método técnico reproducible al fijar el SOC al realizar la medida.

Sobre las medidas de capacidad diferencial

Como se observa en los gráficos, la capacidad diferencial es similar para todas las celdas y los picos que aparecen son una característica propia de la tecnología. En

este sentido nuestro consejo es que para el estudio del envejecimiento de celdas, la evolución y comparación de las alturas de los picos característicos es un elemento cuantitativo muy importante en el diagnóstico y la evaluación del envejecimiento.

De nuestras medidas se concluye que el criterio de conservación de las celdas a 3,6V entre 0 y 5°C esta relacionado con la estabilidad del dispositivo. En ese estado, la tensión de la celda es estable y esta regulada en tensión (i.e., pequeñas variaciones de carga casi no hacen variar este potencial, disminuyendo el riesgo de daños durante periodos largos de almacenamiento). Además la resistencia interna es mínima. Esto esta relacionado con que los electrodos están en condiciones más estables (cada electrodo a medio llenar) lo que evita su envejecimiento.

Sobre la impedancia

El modelo de circuito equivalente que mejor ajustó todo los resultados experimentales fue el planteado por nosotros (Fig. 78). En lo que sigue se presentan ciertas consideraciones a modo de conclusión que sólo son parciales, debido a que se realizaron pocas medidas, pero que permitieron generar nuevos conceptos que no han sido planteados en la bibliografía. Hay que considerar que el sistema electroquímico es complejo y su descripción requiere al menos de 15 parámetros. Esto hace que las medidas deban tener muy poco error de manera que permita definir bien el valor de los parámetros. Esto se ve en la inexactitud obtenida en los valores de los parámetros L_1^2 / D_1 , L_2^2 / D_2 y σ_2 / L_2 de las celdas cilíndricas.

A pesar de estos problemas es claro que la medición de la impedancia compleja es de gran utilidad para la clasificación y comparación de celdas electroquímicas de cualquier tipo.

La inductancia distribuida

Uno de estos conceptos es la definición de una inductancia distribuida que tiene en cuenta la acumulación de energía magnética dentro de los conductores metálicos de la celda. El exponente distinto de uno da cuenta de la perdida de energía magnética por procesos de relajación, que especulando podrían estar relacionados a la aparición de corrientes inducidas sobre las láminas metálicas que soportan los electrodos. Este parámetro, si bien no tiene importancia relevante en los estados estacionarios de trabajo de la celda, cobra importancia en los dispositivos espaciales en los que la formación de

campos magnéticos puede generar pares magnéticos que pueden hacer girar el satélite sacándolo de la posición óptima.

La resistencia del electrolito

Esta resistencia, que suele tener un carácter puramente óhmico, está constituido por un conjunto de resistencias en serie como son, todas estas resistencias del tipo electrónicas: la de los bornes, la de las soldaduras de los “tabs” interiores que se utilizan para canalizar la corriente al exterior, la resistencia de las láminas metálicas que conforman los electrodos, y sumado a ellas la resistencia de carácter iónico del electrolito. De todas ellas, la que más aporta al total es la del electrolito. Para comparar la resistencia del electrolito en celdas de diferente capacidad es necesario comparar el producto de la capacidad por la resistencia, de esta forma se elimina el factor de área y el valor obtenido que es un parámetro normalizado, representa la resistencia normalizada. Sin embargo, esta simplificación debe ser tomada con precaución porque algunas de las resistencias electrónicas (e.g., las soldaduras de los “tabs” y los bornes) no dependen del área del electrodo y pueden inducir a una conclusión errónea. En general, la resistencia del electrolito suele ser mucho mayor que todas las otras resistencias con lo que la comparación resulta fiable. Debido a todos estos problemas, se concluye que hay que ser cauteloso con las comparaciones que se obtienen de las normalizaciones con la capacidad global de la celda.

En el caso estudiado es notable la gran diferencia entre la resistencia normalizada de las celdas prismáticas que es un orden de magnitud inferior a la de las celdas cilíndricas 18650. Se puede especular, para justificar esto, con una gran diferencia en la composición del electrolito. La resistencia del electrolito depende directamente de la viscosidad de éste con una ley similar a la de Walden, a menor viscosidad, menor resistencia. La posible disminución de la viscosidad del electrolito está de acuerdo con el hecho que estas celdas prismáticas puedan trabajar a más baja temperatura y el incremento de la viscosidad por el descenso de temperatura no sería tan drástico en este caso. Sin embargo, esta explicación no sería la única posibilidad. También podría haber una diferencia en la construcción de los electrodos, la resistencia del electrolito no es la misma fuera de los electrodos que dentro de ellos donde se puede observar una resistividad mucho más elevada que en el electrolito líquido puro, debido a la estructura porosa del electrodo.

Las resistencias de transferencia de carga y las capacidades

La resistencia R_1 está asociada a la transferencia de carga en el ánodo de la celda, o sea el electrodo de carbón. La resistencia R_2 está asociada a la transferencia de carga en el cátodo de la celda, o sea el electrodo de óxidos (como el LiNiO_2). La resistencia normalizada $R_1 C_{\text{ah}}$ es siete veces menor en las celdas prismáticas y siendo la resistencia normalizada $R_2 C_{\text{ah}}$ casi igual en los tres casos, dentro del error experimental. Este resultado se refleja en los valores del cociente entre $R_1 C_{\text{ah}} / R_2 C_{\text{ah}}$ de la tabla XX. Esto muestra también una mejora importante para las celdas prismáticas respecto a las cilíndricas, pero en lo que se refiere al diseño del ánodo.

Debido a que el ánodo presenta una gran área específica, se le ha asociado en paralelo un CPE. Esto mejora mucho el ajuste. Es bien sabido que los electrodos con grandes áreas específicas presentan este tipo de comportamiento y este es el caso del electrodo de carbón que suele ser muy poroso.

En el caso del cátodo, dado que los óxidos que lo conforman son más compactos que el material del ánodo y se presenta como una estructura cristalina cerrada, se supone que el área específica no es tan grande y la adsorción de iones en paralelo puede ser bien descripta por una capacidad pura.

Los elementos de Warburg

Las constantes de tiempo para la difusión en el ánodo (L_1^2 / D_1) y en el cátodo (L_2^2 / D_2) son similares en los dos electrodos. Considerando el espesor de material activo que se midió en una celda cilíndrica que fue abierta de 0,05cm se tendría un coeficiente de difusión entre 10^{-5} y $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, que se corresponde con el valor de la bibliografía [1].

Con respecto a estos parámetros hay que recalcar que los ajustes, en el caso de las celdas cilíndricas 18650 C2, fueron muy dispersos al igual que el σ_2 / L_2 . En el caso de las celdas prismáticas estos valores fueron más uniformes entre las ocho celdas estudiadas y probablemente se deba a que la resistencia de la solución es un orden de magnitud menor. La razón de esta influencia está relacionada a un problema analítico de cálculo y no a una dependencia o relación entre estos parámetros que son completamente independientes entre sí. El problema analítico proviene del hecho de que si la resistencia de la solución es muy grande, en forma relativa, todo el resto del

diagrama se achica y la precisión del ajuste disminuye. Esto se puede entender fácilmente si se supone que la resistencia de la solución tiende a infinito, en este caso el resto del diagrama tendería a cero, no pudiéndose ajustar los otros parámetros.

Resistencia de absorción de litio en el cátodo

Esta parte del circuito, que tiene en cuenta el pasaje de litio adsorbido a litio absorbido dentro de la fase del óxido ($\text{Li}_{\text{ads}}^* \leftrightarrow \text{Li}_{\text{abs}}^*$), es un nuevo elemento planteado en esta tesis y tiene importancia para el ajuste de los datos a baja frecuencia.

El valor de R_3C_{Ah} resultó similar en los tres casos.

6. Anexos

6.1. Programas

En este anexo se muestran los esquemas de los programas usados, a lo largo de este trabajo, para el ajuste de los datos experimentales de impedancia por el método de mínimos cuadrados no lineales [35]. Este método se utiliza en todos los modelos teóricos, solamente cambia, según el caso, las ecuaciones de ajuste y por ello el número de parámetros a determinar.

6.1.1. Ajuste por mínimos cuadrados no lineales de los datos experimentales de impedancia con los modelos teóricos desarrollados

La verificación de los modelos teóricos desarrollados con los datos experimentales se llevó a cabo a través de ajustes por mínimos cuadrados no lineales (CNLS).

Definición de la función objetivo

Si se considera el ajuste de un modelo que depende de forma no lineal de un conjunto M de parámetros no conocidos a_k , donde $k = 1, 2, \dots, M$. Para ello se define la función objetivo χ^2 como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{y_i - y(x_i, a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \right] \quad (A1)$$

donde (x_i, y_i) son los valores medidos, σ_i es la desviación estándar, N es el número de puntos medidos e $y(x_i, a_1, \dots, a_M)$ es la función a ser ajustado que depende de los parámetros a_k y de los valores de x_i .

La definición de la función objetivo como una función de χ^2 (chi-2) tiene una justificación teórica basada en que cada punto experimental y_i se mide con un error que es aleatorio y distribuido en una distribución normal de Gauss, alrededor del valor verdadero del modelo $y(x_i)$. Si cada punto tiene su propia desviación estándar, la probabilidad de cada punto viene dada por:

$$P = \prod_{i=1}^N \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - y(x_i, a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \right] \Delta y \right\} \quad (A2)$$

Maximizar la ec. (A2) es equivalente a maximizar su logaritmo (función monótonamente creciente) o a minimizar su logaritmo cambiado de signo:

$$P = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y(x_i, a_1, \dots, a_M))^2}{2\sigma_i^2} \right\} - \sum_{i=1}^N \ln \Delta y \quad (A3)$$

dado que tanto N , σ_i y Δy no dependen de los parámetros a_k , minimizar la ec. (A3) con respecto a los parámetros a_k equivale a minimizar la función objetivo, ec. (A1), en el que se supone que las incertezas asociadas con cada medida y_i son desconocidas pero iguales. Los factores $1/\sigma_i^2$ son llamados funciones de peso y dependen de la incerteza intrínseca con la que se realiza la medida de los y_i .

En el caso de las funciones de transferencia (como en el caso de la impedancia), se tienen dos ecuaciones paramétricas (parte real y parte imaginaria) en función de la frecuencia ω :

$$\text{Im}(\omega_i, a_1, \dots, a_M) \text{ y } \text{Re}(\omega_i, a_1, \dots, a_M) \quad (A4)$$

Las dos funciones de la ec. (A4) no son independientes y dependen de los mismos parámetros, por lo tanto, la función objetivo se define como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[(\text{Re}_i - \text{Re}(\omega_i, a_1, \dots, a_M))^2 + (\text{Im}_i - \text{Im}(\omega_i, a_1, \dots, a_M))^2 \right] \quad (A5)$$

Como puede observarse, la ec. (A5) representa la suma de la distancia al cuadrado entre los puntos experimentales y teóricos, que es equivalente a calcular la distancia entre dos puntos de un hiper-espacio de $2N$ componentes:

$$\begin{bmatrix} \text{Re}_1 - \text{Re}(\omega_1, a_1, \dots, a_M) \\ " \\ \text{Re}_i - \text{Re}(\omega_i, a_1, \dots, a_M) \\ " \\ \text{Re}_N - \text{Re}(\omega_N, a_1, \dots, a_M) \\ \text{Im}_1 - \text{Im}(\omega_1, a_1, \dots, a_M) \\ " \\ \text{Im}_i - \text{Im}(\omega_i, a_1, \dots, a_M) \\ " \\ \text{Im}_N - \text{Im}(\omega_N, a_1, \dots, a_M) \end{bmatrix} \quad (A6)$$

que por otro lado es un invariante frente a los cambios de coordenadas que debe ser una propiedad fundamental de la función objetivo dado que los a_k son magnitudes físicas,

que deben ser independientes del sistema de referencia. Por esta razón, si se llama $\mathbf{a}_k$ a la matriz de transformación del vector en el hiper-espacio con respecto a un cambio en las coordenadas, entonces $\chi'^2 = \chi^2$ por ser un invariante escalar y $a'_k = \mathbf{a}_k a_k$.

Minimización de la función objetivo

La minimización de la función objetivo χ^2 consiste en encontrar los valores de los parámetros a_k que lo hagan mínimo, para ello se desarrolla en serie de Taylor χ^2 hasta segundo orden:

$$\chi^2 = \gamma - \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} \quad (\text{A7})$$

donde $\mathbf{d}$ es un vector de M componentes de derivadas primeras, $\mathbf{a} = [a_1, \dots, a_M]$ y $\mathbf{D}$ es una matriz de MxM de derivadas segundas. Si la aproximación cuadrática de χ^2 es buena, entonces los valores mínimos serán:

$$\mathbf{a}_{\min} = \mathbf{a}_{\text{ini}} + \mathbf{D}^{-1} \cdot [-\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})] \quad (\text{A8})$$

en el que $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ es un vector formado por los a_k iniciales.

Por otra parte, si los $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ están muy alejados de $\mathbf{a}_{\min}$, la aproximación cuadrática de la ec. (A7) será pobre y el valor calculado de $\mathbf{a}$ no será igual a $\mathbf{a}_{\min}$. Otra posibilidad, es usar una fórmula iterativa de pasos descendientes:

$$\mathbf{a}_{\text{nuevo}} = \mathbf{a}_{\text{ini}} - \text{constante} \cdot [\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})] \quad (\text{A9})$$

Esta ecuación se basa en el hecho de que el gradiente $\nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})$ define una dirección que intercepta a χ^2 solo en el punto tangente; si esta dirección se multiplica por una constante, se genera una dirección secante que tendrá con χ^2 dos puntos en común $\mathbf{a}_{\text{ini}}$ y $\mathbf{a}_{\text{nuevo}}$, tomando la constante entre 0 y 1 para el caso de la búsqueda de un mínimo se tendrá que $\chi^2(\mathbf{a}_{\text{nuevo}}) < \chi^2(\mathbf{a}_{\text{ini}})$ acercándose de este modo al mínimo.

Para utilizar la ec. (A8) o (A9) es necesario calcular el gradiente de χ^2 con respecto a los parámetros a_k . Para utilizar sólo la ec. (A8) se necesita además conocer la matriz $\mathbf{D}$, que es la segunda derivada de χ^2 (Hessiano de χ^2), que en este caso es posible evaluar.

Por lo tanto, se utilizará un método iterativo que se acerque al mínimo de la función utilizando el Hessiano calculado en el punto inicial, que dará un nuevo punto ($\mathbf{a}_{\min}$) que se utilizará nuevamente como $\mathbf{a}$ inicial, y así sucesivamente hasta llegar a un

valor estable con respecto a una tolerancia predeterminada, combinando este método con el método de pasos descendientes ec. (A9) se tiene el método de Levenberg-Marquardt que se explicará luego de tener las bases del método del Hessiano.

Método del Hessiano

En el caso de que se quiera ajustar el modelo:

$$y = y(x; \mathbf{a}) \quad (\text{A10})$$

con una función objetivo:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{y_i - y(x_i, \mathbf{a})}{\sigma_i} \right)^2 \right] \quad (\text{A11})$$

El gradiente de χ^2 respecto de los parámetros $\mathbf{a}$, que deberá ser cero en el mínimo, tiene componentes:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i, \mathbf{a})]}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (\text{A12})$$

y su derivada parcial esta dada por:

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i, \mathbf{a})] \frac{\partial^2 y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k \partial a_l} \quad (\text{A13})$$

Por convención se puede eliminar el factor 2 definiendo:

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k^2} \quad \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad (\text{A14})$$

haciendo $\alpha = \frac{1}{2} \mathbf{D}$ en la ec. (A8), se puede reescribir como conjunto de ecuaciones lineales:

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{A15})$$

de la solución de la ec. (A15) se calculan los incrementos δa_l que, agregado a la aproximación actual, da la siguiente aproximación. La matriz α , que es la mitad de la matriz Hessiana, suele llamarse matriz curvatura.

La ecuación (A9), el método de pasos descendientes, trasladado a la ec. (A15) resulta:

$$\delta a_l = \text{constante} \times \beta_l \quad (\text{A16})$$

De la ecuación (A13) surge que los componentes a_{kl} de la matriz Hessiana dependen tanto de las derivadas primeras como de las derivadas segundas de las funciones básicas con respecto a sus parámetros. En la mayoría de los casos, se ignora o se desprecia el término de la derivada segunda, para sistemas lineales, este término tiende a cero; en los casos no lineales, se supone que si el modelo empleado es bueno, estadísticamente el término que multiplica a la segunda derivada $[y_i - y(x_i, \mathbf{a})]$ no está correlacionado con el modelo y finalmente se cancela, esto es:

$$a_{kl} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma^2_i} \left[\frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_l} \right] \quad (\text{A17})$$

Método de Levenberg-Marquardt (LM)

El método de LM es un método que combina el método del Hessiano con el método de pasos descendientes, ec. (A16). Entre sus ventajas, permite disminuir el tiempo de cálculo y aumentar la estabilidad alrededor del mínimo.

Este método se basa en considerar la “constante” de la ec. (A16) y dividirla por un factor adimensional λ , con la posibilidad de fijar $\lambda \gg 1$ para reducir el paso.

La constante de proporcionalidad entre β_k y δa_k debe tener dimensiones de a_k^2 . Examinando los componentes de la matriz α se observa que hay una sola cantidad con esta dimensión, y que es $\frac{1}{\alpha_{kk}}$, la reciproca del elemento diagonal.

En otras palabras, en el método de LM se reemplaza la ec. (A16) por:

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l \quad \text{o} \quad \beta_l = \lambda \alpha_{ll} \delta a_l \quad (\text{A18})$$

Es necesario que α_{ll} sea positivo, pero esta condición se garantiza por medio de la ec. (A17).

Por otra parte, podemos combinar las ecuaciones (A15) y (A18) y definir una nueva matriz α' , por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \alpha'_{jj} &\equiv \alpha_{jj} (1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} &\equiv \alpha_{jk} \quad (j \neq k) \end{aligned} \quad (\text{A19})$$

entonces reemplazando ambas ecs. (A15) y (A18) con la nueva matriz definida, resulta:

$$\sum_{i=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{A20})$$

donde λ tiene un valor muy grande, la matriz α' se fuerza a ser diagonalmente dominante, entonces la ec. (A20) se transforma en la ec. (A18), método de pasos descendientes; por otra parte, cuando λ se aproxima a cero, la ec. (A20) se aproxima a la ec. (A15), el método del Hessiano.

Dados los parámetros iniciales para el ajuste, los pasos a seguir son los siguientes:

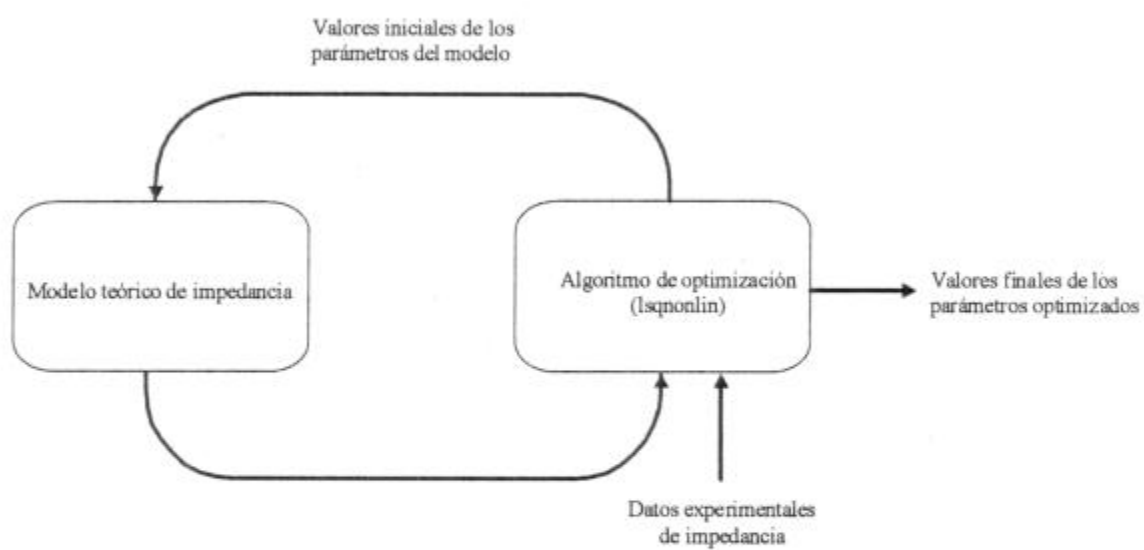
1. Se calcula $\chi^2(\mathbf{a})$.
2. Se toma un valor discreto del parámetro λ ($\lambda = 0,001$).
3. Se resuelve la ec. (A20) para $\delta\mathbf{a}$ y se evalúa $\chi^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a})$.
4. Si $\chi^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) \geq \chi^2(\mathbf{a})$ se incrementa λ en un factor de 10 (o algún otro factor sustancial) y se vuelve atrás (ítem 3.).
5. Si $\chi^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) < \chi^2(\mathbf{a})$ se disminuye λ en un factor de 10. Se asocia el valor al vector $\mathbf{a}$ el valor de $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$ y se vuelve al ítem 3. Esta condición se cumple siempre cerca del mínimo, donde la función χ^2 difiere muy poco de su forma cuadrática, en varias iteraciones λ tiende a cero y la matriz α' se transforma en la matriz α y el sistema converge por el método del Hessiano.

6.1.2. Programa de ajuste

La optimización de los parámetros (esquema 1) del modelo de circuito equivalente se llevó a cabo a través de una rutina interna del MATLAB 7.7, el `lsqnonlin`, el cual resuelve problemas de mínimos cuadrados no lineales por medio del algoritmo de media escala de Levenberg-Marquardt. Esta subrutina se invoca de la forma siguiente:

`[x,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian] = lsqnonlin(fun,x0,lb,ub,options)`

Donde *fun* es la función a optimizar (función del modelo teórico) que es una función manipulada por una función escrita en un archivo *m-file* (extensión característica del programa empleado); x_0 es el punto inicial para iniciar la iteración (es un escalar, vector o matriz); *lb* y *ub* son los límites inferior y superior de vectores (o matrices) respectivamente y *options* es una estructura que define las opciones, se utiliza por las funciones de optimización y es en esta estructura donde se selecciona el método de optimización a emplear.



Esquema 1. Optimización de los parámetros del circuito equivalente.

7. Referencias

1. Handbook of batteries, Third Edition. Autores: D. Linden and T.B Reddy. Wiley & Sons (2001)
2. Advances in Lithium-Ion Batteries. W.A. van Schalkwijk and B. Scrosati. (2002)
3. Electrical energy storage and intercalation chemistry. Whittingham 192 (4244): 1126. Science.
4. Activity and diffusivity of lithium intercalated in graphite. Citado por US DOE.
5. US patent 4304825. "Rechargeable battery" (1981)
6. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium-ion batteries. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough. Electrochem. Soc., 144, 1188-1194 (1997)
7. G. Pistoria, editor. Lithium batteries. New York: Elsevier (1994)
8. S. Nieto-Ramos, M.S. Tomar. International Journal of Hydrogen Energy 26, 159-163 (2001)
9. U.S. Patent 4.357.215. U.S. Patent 4.302.518.
10. J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, S. Colson, J. Electrochem. Soc. 138, 2859 (1991)
11. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, J. Electrochem. Soc. 143, 1607 (1996)
12. J. Yamaki and S. Tobishima, en Handbook of Battery Materials, J. O. Besenhard, ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp. 339-357, (1999)
13. M. S. Whittingham and M. B. Dines, Surv. Prog. Chem. 9/55 (1980)
14. S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow. Journal of Power Sources 160, 1403-1409 (2006)
15. F. M. Gray, Polymer Electrolytes, The Royal Society of Chemistry (1997)
16. E. Peled, J. Electrochem. Soc., 126, 2047 (1979)
17. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin, and S. G. Plovon, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 13:2 (1974)
18. S. E. Sloop and M. M. Lerner, J. Electrochem. Soc., 143:1292 (1996)
19. Fuel Cell Handbook, Seventh Edition. EG&G Technical Services, Inc. U.S Department of Energy. Office of Fossil Energy and National Energy Technology Laboratory. (2004)
20. Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer. (2001)
21. Battery Technology Handbook, Second Edition. Kiehne, H.A. (2003)

22. D. Berndt. Maintenance-Free Batteries. 2nd ed. New York: Research Studies Press/John Wiley & Sons (1997).
23. D. Linden and T. Reddy. Lithium Batteries, en Handbook of Batteries (2001).
24. D Berndt, E Voss. Batteries 2, Proceedings of the 4th International Symposium, Brighton (1964). Oxford: Pergamon Press (1965).
25. IEC Public. 60086-2, 1996-07, IEC, Genève, Suisse.
26. Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual. USABC and DOE National Laboratories. Revision 2 (1996).
27. Electrochemical Impedance Spectroscopy. M.E. Orazen and B. Tribollet. (2008)
28. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications, Second Edition. E. Barsoukov and JR. Macdonald (2005)
29. D.D. Macdonald, Corrosion 46 (1990) 229.
30. D.D. Macdonald, E. Sikora and G. Engelhardt, Electrochim. Acta. 43 (1998) 87.
31. S.R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, Inc., New York. 1984.
32. Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries. Battery Technology Life Verification Test Manual. Haskins, H. Battaglia, V. Christophersen, J. Bloom, I. Hunt, G and Thomas, E. (2005)
33. M.J. Isaacson, M.E. Daman and R.P. Hollandsworth. Proceedings of the Thirty Second Intersociety Energy. Conversion Engineering Conference, Vol. 1, pp. 31, (1997).
34. S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow. Electrochimica Acta 49, 1057-1061 (2004)
35. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling. Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambrige University Press. 1989.