
Técnicas electroquímicas aplicadas a baterías

Dra. Erika Teliz





Electroquímica Experimental

Ciencia interdisciplinaria que estudia los procesos que definen a las interfases electrificadas.

Para nuestros fines experimentales es

- el estudio de la respuesta química del sistema a un estímulo eléctrico o más ampliamente
- estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase metal-disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa

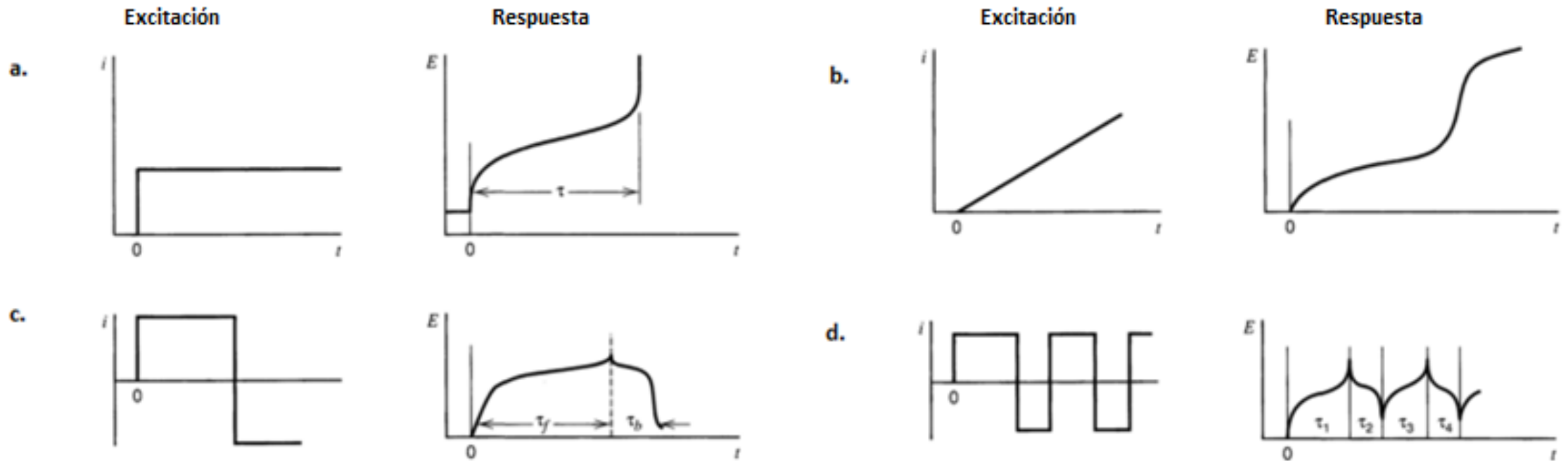
Electroquímica Experimental

Aplicaciones:

- **Analíticas**
- **Estudios de superficie**
- **Monitoreo de procesos**

Medimos:

- **Tiempo**
- **Intensidad de corriente**
- **Potencial**



Diferentes tipos de técnicas galvanostáticas : a. cronopotenciometría con corriente constante, b. cronopotenciometría con incremento lineal de corriente, c. cronopotenciometría de corriente reversa y d. cronopotenciometría cíclica



cronopotenciom.swf



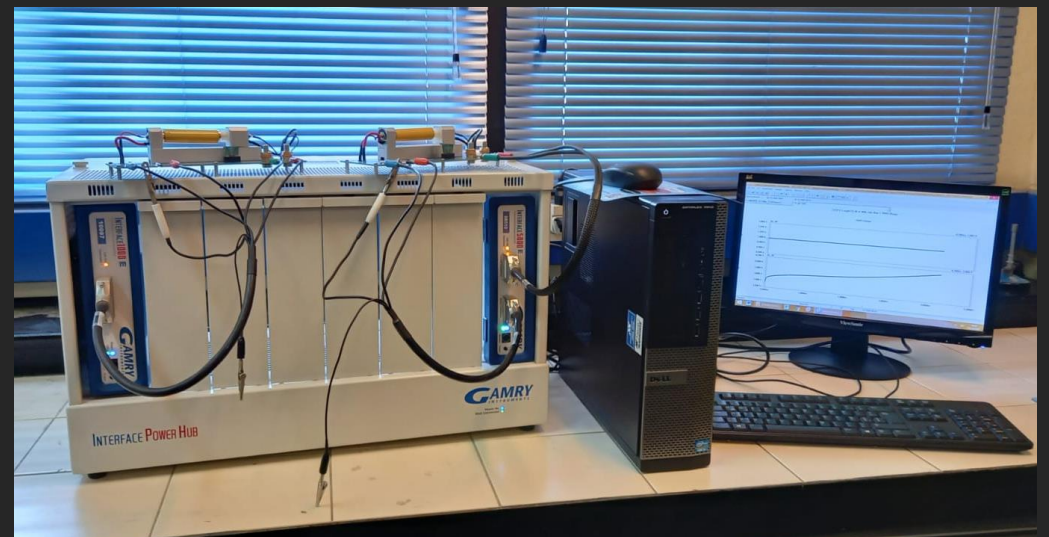
cronoamperomet.swf



barrido lineal de potencial.swf



voltametrica de corriente.swf



Energía electroquímica

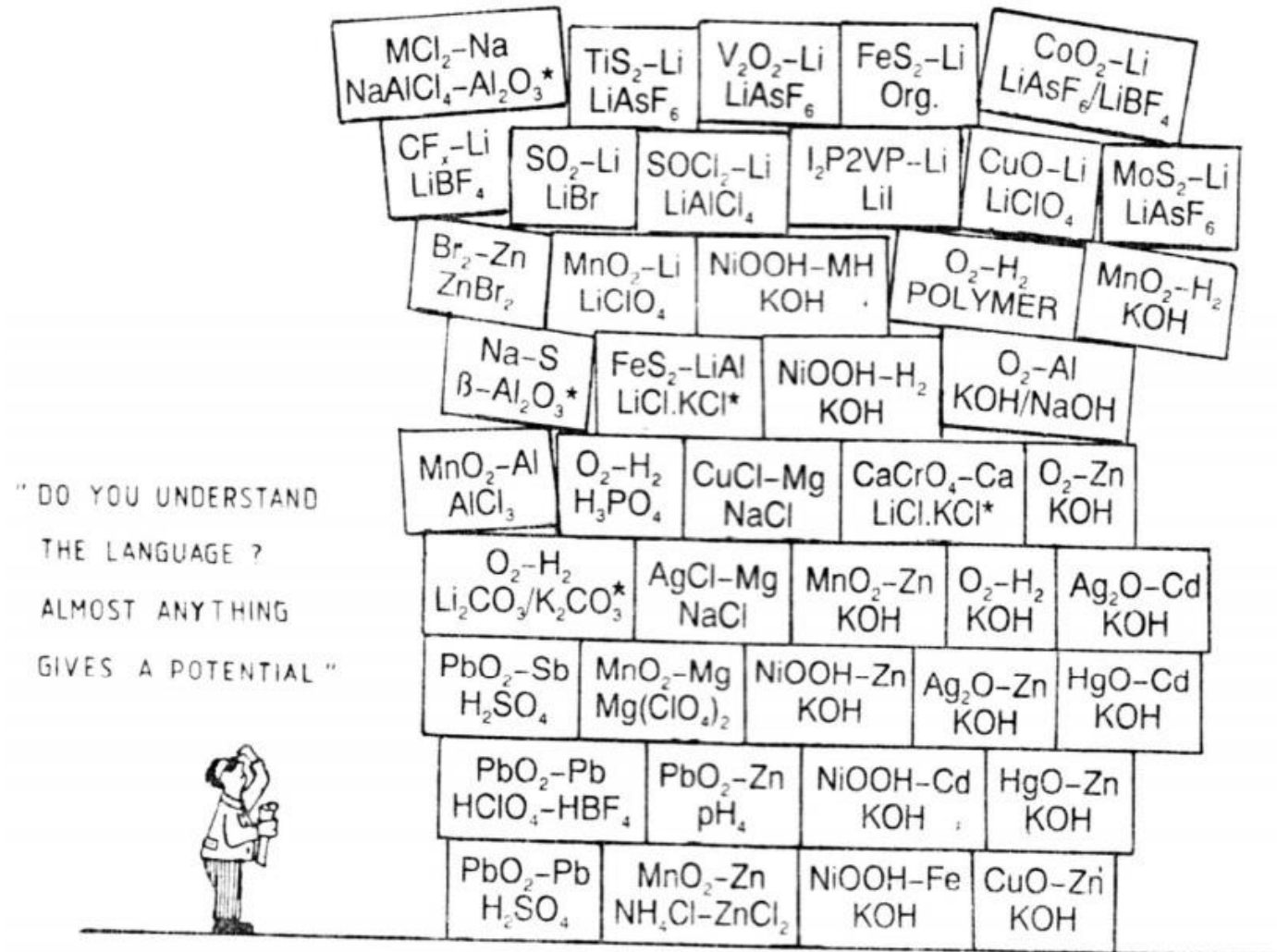
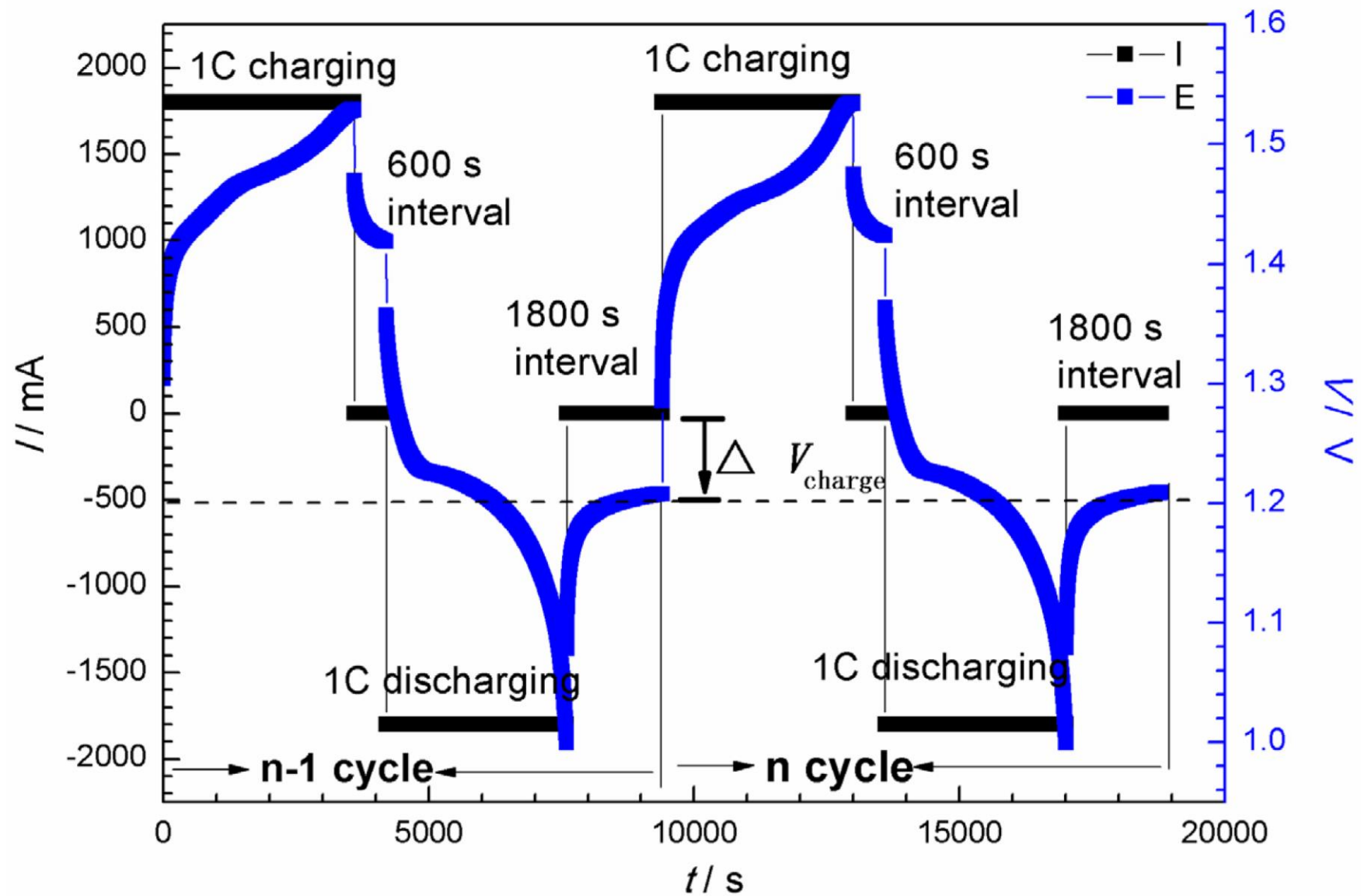


Fig. 1. The Babylonian tower of power sources.





Discharge Process of a Conventional Lithium-Ion Battery Cell



clideo.com
YouTube / LearnEngineering

Baterías Li ión: ventajas y desventajas

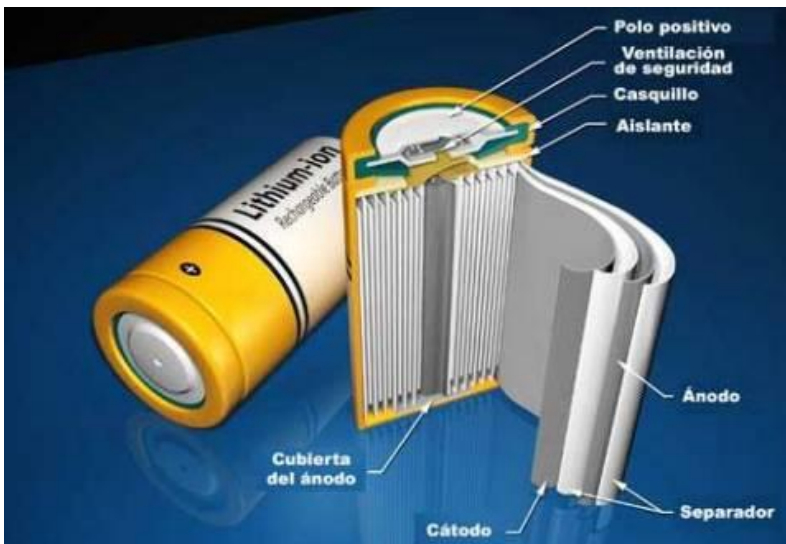
Ventajas

- Alta densidad de energía
- Autodescarga relativamente baja: menor a la mitad de la autodescarga correspondiente a las baterías base níquel.
- Bajo mantenimiento: no se necesita una descarga periódica; no hay efecto memoria

Limitaciones

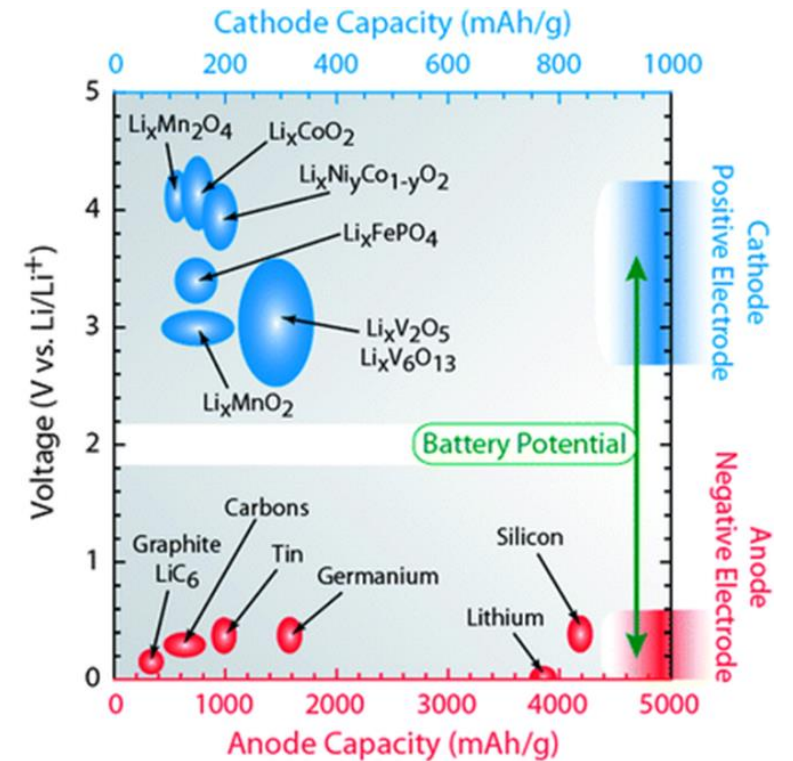
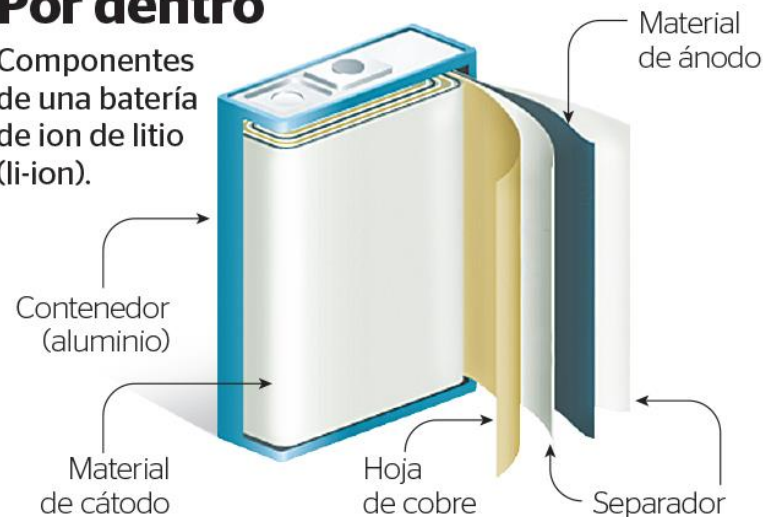
- Requiere un circuito electrónico de protección para mantener el voltaje y la corriente dentro de los límites de seguridad.
- Restricciones de transporte: el envío de cantidades grandes puede estar sujeto a control reglamentario. Esta restricción no se aplica a las baterías personales de mano.
- Sujeto a envejecimiento, incluso si no se usa, el almacenamiento en un lugar fresco con un 40% de carga reduce el efecto del envejecimiento.
- Elevado costo de fabricación.

Baterías Li ión: componentes

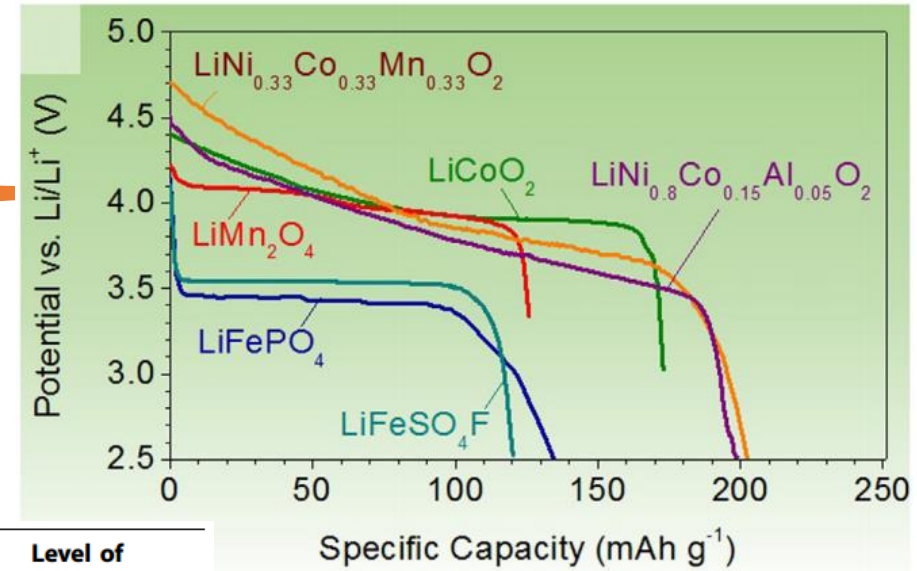
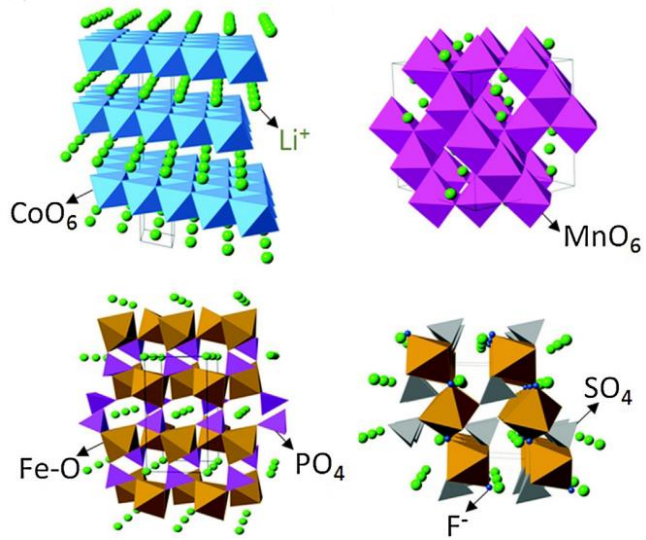


Por dentro

Componentes de una batería de ion de litio (Li-ion).

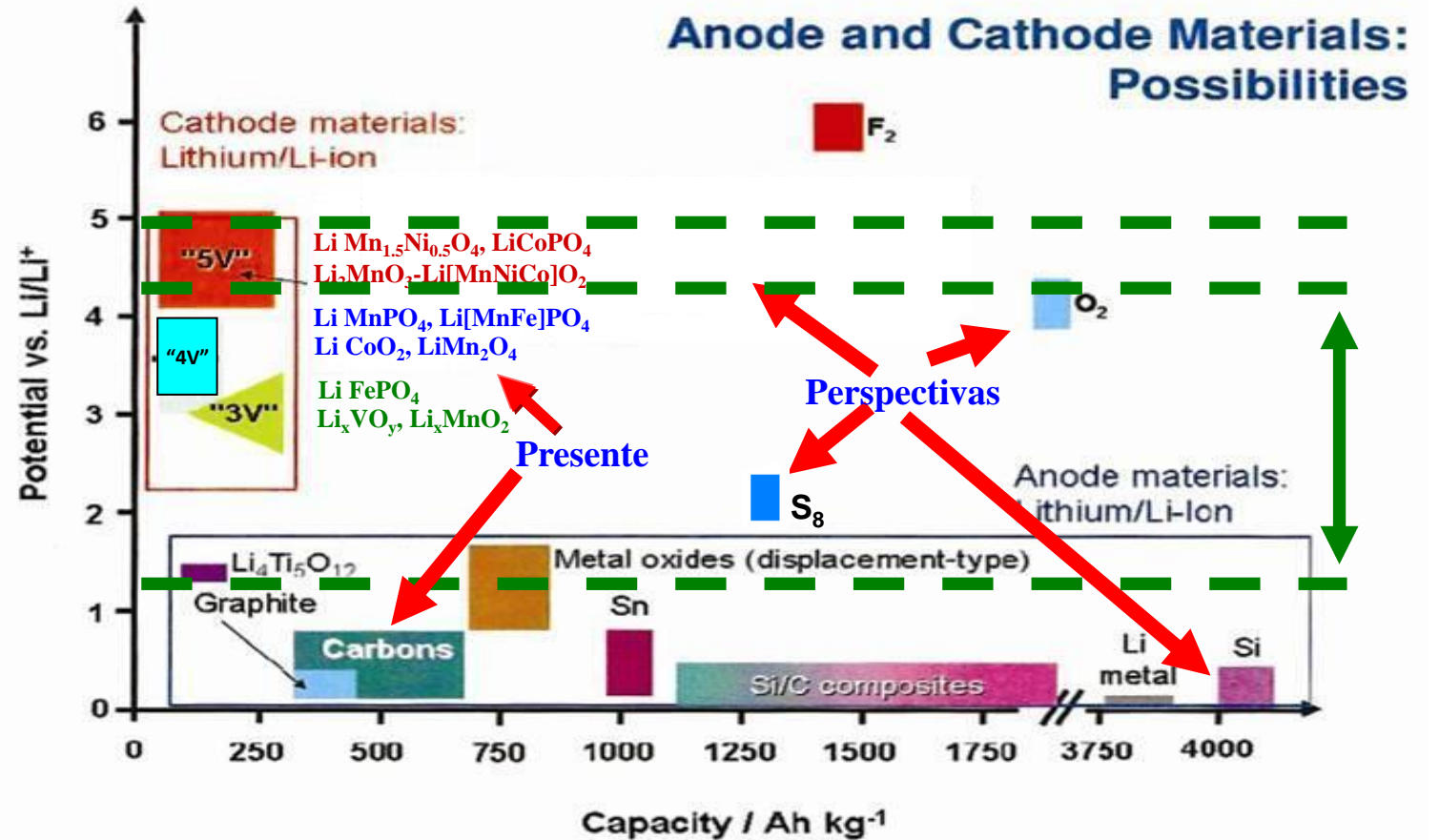


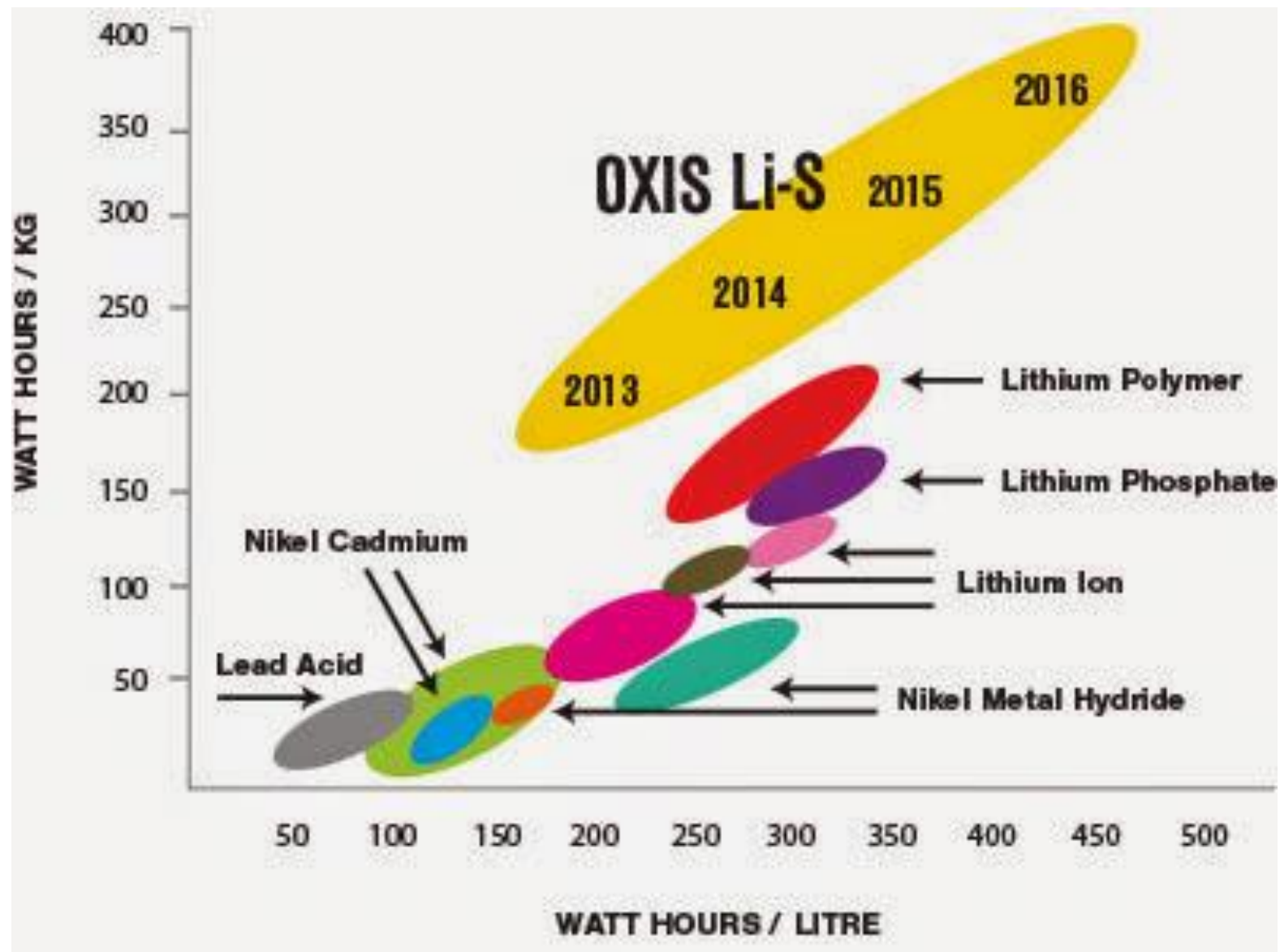
Baterías Li ión: cátodos (intercalación)



Crystal structure	Compound	Specific capacity (mAh g ⁻¹) (theoretical/experimental/typical in commercial cells)	Volumetric capacity (mAh cm ⁻³) (theoretical/typical in commercial cells)	Average voltage (V)	Level of development
Layered	LiTiS ₂	225/210	697	1.9	Commercialized
	LiCoO ₂	274/148 /145	1363/550	3.8	Commercialized
	LiNiO ₂	275/150	1280	3.8	Research
	LiMnO ₂	285/140	1148	3.3	Research
	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	280/160 /170	1333/600	3.7	Commercialized
	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279/199 /200	1284/700	3.7	Commercialized
	Li ₂ MnO ₃	458/180	1708	3.8	Research
Spinel	LiMn ₂ O ₄	148/120	596	4.1	Commercialized
	LiCo ₂ O ₄	142/84	704	4.0	Research
Olivine	LiFePO ₄	170/165	589	3.4	Commercialized
	LiMnPO ₄	171/168	567	3.8	Research
	LiCoPO ₄	167/125	510	4.2	Research
Tavorite	LiFeSO ₄ F	151/120	487	3.7	Research
	LiVPO ₄ F	156/129	484	4.2	Research

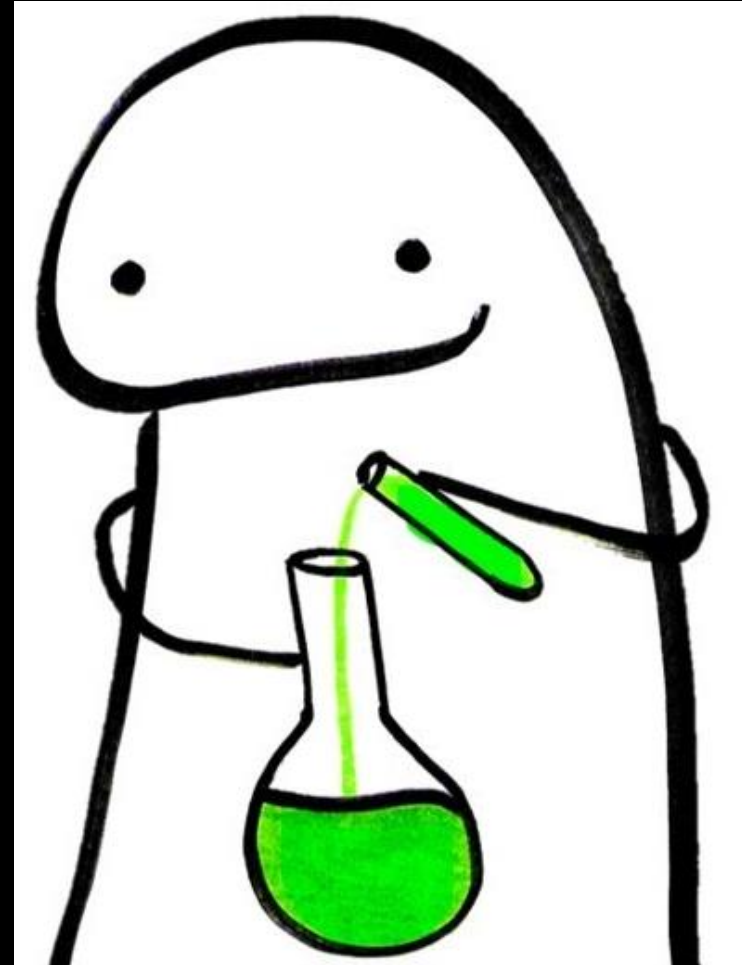
Baterías recargables de litio





Síntesis de cátodos

Estudios a escala de laboratorio



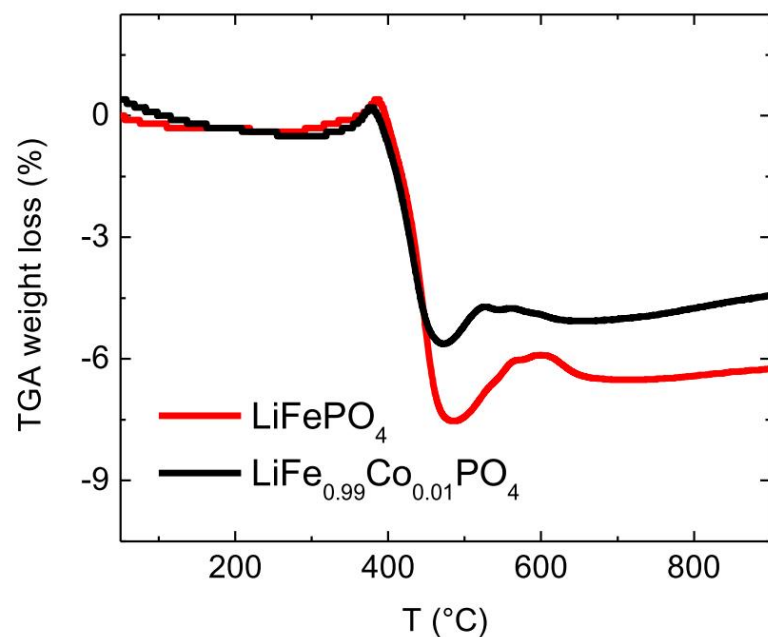
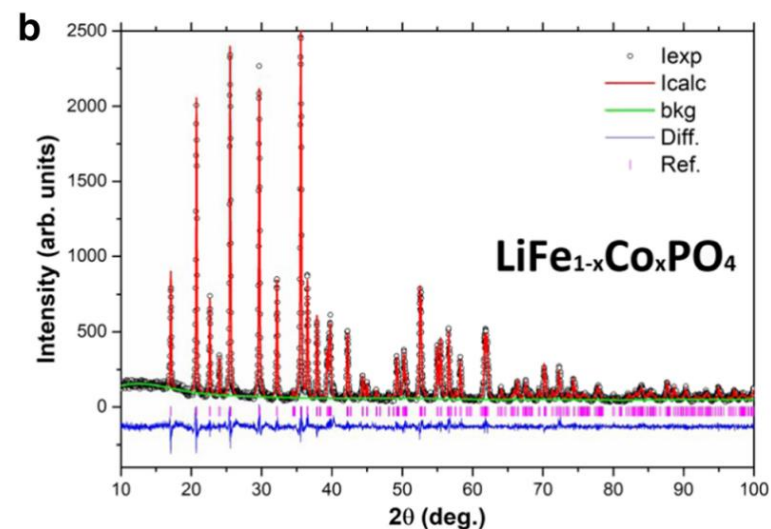
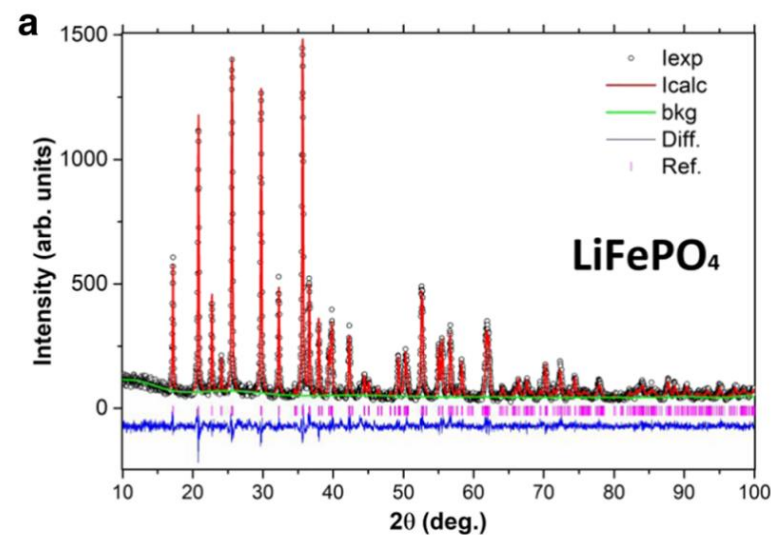


Fig. 1 Thermogravimetric analysis plots for LiFePO₄ and LiFe_{0.99}Co_{0.01}PO₄ samples

coating layer for LiFe_{0.99}Co_{0.01}PO₄/C is thinner than in the undoped sample. A possible explanation to the lower amount of carbon in the cobalt-doped case could be associated to the higher catalytic effect of cobalt in the calcination of the citric acid precursor. It has been already studied that the presence of transition metals leads to higher decomposition of citric acid precursor and less carbon residuals after calcination [16, 17]. In the present case, the low amounts of cobalt in addition to



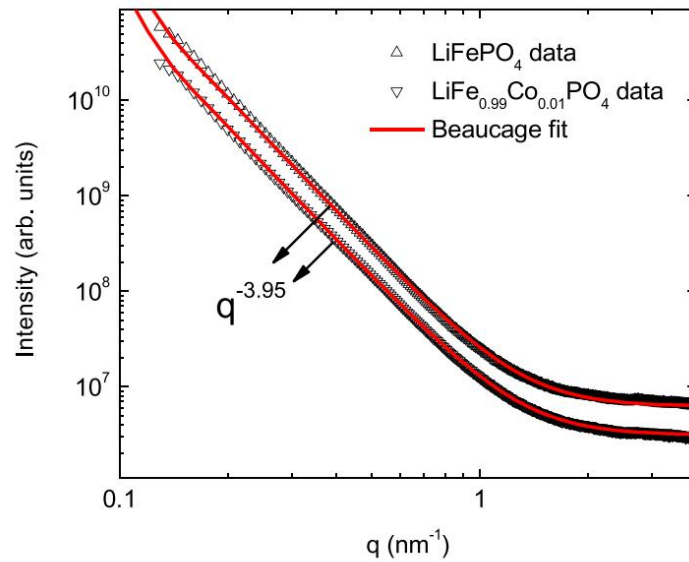
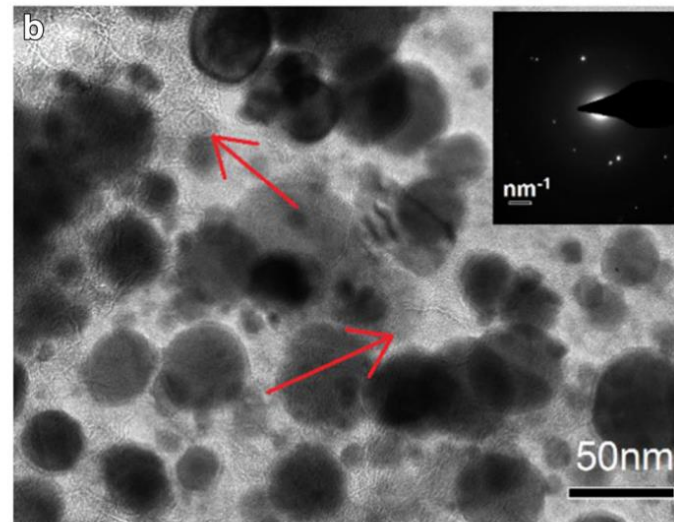
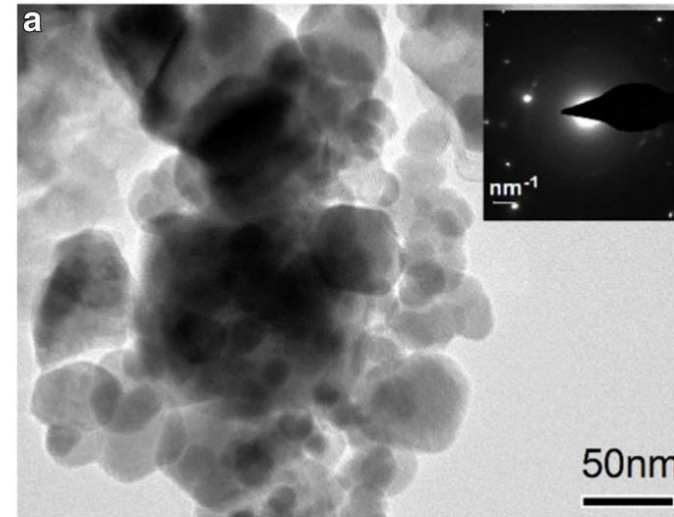
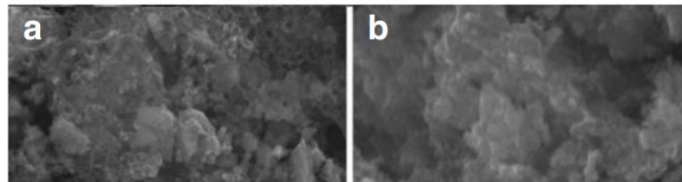


Fig. 3 Small-angle X-ray scattering patterns and Beaucage fittings of LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{PO}_4$ samples. The $I(q) \sim q^{-3.95}$ power law observed in both cases evidenced no drastic apartment from the Porod law. In the logarithmic scale displayed in the graph, the power law region appears as a linear trend whose slope corresponds to the Porod exponent (P), in this case $P = -3.95$

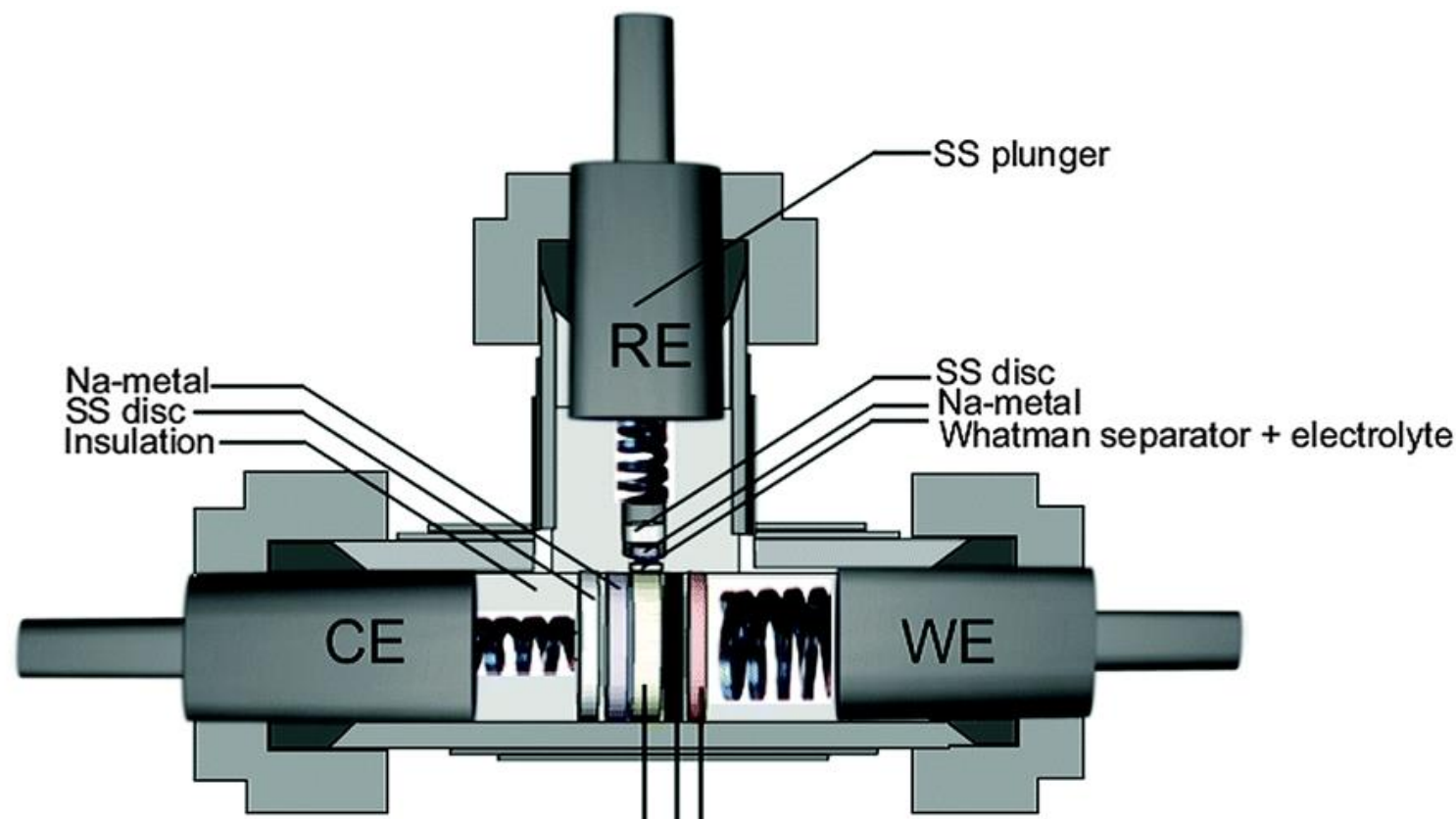
carbon signals with the addition of a sharp peak at $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ and a smaller peak at $\sim 1005 \text{ cm}^{-1}$, associated to the phosphate stretching modes of LiFePO_4 with olivine structure [25]. The



Para realizar la caracterización electroquímica se preparó una tinta mezclando 92,4 mg de la muestra sintetizada previamente que representa 85 mg de olivina con 2.6 mg de carbón y 250 ml de PDVF (5%). La mezcla es pintada sobre una hoja de aluminio y secada en horno de vacío. De esta forma se obtiene el electrodo de trabajo. Como contra electrodo se utilizó litio metálico.

- **Celda Electroquímica:** Celda 2 electrodos
- **Electrodo de trabajo:** 85% LiFePO₄ + 5% PVDF + 10% Super P
- **Contraelectrodo:** Litio metálico
- **Electrolito:** 1M de LiPF₆ en 1:1 (V:V) de EC:DMC
- **Separador:** Lana de vidrio





Electrolyte

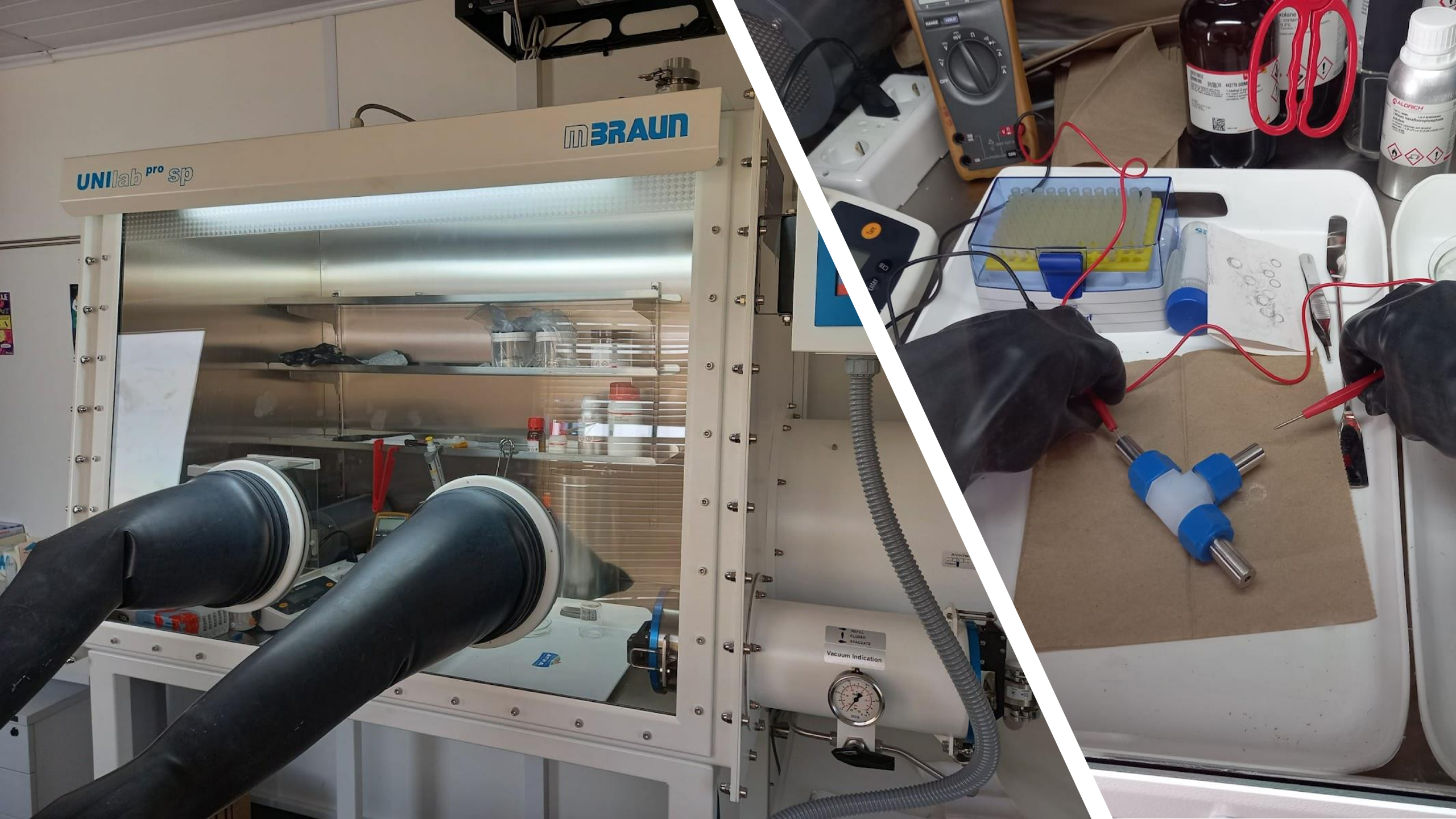
Whatman glass fibers soaked with electrolyte NaPF_6 , NaClO_4 and NaOTf salts in EC:DMC (30:70 wt.%)

Working electrodes

Glassy carbon
Graphite
GDL-Carbon fibers

Current collectors

Cu, Al,
SS304
SS316



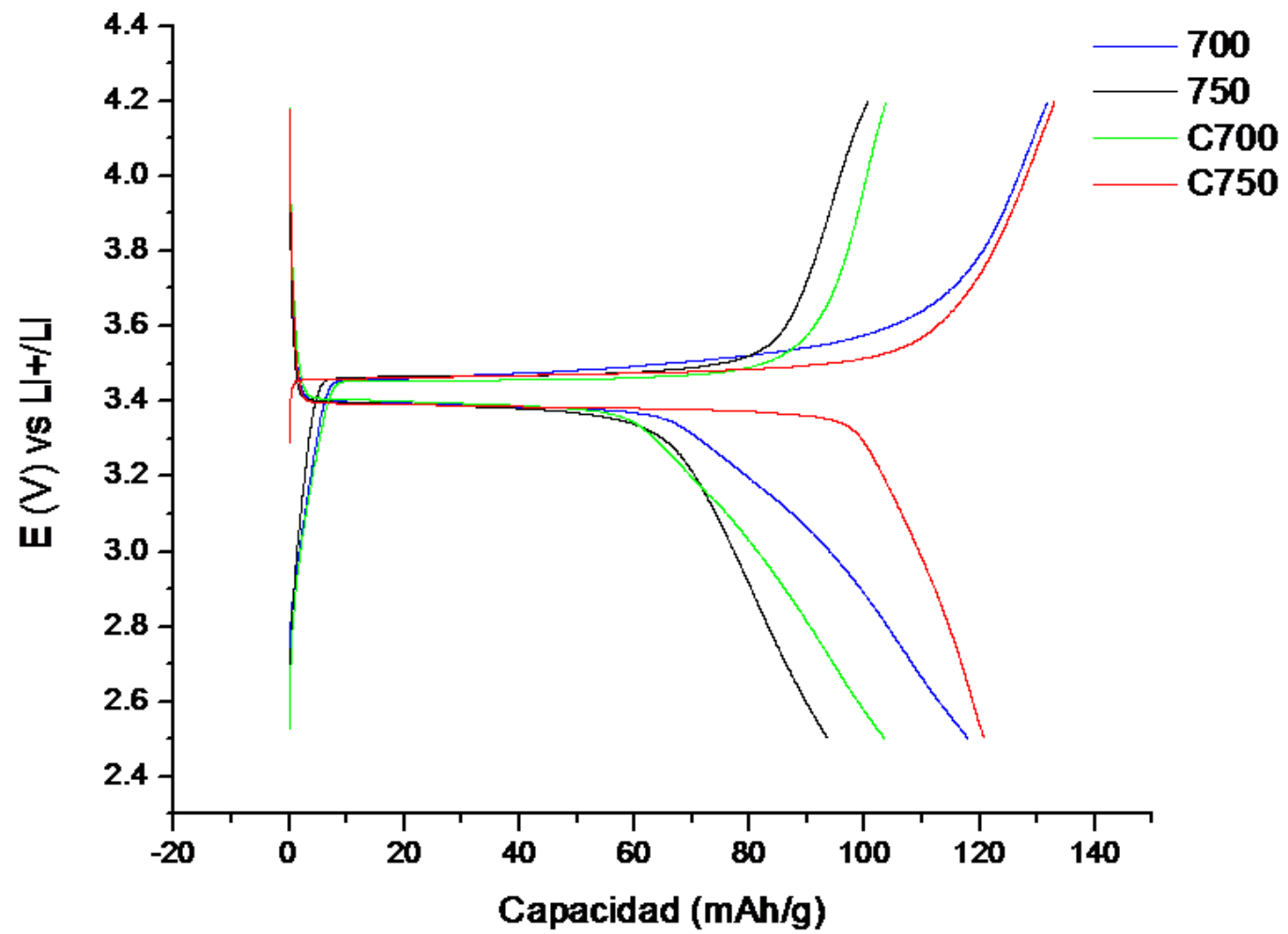
UNILab pro sp

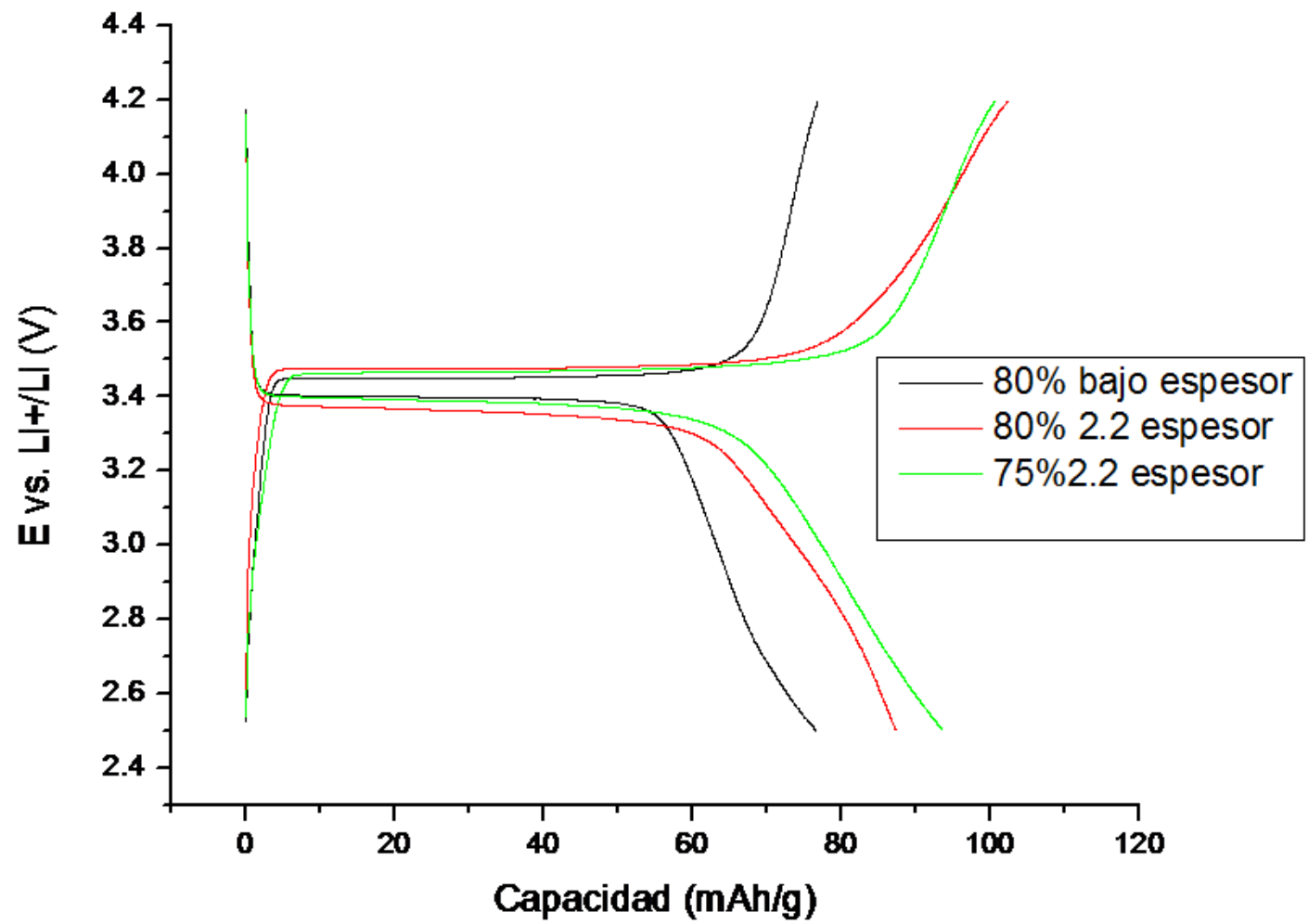
BRAUN

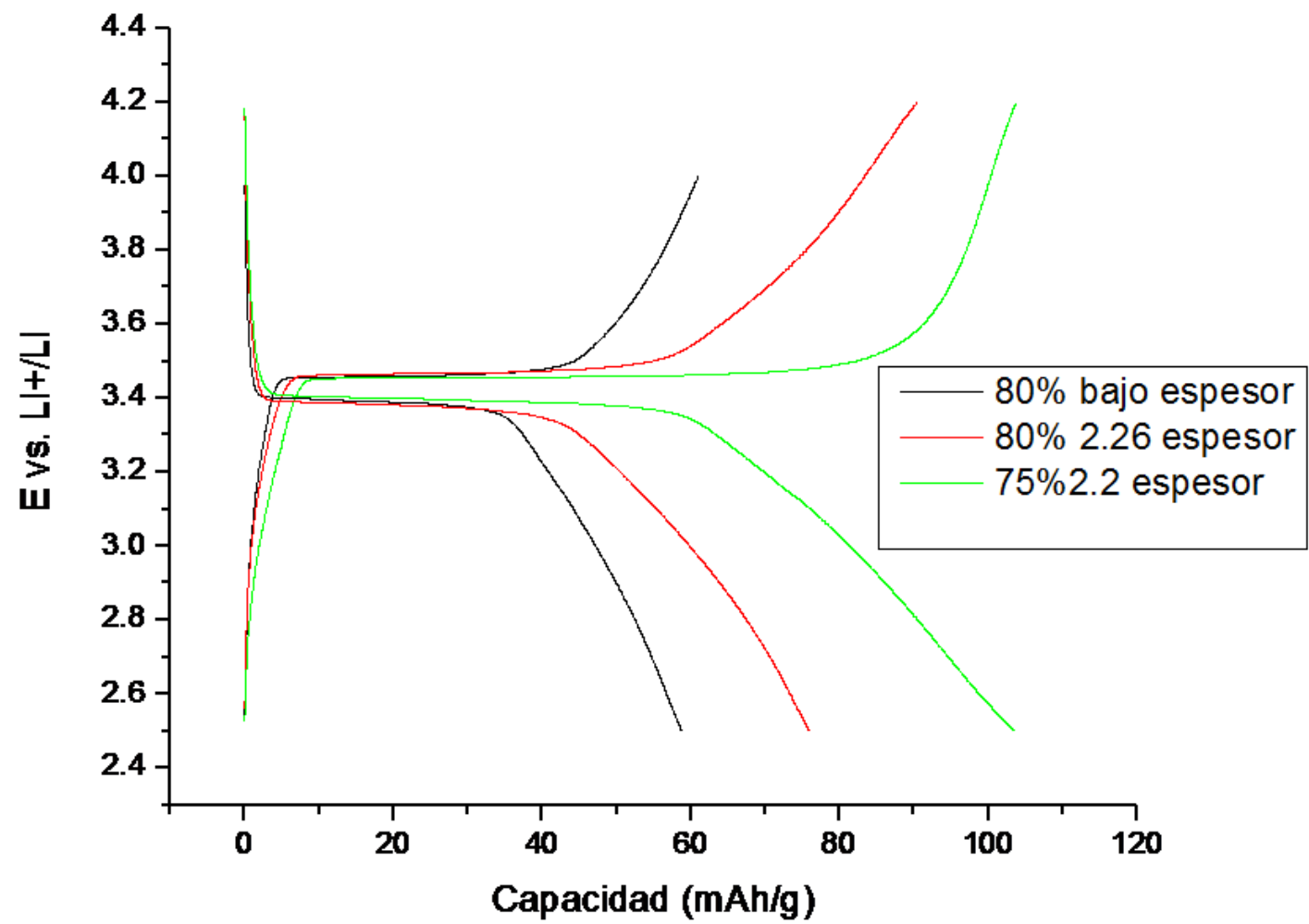
REFILL, FLUSH, EVACUATE
Vacuum Indication

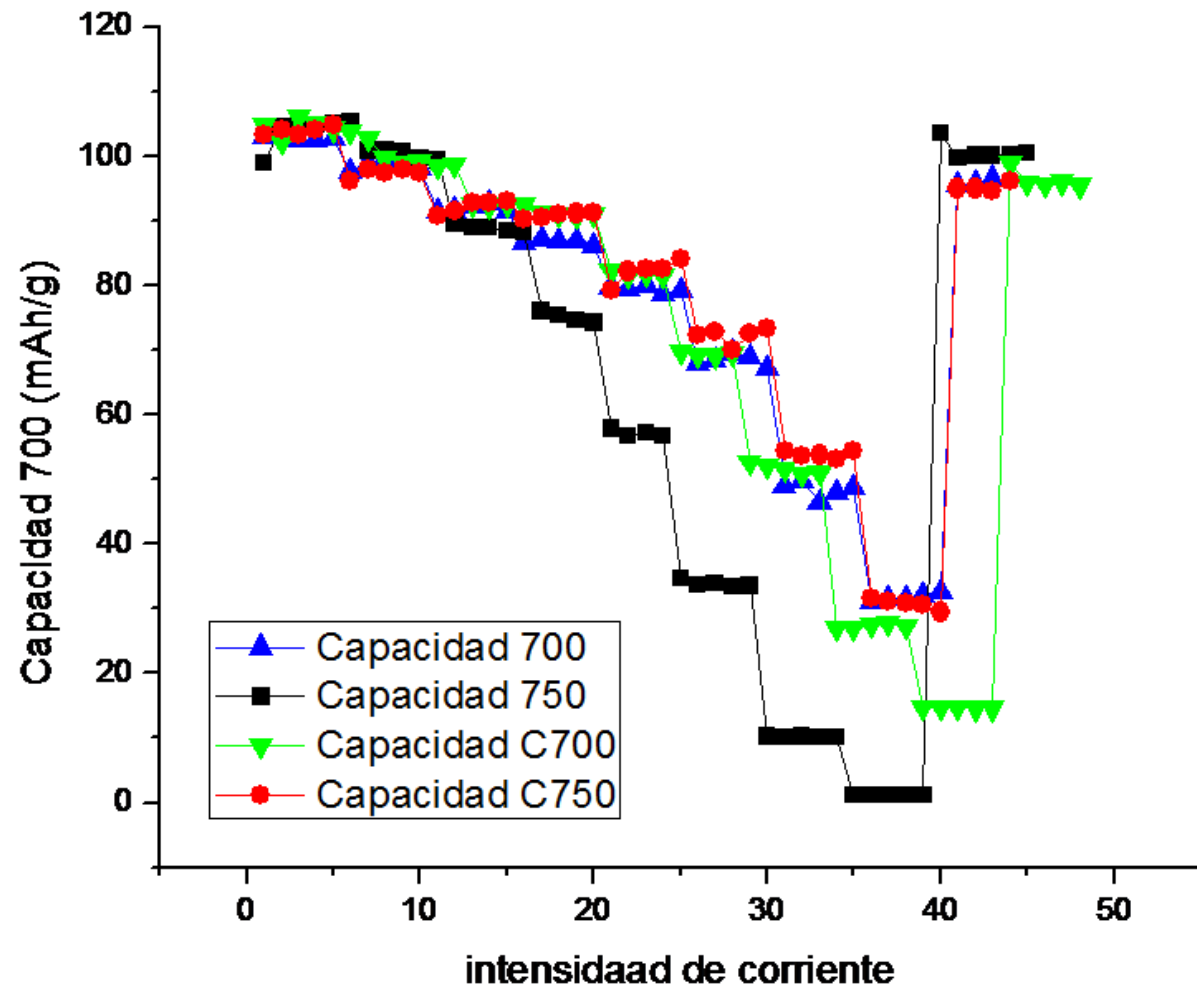
ALDRICH
Lithium Hexafluoroantimonate
LiPF₆ 1M in EC/DMC
44379-5000
1 Liter, 2.2 Lb
UNCLAS
H
F+
O
C

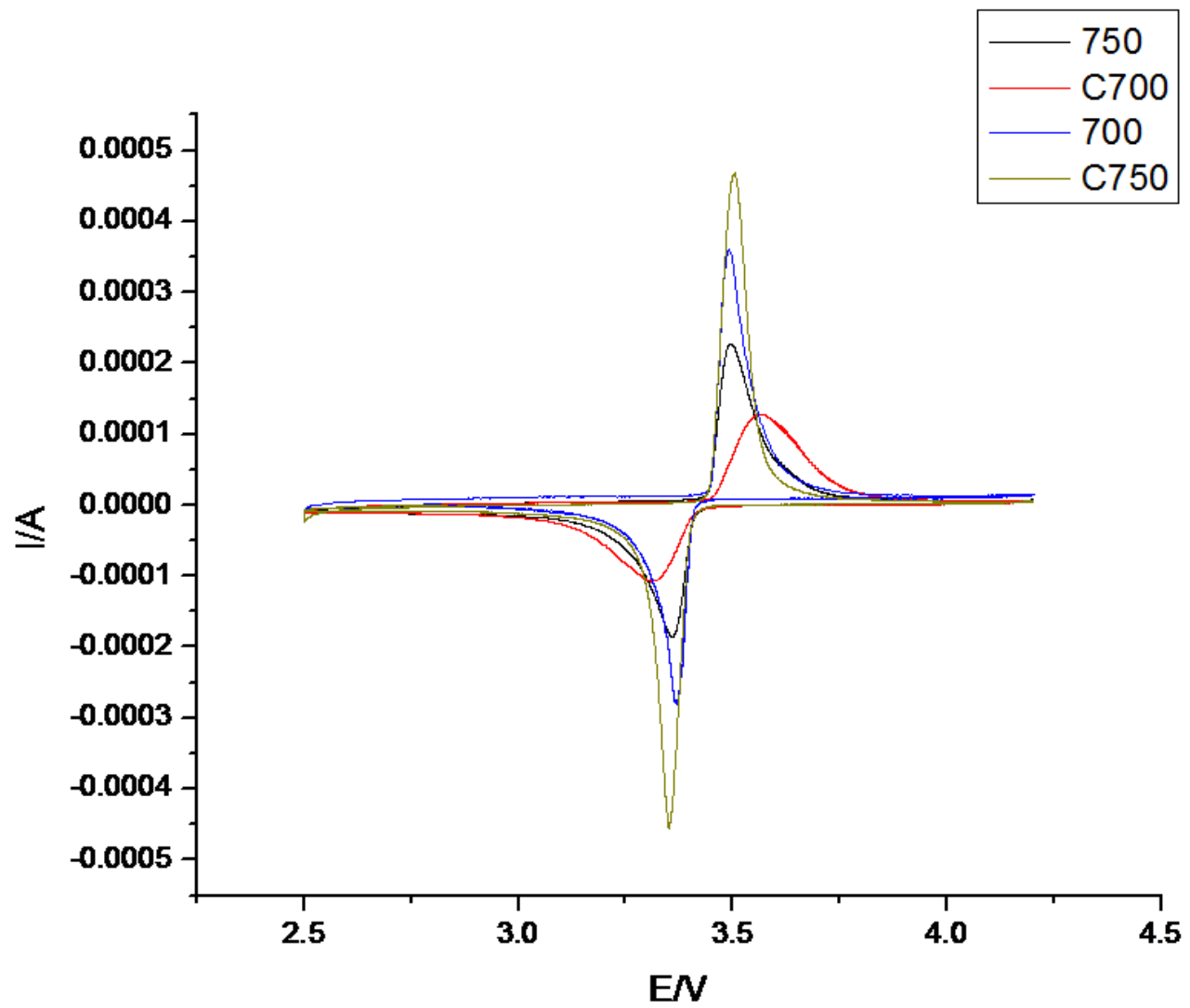


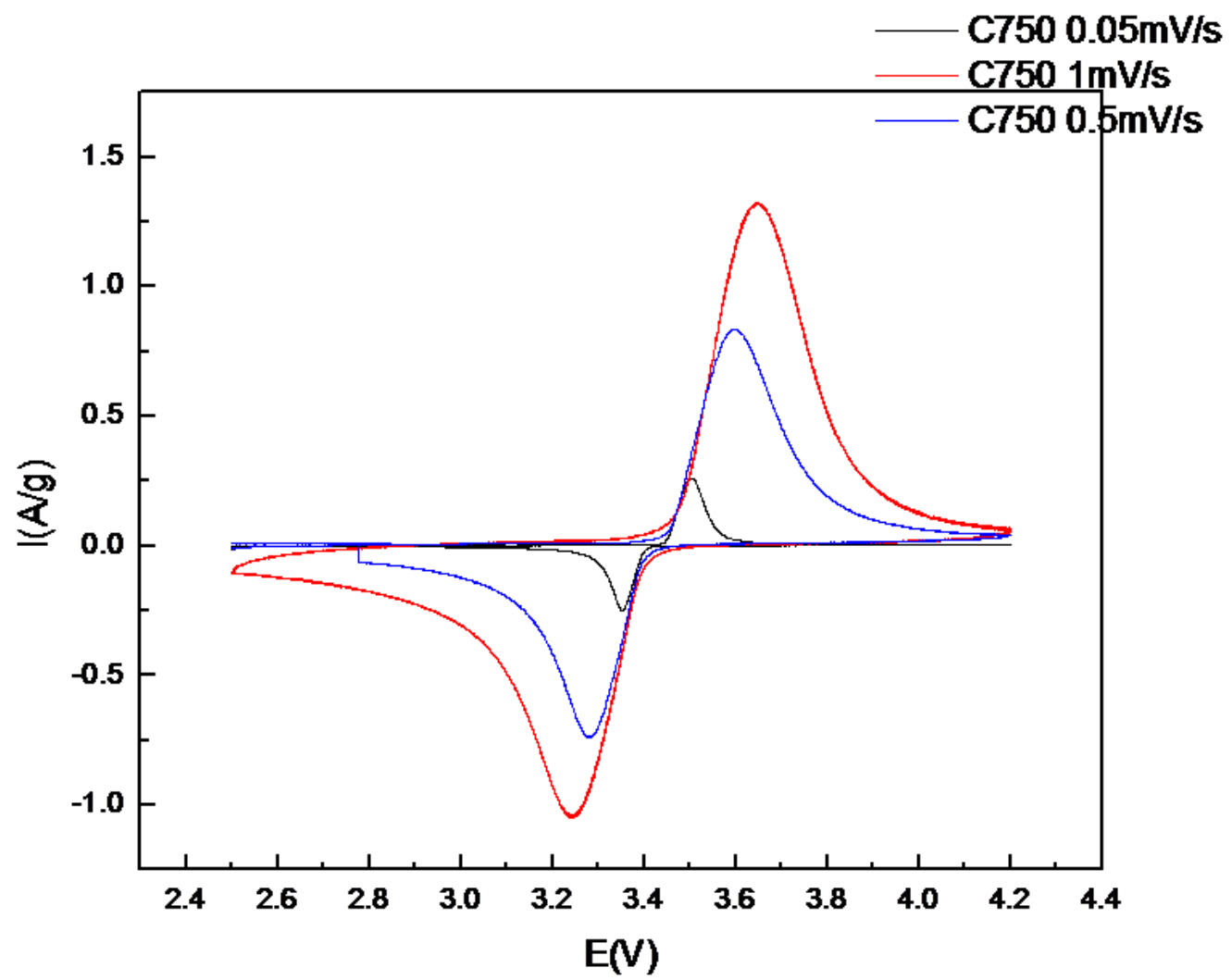


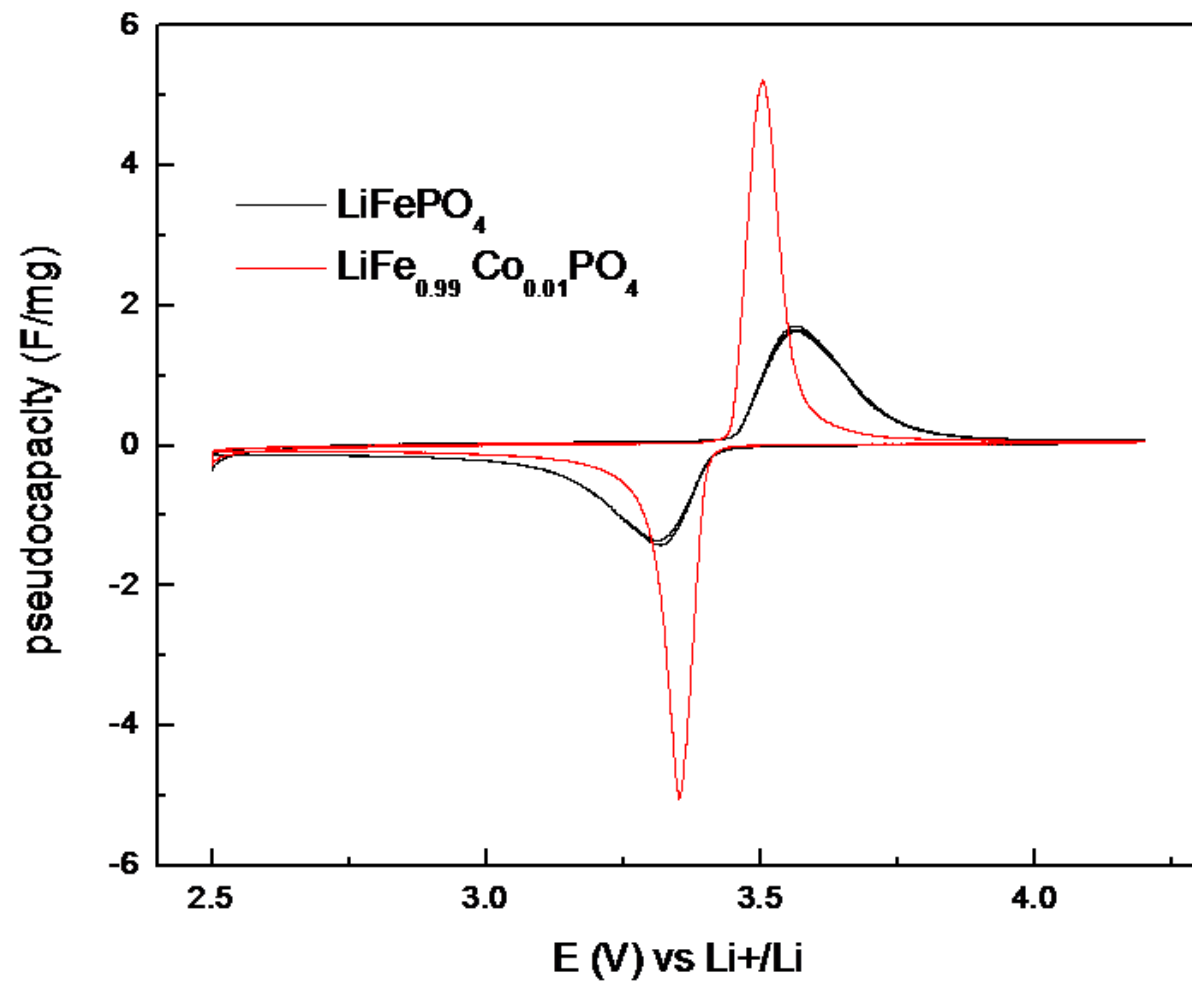


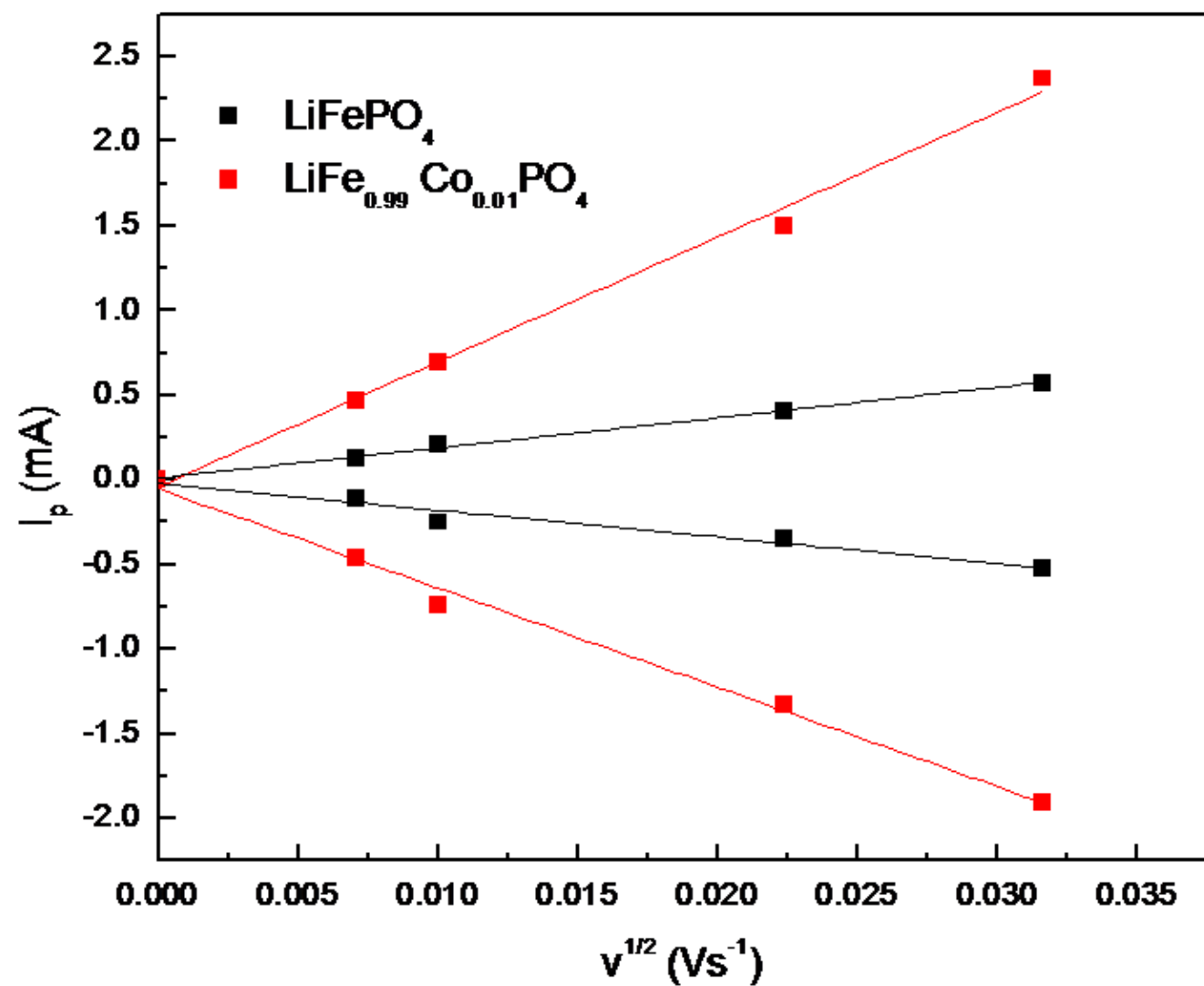












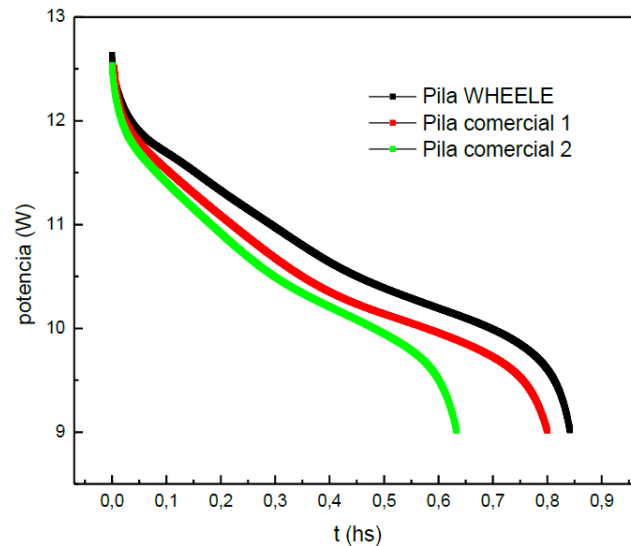
$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Table 3 Capacity (C), coulombic efficiency (C.E.), and $AD^{1/2}$ (anodic and cathodic) parameters from Randles-Sevcik equation

Sample	C (mAh g ⁻¹)	C.E. (%)	$AD^{1/2}$ (cm ³ s ^{-1/2})	$AD_{\text{cat}}^{1/2}$ (cm ³ s ^{-1/2})
LiFePO ₄	90	93	2.9×10^{-6}	2.6×10^{-6}
LiFe _{0.99} Co _{0.01} PO ₄	120	91	1.2×10^{-5}	9.6×10^{-6}

Para entender mejor los resultados se determinó el tiempo total de durabilidad del pack, siempre teniendo en cuenta un uso a potencia máxima durante todo el tiempo de uso, obteniendo los siguientes resultados:

	Duración en días	Duración en horas	ciclos
Pila WHEELLE	12	286	420
Pila comercial 1	7,5	179	420
Pila comercial 2	10	241	420

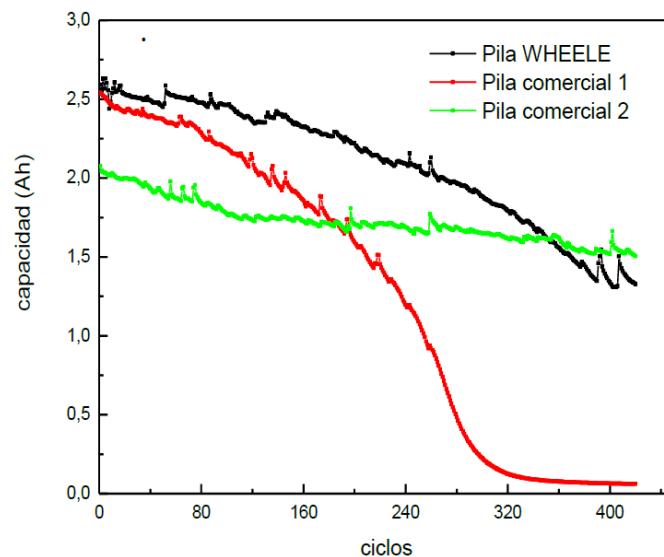


Grafica 3.- Comparación de la potencia durante la descarga en función del tiempo de descarga para las pilas.

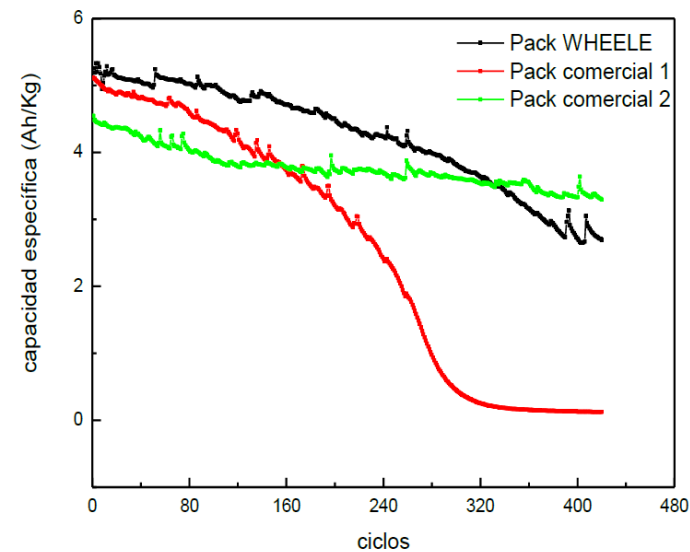
Los datos obtenidos en el estudio demuestran que la BATERIA WHEELLE presenta una mayor durabilidad y una mayor autonomía a una mayor potencia.

ESTUDIO DE PILAS DE MERCADO

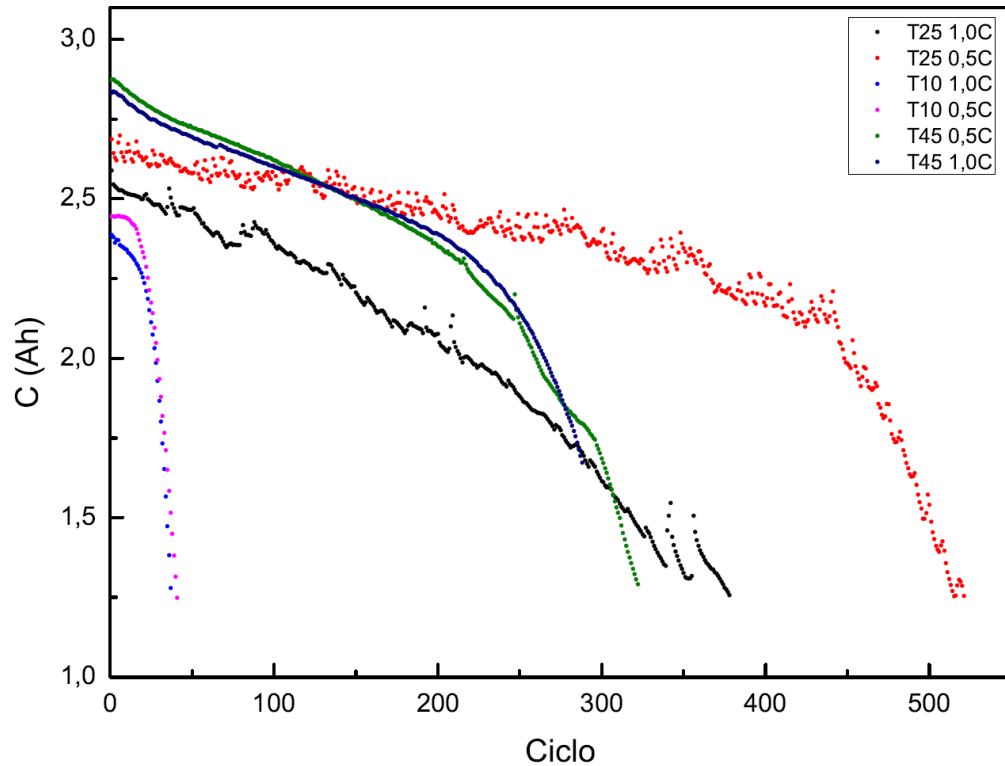
Teniendo en cuenta que se cargaron todas las pilas con el cargador que suministra el fabricante y que posteriormente fueron descargadas a una velocidad de 3A con el fin de simular un uso a potencia máxima se obtiene el gráfico 1 y teniendo en cuenta la construcción de cada pack, se puede determinar la capacidad específica de cada batería obteniendo el gráfico 2 considerando la descarga a 12A.



Grafica 1.- Comparación de capacidad de descarga en función de número de ciclos de carga/descarga.



Grafica 2.- Comparación de capacidad específica de descarga en función de número de ciclos de carga/descarga para



T (°C)	I (A)	C (Ah)
10	1.30	2.44
10	3.00	2.39
25	1.30	2.69
25	3.00	2.59
45	1.30	2.87
45	3.00	2.83

Estudios a diferentes temperaturas y velocidades de descarga





Identification and quantification of ageing mechanisms in Li-ion batteries by Electrochemical impedance spectroscopy.

Erika Teliz^{a,b}, Carlos F. Zinola^b, Verónica Díaz^{a,*}

^a Instituto de Ingeniería Química, Núcleo Interdisciplinario Ingeniería Electroquímica, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República (UdelAR), J. Herrera y Reissig 565, CP 11300, Montevideo, Uruguay.

^b Laboratorio de Electroquímica Fundamental, Núcleo Interdisciplinario Ingeniería Electroquímica, Facultad de Ciencias (UdelAR), Universidad de la República, Igú 4225, CP 11400, Montevideo, Uruguay

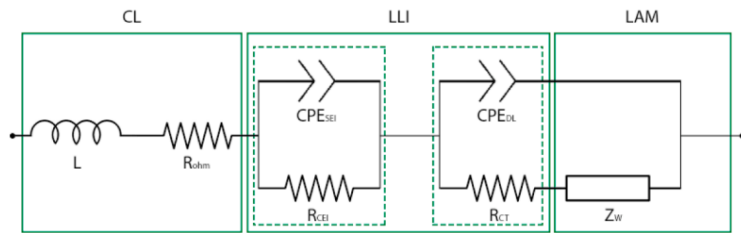


Fig. 1. Equivalent Circuit Model.

