



Baterías de Litio

Dr. Arnaldo Visintin

REUNION SOBRE AUTO ELECTRICO EN LA UNCUIYO

2 de Julio de 2012











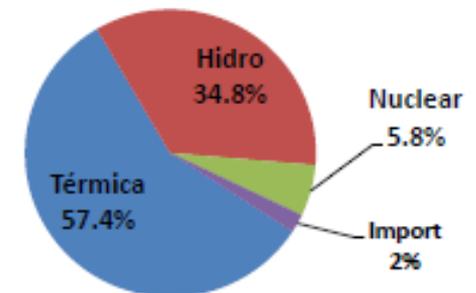
ion-litio



Argentina: Matriz eléctrica

Cubrimiento de la Demanda Eléctrica por Tipo [GWh]						
Año	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Térmica	51.351	53.928	61.012	66.877	61.386	66.465
Hidráulica	39.213	42.987	37.290	36.882	40.318	40.226
Nuclear	6.374	7.153	6.721	6.849	7.589	6.692
Importación	1.222	559	3.459	1.774	2.040	2.351
TOTALES	98.160	104.627	108.482	112.382	111.333	115.734
Crecimiento	5,2%	6,6%	3,7%	3,6%	-0,9%	4,0%
Cubrimiento de la Demanda Eléctrica por Tipo [%]						
Térmica	52,3%	51,5%	56,2%	59,5%	55,1%	57,4%
Hidráulica	39,9%	41,1%	34,4%	32,8%	36,2%	34,8%
Nuclear	6,5%	6,8%	6,2%	6,1%	6,8%	5,8%
Importación	1,2%	0,5%	3,2%	1,6%	1,8%	2,0%
Fuente: CAMMESA - INFORMES ANUALES - ver: www.cammesa.com						

Cubrimiento de demanda eléctrica por tipo Argentina AÑO 2010

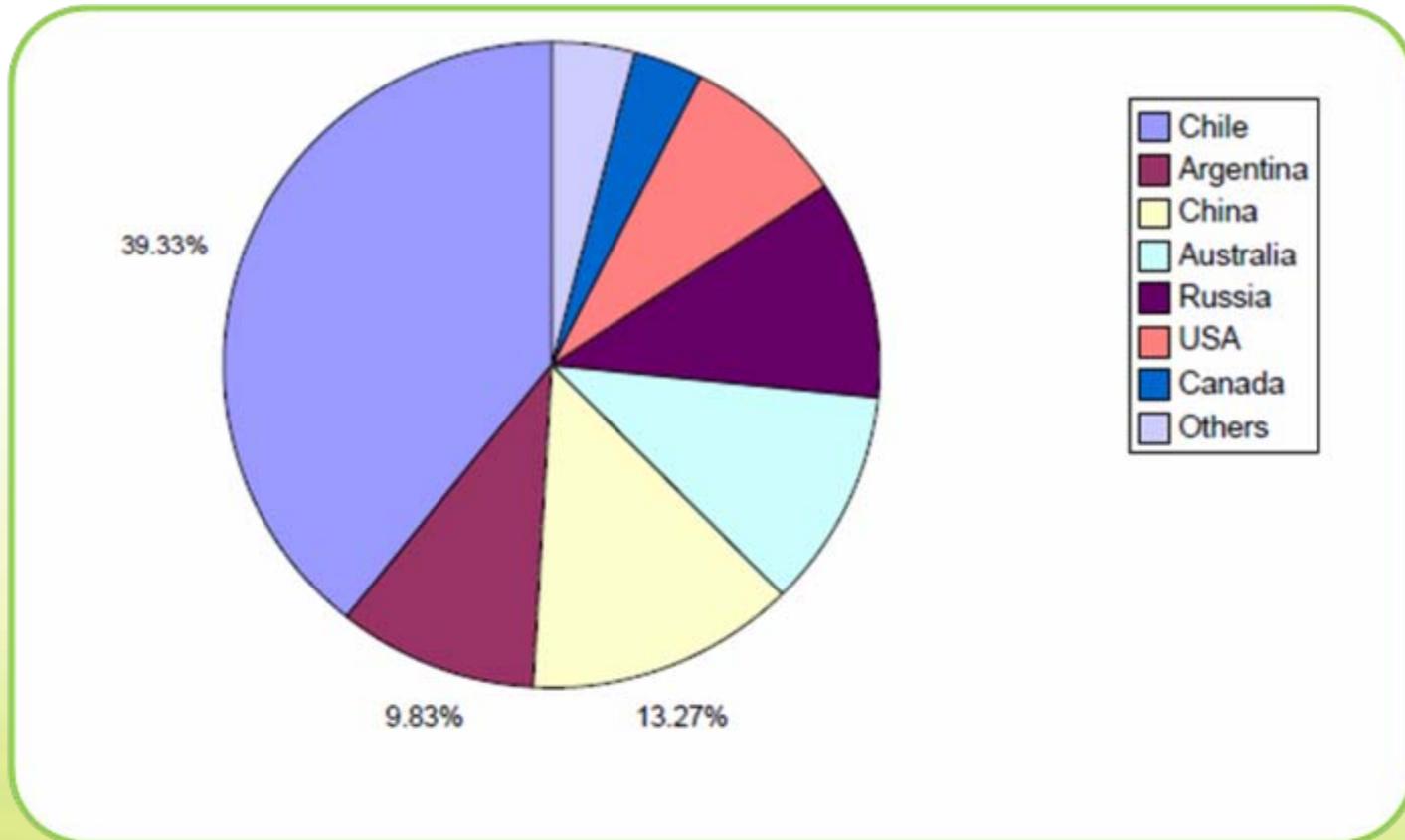


Argentina necesita leyes de vehículos eléctricos, Dr. J.P Zagarodny, Foro Estratégico para el Desarrollo Nacional, 14/06/2012

Consumos de Energía de vehículos (ve) Diesel y GNC, vs. Eléctricos, recorridos de ciudad					
km/día	75	PCI GasOil (kWh/lt) (=MWh/m ³)	11,9	PCI GNC @200bar (kWh/lt)	2,7
km/año (1)	24.000			PCI GNL (MWh/m ³)	5,7
Nº ve / flota	1.000	Precio (5) (u\$d/m ³)	1.000	Precio GNL (6) (u\$d/m ³)	342
ELECTRICO (3)		GasOil (GO) (2)		GNC (4)	
batería (Ah)	730	tanque, V (litros)	41	tanque, P (bares)	200
batería (V)	48			tanque, V (litros)	100
energía (kWh)	35,0	energía (kWh)	487,9	energía (kWh)	270
autonomía (km)	160	autonomía (km)	650	autonomía (km)	220
kWh(elec.) / 100 km	21,9	kWh(GO) / 100 km	75,1	kWh(GNC) / 100 km	122,7
km / kWh(elec.)	4,57	km / kWh(GO)	1,33	km / kWh(GNC)	0,815
km / litro (equiv. GO)	54,3	km/litro	15,9	km/litro (equiv. GO)	9,7
Contenido de Hidrocarburo (HC) en electricidad argentina: MWh(HC) / MWh (eléc.) =					1,5
MWh/año/ve (*)	7,9	MWh/año/ve	18,0	MWh/año/ve	29,5
MWh/año/flota (*)	7.884	MWh/año/flota	18.015	MWh/año/flota	29.455
Equiv. en m ³ de GO	663	m ³ GasOil	1.514	Equiv. en m ³ GO:	2.475
Equiv. en m ³ de GNL	1.383			Equiv. en m ³ GNL (#) :	5.167
Dif. en m ³ de GO equivalente / año/1000 vehic. =			851	Dif. en m ³ GO equiv.	1.813
Valor ahorrado en GO en u\$d / año /1000 vehic. =			851.325	Dif. en m ³ GNL equiv.	3.784
Valor ahorrado en GNL en u\$d / año /1000 vehic. =					1.294.233
(1) excluido domingos			(*) MWh de Hidrocarburos en electricidad		
(2) Fiat Siena Diesel TD 1.7 (2004)			(#) PCI GNL = (600 x GN) (MWh/m ³):		
(3) Datos de Phoenix SUV:			Rendimientos Comparados		
160 km / carga	100 kW nominal	35 kWh / carga	eléctrico / Diesel		
(4) Fiat Siena con equipo de GNC			eléctrico / GNC		
(5) precio del GasOil importado para transporte: 26 USD/MBTU - (6) Precio de m ³ de GN de regasificación de GNL importado en buques por ENARSA: 17 USD/MBTU					



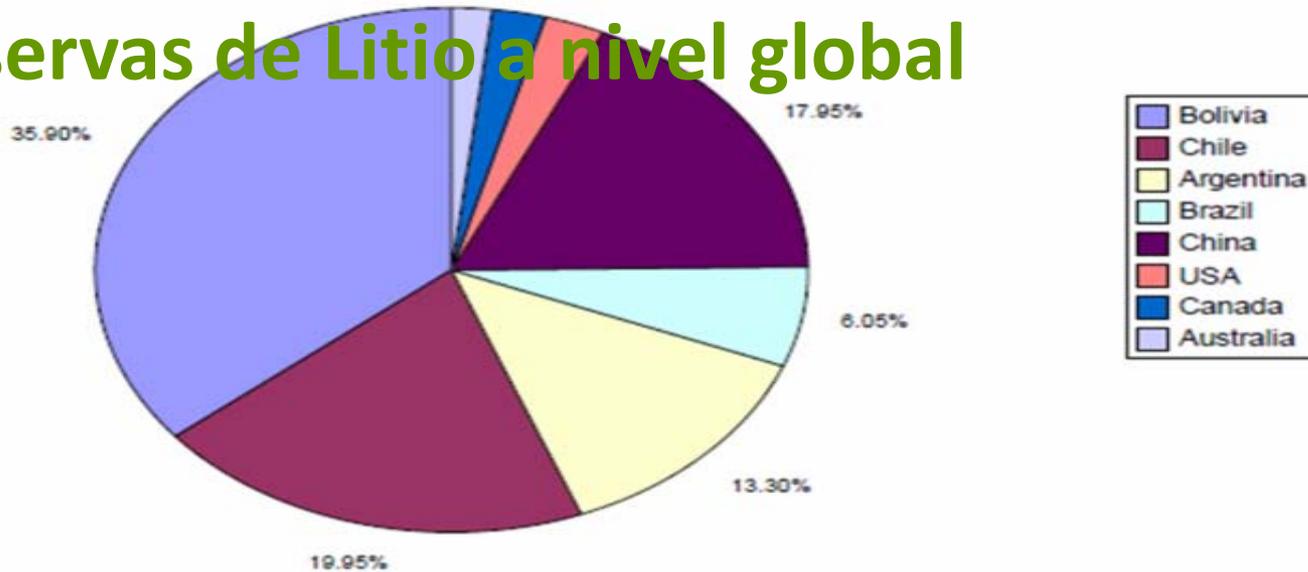
Producción Global de litio (En metal equivalente)



9.83%

13.27%

Reservas de Litio a nivel global



América del sur guarda el 75 % de las reservas de Litio

The Trouble with Lithium Implications of Future PHEV

Production for Lithium Demand by William Tahil

Research Director Meridian International Research

http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf



Usos del Litio por su elevado **calor específico**, el litio se emplea en aplicaciones de transferencia de calor, y por su elevado **potencial electroquímico** constituye un **ánodo** adecuado para las baterías eléctricas. Además de usos medicinales.



Potencial utilidad de la tecnologías de Litio en Argentina

- **Purificación del Carbonato de Litio**

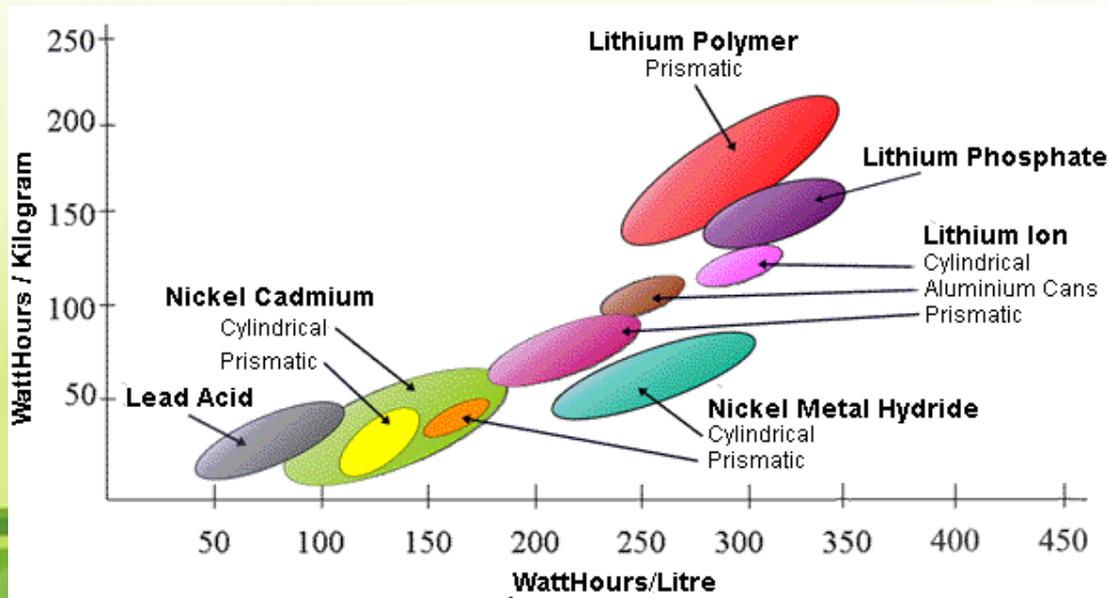
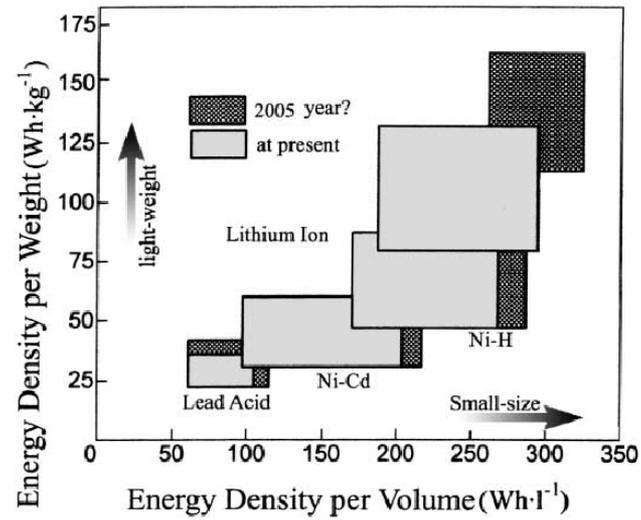
por arriba del 90 % de pureza cuesta 5000-6000 dólares la Tn.

- **Producción de Litio metálico**

por electrólisis a partir de sales fundidas.

- **Producción de hidrógeno a partir de hidruros de litio**

- **Producción de baterías de ion litio.**

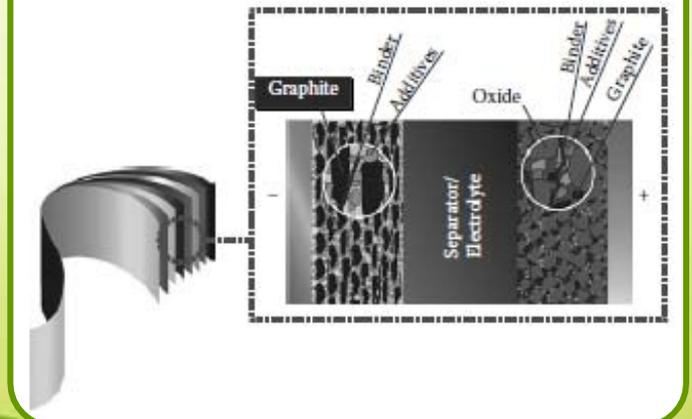
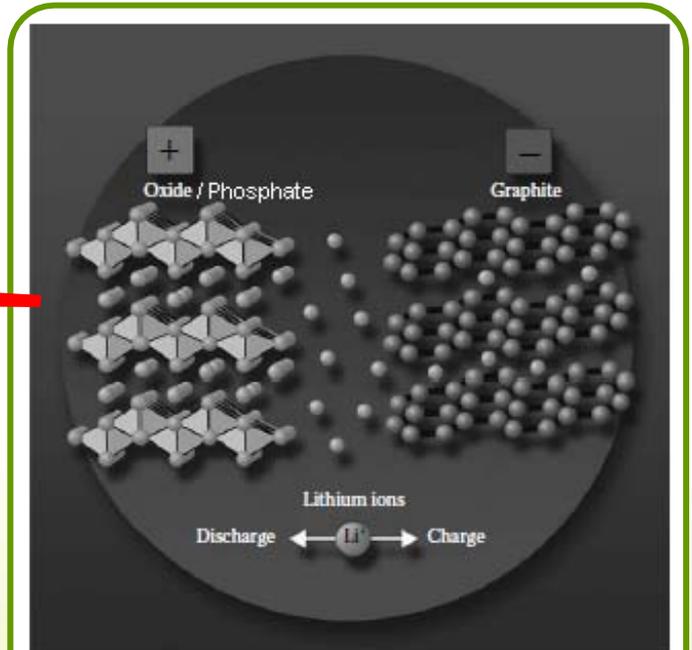
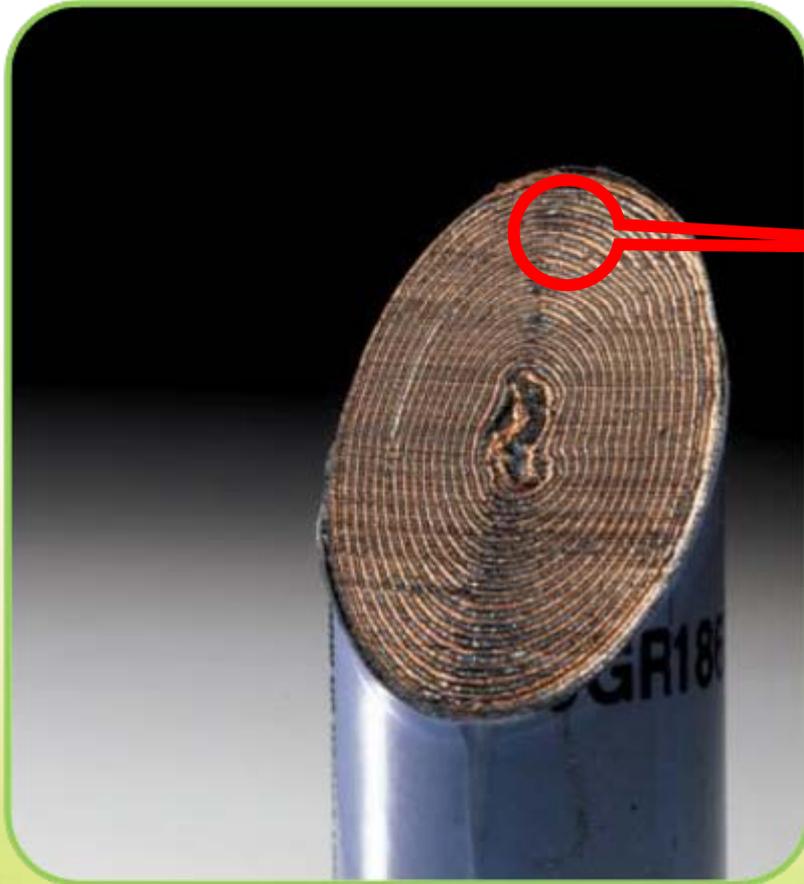




- Una batería de ion Litio require 0,3 Kg de metal Li o 1.4 and 1.5 kg of Li_2CO_3 por kWh de capacidad de batería
- Auto híbrido promedio utiliza unos 5kWh en baterías esto es 1,5 kg of Litio o 7kg of Li_2CO_3 por auto. Un auto full require baterías 9.3kWh. Esto es 3kg de Litio o 13kg de Li_2CO_3 por auto.
- El precio de las baterías de ion-litio va desde 300 – 800 \$/ Kwh (comparada a 50-100 \$/ kWh para la tecnología de Plomo ácido)



Batería de ion litio





Tecnología El viejo sueño de contar con un auto que funcione con sólo enchufarlo yase hizo realidad. Y antes de lo pensado estos vehículos que contaminan poco y nada estarán rodando por las rutas argentinas.

Foto: Marisa Alencázar/AmorClark.com | Fotos: Tesla Motors, Baber Dajko y Archivo Clarín

contaminan poco y nada estarán rodando por las rutas argentinas. El viejo sueño de contar con un auto que funcione con sólo enchufarlo yase hizo realidad. Y antes de lo pensado estos vehículos que contaminan poco y nada estarán rodando por las rutas argentinas.













“Desarrollo de prototipos de baterías de litio e integración en vehículo eléctrico con cero emisiones de CO2”, UNLP.

Proyecto de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias (PIP-AP) de la UNLP

Proyecto conjunto: “Baterías de litio”

Programa de Cooperación Científico-Tecnológica Entre el MINCYT de la República Argentina y el Ministry of Education, Youth and Sports (MEYS) de República Checa.



“Desarrollo de prototipos de baterías de litio e integración en vehículo eléctrico con cero emisiones de CO2”, UNLP.

Proyecto de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias (PIP-AP)

El diseño del prototipo de batería.

Se elaboran los materiales constituyentes de la batería ion litio hasta la elaboración de una celda propia del tipo botón, a partir de sus elementos completamente elaborados en la Universidad de La Plata.



“Desarrollo de prototipos de baterías de litio e integración en vehículo eléctrico con cero emisiones de CO2”, UNLP.

Proyecto de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias (PIP-AP)

Modelado, conocimientos básicos de los procesos fisicoquímicos y cinéticos, identificar parámetros y procesos controlantes, predecir el comportamiento en operación y optimizar el diseño



“Desarrollo de prototipos de baterías de litio e integración en vehículo eléctrico con cero emisiones de CO2”, UNLP.

Proyecto de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias (PIP-AP)

Dentro del marco del proyecto se plantea también el desarrollo de un “Sistema de control de baterías” (Battery Management System -BMS). Dado que las baterías son utilizadas en diferentes aplicaciones como: dispositivos electrónicos de baja potencia (Consumer Portable Electronics -PE), vehículos eléctricos (BEV), vehículos híbridos (HEV), están sujetas a procesos de carga y descarga de diferentes tipos.



“Desarrollo de prototipos de baterías de litio e integración en vehículo eléctrico con cero emisiones de CO₂”, UNLP.

Proyecto de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias (PIP-AP)

Implementación de una batería de 5 kWh a partir de celdas importadas para un vehículo eléctrico.



Síntesis de materiales activos para cátodos



Soportados en diferentes carbones:

- Negros de humo (Vulcan, Super P)
- Grafitos expandidos
- Carbones amorfos
- Nanotubos de carbono



“Desarrollo de prototipos de baterías de litio e integración en vehículo eléctrico con cero emisiones de CO₂”, UNLP.

Caracterización Física



- SEM

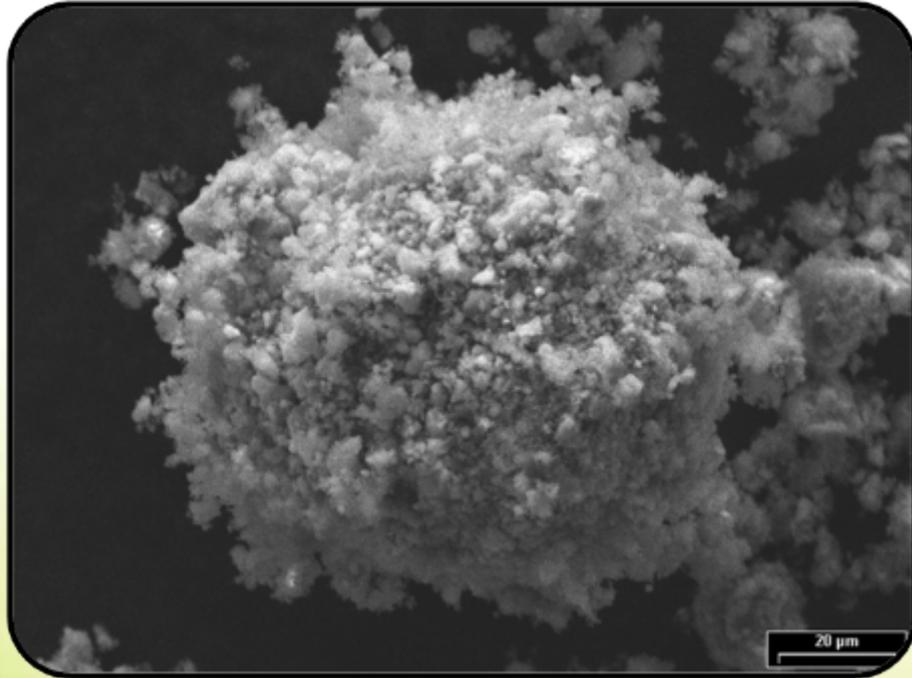
- TEM

- EDS

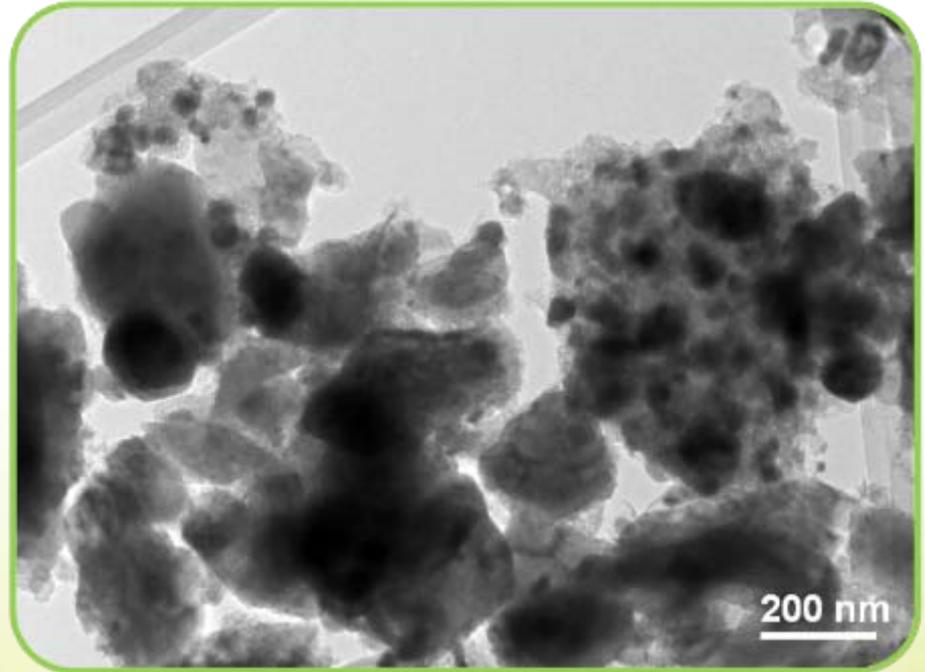
- XRD

- TGA

Caracterización Física

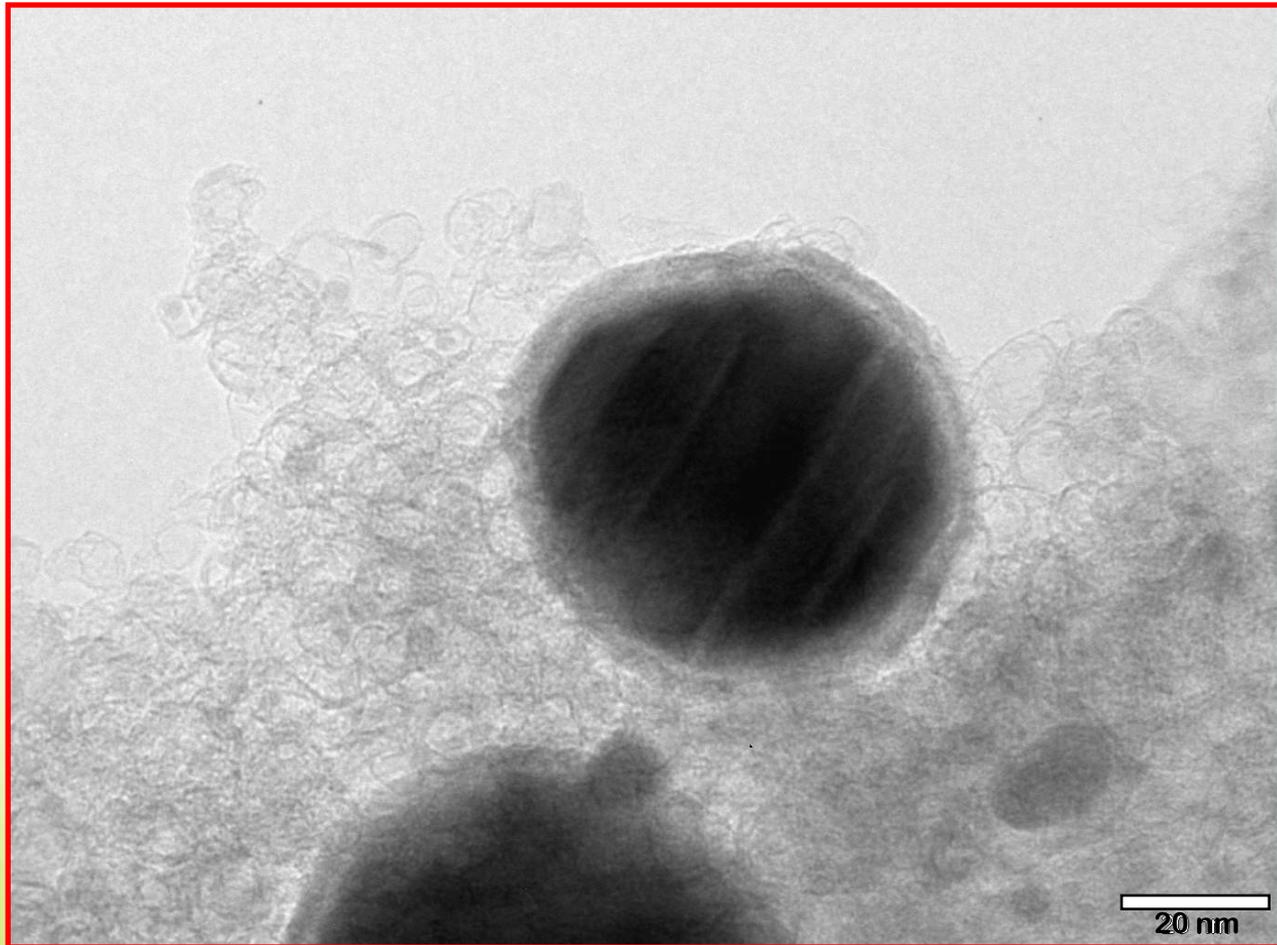


Imágenes de SEM de LiFePO₄
con Super P



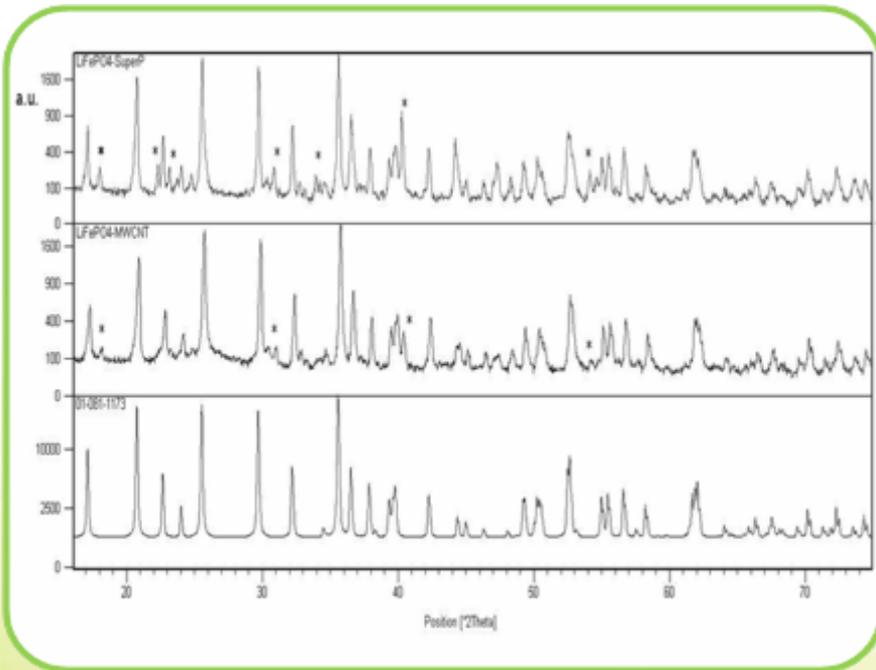
Imágenes de TEM de LiFePO₄
con Super P

Caracterización Física

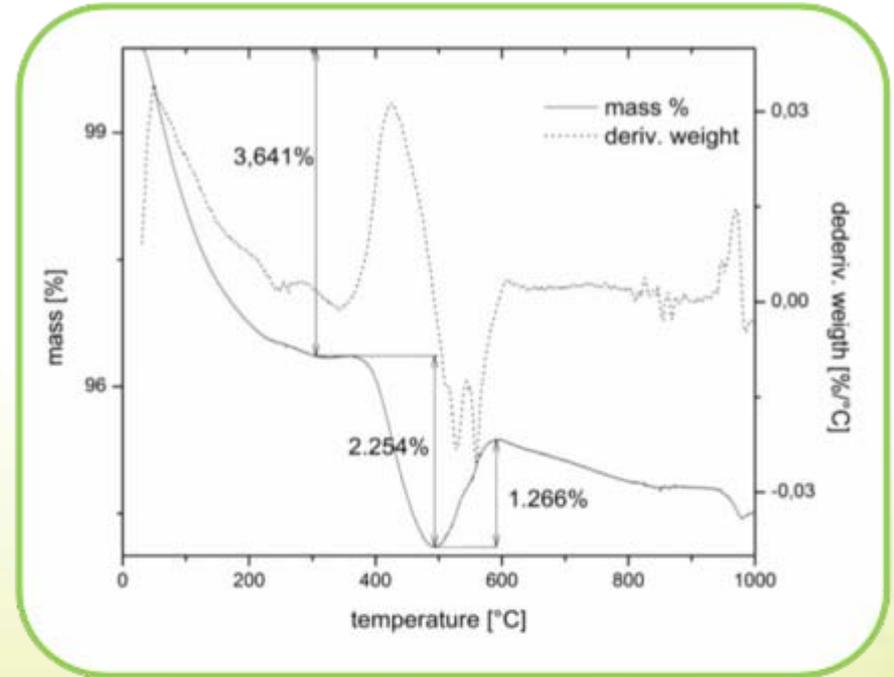




Caracterización Física



Espectros XRD de LiFePO_4 con Super P



Resultados de TGA de LiFePO_4 con Super P



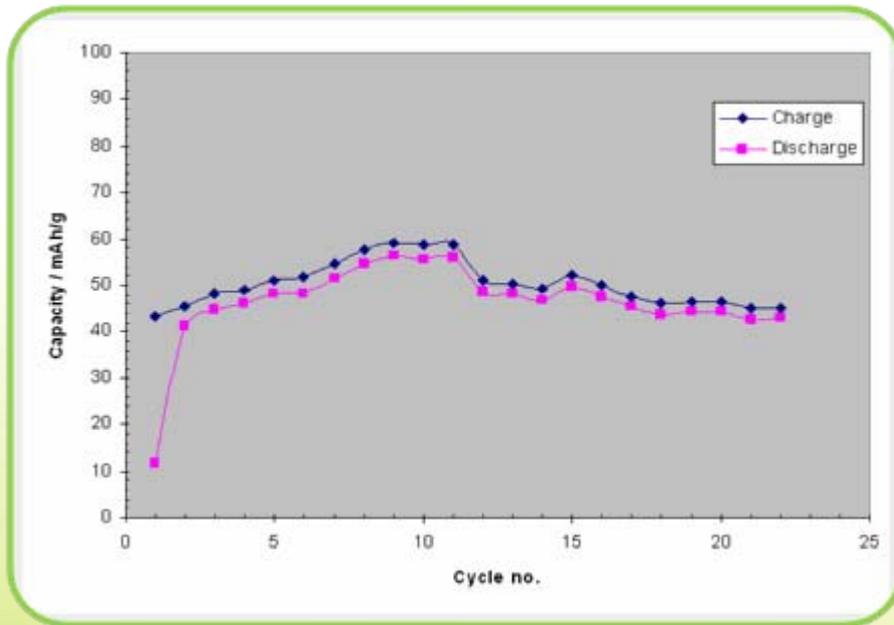
Caracterización Electroquímica

- LiCoO_2
 - LiFePO_4
- Electrodos**
- Ciclado de carga descarga
 - Voltamperometrías cíclicas
 - EIS
 - Rate Capability

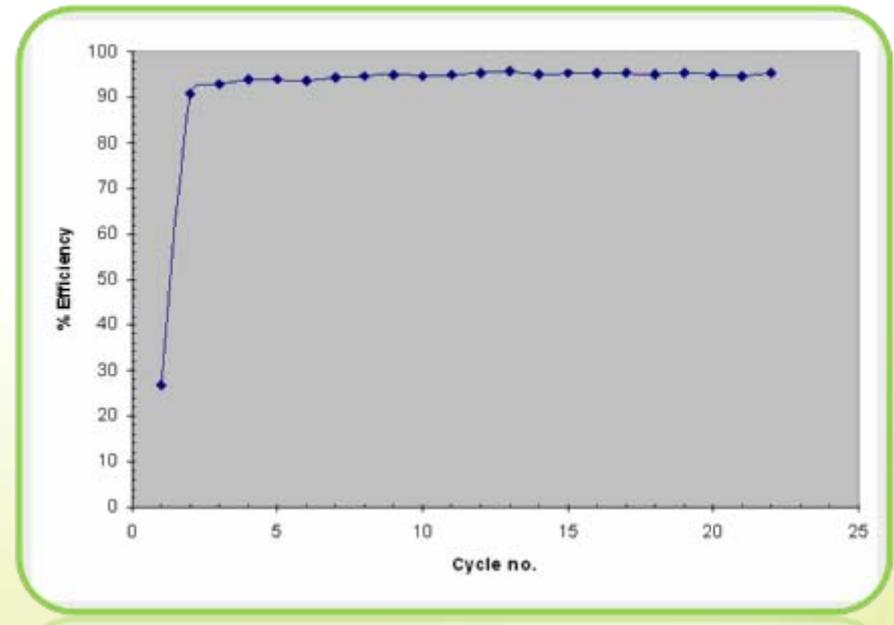


Caracterización Electroquímica

Resultados para LiFePO_4



Capacidad vs. nº de Ciclos



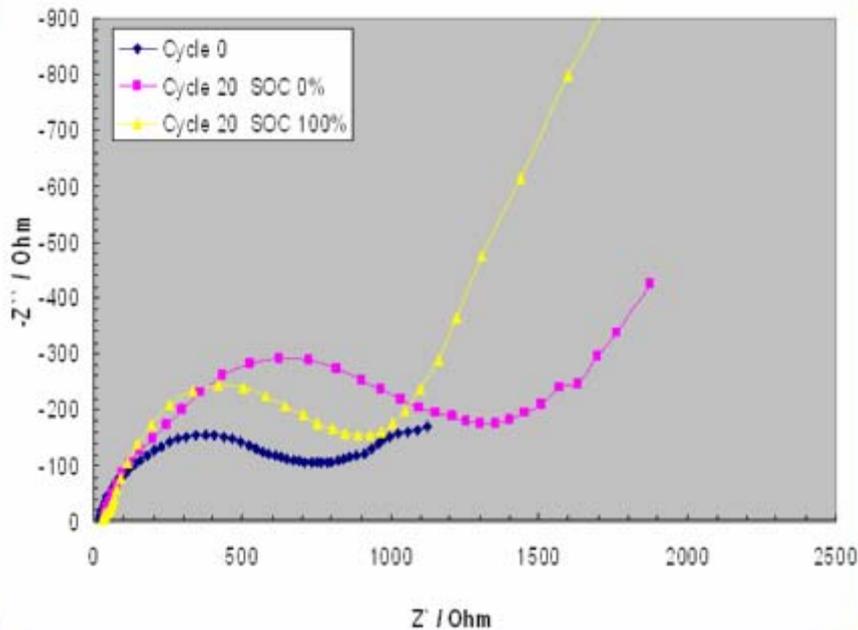
Eficiencia total entre carga y descarga

O. Cech, J.E. Thomas, A. Visintin, M. Sedlarikova, J. Vondrak, "Synthesis of LiFePO_4/C composite cathode for lithium-ion batteries", *Journal of the Electrochemical Soc. Transaction*, en prensa.

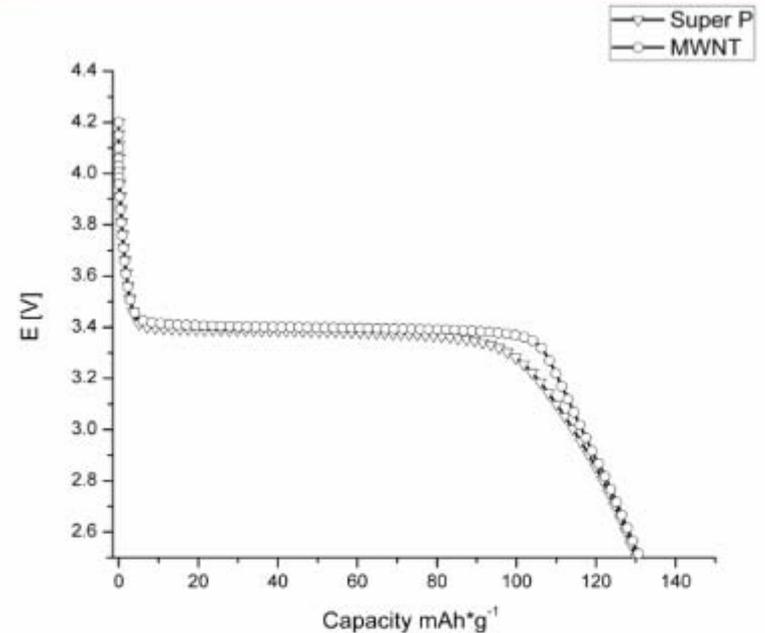


Caracterización Electroquímica

Resultados para LiFePO_4



Respuestas de EIS antes y después de 20 ciclos.

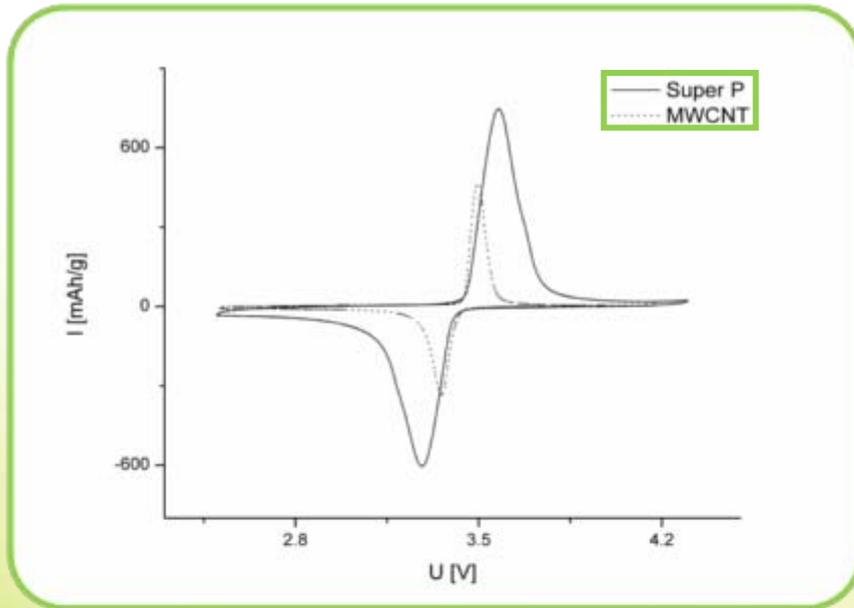


Curvas de descargas para diferentes carbones cargando a 0,1C

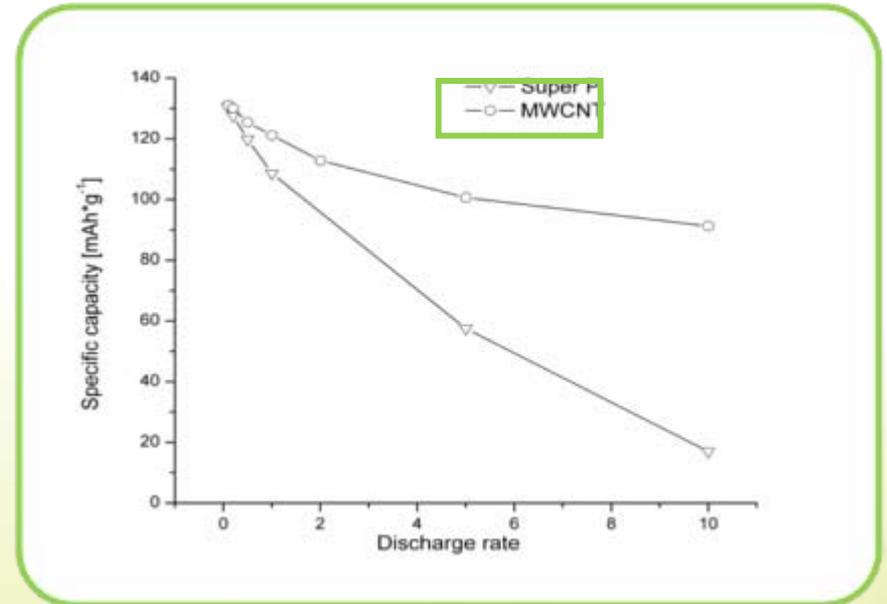


Caracterización Electroquímica

Resultados para LiFePO_4



Voltamperometrias cíclicas a 0,1 mV/s para diferentes carbones



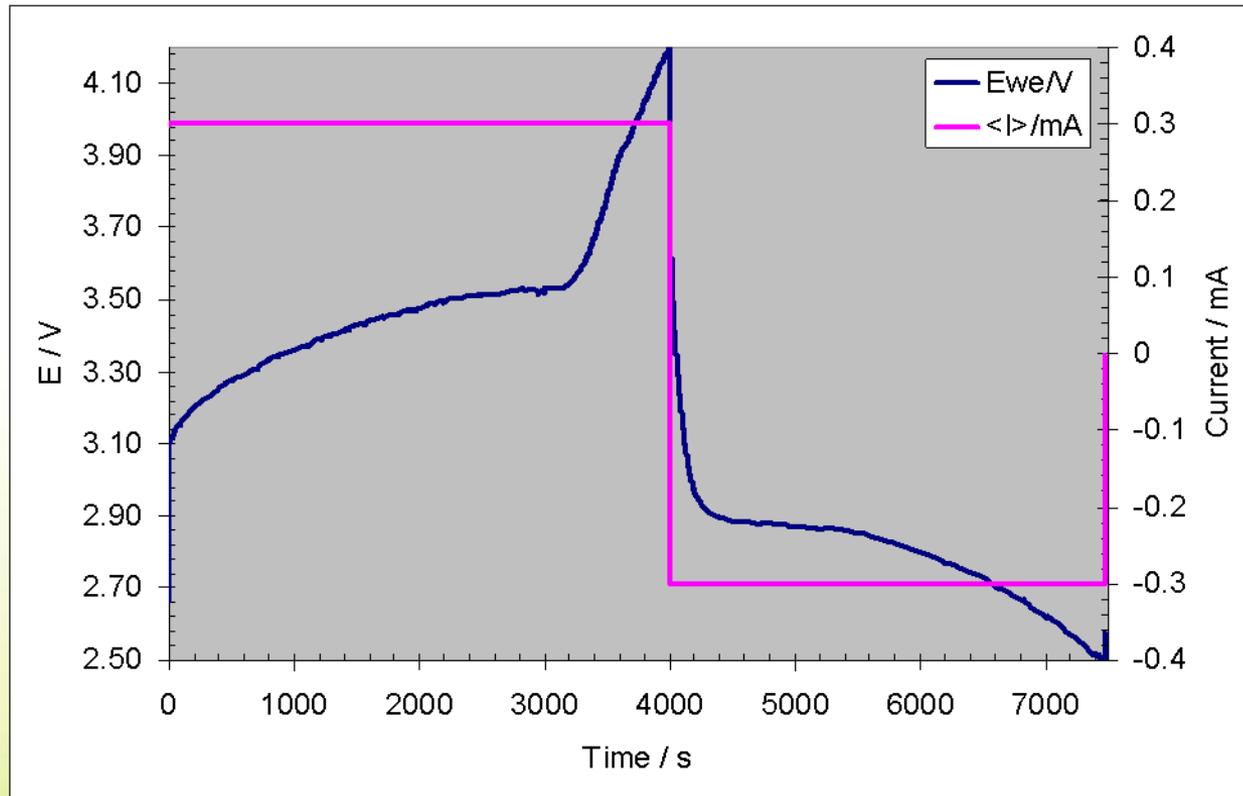
Capacidad vs. Corriente de descarga para diferentes carbones



Prototipo

- Condiciones de trabajo

- Corriente (+,-) 0.3mA
- LiFePO₄ Co 1% Vs VM995 Molido 1h
- Anodo: 27mg
- Catodo: 25mg
- Material activo 80% en ambos,
- Colectores de corriente 14mg en ambos eelectrodos.
- Material activo anodo: 10.4mg
- Material activo cátodo: 8.8mg
- Potencial SOC 50% (descarga): $\cong 2.75V$
- Capacidad: $\cong 0.26mAh$



Ciclo galvanostático de carga-descarga



Table 1. Lithiation/delithiation characteristics of different anode materials.

Metal	Li	Si	Al	Ge	Sn	Al	graphite
Lithiated compound	Li	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	Al_4Li_9	$\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	AlLi	LiC_6
Theoretical capacity (mAh.g ⁻¹)	>3800	>3000	2234	1600	994	993	372
Volume change (%)	Dendritic growth	323	-	370	300	97	9
Reference	[14]	[8]	[9]	[11]	[10]	[9]	[7]

Rev. Adv. Mater. Sci. 27(2011) 14-24

**TIN-BASED MATERIALS AS ADVANCED ANODE
MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES: A REVIEW**

Ali Reza Kamali and Derek J. Fray

Tin: a possible solution



Sony has announced commercialization of a nanostructured tin-based amorphous anode where the lithium ion storage capacity per volume ratio has been increased by 50%, which increases the overall battery capacity by 30%.

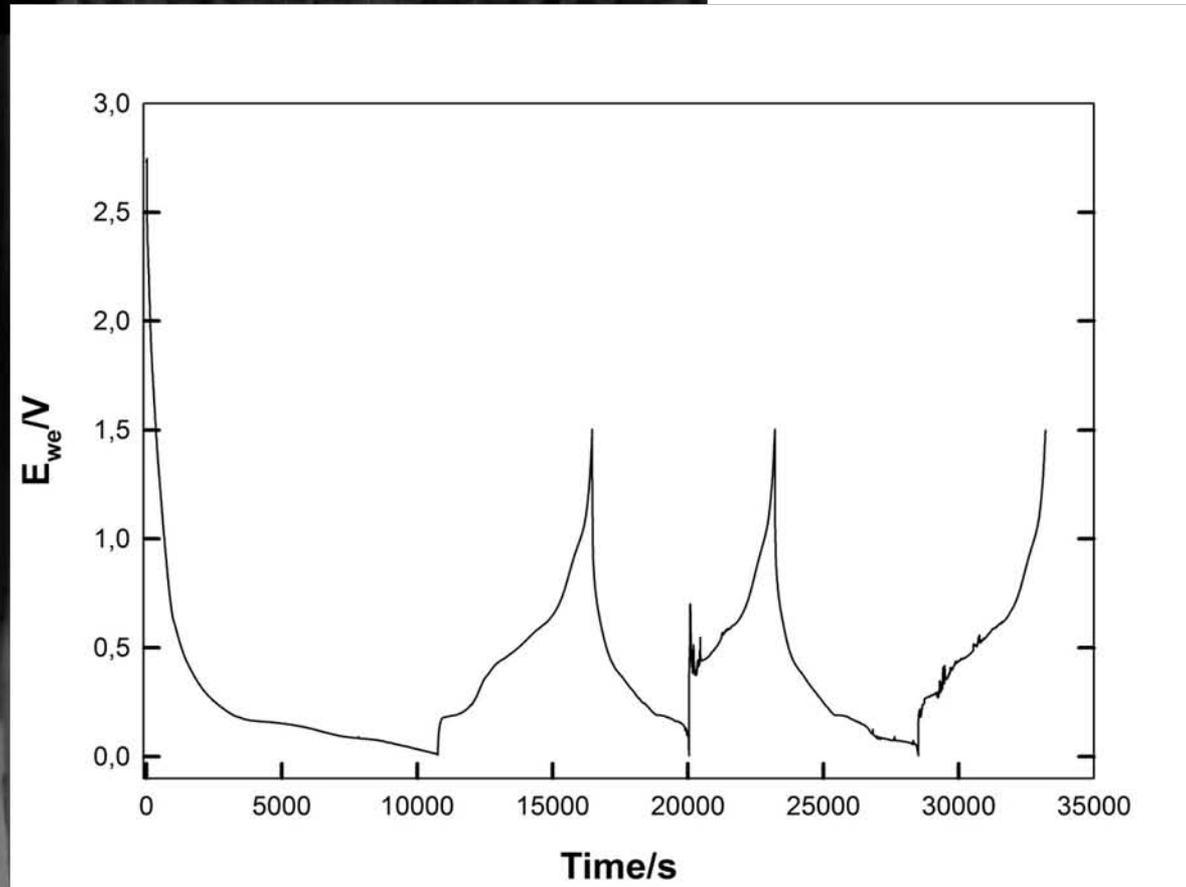
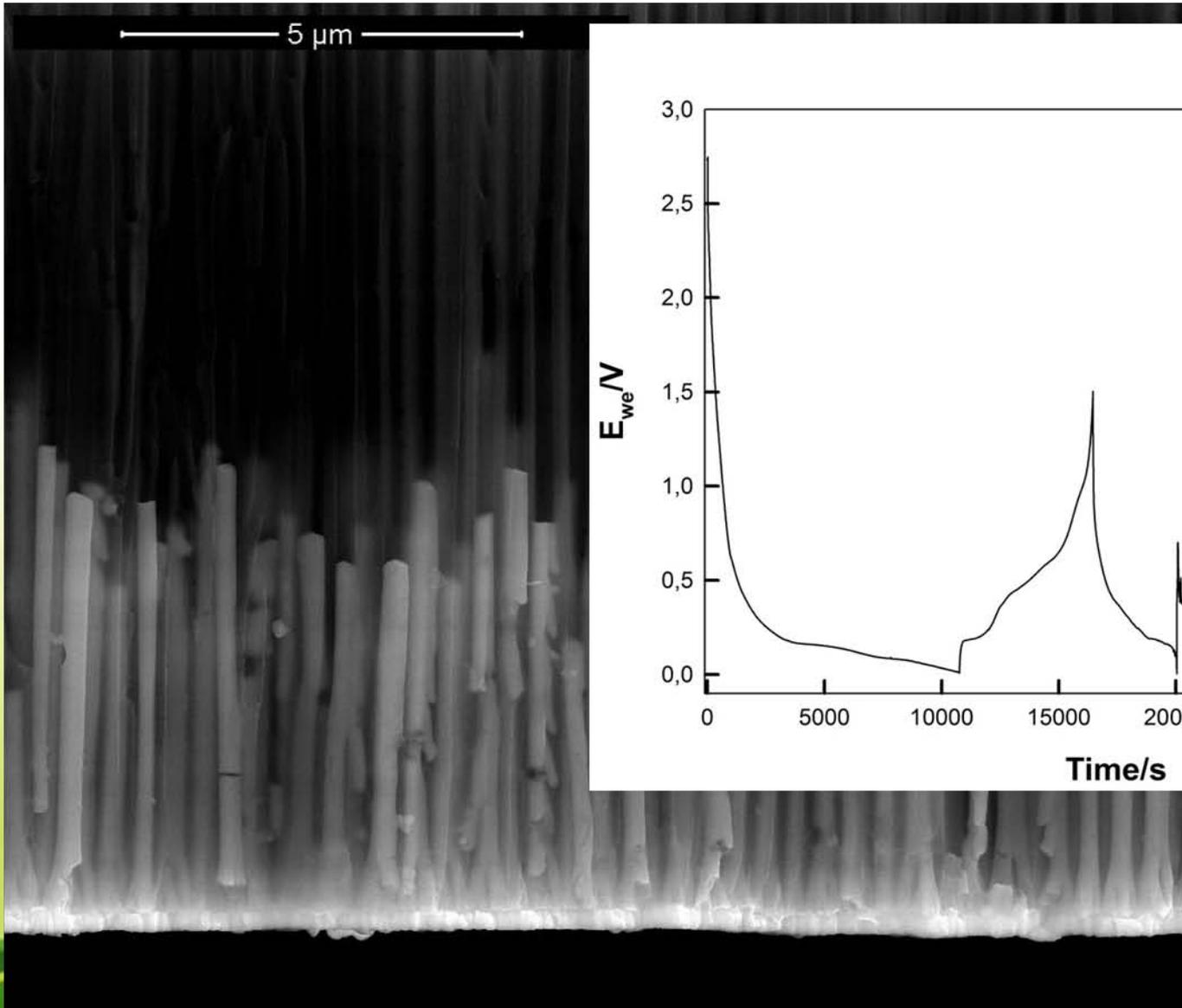
<http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html>



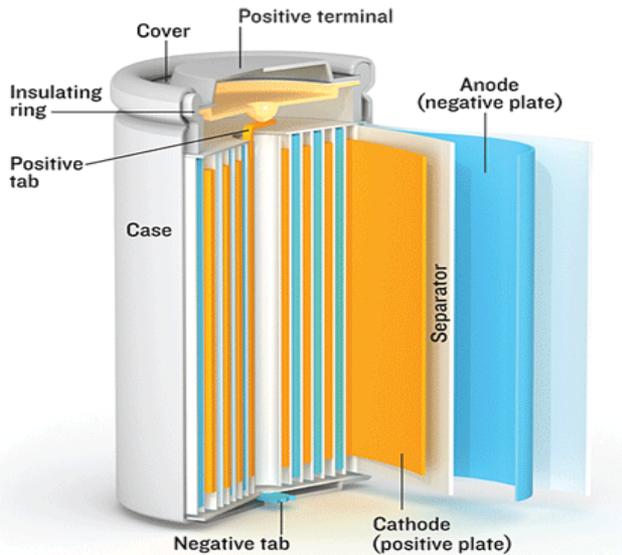
Element	Weight %
Carbon	35.9
Tin	27.3
Cobalt	16.0
Titanium	2.4
Other	18.4

<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf&AD=ADA479387>

Tin-cobalt nanowires v1.0



Modelado de baterías



Material del ánodo: Grafito

Material del cátodo: LiFePO_4

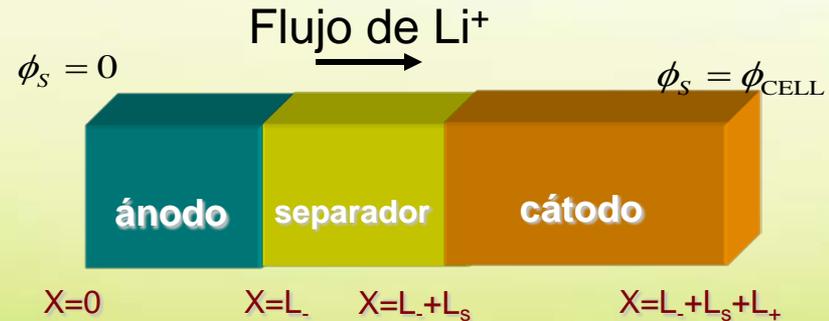
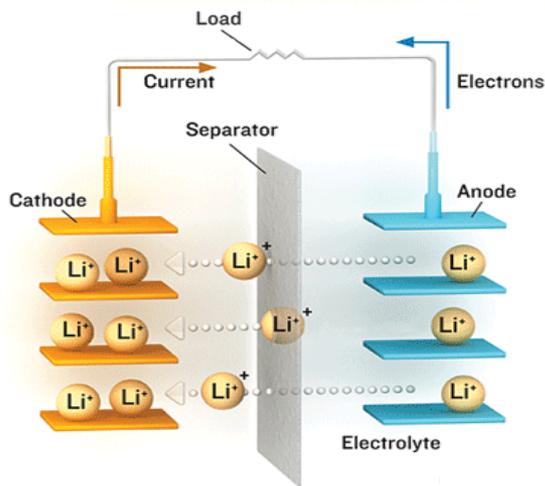
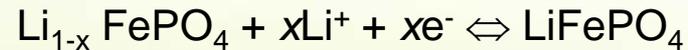
Electrolito: ethylene carbonate and dimethyl carbonate and 1 M LiPF_6

Procesos electroquímicos:

Ánodo:

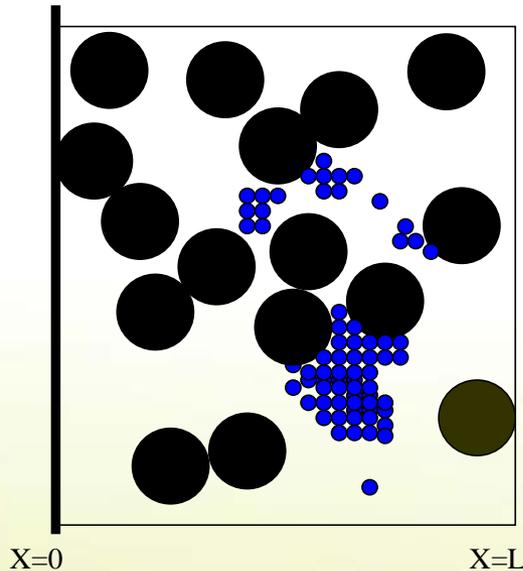


Cátodo:



Modelado de baterías

Esquema de una estructura porosa conformada por partículas esféricas



- Es posible simplificar el modelo general a través de la cascada de un sistema dinámico lineal y una no-linealidad estática.

Ecuaciones del Modelo para cada electrodo :

- Balance de materia en el electrolito
- Conservación de carga en el electrolito
- Conservación de carga en el sólido
- Expresión para la corriente,
(Ec. Butler-Volmer)

$$j_{loc} = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(-\eta)F}{RT}\right) \right\}$$

- Transporte de especies en los materiales activos (Leyes de Fick)

-Este enfoque permite generar un modelo generalizado, sin necesidad de identificar el modelo específico de una batería lo cual permite una amplia posibilidad de aplicaciones.

Modelado de baterías



Simplification of the Model:

If the solid and electrolyte phases are highly conductive and there are not appreciable mass gradients in the electrolyte, the model may be reduced to :

Static Non-linearity -Faradaic Current equation (Butler –Volmer)

$$i_f = k^r x_{red} \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - k^o x_{ox} \exp\left(\frac{\alpha_c FE}{RT}\right)$$

Mass Transport equations in the active materials (Fick's Laws)

$$J_H = - D c_{max} \frac{\partial x(z, t)}{\partial z}$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 x(z, t)}{\partial z^2} \right) = - \frac{1}{c_{max}} \left(\frac{\partial [J(z, t)]}{\partial z} \right)$$

An additional supposition can be made: as the SOC of the battery is always controlled by one of the electrodes, it can be assumed that the other electrode operates at a constant potential, E_2 ,

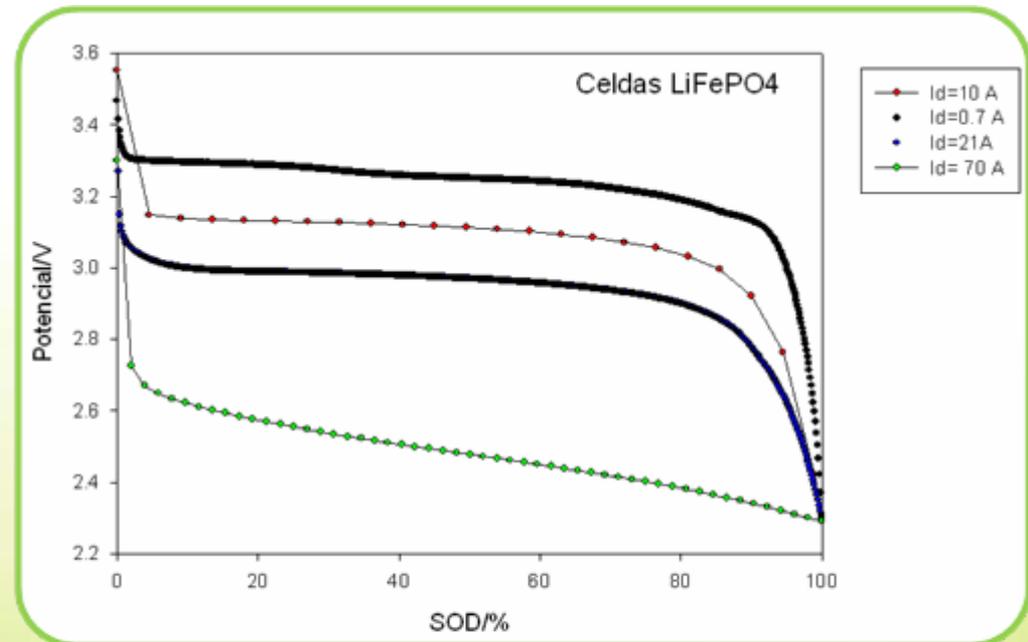
Accordingly the total potential of the battery is given by :

$$E_{BAT} = E + R_i |I_{BAT}| + E_2$$

Preparación de una batería de celdas

Celdas LiFePO₄ IFR 32650

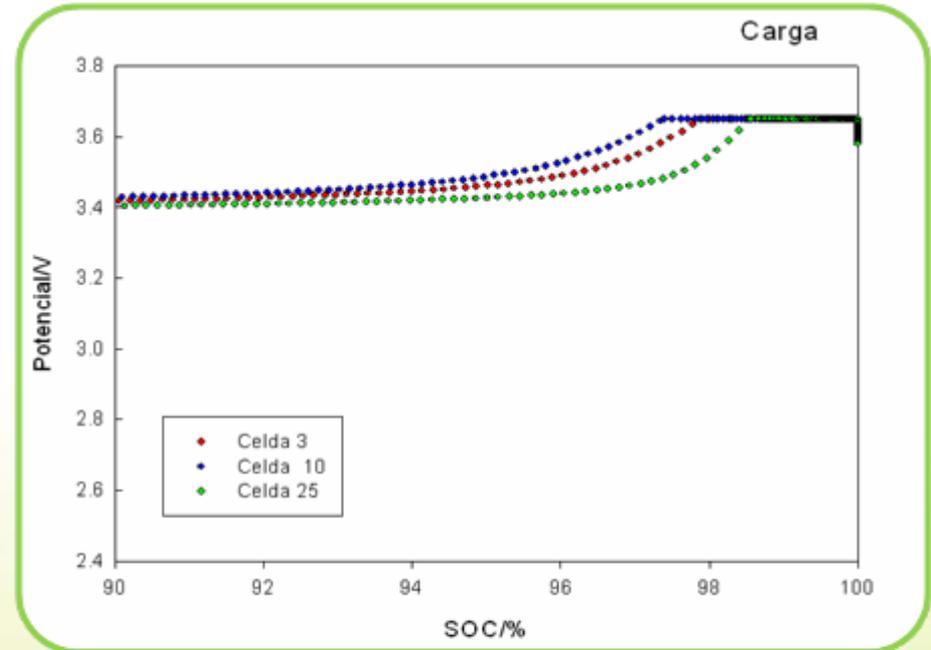
Case material	steel case for single cells			
Standard capacity (0.2C ₅ A)	3.5Ah			
Rated voltage	3.2V			
Max.Charge voltage	3.65V			
Cut-off voltage	2.3V			
Continuous charge current	0.5C ₅ A			
Continuous discharge current	6C ₅ A			
Max. constant discharge	20C ₅ A			
Diameter	32.2±0.5 mm			
Height	66.8±0.5 mm			
Weight(Approx,including case)	About 132g			
Impedance (Max, at 1000Hz.)	≤ 13 mΩ			
Charge method (CC/CV)	Standard	CC	0.2C	3.65V cut off
		CV	3.65V	0.01C cut off
	Rapid	CC	1C	3.65V cut off
		CV	3.65V	0.05C cut off
Operate temperature	Charge	0°C~45°C		
	discharge	-10°C~60°C		
	storage	-20°C~45°C		





Preparación de una batería de celdas

- Recarga de series de celdas des-apareadas
 - Sobrecarga de celdas de menor capacidad
 - Limitación en la capacidad de la serie en función de la celda de menor capacidad
 - Incluir un sistema de Ecuilización



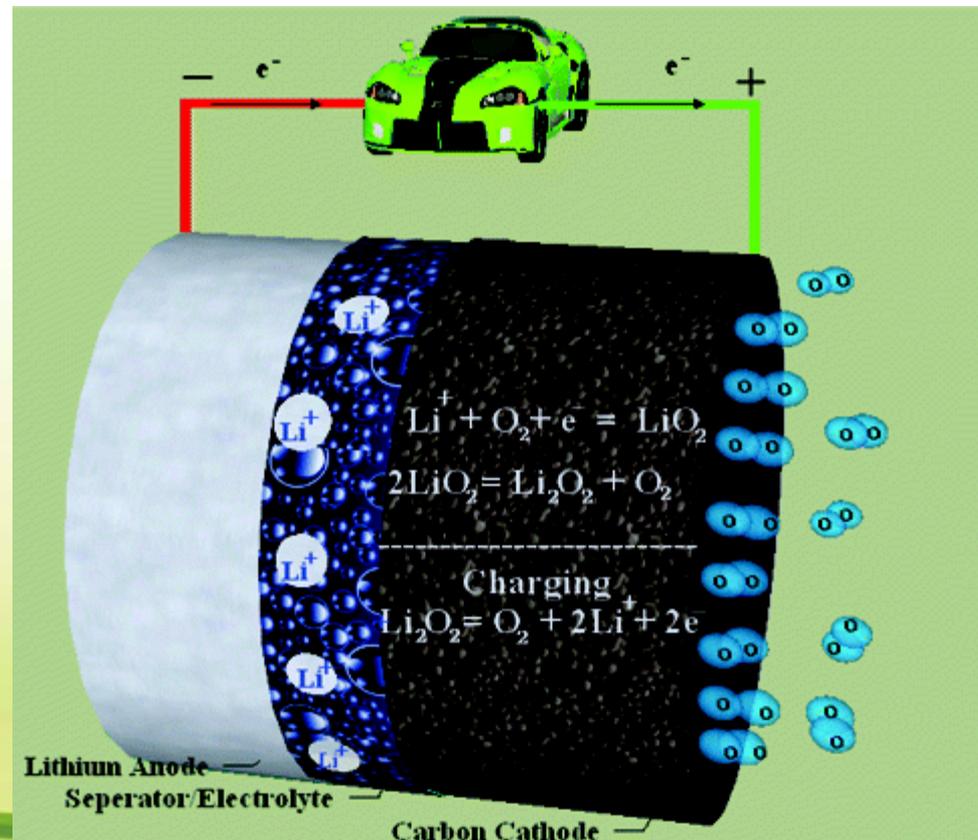


Futuro de dichas baterías

- Mientras que las baterías de ion litio tienen una densidad de energía de 100-200 Wh/kg
- La nafta tiene una densidad práctica de 1700 Wh/kg.
- Un Kg de litio produce 11680 Wh/Kg casi como la nafta teórica
- Es necesario encontrar nuevas químicas para que ocurra

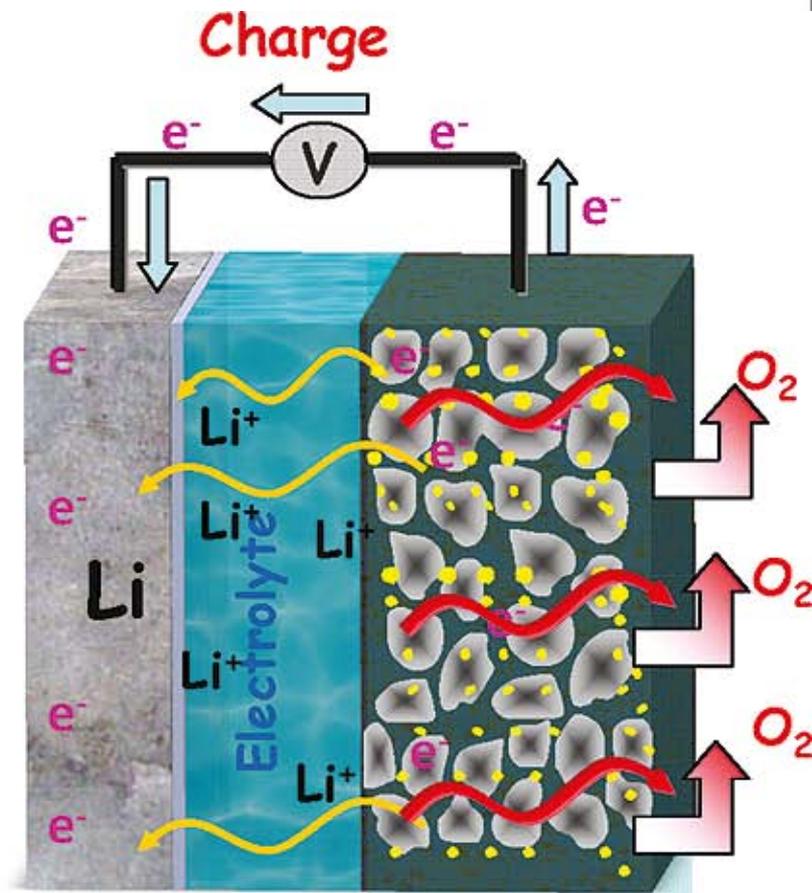
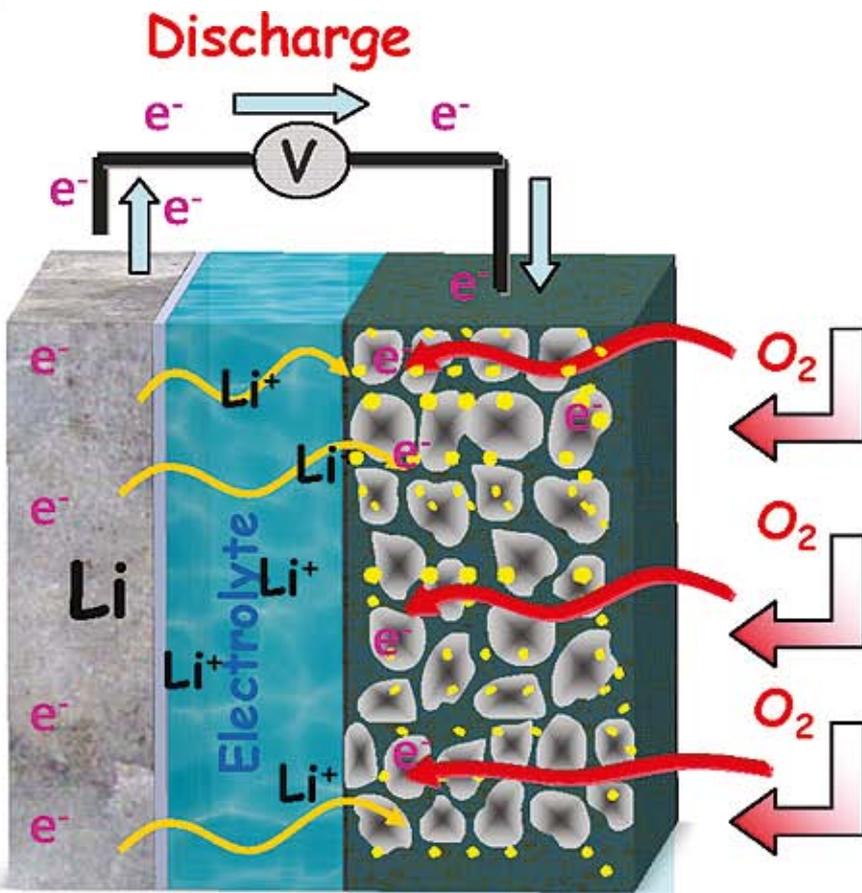
Futuro de dichas baterías

- Baterías de litio-aire



Futuro de dichas baterías

- Baterías de litio-aire





Gracias

**Dr. Arnaldo Visintin
INIFTA-UNLP**