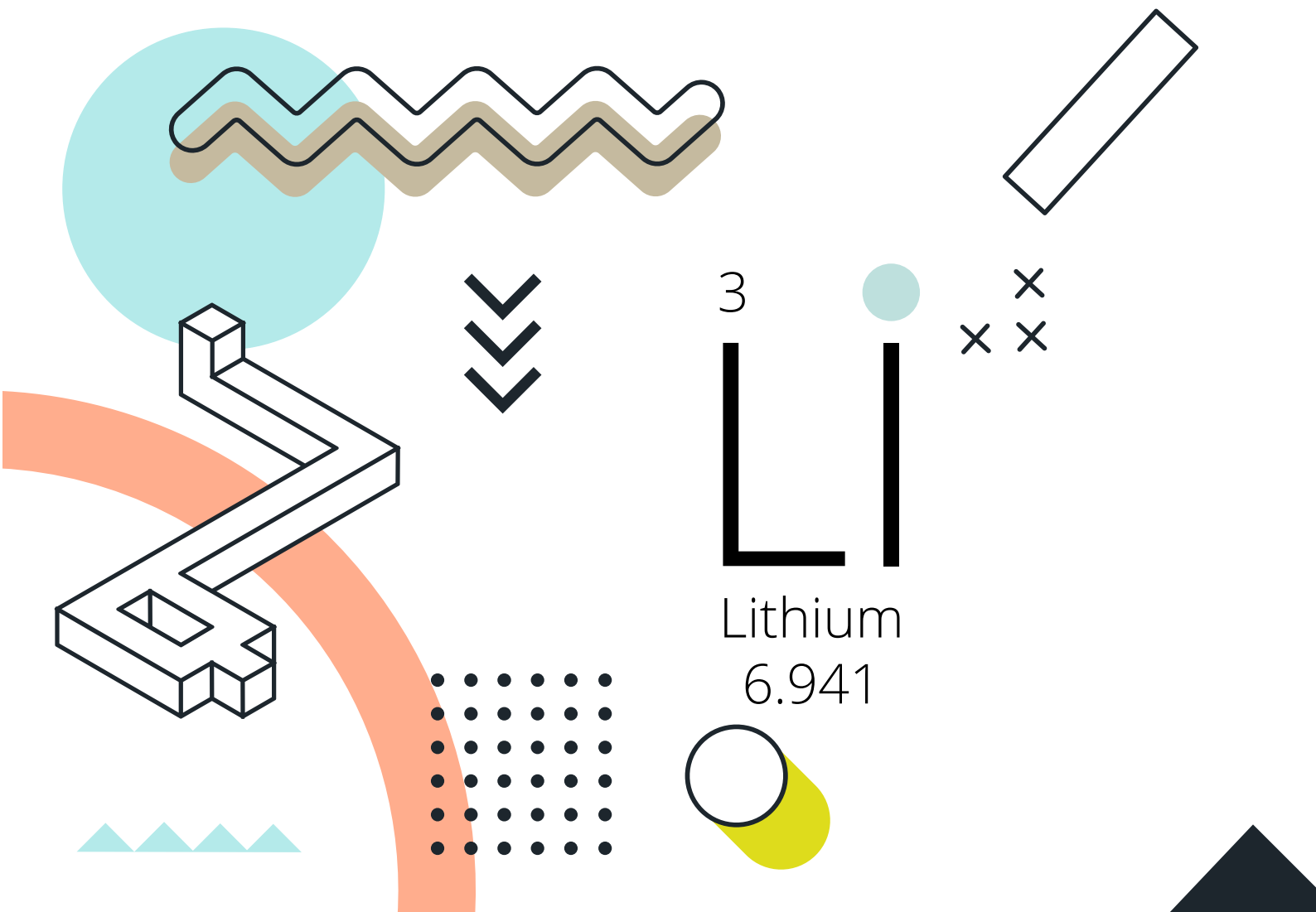


TERCERA PARTE

+++++

Desarrollos
tecnológicos del litio



Desarrollos tecnológicos de baterías en base a litio

Guillermo Garaventa y Marcos Actis

Resumen

El exponencial crecimiento que ha tenido el uso del litio en el mundo, está fuertemente asociado a la aplicación de este en la construcción de baterías para usos en equipos electrónicos y, en los últimos años, en aplicaciones de electromovilidad, es decir la construcción de vehículos eléctricos puros.

Desde su descubrimiento hasta la fecha se lo ha utilizado en innumerables aplicaciones, sin embargo, no ha habido otra que haya generado tal necesidad de obtener este recurso como lo son los vehículos eléctricos. Esto lo ha convertido en un elemento estratégico, muy requerido por el mundo tecnológico.

Su gran densidad de energía ha permitido disminuir enormemente el tamaño de las baterías, por lo que pueden verse aplicaciones tales como mini baterías en marcapasos como así también baterías para submarinos o sistemas de almacenamiento como respaldo en redes eléctricas.

Dado que el recurso litio es abundante en nuestra región (Argentina, Bolivia y Chile cuentan con el 60% del recurso total de litio), y que está fuertemente traccionado a la exportación como materia prima (carbonato de litio), es de mucha importancia tener la capacidad de desarrollar baterías a la espera de que se construya en nuestro país una fábrica de pilas.

Palabras clave: Litio; Baterías; Energía; Electromovilidad;

Abstract

The exponential growth that the use of lithium has had in the world is strongly associated with its application in the construction of batteries for their use in electronic equipment and in applications for electromobility referred to the construction of pure electric vehicles in the last few years.

Since its discovery it has been used in countless applications. However, there has been no other use that has made the need of obtaining the resource of lithium so important such as electric vehicles. This has made it a strategic element, highly required by the technological world.

Its high energy density has reduced the size of the batteries considerably so applications such as mini batteries in pacemakers are now possible, as well as batteries for submarines or storage systems for electrical networks.

Given the large lithium resource in our region (Argentina, Bolivia and Chile have 60% of the lithium resource), and that it is heavily exported as raw material (lithium carbonate), it is very important to have the ability to develop batteries while waiting for a battery factory to be built in our country.

Keywords: Lithium; Battery; Energy; Electromobility.

1. Introducción

La construcción de baterías de litio debe ser realizada teniendo en cuenta estrictos criterios de seguridad operativa. No alcanza con definir los requerimientos de la potencia, la corriente y tensiones de operación sino que es necesario conocer la respuesta funcional de la tecnología que se va a utilizar.

Por lo dicho anteriormente, es importante antes de diseñar una batería, estudiar a partir de una revisión bibliográfica [1] las características de cada tecnología para luego seleccionar aquella que sea la más adecuada a nuestra aplicación.

Cuadros como los que muestra la figura 1, son resúmenes muy útiles para una primera mirada de cada tecnología disponible [2].

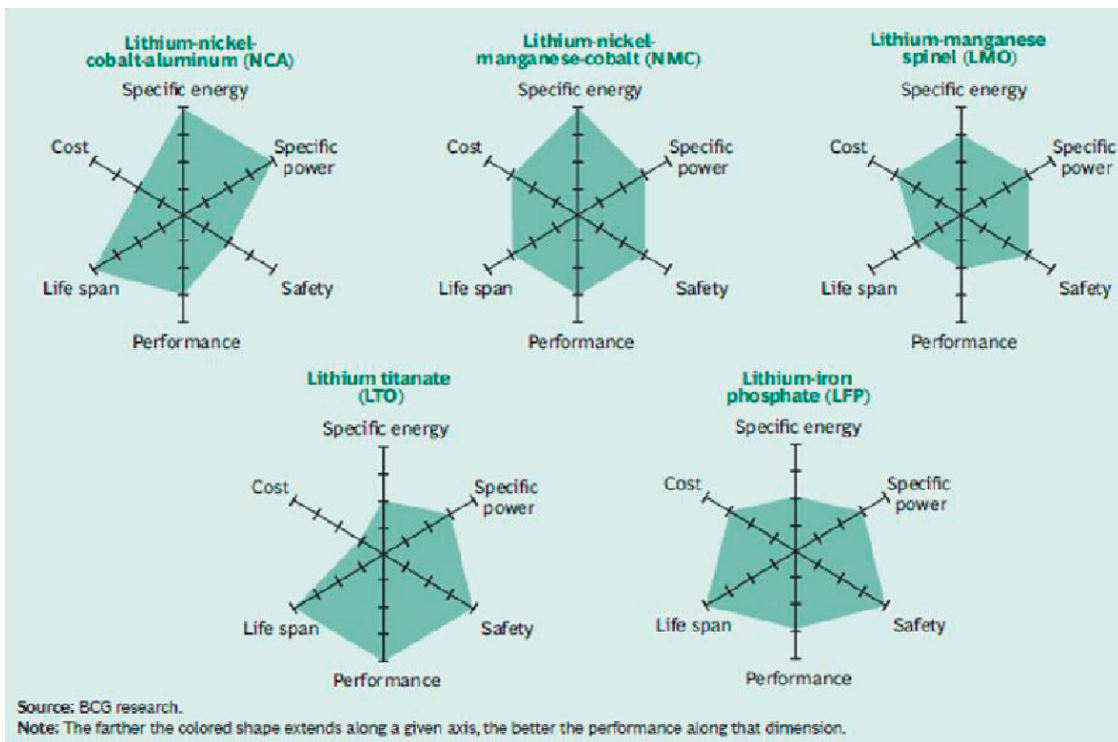


Figura 1. Diagramas tipo red

En esta última figura puede verse y compararse rápidamente la relación entre variables tales como potencia específica, seguridad, vida útil, costo, performance y densidad de energía.

Una vez seleccionada la tecnología, debe implementarse la construcción de la batería utilizando estrategias que garanticen respetar esa respuesta funcional dentro de parámetros de operación segura.

Por ejemplo, independientemente de la tecnología de litio que se utilice en las celdas, no le resulta bueno acceder a potenciales menores a los 2 voltios durante una descarga. Esto puede provocar la rotura de la misma con la consecuencia de ponerla en un cuasi cortocircuito (algún ohmio). Por ejemplo para pilas de cuplas de 4,2V, acceder a potenciales inferiores a 3V, no es adecuado [1], [2]. Para pilas con cuplas de 3,65V, acceder a potenciales por debajo de 2V, tampoco. La rotura es irreversible y la pila nunca recuperará su operatividad.

Lo mismo ocurre cuando se acceden a sobre potenciales durante la carga. Las pilas con potenciales máximos de carga de 4,2V, en general admiten sobrepasarlo solo en algunas decenas de mili voltios.

Cada tecnología tiene sus características operativas las que deben ser respetadas y cada una fue desarrollada para aplicaciones en las cuales resultan más adecuadas que otras.

Una vez seleccionada la tecnología de litio a utilizar, es hora de dimensionar la batería a partir de los requerimientos eléctricos.

La cumplimentación de esos requerimientos es posible a partir de arreglos de conexionado de pilas en configuración de serie y/o paralelo como muestra la figura 2.

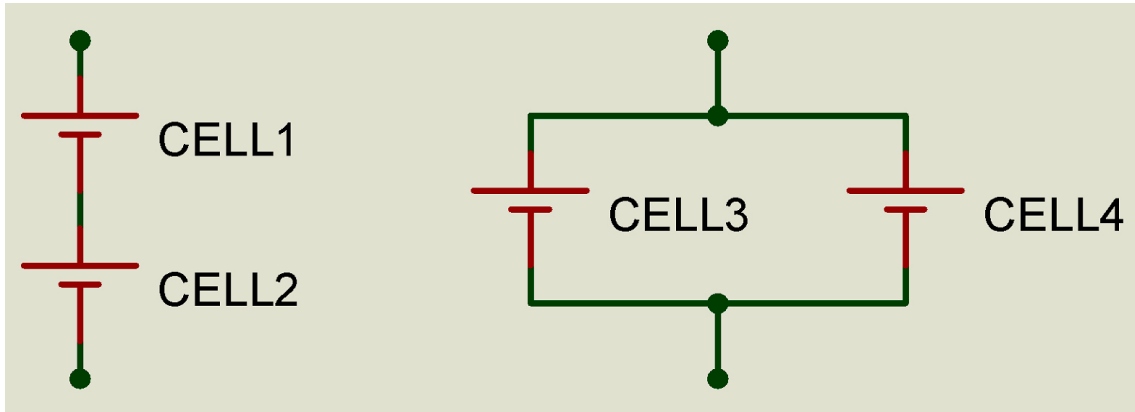


Figura 2. Derecha, configuración serie. Izquierda, configuración paralelo.

La configuración serie permite cumplimentar el requerimiento de tensión nominal de la batería mientras que la configuración paralela permite cumplimentar el nivel de capacidad requerido y/o nivel de corriente en descarga deseada (energía y potencia).

El esquema de la figura 3 muestra dos topologías de interconexión de pilas que son las habituales para conformar una batería: paralelos de series o series de paralelos.

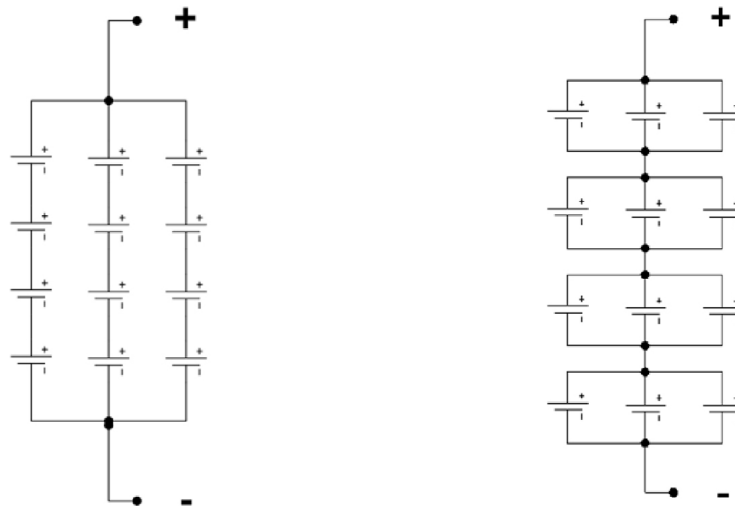


Figura 3. Arreglos de pilas. A la izquierda: paralelos de series, a la derecha, serie de paralelos.

La utilización de una u otra topología permite los mismos resultados desde el punto de vista de la obtención de los requerimientos eléctricos de la batería. Sin embargo, las exigencias para el control electrónico en la carga y descarga (llamado BMS, Battery Management System) y las exigencias para la selección de las pilas, son muy diferentes [7]. Por ejemplo, en el área espacial

es muy habitual observar que se utiliza mayoritariamente la configuración paralela de series con una nomenclatura del tipo "nSxP" lo que significa que el arreglo cuenta con "n" pilas en serie y "x" series en paralelo.

En este caso, la utilización de un BMS exigiría conectar "n*x" canales de medición de tensión para monitorear la totalidad de las pilas y de ser necesario, "x" mediciones de corriente para medirla en cada una de las series (o strings) ensamblados.

Puede verse que la electrónica del BMS, y solo considerando las mediciones, exige una gran cantidad de canales. Esto lo hace muy costoso y con un conexionado extremadamente complejo de realizar, más aún en baterías de gran porte. Por otro lado, cada serie debe contar con pilas extremadamente similares (clones) para evitar que en la serie ninguna de ellas se convierta en un cuello de botella. De no ser así, es necesario exigirle altos requerimientos de corriente al BMS para que se encargue de que cada una de ellas no acceda a los límites superiores operativos inseguros de potencial enunciados anteriormente.

La configuración serie de paralelos, identificada como "nPxS", disminuye enormemente los requerimiento de canales de medición de tensión y relaja la selección de las pilas a utilizar. El potencial de cada paralelo es medido por un solo canal y sólo resulta práctico medir la corriente total del arreglo completo.

La relajación en la selección ocurre debido a que al poner en paralelo las pilas, debemos perseguir el objetivo de que se mantenga en cada uno la capacidad total lo más parecida posible. Esto se logra, agrupando adecuadamente las pilas, obteniendo en cada paralelo una suma total de capacidad casi idéntica.

Pero, ¿por qué es necesario elegir las pilas si ponemos un BMS?

La respuesta tiene que ver con que la colocación de un BMS no es gratuita en lo que se refiere a la complejidad de su instalación, requerimientos de corriente de ecualización y confiabilidad. La selección de pilas relaja notablemente los requerimientos fundamentalmente de corriente de ecualización y por ende, de potencia puesta en juego.

En el CTA (Centro Tecnológico Aeroespacial), contamos con personal con 17 años de experiencia obtenida en la visualización de la respuesta operativa de celdas tanto en aplicaciones reales como en ensayos de ciclado de laboratorio [3]. Esto nos ha permitido construir baterías que, a partir de una selección preliminar de las celdas, podemos relajar los requerimientos de la electrónica del BMS, hacia una electrónica más simple y de sólo visualización de parámetros operativos que hemos denominado BSS (Battery Supervisión System).

El concepto de preselección es simple pero eficaz. Se basa en realizar ciclados de laboratorio sobre las celdas individuales de tal manera de poder encontrar aquella que más asemejan sus respuestas operativas entre sí.

Hemos visto que cuanto mejor es la reputación que tiene el fabricante de pilas, mejor es su calidad constructiva y menor es la dispersión en lo referente a la respuesta funcional operativa de cada celda.

En este contexto de fabricantes de alta calidad, resulta mucho más fácil encontrar un acotado grado de "similitud" de respuesta operativa entre ellas. No es casual que, fabricantes de autos eléctricos puros, hayan instalado su propia fábrica de pilas, que además surge de una marca muy reconocida mundialmente como lo es Panasonic. Con esta iniciativa, ese fabricante se garantiza la calidad del producto al máximo nivel de similitud.

Las siguientes figuras muestran cómo responden pilas de litio en condiciones de ciclado de carga descarga de laboratorio, pilas símil Panasonic (genéricas) de 3,2Ah y de tecnología níquel cobalto aluminio (NCA).

La figura 4 muestra como son los perfiles de potencial durante la carga. Estos perfiles corresponden a ensayos realizados sobre 200 pilas. Las gráficas fueron solapadas a partir de un

software desarrollado en el CTA, el cual toma la información de los archivos originales y las coloca dentro de un mismo par de ejes de referencia

De la figura 4 puede verse la dispersión en el perfil de respuesta que ofrece cada una de ellas durante la carga a pesar de haber sido todas cicladas en la misma condición.

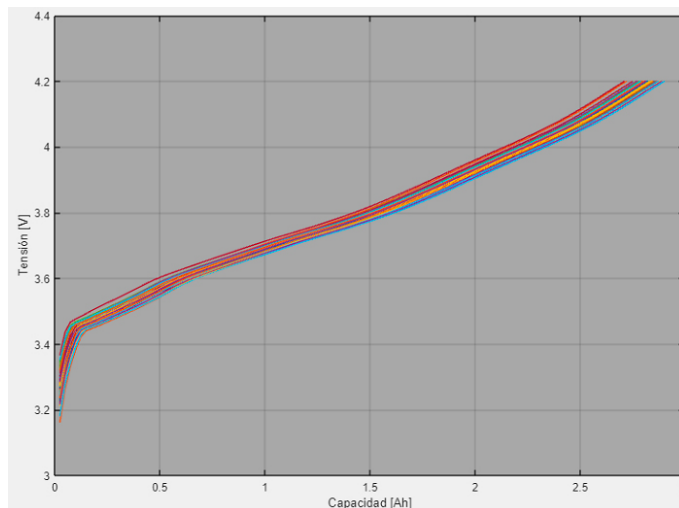


Figura 4. Perfiles de carga extraídos de ciclados de laboratorio a corrientes de C/2 en carga y descarga realizados en 200 pilas.

En la figura 5 se muestran los perfiles de descarga de estos mismos ensayos.

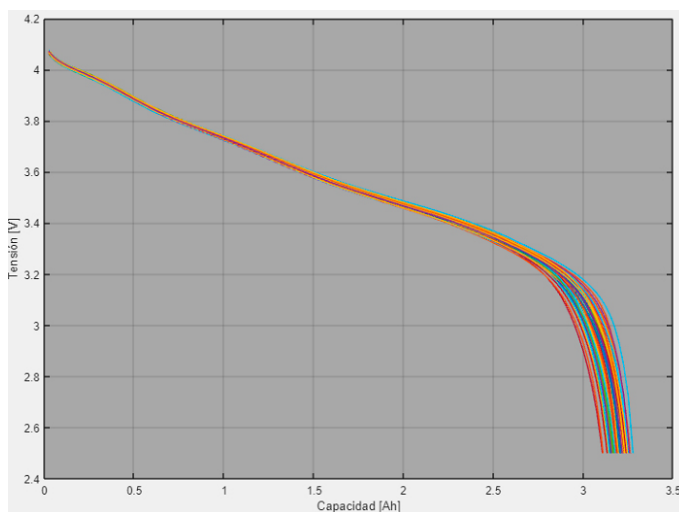


Figura 5. Perfiles de carga extraídos de ciclados de laboratorio a corrientes de C/2 en carga y descarga realizados en 200 pilas.

De la figura 5 puede observarse que los perfiles en descarga presentan menos dispersión en la primera zona que los de carga en todo su rango de capacidad. Esta dispersión es muy acotada hasta casi el 50% de estado de carga (50% de SOC, 1,6Ah aproximadamente). Esto deja ver que de no seleccionar las pilas previamente, sería beneficioso para la batería, no trabajar en rangos inferiores al 50% de SOC.

Hemos visto que si se colocan en serie pilas con dispersiones muy elevadas (diferencias de capacidad entre ellas mayores o iguales al 5% de la capacidad), se produce durante la carga y en

poco tiempo, problemas de desapareamiento en las tensiones individuales de la serie. Esto ocasiona la sobrecarga en aquellas pilas con capacidades menores, lo que genera sobre potenciales individuales más grandes que perjudican aún más al resto que todavía no llegó a la carga máxima.

Es importante destacar que aquella pila que llegó a cargarse a la capacidad máxima, si se la sigue cargando, convierte el exceso de capacidad en un incremento de tensión muy peligroso.

Esto significa que se comporta como si fuera un capacitor eléctrico.

A pesar que la corriente sigue circulando en la serie, el aumento de tensión en las que llegan a la carga máxima provoca la disminución en la tensión en aquellas que no lo hicieron (las de mayor capacidad). Esto es prohibitivo ya que perjudica aún más el desequilibrio entre celdas. Este fenómeno debe ser estudiado ya que su corrección o mitigación implicaría un beneficioso impacto en la fabricación de la batería.

Esto provoca un desgaste prematuro en las celdas sobrecargadas que termina definiendo el final de vida de toda la batería.

Si bien el BMS estaría evitando esto, hemos visto que no son capaces de poder manejar todo el exceso de carga y por ello, si hubiera existido una selección previa, este podría haber hecho mejor su trabajo.

Cuando hablamos de preseleccionar significa que elegimos aquellas celdas que funcionan con mejor similaridad para una dada aplicación. Aquellas que no se seleccionan, se las utiliza para conformar otros clusters pero no son descartadas.

La figura 6 muestra las bondades de la preselección de pilas antes de la construcción de la batería y la potencia del Software NATALiA (Nueva Aplicación para Tecnologías de Litio Argentino) desarrollado por el CTA.

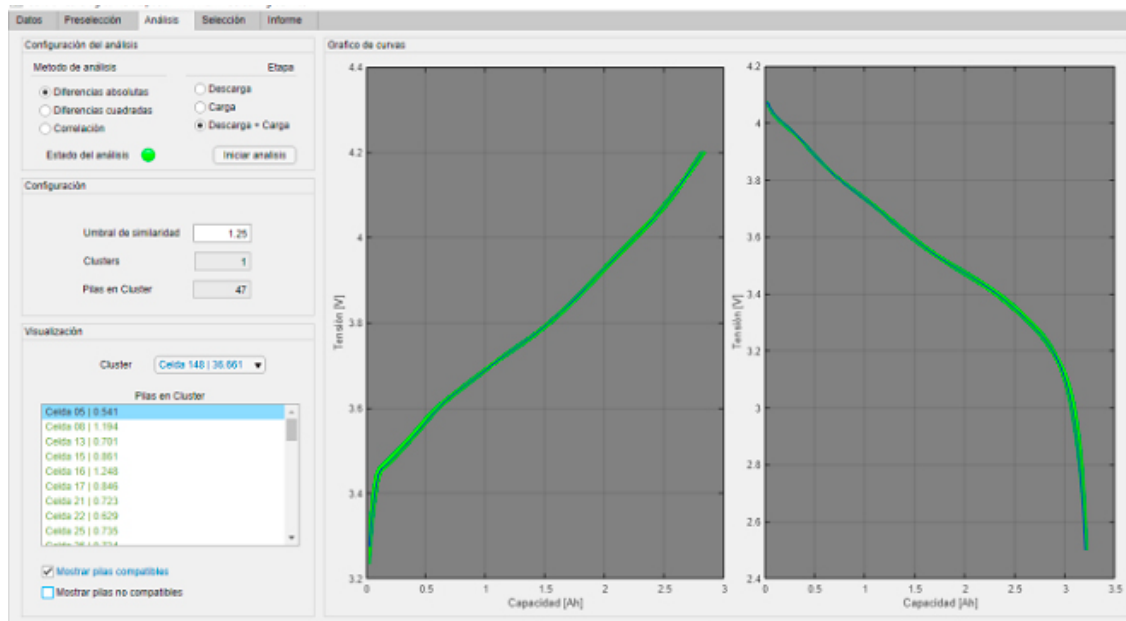


Figura 6. Software NATALiA desarrollado por el CTA.

El software NATALiA permite realizar primero una preselección incorporando parámetros tales como: capacidad media requerida, dispersión máxima aceptada y un varianza que está relacionada a la pendiente de caída de capacidad por cada ciclo realizado en los ensayos de laboratorio.

En este ejemplo, la capacidad media requerida para la preselección fue de 3,21Ah, la dispersión programada fue de $\pm 10\text{mAh}$ y se le solicitó una varianza máxima de $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ah/ciclo}$.

Al resultado de esta preselección, y en base a conceptos matemáticos y tomando valores de similitud adecuados podemos ver que el sistema NATALiA detecta un cluster de 48 pilas centradas en la pila identificada con el número 148 (línea negra sobre la banda verde de figura 6) en donde podemos ver la similitud de respuesta de este conjunto. Este proceso beneficia rotundamente la construcción de la batería que será construida en base a esta selección.

Cuanto más estrictos son los parámetros de preselección, menor será la cantidad de pilas en el cluster pero mejor la calidad en cuanto a similitud de respuesta.

En la figura 7 puede verse el conjunto de 200 pilas (gráfica en rojo + verde claro) que fueron las estudiadas y procesadas por NATALiA.

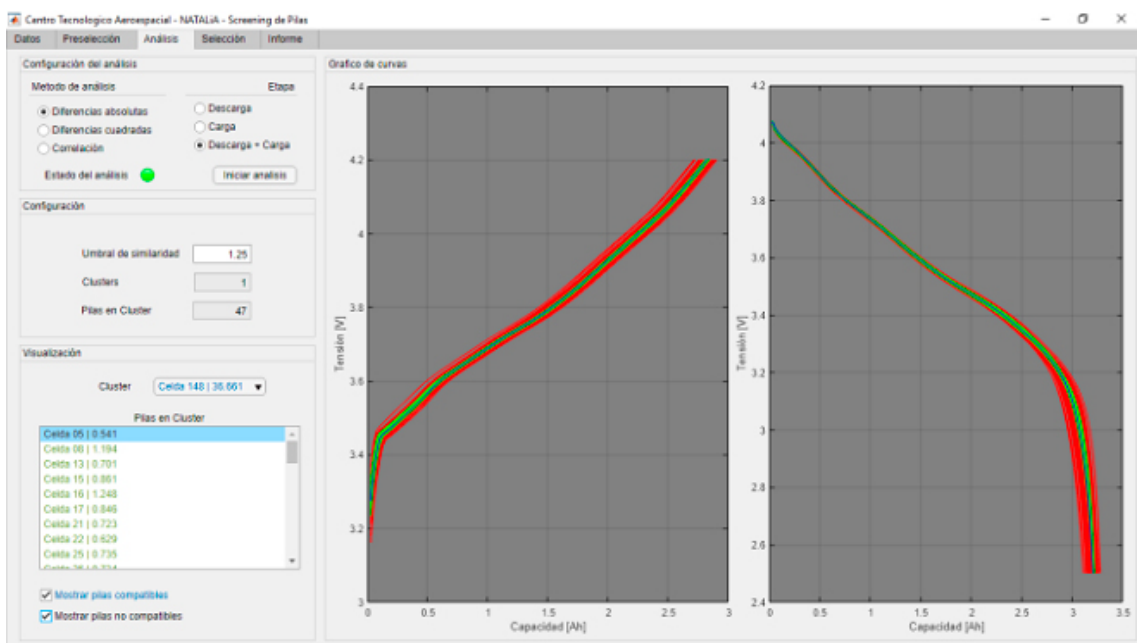


Figura 7. Muestra de todas las pilas más las preseleccionadas.

Se observa que las pilas con respuesta verde y la marcada en celeste en el cuadro de diálogo, conforman el cluster seleccionado con las características previamente enunciadas. Las indicadas en rojo son las que no fueron seleccionadas pero que pueden integrar otro grupo en alguna futura aplicación.

El concepto de preselección maximiza las oportunidades de obtener una batería de muy alta calidad operacional y por ende con un alto nivel de seguridad operativa.

Aclaración: En muchos casos, la utilización de un BMS debe acotarse debido a la gran cantidad de pilas o bien a la merma en la confiabilidad que estos equipos introducen más aún cuando no es posible su reparación. Un ejemplo es la empresa ABSL que provee baterías espaciales y que no utiliza BMS. Esta empresa es la que proveyó, por ejemplo, las baterías de los Rover funcionales en marte y las de nuestro satélite SAC-D.

Es importante recordar que siempre la confiabilidad de un producto está altamente relacionada a la cantidad de componentes que intervienen en él.

Es de destacar también, que cuando las baterías son de alta potencia, es muy difícil que un BMS pueda actuar sobre el control de sobrecarga debido a las grandes corrientes puestas en juego (decenas de amperes).

Este es el caso de los vehículos eléctricos en donde la carga puede rondar las decenas o centenares de amperes. En esta situación, cuando una de las celdas llega a su potencial máximo y otros todavía no, es necesario redireccionar el exceso de potencia de la celda sobrecargada a las restantes que no lo están.

Sin importar la técnica que se utilice para derivar esa potencia, ésta siempre es a costa de perder rendimiento y disminuir la confiabilidad. El problema es que esa pérdida de rendimiento se traduce en calor que queda en el ambiente de la batería generando otro inconveniente a resolver.

2. Desarrollos realizados por el CTA.

Los desarrollos realizados desde el CTA han sido variados y hemos utilizado distintas tecnologías de litio y de diferentes fabricantes mayoritariamente de origen chino.

Para aplicaciones en vehículos eléctricos hemos siempre utilizado la tecnología de LiFePO₄. Esto es debido a que son altamente seguras de operar, soportando agresiones en tensión y corriente como ninguna otra tecnología [4], [5]. Hemos realizado ensayos sobre pilas de 3,5Ah (formato 32650) que son capaces de drenar 20C amperes (70A, donde C= capacidad) y toleran ciclados de cargas y descargas a 20C durante 200 ciclos sin deterioro aparente.

Si bien no son las que poseen la mayor densidad de energía (ronda los 150 Wh/kg), son altamente seguras. Esta densidad sin embargo, en términos de comparación con la de plomo-ácido, resulta aproximadamente tres veces mayor.

A nuestro entender, la respuesta de esta pila es la mejor para aplicaciones de electromovilidad.

Dado que las investigaciones y desarrollos en litio no han llegado a su techo teórico de densidad de energía, la evolución en la tecnología de LiFePO₄ podría permitir llegar a valores del orden de los 200Wh/kg o superior lo que la convertiría en la pila ideal para aplicaciones terrestres.

En realidad, ninguna de las tecnologías de litio ha llegado a su techo teórico y es por eso que son tan importantes las investigaciones realizadas con diferentes aditivos y estructuras atómicas que permitirán acceder a los niveles teóricos de densidades de energía. El número objetivo debería estar en el orden de 500Wh/kg [1].

Un valor de 500Wh/kg, dejaría a un auto eléctrico de alta gama con un peso en baterías de menos de 250Kg con autonomías de 700Km. Si la densidad de energía pudiera estar en el orden de los 1000Wh/kg, se conseguirá eso mismo pero con un peso de 125Kg.

Una densidad de energía de 1000Wh/kg permitiría también la construcción de aviones eléctricos puros con autonomías muy similares a las del combustible equivalente.

Como dato adicional, en el área espacial hemos usado la tecnología LiFePO₄ en aplicaciones en vectores y proyectos de aplicación militar.

También hemos usado la tecnología NCA (Níquel Cobalto-Aluminio), con densidades de energía de 243 Wh/kg [6] con excelentes resultados en batería prototipos de uso en satélites.

Conclusiones

Las pilas de litio con sus diferentes tecnologías permiten construir baterías en todas las aplicaciones, sin embargo, la elección de la tecnología a utilizar no es trivial. Es necesario entonces, luego de seleccionar una tecnología para una dada aplicación, estudiar el comportamiento de la seleccionada antes de hacer la compra e integración de la batería completa. La misma importancia tiene la posibilidad de hacer una preselección utilizando

conceptos de similaridad operativa. Esto baja enormemente los requerimientos hacia el BMS, dando mayor confiabilidad y seguridad operativa.

Es importante recordar que la calificación de pilas adquiridas a distintos fabricantes, permite seleccionar aquel que no solo cumple las características de sus hojas de datos sino también detectar cual es el que posee la menor dispersión de fabricación. Esto mejora y facilita la preselección.

El sobredimensionamiento de baterías es otra herramienta que permite mantener la operación de una batería de litio lejos de la sobrecarga y de la sobre descarga (operación en zona segura). Reservar un 10% en el extremo superior de la carga y un 10% antes del final de la descarga, es una herramienta válida para evitar deterioros y desequilibrios en las celdas. A medida que los costos de las pilas se hagan cada vez más bajos, esta simple protección se hará cada vez más aplicable.

La información suministrada en este documento está basada en 17 años de experiencia acumulada sobre la visualización, el diseño y construcción de distintas batería de litio.

Agradecimientos

El Ingeniero Garaventa agradece al CTA por todo el apoyo y las libertades brindadas para poder realizar todos los desarrollos. Esto es lo que se requiere en todo proceso creativo para obtener resultados concretos. También agradece a la CICBA por su apoyo permanente.

Referencias

[1]Lithium Process Chemistry.pdf, ELSIVIER, 2015. Editor: ALEXANDRE CHAGNES, JOLANTA SWIATOWSKA

[2]https://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries

[3]Manual de comportamiento en operación de baterías de Ni-H2 de uso espacial. Misión SAC-C.G. Garaventa, A. Bonessi, A. Visintín, W. Triaca. Año 2000

[4] Comparison Common Lithium Technologies.pdf www.incellint.com

[5]Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron. ELSIVIER, Engineering Science and Technology, an International Journal 19 (2016) 178-188. T.V.S.L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao

[6]<https://pdf1.alldatasheet.es/datasheet-pdf/view/597043/PANASONICBATTERY/NCR18650B.html>

[7]<http://inventuspower.com/wp-content/uploads/2017/05/Medium-Format-Li-ion-Battery-Design-Guidelines-White-Paper.pdf>

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Guillermo Garaventa

Calle 46 número 276
La Plata - Argentina
Guillermo.garaventa@ing.unlp.edu.ar
<http://www.cta.com.ar>

Ingeniero Electrónico Guillermo Garaventa, investigador aplicado con desarrollos en sistemas avanzados de almacenamiento de energía, aplicaciones en energías renovables, electromovilidad y en el área espacial.

Marcos Actis

Calle 46 número 276
La Plata - Argentina
mactis@ing.unlp.edu.ar
<http://www.cta.com.ar>

Doctor Ingeniero Marcos Actis, investigador aplicado con desarrollos en sistemas aeronáuticos y aeroespaciales tales como helicópteros, desarrollos de instrumentos de aplicación espacial, lanzadores y diseño de zonas de lanzamiento.