

Presente y Futuro de la Tecnología de Baterías de Ión Litio: El proyecto de Investigación y Desarrollo de Prototipos para Automóviles Eléctricos en UNLP

Visintin A.⁽¹⁾, Thomas J.E. ⁽¹⁾, Castro B. ⁽¹⁾, Milocco R. ⁽²⁾, Real S. ⁽¹⁾, Sacco J. ⁽³⁾,
Garaventa G. (1), Triaca W. (1)

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CCT La Plata-CONICET, C.C. 16, Suc. 4, calle 64 y diagonal 113, CP 1900, La Plata, Argentina, avisintin@inifta.unlp.edu.ar

⁽²⁾ Grupo Control Automático y Sistemas (GCAYS), Dto. Electrotecnia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén, Argentina

⁽³⁾ GETVA, Depto. de Mecánica, Facultad de Ingeniería, UNLP

Resumen - El objetivo del proyecto es el desarrollo de un prototipo de batería de ion litio para vehículos eléctricos con las siguientes etapas de investigación: Desarrollo de materiales para electrodos de alto rendimiento para tecnologías avanzadas de almacenamiento electroquímico de energía; diseño de un prototipo de batería de ion litio; y la elaboración de modelos dinámicos que describan adecuadamente el funcionamiento de baterías recargables de ion litio. Se desarrollará un "Sistema de Control de Baterías" BMS (Battery Management System), a fin de controlar el estado de funcionamiento y el SoC (State of Charge) de baterías en operación. El proyecto posibilita la generación de conocimiento a partir de investigaciones básicas y aplicadas, la formación de recursos humanos altamente especializados y el posicionamiento del país en un lugar de avanzada en desarrollos estratégicos en el área de almacenamiento electroquímico de energía.

Palabras Claves: Acumulación de energía, baterías de ion litio

Present and Future of Lithium Ion Battery Technology: The UNLP Research and Development Project on Lithium-Ion Batteries for Electric Cars

Abstract - The project objective is the development of a prototype lithium ion battery for electric vehicles with the following stages of research: the development of materials for high-performance electrode advanced electrochemical energy storage; the design of a prototype ion battery lithium, and the development of dynamic models that adequately describe the performance of lithium ion rechargeable batteries. A "Battery Control System" BMS (Battery Management System) to monitor the operating status and SoC (State of Charge) batteries in operation will be developed. The project enables the generation of knowledge from basic and applied research, the training of highly specialized human resources and the country's position in a place of advanced strategic developments in the area of electrochemical energy storage.

Key words: Li ion batteries, Energy storage

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se tiene la necesidad del reemplazo de las energías contaminantes provenientes del petróleo por energías limpias y renovables que ya están maduras para su utilización. Para ello es necesario resolver el problema del almacenamiento adecuado de la energía generada. El almacenamiento de energía eléctrica

debe reunir las siguientes condiciones: limpio, económico, eficiente, con una larga vida útil, seguro y con altas capacidades específicas (máscas y volumétricas). Los nuevos desarrollos sobre la tecnología de ion litio cumplen de buena manera con la mayoría de estos requisitos. Las actuales investigaciones apuntan a mejorar aún más sus prestaciones futuras.

Se está trabajando en la UNLP en el diseño de un prototipo de batería de ion litio en base a nuevos materiales activos para los electrodos y en la elaboración de modelos dinámicos, que describan adecuadamente el funcionamiento de este tipo de baterías recargables. El proyecto comprende el desarrollo de prototipos a nivel de laboratorio (de baja potencia) que permitan validar los modelos desarrollados. Se trabajará también en el diseño y construcción de una batería de ion litio a partir de celdas comerciales con la potencia necesaria para la propulsión de un automóvil eléctrico.

En este trabajo se presenta una síntesis de la tecnología actual de baterías de ión litio como así también el panorama de sus perspectivas futuras. Se discutirán los resultados obtenidos a través del Proyecto de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias de la UNLP en cooperación con el laboratorio del Department of Electrotechnology, Faculty of Electrical Engineering and Communications de la República Checa, en la temática de síntesis y caracterización física y electroquímica de materiales activos para cátodos de baterías de ión litio. Los resultados obtenidos en nuestro laboratorio muestran que la síntesis permite generar nanopartículas de LiFePO_4 , con estructura de olivinas del tipo core-shell. Desde el punto de vista electroquímico los electrodos presentan un buen comportamiento cinético para el almacenamiento de los iones litio y una capacidad de almacenamiento del orden de los 120 mAh/g a bajas corrientes. Por otra parte, a altas velocidades de descarga del orden de 10 C se alcanza una capacidad de 60 mAh/g.

EXPERIMENTAL

Síntesis de materiales activos

La síntesis de los materiales activos para los cátodos se realizó por el método de combustión asistida con glicina (GAC) [Garaventa G. et. al., 2000; Kalaiselvi N. et. al., 2010; Cech O. et al., en prensa], utilizando como precursores para la síntesis LiNO_3 , $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$, oxalato de hierro (II), glicina y un 2% de carbón conductor ("Super P" de la compañía TIMCAL). Los reactivos fueron dispersados en una solución acuosa caliente, secados con agitación constante hasta obtener pasta homogénea, la cual fue luego secada a 300°C por 5h y sinterizada a 750°C por 6h siempre en atmósfera de Ar. Luego del enfriado los productos fueron molidos y adecuados para la caracterización física y electroquímica.

La caracterización física se ha realizado mediante las técnicas de SEM, TEM, TGA, DRX y EDS. Para la caracterización electroquímica se han utilizado las técnicas de voltamperometría cíclica, ciclado de carga descarga y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Dentro del marco del proyecto se plantea también el desarrollo de un "Sistema de control de baterías" (Battery Management System -BMS). Dado que las baterías son utilizadas en diferentes aplicaciones como: dispositivos electrónicos de baja potencia (Consumer Portable Electronics -PE), vehículos eléctricos (BEV), vehículos híbridos (HEV), están sujetas a procesos de carga y descarga de diferentes tipos. Para un funcionamiento adecuado que mantenga una vida útil prolongada es necesario contar con información del estado de la batería en tiempo real. La información necesaria para una operación eficiente de una batería recargable requiere I) Medida de la auto-descarga en reposo, II) Medida de la carga (State of Charge, SoC). III) Medida de la capacidad (State of Health, SOH). IV) Máxima potencia disponible sin superar los límites admisibles. V) Ecuilibración de un banco de baterías. Dentro de este conjunto de datos, el de estimación del estado de carga en forma precisa es muy importante para no deteriorar la batería y proveer un servicio de calidad. La estimación de SoC permite I) Evitar la sobrecarga y subcarga. II) Usar la batería al máximo de intensidad de corriente sin pasar los límites máximos y mínimos permitidos. El objetivo de esta línea de investigación dentro de este proyecto es el de proveer los algoritmos necesarios para la estimación del SoC de la batería de litio para ser usada en aplicaciones de BEV y HEV.

Un estimador de SoC debe ser independiente a la variación de parámetros de la batería como temperatura, envejecimiento, vibraciones, etc.

Evaluación de baterías de potencia

El proyecto generará herramientas de diagnóstico que permitirán realizar diseños de baterías, proyectando dispositivos tanto para aplicaciones de generación y almacenamiento de energía como para prototipos de vehículos eléctricos.

Cada etapa de investigación aplicada sobre celdas comerciales de potencia, permitirá evaluaciones que generarán bases de datos que servirán para el diseño de baterías prototipo. Posteriormente se ensayarán estas con el objetivo de validar las herramientas de diseño.

Se generarán las etapas de diseño y construcción de baterías para un uso real contemplando las exigencias mecánicas y de seguridad de cada aplicación.

Los estudios en condiciones operativas reales utilizando tanto simuladores de carga y descarga como así también.

Con la primera etapa de simulación se pretende conseguir dos objetivos:

- 1.- Generar una base de datos con los parámetros de operación.
- 2.- Eliminar los riesgos para el personal durante las etapas de manipulación y pruebas, sobre vehículos reales y en condiciones operativas reales.

La seguridad debe entenderse no solo en función de la tecnología a utilizar (ion-litio) sino también en el sentido del nivel de los potenciales puestos en juego. Valores por encima de los 60V, son considerados potenciales con riesgo de vida.colocándolas en vehículos de pequeño porte (motos eléctricas o vehículos eléctricos existentes) deberán realizarse con el monitoreo de los parámetros físicos y eléctricos de la batería.

RESULTADOS

Los resultados de la preparación de materiales activos muestran que la síntesis generó nanopartículas con estructura de olivinas en nanopartículas del tipo core-shell, tal como se puede observar en la Fig. 1, donde el core está compuesto por LiFePO_4 y el shell por carbón.

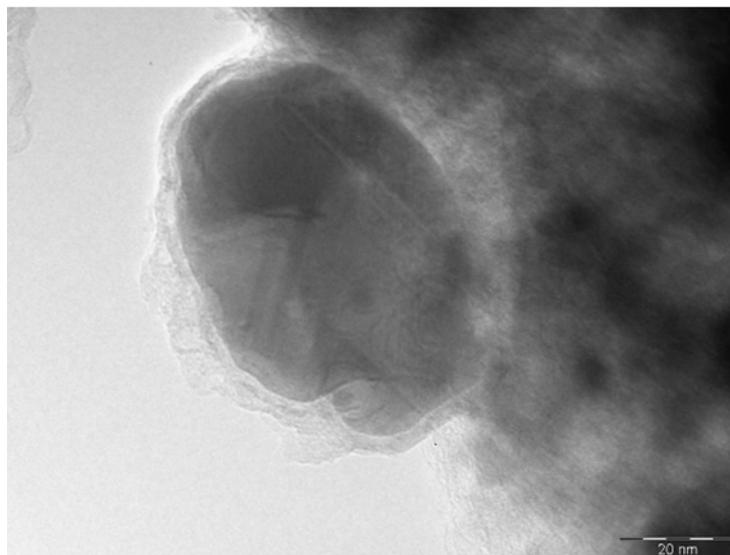


Fig. 1 - Imagen TEM del LiFePO_4/C sintetizado

Desde el punto de vista electroquímico los electrodos presentaron una buena reversibilidad, como se observa en la Fig. 2, con un buen comportamiento difusional en el almacenamiento de los iones de litio y una capacidad de almacenamiento del orden de los 120 mAh/g a bajas corrientes (Fig. 3) y con una capacidad de 60 mAh/g descargándose a 10C (Fig. 4).

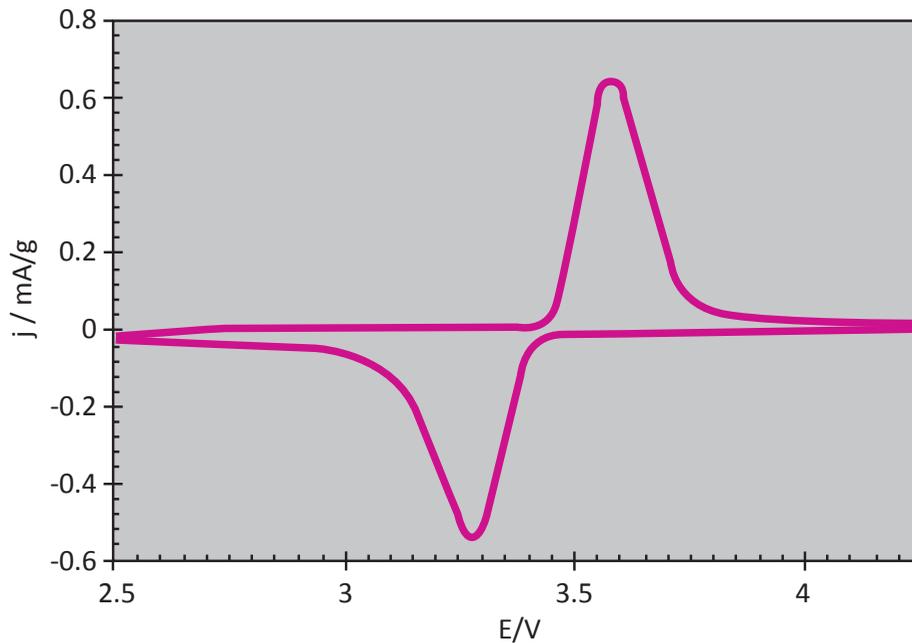


Fig.2 - Voltamperograma a 1mV/s. Ref. Li⁰/Li⁺

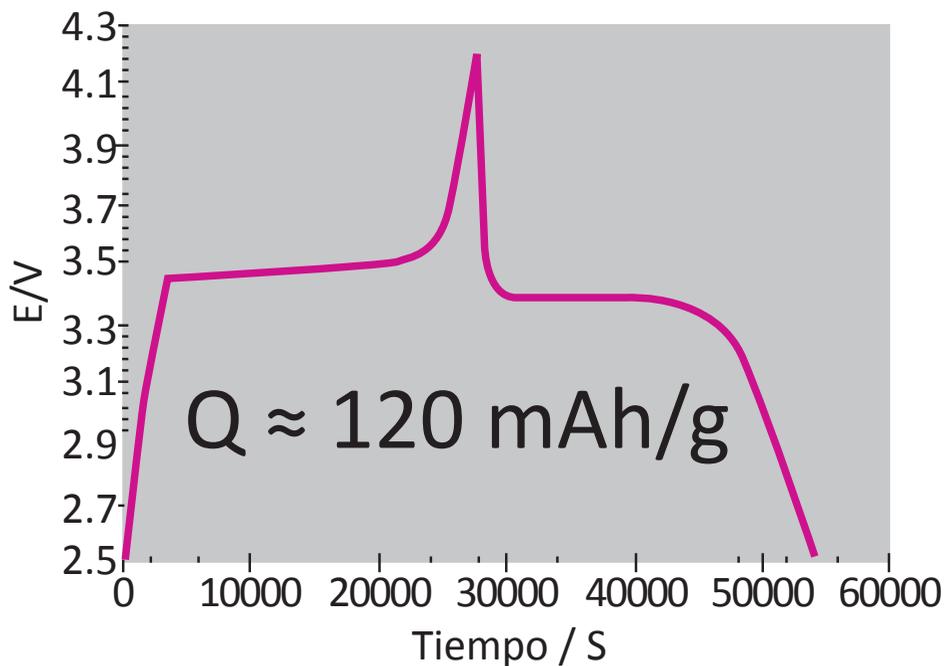


Fig. 3 - Ciclo completo de carga-descarga a C/5. Ref. Li⁰/Li⁺

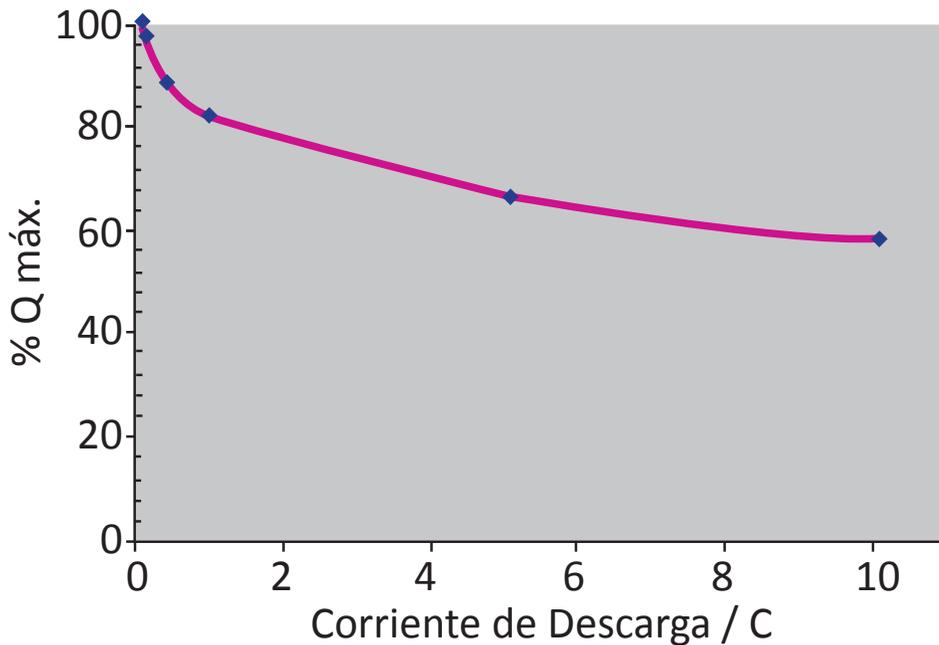


Fig.4 - Capacidad a altas corrientes de descarga

Para poder evaluar los estándares requeridos en la gestión de la batería es fundamental contar con un procedimiento eficiente y preciso para determinar el estado de carga de la batería. La técnica clásica para estimación de estado de carga consiste en la integración de la corriente y la corrección de errores utilizando la curva de fuerza electromotriz de la batería. Para llevar a cabo esta estrategia es necesario llevar a la batería a un estado de repo so prolongado. En la aplicación a vehículos, esto no siempre es posible y en su lugar se propone un estimador de estados en tiempo real basado en modelos no paramétricos. Sobre la base de un modelo no paramétrico se propone un sensor del estado de carga con medidas de corriente y potencial. La respuesta de este sensor no es perfecta ya que contiene incertezas propias del modelo las cuales son mitigadas utilizando filtrado óptimo. Se proponen dos estrategias de filtrado. Una es el filtro de Kalman lineal y la otra es el diseño de filtros robustos. Ambos métodos resultan muy eficientes y de características similares lográndose, en el caso de baterías de NiMH errores relativos menores al 10% en operación de tiempo real con variaciones de carga de 1C.

Dispersión de potenciales en celdas individuales

Al evaluar la respuesta de los potenciales en función del tiempo, en al menos 40 celdas de LiFePO_4 se ha observado un desapareamiento durante la ejecución de ciclos de carga. Estos ciclos de carga se han ejecutados basados en procedimientos estándar tal como: cargar a CC a C/10 hasta 3.65 y luego seguir cargando a CV hasta que la corriente llegue a un valor de 30mA.

El desapareamiento observado se refiere a diferencias en el tiempo de duración de la fase CC.

La siguiente fotografía (Fig. 5) muestra una de las celdas ensayadas de 3.2V de tensión media y 3.5Ah, todas del mismo fabricante y compradas de un mismo lote.

La Fig. 6 muestra la respuesta individual de 10 celdas en detalle.

De la figura anterior se observa que la duración de la fase de CC es muy dispar en las 10 celdas mostradas en el gráfico. La diferencia de tiempos se debe fundamentalmente a la dispersión que posee el fabricante durante el proceso de fabricación.

La Fig. 7 muestra la respuesta de dos celdas que no poseen diferencia en cuanto al tiempo de arribo a la fase de CV.



Fig. 5 - Celda comercial de ion-litio, 3.2V y 3.5Ah

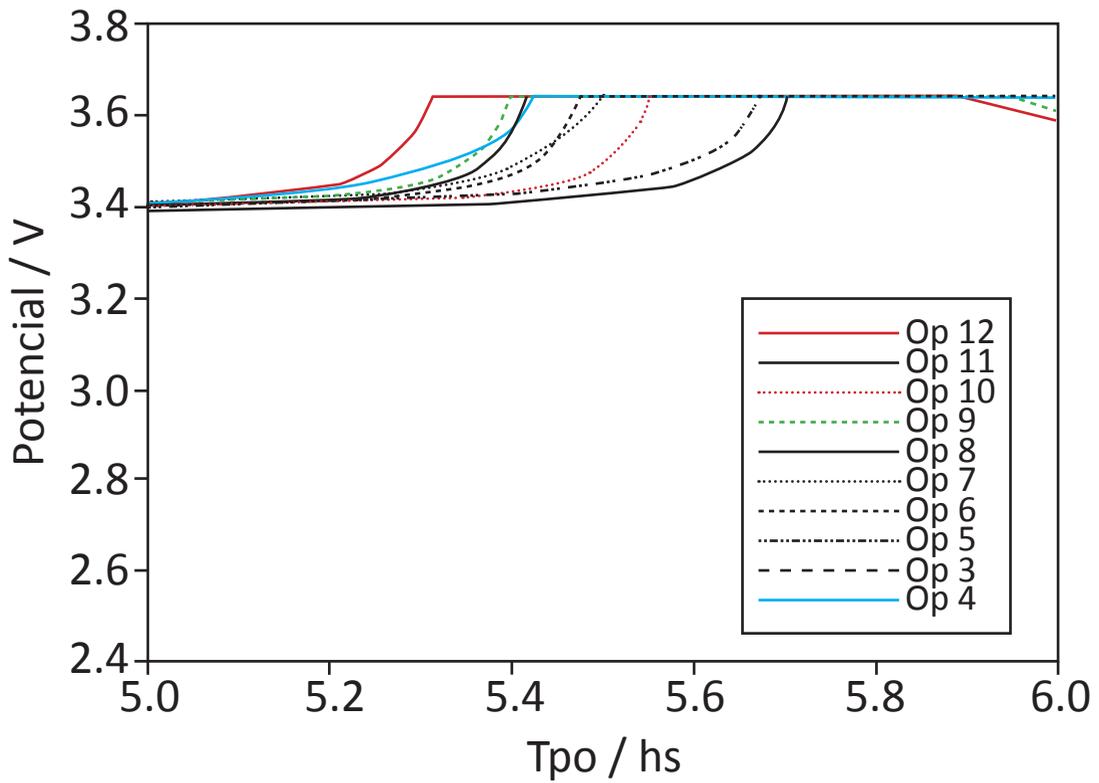


Fig. 6 - Respuesta de potencial vs. tiempo de 10 celdas individuales

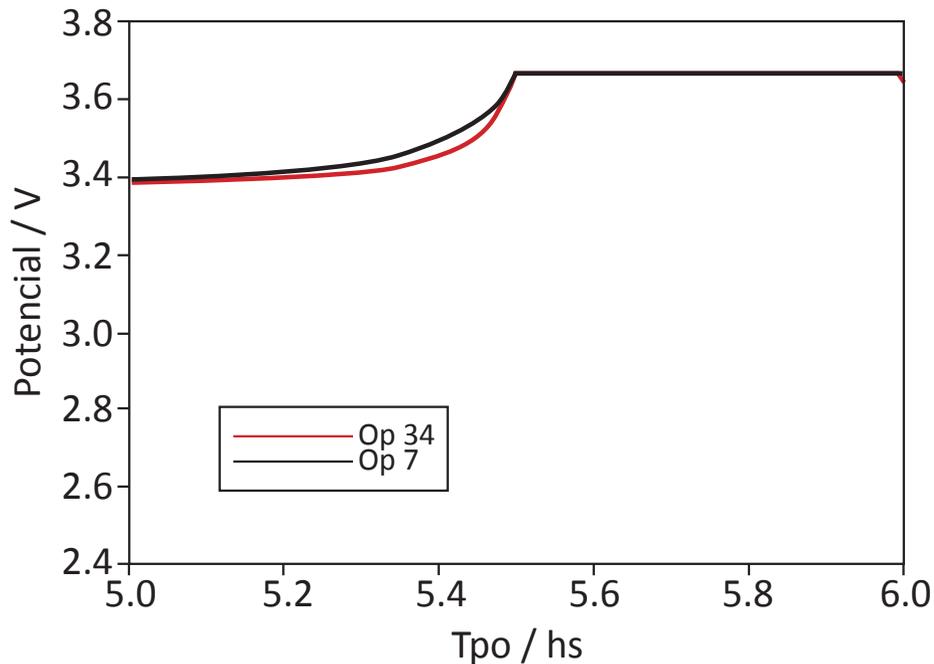


Fig. 7 - Respuesta de potencial vs. tiempo de 2 celdas individuales

Esta simple técnica permite, con el solo hecho de comparar los potenciales, seleccionar las celdas para conformar strings para lograr potenciales totales mayores a los de una sola celda.

En aplicaciones espaciales y pensando en utilizar COTS (celdas comerciales de estantería) para el ensamble de sus baterías, esta técnica hace la diferencia entre el éxito y el fracaso. Pensar en realizar gran cantidad de ciclos (más de 20.000) a bajos DOD (no mayores al 40%) es un requerimiento habitual en esta área.

Esta técnica de selección ha sido comprobada en laboratorio a través del ensamble de un string de 10 celdas que ha trabajado al 100% de DOD durante más de 1200 ciclos con sólo una pérdida del 20% de capacidad nominal.

La selección de celdas (COTS) para uso espacial basada en esta estrategia, es uno de al menos tres procedimientos que deben ser ejecutados adicionalmente para conformar el grupo de elite en esta área.

A medida que los costos de las tecnologías de Litio bajen, esta estrategia de selección debería aplicarse también a vehículos eléctricos. Esto impacta gratamente en minimizar los costos de las electrónicas de BMS (monitoreo de parámetros de batería) necesarios para mantener apareadas las celdas individuales.

Cuando se pretenden ejecutar gran cantidad de ciclos de carga – descarga, ya sea en el área espacial ó terrestre, este procedimiento es de vital importancia.

CONCLUSIONES

Los sistemas de almacenamiento de energía en base a celdas de ion litio presentan altas capacidades específicas y volumétricas. Teniendo en cuenta que no hay experiencia previa a nivel nacional en el desarrollo de prototipos de celdas de ion Li a partir de sus elementos constituyentes y en su aplicación a la propulsión de vehículos eléctricos, los resultados y conocimientos que surjan a través de la realización del programa de trabajo constituirán aportes significativos al desarrollo de estos sistemas avanzados de almacenamiento de energía con tecnología nacional.

REFERENCIAS

Garaventa, Bonesi, Visintin, Triaca, Manual de comportamiento en operación de baterías de uso espacial, CONAE, 2000.

Kalaiselvi, Manthiram, “One-pot, glycine-assisted combustion synthesis and characterization of nanoporous LiFePO_4/C composite cathodes for lithium-ion batteries”. *J. Power Sources* 195 (2010) 2894–2899.

Cech, Thomas, Visintin, Sedlarikova, Vondrak, “Synthesis of LiFePO_4/C composite cathode for lithium-ion batteries”. *Journal of the Electrochemical Soc. Transaction*, en prensa. ISSN: 1938-6737 online.