



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Baterías de ion Litio

Andrea Calderón

Laboratorio de Energías Sustentables, Instituto de Física

Enrique Gaviola, CONICET, Universidad Nacional de Córdoba



CONICET



Universidad
Nacional
de Córdoba

I F E G



<http://www.laesunc.com/laes/>



FAMAF
Facultad de Matemática,
Astronomía y Física



I F E G



FCQ
Facultad de
Ciencias Químicas



FCEfYN
Facultad de
Ciencias Exactas
Físicas y Naturales

Y-TEC
YPF TECNOLOGÍA



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



Reforma
Universitaria 1918

Fundada en 1613 es la primera universidad del país y una de las primeras en Suramérica.



INTEGRANTES

+ 20 Investigadores CONICET
& 15 becarios doctorales y
postdoctorales



Prof. Dr. Ezequiel Leiva



Prof. Dr. Guillermina Luque



Prof. Dr. Daniel Barraco





Clase 5

BATERÍAS DE ION LITIO

Tipos de Baterías de Litio. Baterías de ion – litio: Estructura y Composición. Principios de funcionamiento. Materiales activos. Diseños de distintos tipos de electrodos, separadores y electrolitos.

¿Porqué Litio?



-Tiene altísima capacidad teórica (3860 mAh/g)

-Tiene el menor potencial de reducción (-3.04V vs. SHE)

-Es el metal de menor densidad (0.535 g/cm³).

Breve historia de las baterías de litio

1817 - Arfwedson y Berzelius descubren el elemento litio mientras analizan petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$).

1821 - Brande and Davy logran separarlo mediante electrólisis del óxido de litio.

1913 - Lewis comienza a explorar sus propiedades electroquímicas.

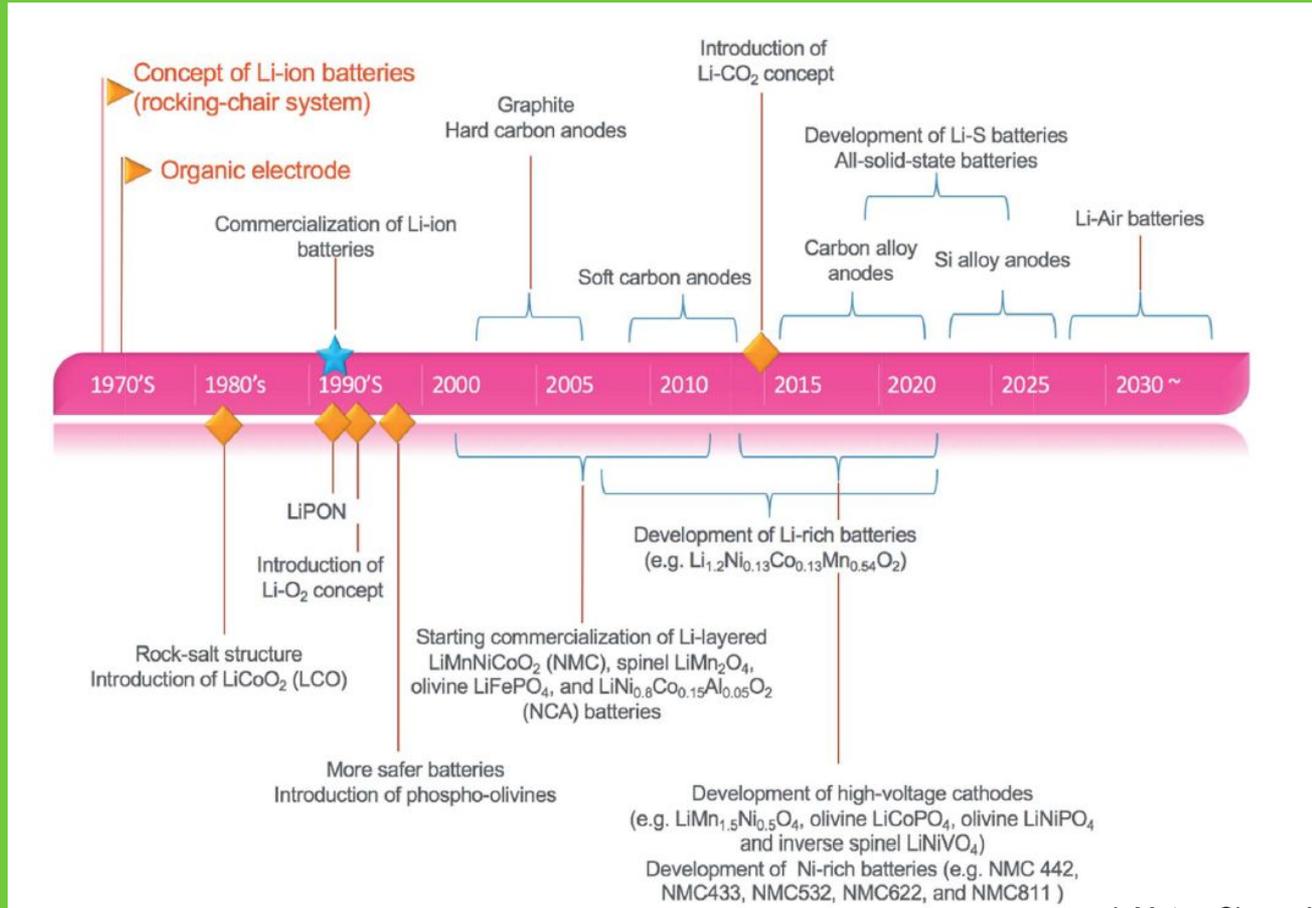
1958 - Harris encuentra que en algunos solventes apróticos se forma una capa de pasivación sobre el litio que permite el paso de iones mientras lo protege de seguir reaccionando con el medio.

1969 - Primer batería de litio comercial Li//SO_2

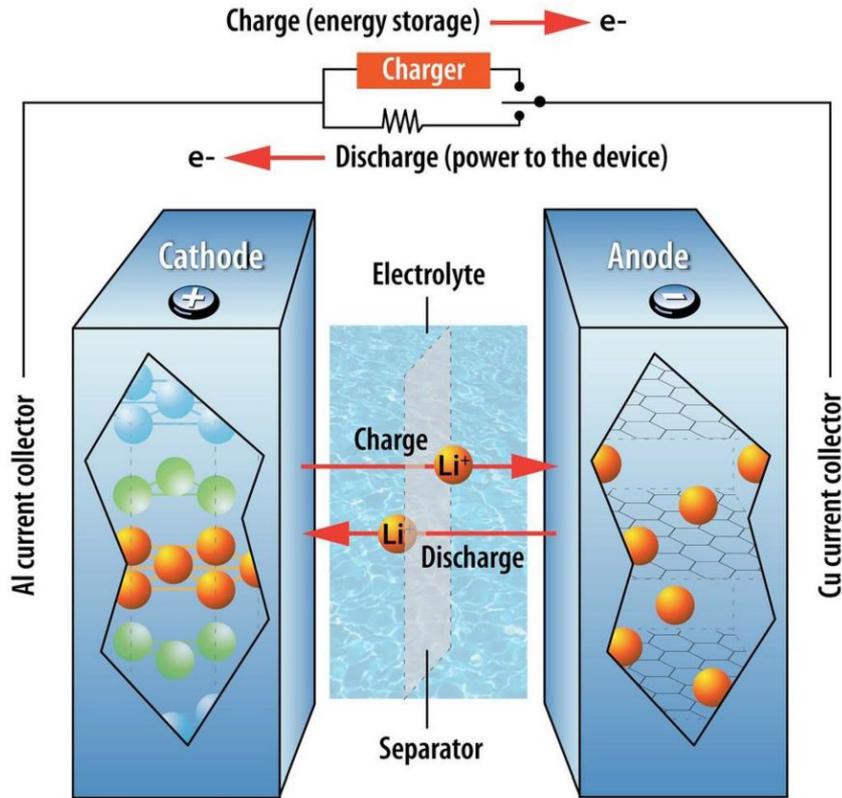
Electrochemical System	Voltage (V)	Specific Energy		Commercial Co. (Issue)
		Wh/kg	Wh/L	
Li//TiS ₂	2.1	130	280	Exxon (1978)
Li//LiAlCl ₄ -SO ₂	3.2	63	208	Duracell (1981)
Li//NbSe ₃	2.0	95	250	Bell Telephone Lab. Inc. (1983)
LiAl//polyaniline	3.0	-	180	Bridgestone (1987)
Li//MoS ₂	1.8	52	140	MoLi Energy (1987)
Li//V ₂ O ₅	1.5	10	40	Toshiba (1989)
LiAl//polypyrrolle	3.0	-	180	Kanebo (1989)
Li//Li _{0.3} MnO ₂	3.0	50	140	Tadiran (1989)
LiVO _x	3.2	200	300	Hydro-Québec (1990)
C//LiCoO ₂	3.6	150-190	-	Sony (1991)

1973 - Goodenough propuso LiCoO_2 como nuevo material catódico, el cual fue patentado en 1979.

Baterías de ion-Li en el tiempo



Esquema de una celda electroquímica de Li-ion



Cátodo: LCO, LMO, NMC, LFP.

Ánodo: grafito, Si, Sn, aleaciones, titanatos de litio, Li metal (LMBs)

Electrolito: Líquido, con aditivos, sólidos cerámicos, sólidos poliméricos

Separador: Membranas monocapas y multicapas de Polietileno y polipropileno (Hipore, Celgard)

Celdas botón (coin cells)



Baja capacidad y potencia.
Aplicaciones móviles.
Económicas
Usos en investigación básica.

Cilíndricas



Mayor capacidad y potencia
(3.5Ah - 10Ah).
Mayor vida útil (>15000)
Aplicaciones móviles y
estacionarias.
Autoportantes.

Celdas bolsa (pouch cells)



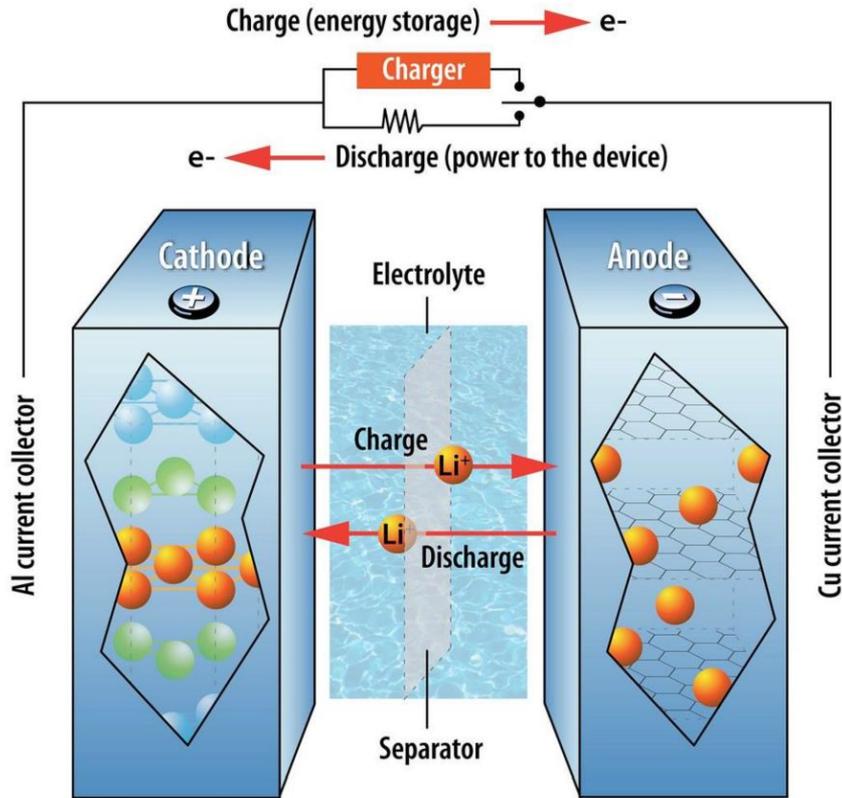
Alta capacidad y potencia
(20Ah-100Ah).
Bajo peso.
Económicas.
No son autoportantes.
Menor vida útil (2000 ciclos)
Aplicaciones móviles.

Prismáticas



Muy alta capacidad y potencia (100Ah -
300Ah).
Autoportantes
Aplicaciones móviles y estacionarias.
Mayor peso.
Óptimas para aplicaciones de alto
voltaje.
Más electrolito.
Vida útil intermedia.

Esquema de una celda electroquímica de Li-ion



Cátodo: LCO, LMO, NMC, LFP.

Ánodo: grafito, Si, Sn, aleaciones, titanatos de litio, Li metal (LMBs)

Electrolito: Líquido, con aditivos, sólidos cerámicos, sólidos poliméricos

Separador: Membranas monocapas y multicapas de Polietileno y polipropileno (Hipore, Celgard)

Baterías de litio: reacciones de intercalación

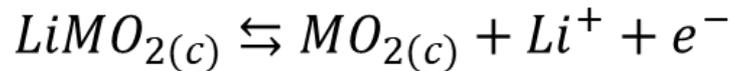
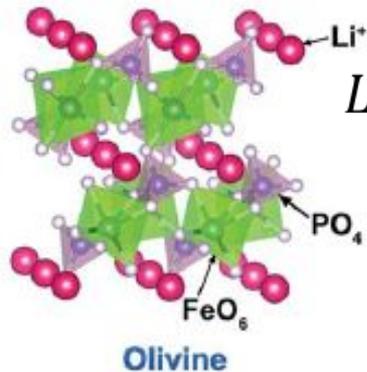
Las reacciones de intercalación involucran agregar o remover un ión, átomo o molécula de la estructura cristalina de un material sin destruir el cristal. (*rocking chair*)

Para que ocurran reacciones de intercalación reversibles:

a) los materiales tienen que ser cristalinos

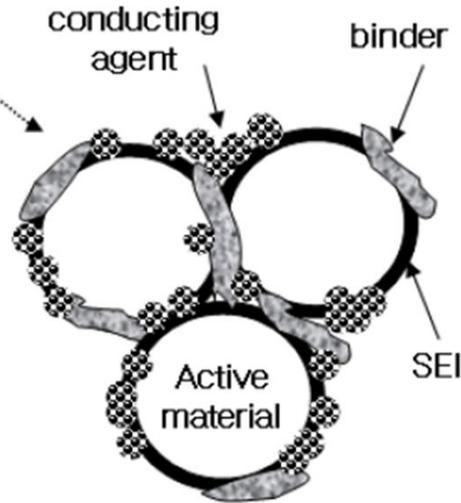
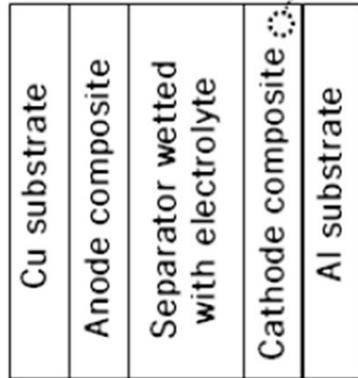
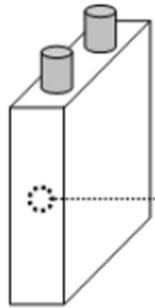
b) existir sitios vacíos: vacancias aisladas, canales 1D, 2D o redes 3D

c) conductividad iónica como conductividad electrónica.



¿Como se confeccionan los electrodos para baterías de litio?

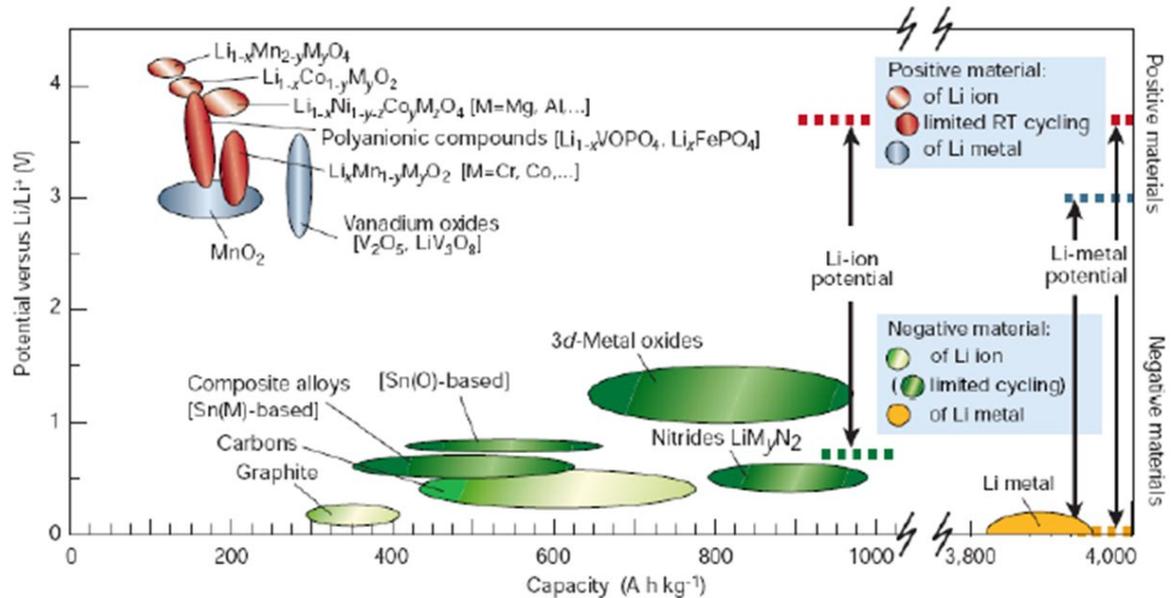
Material activo-agente conductor-aglutinante



Los objetivos de la investigación en baterías de litio son: disminuir el peso y tamaño, aumentar la densidad energética, aumentar la potencia, aumentar el número de ciclos que la batería soporta, mejorar la seguridad de la batería, disminuir su impacto ambiental y disminuir su costo.

Debido a que la densidad de energía y el voltaje de operación de la batería están determinados por los materiales activos de los electrodos, el principal volumen de investigación se concentra en estos tópicos.

El desempeño de las baterías de Li-ion está principalmente limitado por el cátodo que en general tienen menor capacidad energética que los materiales anódicos, además de ser más costosos.



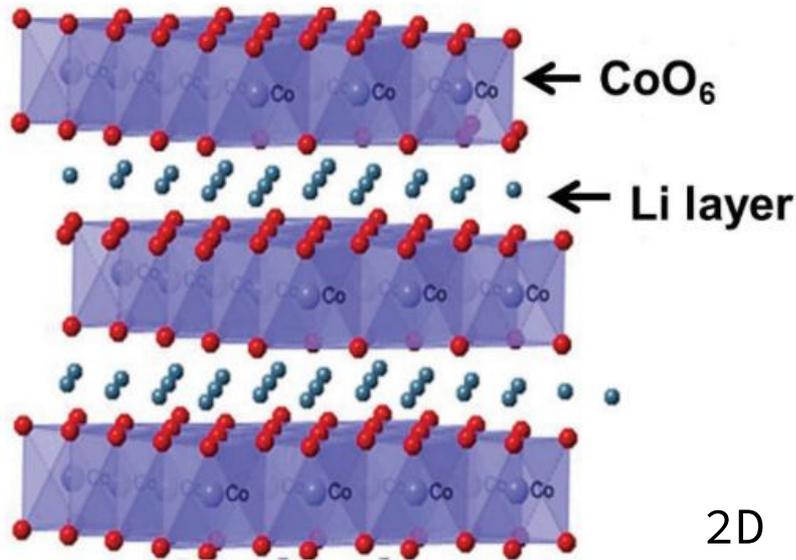
Requisitos básicos para un material activo

- Las reacciones de intercalación-desintercalación de Li^+ tienen que ser reversibles
- La reacción entre el material y Li^+ debe proveer alta energía libre para obtener un alto potencial de celda.
- Debe tener una buena conductividad electrónica que permita adicionar o remover electrones fácilmente.
- El material debe ser capaz de incorporar la mayor cantidad posible de iones Li^+ sin alterar demasiado su estructura, lo que incrementa la estabilidad y ciclabilidad de la celda.
- Alta conductividad de Li^+ para operar en condiciones de alta potencia.
- No contaminante.
- Seguro.
- Menor costo.

MATERIALES CATÓDICOS

- 1) Óxidos y calcogenuros de metales de transición
- 1) Moléculas orgánicas
- 1) Polímeros

Materialles Catódicos: Óxidos simples de metales de transición LiCoO_2



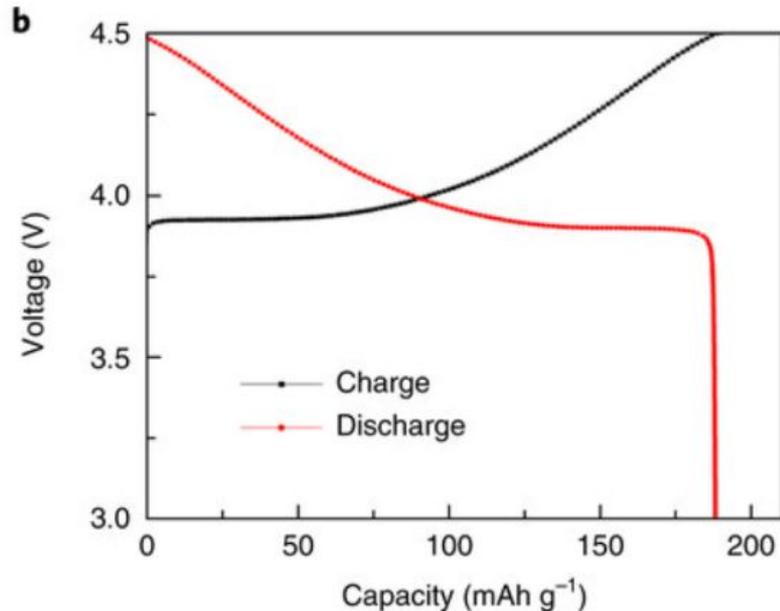
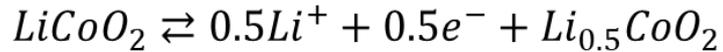
Ventajas:

- Estructura con alta cristalinidad
- Alto potencial de descarga 4.0 V vs. Li/Li+
- Alta densidad energética 274 mAh g^{-1}
- Síntesis fácilmente escalable

Desventajas:

- Muy contaminante
- A temperaturas mayores a 130°C o en sobrecarga se descompone liberando grandes cantidades de oxígeno que reacciona con el electrolito en una explosión.
- Costoso

Materiales Catódicos: Óxidos simples de metales de transición LiCoO_2



A pesar de tener una alta capacidad de carga teórica, en la práctica sólo reacciona la mitad del Li disponible, por lo que la capacidad real es menor.

Algunas estrategias:

- Recubrimiento de las partículas con carbono.
- Recubrimiento de las partículas con materiales inorgánicos (ZrO_2 , TiO_2 , FePO_4 , etc.)
- Dopado con metales.

Materiales Catódicos: Óxidos simples de metales de transición LiMnO_2

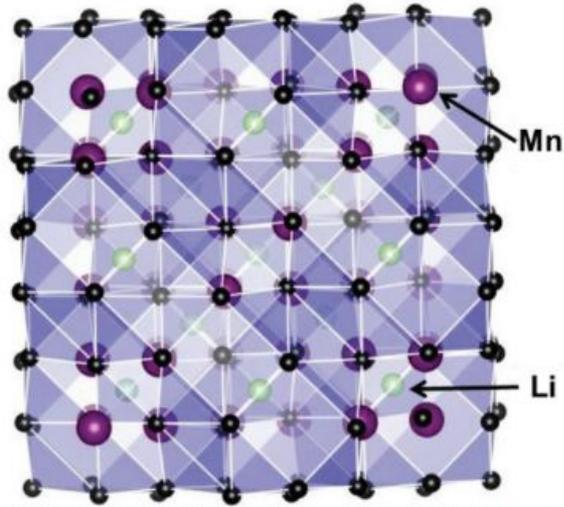


FIGURE 3. Crystal structure of LiMn_2O_4 .

3D



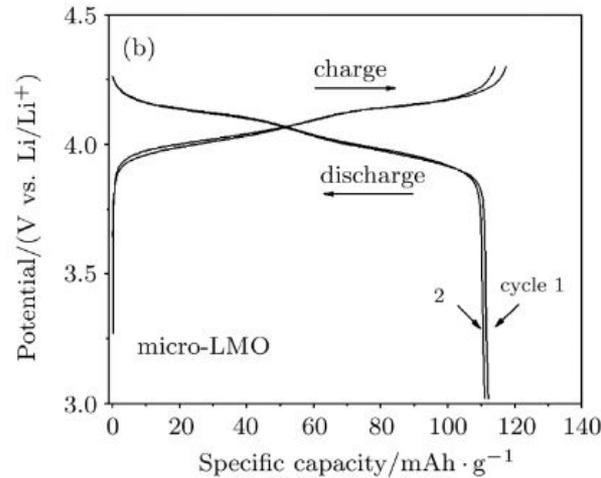
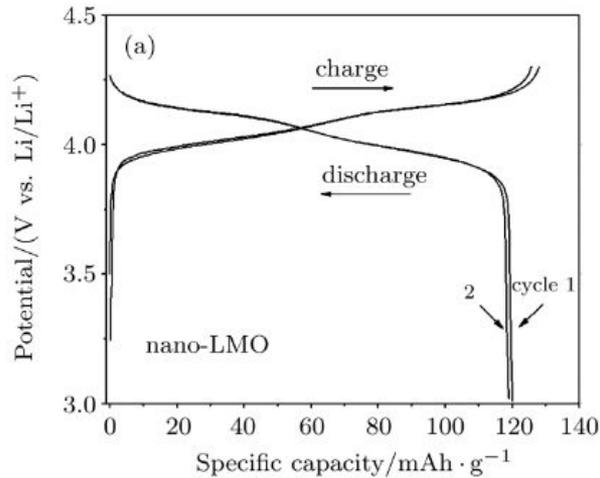
Ventajas:

- No contaminante.
- Menos costoso que Co
- Alta capacidad $\sim 270 \text{ mA h g}^{-1}$
- Alto potencial de descarga

Desventajas:

- Cambio de fase
- Disolución de Mn^{2+} en el electrolito
- Baja ciclabilidad

Materiales Catódicos: Óxidos simples de metales de transición LiMnO_2

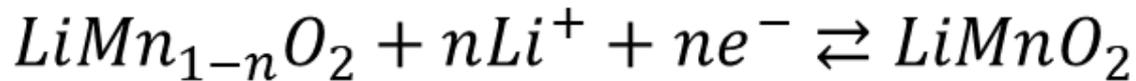


- LiMnO_2 se convierte en LiMn_2O_4 (spinel) lo que provoca pérdida de capacidad durante el ciclado.
- Mn^{2+} es soluble en el electrolito y desestabiliza la SEI del ánodo.

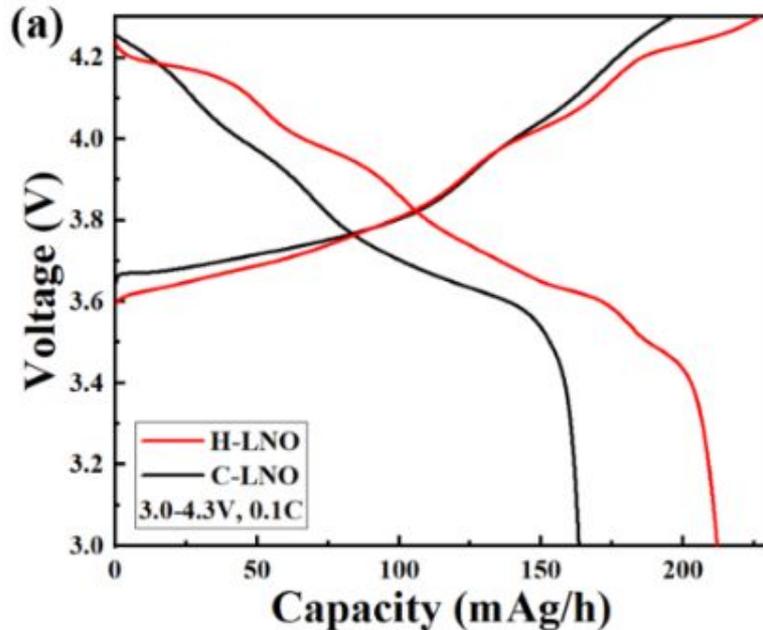
Estrategias:

- Dopar con cationes (Ni, Mg, Al, Cr, Zn, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Nd, and La).

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ muestra el mejor comportamiento electroquímico.



Materiales Catódicos: Óxidos simples de metales de transición LiNiO_2



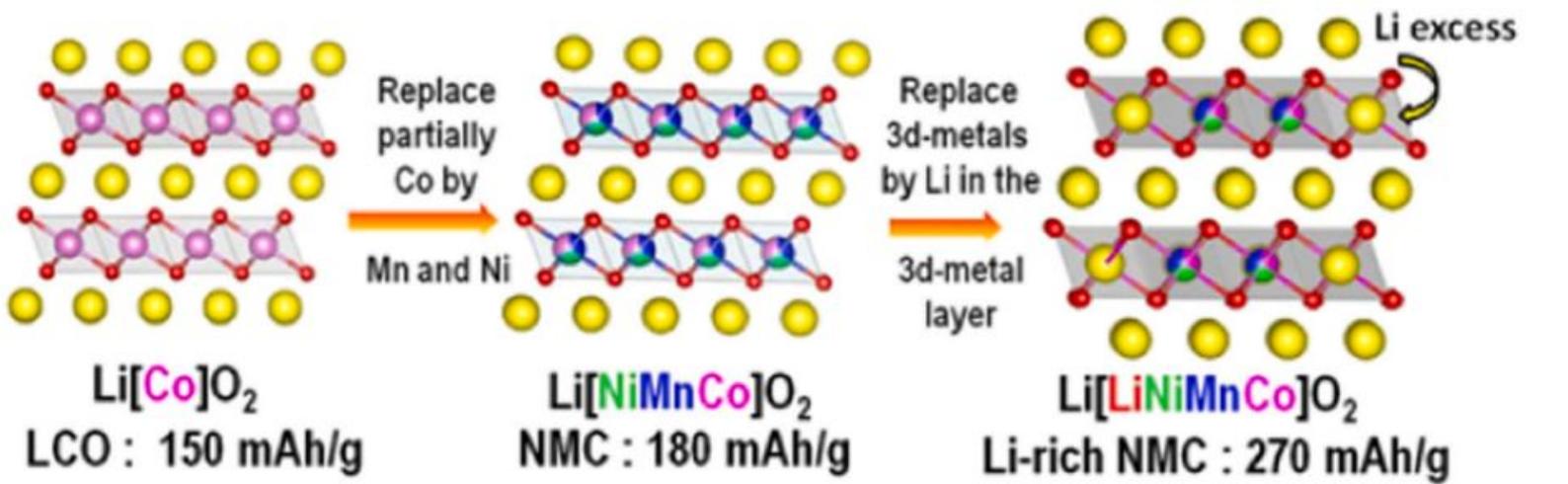
Ventajas

- Tiene la misma estructura cristalina que LCO.
- Tiene alta capacidad de carga (275 mAh g^{-1})
- Menos costoso que Co.
- No sufre cambios en su estructura cristalina.

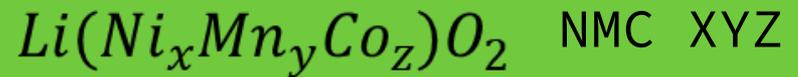
Desventajas

- Difícil de sintetizar con la estructura cristalina deseada ya que los radios iónicos de Ni^{3+} (0.69 \AA) y Li^+ (0.76 \AA) por lo que los cationes se intercambian en la estructura cristalina.
- A temperaturas por encima de 250°C Ni^{3+} es inestable.

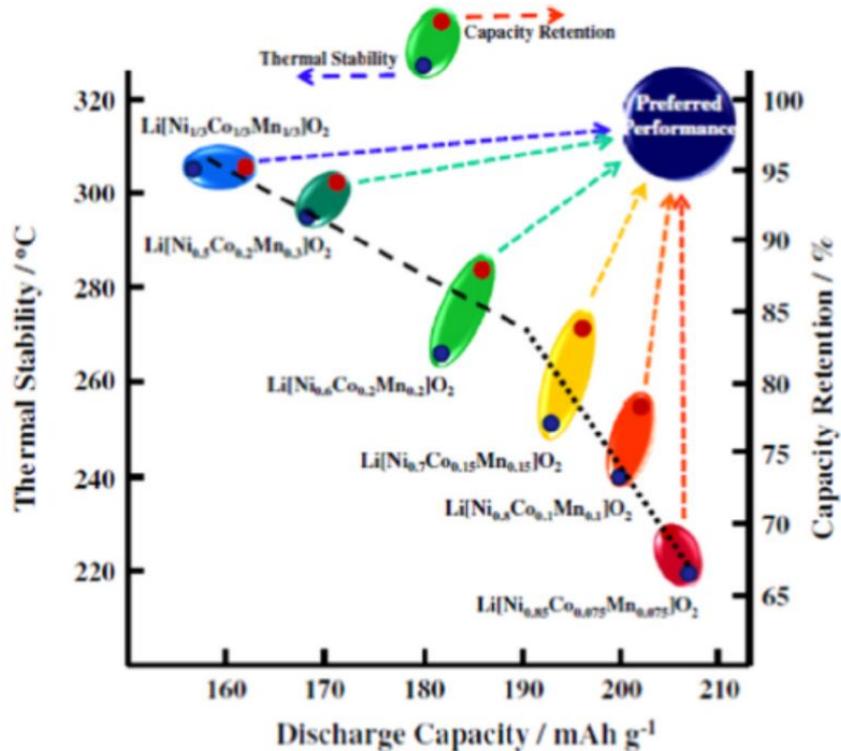
Materiales Catódicos: Óxidos mixtos de metales de transición NMC



- La combinación de Ni, Mn y Co tiene efectos sinérgicos.
- NMCs son cátodos con un potencial de alrededor de 4 V, con una buena estabilidad estructural, excelente reversibilidad, más seguridad incluso a altas temperaturas.



Materiales Catódicos: Óxidos mixtos de metales de transición NMC

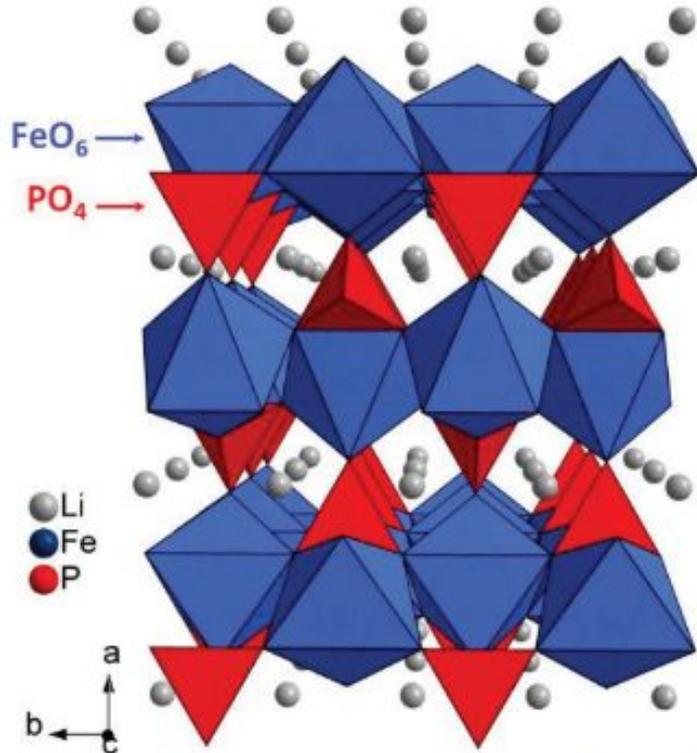


Co: mejora el comportamiento electroquímico a corrientes altas.

Ni: mejora la capacidad. Introduce inestabilidad en la estructura, reduciendo la ciclabilidad

Mn mejora la estabilidad térmica.

Materiales Catódicos: Olivinas LiFePO_4



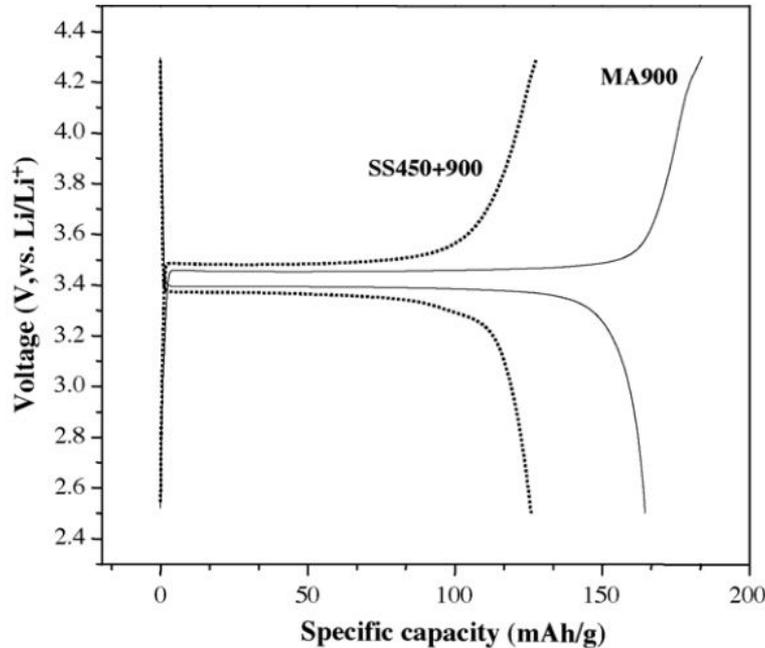
Ventajas

- Bajo costo.
- Excelente estabilidad térmica.
- Bajo impacto ambiental.
- Baja toxicidad.
- Resiste altas densidades de corriente.
- Larga vida útil.
- Muy estable.

Desventajas

- Baja conductividad eléctrica.
- Susceptible a oxidación.
- Baja conductividad iónica entre las fases $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$.
- Menor capacidad que LiCoO_2 . (170 mAh g⁻¹)
- Menor potencial que LiCoO_2 y LiMnO_4 (3.45 V vs. Li/Li+).

Materiales Catódicos: Olivinas LiFePO_4



ESTRATEGIAS

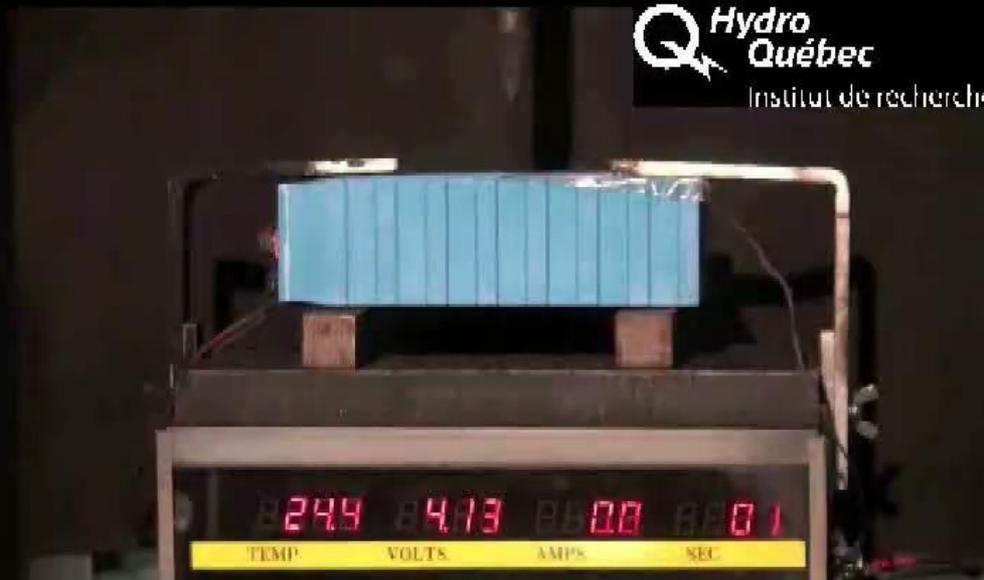
- recubrir las partículas del material con carbono conductor
- incorporar el material en redes conductoras
- disminución del tamaño de partícula.

El fuerte enlace P-O en el anión PO_4^{4-} es el que evita el desprendimiento de O y le confiere tanta estabilidad al material.



LCO Perforación

 **Hydro Québec**
Institut de recherche



LFP Perforación



Hydro
Québec

Institut de recherche



23.1

332

00

00:52

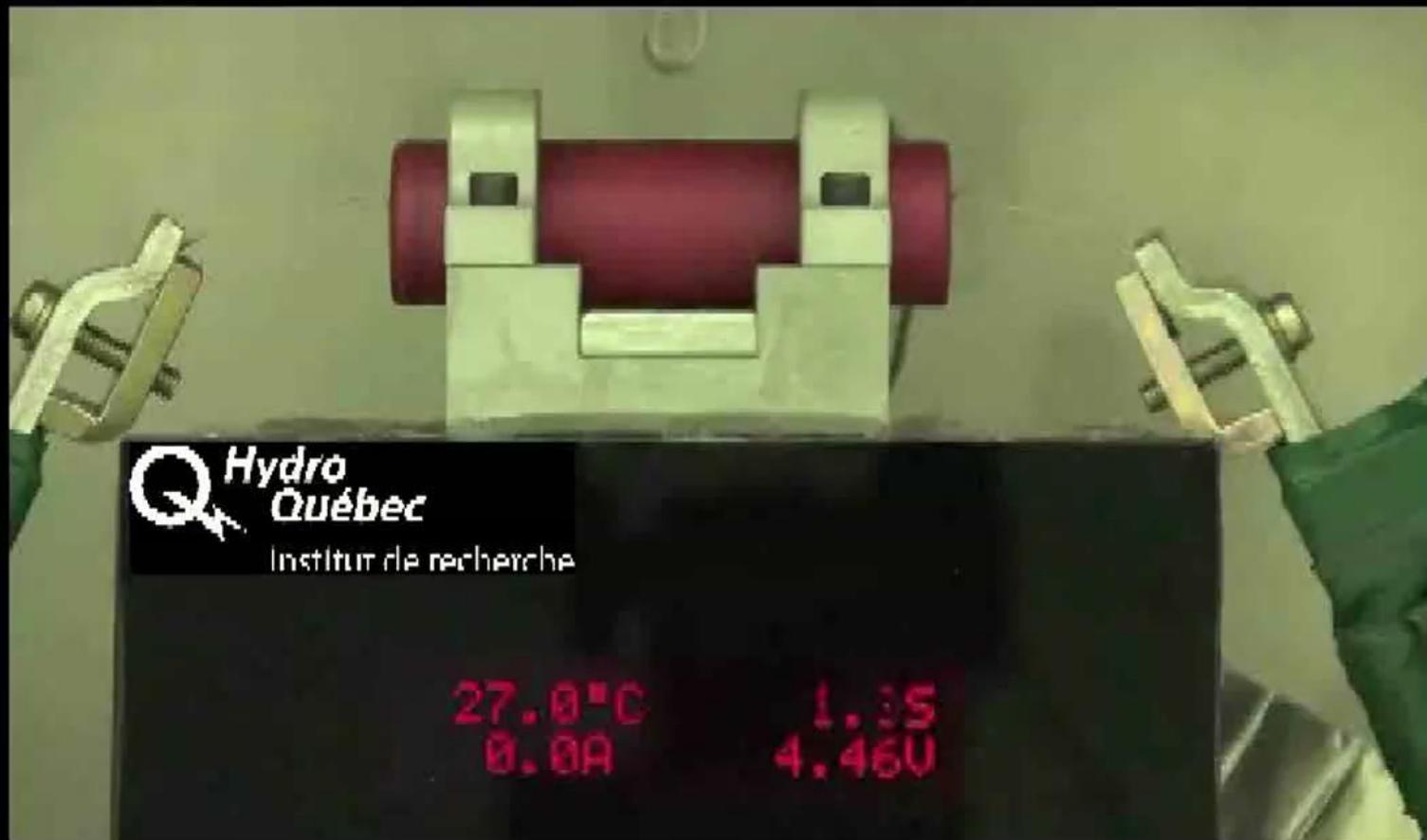
TEMP

VOLTS

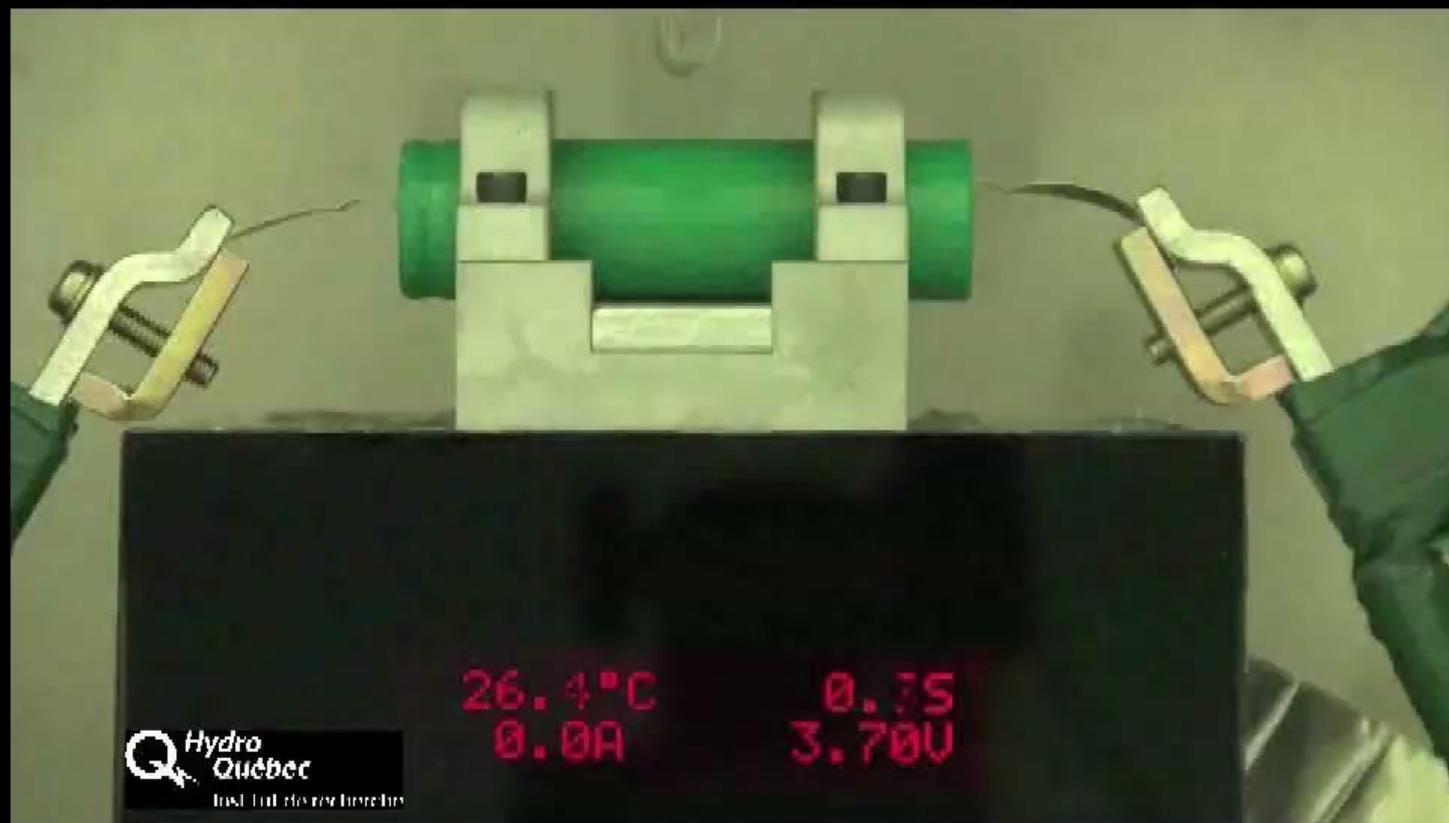
AMPS

SECS

LCO Doblado



LFP Doblado



Comparación entre algunos materiales catódicos

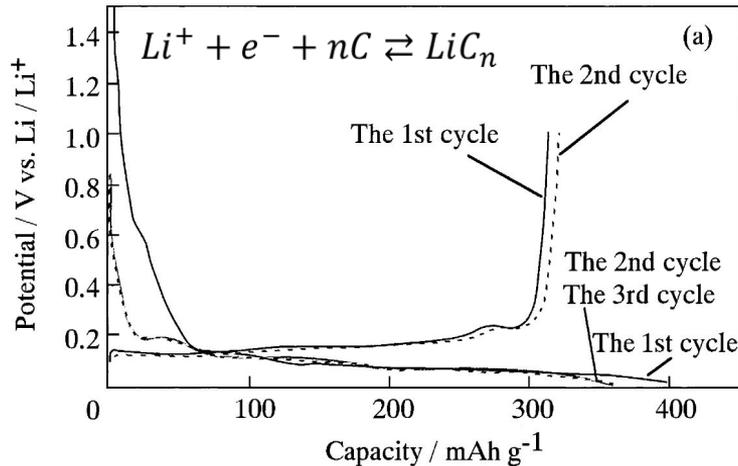
Active materials	Specific capacity mA h g ⁻¹ /mA h cm ⁻³	Potential (V vs. Li ⁺ /Li)	Advantages	Disadvantages
LiFePO ₄	170/612	3.4	Low cost, stable long cycle, commercialization	Low electronic conductivity, low specific capacity, low energy density
LiCoO ₂	140/714	3.8	Long cycle, mature technology, high voltage, high energy density	High cost, low specific capacity, high toxicity, low thermal stability, irreversible phase change
High-voltage LiCoO ₂	185/944	3.95		
LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	200/930	3.8	Super high voltage, high energy density	Low specific capacity, low thermal stability, irreversible phase change, electrolyte decomposition, poor cycle stability
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	220/979	3.6		
LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ (LNMO)	147/625	4.7		
LiNiPO ₄ (LNP)	169/657	5.1		
LiCoPO ₄ (LCP)	167/618	4.8		
CuF ₂	528/2002	3.55	High specific capacity, low cost, high energy density	Large voltage hysteresis, poor cycle stability, low reversibility, poor rate capability, material dissolution, volume change
FeF ₃	712/2196	2.74		
CoF ₂	553/2038	2.80	High specific capacity, high energy density	Highly soluble in liquid
NiF ₂	554/2040	2.96		
CuCl ₂	399/1115	3.17	High specific capacity, low cost	Dissolution and shuttle, low working potential, low electronic conductivity, large volume change
FeCl ₃	496/1172	2.83		
S	1675/1937	2.28	Abundant, low toxicity, rather low cost, high specific capacity, high energy density	Rather poor reaction kinetics
Li ₂ S	1166/1937	2.28		
O ₂	1675/2698	2.96	High specific capacity, high electronic conductivity	High cost/high toxicity, dissolution and shuttle, low working potential
Li ₂ O ₂	1168/2698	2.96		
Se	679/1659	2.07		
Li ₂ Se	578/1659	2.07		

MATERIALES ANÓDICOS

- 1) Materiales basados en carbono
- 1) Materiales basados en silicio
- 1) Aleaciones
- 1) Materiales de conversión de metales de transición

Materiales anódicos de carbono

En 1987, Yoshino et al. demostraron que un carbono preparado a partir de coque tenía una capacidad reversible de $\approx 200 \text{ mAh g}^{-1}$ y una excelente retención de capacidad. Lo combinó con un cátodo de LCO desarrollado Goodenough en un electrolito de base carbonatada y patentó la primera LIB (A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, US Patent 4668595 A, 1987).



En el primer ciclo de descarga se forma una capa sobre el electrodo producto de la descomposición del electrolito: **SEI (solid electrolyte interphase)**

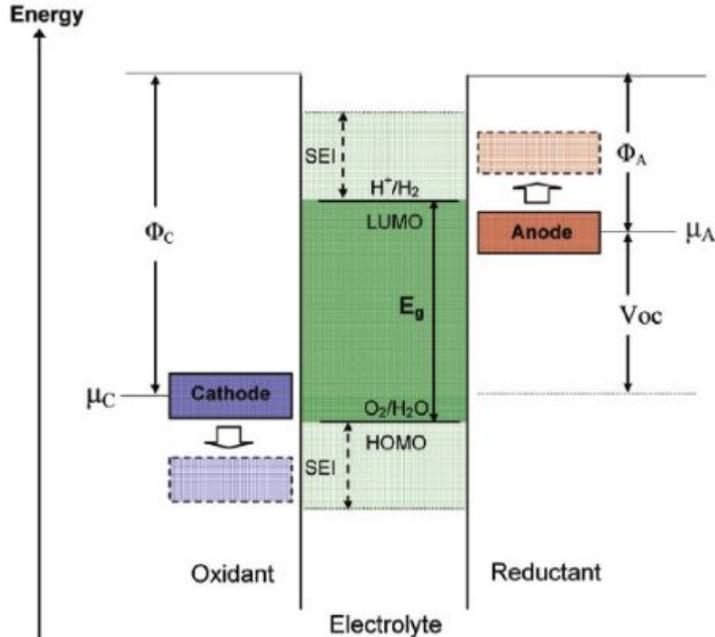
Ventajas

- Abundante
- Buena conductividad electrónica
- Bajo costo
- Estructuras favorables para la inserción de Li⁺
- Potencial de litación muy bajo (0.2 V)

Desventajas

- Baja capacidad de carga
- Baja rate capability
- Riesgos de seguridad por la deposición de litio metálico y formación de dendritas

SEI



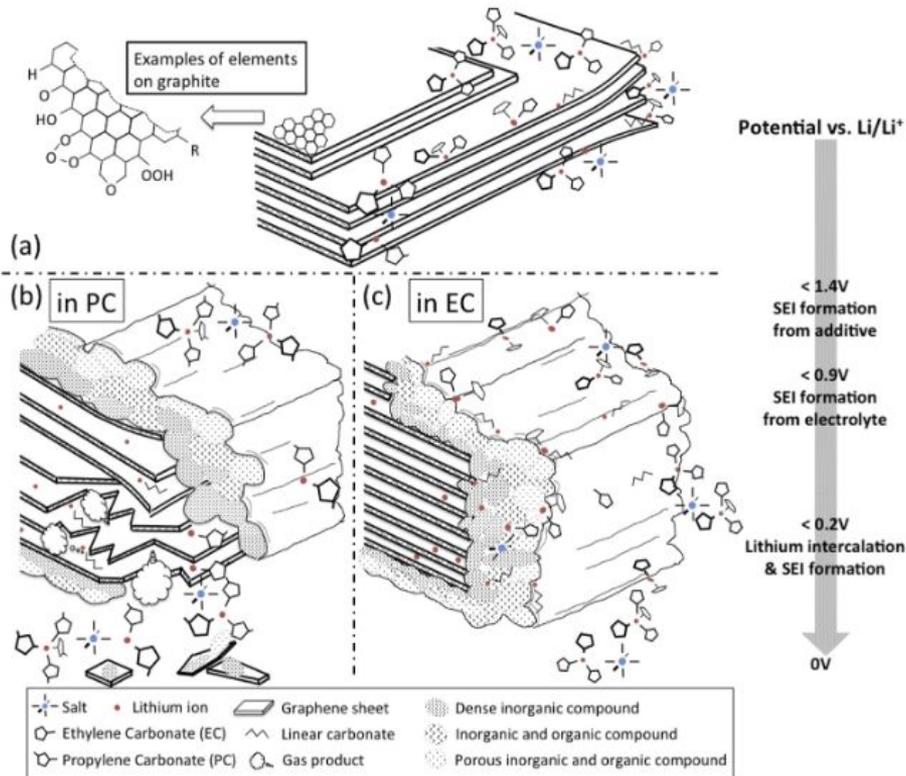
La SEI se compone de precipitados formados durante la descomposición de solventes, sales, iones Li^+ e impurezas en el electrolito.

Propiedades de una SEI ideal:

- Alta resistencia eléctrica
- Alta permeabilidad y selectividad a Li^+ .
- Tolerancia a estrés por cambios de volumen
- Alta resistencia mecánica
- Espesor del orden del Å
- Insoluble en el electrolito
- Estable en un amplio intervalo de temperatura y potencial

Una vez formada protege al electrodo de seguir reaccionando con el electrolito. (en la realidad el espesor de la SEI continúa creciendo durante el ciclado)

¿Como se forma la SEI?



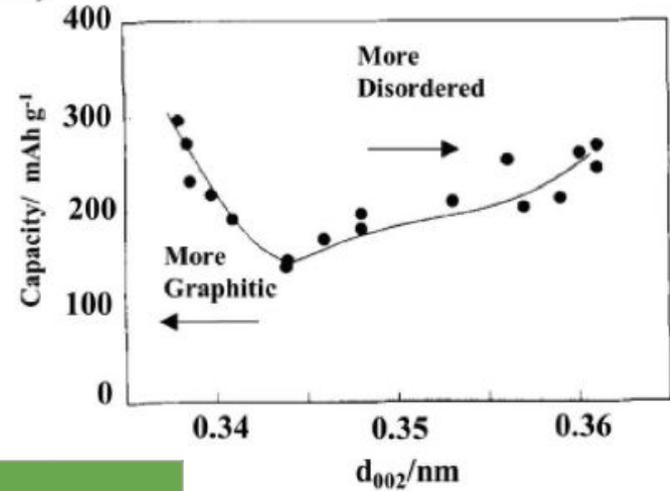
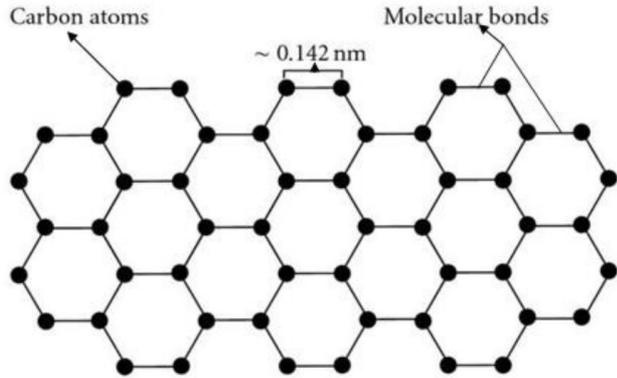
Factores que afectan las propiedades de la SEI

Electrolito: Naturaleza del solvente, sales, presencia de aditivos, impurezas.

Electrodo: Potencial de reacción, energía de activación de la reacción, densidad de corriente de intercambio, sitios de reacción, impurezas superficiales, etc.

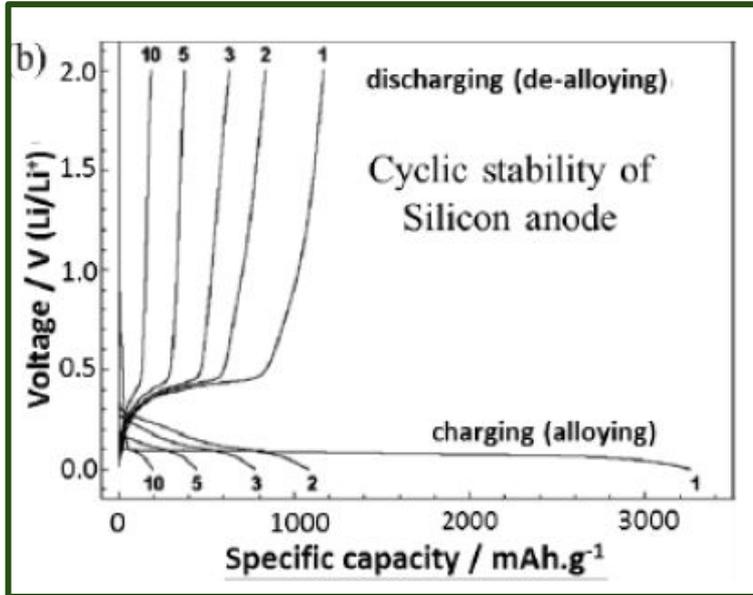
Sistema: Temperatura, concentración de la sal, densidad de corriente.

Materiales carbonosos grafíticos y no grafíticos



Grafítico (soft-carbon)	No grafítico (hard-carbon)
Alta cristalinidad	Amorfo
Alta conductividad eléctrica (C sp ²)	Menor conductividad eléctrica (C sp ³)
Menor distancia interplanar (0.344nm)	Mayor distancia interplanar (>0.372 nm)
Cambio de volumen 10%	Cambio de volumen 1%

Materiales anódicos de silicio



Ventajas

- Enorme capacidad (3579 mAhg⁻¹, a T ambiente la fase más litiada es Li₁₅Si₄)
- Bajo costo
- Abundante
- Menor riesgo de formación de dendritas (más seguro)

Desventajas

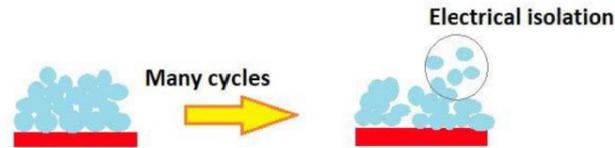
- Enorme cambio de volumen (280%)
- Pérdida de capacidad con los ciclados
- Mucha histéresis en el primer ciclo (baja CE)

Materiales anódicos de silicio: Problemas

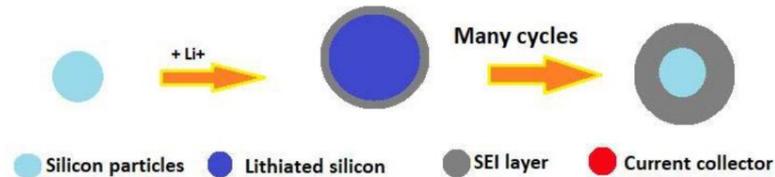
Pulverization



Delamination



Unstable SEI layer



Materiales anódicos: materiales compuestos

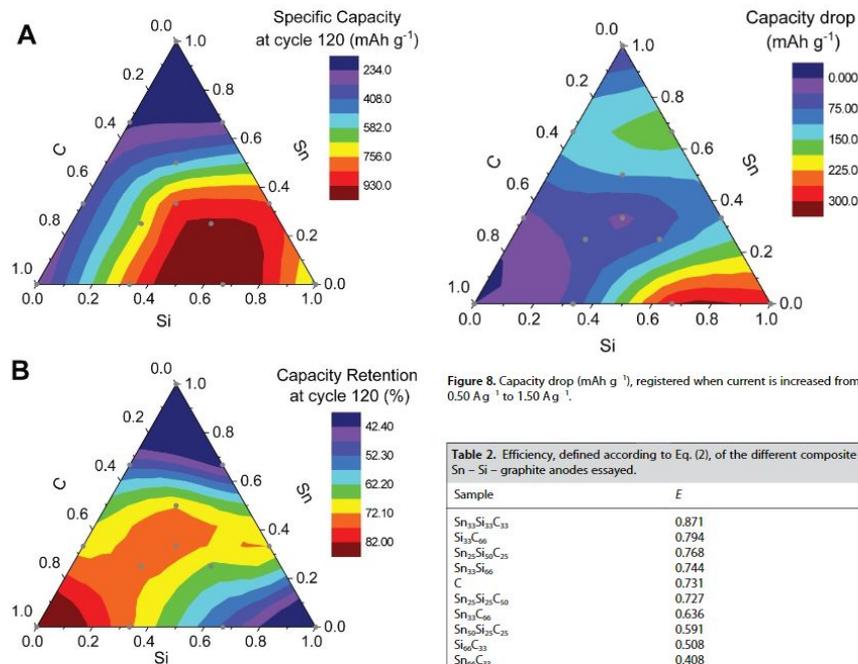
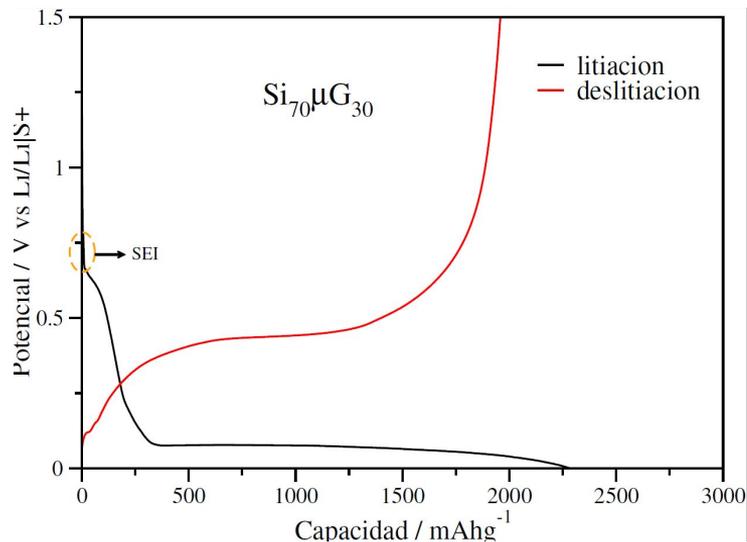


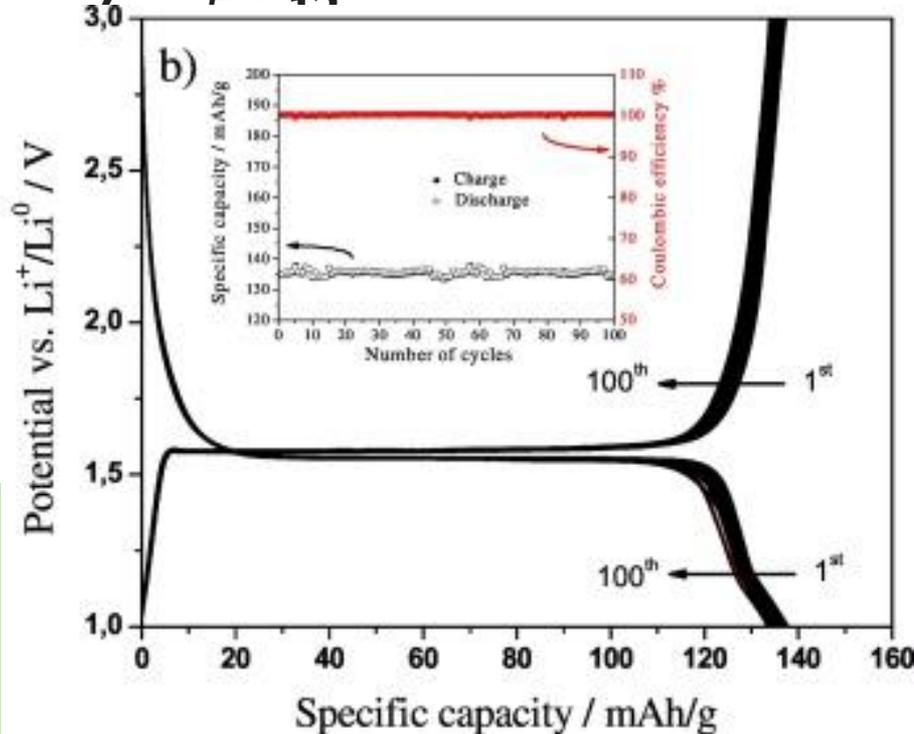
Figure 8. Capacity drop (mAh g^{-1}), registered when current is increased from 0.50 Ag^{-1} to 1.50 Ag^{-1} .

Table 2. Efficiency, defined according to Eq. (2), of the different composite Sn – Si – graphite anodes essayed.

Sample	ϵ
$\text{Sn}_{10}\text{Si}_{13}\text{C}_{13}$	0.871
$\text{Si}_{10}\text{C}_{66}$	0.794
$\text{Sn}_{25}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$	0.768
$\text{Sn}_{15}\text{Si}_{66}$	0.744
C	0.731
$\text{Sn}_{25}\text{Si}_{25}\text{C}_{50}$	0.727
$\text{Sn}_{11}\text{C}_{66}$	0.636
$\text{Sn}_{20}\text{Si}_{25}\text{C}_{25}$	0.591
$\text{Si}_{66}\text{C}_{33}$	0.508
$\text{Sn}_{66}\text{C}_{33}$	0.408
$\text{Sn}_{66}\text{Si}_{33}$	0.325
Sn	0.301
Si	0.268

Figure 7. Specific capacity at the 120th cycle in terms of the composition of Si, Sn and graphite (A). Capacity retention at cycle 120th relative to the 3rd cycle (B). Points indicate the studied compositions.

Materiales anódicos: titanatos de litio $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$



Ventajas

- Bajo costo
- Alta movilidad de Li^+
- Insignificante cambio de volumen
- Excelente reversibilidad litiación-delitiación
- Muy seguro
- Síntesis simple
- Muy poca SEI
- Excelente Eficiencia Coulómbica

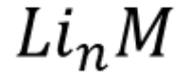
Desventajas

- Baja conductividad eléctrica.
- Baja capacidad teórica (175 mA h g^{-1})

Comparación entre tipos de materiales anódicos

Anode	Benefits	Limitations
Alloys	(a.) Specific capacity is high (400–2300 mAhg ⁻¹) (b.) Offers good security (i.e. no safety risks involved)	(a.) Electronic conductivity is low (b.) Huge change in volume (100%)
Carbon	(a.) Electronic conductivity is high (b.) Commendable hierarchical structure (c.) Inexpensive resources which are also abundant	(a.) It has a low specific capacity (b.) It has a low rate capacity (c.) It is associated with safety risks
Transition metal oxides	(a.) Specific capacity is commendably high (600–1000 mAhg ⁻¹) (b.) Its shape and size are highly stable at charge/discharge cycle	(a.) Coulombic efficiency is poor (b.) Potential hysteresis is large
Silicon	(a.) It has a very high specific capacity (3579 mAh ⁻¹) (b.) Resources are abundant, clean and inexpensive	(a.) Very large change in volume (300%)

Materiales anódicos: aleaciones



M = Sn, Mg, Al, Ag, Sb

Ventajas:

-Capacidades específicas 2-10 veces mayores que la de materiales carbonosos.

-Tienen un potencial mayor que carbono, lo que previene la formación de dendritas de litio metálico.

Desventajas:

-Alta expansión volumétrica debido a la formación de una nueva fase.

-Difusión de Li^+ lenta.

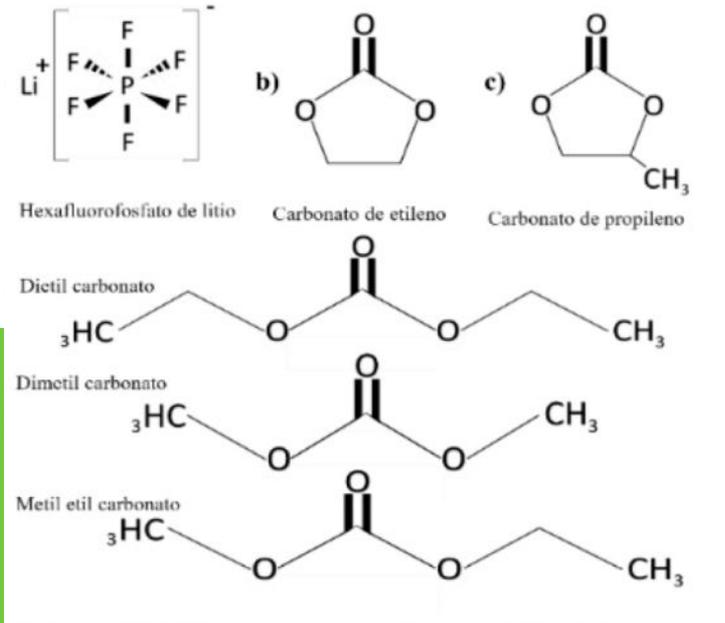
-Debido a los cambios de volumen la SEI se rompe y regenera continuamente, consumiendo material activo y electrolito.

Electrolitos

Debido a la gran reactividad del litio sólo pueden usarse algunos solventes apróticos. Comparados con electrolitos acuosos son mucho más caros, generalmente son inflamables, tóxicos y con conductividades iónicas dos ordenes de magnitud menor. El número de transferencia de Li^+ es típicamente 0.3 en electrolitos no acuosos, debido a la fuerte solvatación de los iones Li^+ con los aniones voluminosos de las sales.

REQUERIMIENTOS

- Debe ser inerte frente a los componentes de la batería. Estable frente a la superficie del ánodo y el cátodo.
- No debe sufrir ni generar cambios químicos netos durante el funcionamiento de la batería. Los procesos Faradaicos deben ocurrir sólo en el electrodo.
- Debe ser un buen conductor iónico y aislante eléctrico.
- Ser estable en una amplia ventana de potencial.
- Buena estabilidad térmica.
- Baja toxicidad
- Barato.



Separadores

Material poroso que no conduce electricidad pero permite el paso de iones Li+. La estructura porosa del separador se llena con electrolito líquido, evitando el contacto eléctrico entre los electrodos mientras permite la conducción iónica.

REQUERIMIENTOS

Estabilidad química y electroquímica: Estables por largos períodos de tiempo.

Mojado: Completamente mojado con electrolitos de Li-ion.

Espesor: 20-25 μm . Debe ser homogéneo y ofrecer suficiente resistencia mecánica para evitar cortocircuitos minimizando la resistencia de la celda.

Porosidad: 40-60%. Porosidades muy altas puede afectar el cierre, porosidades muy bajas limita la cantidad de electrolito que puede incorporar.

Tamaño de poro: $<1 \mu\text{m}$. Debe ser homogéneo.

Permeabilidad: <11 (MAcMullin). Se calcula con la resistencia del separador mojado respecto al separador seco.

Estabilidad a altas temperaturas: Preserva su integridad mecánica a altas temperaturas

Propiedades mecánicas: $<2\%$ deformación a 1000 psi

Fuerza de punción: $>300 \text{ g}/25.4 \text{ mm}$

Shutdown: mecanismo de cierre de poros para evitar cortocircuitos. Diseño multicapas con diferentes temperaturas de transición de fase.

Estabilidad dimensional: Plana. No debe curvarse o encogerse con el electrolito.

¿Qué sigue?

