



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO  
DE CIENCIA  
E INNOVACIÓN

**Ciemat**

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas



*Unidad  
de Formación*



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY



# **TECNOLOGÍAS, OPERACIÓN Y APLICACIÓN DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN SISTEMAS ELÉCTRICOS**

*23 MAYO – 03 JUNIO DE 2022*

## ***Baterías Li-ion: principios básicos***

**Juan Pedro Carriquiry**

**24 de mayo de 2022**

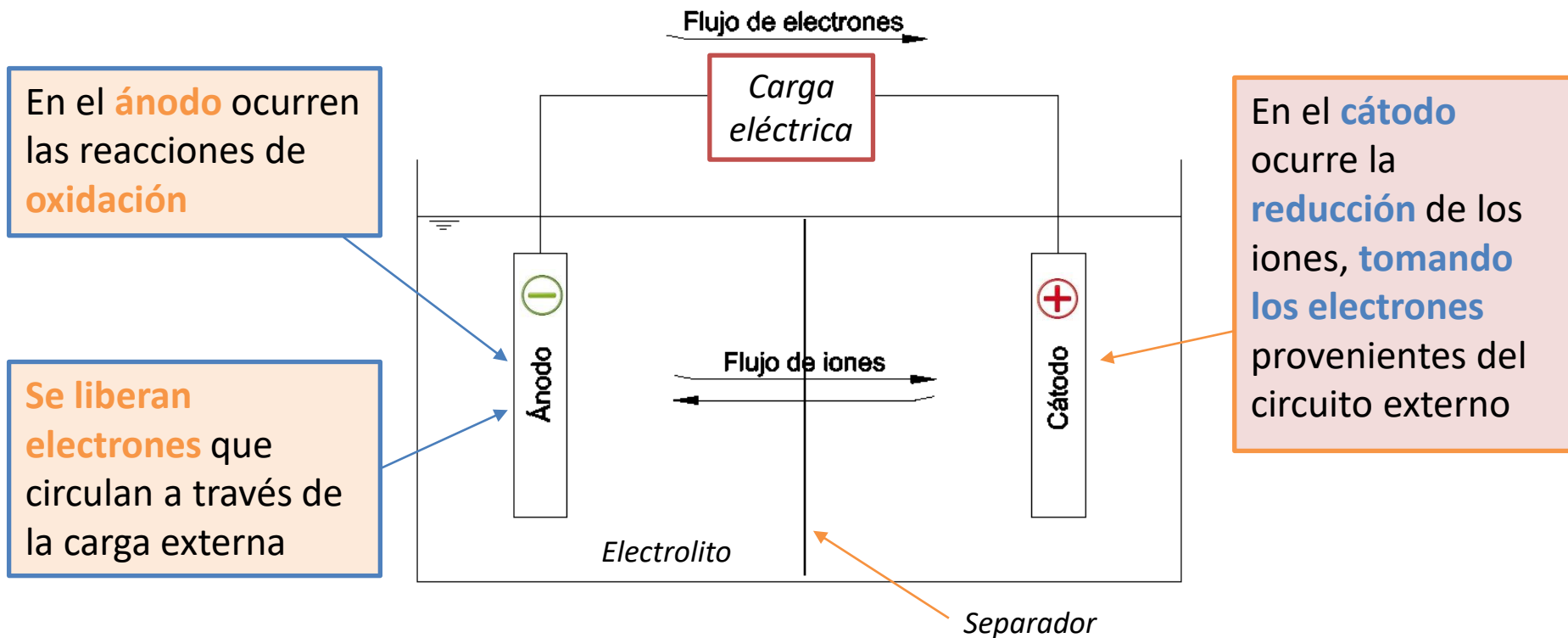
## Contenidos:

- Fundamentos de las celdas electroquímicas
- Características eléctricas de celdas y baterías
- Características de las celdas de iones de Litio

# Fundamentos y características de las celdas

## Construcción de una celda galvánica

Típicamente consta de **dos metales** diferentes (**electrodos**) inmersos en una solución salina del propio metal (**electrolito**), conectados por un puente salino o separados por una membrana porosa (**separador**)



La **energía eléctrica** se produce a partir de **reacciones oxidación-reducción** que tienen lugar **espontáneamente** durante la descarga. (**reacción es espontánea si  $\Delta G < 0$  o  $\Delta V > 0$** )

## Potencial estándar de reducción

- Es la tendencia a adquirir electrones
- Se toma como referencia "cero" la reducción del  $H_2$

**Ejemplo: celda Cobre-Zinc**

**Cátodo (se reduce)**  
 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu (+0,34V)$

**Ánodo (se oxida)**  
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- (-0,76V)$

**Tensión de celda:**  
 $(V_{cátodo} - V_{ánodo}) = 1,1V$

**Energía libre de Gibbs**  
 $\Delta G = - nF\Delta V_0$

- Si  $\Delta G < 0$  ( $\Delta V > 0$ ): la reacción es espontánea
- Si  $\Delta G > 0$  ( $\Delta V < 0$ ): la reacción no es espontánea

Par redox	E°
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.06
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61
$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO_2 + 2H_2O$	1.59
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1.20
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.19
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.05
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^+ + H_2O$	1.00
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.00
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.92
$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.87
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.85
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.80
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.79
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73
$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$	0.70
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.68
$PtBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Br^-$	0.58
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.54
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0.51

Mayor  
tendencia a  
oxidarse

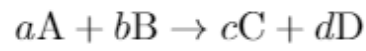
Mayor  
tendencia a  
reducirse

Par redox	E°
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.36
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.34
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.28
$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$HgBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4Br^-$	0.21
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.15
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$CuCl + e \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0.14
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.10
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$CuBr + e \rightleftharpoons Cu + Br^-$	0.03
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
$HgI_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4I^-$	-0.04
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.15
$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0.19
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.26
$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.27
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.28
$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.37
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)$	-0.49
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$H_2O + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0.83
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0.91
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2.93
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.04

## Potencial estándar de reducción

El potencial estándar está determinado para condiciones dadas de temperatura y concentración (25°C/1M/1atm.)

Para condiciones distintas de las estándar, el potencial de celda se ajusta siguiendo la ecuación de Nerst



$$E_{cel} = E_{cel}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- $E_{cel}$  = potencial corregido del electrodo.
- $E_{cel}^{\circ}$  = potencial en condiciones estándar
- $R$  = constante de los gases en Joules sobre Kelvin por mol.
- $T$  = Temperatura absoluta
- $n$  = número de electrones liberados en el electrodo
- $F$  = constante de Faraday
- $a, b, c, d,$  = actividad de reactivos y productos
- $[A], [B], [C], [D]$  = concentraciones molares de reactivos y productos

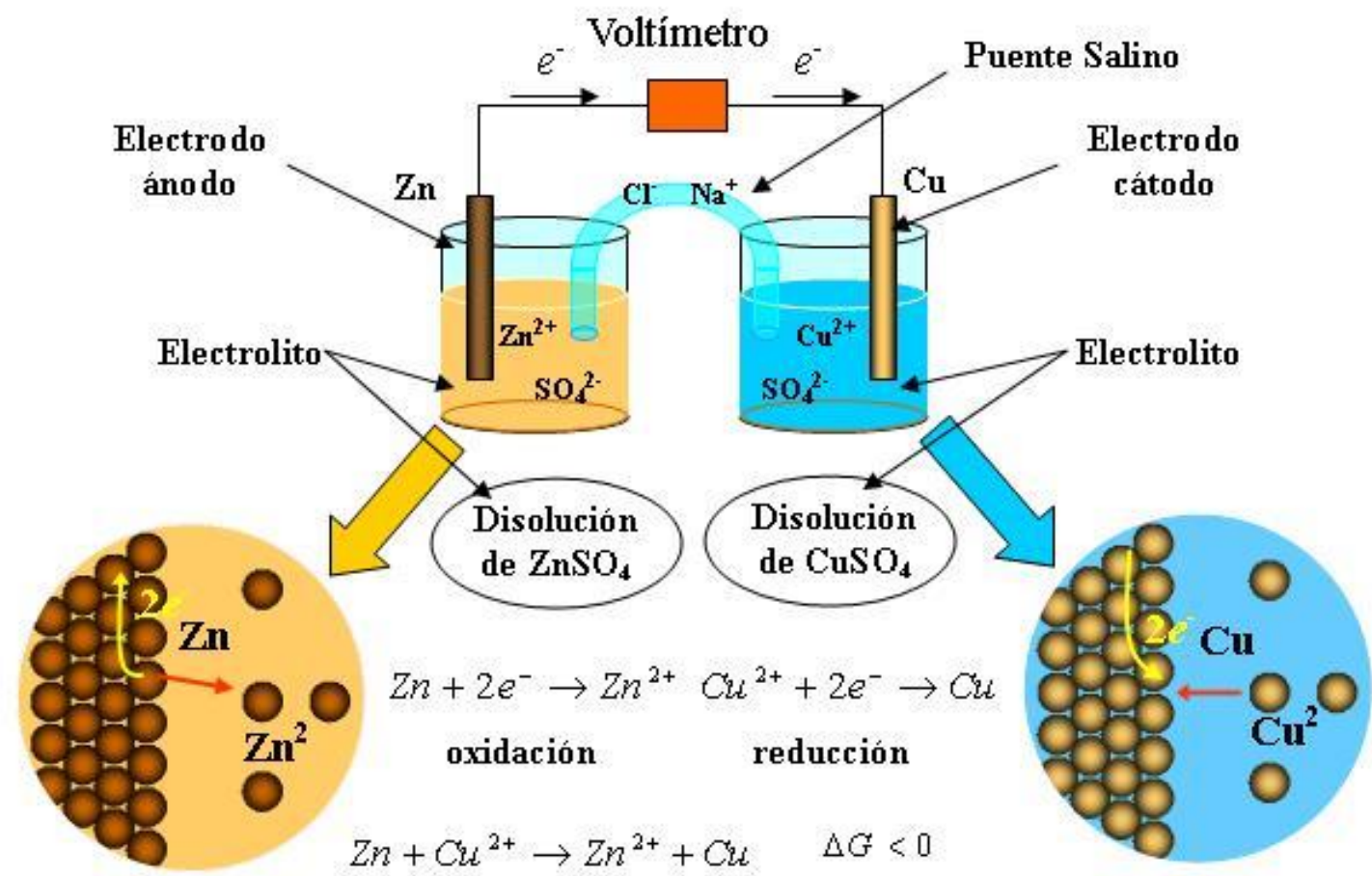
Par redox	E°
F <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 2HF(aq)	3.06
F <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2F <sup>-</sup>	2.87
O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.07
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.01
Co <sup>3+</sup> + e ⇌ Co <sup>2+</sup>	1.82
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	1.77
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e ⇌ MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1.70
PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1.69
Au <sup>+</sup> + e ⇌ Au	1.68
HClO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ HClO + H <sub>2</sub> O	1.64
HClO + H <sup>+</sup> + e ⇌ ½Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.63
Ce <sup>4+</sup> + e ⇌ Ce <sup>3+</sup>	1.61
Bi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 2BiO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	1.59
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e ⇌ Br <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	1.52
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	1.51
PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.46
Cl <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Cl <sup>-</sup>	1.36
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e ⇌ 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	1.33
MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	1.23
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e ⇌ 2H <sub>2</sub> O	1.23
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 5e ⇌ I <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	1.20
Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ 2HClO + 2H <sup>+</sup>	1.19
Br <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Br <sup>-</sup>	1.09
Br <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Br <sup>-</sup>	1.07
Br <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Br <sup>-</sup>	1.05
VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e ⇌ VO <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O	1.00
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e ⇌ Au + 4Cl <sup>-</sup>	1.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e ⇌ NO + 2H <sub>2</sub> O	0.96
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> + 2e ⇌ HNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0.94
2Hg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0.92
AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 3e ⇌ Au + 4Br <sup>-</sup>	0.87
Cu <sup>2+</sup> + I <sup>-</sup> + e ⇌ CuI	0.86
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e ⇌ 2Hg	0.85
Ag <sup>+</sup> + e ⇌ Ag	0.80
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e ⇌ 2Hg	0.79
Fe <sup>3+</sup> + e ⇌ Fe <sup>2+</sup>	0.77
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ Pt + 4Cl <sup>-</sup>	0.73
Q + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> Q	0.70
O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.68
PtBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ Pt + 4Br <sup>-</sup>	0.58
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e ⇌ MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.56
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ HAsO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	0.56
I <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2e ⇌ 3I <sup>-</sup>	0.54
I <sub>2</sub> (s) + 2e ⇌ 2I <sup>-</sup>	0.54
Cu <sup>+</sup> + e ⇌ Cu	0.52
4H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 6e ⇌ S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sub>2</sub> O	0.51

Mayor  
tendencia a  
oxidarse

Mayor  
tendencia a  
reducirse

Par redox	E°
2H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 4e ⇌ S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O	0.40
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e ⇌ Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	0.36
VO <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup> + e ⇌ V <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	0.36
Cu <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cu	0.34
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>	0.28
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sub>2</sub> O + 6e ⇌ I <sup>-</sup> + 6OH <sup>-</sup>	0.26
AgCl + e ⇌ Ag + Cl <sup>-</sup>	0.22
HgBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ Hg + 4Br <sup>-</sup>	0.21
Cu <sup>2+</sup> + e ⇌ Cu <sup>+</sup>	0.15
Sn <sup>4+</sup> + 2e ⇌ Sn <sup>2+</sup>	0.15
S + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> S	0.14
CuCl + e ⇌ Cu + Cl <sup>-</sup>	0.14
AgBr + e ⇌ Ag + Br <sup>-</sup>	0.10
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ 2S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.08
CuBr + e ⇌ Cu + Br <sup>-</sup>	0.03
2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub>	0.00
HgI <sub>2</sub> <sup>2-</sup> + 2e ⇌ Hg + 4I <sup>-</sup>	-0.04
Pb <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pb	-0.13
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>2</sub> O + 3e ⇌ Cr(OH) <sub>3</sub> + 5OH <sup>-</sup>	-0.13
Sn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Sn	-0.14
AgI + e ⇌ Ag + I <sup>-</sup>	-0.15
CuI + e ⇌ Cu + I <sup>-</sup>	-0.19
Ni <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ni	-0.25
V <sup>3+</sup> + e ⇌ V <sup>2+</sup>	-0.26
PbCl <sub>2</sub> + 2e ⇌ Pb + 2Cl <sup>-</sup>	-0.27
Co <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Co	-0.28
PbBr <sub>2</sub> + 2e ⇌ Pb + 2Br <sup>-</sup>	-0.28
PbSO <sub>4</sub> + 2e ⇌ Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.36
PbI <sub>2</sub> + 2e ⇌ Pb + 2I <sup>-</sup>	-0.37
Cd <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cd	
Cr <sup>3+</sup> + e ⇌ Cr <sup>2+</sup>	
Fe <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Fe	
2CO <sub>2</sub> (g) + 2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aq)	
Cr <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Cr	
Zn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Zn	
H <sub>2</sub> O + e ⇌ ½H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>	
Cr <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cr	
Mn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mn	
Al <sup>3+</sup> + 3e ⇌ Al	
Mg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mg	
Na <sup>+</sup> + e ⇌ Na	
Ca <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ca	
Sr <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Sr	
Ba <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Ba	
K <sup>+</sup> + e ⇌ K	-2.93
Li <sup>+</sup> + e ⇌ Li	-3.05

## Ejemplo: celda Cu/Zn



Electrodo (signo)	Proceso químico	Semirreacción	Potencial (V)
Ánodo (electrodo negativo)	Oxidación del Zn	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$E^{\circ}=+0,76 V$
Cátodo (electrodo positivo)	Reducción del $Cu^{2+}$	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Cu(s)$	$E^{\circ}=+0,34 V$

# Características eléctricas de celdas y baterías

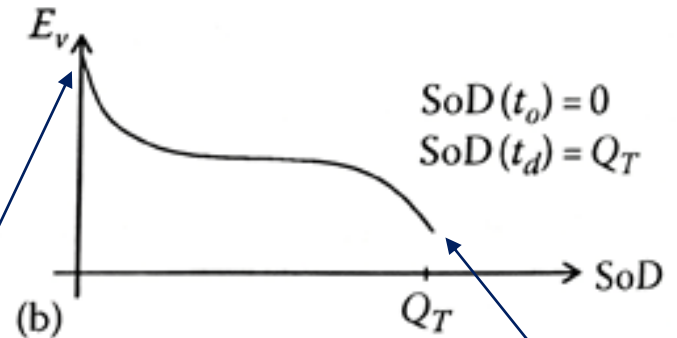


## Parámetros de celdas y baterías

### Tensión de Circuito Abierto / OCV – Open Circuit Voltage

- Se trata del **voltaje de la celda cuando no existe carga** conectada en sus terminales
- **Depende del SOC, Temperatura, historial carga/descarga, etc.**

- OCV **cae bruscamente** cuando la celda o batería ha sido completamente **descargada**
- Salvo en algunos tipos particulares de baterías, el OCV **no es un buen indicador de estado de carga** de una batería



OCV para la  
batería 100%  
cargada

OCV para la  
batería 100%  
cargada

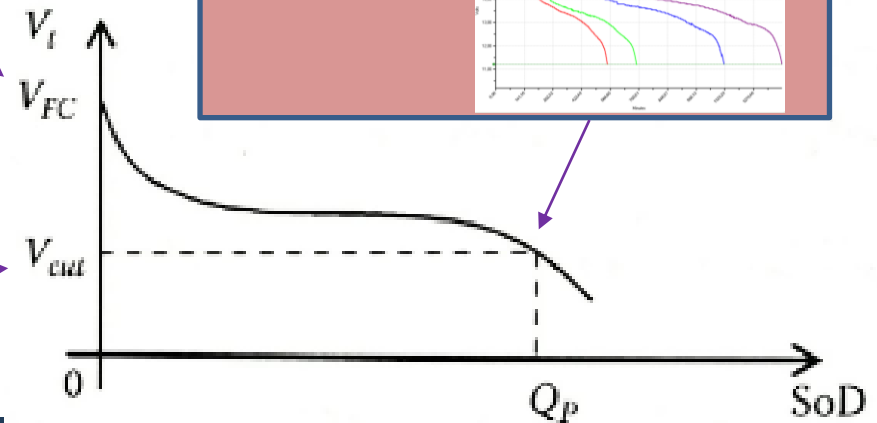
## Parámetros de celdas y baterías

### Tensión de Celda

Se trata del voltaje de la celda cuando hay carga eléctrica conectada en sus terminales (entregando potencia), o bien cuando se está cargando (consumiendo potencia)

Cuando la batería está **completamente cargada**, el voltaje en sus terminales es  $V_{FC}$

Cuando la batería está **completamente descargada**, la batería alcanza un valor de tensión el voltaje en sus terminales es  $V_{cut}$



El voltaje de corte depende del ritmo de descarga

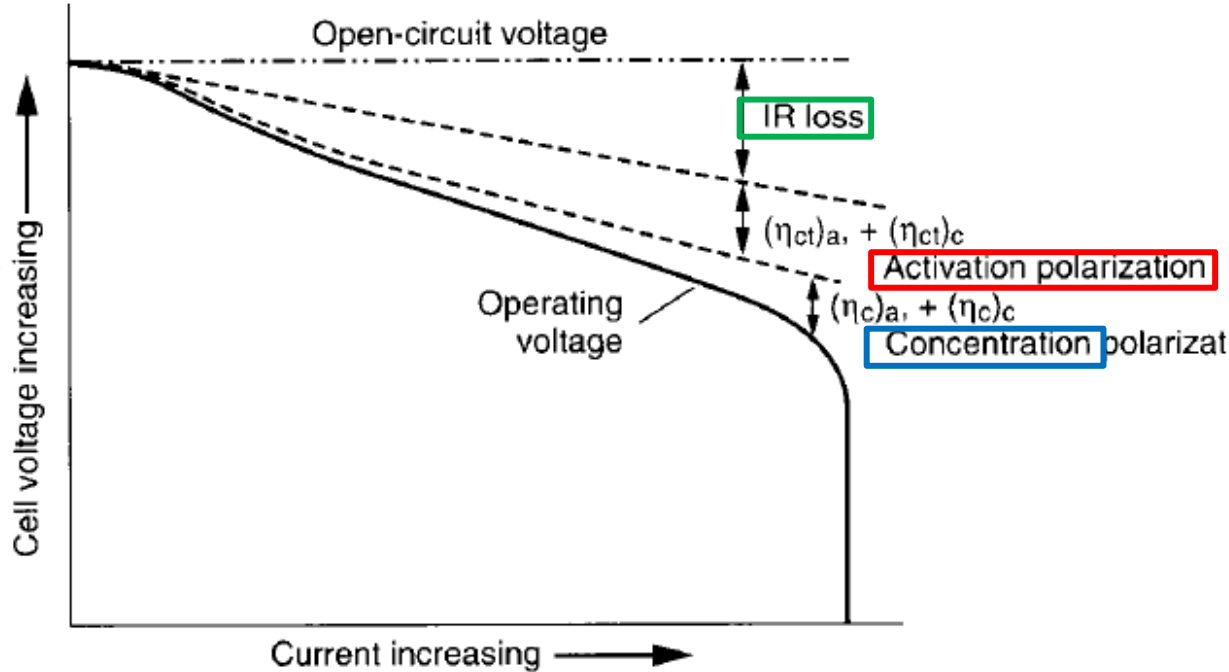
- Si aumenta la intensidad de descarga se reduce el potencial limite

## Parámetros de celdas y baterías

### Tensión de Celda

La tensión de operación cae conforme aumenta la corriente, debido a mecanismos de polarización por **activación**, **concentración** y **caída Óhmica**.

**Activación**  
Corresponde a la barrera de potencial que deben vencer las reacciones en la interfase electrodo / electrolito.



**Concentración**  
Se produce en el electrolito y corresponde a energía necesaria para provocar la difusión de iones en el seno del electrolito para alcanzar los electrodos.

**Polarización Óhmica:** se produce en el electrolito y corresponde a la reducción de potencial óhmico ocasionada por la resistencia del electrolito.

## Parámetros de celdas y baterías

### Intensidad de descarga - $C_{rate}$

Representa la intensidad de corriente de descarga en forma de fracción de la capacidad.

i.e. para una batería de capacidad  $C = 100 \text{ Ah}$ .

- $C/5$  representa una intensidad de descarga de  $100\text{Ah} / 5 = 20\text{A}$ .
- $2C$  representa una intensidad de descarga de  $100\text{Ah} / 0,5 = 200\text{A}$

Algunos fabricantes especifican la capacidad de la batería utilizando la siguiente nomenclatura para la velocidad de descarga:

Capacidad nominal

$$I = M * C_n$$

Corriente de descarga

Factor de  
descarga

Tiempo de descarga (hs)  
para capacidad nominal

Ejemplo:

Nominal Capacity,	1400	mAh	0.5C <sub>5</sub> A
-------------------	------	-----	---------------------

*Tener en cuenta que esta notación contiene información redundante eventualmente contradictoria*

## Parámetros de celdas y baterías

### Capacidad - Ah

- Es la cantidad de carga que entrega una celda, medida en **Coulombios (C) o en Ampere-hora (Ah)**
- Habitualmente, los fabricantes informan la capacidad en Ampere-hora y no en Coulombios (1 Coulombio = 1 Ampere\*segundo)
- Se obtiene a partir de un ensayo de descarga a **corriente constante** (lo cual nunca se da en la práctica)
- Se debe informar la intensidad de descarga (a mayor intensidad, menor capacidad)

La capacidad teórica de una batería (en Ah) se obtiene a partir de la ley de Faraday:

- $m_R$  es la masa del electrodo limitante
- $n$  es el número de electrones producido por cada ion
- $M_m$  es la masa molar

$$Q_T = 0.278F \frac{m_R n}{M_m}$$

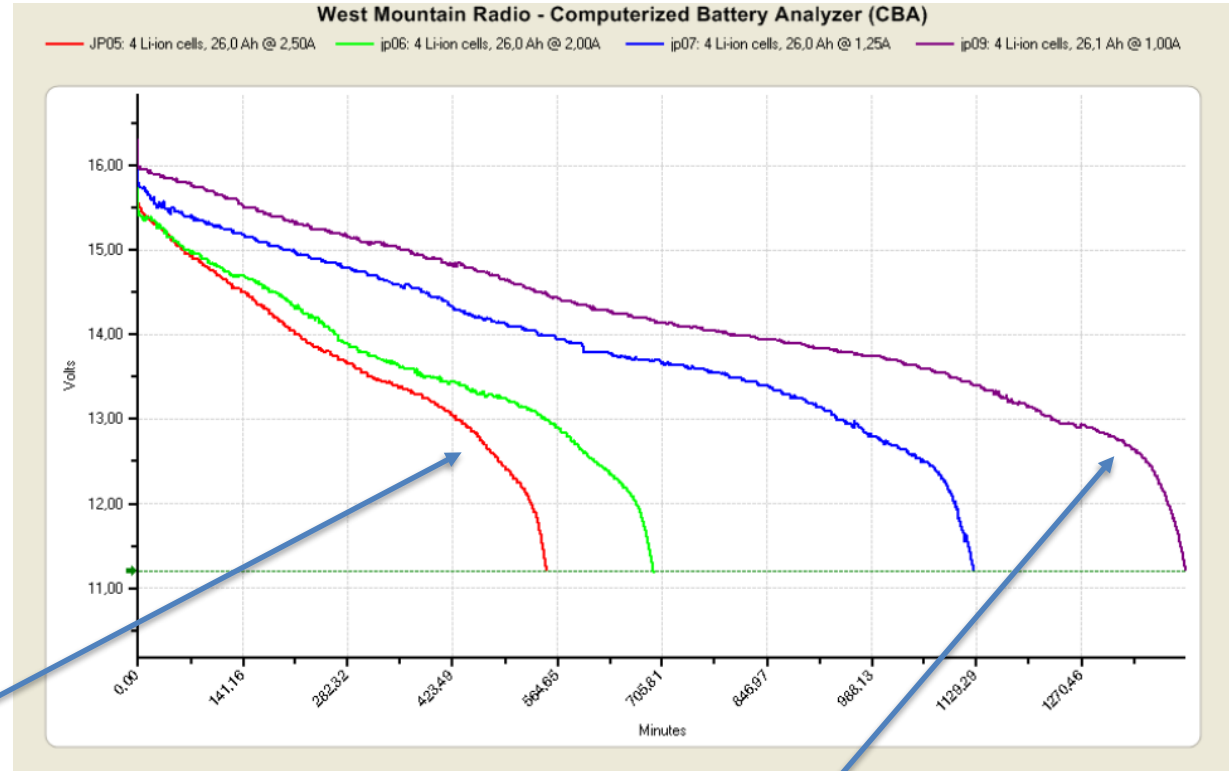
En la práctica, la capacidad real termina siendo menor que la teórica

## Parámetros de celdas y baterías

### Capacidad - Ah

$$C_p = \int_{t_0}^{t_c} i(t) dt$$

La cantidad de carga se obtiene a partir de la integral de la corriente en el tiempo



- Mayor intensidad de descarga
- Tensión de corte ocurre antes
- Menor capacidad (Ah) entregada

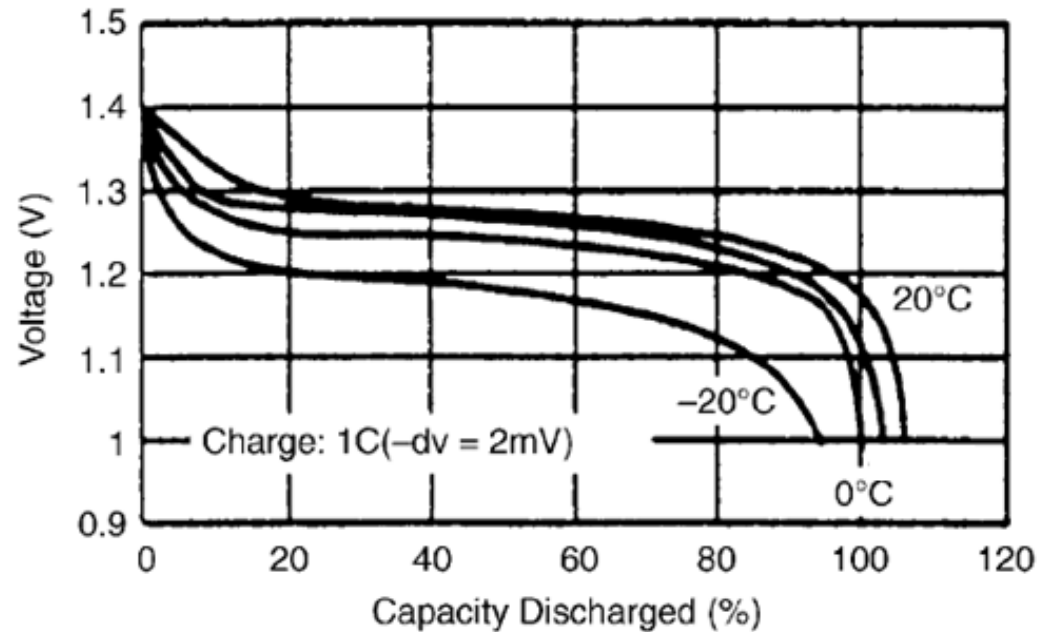
- Menor intensidad de descarga
- Tensión de corte ocurre luego
- Mayor capacidad (Ah) entregada

## Parámetros de celdas y baterías

### Efecto de la temperatura

El voltaje durante la descarga depende de la temperatura: a **mayores  $T \rightarrow$  mayor tensión** de operación.

**Dada una tensión de corte especificada por el fabricante, la cantidad de carga entregada por la batería será menor a menor temperatura.**



#### Ejemplo:

Usable Energy	22 kWh (25°C, BOL)
Energy at low temperature	19 kWh at 0°C 11,5 kWh at -20°C

## Parámetros de celdas y baterías

### Estado de Carga – SOC / State of Charge

SOC representa la **capacidad disponible** en la batería en un instante de tiempo  $t$ , indicado en % de la capacidad total de una celda o batería.

Existen diferentes **mecanismos para determinar el SOC**, muchos de los cuales emplean mediciones de la tensión y corriente de cada celda.

Cantidad de carga **remanente** en la batería (Ah) en el instante de tiempo  $t$ .

$$SOC(t) = \frac{C(t)}{C_0}$$

Cantidad de carga (Ah) de la batería completamente cargada.



## Parámetros de celdas y baterías

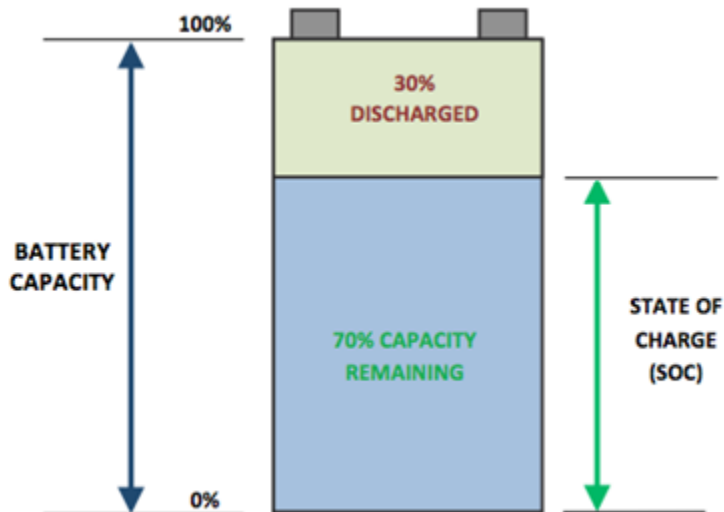
### Estado de Carga – SOC / State of Charge

El SOC de una celda o batería en un instante cualquiera, se obtiene **contabilizando la cantidad de carga** extraída durante el período de uso integrando la corriente en el tiempo, y se la compara con la capacidad inicial

Capacidad de la celda 100% cargada

Cantidad de carga extraída entre el instante inicial y el instante  $t$

$$SOC(t) = \frac{C_0 - \int_0^t i(t) dt}{C_0} \times 100$$



El SOC varía con:

- Voltaje
- C rate
- Autodescarga
- Temperatura
- Envejecimiento
- Degradación

## Parámetros de celdas y baterías

### *Estado de Carga – SOC / State of Charge*

Típicamente, el SOC puede ser obtenido por el **método basado en voltaje** o por el método basado en corriente (**Coulomb counting**)

#### ***El método basado en voltaje***

Puede ser **aplicado solamente** en aquellos tipos de baterías en los que exista una relación entre el **SOC** y la tensión de celda **V**.

La **relación** entre ambas variables (**V-SOC**) debe ser previamente **conocida** si se quiere emplear este método

#### ***El método basado en corriente***

implementa un loop en el que se mide la corriente y se aplica la **integral** en el tiempo, obteniendo de este modo el **DOD** y calculando a partir de este el **SOC** ( $SOC + DOD = C$ )

Para ser **mejorado**, es habitual incorporar a este modelo una **medida de tensión**, que permite implementar un loop cerrado que mejora la precisión.

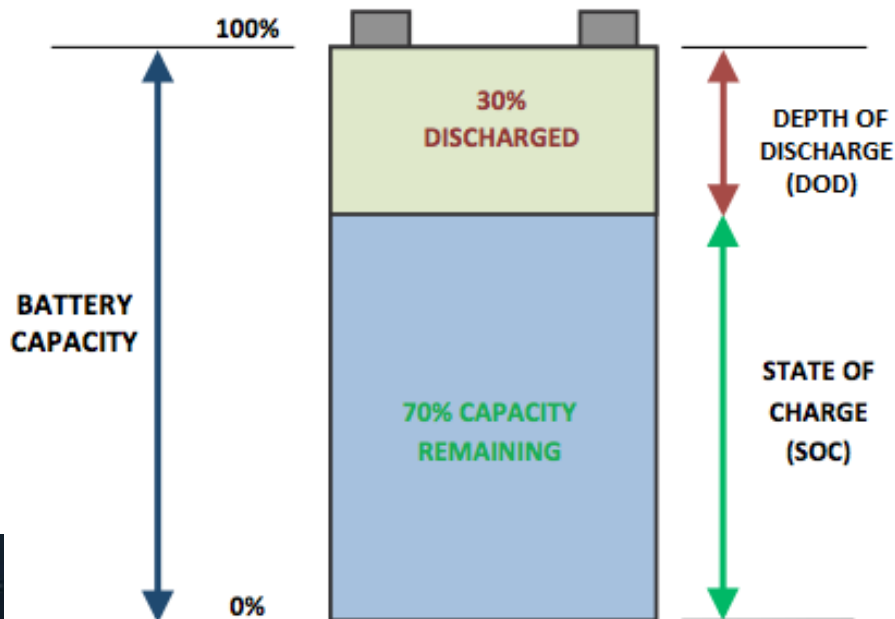
## Parámetros de celdas y baterías

### *Profundidad de Descarga – DOD / Depth of Discharge*

Es una medida de la **cantidad de carga eléctrica (Ah)** que es **extraída** de una celda o batería **durante la descarga**, a partir del **estado inicial 100% cargado**.

$$DOD(t) = \int_0^t i(t) dt = \Delta q$$

$$SOC(t) + DOD(t) = C_0$$



El SOC y el DOD de una batería sumados representan la cantidad total de carga disponible en la batería (Ah)

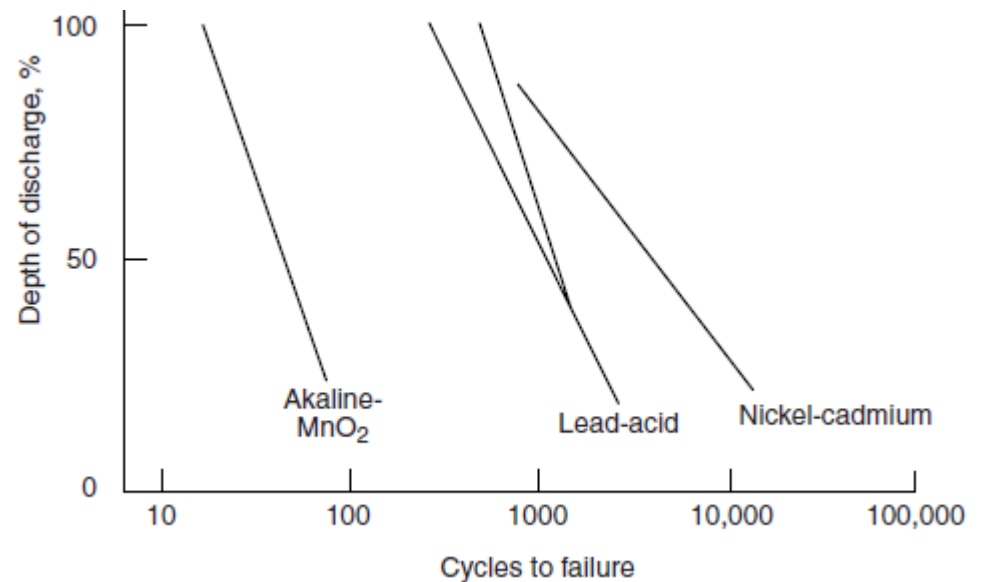
## Parámetros de celdas y baterías

### *Ciclabilidad o durabilidad (ciclos de vida)*

La durabilidad de la batería representa la **vida útil** de la misma en *función del número de ciclos de carga y descarga*.

Generalmente se expresa en **número de ciclos a cierta profundidad de descarga**.

Por ejemplo: **2000@80%DOD** significa que si se descarga la batería hasta un SOC=20% y se vuelve a cargar hasta el 100 %, la misma dura al menos 2000 ciclos.



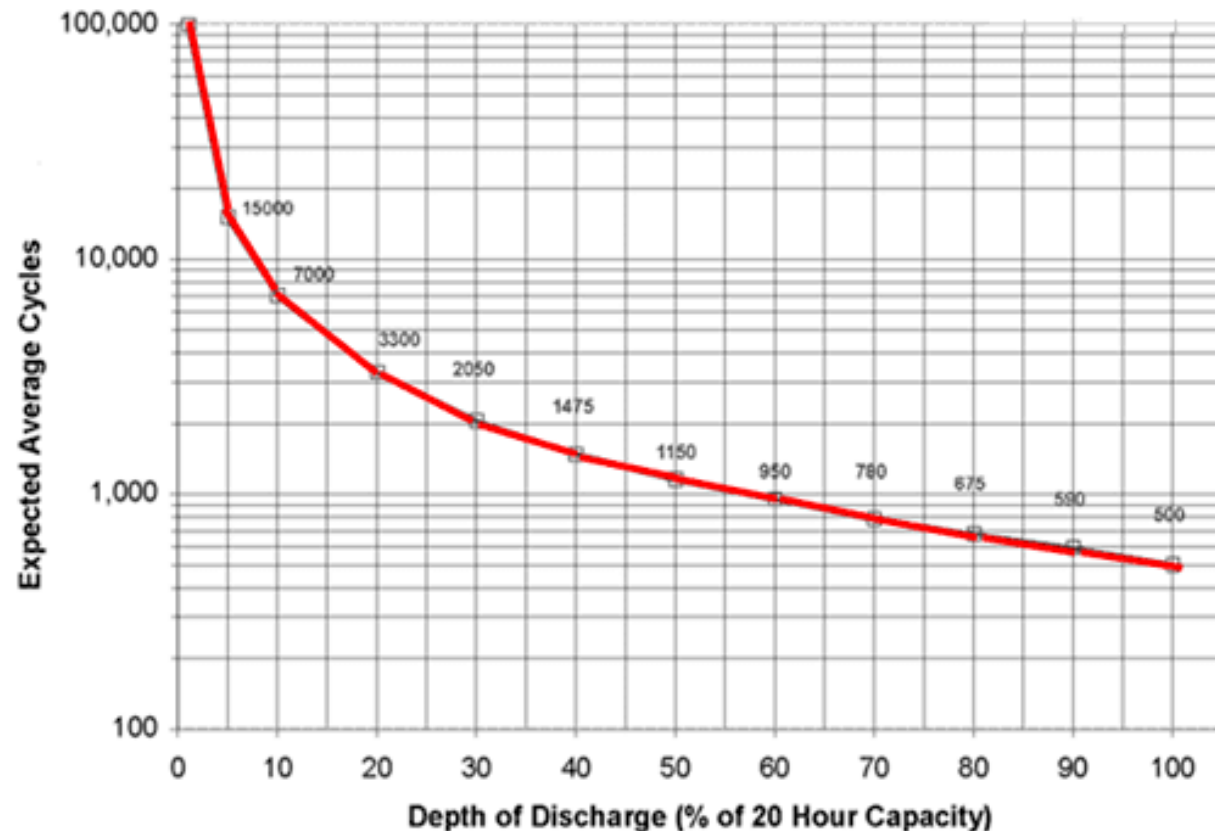
La **vida de la batería se reduce con el DOD debido a** mayores niveles de estrés inducidos en los electrodos, expansión y contracción mecánica, problemas electroquímicos, etc.

## Parámetros de celdas y baterías

### *Ciclabilidad o durabilidad (ciclos de vida)*

Para el caso de baterías de Litio-ion la **dependencia** no es lineal sino que **tiene forma de hipérbola**.

Se observa que el **impacto del DOD sobre la expectativa de vida es relevante**, debiéndose evitar profundidades pronunciadas.



## Parámetros de celdas y baterías

### *Estado de Salud – SOH / State of Health*

Es una medida de la **máxima cantidad de carga eléctrica (Ah)** que puede ser extraída de una **batería en el ciclo *i*-ésimo**, en comparación con la cantidad de carga máxima que entrega la batería en su estado original.

El detrimento del SOH está asociado a procesos de **degradación y envejecimiento**, sobre los que influyen varios factores:

- **Corriente de carga y descarga**
- **Temperatura de operación**
- **Sobrecarga y sobredescarga**
- **Condiciones de almacenamiento**

$$\text{SOH} = \frac{C_{\max}^i}{C_{\max}^0} \times 100$$

*Ah en el ciclo *i*-ésimo* →  $C_{\max}^i$

$C_{\max}^0$  → *Ah original*

**Batería nueva: SOH=100%**

## Parámetros de celdas y baterías

### Energía Específica (Wh/kg)

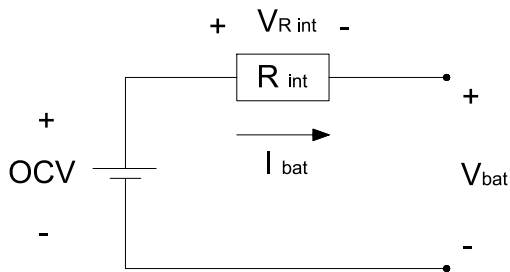
System	Specific Energy (Wh/kg)	Peak Power (V/kg)	Energy Efficiency (%)	Cycle Life	S
<i>Acidic Aqueous Solution</i>					
Lead/acid	35-50	150-400	>80	500-1000	
<i>Alkaline Aqueous Solution</i>					
Nickel/cadmium	50-60	80-150	75	800	
Nickel/iron	50-60	80-150	75	1500-2000	
Nickel/zinc	55-75	170-260	65	300	
Ni-MH	70-95	200-300	70	750-1200+	
Aluminum/air	200-300	160	<50	?	
Iron/air	80-120	90	60	500+	
Zinc/air	100-220	30-80	60	600+	
<i>Flow</i>					
Zinc/bromine	70-85	90-110	65-70	500-2000	
Vanadium redox	20-30	110	75-85	-	
<i>Molten Salt</i>					
Sodium/sulfur	150-240	230	80	800+	
Sodium/nickel chloride	90-120	130-160	80	1200+	
Lithium/iron sulfide (FeS)	100-130	150-250	80	1000+	
<i>Organic/Lithium</i>					
Li-I	80-130	200-300	>95	1000+	

## Parámetros de celdas y baterías

### Potencia de la batería (W)

La potencia instantánea se calcula como el producto de la tensión instantánea por la corriente instantánea.

$$P(t) = V_{bat} \cdot I$$

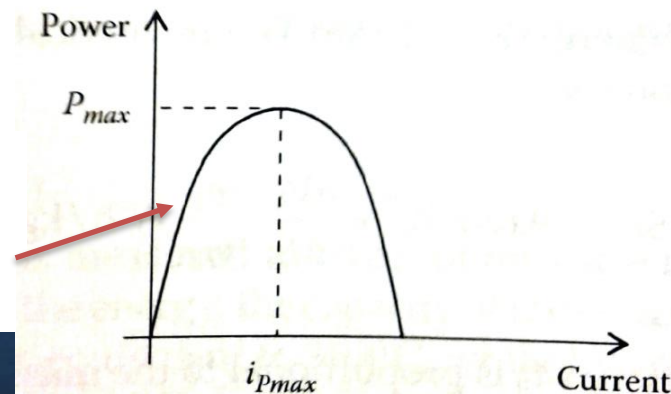


Teniendo en cuenta el circuito eléctrico equivalente del modelo básico:

$$V_{bat} = OCV - R_{int} * I_{bat}$$

$$P(t) = OCV \cdot I_{bat} - R_{int} \cdot I_{bat}^2$$

La curva de potencia es parabólica con la corriente





## Parámetros de celdas y baterías

### Potencia de la batería (W)

La **potencia nominal** es la potencia que puede ser extraída de forma continua de la batería por períodos prolongados sin ocasionar daños, la cual no necesariamente coincide con  $P_{\max}$ .

La **potencia máxima** que puede entregar una batería **debe ser especificada** por el fabricante, **indicando** las condiciones de **temperatura, SOC y tiempo** (segundos).

Max peak discharge power	> 85 kW 10 sec, 25°C, SOC 20 %
--------------------------	--------------------------------

Bajo ciertas **condiciones** se produce un **detrimento de potencia**, como por ejemplo condiciones extremas de temperatura.

Power derating	Max discharge and charge power can be reduced when the battery temperature is too high. (at 48°C 100% → at 60°C 0%)
----------------	---

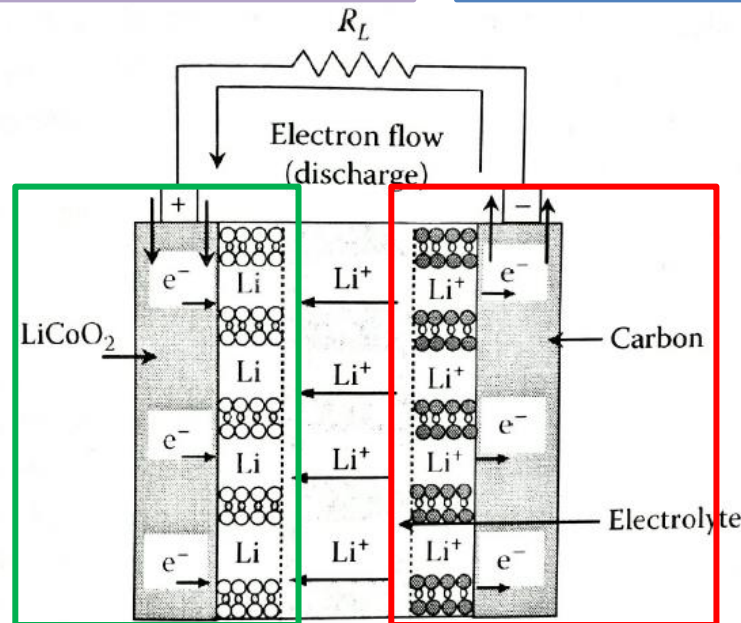
# Características de las celdas de iones de Litio

## Batería Li-ion

El Litio tiene muy **alto potencial electroquímico** de reducción en relación al  $H_2$  (3.045V) y muy **baja masa atómica**, lo que lo ha hecho muy atractivo para uso en baterías.

Es **muy inestable** y reacciona con facilidad en presencia de **agua o humedad**, lo que ha representado un desafío importante para su utilización.

En la década de 1970 se encontró que el litio podía ser **intercalado en una red cristalina** de óxido de Niquel o de Cobalto para ser usado como material del cátodo.

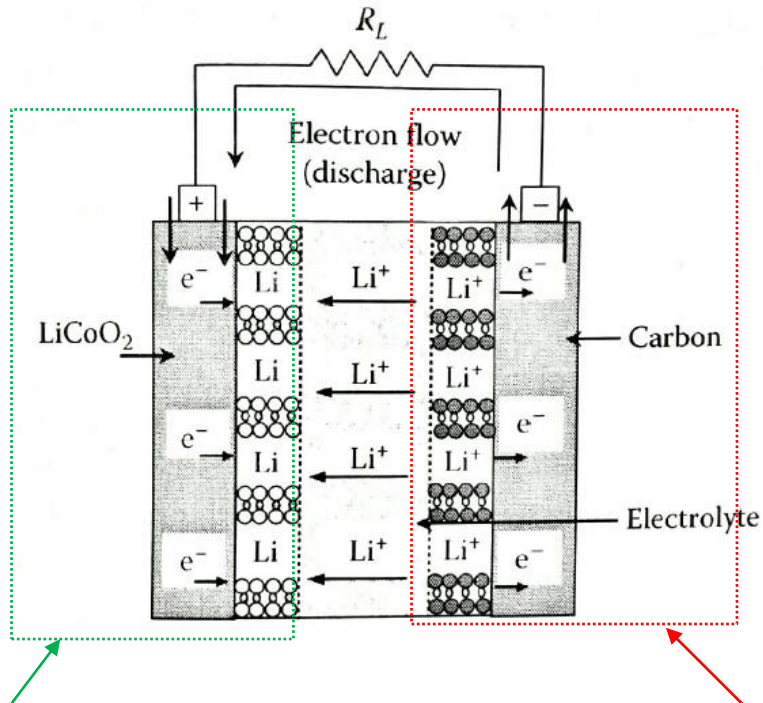


El litio metálico (inestable) como material para el ánodo fue sustituido por **Carbono con intercalación de iones de litio**, en el cual los iones de litio se intercalan.

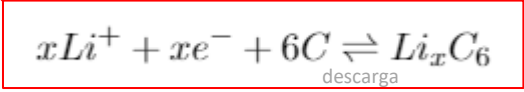
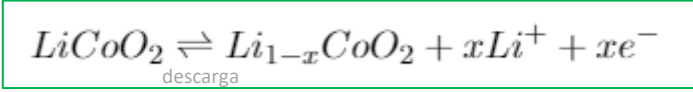
**Desde entonces, los óxidos de metales de transición han sido utilizados ampliamente como material de electrodos.**

# Batería Li-ion

En el electrodo positivo los iones  $Li^+$  son incorporados **alojándose** en el material compuesto **durante la descarga.**



En el electrodo negativo, los **iones de litio son liberados** durante la descarga, moviéndose a través del electrolito hacia el electrodo positivo.



Algunos valores típicos de la celda Li-ion:

<b>Energía específica</b>	<b>90-160 Wh/kg</b>
<b>Potencia específica</b>	<b>200-350 W/kg</b>
<b>Tensión de celda</b>	<b>3.6 V</b>
<b>Eficiencia</b>	<b>&gt;90%</b>
<b>Número de ciclos</b>	<b>&gt;1000@80%DOD</b>

## Batería Li-ion

### Ventajas

- Alta energía específica
- Elevada tensión de celda
- Elevada eficiencia
- Elevada vida útil (ciclos)
- Componentes reciclables
- Buen desempeño a alta temperatura
- Baja autodescarga

### Desventajas

- Muy sensible a sobretensión
- Muy sensible a sobredescarga
- Existe riesgo de ignición como consecuencia del daño en celdas
- La recarga a baja temperatura puede ocasionar degradación de las celdas

Con el fin de exaltar las ventajas y minimizar las desventajas, han sido desarrollados distintos **materiales empleados tanto en el ánodo como en el cátodo** que han permitido mejoras sustantivas en varios aspectos.

Los materiales desarrollados para ser utilizados principalmente en el cátodo adquieren su **denominación en función de los materiales que los componen.**

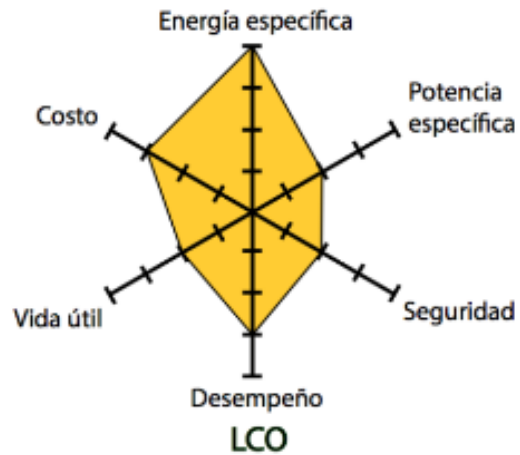
# Batería Li-ion

## Compuestos empleados en los electrodos

### Ventajas y desventajas de la utilización de distintos compuestos

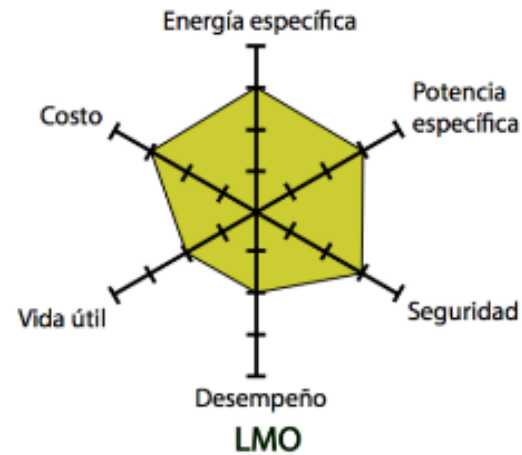
#### LCO

Compuesta por un ánodo de grafito ( $C_6$ ) y cátodo de  $LiCoO_2$



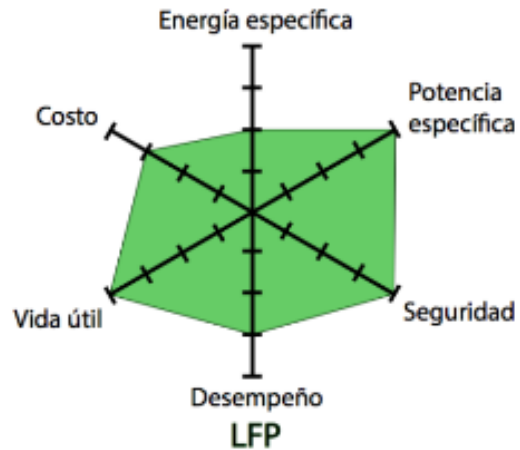
#### LMO

Compuesta por un ánodo de grafito ( $C_6$ ) y cátodo de  $LiMnO_2$



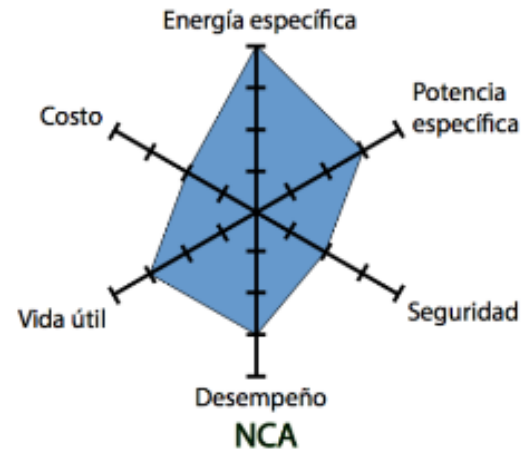
#### LFP

Compuesta por un ánodo de grafito ( $C_6$ ) y cátodo de  $LiFePO_4$



#### NCA

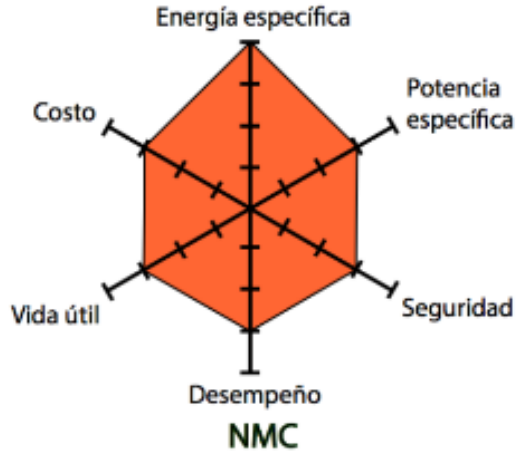
Compuesta por un ánodo de grafito ( $C_6$ ) y cátodo de  $LiNiCoAlO_2$



# Batería Li-ion

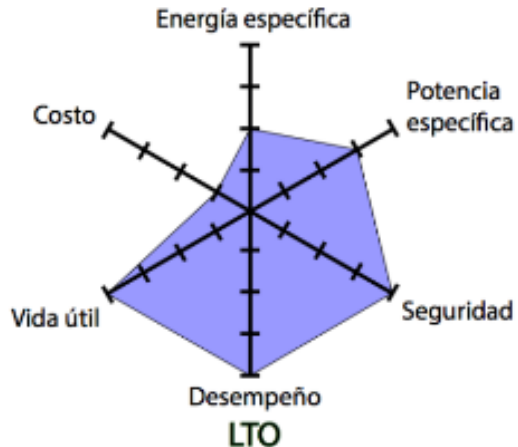
## NMC

Compuesta por un ánodo de grafito ( $C_6$ ) y cátodo de  $LiNiMnCoO_2$

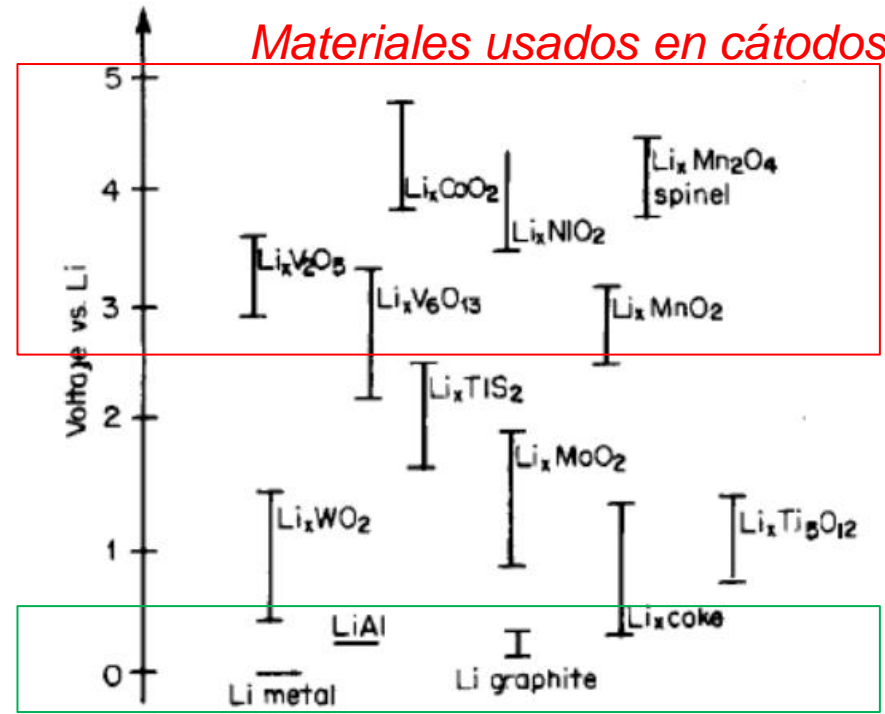


## LTO

Compuesta por un **ánodo**  $LiTi_5O_{12}$  y cátodo de algún otro óxido de metal de transición



## Materiales usados en cátodos



## Materiales usados en ánodos

Típicamente, materiales como **carbono litiado ( $Li_xC_6$ )** o **LTO** han sido empleados como materiales para el **electrodo negativo** mientras que los **restantes óxidos metálicos como el NMC** son utilizados en el **electrodo positivo**

## Batería Li-Polímero

La celda Li-P ha evolucionado a partir del desarrollo de electrolitos de estado sólido, como **resultado de investigaciones** sobre **conducción iónica en polímeros**.

**Reacción global** ( $\rightarrow$ descarga):



**Ventajas:**

- Tienen **energía específica** y **potencia específica muy alta**.
- El electrolito polímero **tolera temperaturas** más **elevadas** que otros electrolitos ( $>60^\circ$ ).
- Las **formas planas** de las celdas permiten ajustar la disposición para optimizar el espacio en el VH o VE.
- Es más **segura** en caso de accidente.
- Muy **baja autodescarga** (0,5% por mes)

Estas baterías son consideradas de estado sólido ya que ***sus electrolitos son polímeros sólidos***.

El **electrodo positivo** más promisorio es el **Óxido de Vanadio ( $\text{V}_6\text{O}_{13}$ )**, el cual intercala hasta 8 iones de Litio por cada molécula.

**Desventaja:**

- **Desempeño** relativamente **pobre a bajas temperaturas** debido a mala conductividad iónica.



¡Muchas gracias!