

BATERÍAS Y ACUMULADORES DEL SIGLO XXI. (1ª PARTE)

José M^a Canales-Segade

(Ing. Automática y Electrónica Industrial – Univ. de Mondragón)

Jon Andoni Barrena-Bruña

(Dr. Ing. Automática y Electrónica Industrial – Univ. de Mondragón)

Unai Iraola

(Ing. Automática y Electrónica Industrial – Univ. de Mondragón)

David Garrido-Díez

(Ing. Electrónico – Univ. de Mondragón)

1. INTRODUCCIÓN

De las baterías de plomo y las pilas secas tradicionales a las que mueven los vehículos o alimentan los aparatos electrónicos hay un gran trecho. Además se percibe la necesidad de almacenar grandes cantidades de energía para equilibrar la producción no continuada de algunas renovables. ¿Cuáles son sus principios tecnológicos y cómo se prevé su evolución futura?

Hace más de 150 años, en 1859, se inventó el primer acumulador recargable, se trataba de la batería de Plomo-Acido (PbAcido), 40 años más tarde se construyó la primera batería de Níquel-Cadmio (NiCd). Un siglo después, en 1980 se desarrollaron las primeras baterías de PbAcido sin mantenimiento, tecnología que se produce en masa actualmente para el mundo de la automoción y sistemas de alimentación ininterrumpidas. También en 1980 se desarrolló comercialmente las baterías de Níquel-Hidruros Metálicos (NiMH) y en 1991 se lanzaron al mercado las primeras baterías de Iones de Litio (LiOn) recargables. Hoy en día conviven las cuatro tecnologías, siendo la tecnología LiOn la más destacable por sus prestaciones.

2. LAS BATERÍAS DE IONES DE LITIO (LiOn)

CARACTERÍSTICAS

Si nos fijamos en la tabla periódica el litio es el elemento metálico menos pesado y el de mayor potencial electroquímico, esto se traduce en ser el material metálico que más densidad energética presenta.

Las primeras baterías de litio recargables utilizaban el metal de litio puro, elemento químico que reacciona muy violentamente en presencia con el oxígeno. Esto provocaba serios problemas de seguridad, ya que la batería se desestabilizaba térmicamente pudiendo acabar en un incendio o incluso explosión. Los siguientes desarrollos se encaminaron a utilizar compuestos químicos que incluyeran el litio.

El ánodo está formado generalmente por carbono mezclado con grafito. Las propiedades del grafito son: su coste razonable, conduce eléctricamente, es capaz de

almacenar los iones de litio de forma segura y no cambia su estructura cristalina.

El cátodo se compone de una combinación de sales de litio con un metal específico, siendo los más comunes Li-CoO_2 , LiMn_2O_4 y LiFePO_4 , aunque con apreciablemente distintas energías específicas.

La reactividad del litio con el oxígeno obliga a utilizar electrolitos no acuosos. Típicamente se emplean sales de litio sólidas disueltas en un solvente orgánico como el éter. Este electrolito, durante la primera carga de la celda, reacciona rápidamente con el ánodo, formando una capa denominada SEI (Solid Electrolyte Interface). Esta capa evita la descomposición del electrolito a partir de la segunda carga de la celda. La capa SEI actúa como un aislante eléctrico, pero proporciona una conductividad iónica suficiente, esto repercute en un aumento de la impedancia interna limitando la corriente máxima de descarga. Además por encima de los 120°C de temperatura, la capa SEI se rompe, produciéndose la reacción entre el electrolito y el ánodo liberando calor, lo que provoca un embalamiento térmico no controlado.

Como conclusión, los materiales empleados en el ánodo,

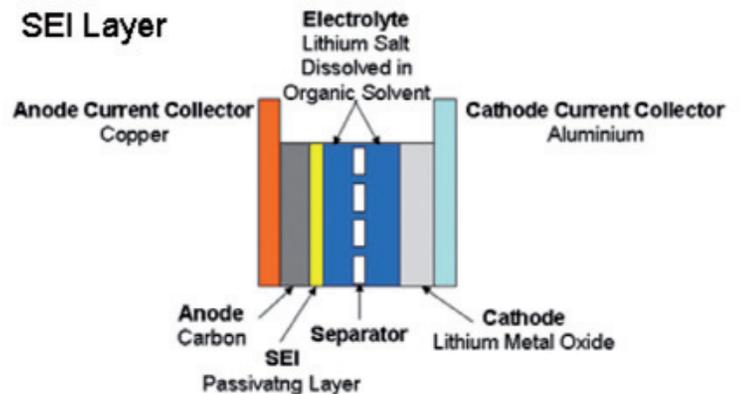


Fig. 1: Detalle capas de una celda LiOn

cátodo y electrolito influyen enormemente en la tensión, capacidad, ciclos de vida y seguridad de las celdas de LiOn.

También conviene indicar que las celdas de LiOn pueden presentar tres tipos de formatos. Las cilíndricas que típicamente se utilizan en con capacidades inferiores a los 15Ah y cuya carcasa está materializada en acero, suelen incorporar algún tipo de protección basado en PTC y una válvula de venteo. Las prismáticas, con envoltentes rígidas, se emplean en celdas con capacidades superiores a los 10 Ah y también incorporan protección basada en PTC y una válvula de venteo. Las "pouch" o tipo sobre, son celdas cuya envoltente no es rígida y está sellada para asegurar el vacío en su interior, no incorpora ningún tipo de protección ni válvula de venteo. El formato "pouch" permite adaptar las dimensiones físicas de la celda a las dimensiones de la aplicación final y se presenta en capacidades a partir de los 5 Ah hasta los 50 Ah.

Las ventajas que presenta la celda de LiOn son:

- Densidad de energía y potencia así como tensión nominal por celda, altas.
- Muy baja autodescarga.
- Muy bajo mantenimiento.
- Admite cargas rápidas.
- Número de ciclos carga/descarga >1000.

Entre los inconvenientes se citan los siguientes:

- Necesita protecciones que fijen el funcionamiento dentro de zona segura.
- Restricciones en el transporte, sujeto a normativas.
- Coste de fabricación altos.
- Degradación rápida ante aumentos de temperatura.
- No es posible recargar la celda a temperaturas inferiores a 0° o con tensiones inferiores a 2 V por celda.



Fig. 2: Formatos celdas LiOn. Cilíndrica, prismática y "pouch"

El principal inconveniente de la celda de LiOn es asegurar que su funcionamiento se encuentre dentro del rango seguro, delimitado por la tensión (máxima y mínima), temperatura (máxima y mínima) y corriente (carga máxima y descarga máxima). Si la celda supera cualquiera de ellas

entraría en un modo fallo que la inutilizaría o incluso podría provocar un incendio o explosión. Para no superar la zona de operación segura es obligatorio tomar, a nivel de celda, medidas que eviten su destrucción.

Las baterías LiOn de los sistemas portátiles como los móviles, incorporan en el propio módulo de la batería una electrónica que mide la tensión, corriente y temperatura y actúa abriendo el circuito si se superan los límites. Esta electrónica, típicamente, se compone de una resistencia NTC para la medición de la temperatura, un fusible reversible tipo resistencia PTC que actúa en caso de sobretensión y/o sobrecorriente y un circuito integrado que controla dos interruptores electrónicos para permitir la carga o descarga de la batería si no se superan los límites.

COMPARACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE BATERÍAS ELECTROQUÍMICAS

Principalmente se toman los parámetros de densidad de energía y densidad de potencia para clasificar las tecnologías de almacenamiento de energía. En la Figura 3 se muestra un diagrama con la situación de cada una de las tecnologías electroquímicas citadas.

Se observa que la tecnología de PbAcido es la que menor potencia y energía específica presenta, mientras que claramente el LiOn es la celda de mayores prestaciones. Destacar que dentro de las tecnologías de LiOn y NiMH se distinguen celdas para aplicaciones de alta energía con potencia limitada o celdas para aplicaciones de alta potencia con energía limitada.

Como un ejemplo de comparación ilustrativo se puede plantear una aplicación de ciclo de carga y descarga diario

de un sistema de almacenamiento de 5 Kwh de energía, para una potencia máxima mantenida de 2,2 Kw y una vida útil de 10 años, siendo la temperatura ambiente entre 10 y 40°C. En este tipo de aplicación la especificación más crítica es el número de ciclos, aproximadamente 3500. Esto supone diseñar un sistema de almacenamiento que al final de su vida útil proporcione los 5 Kwh a 2,2 Kw. Ello obliga a un sobredimensionamiento de la energía almacenada según la tecnología empleada. En cualquiera de las tecnologías de almacenamiento electroquímico, cuanto menos profundidad de descarga se produzca, mayor será el número de ciclos que puede soportar. De partida, se descartan las baterías de NiCd por su nivel de toxicidad y la tendencia general a ser sustituidas por las baterías de NiMH.

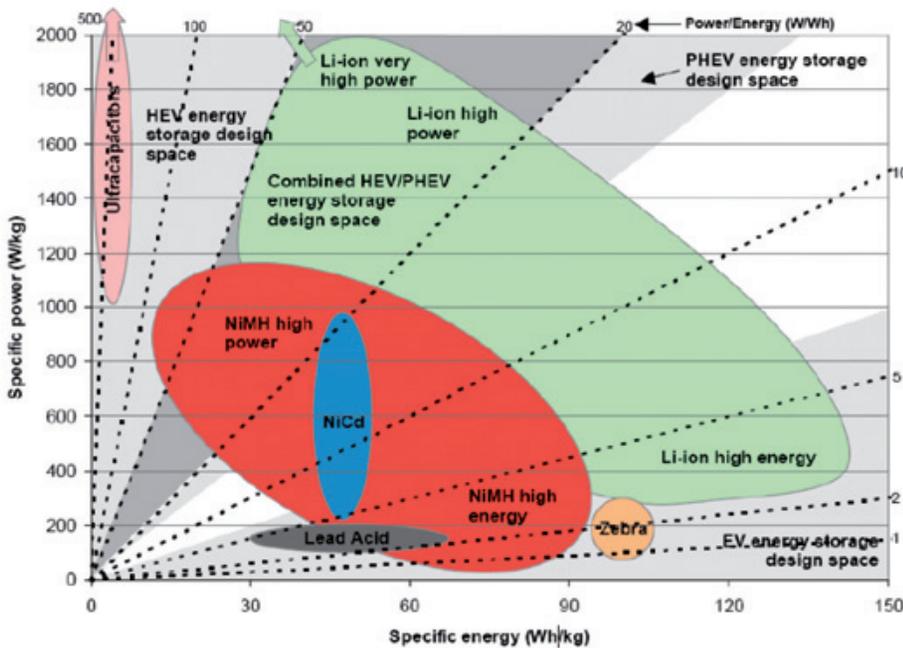


Fig. 3: Diagrama de energía específica vs potencia específica de almacenamiento electroquímico.

Otro parámetro importante es la temperatura ambiente, sobre todo por debajo de los 10°C y por encima de los 40°C. Las temperaturas por encima de los 40°C aceleran el envejecimiento de cualquiera de las tecnologías de batería y las temperaturas bajas limitan la potencia máxima que se puede extraer. En este ejemplo la temperatura no es un parámetro crítico.

Finalmente se ha de tener en cuenta la tasa de descarga, en este caso se puede evaluar la tasa de descarga máxima como la relación entre la energía, 5 Kwh, y la potencia, 2.2 Kw, lo que supone 2 horas de descarga. En términos de capacidad nominal C en Ah supone, $C/2h=0.5C$. Todas las tecnologías a excepción del PbAcido admiten como corriente óptima de descarga los 0,5C y, por eso, la tasa de descarga es un condicionante para el dimensionamiento de la tecnología PbAcido.

El resultado del análisis de los parámetros de ciclos de vida, temperatura y tasa de descarga máxima para el dimensionado de la aplicación, se muestra en la Tabla 1.

Para la aplicación estudiada donde los ciclos de vida son el parámetro crítico, la conclusión es clara, desde el punto de vista de coste la solución con baterías de PbAcido es la más económica. Es 4 veces más barata que la solución en LiOn. Sin embargo, su peso y volumen es 6 veces mayor. En un término medio queda la solución de NiMH, muy cercano a las prestaciones del LiOn.

CONSTITUCIÓN DE UN MÓDULO DE BATERÍA DE LION

Un módulo de batería está constituido por la asociación de celdas, bien conectadas en serie, en paralelo o una combinación de ambas. Esta asociación da como resultado una tensión y capacidad total del módulo de batería. La tensión de la batería, típicamente se determina a partir de la potencia, con el objetivo de que la corriente máxima de la celda se sitúe por debajo de su nivel óptimo de descarga, de este modo se consigue alargar al máximo la vida del conjunto de baterías.

Con la tecnología LiOn y al utilizarse en aplicaciones por encima de los 100 voltios se suelen constituir packs de baterías mediante la serialización de módulos básicos que a su vez contienen un número limitado de celdas. Estos módulos básicos pueden contener entre 4 y 16 celdas, depende del fabricante y del tipo de formato de la celda empleado.

Como se ha mencionado en la tecnología LiOn es necesario incluir circuitería electrónica que se encargue

de monitorizar la tensión, corriente y temperatura de cada celda, esta electrónica se observa en la Figura 4. Al asociar los módulos para componer un pack completo de baterías, todas las medidas de las celdas se han de centralizar en un gestor denominado Battery Management System o BMS. La principal función del BMS es la protección del pack de baterías, gestionando las medidas de cada celda y determinando si alguna se sale del rango de tensión, corriente y/o temperatura establecidos. En caso de superar los límites el BMS o bien abre el circuito principal o bien comunica a la aplicación donde se emplean el pack de baterías que debe limitar su actuación para preservar la integridad de las celdas.



Fig. 4: Módulo de 8 celdas cilíndricas con electrónica asociada. Módulo con 4 celdas tipo pouch de NEC.

Durante los procesos de carga, las celdas van incrementando su valor de tensión hasta llegar a un máximo. No todas las celdas siguen el mismo ritmo de aumento de la tensión, por lo que unas celdas llegan al nivel máximo antes que otras, principalmente debido a que las celdas no son exactamente iguales y presentan pequeñas desviaciones de capacidad e impedancia interna. Para evitar superar la tensión máxima por celda durante la carga, el BMS activa circuitos para el equilibrado de la tensión. Los circuitos de equilibrado se encargan de desviar parte de la corriente de carga en aquellas celdas que se encuentran a tensión máxima, permitiendo que el resto de celdas puedan seguir cargándose hasta completar su capacidad. Los circuitos de

	PbAcido	NiMH	LiOn
Energía	27,8 kWh	10,3 kWh	7,5 kWh
Peso/Volumen	679 kg / 348 L	163 kg / 78 L	100 kg / 60 L
Coste	3100 €	8000 €	11000 €

Tabla 1: Sistemas de almacenamiento para aplicación de ciclo diario 5 Kwh potencia máxima 2.2 Kw durante 10 años.

equilibrado puede ser disipativos, donde la energía sobrante de la celda se consume en resistencias o puede ser activo, donde la energía sobrante se trasvasa a las celdas menos cargadas.

Por otro lado, el BMS incorpora funcionalidades como la estimación del estado de carga de la batería (SOC) que indica el nivel de capacidad disponible en cada momento y la estimación del estado de salud (SOH), indicador de la vida del módulo de batería. Los algoritmos de SOC y SOH son estimaciones realizadas a partir de las mediciones de tensión, corriente, temperatura de las celdas y de los históricos de los ciclos de carga y descarga a los cuales se han sometido. Estos algoritmos pueden presentar gran complejidad y una alta carga computacional en el cálculo de la estimación cuando se requieren precisiones por debajo del 5 % tanto en el SOC como en el SOH. El BMS también dispone de canales de comunicación, para transmitir y recibir información tanto de los módulos que componen el pack de baterías como de la aplicación externa.



Fig. 5: Pack de baterías de 120V/4,7 kWh de Kokam refrigerado por agua.

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta en los packs de baterías es la gestión térmica o TMS (Thermal Management System). Para aprovechar al máximo la energía y la potencia específicas del conjunto de baterías así como alargar al máximo la vida, es primordial controlar la temperatura de las celdas. El rango óptimo de funcionamiento en las celdas de LiOn se sitúa entre los 20 y 35°C de temperatura ambiente. Además, es muy recomendable que la diferencia máxima de temperaturas entre celdas no sea superior a 5°C, de este modo se garantiza que el envejecimiento de todas las celdas sea equilibrado. Por este motivo, en muchas ocasiones el TMS tiene que disponer de capacidad tanto de enfriar como de calentar.

Los procesos de calentamiento del pack de baterías se ocasionan principalmente por las pérdidas de Joule debido a la conducción de corriente en el interior de cada celda y en muy menor medida a la reacción química de la misma tanto en los procesos de carga como en descarga. Este calor ha de ser evacuado al ambiente y en función de la temperatura exterior será necesario enfriar o calentar el conjunto de baterías.

Los métodos de refrigeración típicos en los packs de baterías son la convección natural, aire forzado y agua. Como método de calentamiento se emplean resistencias que junto a un ventilador calientan el interior del pack de batería de forma homogénea. Actualmente se está investigando en la utilización de *células de efecto Peltier*, dispositivo electrónico capaz de bombear calor en ambos sentidos, lo que significa capacidad de enfriar y calentar.

PARA SABER MÁS:

- [1] Linden D, Reddy T B. *Handbook of batteries*. 3ª edición. McGraw-Hill, 2002. p.838 ISBN: 0-07-135978-8
- [2] Williams B W. *Principles and elements of Power Electronics*. 2ª edición. Glasgow: Barry W Williams, 2006. p.277 ISBN: 0-978-0-9553384-0-3
- [3] Crompton T R. *Battery Reference Book*. 3ª edición. Oxford: Newnes, 2000. p.774 ISBN: 0-7506-4625-X
- [4] Schwartz R. "Battery charging strategies" ECPE Valencia, 2011 p.30
- [5] Oudalov A, Cherkaoui R. "Sizing and Optimal Operation of Battery Energy Storage System for Peak Shaving Application" Power Tech IEEE Lausanne, 2007. p.621-625 ISBN: 978-1-4244-2189-3
- [6] "Distributed Energy Storage Modules" Descriptive bulletin ABB Group, 2010. p.12
- [7] "A123 Systems Grid Solutions" A123 Inc, 2010.
- [8] Johnson R. "Smart Grid: Carbon and Economic implications for Colorado" PUC Smart Grid Policy Specialist, 2010.
- [9] Khiene H A. *Battery Technology Handbook*. 2ª edición. Germany: Marcel Dekker Inc, 2003. p.509 ISBN: 0-8247-4249-4
- [10] Dhameja S. *Electric Vehicle Battery Systems*. 1ª edición. Oxford: Newnes, 2002. p.240 ISBN: 0-7506-9916-7
- [11] Jang-Soo L, Sun Tai K, Ruiguo C et al. "Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air" Advanced Energy Materials. 2011. Vol. 1 p.34-50
- [12] Kumar B, Kumar J, Abraham K M et al. "A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium-Air Battery" Journal of The Electrochemical Society. 2010. p.50-54
- [13] Tahil W. "The Zinc Air Battery and the Zinc Economy: An Virtuous Circle" White Paper from Meridiam International Research. 2007. p.9