

## CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ELECTROQUÍMICA DE CELDAS DE LITIO-ION

**J.J. Acosta<sup>(1)</sup>, J. R. Collet Lacoste<sup>(1)</sup>, P. Favilla<sup>(1)</sup> y C. E. Schvezov<sup>(3)</sup>**

(1) División Corrosión. Unidad de Actividad Materiales. Gerencia de Energía Nuclear  
Comisión Nacional de Energía Atómica, ARGENTINA

(2) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. UNAM, Misiones, ARGENTINA

e-mail: jacosta@cnea.gov.ar

### RESUMEN

*Las celdas Li-ion son de mucho interés en la actualidad debido principalmente a que de todas las tecnologías existentes son las que tienen la más alta densidad de energía másica. Son utilizadas para transportar energía eléctrica, particularmente en las áreas de las comunicaciones, computadoras portátiles, dispositivos electrónicos, etc. Una celda de Li-ion es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química contenida en su material activo en energía eléctrica, por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción.*

*En el presente trabajo se realiza un estudio del comportamiento y el desempeño eléctrico y electroquímico de celdas de Li-ion. Principalmente se muestran en forma comparativa los resultados obtenidos en diferentes modelos comerciales, tanto del tipo prismático como cilíndrico. El objetivo principal ha sido contribuir a la elucidación de los procesos que caracterizan las cargas y descargas. Los estudios se llevaron a cabo utilizando técnicas eléctricas de tipo estacionarias y de modulación (espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS). Se plantea un nuevo modelo de circuito equivalente para describir los procesos de transferencia de carga y transporte dentro de las celdas, para lo cual se han desarrollado nuevos programas de ajuste de variable compleja más eficientes y robustos. Se muestra que las medidas de impedancia permiten determinar con mayor precisión la resistencia interna, siendo además, muy útil para cuantificar el envejecimiento de las mismas. Por otra parte se discute la importancia que tiene la evaluación de la capacidad diferencial, mostrándose que los picos característicos de la misma que aparecen en función del potencial, son propios de la tecnología. Su variación relativa junto con los aumentos irreversibles de la resistencia interna permite dar una idea cuantitativa de la degradación de la capacidad global de la celda.*

### **Tópico 5: Materiales compuestos.**

**Palabras clave:** capacidad diferencial, impedancia, carga, descarga.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El estudio de celdas electroquímicas, conocidas en general como baterías y pilas, es de gran interés en el mundo de hoy día debido principalmente a que tienen la característica de permitir transportar energía eléctrica. Como bien se sabe existen una gran cantidad de dispositivos que utilizan este método de alimentación (dispositivos electrónicos portátiles, radios, controles remotos, laptops, etc.)

En los últimos años ha cobrado una gran relevancia el desarrollo y uso de celdas de Li-ion para productos automotrices. La razón de esto es que estas celdas tienen la ventaja de tener un alto potencial eléctrico y además la más alta densidad energética másica de todas las celdas

electroquímicas existentes en el mercado. Sumado a esto, las aplicaciones de las celdas de Li-ion en otros tipos de segmento, como el aeroespacial, ya son una realidad económica.

Las celdas de Li-ion están constituidas por un electrodo positivo compuesto de un óxido metálico mixto de litio ( $\text{LiMO}_2$ ), donde M puede ser Co, Ni o Mn o mezclas de los mismos, un electrodo negativo formado por una matriz de carbón poroso con litio incorporado, un electrolito (líquido, gel, etc.) y un material separador para aislar eléctricamente los electrodos positivo y negativo [1,2]. Normalmente se busca generar grandes áreas específicas en estos electrodos de manera que puedan generar altas densidades de corriente.

Una de las ventajas de la batería de Li-ion que es una batería anhidra, que usa solventes orgánicos eléctricamente inertes y estables, lo que permite obtener el máximo de tensión de la reacción que es de 4,2V, el doble que la de plomo-ácido con una enorme reducción de la potencia por unidad de masa. Sin embargo, estas baterías presentan problemas de estabilidad sobre los cuales no existe mucha información debido a que los estudios electroquímicos están orientados sobre los electrolitos acuosos que son los que se usan en casi todas las aplicaciones. O sea, la electroquímica de estos sistemas (i.e., estabildades de compuestos), incluyendo las propiedades de transporte de materia en los electrolitos (i.e., movilidad iónica, coeficientes de difusión, medición de la viscosidad, etc.) y su desempeño eléctrico es poco conocida y no se tiene acceso, o es muy escaso encontrar medidas experimentales de estas propiedades. Como consecuencia de esto, las baterías suministradas por diferentes proveedores no suelen tener exactamente las mismas propiedades y pueden sufrir mayor o menor envejecimiento. Hoy en día, el desarrollo de estas baterías se basa en un conocimiento totalmente empírico y por analogías. Es por ello que en este trabajo se realiza un estudio del comportamiento y el desempeño eléctrico (efecto de la temperatura en la carga y descarga, capacidad diferencial) y electroquímico (espectroscopía de impedancia electroquímica) de celdas de Li-ion.

Finalmente, el envejecimiento de las celdas puede ser caracterizado por dos parámetros: la pérdida de capacidad y el aumento de la impedancia interna. En general existe una relación entre estos dos efectos pero no necesariamente debido a una sola razón, con lo cual es muy difícil dar un diagnóstico con uno sólo de ellos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de las mediciones se utilizaron dos conjuntos de equipos diferentes como puede observarse en la Fig. 1. Las medidas eléctricas de tipo estacionarias o de saltos fueron realizadas con un multiplexor HP (Hewlet Packard) Vee E1351A, un sistema de carga virtual HP-Agilent 6050A y una fuente HP-Agilent 6032A. Las medidas de modulación o impedancia fueron realizadas con un galvanostato de alta corriente (5A) Lunartron, un FRA Solartron 1254 (Frequency Response Analyzer), un filtro gemelo marca *Kemo*® y un osciloscopio.

Todos nuestros estudios fueron llevados a cabo con celdas prismáticas marca Lithion que proporcionan una capacidad, a temperatura ambiente, de 12Ah a  $C/2$ , donde C se define como 12A. Están diseñadas para soportar una velocidad de carga nominal de 2,4A a temperatura ambiente. Además son capaces de proporcionar altas velocidades de descargas de hasta 6C. También se ensayaron celdas cilíndricas comerciales de Li-ion 18650 [3] (18mm de diámetro y 65mm de longitud) marca Sony con una capacidad de 1,2Ah.



**Figura 1.** Izquierda, medidas estacionarias. Derecha, medidas de impedancia.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En lo que sigue se va a tratar el efecto de la temperatura en la carga y descarga que es importante en dispositivos que pueden trabajar a bajas temperaturas como los satélites, la capacidad diferencial que nosotros demostramos que es una huella digital de la tecnología y permite dar un diagnóstico de su envejecimiento y las medidas de impedancia faradaica que permite principalmente separar los diferentes procesos dentro de la celda relacionados a transferencias de carga, difusión, acumulación de productos, etc. y que son los causantes de la resistencia interna y de la acumulación de energía en forma química.

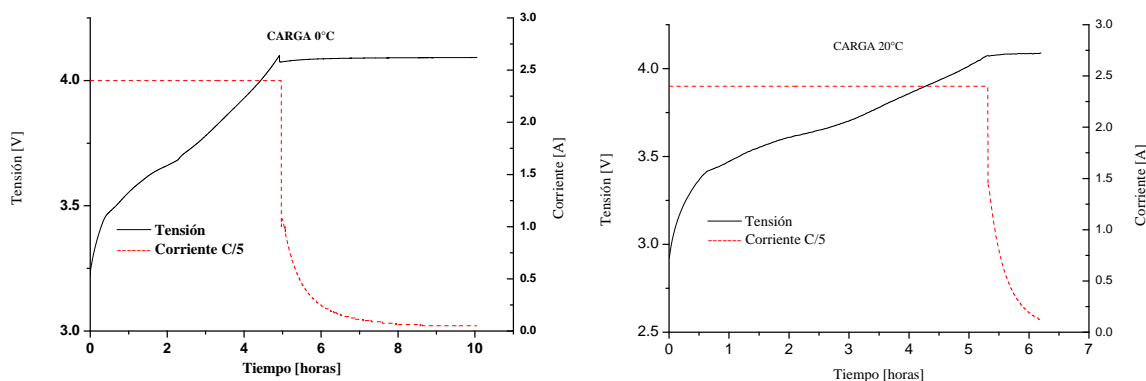
#### **Efecto de la temperatura en la carga y descarga**

Sobre las celdas estudiadas, se realizaron ciclados en diferentes condiciones. Se estudió el efecto de la temperatura sobre los ciclados, llevándose a cabo experiencias a 0 y 20°C, se realizaron ciclados en vacío, se realizaron experiencias a diferentes tasas de descarga, etc. De todos estos resultados se discuten sólo algunos aspectos, los que nos parecen más relevantes a la hora de obtener conclusiones. Por esta razón, se van a mostrar y discutir sólo algunos ejemplos, principalmente, los realizados a corriente de descarga constante que son los utilizados para medir la capacidad diferencial que se muestra y se discute más adelante.

En la Figura 2 se muestran curvas típicas de carga a una corriente en la zona galvanostática de C/5, hasta una tensión de 4,1V con un criterio de corte de carga de C/100 en la zona potencioestática, a 0 y 20°C, respectivamente.

Una diferencia importante que se observa en la Fig. 2 es un aumento mayor de la tensión inicial cuando se aplica la corriente de carga. Este aumento está relacionado con la resistencia interna de la celda que en el caso de la experiencia a 0°C es mayor que la de la experiencia a 20°C.

El valor de corriente de carga galvanostática utilizado es el recomendado en la bibliografía [1,4] y los fabricantes. Los límites de tensión inferior y superior dependen del indicado por el fabricante que en este caso es de 2,8 y 4,1V, respectivamente.



**Figura 2.** Carga de una celda prismática a 0°C (izq.) y a 20°C (der.).

En el caso de la experiencia a 20°C, que es la temperatura óptima de trabajo según el proveedor, la duración de esta carga galvanostática fue de 5:19hs (que se corresponde bien con el valor de 5 en el C/5) y la de la carga potenciostática de 53min. Para este caso particular, y a grandes rasgos en general, el 96,5% de la carga es incorporada durante el proceso galvanostático (Tabla 1) y sólo el 3,5% durante el lapso potenciostático. Sin embargo, la duración del modo potenciostático es del 14,3% del total. Si se compara la carga a 20°C con la realizada a 0°C, la cantidad de carga incorporada es la misma dentro del error experimental (Tabla 1). Sin embargo, se observa que la realizada a 0°C requiere de un tiempo mayor para la carga total (10:03hs a 0°C y 6:12hs a 20°C). Además, el porcentaje de tiempo entre el modo galvanostático y potenciostático a 0°C es del 50% (un poco menor en el galvanostático). Obsérvese que durante el modo potenciostático falta incorporar todavía el 17,2% de la carga, un valor casi 5 veces mayor que el necesario a 20°C. Esto es consecuencia, principalmente, al retraso que se generan en los procesos de difusión que están activados con la temperatura. Éste es uno de los inconvenientes de la carga de las celdas de Li-ion. Es interesante notar que la carga total incorporada es casi la misma a las dos temperaturas (sólo 3% menos a 0°C); la diferencia está en el tiempo que lleva completarla. Este resultado experimental es importante porque muestra que se pueden hacer cargas a menor temperatura sin detrimento de la carga incorporada. Esto es muy importante desde el punto de vista práctico para ciertas aplicaciones donde la temperatura a la que se cargan las celdas no puede mantenerse, permitiendo esto una cierta flexibilidad durante la carga.

**Tabla 1.** Porcentajes de tiempo de permanencia en el modo galvanostático y potenciostático, y porcentaje de carga incorporada en cada uno de ellos, a 0 y 20°C.

Modo	% de tiempo en el modo	% de carga incorporada
<b>20°C (47,513 Coulomb)</b>		
Galvanostático	85,7%	96,5%
Potenciostático	14,3%	3,5%
<b>0°C (46,217 Coulomb)</b>		
Galvanostático	48,8%	82,8%
Potenciostático	51,2%	17,2%

En la Figura 3 se muestra, como ejemplo, los resultados experimentales de las medidas de la evolución de la tensión con el tiempo, realizadas durante la descarga a corriente constante (C/5), a 0 y 20°C sobre las celdas 1647 y 1648. En los dos casos la tensión parece caer en forma casi lineal

hasta una tensión de 3,3V a partir de la cual la disminución de la tensión comienza a acelerarse. En general, no se observa una gran diferencia en la variación de la tensión con el tiempo a 0 y 20°C.

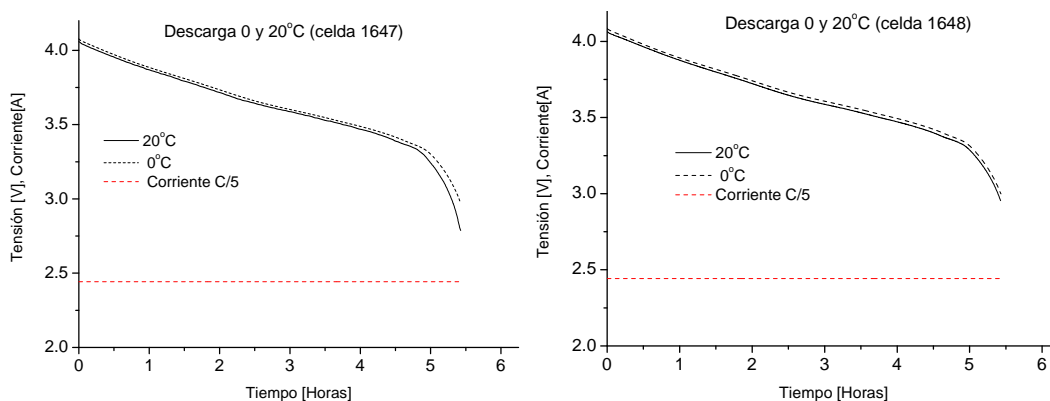
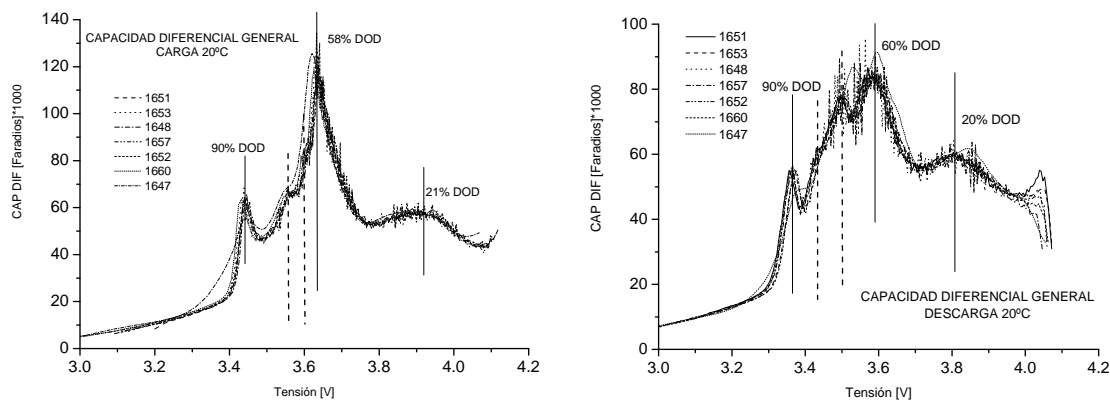


Figura 3. Descargas de celdas prismáticas 1647 (izq.) y 1648 (der.) a 0 y 20°C.

### Capacidad diferencial

En las Figura 4 se muestra las capacidades diferenciales para un grupo de ocho celdas prismáticas, en carga y descarga a 0 y a 20°C. Como se observa en los gráficos, la capacidad diferencial es similar para todas las celdas y los picos que aparecen son una característica propia del sistema. Una de las ventajas de la capacidad diferencial es que ésta es independiente del valor de la resistencia interna, ya que cuando se realiza la diferencia de potencial para calcular la capacidad instantánea el efecto de caída óhmica es el mismo para los dos potenciales y en la diferencia este efecto se anula. Otra ventaja es que la misma, al ser una diferencia, no depende de la condición inicial lo que permite eliminar la diferencia que se observa en las curvas corriente-tensión y que se debe fundamentalmente a que el estado inicial es muy difícil de controlarlo, debido a los fenómenos de relajación propia de los sistemas electroquímicos.

En el caso de las celdas de Li-ion en carga se observan tres picos principales importantes a 3,42V un pico pequeño de 65kFaradios, a 3,62V un pico de 125kFaradios y a 3,9V un pico de 58kFaradios. Entre los picos de 3,42 y 3,62V se observan otros dos picos poco resueltos a 3,56V de 65,4kFaradios y 3,60V de 83kFaradios. En descarga se observan también tres picos principales importantes a 3,37V un pico pequeño 55kFaradios, a 3,59V un pico de 85kFaradios y 3,80V un pico de 61kFaradios. Entre los picos de 3,37 y 3,59V se observan otros dos picos poco resueltos a 3,43V de 57,8kFaradios y 3,50V de 76,3kFaradios.



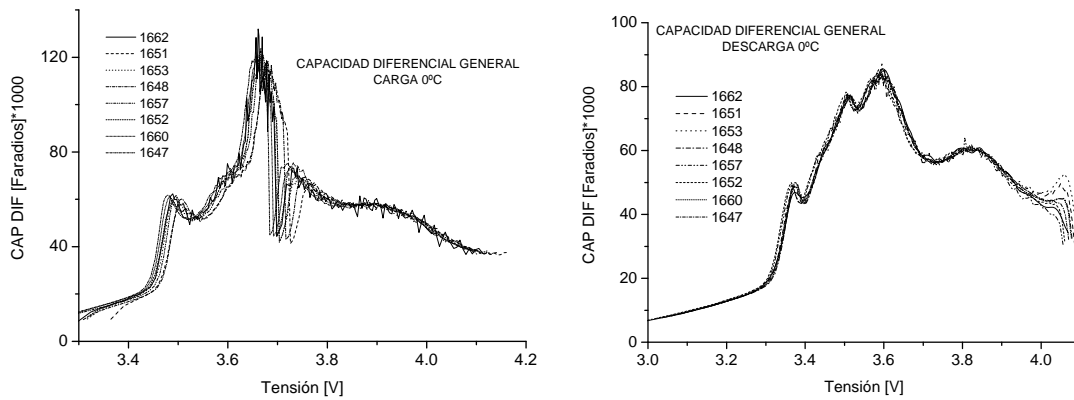


Figura 4. Capacidades diferenciales de un conjunto de 8 celdas a 0 y 20°C. Carga y descarga a C/5.

### Impedancia

Se realizó la caracterización de celdas comerciales de Li-ion del tipo prismáticas y cilíndricas por medio de técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [5,6].

Las mediciones de EIS se llevaron a cabo a temperatura ambiente controlada de 20°C y tensiones a circuito abierto entre 3,42 y 4,10V y a corriente estacionaria igual a cero. Se midió la impedancia total de la celda y no la de los electrodos individualmente. A partir de estas medidas se planteó un modelo de circuito equivalente que se discute en esta sección. De los modelos de circuitos equivalentes que se encontraron en la bibliografía para describir la impedancia en celdas de Li-ion, los desarrollados por Isaacson *et al.* [7] y Zhang *et al.* [8], fueron los que mejor ajustó nuestros datos experimentales. El modelo de circuito equivalente utilizado por ellos se esquematiza en la Fig. 5. En la izquierda de la figura se puede observar el circuito equivalente desarrollado por Isaacson *et al.*, éste está constituido por tres resistencias ( $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ ), un capacitor ( $C_3$ ), un elemento de fase constante (CPE), un elemento de Warburg ( $W$ ) y una inductancia ( $L$ ). Por otra parte, el circuito equivalente desarrollado por Zhang *et al.*, que se observa en la derecha de la Fig. 5, está constituido por tres resistencias ( $R_b$ ,  $R_{sei}$  y  $R_{ct}$ ), un capacitor ( $C_{dl}$ ) y un elemento de Warburg ( $W$ ). Inicialmente se utilizó como primera aproximación los circuitos equivalentes determinados por Isaacson *et al.* [7] y Zhang *et al.* [8] para ajustar nuestros datos experimentales de EIS. Los parámetros de estos circuitos se determinaron por medio del método de ajustes por mínimos cuadrados no lineales a través de un programa desarrollado en MATLAB. Sin embargo, nuestros datos experimentales no se ajustaron correctamente con estos circuitos equivalentes y por lo tanto se tuvo que formular nuevos circuitos basados en los de Isaacson y Zhang [7,8]. En la Figura 6 se representa uno de los circuitos desarrollados por nosotros. Este circuito equivalente está constituido por cuatro resistencias ( $R_s$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ ), un capacitor ( $C$ ), dos elementos de fase constante (CPE1 y CPE2), dos elementos de Warburg ( $W_1$  y  $W_2$ ) y una inductancia distribuida ( $L_{dis}$ ).

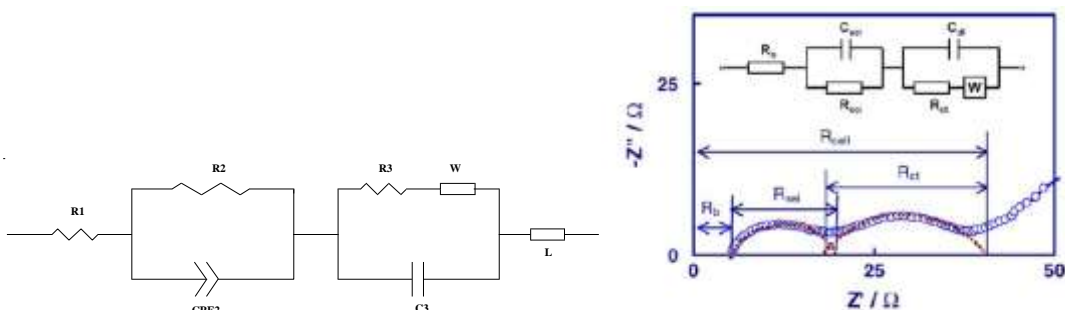
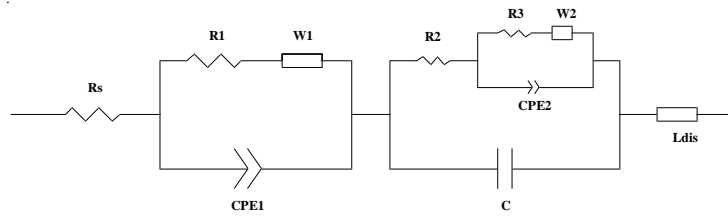
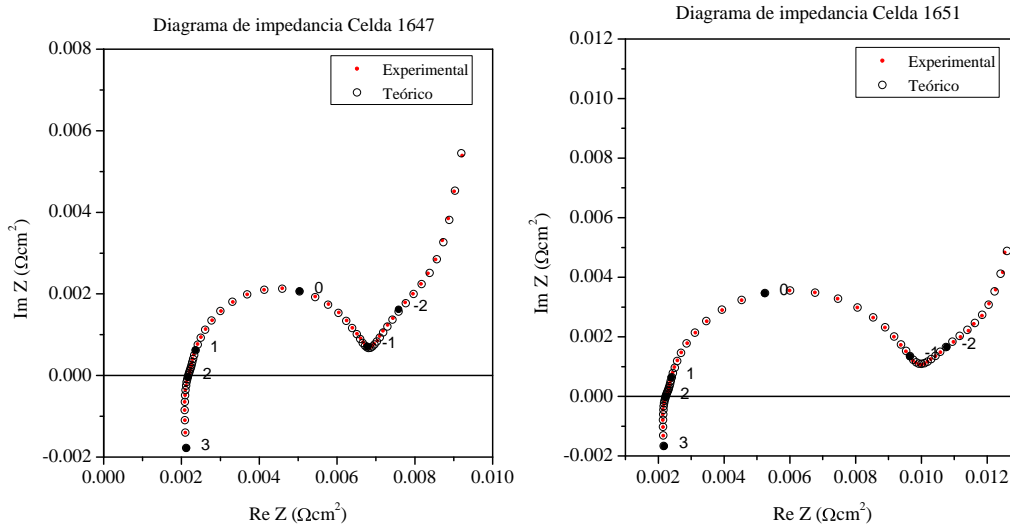


Figura 5. Circuitos equivalentes. Der. Zhang *et al.* Izq. Isaacson *et al.*

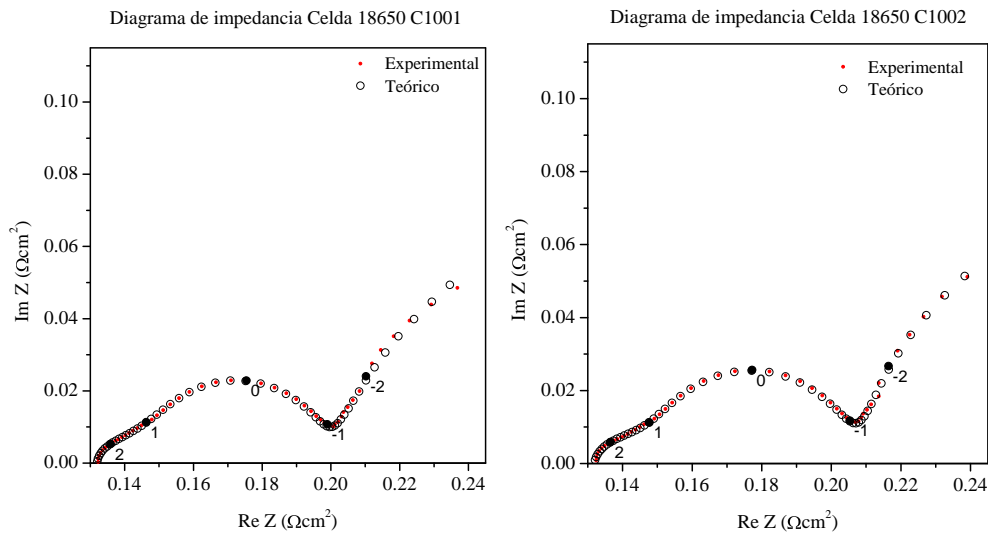


**Figura 6.** Circuito equivalente desarrollado por nosotros

En las Figuras 7 y 8 se muestran los ajustes de los datos experimentales con el diagrama que muestra en la Fig. 6, y que es el que mejor ajusta.



**Figura 7.** Celdas prismáticas de 12Ah; datos experimentales y ajustes



**Figura 8.** Celdas cilíndricas C1, 18650, de 2,2Ah; datos experimentales y ajustes.

## 4. CONCLUSIONES

### **Efecto de la temperatura en la carga y descarga**

A 0°C y 20°C la cantidad de carga incorporada es la misma dentro del error experimental. Sin embargo, se observa que la realizada a 0°C requiere de un tiempo mayor para la carga total (10:03hs a 0°C y 6:12hs a 20°C). Además, el porcentaje de tiempo entre el modo galvanostático y potenciostático a 0°C es del 50%, siendo esta la mayor diferencia entre las dos temperaturas. En principio, si bien se incrementa el tiempo de carga, se tiene que a 0°C las celdas pueden ser cargadas a su máxima capacidad. Este hecho puede ser importante en el caso de celdas de satélites. En la descarga, no se observa una gran diferencia en la variación de la tensión con el tiempo a 0 y 20°C.

### **Sobre las medidas de capacidad diferencial**

Como se observa en los gráficos, la capacidad diferencial es similar para todas las celdas y los picos que aparecen son una característica propia de la tecnología. En este sentido nuestro consejo es que para el estudio del envejecimiento de celdas, la evolución y comparación de las alturas de los picos característicos es un elemento cuantitativo muy importante en el diagnóstico y la evaluación.

### **Sobre la impedancia**

El modelo de circuito equivalente que mejor ajustó todos los resultados experimentales fue el planteado por nosotros (Fig. 6). Hay que considerar que el sistema electroquímico es complejo y su descripción requiere al menos de 15 parámetros. Esto hace que las medidas deban tener muy poco error de manera que permita definir bien el valor de los parámetros. A pesar de estos problemas es claro que la medición de la impedancia compleja es de gran utilidad para la clasificación y comparación de celdas electroquímicas de cualquier tipo.

## REFERENCIAS

1. D. Linden and T.B Reddy, "Handbook of batteries", 2001, Third Edition, John Wiley and Sons, Inc.
2. W.A. van Schalkwijk and B. Scrosati, "Advances in Lithium-Ion Batteries", 2002, Kluwer Academic Publishers.
3. S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, "Journal of Power Sources", Vol. 160 (2006), p. 1403-1409.
4. H.A. Kiehne, "Battery Technology Handbook", 2003, Second Edition, Marcel Dekker, Inc.
5. E. Barsoukov and J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications", 2005, Second Edition, Wiley-Interscience.
6. M.E. Orazem and B. Tribollet, "Electrochemical Impedance Spectroscopy", 2008, John Wiley and Sons, Inc.
7. M.J. Isaacson, M.E. Daman and R.P. Hollandsworth, "Proceedings of the Thirty Second Intersociety Energy", Conversion Engineering Conference, Vol. 1 (1997), p. 31.
8. S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, "Electrochimica Acta" Vol. 49 (2004), p. 1057-1061.