

12

Baterías electroquímicas (rep.)

Primarias: no pueden ser recargadas eléctricamente, por lo que luego de agotada su carga se descartan. Ejemplos: pilas alcalinas, Zn/HgO.

Secundarias: pueden recargarse mediante corriente eléctrica una vez agotada su capacidad por lo que son reutilizables.
Ejemplos: Plomo ácido, NiMH, NiCd, Li-ion.

12

Baterías Secundarias

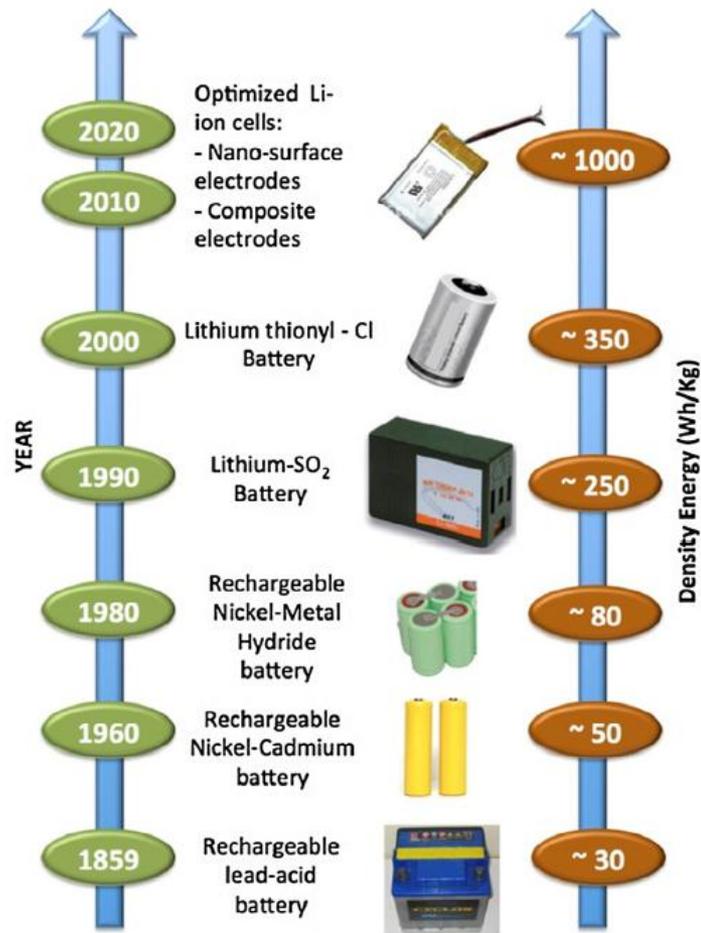
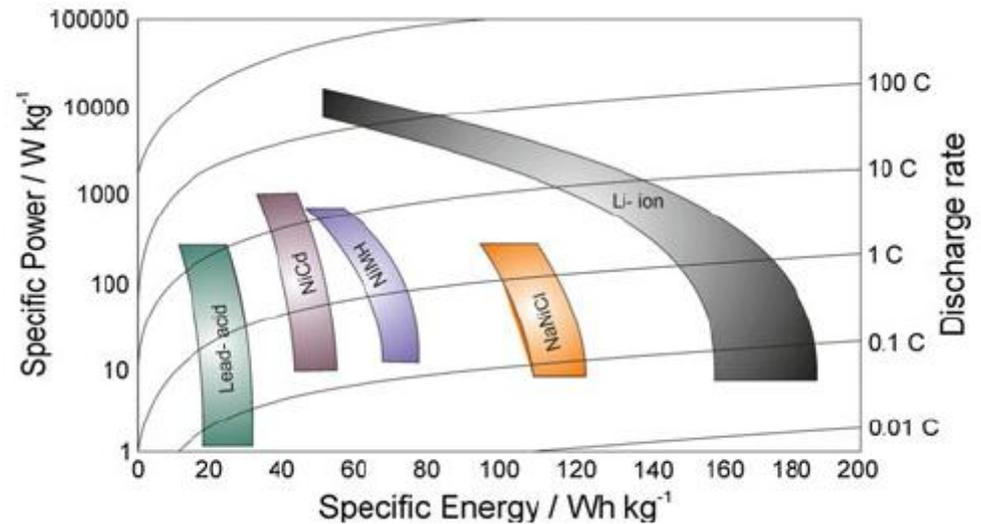
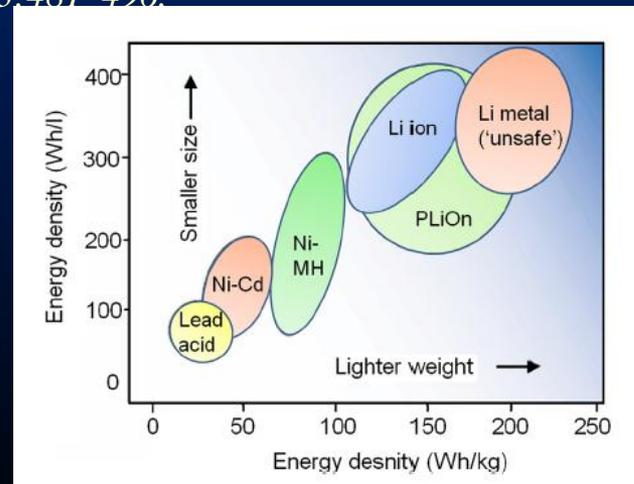


Fig. 1. Battery evolution with respect to their energy density.



Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries” *J Appl Electrochem* (2013) 43:481–496.



B. Diouf, R. Pode “Potential of lithium-ion batteries in renewable energy” *Renewable Energy* 76 375 (2015).

•D. Miranda, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendez “Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations” *J. Electroanal. Chem.* 739 97 (2015)

12

Baterías Secundarias

Table 1
Comparison between different battery technologies.

Specifications	Lead acid	NiCd	NiMH	Li-ion		
				Cobalt	Manganese	Phosphate
Specific energy density (Wh/kg)	30–50	45–80	60–120	150–190	100–135	90–120
Internal resistance (mΩ)	<100	100–300	200–300	150–300	25–75	25–50
	12 V pack	6 V pack	6 V pack	7.2 V	per cell	per cell
Cycle life (80% discharge)	200–300	1000	300–500	500–1000	500–1000	1000–2000
Fast charge time	8–16 h	1 h typical	2–4 h	2–4 h	1 h or less	1 h or less
Overcharge tolerance	High	Moderate	Low	Low. Cannot tolerate trickle charge		
Self-discharge/month (room temp.)	5%	20%	30%	<10%		
Cell voltage (nominal)	2 V	1.2 V	1.2 V	3.6 V	3.8 V	3.3 V
Charge cutoff voltage (V/cell)	2.40	Full charge detection by voltage signature		4.20		3.60
	Float 2.25					
Discharge cutoff voltage (V/cell, 1C)	1.75	1.00		2.50–3.00		2.80
Peak load current	5C	20C	5C	>3C	>30C	>30C
Best result	0.2C	1C	0.5C	>1C	<10C	<10C
Charge temperature	–20 to 50 °C (–4 to 122 °F)	0 to 45 °C (32 to 113 °F)		0 to 45 °C (32 to 113 °F)		
Discharge temperature	–20 to 50 °C (–4 to 122 °F)	–20 to 65 °C (–4 to 49 °F)		–20 to 60 °C (–4 to 140 °F)		
Maintenance requirement	3–6 months (topping charge)	30–60 days (discharge)	60–90 days (discharge)	Not required		
Safety requirements	Thermally stable	Thermally stable, fuse protection common		Protection circuit mandatory		
In use since	Late 1800s	1950	1990	1991	1996	1999
Toxicity	Very high	Very high	Low	Low		

12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Tipos de células galvánicas:

- 1- Células primarias (pilas)
- 2- Células secundarias (acumuladores)
- 3- Pilas de flujo y Pilas combustibles

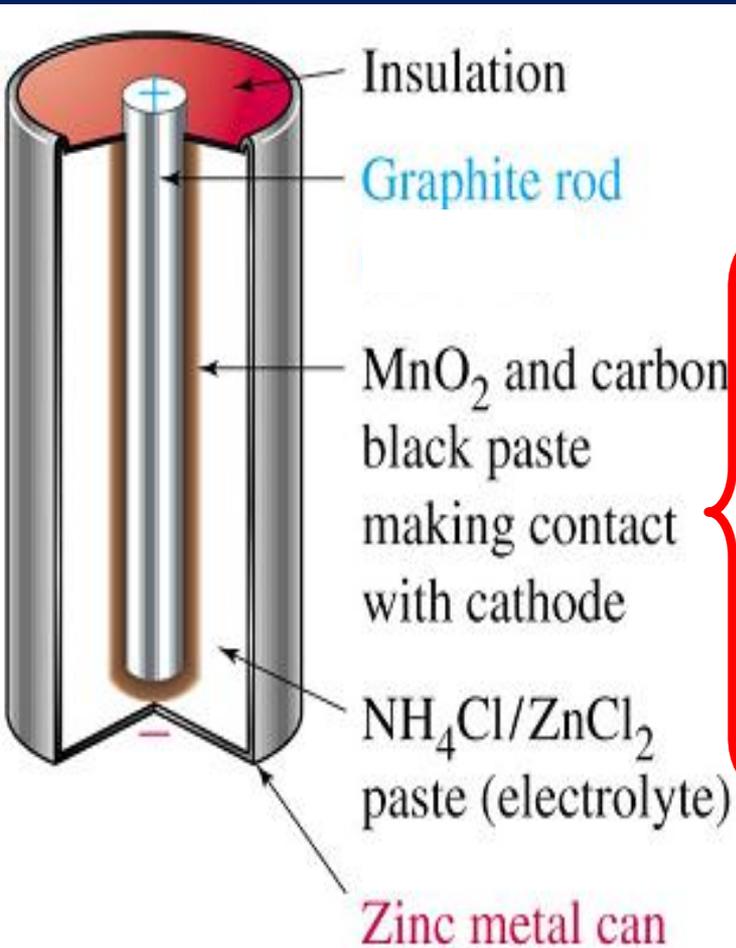
Algunos ejemplos de células comerciales:

- = Pilas secas (Leclanché)
- = Pilas secas alcalinas
- = Pilas de Ag y Zn (pilas botón)
- = Baterías de Pb-ácido
- = Pilas de Ni-Cd

12

Celdas comerciales

La celda de Leclanché (Pila seca)



Reacción de electrorreducción:



Reacción Acido-base



Reacción de Precipitación :



Reacción de Electrooxidación:



12

Celdas comerciales

Pilas secas alcalinas

-La pasta entre los electrodos contiene KOH en lugar de NH_4Cl .

- No se produce ningún gas

Electrorreducción:



La reacción de electrooxidación puede darse en dos pasos:



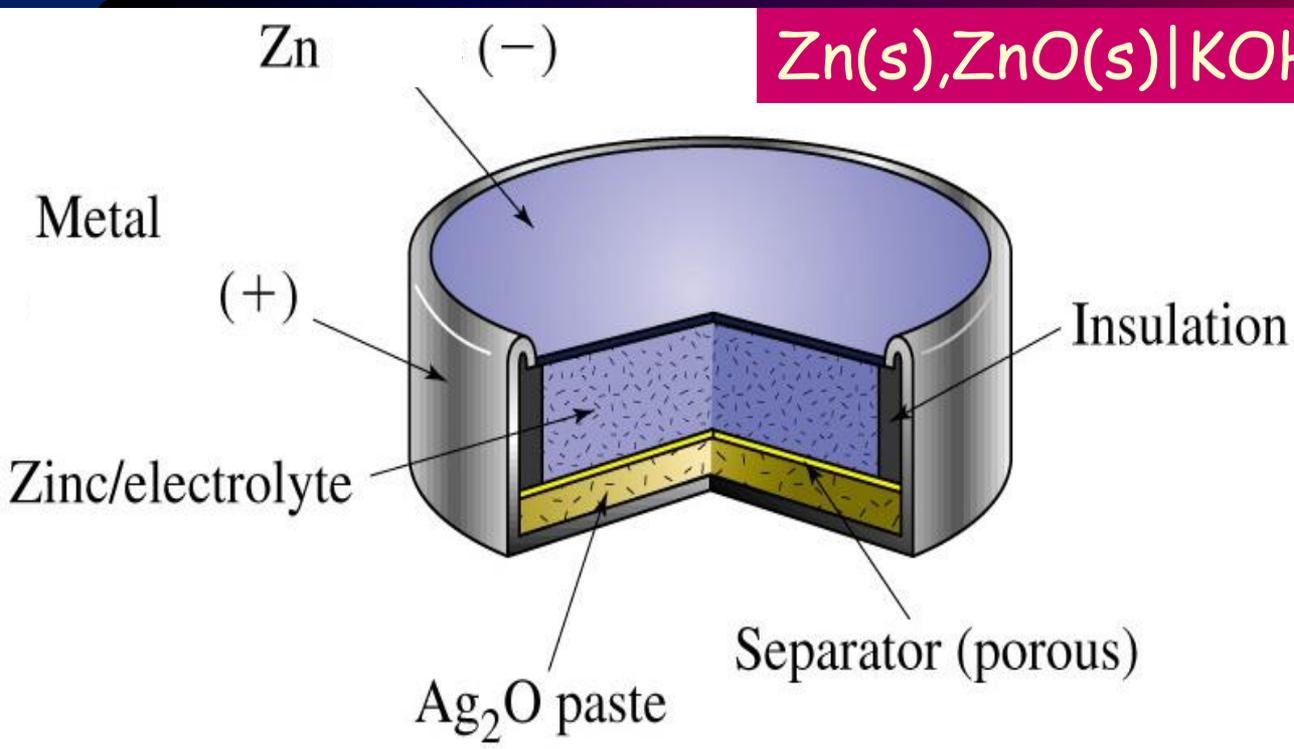
- Es más cara pero tiene una vida más larga que la pila de Leclanché y proporciona mayor intensidad

12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Celdas comerciales

Pilas de Ag y Zn (pilas botón)



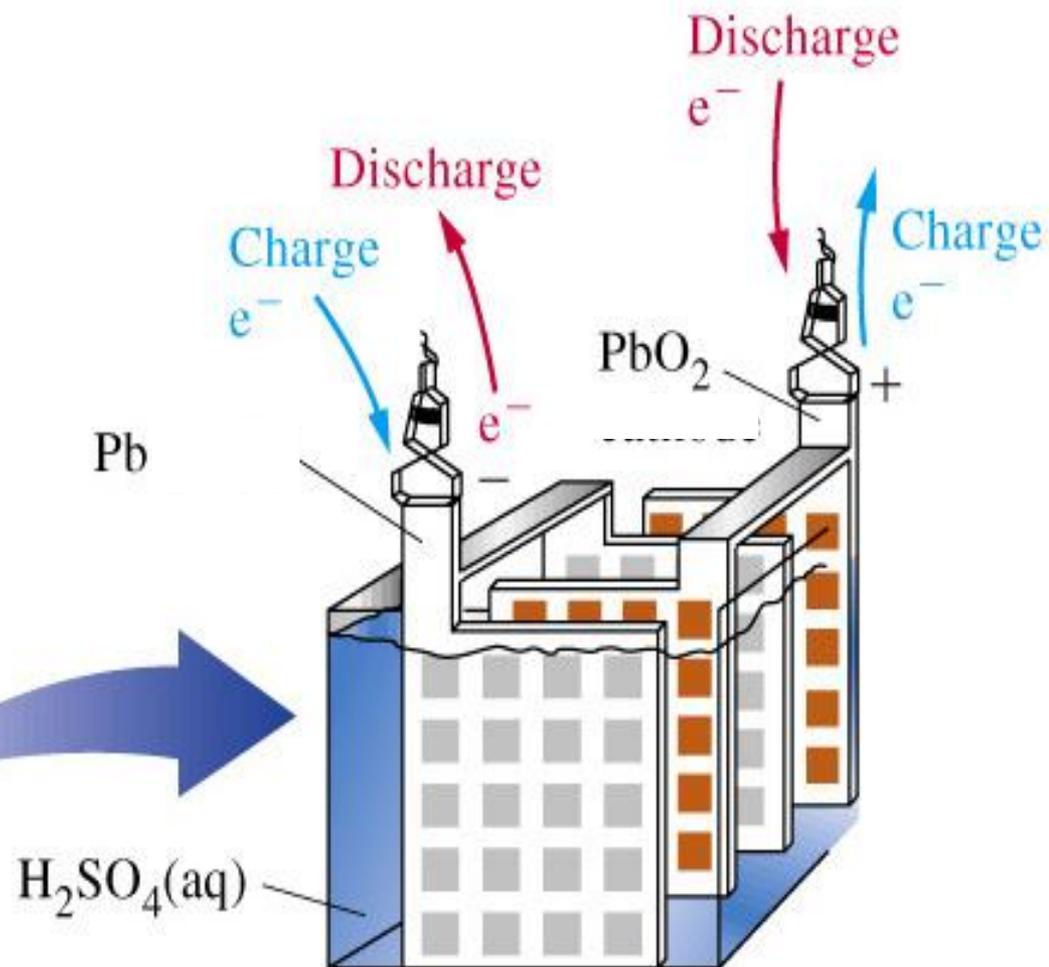
$$E_{\text{celda}} = 1.8 \text{ V}$$

12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Batería de Plomo-ácido

Es el tipo de pilas secundaria más común: **Batería de los coches**



12

Batería de Plomo-ácido

Reacciones que se producen en las batería de Pb-ácido

Electrorreducción:



Electrooxidación:



$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = 1.74 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) = 2.02 \text{ V}$$

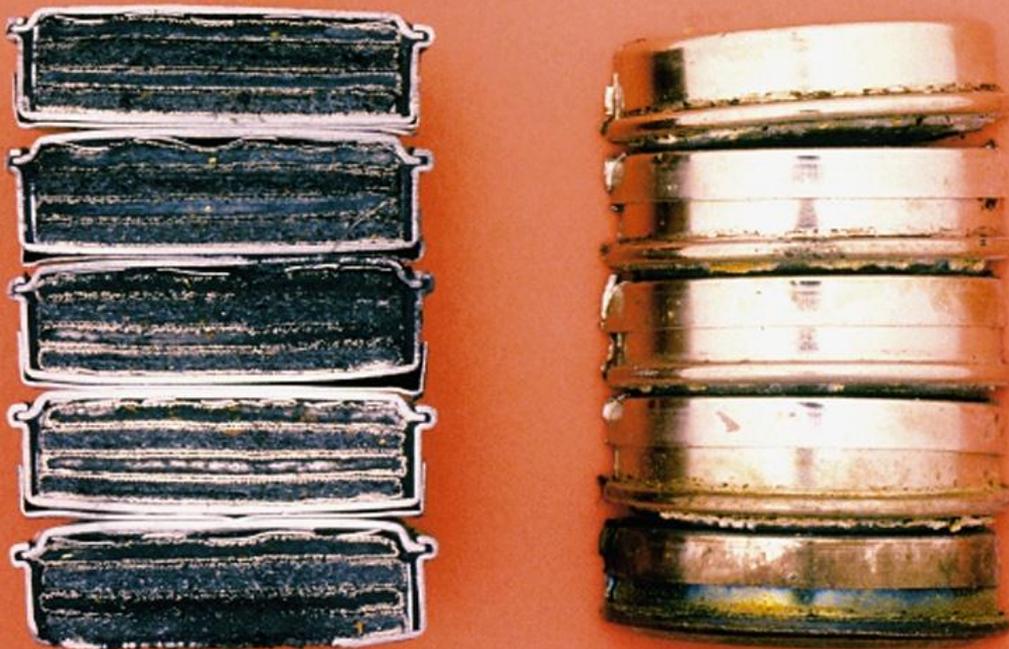
12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Celdas comerciales

Pilas de Niquel-Cadmio (son recargables)

Estas pilas poseen como electrodo positivo níquel oxo-hidróxido (NiOOH)



12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de Níquel-MH

Estas pilas poseen como electrodo positivo níquel oxo-hidróxido (NiOOH) similarmente al caso anterior.

Las pilas **Níquel-MH**, son un tipo de celda recargable similar a la níquel cadmio. La gran diferencia es que usa una aleación capaz de absorber hidrógeno como electrodo negativo en lugar de cadmio.

La gran ventaja es que poseen tres veces la capacidad de almacenamiento de energía de una níquel/cadmio de iguales dimensiones.

Además posee una **densidad volumétrica de energía** similar a la de **litio ión** pero lamentablemente una autodescarga mayor.

Pilas de Niquel-MH



Celda Ni-MH tamaño AA:

- 1 – Terminal positivo
- 2 – Carcasa negativa metálica (terminal neg.)
- 3 – Electrodo positivo
- 4 – Electrodo negativo con colector de corriente
- 5 – Diafragma conector.

Energía específica	30–100 Wh/kg
Densidad vol. de energía	140–300W·h/L
Potencia específica	250–1000 W/kg
Eficiencia de carga/descarga	66 %
Velocidad de auto descarga	30 % por mes
Potencial nominal unitario	1.20 V
Ciclos de durabilidad	1000-5000

12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de Niquel-MH

Las pilas NiMH del tamaño AA (penlight) poseen una capacidad de carga nominal (C) que va desde 1100 mA h a 3100 mA·h operando a 1.2 V, medido a una velocidad de descarga en la celda de 5 horas.

La energía específica para pilas NiMH AA es 100 W·h/Kg.

La potencia específica de NiMH es 75 W·h/kg (270 kJ/kg), comparado con 40–60 W·h/kg para las Ni-Cd y 100-160 W·h/kg para las Li-ion.

La densidad volumétrica de energía de NiMH es 300 W·h/litro (1080 MJ/m³), mucho mejores que las niquel-cadmio a 50–150 W·h/litro, y muy similar a las Li-ion a 250-360 W·h/L.

12

La reacción en el electrodo negativo es



El proceso de carga se lee de izquierda a derecha y la reacción de descarga de derecha a izquierda.

La reacción en el electrodo positivo es la formación de NiOOH



El "metal" M en el electrodo negativo de la celda NiMH es realmente un compuesto intermetálico. El más común es AB_5 , donde A es una tierra rara mezcla de Lantano, Cerio, Neodimio y praseodimio mientras que B es Níquel, Cobalto, Manganeso y Aluminio.

Otras aleaciones usadas con mayor capacidad son AB_2 , donde A es titanio o Vanadio y B es Zirconio o Níquel modificado con Cromo, Cobalto o Hierro debido a su reducida vida.

12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de iones litio (Li-ion)

Las pilas de Li-ion utilizan un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de cobalto, **trifilina** (LiFePO_4) u óxido de manganeso.

Su desarrollo es más reciente, y permite llegar a altas densidades de capacidad.

No admiten descargas, y sufren mucho cuando éstas suceden por lo que suelen llevar acoplada circuitería adicional para conocer el estado de la batería, y evitar así tanto la carga excesiva, como la descarga completa.

Apenas experimentan el “**efecto memoria**” y pueden cargarse sin necesidad de estar descargadas completamente, sin reducción de su vida útil. No admiten bien los cambios de temperatura.

12

CLASIFICACIONES: PILAS Y BATERÍAS.

Pilas de iones litio (Li-ion)

Potencial proporcionado:

- A Plena carga: Entre 4.2V y 4.3V dependiendo del fabricante
- A carga nominal: Entre 3.6V y 3.7V dependiendo del fabricante
- A baja carga: Entre 2.65V y 2.75V dependiendo del fabricante (este valor no es un límite, se recomienda).

Energía específica: 115 Wh/Kg

Capacidad usual: 1.5 a 2.8 Amperios (en pilas tipo AA)

Efecto memoria: muy bajo

12

Baterías de ion Litio

Ventajas

Alta densidad de energía, entre 100 -150 Wh kg⁻¹.

No necesitan tiempos largos de carga.

Baja autodescarga en comparación con baterías de Ni-Cd

No requieren mantenimiento y no tienen efecto memoria.

Resisten muchos ciclos de carga/descarga

Pueden funcionar en un amplio intervalo de temperatura.

Gran eficiencia coulombica

Capacidad de descargar con corrientes altas.

Desventajas

Necesitan un circuito de protección para mantener el potencial constante.

Sufren envejecimiento mientras no se utilizan.

Restricciones para su transporte.

Altos costos de manufacturación.

Se degradan a altas temperaturas.

Pérdida de capacidad por sobrecarga.

Aumento de temperatura y liberación de gases cuando son aplastadas.

Las baterías cilíndricas tienen menor densidad de energía que las de NiCd o NMH.

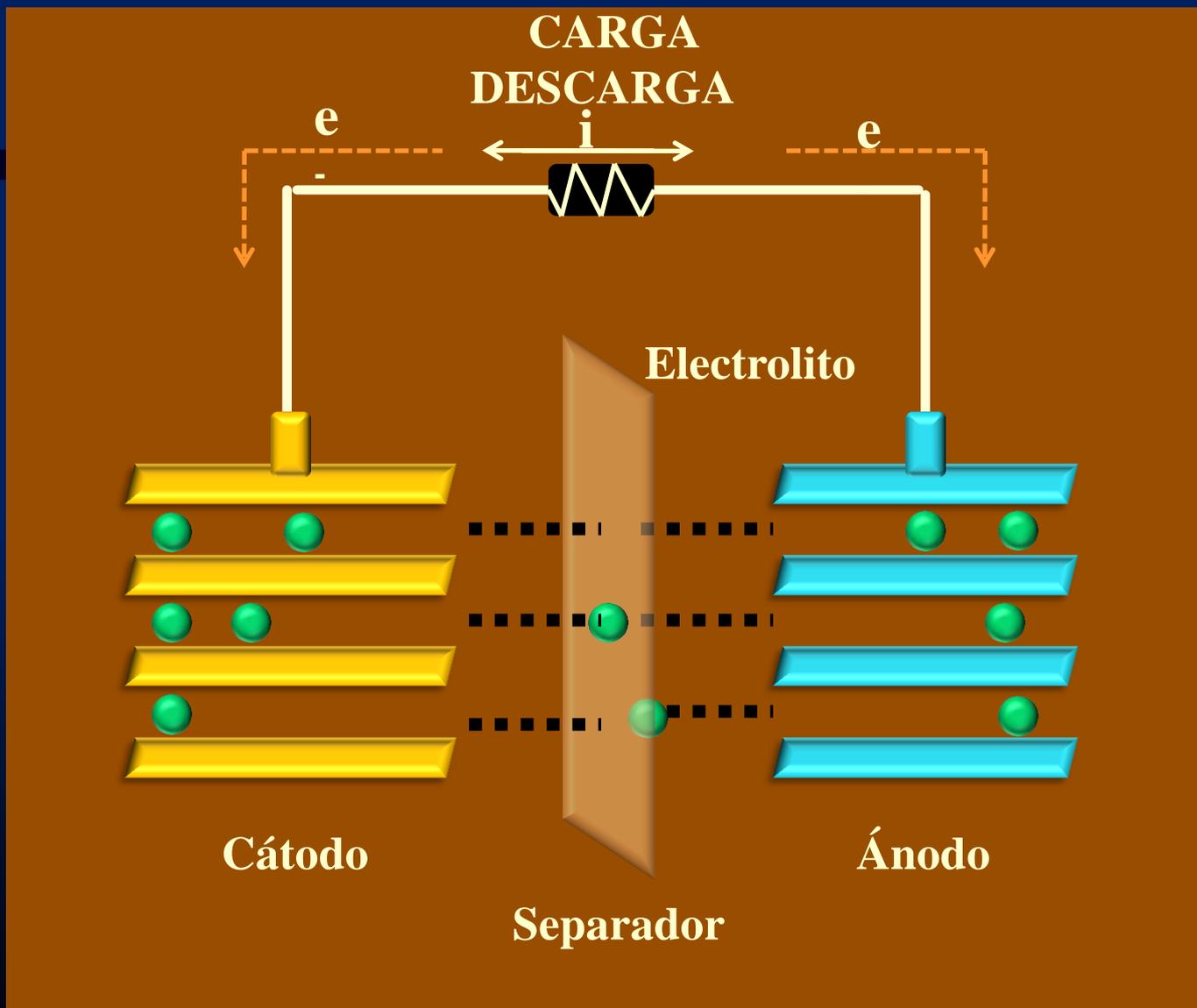
El triángulo de Litio



© 2012 Cnes/Spot Image
© 2012 Mapcity
© 2012 Inav/Geosistemas SRL
© 2012 Google

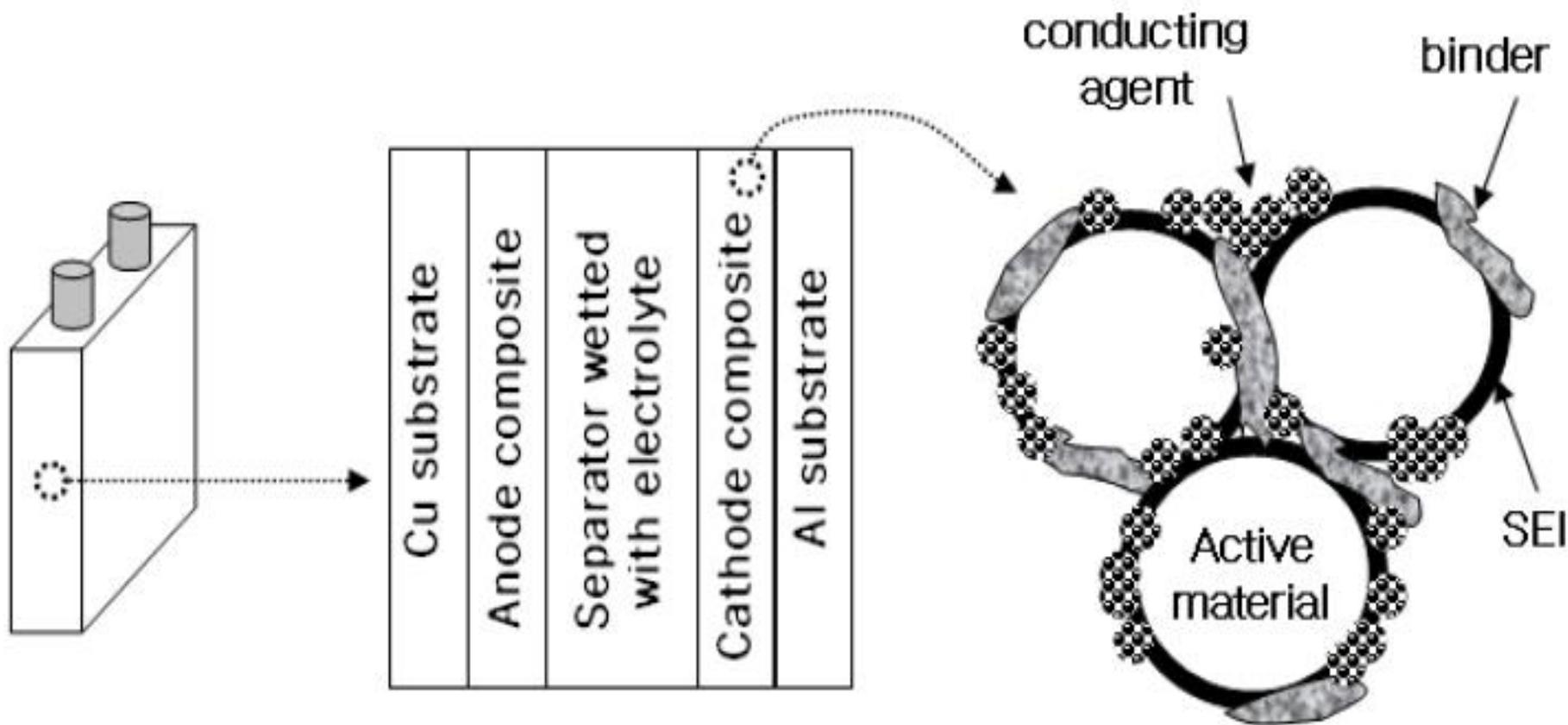
12

Funcionamiento de una batería de ion Litio



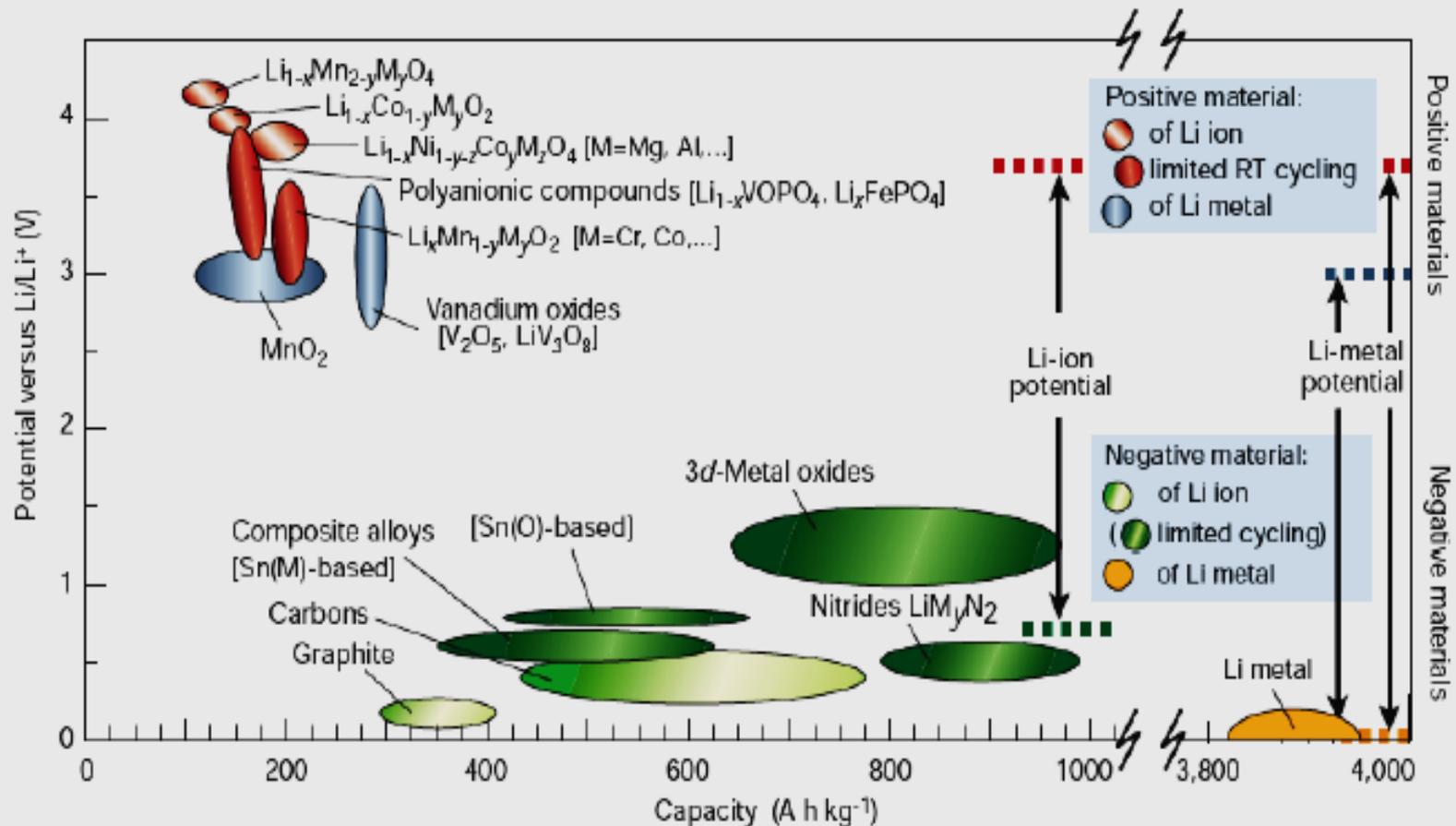
12

Estructura de una batería de ion Litio



12

Comparación de materiales activos



“Lithium Batteries: Research, Technology and Applications” G.R Dahlin, K.E. Strom, Eds. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010.

12

Material Catódico: LiFePO_4

Ventajas

Bajo costo.

Excelente estabilidad térmica.

Bajo impacto ambiental.

Baja toxicidad.

Resiste corrientes altas.

Larga vida útil.

Muy estable.

Desventajas

Baja conductividad eléctrica.

Baja conductividad iónica entre las fases $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$.

Susceptible a oxidación.

Menor capacidad que LiCoO_2 .

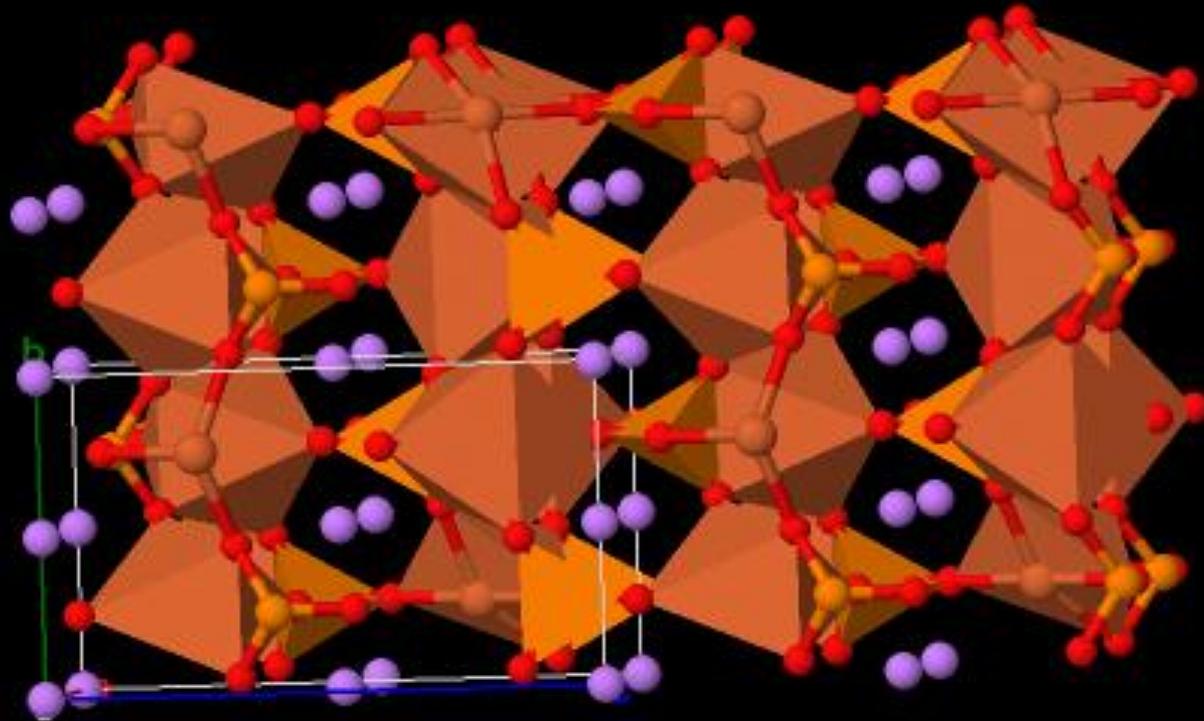
Menor potencial que LiCoO_2 y LiMnO_4

12

Estructura LiFePO_4 : olivina

$a=4.752\text{\AA}$
 $b=6.087\text{\AA}$
 $c=10.451\text{\AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

Estructura tipo olivina: red ortorrómbica, empaquetamiento compacto hcp de aniones O^{2-} , cationes Fe^{2+} ocupando los sitios octaédricos y cationes P^{5+} en los sitios tetraédricos. Canales de inserción de Li^+ : dirección $[010]$



12

Experimental

Método de Síntesis: Activación mecánica

Precursores:



Glicina

Microondas

Horno de
flujo en Ar

Calcinado en Ar a
diferentes tiempos:
2h, 5h y 8h

Molino de Bolas

Cocción

Caracterizaciones Electroquímicas:

Celda Electroquímica: Celda T (3 electrodos)

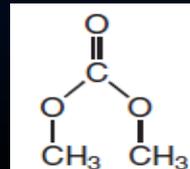
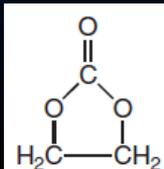
Electrodo de trabajo: 80% LiFePO₄ + 10% PVDF + 10% Super P

Contraelectrodo: Litio metálico

Referencia: Litio metálico

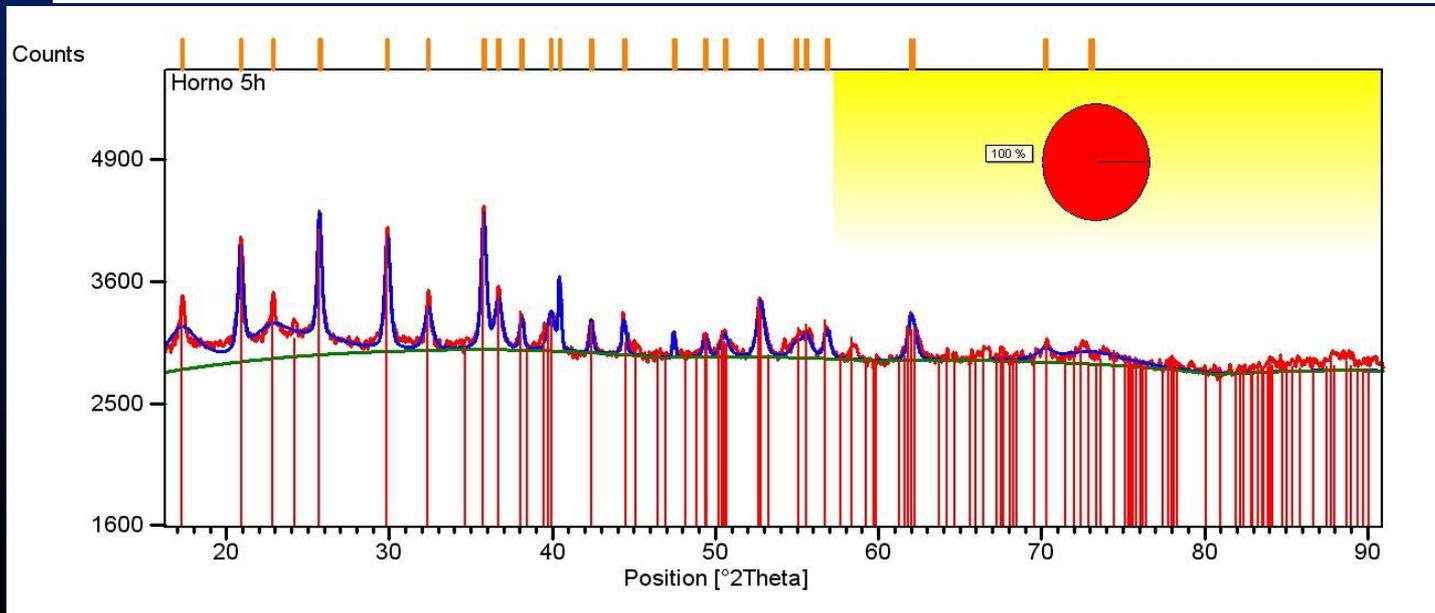
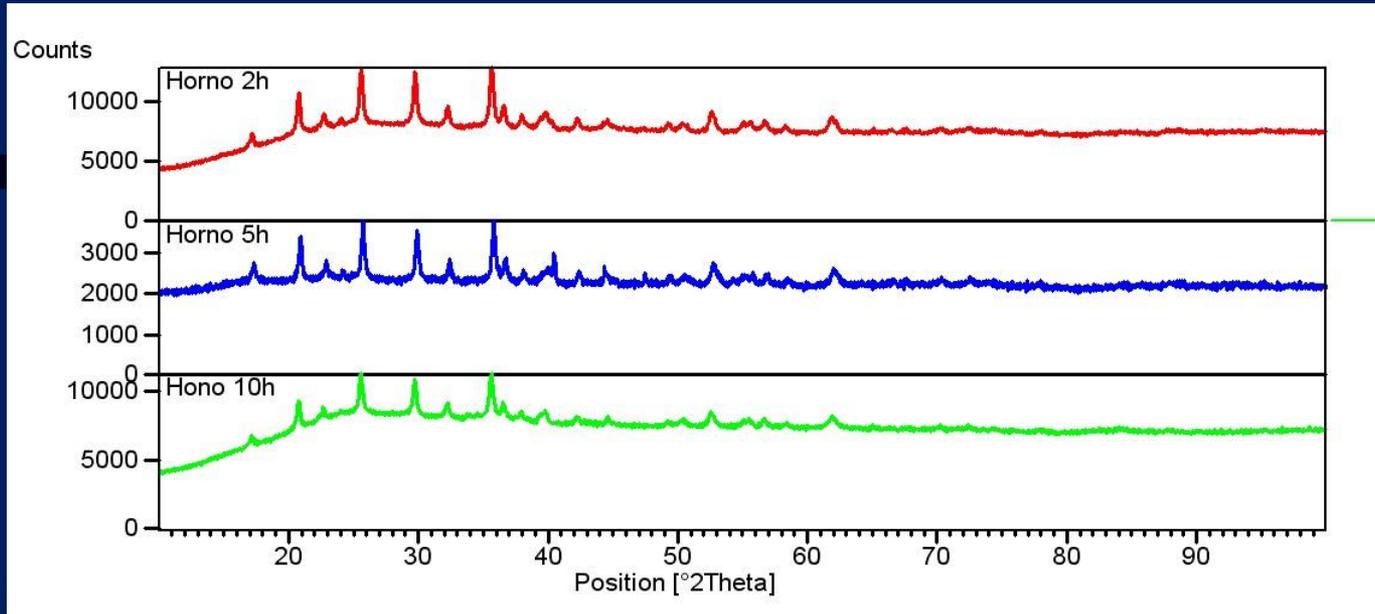
Electrolito: 1M de LiPF₆ en 1:1 (V:V) de EC:DMC

Separador: Lana de vidrio

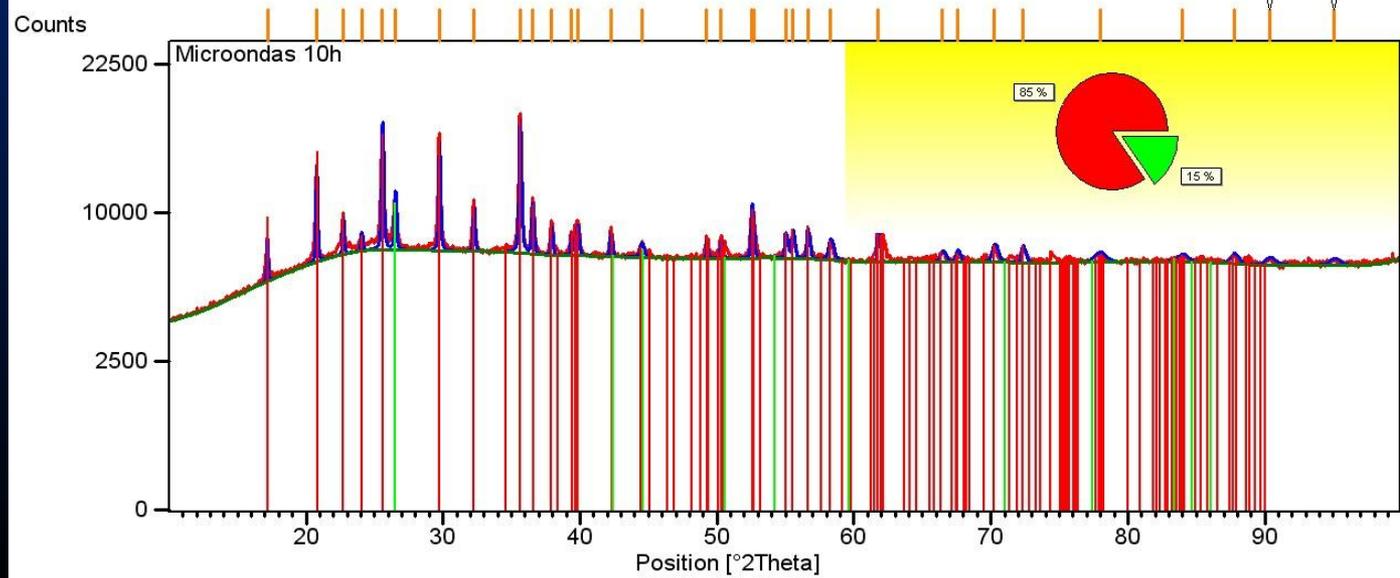
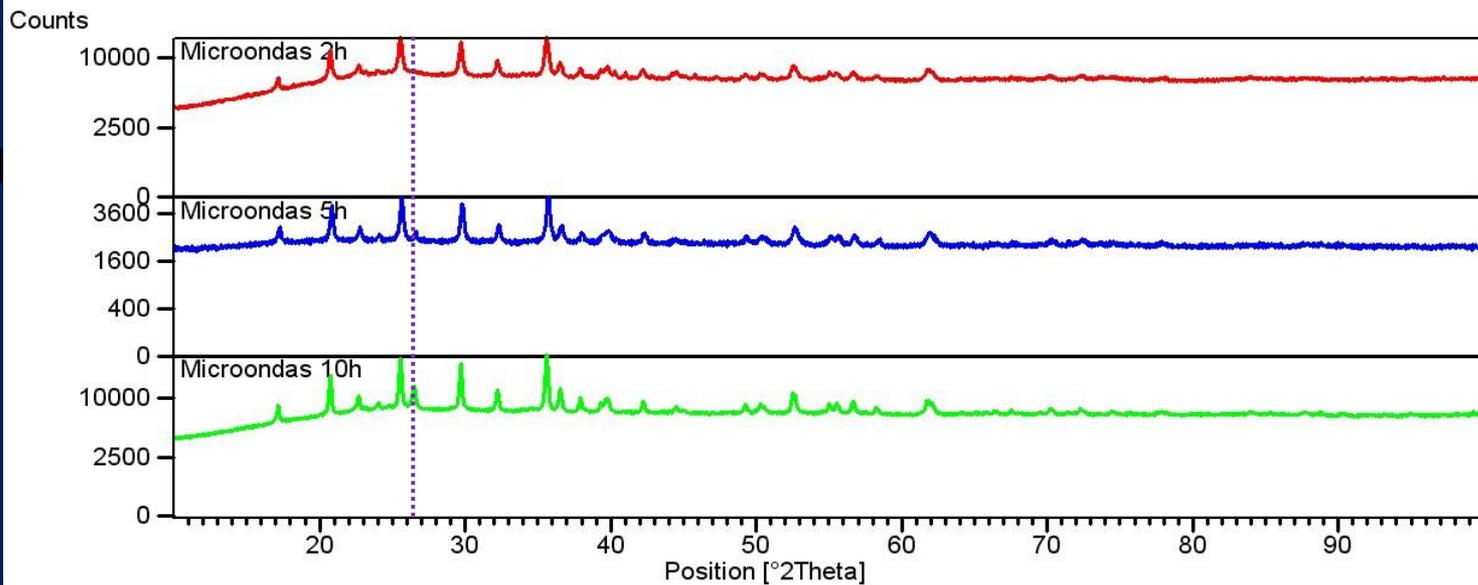


12

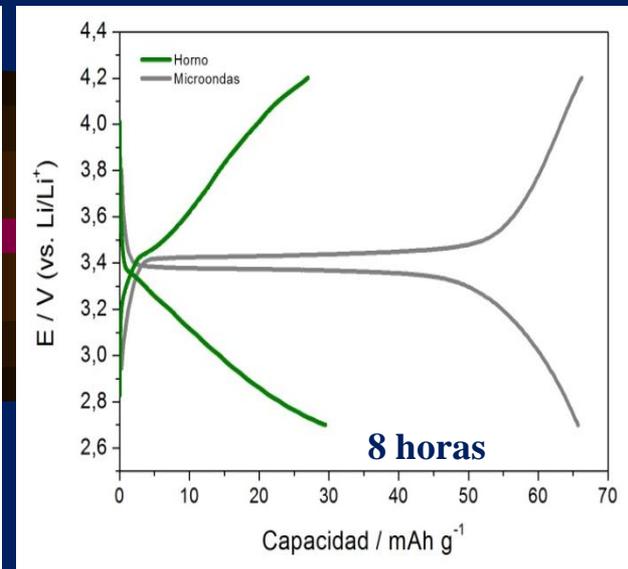
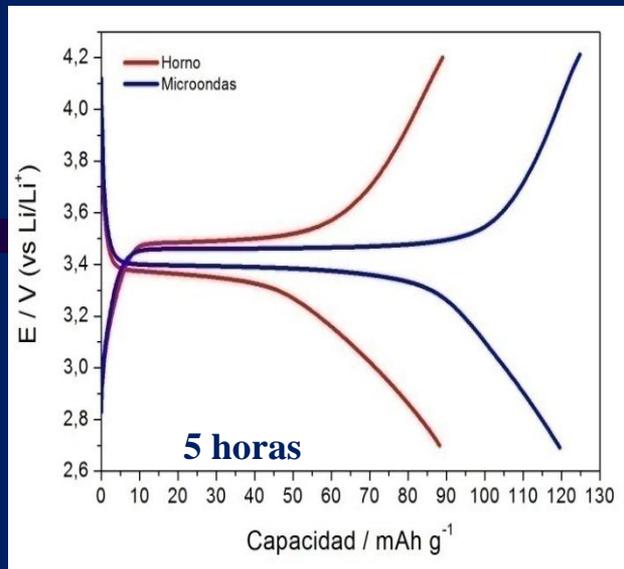
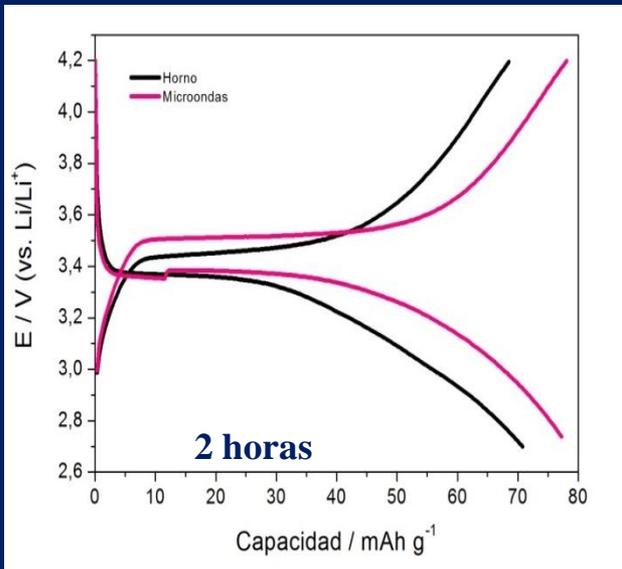
Difracción de Rayos X: Muestras en Horno



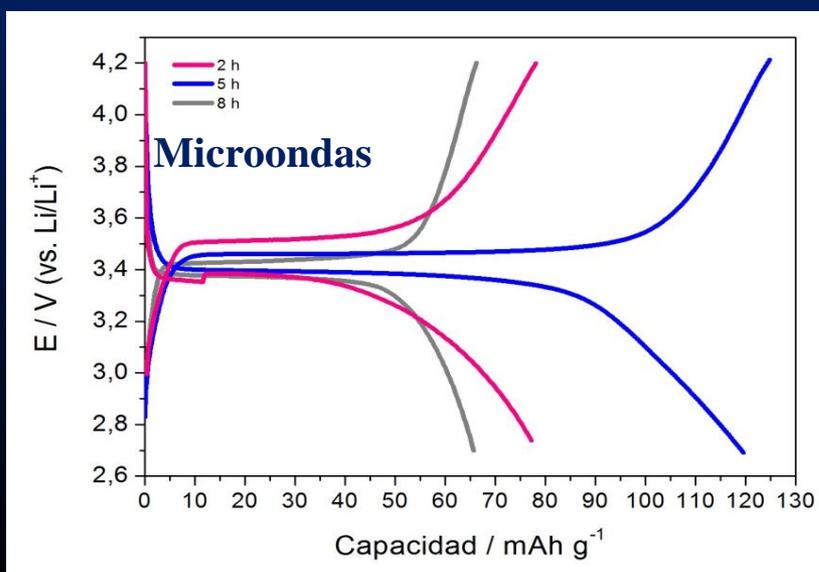
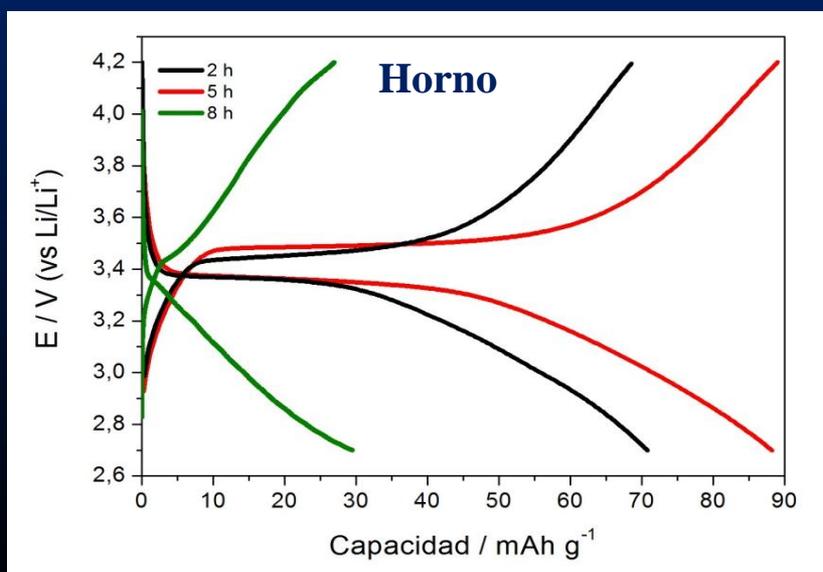
12 Difracción de Rayos X: Muestras en Microondas



Ciclos de Carga/Descarga Galvanostáticos (C/2)

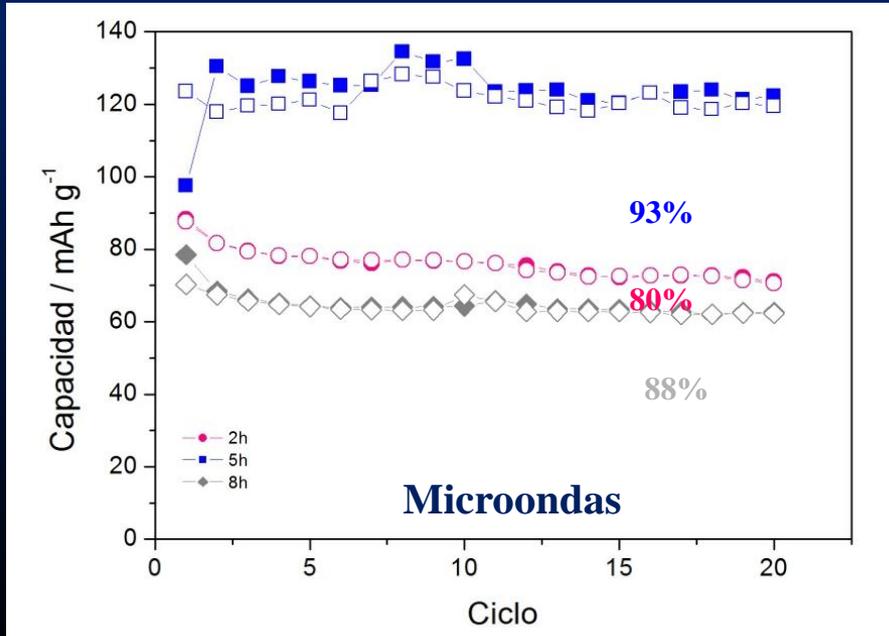
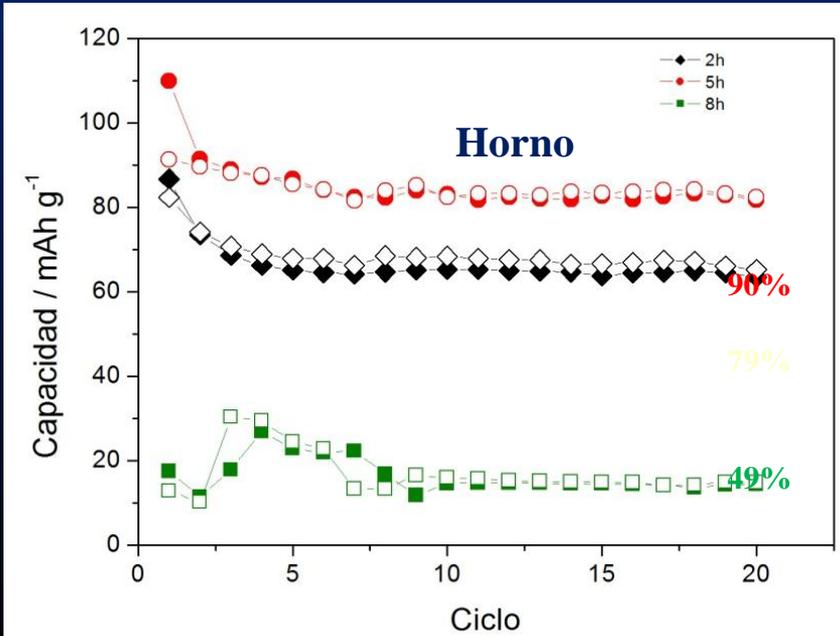
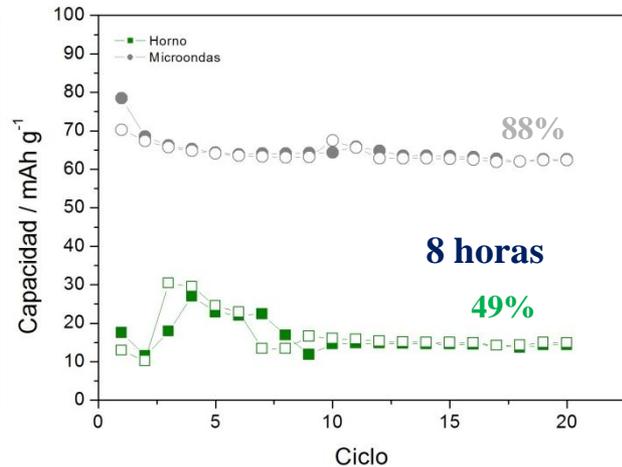
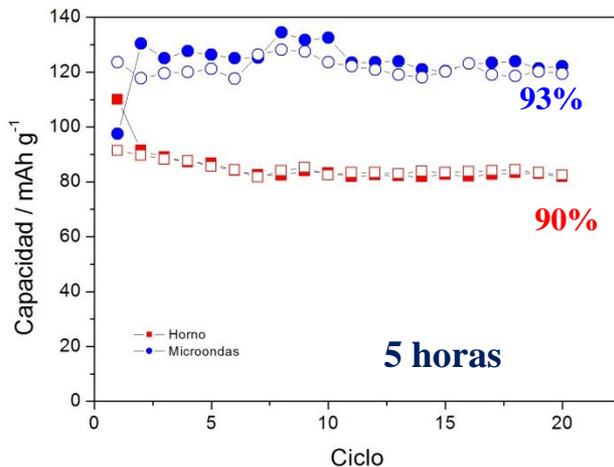
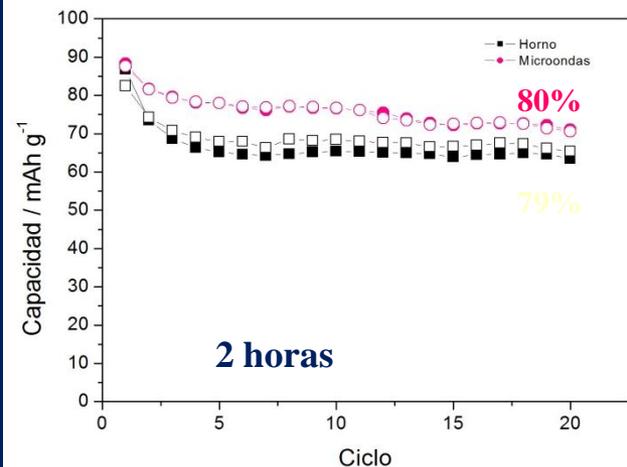


$\Delta E_{\text{meseta}}^{\text{Horno}} = 0.18\text{V}$ $\Delta E_{\text{meseta}}^{\text{MW}} = 0.17\text{V}$ $\Delta E_{\text{meseta}}^{\text{Horno}} = 0.18\text{V}$ $\Delta E_{\text{meseta}}^{\text{MW}} = 0.09\text{V}$ $\Delta E_{\text{meseta}}^{\text{Horno}} = 0.64\text{V}$ $\Delta E_{\text{meseta}}^{\text{MW}} = 0.08\text{V}$



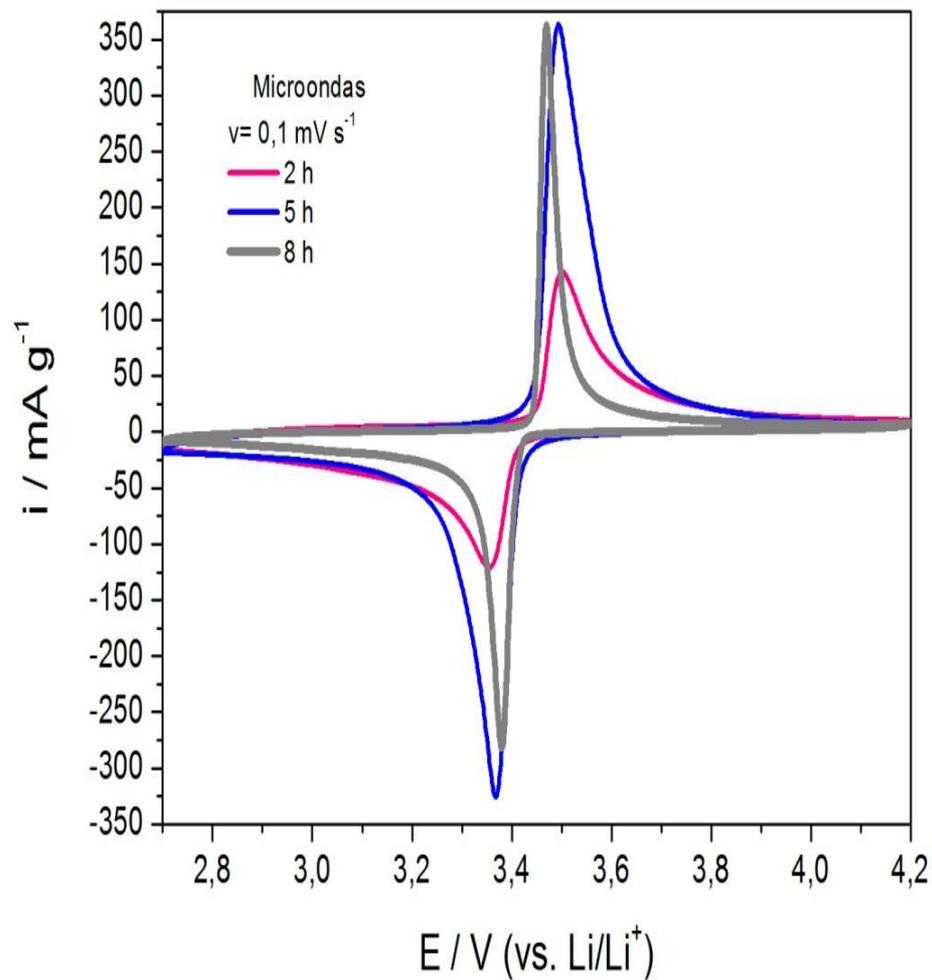
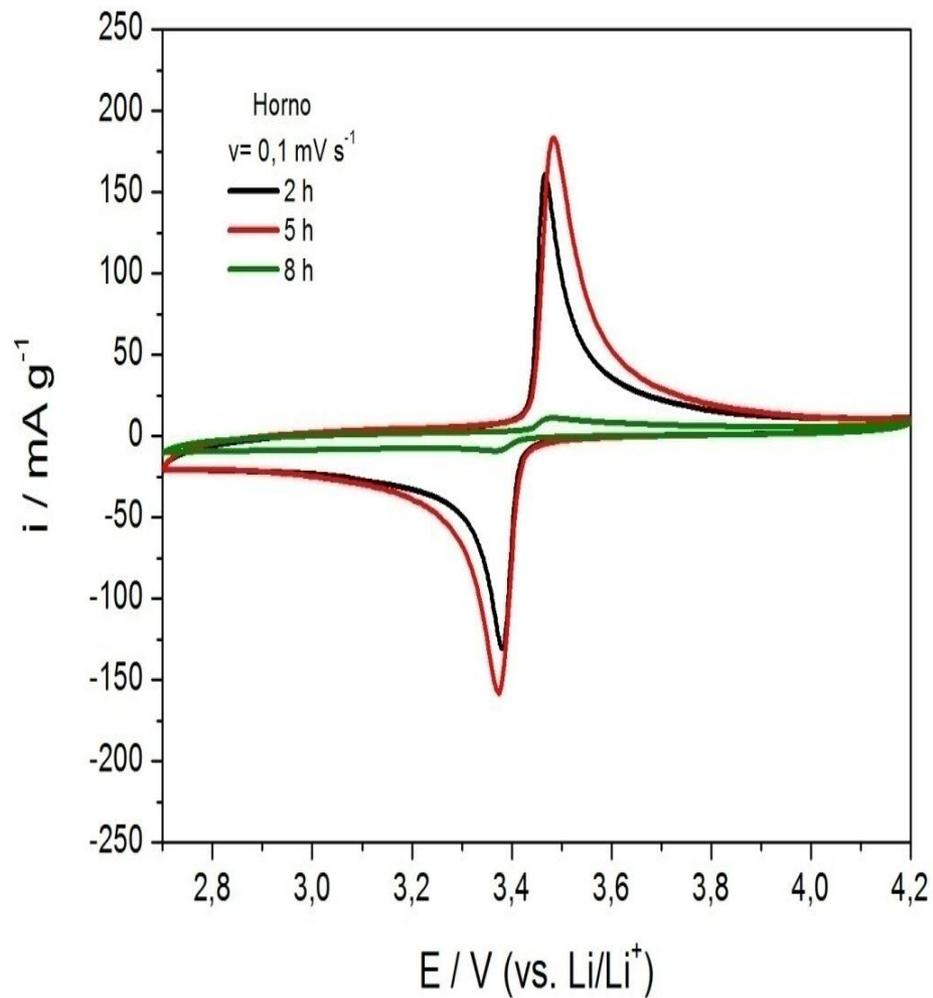
12

Capacidad vs. N° de Ciclos (C/2)



12

Voltamperometría Cíclica (0.1 mV s^{-1})



12

Voltamperometría Cíclica

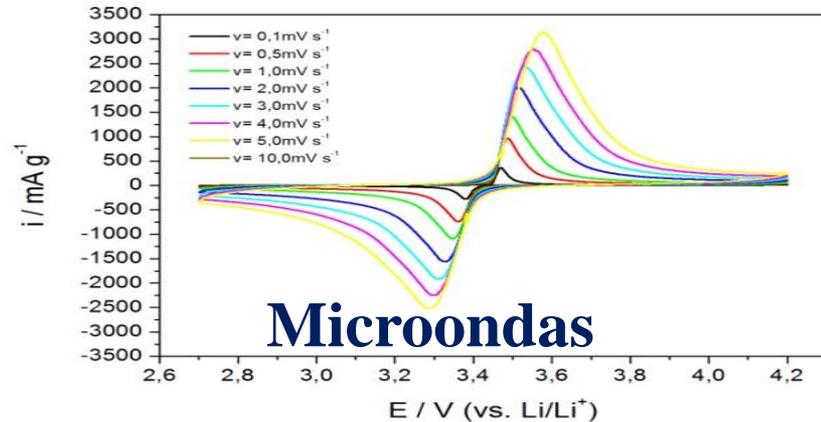
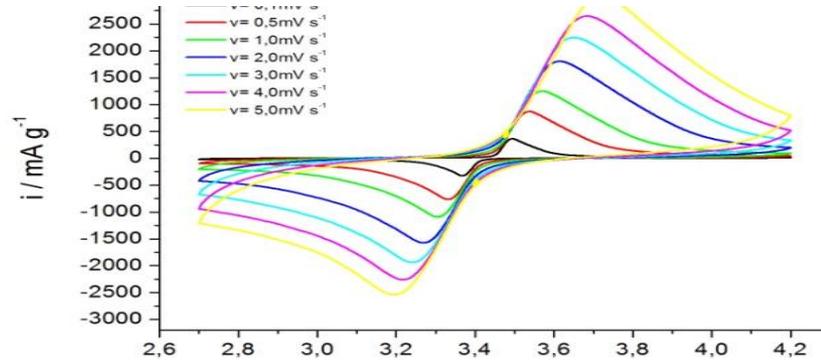
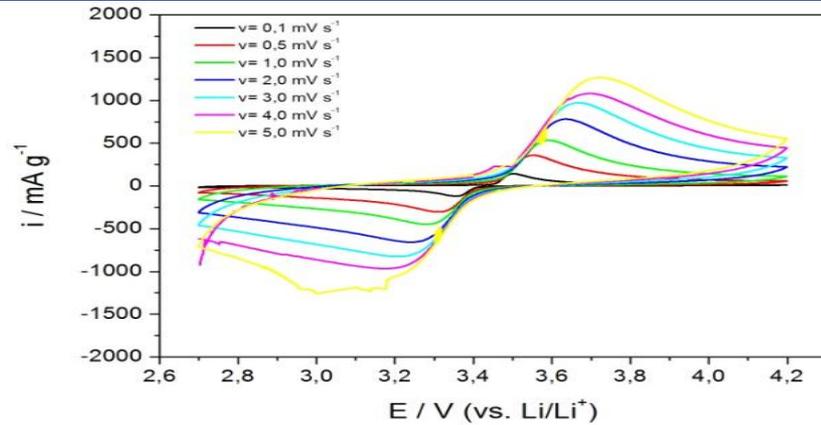
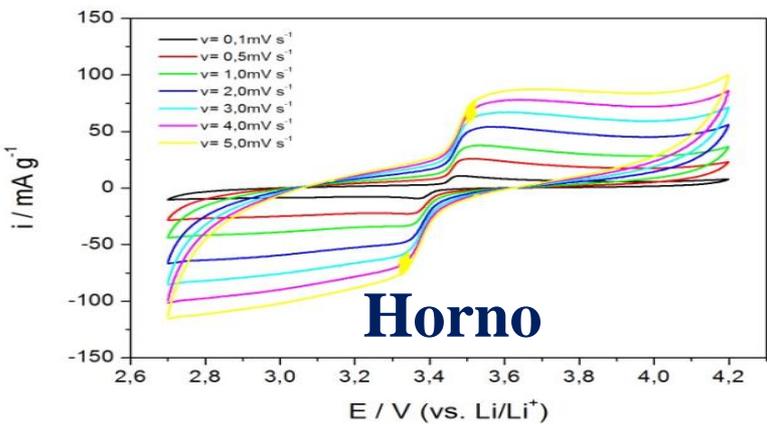
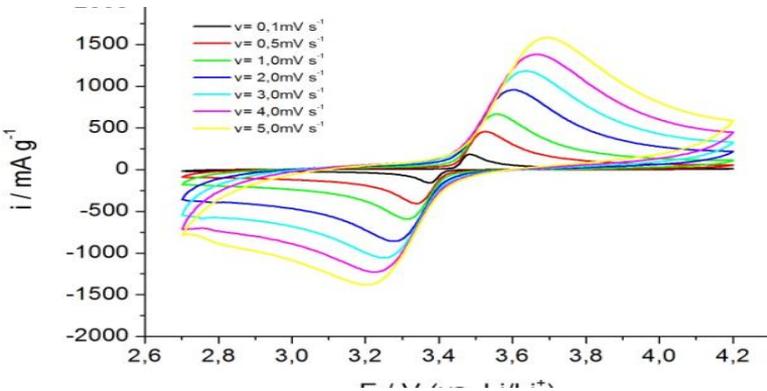
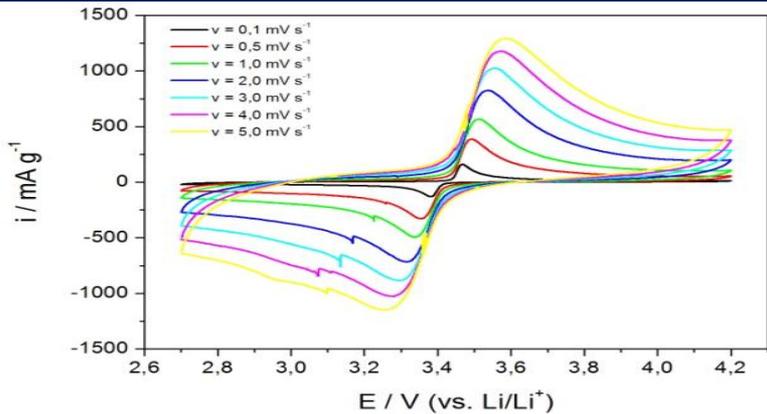
2 horas

5 horas

8 horas

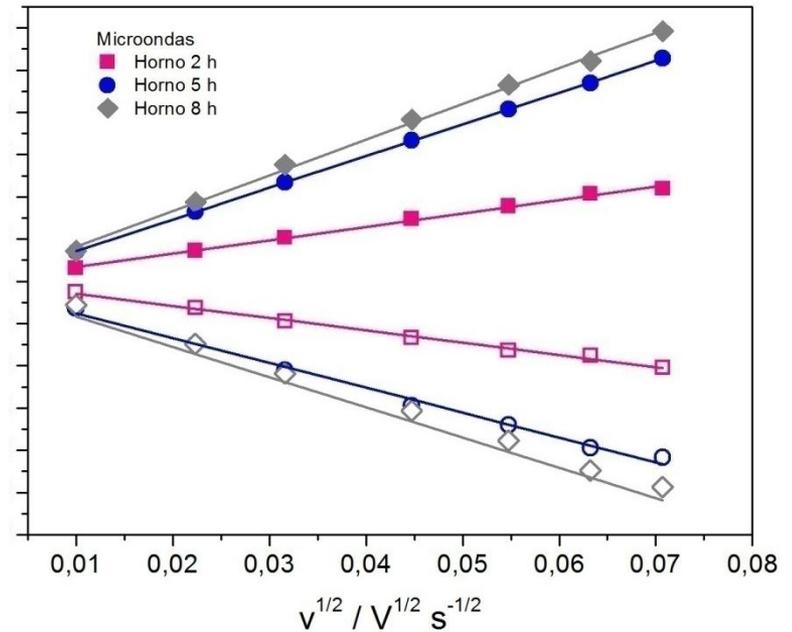
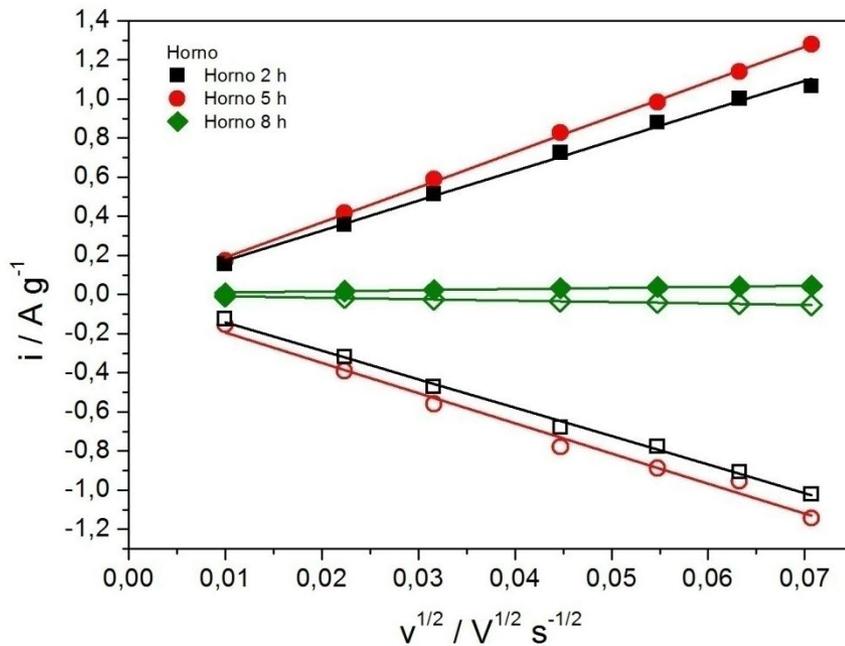
Horno

Microondas



12

Coeficientes de Difusión de Li⁺



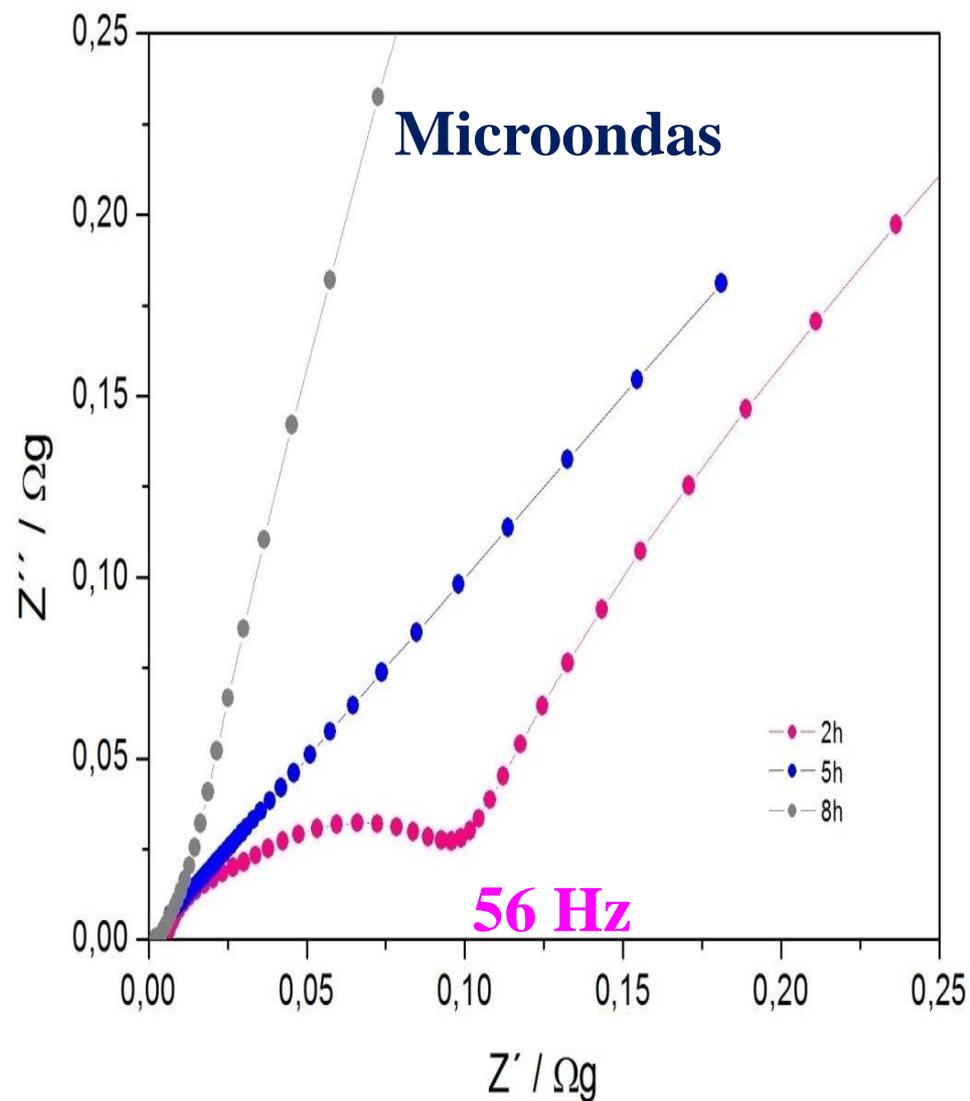
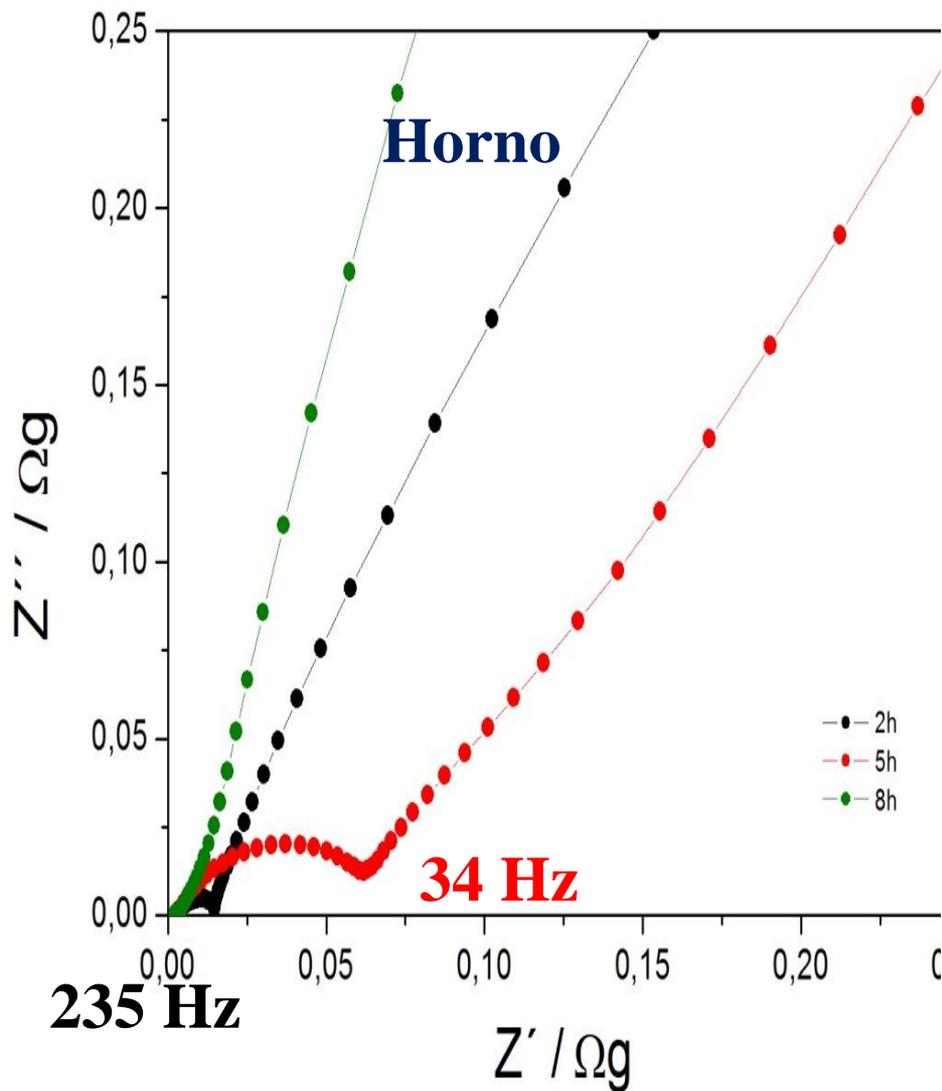
$$\frac{i_p}{m} = 0.4463F \left(\frac{F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} C_{Li}^* v^{\frac{1}{2}} A_e D_{app}^{\frac{1}{2}}$$

$$C_{Li}^* = 0,0228 \frac{mol}{cm^3} \quad A_e = \frac{16 m^2}{3 g}$$

Muestra	D _{app} ^{anodica} (cm ² /s)	D _{app} ^{catodica} (cm ² /s)
Horno /2h	2,45E-16	2,20E-16
Horno /5h	3,35E-16	2,47E-16
Horno /8h	3,84E-19	5,60E-19
Microondas /2h	2,62E-16	2,21E-16
Microondas /5h	1,47E-15	9,00E-16
Microondas /8h	1,85E-15	1,33E-15

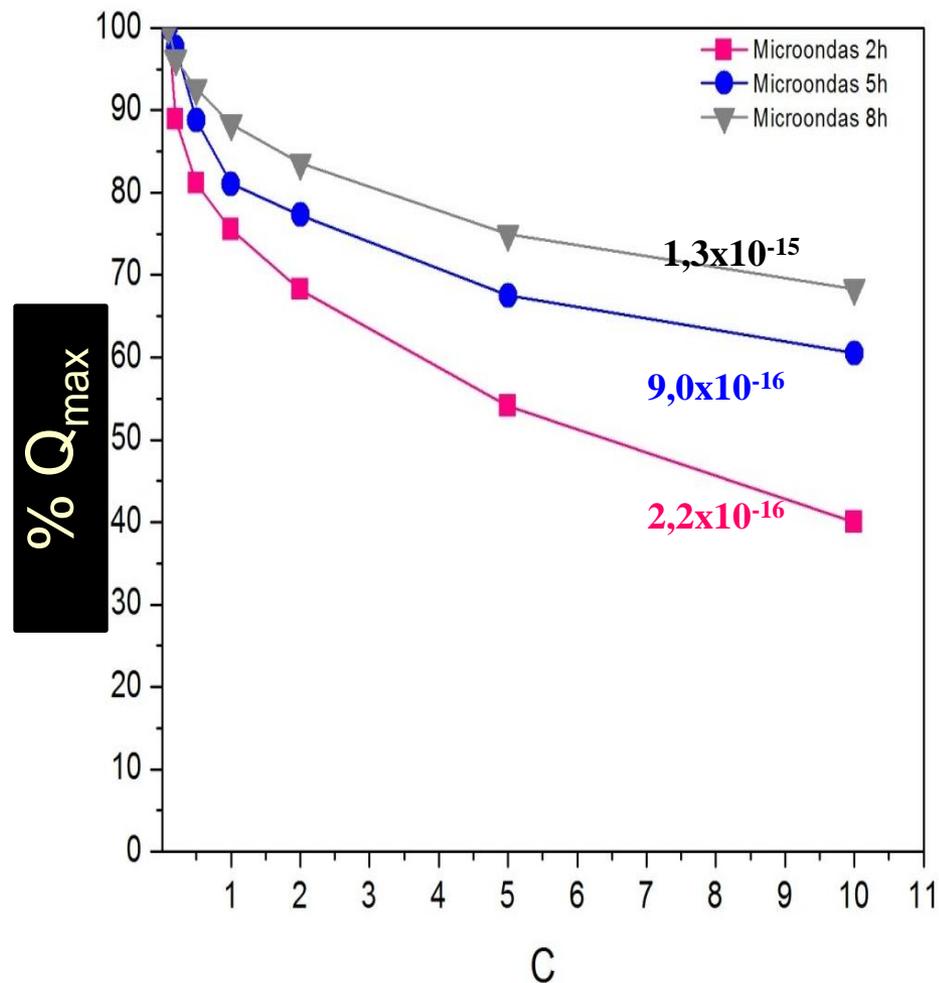
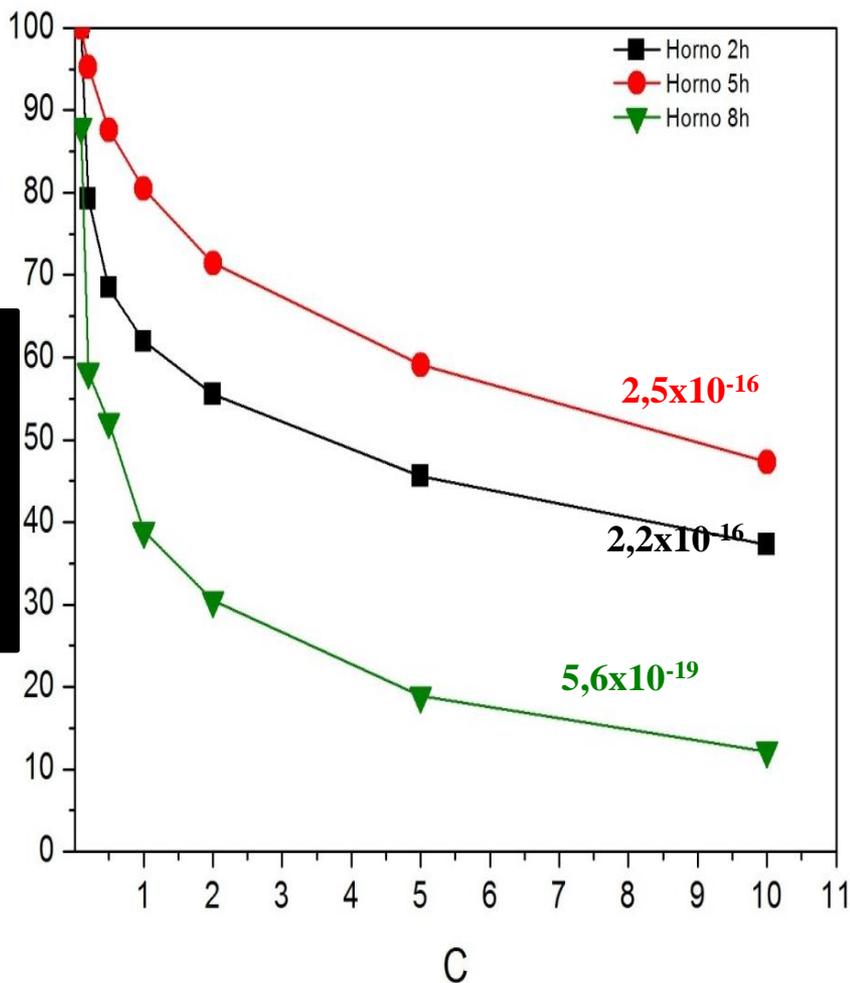
•D.Y.W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitani. "Study of LiFePO₄ by Cyclic Voltammetry" *J. Electrochem. Soc.* 154 A253 (2007)

12 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica



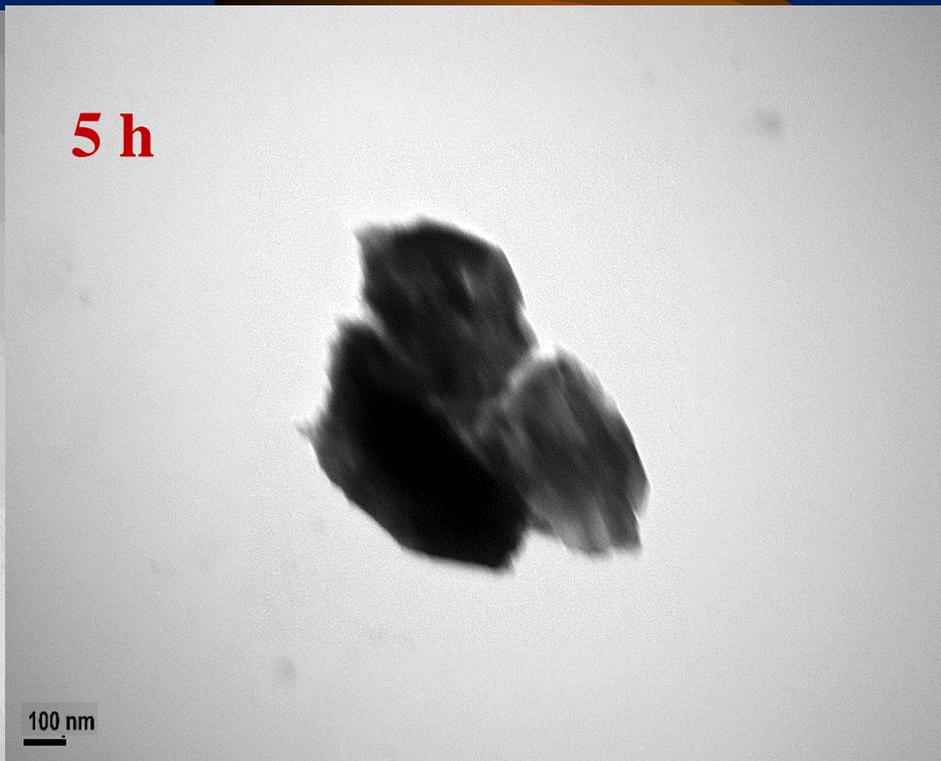
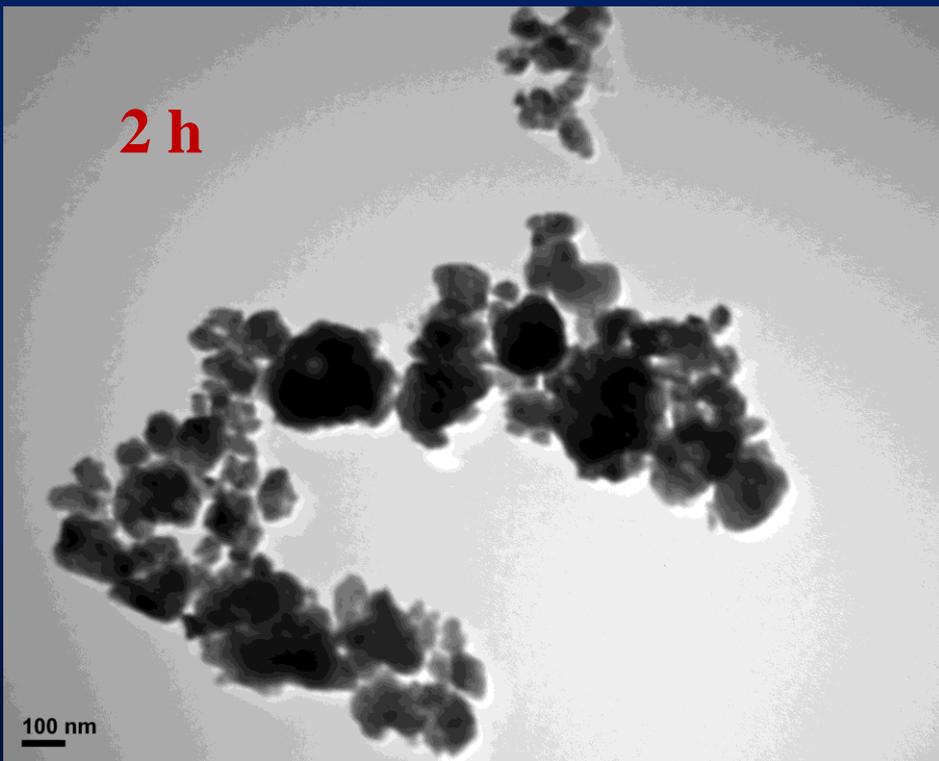
12

Descarga a distintas velocidades



12

Microscopia de Transmisión Electrónica



Conclusiones

- Se logró sintetizar la fase olivina del LiFePO_4 por activación mecánica y microondas como método de cocción, disminuyendo los costos de producción a menor tiempo.
- Las muestras sintetizadas utilizando microondas muestran mejor comportamiento electroquímico como material activo para cátodos que las sintetizadas por horno de flujo, con mayor coeficiente de difusión del ión Li^+ .
- Para las muestras cocinadas en microondas, a medida que aumenta el tiempo de calcinado mejora la difusión de Li^+ entre las fases $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$, pero también aumenta el tamaño de partícula, con lo que aumenta la resistencia a la transferencia de carga.

13

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

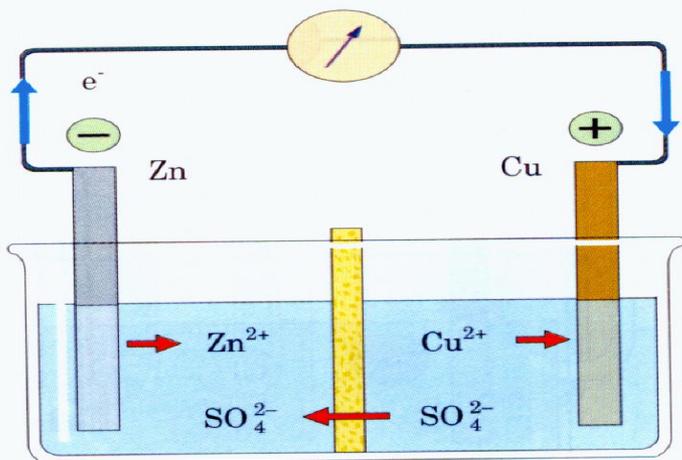
Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.

$$\Delta G = -nFE$$

Ecuación de Gibbs del Teorema de Trabajo -Energía

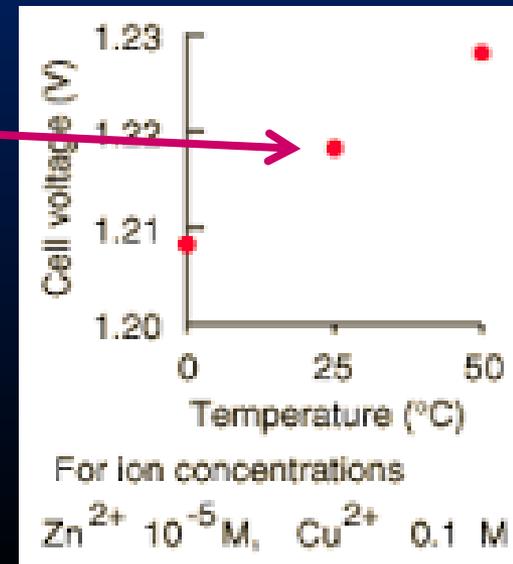
Por la primera ley de Maxwell de la Termodinámica se cumple que:

$$\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_P \quad \text{entonces} \quad \Delta S = nF (\partial E / \partial T)_P$$



Pendiente de la curva

$$\Delta E / \Delta T$$



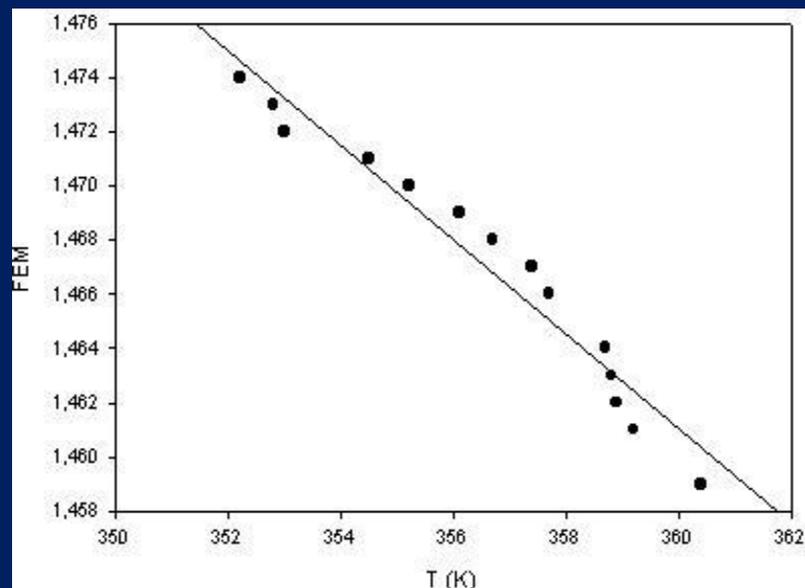
13

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Pendiente de la curva

Muchas pilas no muestran una sola pendiente debido al cambio de la naturaleza de las especies.

En el caso de metales el aumento de temperatura produce la formación de óxidos diferentes que cambian la entropía.



En otros casos se pueden encontrar cambios de signo de la pendiente. Si la pendiente es negativa se encuentra una entropía negativa o **sintropía**, lo que significa que el sistema absorbe energía del ambiente para seguir funcionando.

La **sintropía** es el concepto contrario a la entropía; tiende al orden y a la estabilidad en los sistemas abiertos. Se refiere específicamente a la energía importada y ahorrada por el sistema (energía que extrajo de su medio externo), para su sobrevivencia, estabilidad y mejora de su organización interna.

13

TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA

Relación entre propiedades termodinámicas y eléctricas en sistemas electroquímicos productores de energía.

Por la **Ecuación de Gibbs –Helmholz** se cumple que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Y considerando que: $\Delta G = -n F E$ y $\Delta S = nF (\partial E/\partial T)_p$

Al substituir obtenemos que: $\Delta H = n F [T(\partial E/\partial T)_p - E]$

Una **entalpía** puede ser generalmente negativa ya que el potencial **E** siempre es positivo para que la pila funcione espontáneamente y los términos entrópicos son comúnmente pequeños frente a los entálpicos. Debido a ello son despreciables por mas signos positivo que tengan o temperaturas altas.

Las pendientes de potencial con temperatura, $(\partial E/\partial T)_p$ pueden ser a lo sumo del orden de 10^{-4} V/K, y aunque la temperatura de trabajo sea 1000°C , son pequeños frente al valor del potencial de trabajo.