



Universidad de
Oviedo



ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA
y ÁREA DE TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA

CARACTERIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL ELECTRODO DE
GRAFITO EN CELDAS COMERCIALES LI-ION.

D. Roldán de Luis, Alicia
TUTOR: D. García Fernández, Víctor Manuel
D. Anseán González, David

FECHA: Junio de 2020

Índice

1.	Hipótesis de partida y alcance	3
2.	Objetivos concretos y relación con el estado actual.....	4
3.	Baterías de iones de Litio	6
3.1.	Fundamentos de las baterías de Li-ion	8
3.1.1.	Principios de operación de las baterías.....	8
3.1.2.	Definiciones.....	9
3.2.	Materiales de las baterías Li-ion	11
3.2.1.	Electrodo negativo	11
3.2.2.	Electrodo positivo.....	15
3.2.3.	Electrolito	18
3.2.4.	Interfaz sólido-electrolito (SEI).....	18
3.3.	Mecanismos de envejecimiento	22
3.3.1.	Pérdida de litio (<i>Loss of Lithium Inventory, LLI</i>).....	22
3.3.2.	Pérdida de material activo (<i>Loss of Active Material, LAM</i>)	23
3.3.3.	Aumento resistencia óhmica (ORI).....	25
3.3.4.	Electrodepósito de litio	26
4.	Técnicas de detección de los mecanismos de envejecimiento.....	28
4.1.	Técnicas convencionales	28
4.1.1.	Capacidad	28
4.1.2.	Resistencia interna	29
4.2.	Técnicas avanzadas	29
4.2.1.	Capacidad incremental (IC)	30
4.2.2.	Área de pico (PA).....	31
4.2.3.	Técnica ICA (<i>Incremental Capacity Analysis</i>).....	33
4.3.	Identificación de los mecanismos de envejecimiento	35
4.3.1.	Pérdida de litio (LLI).....	36
4.3.2.	Pérdida de material activo (LAM).....	37
4.3.3.	Aumento de la resistencia óhmica (ORI).....	39
4.4.	Análisis <i>Post mortem</i>	39
4.4.1.	Ensayos con celdas botón	42
5.	Metodología de trabajo	46
5.1.	Características de las celdas comerciales de estudio.....	46
5.2.	Procedimientos de prueba de las celdas comerciales	47
5.2.1.	Comisionado de celdas.....	48

5.2.2.	Acondicionamiento	48
5.2.3.	Ciclo Continuo	49
5.2.4.	Prueba de rendimiento de referencia (RPT)	50
5.2.5.	Equipo para el ciclado	51
5.3.	Apertura de celdas y fabricación de celdas botón	54
5.4.	Ciclo de diagnóstico.....	60
6.	Trabajo realizado y análisis de resultados obtenidos	63
6.1.	Celda #1 (Ciclado estándar).....	63
6.2.	Celda #4 (Ciclado estrés dinámico)	68
6.3.	Estudio de la degradación en el electrodo de grafito	71
7.	Conclusiones y trabajos futuros	77
8.	Bibliografía	80
9.	Anexos.....	83
9.1.	Flujogramas.....	83
9.1.1.	Celda #1.....	83
9.1.2.	Celda #4.....	90
9.2.	Curvas de carga y descarga	95
9.2.1.	Celda #1.....	96
9.2.2.	Celda #4.....	99
9.3.	Curvas y tablas análisis ICA.....	101
9.3.1.	Celda #1.....	101
9.3.2.	Celda #4.....	103

1. Hipótesis de partida y alcance

La batería de iones de Litio (*Lithium-ion battery*, LIB), denominada también batería Li-Ion, es un dispositivo electroquímico diseñado para el almacenamiento de energía eléctrica. En los últimos años se han convertido en las baterías ideales para aplicaciones portátiles y, su uso se ha vuelto indispensable en vehículo eléctrico y otras aplicaciones como aeronáuticas y militares. Si se comparan las características principales de las distintas tecnologías de baterías (Plomo-Ácido, Ni-Cd, NiMH y Li-ion), las LIBs destacan por su alta energía específica (100-200 Wh/kg), alta densidad de energía (600 Wh/L), alta densidad de potencia (250-2500 W/kg), alta aplicación cíclica (≥ 1000 ciclos) y bajo coste ($\sim \$200/\text{kWh}$). Además, el rendimiento de las baterías sigue evolucionando debido a la financiación destinada a la investigación y desarrollo, convirtiéndose en una de las fuentes de energía preferidas para el transporte sostenible y las energías renovables.

A pesar de todas sus ventajas y constantes mejoras, las LIBs se enfrentan de forma inherente a problemas relativos con su envejecimiento y que afectan a sus prestaciones, tales como la disminución del rendimiento, su capacidad de realizar carga rápida, además de problemáticas relacionadas con su seguridad debido al deterioro de la batería o a su debido uso incorrecto.

La degradación de las baterías es uno de los principales problemas para aplicaciones duraderas como vehículos eléctricos, sistemas de almacenamiento de energía (*Battery Energy Storage Systems*, BESS) o aplicaciones aeroespaciales, que requieren ciclos a largo plazo y servicios de más de 10 años. Dada la cantidad de tecnologías existentes basadas en litio y la complejidad de su estudio resulta muy complicado realizar un desarrollo exhaustivo de todos los mecanismos de degradación que ocurren, por lo que se ha convertido en todo un reto tecnológico.

Por tanto, para identificar y analizar los fenómenos de envejecimiento existentes en las LIBs, es muy importante conocer los mecanismos que pueden actuar provocando su deterioro.

2. Objetivos concretos y relación con el estado actual

En este trabajo se pretende identificar los mecanismos de envejecimiento que afectan al electrodo de grafito de dos celdas comerciales de Li-ion y en particular, cómo es la distribución de la degradación que se origina internamente a lo largo de la superficie del electrodo. Las baterías de estudio son celdas de alta potencia GIC||LFP pertenecientes al mismo lote de fabricación, para garantizar las mismas características constructivas. Las celdas son sometidas a dos tipos de ciclado para su envejecimiento, ciclado estándar (cargas completas continuas y descargas en condiciones estándar), y ciclado por estrés dinámico (carga rápida y descarga dinámica).

Una vez que las celdas comerciales se han envejecido, se descargan completamente y se procede a la apertura de éstas separando electrodo positivo y electrodo negativo. A partir de los electrodos, se fabrican celdas botón y se realizan técnicas de análisis electroquímico de envejecimiento (ciclos de prueba). En estos ciclos de prueba las celdas botón son sometidas a seis ciclos y, a partir de los resultados obtenidos se realizan curvas de carga-descarga que sirven para analizar el envejecimiento.

El principal objetivo de este trabajo es realizar el estudio de la degradación en el electrodo de grafito a lo largo de su superficie en una celda Li-ion comercial, empleando para ello técnicas electroquímicas de análisis del envejecimiento. Se realiza una comparación entre el grafito de celda con ciclado estándar y ciclado dinámico para observar los diferentes efectos que estos ciclados provocan. Asimismo, se estudia la zona del electrodo que sufre mayor degradación en función de las celdas botón analizando las no uniformidades generadas y qué consecuencias tiene para la celda comercial, así como el efecto de la degradación que tiene el ciclado (ciclado estándar o ciclado por estrés dinámico) al que se sometieron las celdas. Por último, se compara la degradación sufrida por el electrodo de grafito y por el electrodo de LFP para determinar la influencia de cada uno en la degradación de la celda completa.

Este trabajo se realiza bajo el ámbito de investigación académico-científica. Tanto los ensayos realizados de ciclado, así como el proceso de apertura de celda y ensayos electroquímicos se realizaron en entornos académicos y con objetivos científicos. En particular, los ensayos se realizaron por el personal del Laboratorio de Baterías adjunto al Depto. de Ingeniería Eléctrica, Electrónica de Computadores y Sistemas de la Universidad de Oviedo. Asimismo, parte de los ensayos mostrados en este trabajo se realizaron en la RWTH Aachen University (Alemania), llevados a cabo por el personal investigador del Laboratorio de Baterías durante estancias de investigación. Por lo tanto, parte de los objetivos de este trabajo es dotar a la proyectante de una experiencia única, cercana, y relevante, donde se muestran y analizan los resultados obtenidos dentro del ámbito de investigación académica y científica.

La estructura de la memoria es la siguiente:

- Capítulo tres (Baterías de iones de Litio) se describen los materiales que componen la batería Li-ion, así como sus características
- Capítulo cuatro (Técnicas de envejecimiento) se exponen los distintos mecanismos de envejecimiento existentes en una batería
- Capítulo cinco (Metodología de trabajo) se explica el proceso de construcción de las celdas botón y cómo afectan los mecanismos de envejecimiento
- Capítulo seis (Trabajo realizado y resultados obtenidos) se realiza un análisis sobre los resultados de los ensayos de las celdas botón, y así conocer el tipo de degradación que sufrió cada una de las celdas comerciales originales
- Capítulo siete (Análisis de resultados y discusión), se exponen los resultados obtenidos tras los ensayos
- Capítulo ocho (Conclusiones y trabajos futuros), se detallan las conclusiones del trabajo realizado

3. Baterías de iones de Litio

Las baterías de iones de Litio son actualmente el tipo de tecnología de almacenamiento energético más usado para dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, suministrando la energía necesaria para su funcionamiento. Por sus ventajas sobre otras tecnologías de almacenamiento, también se han introducido recientemente en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica.

El desarrollo de las baterías de litio comenzó a finales de la década de 1950 pero no es hasta la década de 1970, en plena crisis del petróleo, cuando Stanley Whittingham comenzó a trabajar en el desarrollo de métodos que pudieran conducir a tecnologías energéticas libres de combustibles fósiles. Sus investigaciones culminaron en una batería de litio con electrodo positivo de disulfuro de titanio y electrodo negativo de litio metálico pero muy explosiva.

El relevo lo tomó John Goodenough en la década de 1980 demostrando que el óxido de cobalto con iones de litio intercalados producía más voltios, siendo baterías más potentes. Introduciendo mejoras en el trabajo de Goodenough, Akira Yoshino creó en 1985 la primera batería de iones de litio viable comercialmente.

En 1991 se comercializó la primera LIB que utilizaba un electrodo negativo metálico. Pronto se determinó que este electrodo metálico generaba problemas de seguridad así que la investigación se orientó hacia baterías de litio con electrodo negativo no metálico. En 1997 el grafito se convirtió en el material principal empleado como electrodo negativo. Desde entonces multitud de avances han permitido mejorar las características de estas baterías.

Las baterías de litio han cambiado por completo la sociedad desde que llegaron al mercado sentando las bases de una sociedad inalámbrica y libre de combustibles fósiles. Tanto es así que, en 2019 los padres de las baterías de Li-ion recibieron el Nobel de Química, Figura 3.1.

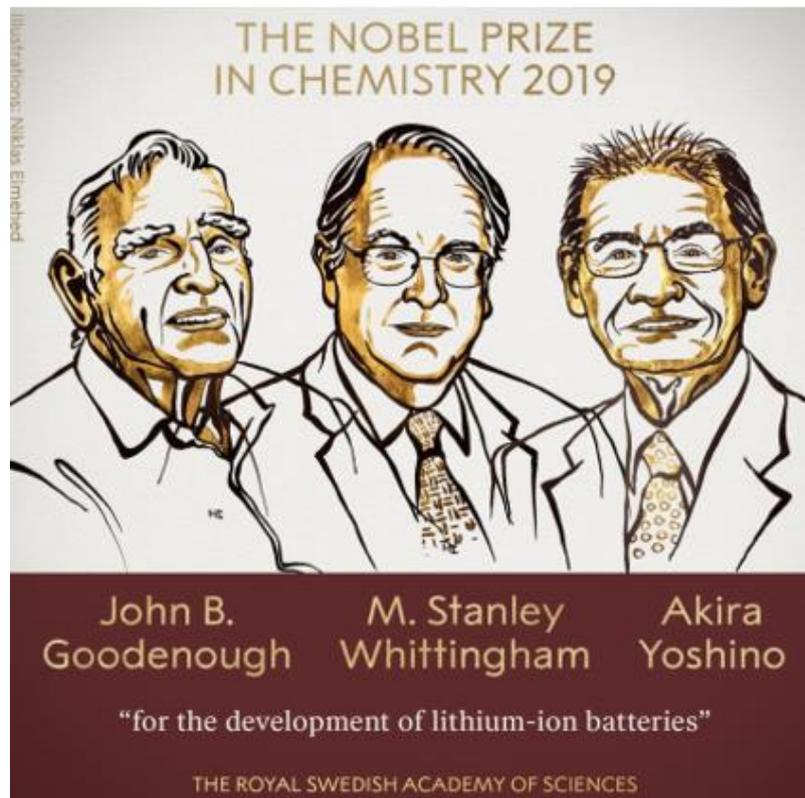


Figura 3.1. Ganadores del Premio Nobel de Química 2019 [1].

La principal limitación con el uso de estas baterías es el envejecimiento, puesto que reduce su rendimiento y puede causar problemas de seguridad, siendo un gran problema para aplicaciones duraderas, como el vehículo eléctrico y las plantas de energía renovable.

El estudio presentado en este trabajo se centra en el electrodo de grafito de una celda LIB comercial. En primer lugar, se tratan los fundamentos generales de las LIBs, su funcionamiento y los elementos que la forman. A continuación, se describen los materiales y sus características, haciendo hincapié en el electrodo de grafito; objeto de estudio. Por último, se detallan los mecanismos de envejecimiento que se pueden presentar en las LIBs.

3.1. Fundamentos de las baterías de Li-ion

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos, en energía eléctrica mediante una oxidación-reducción electroquímica. Por tanto, durante la descarga suministra energía eléctrica a la carga externa, mientras que, en la carga de una fuente de alimentación externa, proporciona la energía que se almacena de forma electroquímica en la batería.

La estructura básica de una celda electroquímica consta de los siguientes elementos:

- Electrodo positivo: es el electrodo donde se produce la reacción de reducción durante la descarga (cátodo). El electrodo capta los electrones cedidos por el electrodo negativo reduciendo su estado de oxidación. Durante la carga, en el electrodo positivo se produce la reacción de oxidación (ánodo), pero para evitar confusiones, se toma como referencia el proceso de descarga para nombrar los electrodos
- Electrodo negativo: es el electrodo donde se produce la reacción de oxidación durante la descarga (ánodo). El elemento cede los electrones al circuito eléctrico externo aumentando su estado de oxidación. Durante la carga, en el electrodo negativo se produce la reacción de reducción (cátodo)
- Electrolito: es una solución química que actúa como medio de transporte de iones entre el electrodo positivo y el negativo
- Separador: es un aislante eléctrico entre el electrodo positivo y el negativo, para evitar un cortocircuito. Además, es permeable al electrolito para conservar la conductividad iónica
- Colectores de corriente: son metales que reciben electrones del circuito externo para permitir las reacciones de oxidación-reducción en los electrodos

3.1.1. Principios de operación de las baterías

Como se ha dicho anteriormente, una batería es un sistema electroquímico que convierte la energía química en energía eléctrica, mediante una reacción reversible de oxidación-reducción. Tiene dos funciones principales: en descarga, entrega energía a la carga externa, es decir, los electrones fluyen a través de la carga externa desde el electrodo

negativo, que se oxida, hacia el electrodo positivo, que se reduce, convirtiendo la energía química en corriente eléctrica; en carga sucede lo contrario, el flujo de electrones fluye en sentido inverso impulsado por la fuente externa. En este caso, el electrodo positivo se oxida, y el electrodo negativo se reduce, convirtiendo la energía eléctrica en energía química, gracias a una fuente de alimentación continua conectada en oposición. El funcionamiento descrito se puede observar en la Figura 3.2.

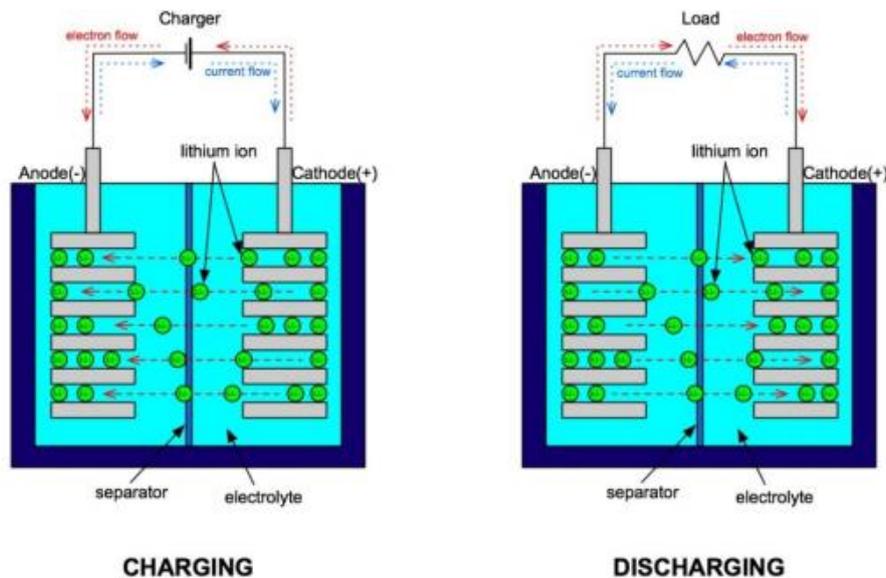


Figura 3.2. Funcionamiento de una batería en carga y descarga [2].

3.1.2. Definiciones

En este apartado, con el objetivo de comprender los siguientes capítulos, se realiza un resumen básico que contiene términos principales, nomenclatura y unidades específicas directamente relacionados con las LIBs.

- Celda o batería: es la unidad electroquímica básica capaz de convertir energía química en energía eléctrica, mientras que una batería consta de una o varias celdas
- Termodinámica: características de la celda en condiciones de equilibrio, es decir, cuando no se producen reacciones
- Cinética: características de la celda en condiciones de no equilibrio, es decir, cuando la corriente fluye a través de la celda

- Voltaje de celda [V]: tensión medida entre los terminales de la celda, es la diferencia de tensión de los electrodos y depende de las condiciones termodinámicas y cinéticas
- Capacidad [Ah]: número total de Amperios-hora que una celda completamente cargada puede suministrar bajo condiciones específicas de descarga
- Capacidad nominal: número de Amperios-hora que una batería puede suministrar en condiciones de referencia (temperatura, velocidad de descarga, tiempo) especificadas por el fabricante
- Capacidad específica [Ah/kg]: cociente entre la capacidad de la batería y su masa
- C-Rate [C]: régimen de carga o descarga en amperios al que se somete una batería, expresada como un múltiplo de la capacidad nominal expresada en amperios-hora. Se obtiene matemáticamente como:

$$C = \frac{\text{Capacidad nominal (Ah)}}{\text{Tiempo de carga o descarga (h)}}$$

- Energía específica [Wh/kg]: energía extraída por unidad de masa
- Potencia específica [W/kg]: potencia extraída en una batería por unidad de masa
- Densidad de energía [Wh/L]: energía extraída de una batería por unidad de volumen
- Densidad de potencia [W/L]: potencia extraída de una batería por unidad de volumen
- Estado de carga (*State of Charge*, SOC) [%]: capacidad disponible en una batería expresada como un porcentaje de su máxima capacidad
- Ciclo de vida: número de ciclos disponibles en condiciones específicas de una batería antes de que no cumpla con los criterios especificados en cuanto a rendimiento
- Fin de vida: etapa en la cual la batería deja de cumplir algunos criterios de funcionamiento definidos por él

3.2. Materiales de las baterías Li-ion

Desde la introducción en el mercado de las LIBs, se han ido desarrollando nuevos materiales con el objetivo de mejorar sus características, aumentando su energía y densidad de potencia, ciclo de vida, seguridad y reducir su coste.

Los electrodos de las LIBs son estructuras composite, están formadas por partículas de material activo unidas entre sí y al colector metálico mediante un aglutinante (*binder*). En algunas ocasiones, se añaden aditivos (*filler*) para mejorar la conductividad electrónica.

En esta sección, se describen los materiales que forman la batería de estudio, haciendo hincapié en el material del ánodo.

3.2.1. Electrodo negativo

Es el electrodo donde sucede la reacción de oxidación de los elementos durante la descarga, haciendo que aumente su estado de oxidación al perder electrones. Un ánodo ideal, es aquel que tiene buena conductividad, estabilidad, alta eficiencia como agente reductor, además de bajo coste.

El litio es el elemento más electropositivo, reacciona con la mayoría de los materiales y posee una de las mayores capacidades específicas; es por ello, que los primeros electrodos de ánodo utilizaban el litio metálico. No obstante, este tipo de baterías no tuvo éxito debido al riesgo de explosión causado por un posible cortocircuito entre el electrodo positivo y el negativo; como se comentó en la introducción de este capítulo este tipo de baterías fueron desarrolladas por Stanley Whittingham, ganador del Premio Nobel de Química 2019.

El grafito y sus compuestos de intercalación (*Graphite Intercalation Compounds*, GIC), son los materiales de electrodo negativo más utilizados. Entre sus principales ventajas se encuentran su bajo coste, buen ciclo de vida, capacidad específica relativamente alta y un potencial de trabajo relativamente plano y bajo respecto al litio.

Dado que el carbono es el elemento más versátil en la tabla periódica, hay disponibles en el mercado muchos tipos de materiales de carbono cuyas propiedades se pueden modificar, dependiendo de la morfología, las propiedades electroquímicas y los tratamientos de temperatura.

El grafito es un mineral considerado de carbono casi puro, procedente de rocas carbonosas que han sufrido un metamorfismo. El grafito tiene una estructura cristalina hexagonal formada por láminas de carbono aromáticas, donde los átomos de carbono están fuertemente unidos en el plano mediante enlaces covalentes, configurando capas (planos basales). Estas capas aisladas constituyen el grafeno; cuando están apiladas paralelamente y unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, forman el grafito.

Los compuestos de intercalación de grafito (GIC), Figura 3.3, se forman mediante el proceso de (des)intercalación (altamente reversible), que consiste en la entrada/salida de moléculas o iones de diferentes especies químicas (en este caso el litio), en las capas de grafito, aumentando/disminuyendo su volumen. Este cambio de volumen se produce principalmente durante la inserción inicial del 20% de litio y es un cambio relativamente bajo, en torno al 9%-10%.

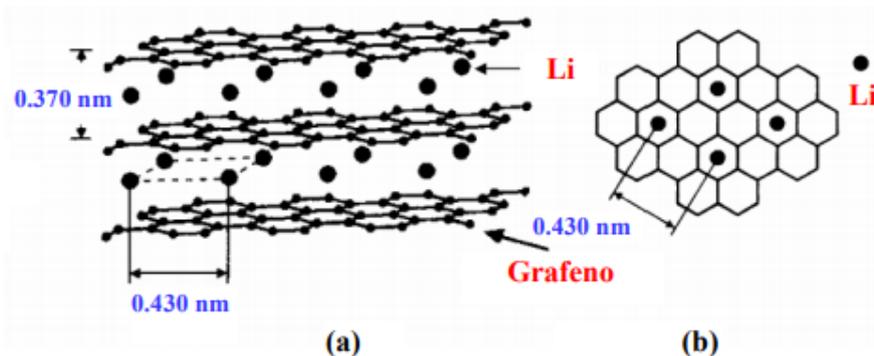


Figura 3.3. Estructura cristalina del compuesto de intercalación de litio en el grafito LiC_6 a) vista paralela y b) vista perpendicular de las láminas aromáticas [3].

La propiedad de ordenación estructural más importante y característica de compuestos de intercalación de grafito es el fenómeno de *staging* o fenómeno de etapas, que se caracteriza por iones de litio que se (des)intercalan y se disponen periódicamente entre

las capas de una forma determinada. Esto se describe esquemáticamente en la Figura 3.4, basado en el modelo de Daumas-Hérol.

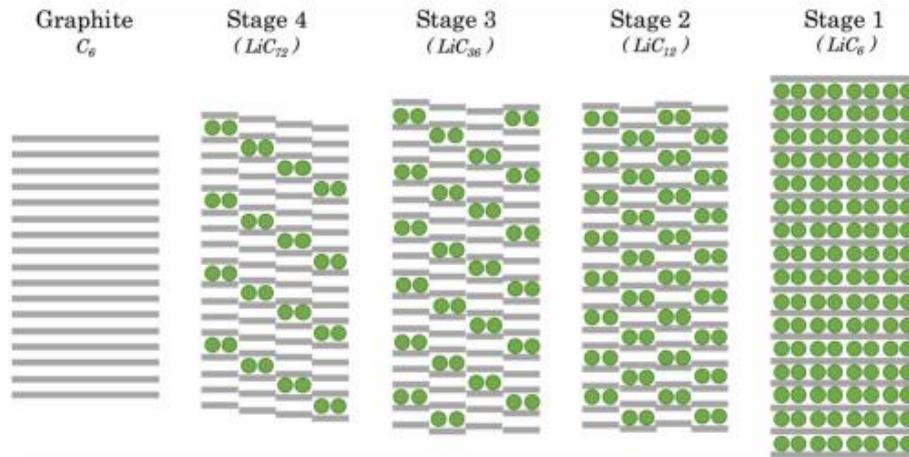


Figura 3.4. Representación clásica del fenómeno de intercalación de Li en grafito [4].

El comportamiento del grafito frente a la intercalación electroquímica de iones de litio se explica a partir de las curvas de carga/descarga de la celda, Figura 3.5, durante el primer ciclo de carga/descarga de la celda de estudio. Se observa cómo varía la proporción de Li intercalado y el potencial del material en las etapas de intercalación. En la primera etapa (*Stage* ⑤), antes de la intercalación, el GIC se encuentra en su potencial más alto y la celda se descarga rápidamente hasta un voltaje de 0,8 V. A voltajes inferiores a 0,2 V, segunda etapa (*Stage* ④), tercera etapa (*Stage* ③) y cuarta etapa (*Stage* ②), los iones de litio empiezan a intercalarse entre las capas de grafito y forman una serie de reacciones, causando mesetas de tensión en las curvas de tensión-capacidad del GIC denominadas *plateaus*. Los cambios en las tensiones son pequeños ya que desde la segunda etapa hasta la cuarta sólo se reduce 0,1 V aproximadamente; esto es positivo para la batería. La última etapa (*Stage* ①), corresponde a un grafito lleno de litio (LiC_6) y su cambio de tensión también varía poco hasta que el proceso de intercalación termina. Además, la mayor parte de la capacidad entrega está en una zona “plana”.

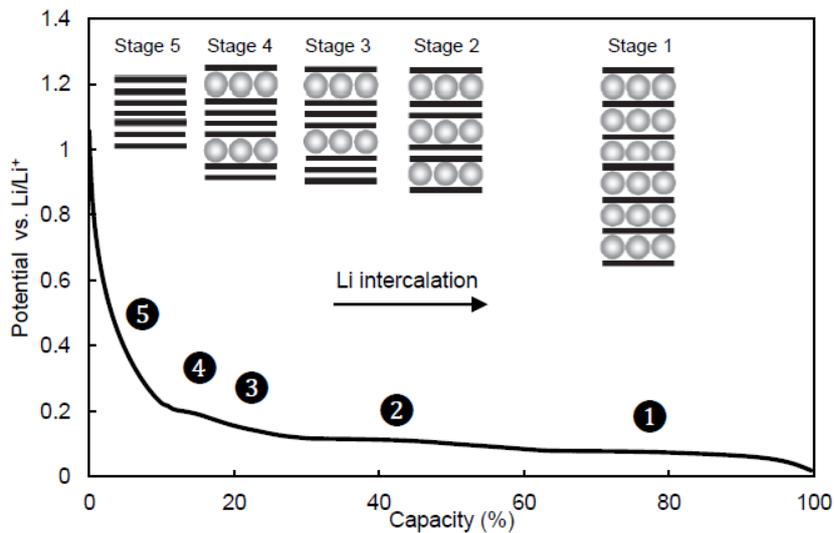


Figura 3.5. Etapas del proceso de intercalación de Li en un GIC [5].

El proceso de desintercalación sigue la misma secuencia de fases, pero a la inversa. Además, existe una pequeña histéresis debida a los cambios de volumen durante la (des)intercalación de Li entre las diferentes etapas.

La estructura laminar que presenta el grafito favorece la intercalación de los iones litio. El grafito se mezcla con diferentes tipos de aditivos, entre otros, aglutinantes (*binder*) que mejoran las propiedades mecánicas del electrodo negativo al mantener el contacto tanto entre las partículas de material de carbono (material activo), como de este con el colector metálico sobre el que va soportado.

El aglutinante (*binder*) más utilizado a nivel comercial es el fluoruro de polivinidileno (PVDF) debido a su elevado poder de adhesión y cohesión, estabilidad y elasticidad [6],[7]. No obstante, presenta importantes inconvenientes como su elevado coste, limitada flexibilidad, difícil eliminación al final de la vida útil de la batería, formación de compuestos fluorados debido a su reactividad con el litio a altas temperaturas y, sobre todo, utilización de disolventes orgánicos para la preparación de los electrodos que resultan tóxicos y perjudiciales [8]. Es por ello que, se están investigando aglutinantes alternativos que cumplan las siguientes características: no fluorados para evitar la reacción con los compuestos de litio y así aumentar la seguridad de la batería, y solubles en agua de modo que, no es necesario el uso de disolventes orgánicos en la preparación

del electrodo. Entre los materiales estudiados destacan algunos polisacáridos como alginato sódico, goma arábiga o algunos derivados hidrosolubles de la celulosa. Estos compuestos son polímeros hidrosolubles con muy buenas propiedades espesantes y aglutinantes, además de su bajo coste, biodegradabilidad e inocuidad [9].

En la Figura 3.6 se observa la estructura composite del grafito tras un análisis de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) que proporciona imágenes de alta resolución y profundidad de la superficie de la muestra. Es una técnica no destructiva muy empleada. En la imagen se observa un contraste entre las partículas de grafito cristalino y los compuestos de intercalación de grafito.

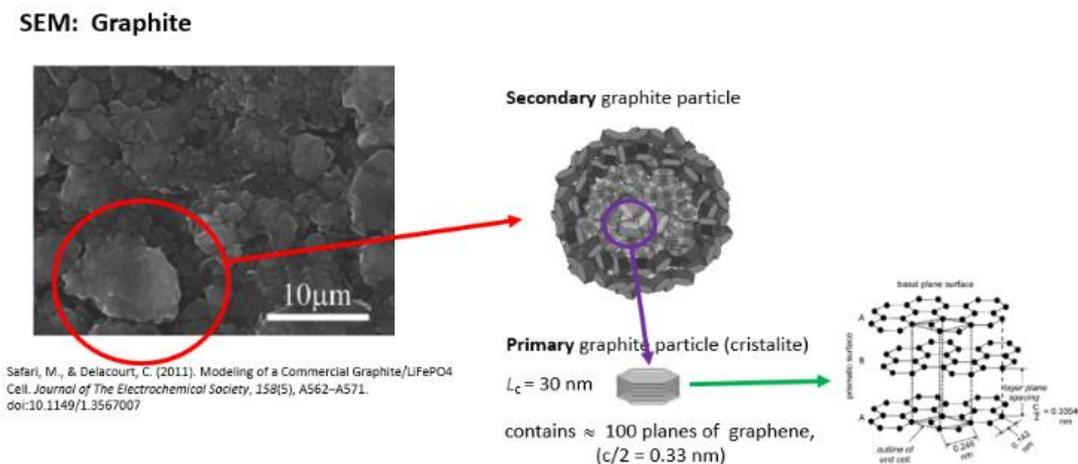


Figura 3.6. Estructura composite del grafito [10].

3.2.2. Electrodo positivo

Es el electrodo donde sucede la reacción de reducción, el material disminuye su estado de oxidación al recibir electrones. Entre las características óptimas que debe poseer este electrodo, se incluyen alta eficiencia como agente oxidante, estabilidad, alta energía libre de reacción con el litio, buena conductividad electrónica, insolubilidad en el electrolito, entre otros. Estas características son generalmente proporcionadas por óxidos de metales de transición, como el óxido de litio cobalto (LiCoO₂ o LCO), óxido de litio manganeso (LiMn₂O₄ o LMO) o fosfato de litio hierro (LiFePO₄ o LFP).

El óxido de litio cobalto (LCO), ha sido el material más utilizado como electrodo positivo para la mayoría de LIBs debido a su alto voltaje, capacidad y densidad de energía. Sin embargo, presenta varias desventajas, entre las que destacan los problemas de seguridad; cabe la posibilidad, al aplicar fuertes cargas o descargas de que se vuelva inestable. Estas cargas o descargas pueden producir una reacción altamente exotérmica, generando un calentamiento en la batería. Otra desventaja de este material es el bajo ciclo de vida debido a reacciones secundarias con el electrolito. Además, el cobalto es peligroso para la salud y dañino para el medio ambiente, lo que hace que su reciclaje aumente los costes.

Para eliminar estos problemas se están desarrollando alternativas que sustituyan el LCO. Uno de estos materiales es el óxido de litio manganeso (LMO), que presenta alta capacidad y tensión, tiene bajo coste, es abundante, respeta el medio ambiente y posee buenas características de seguridad. Una de sus desventajas es su pérdida de capacidad, causada por la corrosión de los óxidos de manganeso con el electrolito.

Otra alternativa prometedora es el fosfato de litio hierro (LFP) debido a sus ventajas. Este material de cátodo tiene bajo coste, los elementos que lo forman son abundantes en la naturaleza, además de no ser contaminantes con el medio ambiente [11]. Aunque al principio no era un material adecuado por su baja conductividad electrónica y la mala difusión del litio, estos problemas se solventaron con el uso de materiales nanoestructurados. El LFP es el material de electrodo positivo utilizado en la batería comercial empleada en este trabajo.

Cathode Material	Midpoint voltage vs. Li (C/20)	Specific Capacity (Ah/kg)	Advantages	Disadvantages	Applications
LCO	3.9	155	In common use, good cycle life, good energy	Moderate charged state thermal stability,	Mainly smaller portable electronics (3C)
LMO	4.0	100–120	Very good thermal stability, inexpensive, very good power capability	Moderate cycle life, lower energy	Higher power applications such as power tools and electric motive power
NCA	3.7	180	Very good energy, good power capability, good cycle life	Moderate charged state thermal stability, sensitive to moisture even in discharged state	Excellent for motive power and premium electronic applications
NMC	3.8	160	Very good combination of properties (energy, power, cycle life and thermal stability)	Patent issues	Both portable and high power applications including power tools and electric vehicles
LFP	3.4	160	Very good thermal stability and cycle life, good power capability	Lower energy, special preparation conditions	Mainly used in high power such as power tools and energy storage applications, patent issues

Tabla 1. Propiedades, ventajas, desventajas y aplicaciones de materiales de cátodo [12].

En la Tabla 1 se muestra una tabla con las propiedades y características de los materiales más empleados actualmente como electrodo positivo. El LCO ha sido el material de cátodo más utilizado por su buena vida útil, sobre todo para pequeños sistemas electrónicos portátiles, pero presenta problemas de seguridad que han dado paso al uso de otros materiales. El uso de NMC ha aumentado debido a la flexibilidad del material para aplicaciones que requieren alta energía y potencia, como el vehículo eléctrico. Cabe destacar que, la fabricación de procesos que utilizan NMC es más sencilla que los procesos que usan NCA, pero su problema es la patente. El NCA es utilizado para producir celdas de alta potencia y energía en aplicaciones electrónicas premium. El LFP tiene menor densidad de energía, pero buena estabilidad térmica, se emplea en aplicaciones de almacenamiento de energía y herramientas eléctricas de alta potencia como la bicicleta eléctrica.

En resumen, los fabricantes de baterías se centran en los compuestos de óxido de metal de transición y polianión debido a su mayor voltaje de funcionamiento y mayor capacidad de almacenamiento de energía. A pesar de que el LCO sigue siendo el material de electrodo positivo más utilizado para la mayoría de LIBs comerciales, el LFP va ganado terreno debido a sus múltiples ventajas. En la Figura 3.7 se muestran los perfiles de descarga típicos de cátodos empleados en LIBs comerciales.

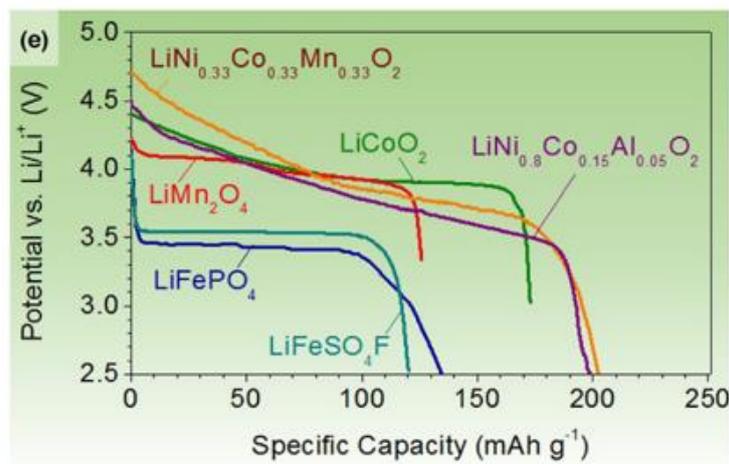


Figura 3.7. Perfiles de descarga de cátodos de intercalación [13].

3.2.3. Electrolito

El electrolito actúa como un conductor iónico entre los electrodos durante la carga/descarga de la celda, además de mejorar el rendimiento de las LIBs. Las principales ventajas de los electrolitos son su alta conductividad electrónica, buena estabilidad térmica y química, seguridad, baja toxicidad, biodegradabilidad y bajo coste.

La mayoría de electrolitos utilizados en las LIBs, consisten en una mezcla de disolventes orgánicos con sales de litio (con elevada solubilidad en los disolventes). Las soluciones de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en carbonatos orgánicos, son los electrolitos más empleados en la fabricación de baterías de ion litio debido a su alta conductividad, a su estabilidad frente a la oxidación y estabilidad en un amplio intervalo de temperaturas [14].

El electrolito es el elemento clave de una batería con respecto a fenómenos de seguridad y degradación, ya que participa en todas las reacciones de la celda y puede originar reacciones secundarias no deseadas. Para mejorar la estabilidad electroquímica, se han realizado variaciones en la formulación de electrolitos, añadiendo aditivos entre los que destacan moléculas orgánicas, sales, compuestos inorgánicos o gases. Los principales inconvenientes actuales para su implementación son su elevado precio y su limitada resistencia en condiciones muy reductoras.

3.2.4. Interfaz sólido-electrolito (SEI)

La interfaz sólido-electrolito (*Solid Electrolyte Interface*, SEI) es uno de los fenómenos más importantes que se producen en una LIB. La SEI es una película insoluble formada de manera natural cuando se producen las primeras litiaciones del grafito en contacto con el electrolito.

La solución electrolítica es inestable termodinámicamente a potenciales muy bajos y altos. Por lo tanto, en la primera litiación, a alto potencial, la solución electrolítica comienza a degradarse en la superficie del grafito y se forma una película que actúa de interfase entre el grafito y el electrolito. En este proceso hay reacciones de reducción tanto del disolvente como de la sal, de modo que se depositan en la interfase numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos [15].

La formación del SEI reduce la capacidad inicial de una LIB de forma irreversible, pero a su vez, la SEI es una película protectora contra nuevas reacciones indeseadas del electrolito con el electrodo negativo en ciclos sucesivos. Por ello, se suele mencionar también a la SEI como película pasivante. La formación del SEI consume parte de las reservas de litio en una batería, en torno a un 10%-15% [5], por lo que se debe controlar; si no se utilizan medidas preventivas, se requiere de un exceso de material catódico para suplir la necesidad de litio.

La composición de la SEI varía mucho en función de cada tecnología de batería, fabricante y de las condiciones de su formación durante el primer ciclo en el proceso de fabricación. El grosor de la SEI es difícil de medir ya que algunos de los componentes son parcialmente solubles en el electrolito. Se cree que el SEI es más grueso a potenciales bajos (estado litiado del grafito) y más delgado a potenciales más altos (estado deslitiado del grafito). Además, el grosor y los componentes del SEI no se mantienen constantes durante el ciclo. Existen muchos motivos por los que el SEI puede transformarse, pero los cambios más visibles se producen a elevadas temperaturas (120-140°C) donde pueden darse reacciones del SEI con el material activo, o SEI con electrolito, o el electrolito con el material activo permitiendo que los electrones de litio pasen a través de la película pasivante. Los procesos exotérmicos son perjudiciales para el rendimiento de una LIB y son críticos desde el punto de vista de seguridad de esta. El análisis del SEI es una tarea extremadamente compleja ya que, despegar la SEI del electrolito y de la superficie carbonosa es muy difícil. En la siguiente Figura 3.8 se muestra una imagen microscópica del SEI en el electrodo de grafito; como puede verse es una capa tan fina que es casi imposible marcar el límite entre el SEI y el electrolito.

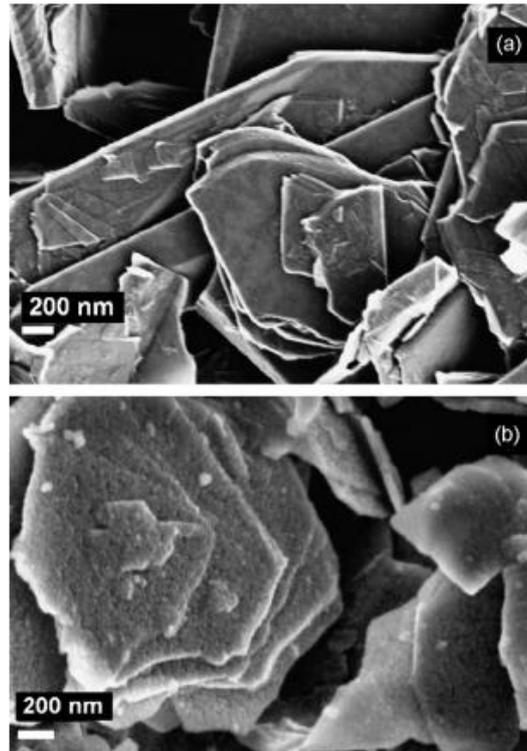


Figura 3.8. Capa de SEI en a) electrodo de grafito fresco y b) electrodo de grafito ciclado a una velocidad C/10 [15].

El rendimiento de las LIBs depende de las características y propiedades de la SEI. La pérdida de carga irreversible (ICL) en el primer ciclo de carga se debe a la reducción de disolventes y la formación de la SEI, y, por lo tanto, es una característica de la SEI. Una SEI efectiva y estable es necesario para una buena vida útil de la batería, sin embargo, su composición y estabilidad puede sufrir cambios durante el ciclado, causando mayor impacto durante el ciclado a altas velocidades y a mayor profundidad de descarga.

Otra característica de la SEI es la influencia que tiene en la exfoliación de grafito. El mecanismo de SEI que pasiva la superficie de material activo proporcionando estabilidad cinética y asegurando un buen ciclado a veces puede fallar. La formación efectiva de SEI puede verse obstaculizada por otras reacciones químicas. Uno de los motivos que genera este fallo es la exfoliación de grafito, un suceso común en electrolitos basados en carbonato de propileno (PC). Existen dos mecanismos que explican la razón y el mecanismo de exfoliación del grafito, el modelo de Besenhard y el modelo de Aurbach, pero ambos modelos concluyen sugiriendo el uso de aditivos formadores de película como el CO_2 , N_2O , S_x^{2-} y VC para evitar la exfoliación.

La SEI puede verse afectada por varios factores. En primer lugar, el tipo de carbono le afecta significativamente, ya que la SEI es una interfase entre el material activo y el electrolito donde coexisten propiedades de ambas fases. La SEI en la sección transversal del electrodo y los bordes de las partículas de grafito contienen más componentes inorgánicos como LiF, mientras que la SEI en las láminas de grafeno contiene compuestos orgánicos blandos como se muestra en un esquema de SEI en la Figura 3.9.

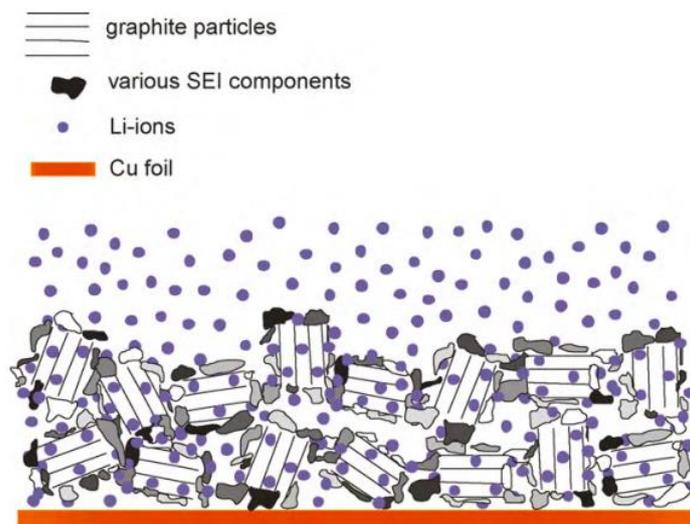


Figura 3.9. Electrodo de grafito litiado cubierto de SEI no homogénea [15].

Aunque la superficie del electrodo es muy importante para la formación de SEI, no se debe subestimar la importancia de la estructura cristalográfica del carbono. Los carbonos altamente ordenados son más vulnerables a la exfoliación y, por lo tanto, son más sensibles a la composición de electrolitos. El orden cristalográfico afecta significativamente el grado de exfoliación y cointercalación de solventes.

Existen otros factores que afectan la SEI como el pretratamiento del carbono y la composición electrolítica. Los fabricantes utilizan aditivos para mejorar las propiedades de los electrolitos y de la superficie en el ánodo carbonoso contribuyendo a una mejor estructura y formación de SEI.

3.3. Mecanismos de envejecimiento

El envejecimiento de una batería es la pérdida de propiedades de los materiales activos que la componen, debido al tiempo, la aplicación y las condiciones en las que trabajan. Como previamente se ha destacado, los mecanismos de envejecimiento de las LIBs son procesos complejos. En una batería ideal, el proceso de litación/deslitación sería reversible al 100%. Sin embargo, el proceso no es ideal porque se producen reacciones laterales entre los electrodos y el electrolito, tales como la SEI, además de procesos de envejecimiento relacionados con los sucesivos cambios de volumen en los procesos de litación/deslitación. Estas reacciones y procesos causan pérdida de capacidad y potencia produciendo el envejecimiento de la batería.

En esta sección se proporciona un análisis de los mecanismos de envejecimiento que se producen en las LIBs; a pesar de que estos mecanismos están relacionados entre sí, aquí se describirán de manera individual.

3.3.1. Pérdida de litio (*Loss of Lithium Inventory, LLI*)

La pérdida de litio es la principal casusa de envejecimiento de las LIBs. La LLI se atribuye a dos fenómenos: en primer lugar, la formación de SEI y su posterior crecimiento y, en segundo lugar, reacciones secundarias de litio con electrolito. Por tanto, puede decirse que el SEI es la causa directa de la pérdida de litio (LLI) [16].

Dado que la formación de SEI tiene lugar principalmente en el electrodo negativo, los cambios y degradación se producen en este electrodo. No obstante, en algunos estudios también se ha detectado SEI en el electrodo positivo, aunque su incidencia es mínima en comparación con el electrodo negativo, considerándose casi nula. Además, la SEI es más difícil de detectar en el cátodo debido a su alto potencial.

Durante la formación de SEI tienen lugar una serie de reacciones secundarias en las que se liberan impurezas que pueden ocasionar la descomposición del electrolito, exfoliación de grafito y/o formación de gases, haciendo que el SEI crezca con cada ciclado. Los efectos de la LLI afectan a la pérdida de capacidad de una LIB, que resultan en una

pérdida de iones activos de litio, lo que conlleva a la pérdida de energía suministrada por una celda. Además, puede aumentar la impedancia de la celda debido al crecimiento de la SEI.

La pérdida de litio puede representarse en función de los potenciales de sus materiales activos frente a la capacidad, tal como muestra la Figura 3.10. Tras la formación inicial de SEI y su posterior crecimiento, que induce a la pérdida de litio (curva negra continua), se produce un deslizamiento global de la curva de tensión del electrodo negativo (curvas negras discontinuas) hacia mayores porcentajes del estado de carga (SOC). Como consecuencia, la capacidad de la celda completa (curva roja) se reduce en el sentido de deslizamiento del electrodo negativo.

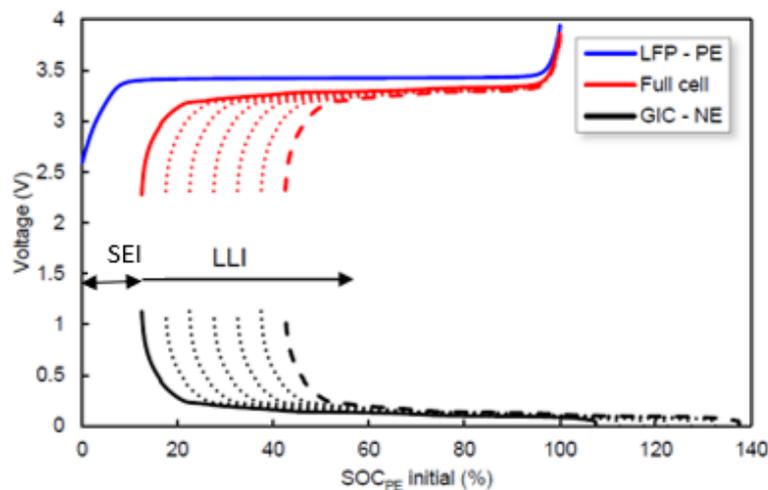


Figura 3.10. Pérdida de litio en las curvas de tensión de una celda [5].

3.3.2. Pérdida de material activo (*Loss of Active Material, LAM*)

La pérdida de material activo (LAM) es un mecanismo de degradación que puede causar pérdida de la capacidad y disminución de potencia en una LIB. La LAM afecta a los electrodos, reduciendo la cantidad de material activo disponible en el interior de la batería [17].

La LAM tiene efectos de envejecimiento en ambos electrodos, siendo comúnmente más significativo en el electrodo de grafito. Esta pérdida puede generarse por tres motivos:

aislamiento de partículas, reacciones secundarias dentro de los materiales activos de los electrodos y degradación física [18].

Las partículas de material activo y el electrolito se mantienen en contacto por el uso de aglutinantes. Este contacto puede verse afectado por la degradación del aglutinante, el aumento de espesor de la capa de SEI o por cambios de volumen, lo que genera una reducción de contacto entre partículas, dando lugar a pérdida de capacidad y a una mayor impedancia de la celda.

Las reacciones secundarias conducen a la pérdida de material activo. Los iones de metales de transición liberados en estas reacciones pueden moverse al electrodo negativo e incorporarse al SEI acelerando el envejecimiento de la celda. Además, los cambios de volumen en los materiales activos pueden causar más reacciones secundarias.

La degradación física se produce por cambios de volumen y reacciones secundarias, originando cambios en la estructura cristalina, grietas y deslaminación, que dañan principalmente, el electrodo de grafito. Estas degradaciones causan un daño irreversible en la capa de SEI, cuya posterior reparación consume más litio (LLI).

Para ilustrar el efecto de las LAM a nivel de electrodo, se puede representar los potenciales de los materiales activos frente a la capacidad, Figura 3.11. Se observa cómo el electrodo negativo (curva negra) tiene una longitud (que equivale a la capacidad del electrodo) cada vez más reducida, a medida que se producen nuevos ciclos de envejecimiento. Esto se muestra como un efecto de contracción en el electrodo negativo a partir de su estado litiado, hasta fijarse en su estado deslitiado. Esto hace que la capacidad de la celda completa (curva roja) disminuya.

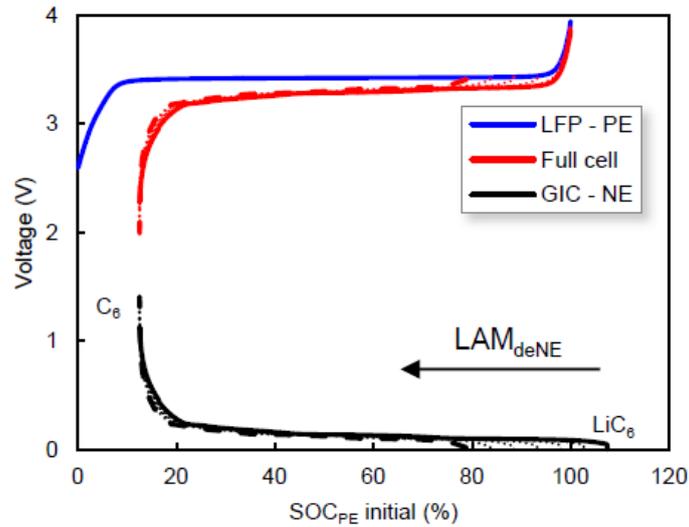


Figura 3.11. Representación de LAM en el electrodo de grafito en carga [5].

La LAM puede producir pérdida de capacidad “silenciosa”, que conduce a apariciones repentinas de pérdida de capacidad, conocidas como etapas de segunda degradación [19].

3.3.3. Aumento resistencia óhmica (ORI)

El aumento de la resistencia óhmica (ORI) de una batería, es la degradación causada en los electrodos y en los materiales del electrolito que resultan en un aumento de la resistividad electrónica e iónica.

La ORI puede producirse por los efectos que produce la LAM, comentados en la sección anterior, por cambios en el volumen de material activo o por la contaminación del electrolito, aunque el principal efecto que lo provoca es el crecimiento del SEI.

En una LIB, el aumento del ORI, disminuye la energía y la potencia que puede entregar la batería, además de aumentar la energía necesaria para cargarla.

En la Figura 3.12 se puede observar el efecto del ORI en las curvas de tensión; cuando la celda se está cargando, el electrodo negativo se litia y se reducen los potenciales, mientras que el electrodo positivo se deslita y va a potenciales más altos. El resultado final es un aumento de tensión en la celda completa. Inversamente, en descarga, la tensión de la celda completa se reduce.

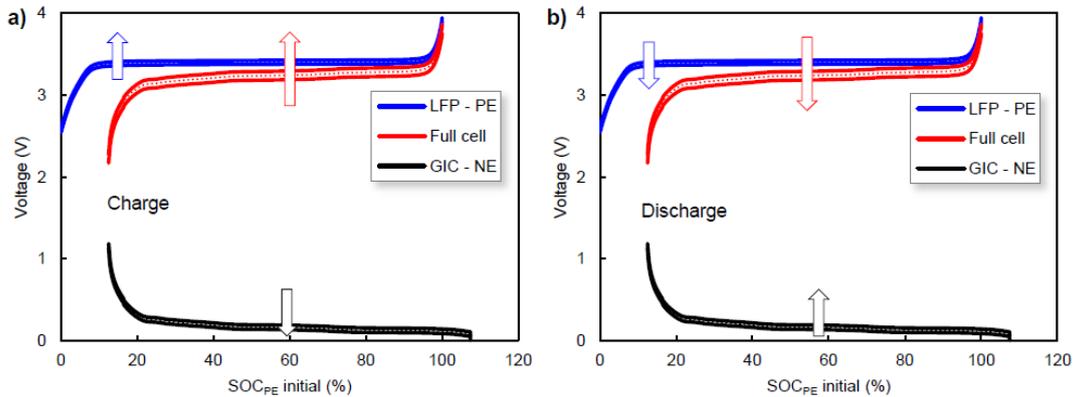


Figura 3.12. Efecto de ORI en las curvas de carga y descarga [5].

3.3.4. Electrodeposición de litio

El electrodeposición de litio es un fenómeno que se produce durante la carga, cuando los iones de litio se depositan como litio sólido metálico en la superficie del electrodo negativo, en vez de intercalarse con el grafito. Es uno de los mecanismos más perjudiciales, ya que produce mayor envejecimiento y deterioro en la seguridad de la batería. Además, produce una pérdida de litio (LLI), de material activo (LAM) y compuestos presentes en la solución acortando la vida útil de la batería.

Como se explicó en la sección 3.2.4, la capa SEI presenta una estructura multicapa debido a la variedad de reacciones químicas y electroquímicas que ocurren en el electrodo de grafito durante la primera carga. Estas no uniformidades en la capa pasivante inducen una distribución de corriente no homogénea sobre el electrodo negativo durante los procesos de deposición y disolución del metal, haciendo que las sales de litio durante el ciclado no adapten los cambios morfológicos del material activo [20]. Esto causa que las capas superficiales se rompan y el litio metálico queda expuesto directamente al electrolito en ciertas zonas del electrodo, convirtiéndose en sitios preferenciales para los procesos electroquímicos (debido a su menor resistencia eléctrica).

La formación de electrodeposición en el electrodo de grafito se muestra en la Figura 3.13. Durante la carga existen unas reacciones paralelas entre la intercalación de iones de litio del electrolito en grafito (ii) y la deposición de litio metálico en la superficie del electrodo

de grafito (iv). Durante la descarga con revestimiento de litio presente en la superficie de grafito, el litio metálico se elimina (iii) y el litio intercalado se desintercala (i). Por último, durante un período de descanso el litio metálico también puede intercalarse químicamente en partículas de grafito adyacentes (v).

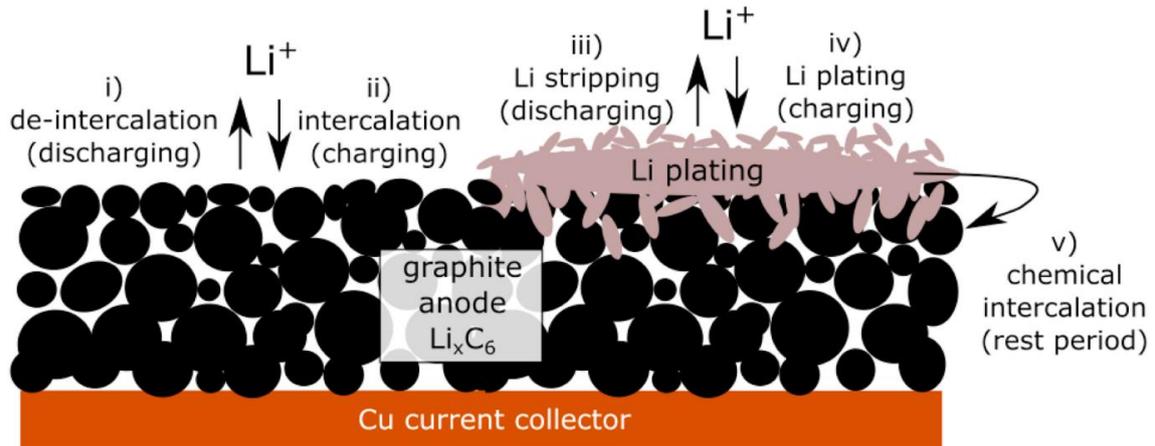


Figura 3.13. Formación de electrodepósito de litio [21].

El crecimiento dendrítico del litio metálico puede provocar problemas de seguridad ya que, las dendritas de Li conducen a cortocircuitos internos entre electrodos pudiendo causar un escape térmico. Además, el recubrimiento masivo de litio en el electrodo negativo conduce a reacciones exotérmicas más fuertes con electrolitos.

Para resumir, los mecanismos de envejecimiento son múltiples, complejos y suelen estar relacionados entre sí. Estos mecanismos conducen a un envejecimiento de la batería generando pérdida de capacidad y el aumento de la impedancia, es decir, tiene consecuencias en el rendimiento de la batería, la fiabilidad y seguridad. Por tanto, es muy importante comprender e identificar estos mecanismos para poder solucionarlos, aunque su determinación es bastante complicada. Esta problemática con los mecanismos de envejecimiento es la motivación fundamental de este trabajo.

4. Técnicas de detección de los mecanismos de envejecimiento

Tal y como se expuso en el capítulo anterior, el envejecimiento de las baterías está causado por distintos mecanismos de envejecimiento, con el añadido de que pueden actuar conjuntamente. La identificación de estos mecanismos es bastante compleja, pero existen varias técnicas para evaluar el estado de las baterías y su degradación.

A pesar de que existen métodos sencillos de análisis de capacidad y pérdida de corriente, no son lo suficiente potentes para identificar en detalle los mecanismos de envejecimiento presentes en las LIBs. Por ello, se pueden emplear técnicas más avanzadas como las técnicas electroquímicas de capacidad incremental (*Incremental Capacity, IC*) y técnicas de área de pico (*Peak Area, PA*).

En el capítulo se describen estas técnicas y un análisis de los posibles efectos que los mecanismos de envejecimiento proporcionan en el IC y PA.

4.1. Técnicas convencionales

Las técnicas que van a describirse son técnicas sencillas y fiables para identificar si una batería se está degradando a medida que se suceden los ciclados.

4.1.1. Capacidad

La pérdida de capacidad se calcula por la medida de la evolución de la capacidad nominal en función del número de ciclo. La capacidad de una batería disminuye a medida que se completan ciclos de carga/descarga.

La vida útil de una batería termina cuando su funcionamiento ya no se considera óptimo; según los estándares y normativas actuales, esto se concreta cuando una batería no puede

entregar más del 80% de su capacidad nominal en condiciones nominales, es el fin de la vida útil.

4.1.2. Resistencia interna

La resistencia interna se considera un parámetro clave en las LIBs. Está relacionada con el rendimiento, así como con los mecanismos de envejecimiento de la batería, como el crecimiento del SEI o la degradación física del electrolito.

El aumento de la resistencia interna disminuye la tensión de descarga de la batería, lo que resulta en menos energía transferida a la carga. También puede acortar el tiempo de descarga y, por tanto, la capacidad y reducir las características de potencia.

Para analizar la resistencia interna de una batería existen diferentes métodos. Algunos de los más directos están basados en la Ley de Ohm, donde se calcula de forma indirecta la resistencia interna evaluando los cambios de tensión en celda ante una corriente predeterminada. Algunos de estos métodos son la diferencia en la curva de tensión (*Voltage Curve Difference, VCD*), corriente de impulsos (DC) o el método USABC (*US Advanced Battery Consortium*), basado en la medición de la diferencia de tensión entre una corriente base y la corriente de prueba a los 30 segundos [22].

A pesar de su relativa sencillez, con estos métodos no es factible identificar en detalle los mecanismos de envejecimiento. Este es uno de los motivos por los que deben emplearse técnicas más avanzadas como las que se citan en la siguiente sección.

4.2. Técnicas avanzadas

Las técnicas de capacidad incremental (IC) y de área de pico (PA), son técnicas electroquímicas avanzadas de diagnóstico para identificar la degradación de la batería. Dada la relativa complejidad de estas técnicas, a continuación, pasaremos a describir brevemente las ideas fundamentales. Para un estudio más detallado, el lector puede consultar las referencias bibliográficas aportadas en este documento.

4.2.1. Capacidad incremental (IC)

La capacidad incremental (IC) es una técnica electroquímica que puede detectar cambios graduales con gran sensibilidad en el comportamiento de la celda durante las pruebas sobre su ciclo de vida, mediante el análisis de la evolución de los picos IC resultantes.

El IC es un incremento de la capacidad asociada con un paso de voltaje fijo. Para identificar mecanismos de envejecimiento de la celda con la mejor resolución y precisión, el análisis IC se lleva a cabo bajo condiciones pseudo-termodinámicas ($C\text{-rate} \leq C/25$). Así, las curvas IC resultantes presentan mayor sensibilidad con picos IC mejor definidos. Hay que tener en cuenta, que estas curvas dependen de las mediciones de capacidad y voltaje, por lo que son factores importantes a tener en cuenta durante el diseño de los ensayos de referencia.

Para explicar el uso de esta técnica y las implicaciones electroquímicas, se muestra en la Figura 4.1.a) las curvas de tensión de carga/descarga a $C/25$ de la celda comercial de tecnología GIC||LFP, empleada en este Trabajo Fin de Grado. Se observa que no son curvas planas, presentan unas especies de mesetas, numeradas del ① al ⑤, debido a las lititaciones o deslititaciones de sus materiales y que, producen diferentes incrementos de capacidad (eje de abscisas) para un mismo intervalo de tensión (eje de ordenadas). También se observa en la Figura 4.1.b) que, para un cambio de voltaje muy brusco, el incremento de capacidad es muy pequeño. Cada pico IC presenta una forma e intensidad particular, asociados con las reacciones electroquímicas resultantes de la convolución de la señal de los electrodos positivo y negativo.

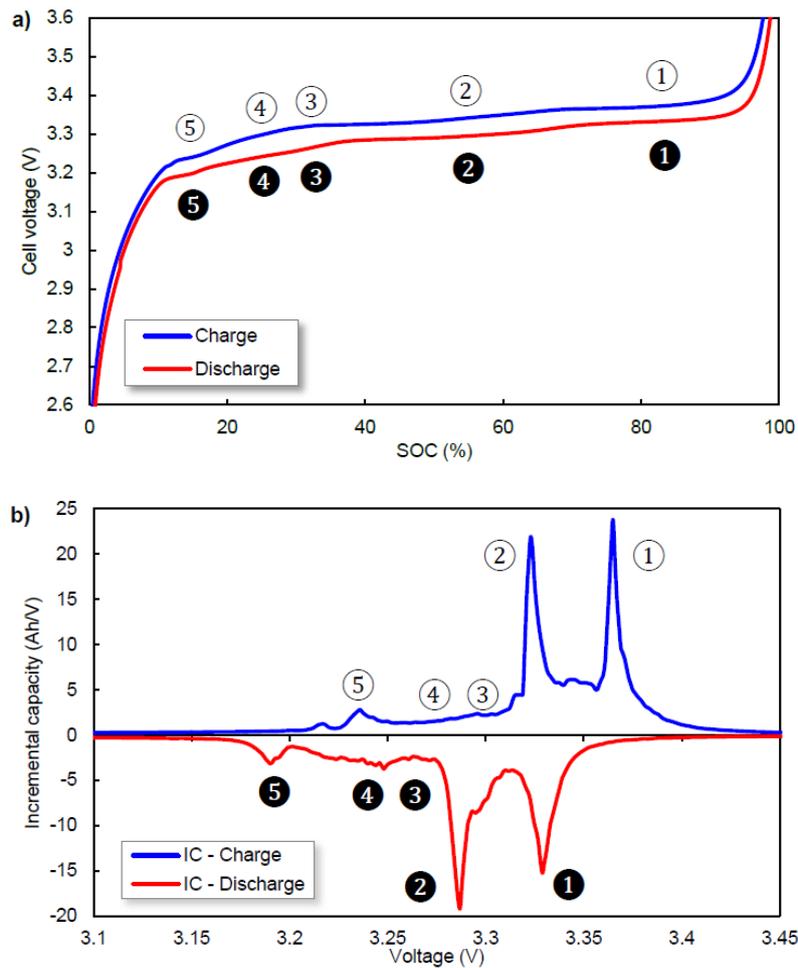


Figura 4.1. a) Curvas carga/descarga y b) Curvas IC [5].

La evolución de los picos IC durante el ciclado puede desvelar diferentes modos de envejecimiento desde un punto de vista cualitativo; a modo de ejemplo, esto significa que mediante un análisis exhaustivo se podría descifrar si la degradación proviene de LLI, LAM_{PE} o de una combinación LLI+LAM_{NE}. No obstante, para un estudio de índole cuantitativo, es decir, qué cantidad de LLI está presente en la degradación de la batería en estudio, el análisis IC se ha de acoplar con la técnica de área de pico (PA).

4.2.2. Área de pico (PA)

La técnica de área de pico (PA) es un método derivado de la técnica IC que cuantifica los modos de envejecimiento en curso en una celda. La técnica se basa en el área asociada bajo los picos en las curvas IC, que corresponde con la capacidad asociada entre los diferentes puntos de tensión de interés.

En la Figura 4.2, se muestra la curva de descarga de una celda GIC||LFP y su correspondiente curva IC. En ella, la curva de la celda completa presenta una serie de mesetas que corresponden con las cinco fases que sufre el grafito, mientras que la del LFP es una meseta alargada y plana. Los fenómenos que sufre la celda completa en las curvas de tensión se reflejan en los picos IC.

En primer lugar, para calcular el área de pico ①, deben generarse las curvas IC. En segundo lugar, detectar el punto de inflexión de tensión entre el pico ① y ②. Por último, se obtiene el valor del voltaje correspondiente a ese punto y se lleva a la curva de celda completa que tiene asociado un valor de capacidad de descarga. El cálculo de área de pico de los picos ②-⑤ puede hacerse directamente restando la capacidad de la celda en el punto de inflexión del pico ① y ② menos la capacidad de la celda descargada. Los resultados obtenidos proporcionan la capacidad de $\int ①$ y $\int ②-⑤$.

Esta división de áreas facilita el análisis PA y lo relaciona con el análisis IC ya que algunos mecanismos de degradación afectan a esos picos de manera independiente.

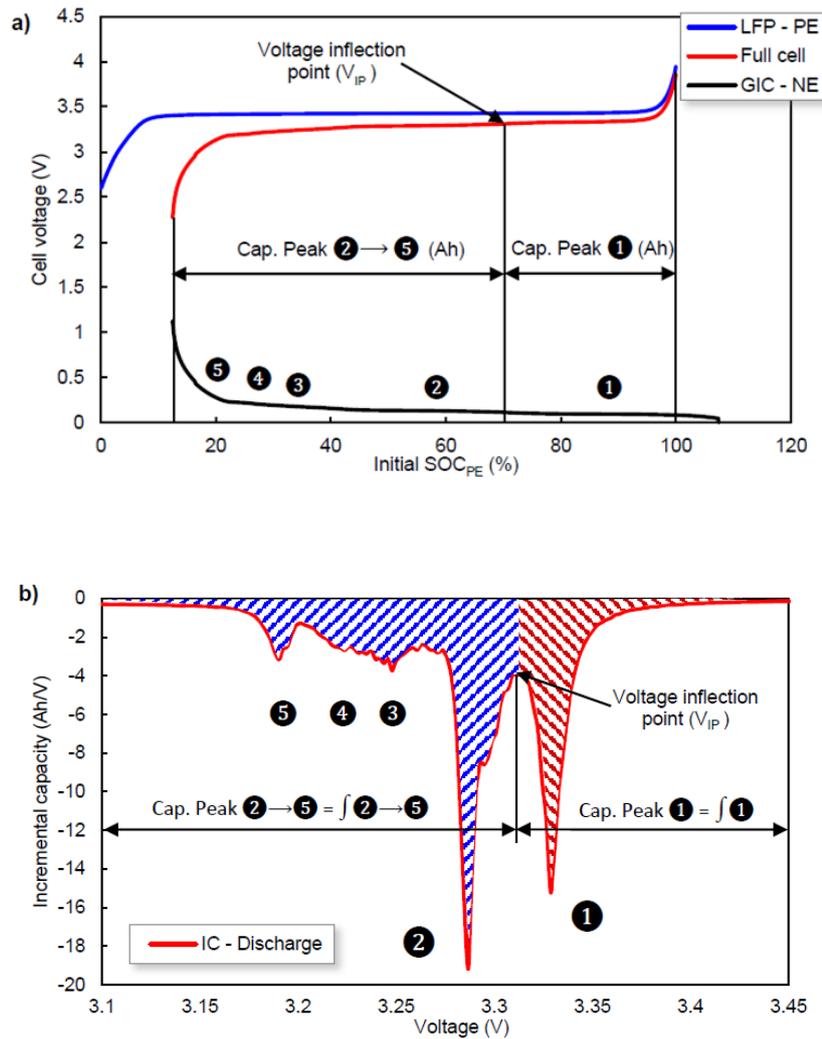


Figura 4.2. a) Curva de descarga b) Cálculo de área de pico [5].

4.2.3. Técnica ICA (*Incremental Capacity Analysis*)

La técnica ICA es un método utilizado para investigar el estado de salud de las baterías e identificar sus posibles mecanismos de envejecimiento mediante el seguimiento de las propiedades electroquímicas de la celda durante el ciclado [23]. Estas técnicas tratan de obtener la degradación cronológica (según el ciclo) y desglosada (según el mecanismo de degradación) de la capacidad inicial de la batería [24].

El método se basa en la diferenciación de la capacidad de la batería sobre su voltaje (dQ/dV) durante un ciclo completo o parcial, independientemente de las condiciones experimentales. Para poder aplicar esta técnica es necesario conocer la formulación

química de la batería, así como las condiciones termodinámicas y cinéticas de los fenómenos que se originan en el interior de la celda.

Durante el uso de la técnica ICA se realizan ensayos de carga y descarga y se toman medidas en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico y en condiciones cinéticas. Las medidas de la tensión en circuito abierto (OCV) se realizan en estados cercanos al de equilibrio termodinámico, cte-OCV (*close to equilibrium Open Circuit Voltage*). Estas medidas reflejan la medida del estado de carga de la batería bajo condiciones termodinámicas, t-SOC (*thermodynamic State Of Charge*). Durante la primera etapa de la técnica ICA se realiza una carga y descarga con corriente prácticamente nula, es decir, en condiciones termodinámicas. Teóricamente el equilibrio termodinámico puede tardar desde 10h hasta semanas en alcanzarse, por tanto, el ICA ha establecido tiempos de 25h (índice C/25) para la carga y descarga y 2h de relajación para las medidas de cte-OCV.

Las curvas ICA se construyen a partir de las curvas de carga y descarga de la celda mediante un algoritmo creado en *MATLAB* ya que requiere de un delicado análisis numérico. Una vez se hayan generado las curvas ICA deben analizarse para detectar las causas de la degradación durante el ciclado. Los autores de esta técnica han realizado unas reglas para identificar las principales causas de degradación durante el ciclado.

La primera regla (Regla 1) tiene que ver con la reducción de la altura de todos los picos de la curva, pero sin cambios en su posición durante el ciclado. Esto se traduce como pérdida de material activo (LAM), Figura 4.3.a).

La segunda regla (Regla 2) tiene que ver con cambios en la química en la celda (*Chemistry Change, CC*) y se observa ante cambios en la altura de los picos y aparecen o desaparecen picos durante el ciclado, Figura 4.3.b).

La tercera regla (Regla 3) corresponde con la aparición de situaciones de aumento o disminución de resistencia interna, y se observa cuando los picos de la curva se desplazan a mayores o menores voltajes, Figura 4.3.c).

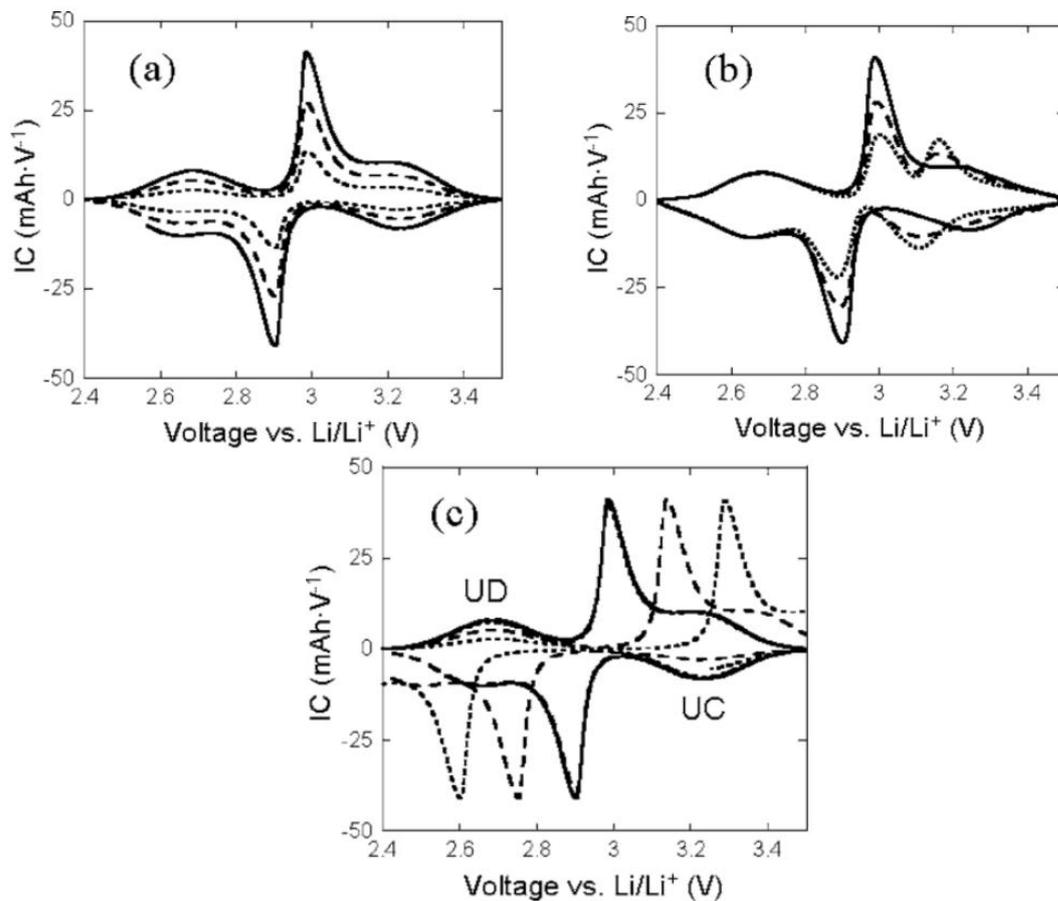


Figura 4.3. Evolución de las curvas ICA a) Regla 1: pérdida de altura de los picos, b) Regla 2: desplazamiento y pérdida de altura de la curva y c) Regla 3: desplazamiento de los picos [25].

4.3. Identificación de los mecanismos de envejecimiento

En esta sección se describe cómo afectan algunos de los mecanismos de envejecimiento descritos en el capítulo 3 a las curvas IC ya que, describir todos los mecanismos sería muy extenso, complejo e innecesario para los objetivos de este trabajo. Para un estudio más exhaustivo el lector puede recurrir a las publicaciones científicas.

El objetivo es proporcionar unos estándares de degradación que faciliten el análisis de envejecimiento en la celda comercial $\text{GIC}||\text{LFP}$ entre los que destacan la pérdida de litio (LLI), pérdida de material activo (LAM) y aumento de la resistencia óhmica (ORI).

La pérdida de litio (LLI) es el mecanismo más común de degradación por lo que resulta útil su descripción, además suele presentarse junto con la pérdida de material activo

(LAM) en este tipo de tecnología de baterías como se explica en las secciones 3.3.1 y 3.3.2 de este trabajo. También es importante añadir que, la pérdida de material activo produce degradación “silenciosa” que puede llevar a la formación de electrodepósito. Este efecto es muy interesante de analizar ya que, no se observa en la celda completa pero sí con las técnicas avanzadas ICA y PA.

4.3.1. Pérdida de litio (LLI)

La pérdida de litio provoca un deslizamiento global de la curva de tensión del electrodo de grafito, que produce una reducción de la capacidad de la celda completa.

En la Figura 4.4 se observa el efecto de la pérdida de litio en un análisis de capacidad incremental. El pico ① va reduciéndose hasta prácticamente desaparecer debido a la pérdida de capacidad de la celda completa. Los picos ②-⑤ permanecen constantes y sólo perderían capacidad cuando el pico ① desaparece. Finalmente, el pico ⑤ también puede estar afectado por la pérdida de litio, pero en menor medida que el pico ①. El valor IC se reduce con el envejecimiento.

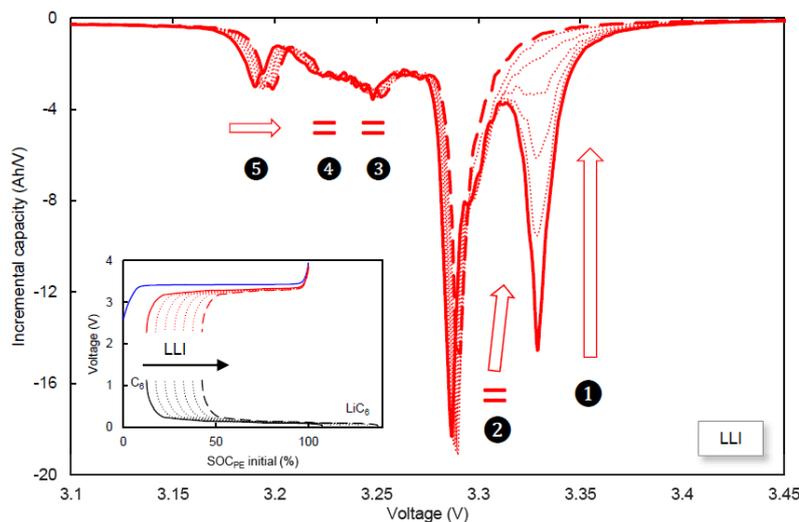


Figura 4.4. Variación de la LLI en las curvas IC [5].

En cuanto al análisis de área de pico, como se observa en la Figura 4.5.a), el pico ① causa pérdida de capacidad lineal hasta que pierde por completo su área y, del pico ②-⑤ permanece constante y empieza a perder capacidad a partir del ciclo 1250,

coincidiendo con la pérdida total del pico ❶. En la celda completa se observa que la LLI provoca pérdida de capacidad lineal desde el primer ciclo y se mantiene constante, Figura 4.5.b). Es decir, en ambos análisis (IC y PA) la pérdida de capacidad debida a LLI se produce en el pico ❶.

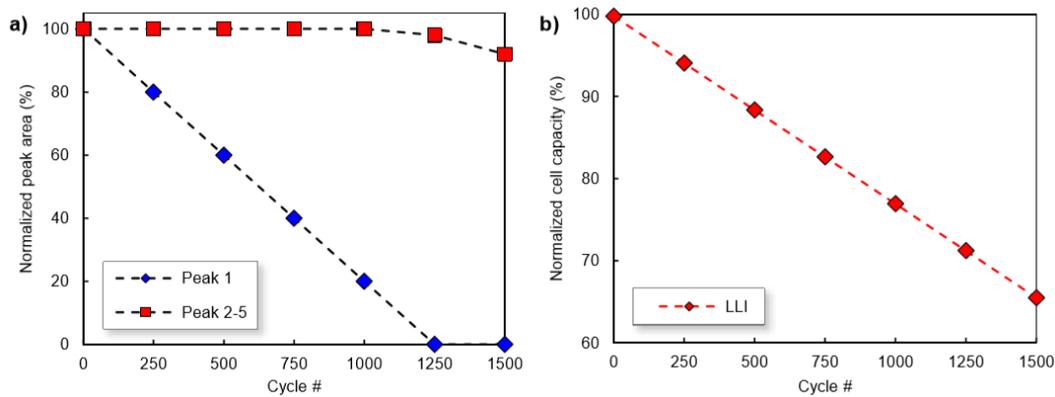


Figura 4.5. Evolución de a) Área de pico normalizada y b) Capacidad de la celda normalizada como una función del número de ciclos bajo LLI [5].

4.3.2. Pérdida de material activo (LAM)

La pérdida de material activo (LAM) es un mecanismo de degradación que afecta a la estructura de los electrodos. El LAM que produce mayor degradación en la celda es el que se produce en el electrodo de grafito cuando está deslitiado.

El LAM provoca la pérdida de material activo en el electrodo negativo desde su estado litiado hasta fijarse en su estado deslitiado produciendo un efecto de contracción. Este efecto de contracción hace que disminuyan todos los picos de IC excepto el pico ❶ que aumenta hasta el ciclo 500 en el que se produce electrodeposición de litio y vuelve a disminuir. La aparición de electrodeposición de litio puede hacer que aparezca un nuevo pico ❷ en condiciones de electrodeposición de litio reversibles. Si se da en condiciones irreversibles no aparece. Todo lo descrito anteriormente se muestra en la Figura 4.6.

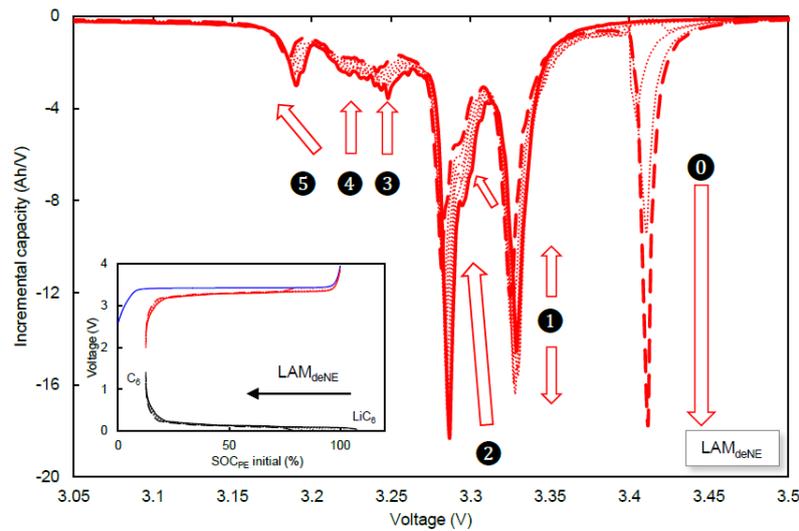


Figura 4.6. Evolución en las curvas IC por efecto de LAM con electrodepósito de litio reversible [5].

En la Figura 4.7.a) se observa cómo el pico ① aumenta antes de que, a partir del comienzo de electrodepósito (ciclo 500), disminuye linealmente. Del pico ②-⑤ se sigue una degradación lineal. La capacidad de la celda tiene un comportamiento peculiar, Figura 4.7.b), mientras no existe electrodepósito (primeros 500 ciclos), no hay pérdida de capacidad. La pérdida de capacidad lineal se da entre los picos ②-⑤ cuando el electrodepósito es irreversible, pero si el electrodepósito es reversible no se pierde. Esto es lo que se conoce como degradación “silenciosa”, la capacidad se mantiene constante a pesar de que la celda se está degradando y sólo se observa mediante técnicas IC y PA.

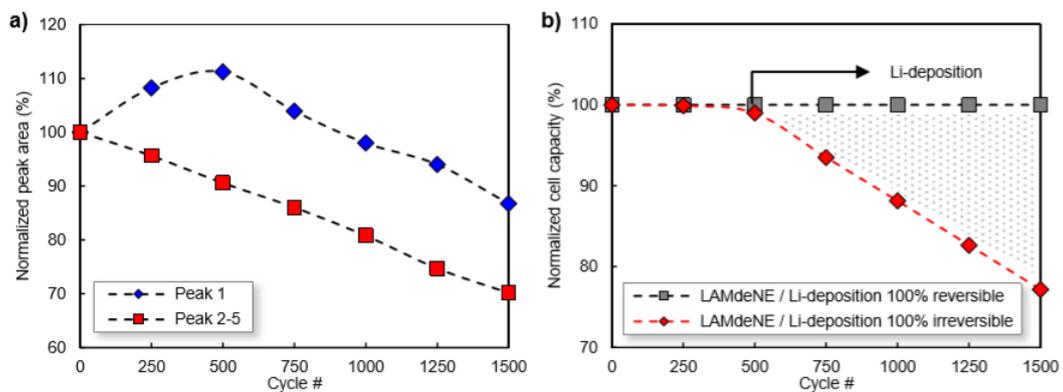


Figura 4.7. a) Evolución de Área de picos y b) Capacidad de la celda normalizada [5].

4.3.3. Aumento de la resistencia óhmica (ORI)

El efecto del aumento de la resistencia óhmica (ORI) no causa deterioro de la capacidad de la celda, solo la desplaza hacia otros potenciales. Además, los picos no pierden intensidad y se mantienen invariantes.

En la Figura 4.8. se muestran las curvas IC resultantes de las ORI a C/25. Los picos se desplazan hacia potenciales más altos durante la carga, mientras que en la descarga sucede lo contrario.

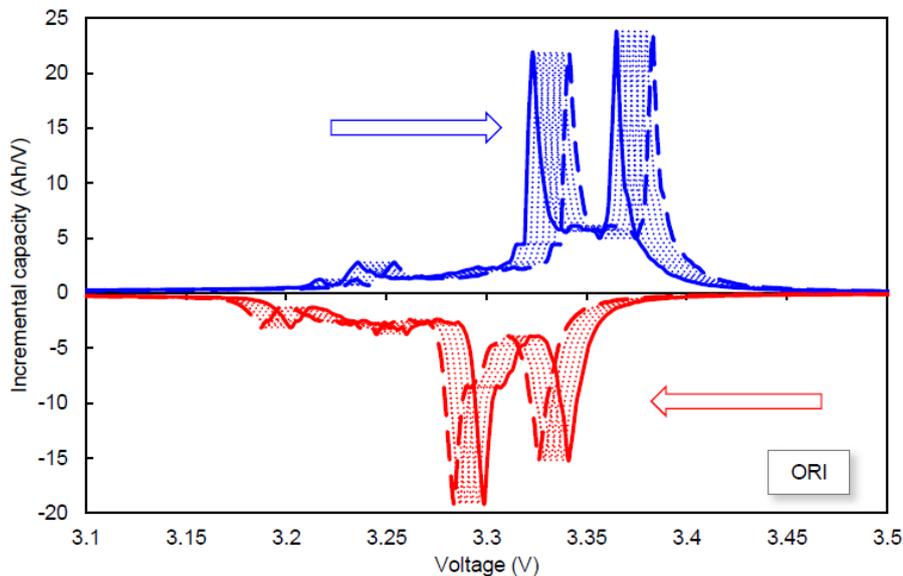


Figura 4.8. Evolución de las curvas IC por efecto de ORI [5].

4.4. Análisis *Post mortem*

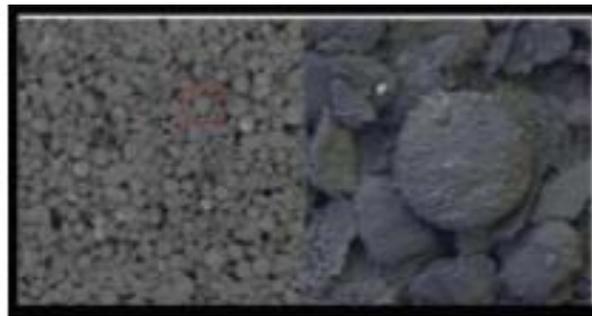
Los análisis *Post mortem* se realizan tanto en baterías frescas como en baterías envejecidas, para realizar una comparación específica del estado de sus materiales, empleando las baterías frescas como referencia. Existen varios tipos de análisis *Post mortem* realizados en celdas comerciales con el fin de identificar el envejecimiento; principalmente divididos en análisis electroquímicos y análisis de materiales.

En el caso de la caracterización electroquímica, generalmente se construye una semicelda para realizar ensayos con los electrodos individuales extraídos de una celda completa, junto con Li metálico. Esto permite una evaluación de las capacidades reversibles y

residuales de ambos electrodos. En el caso que concierne a los objetivos de este TFG, la celda comercial de estudio es GIC||LFP, y el análisis se realiza sobre el grafito, por lo que el ensayo electroquímico se realizará en las semiceldas Li||GIC.

Este proceso se lleva a cabo realizando previamente la apertura de la celda completamente descargada, ya que así se disminuye la energía que contiene la celda y se evitan posibles cortocircuitos [26], además de poder estimar valores cuantitativos de LLI . Al realizar la apertura, se podrán estudiar tanto los electrodos extraídos de las celdas frescas como los electrodos envejecidos siguiendo los mismos protocolos. La Figura 4.9 presenta imágenes SEM del electrodo antes y después del envejecimiento [26].

a)



b)

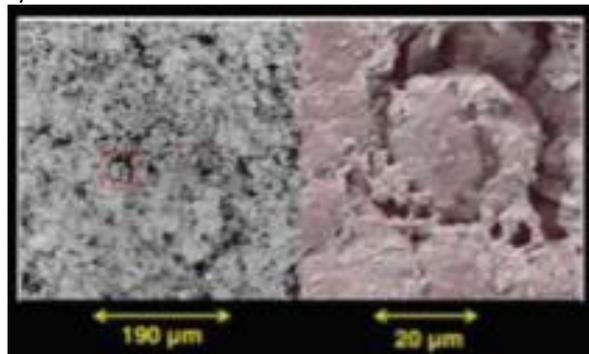


Figura 4.9. Imágenes SEM a) grafito fresco y b) grafito envejecido [26].

En el electrodo de grafito, la primera prueba electroquímica en la semicelda Li||GIC consiste en una carga para extraer el Li residual del electrodo negativo. Mientras que, para el electrodo LFP, la primera prueba en la semicelda Li||LFP consisten en una descarga para insertar Li en el electrodo positivo. Las capacidades obtenidas son las capacidades residuales de los electrodos. Por otro lado, para obtener las capacidades

reversibles, el electrodo negativo de la semicelda Li||GIC se litia de nuevo, mientras que el electrodo positivo de la semicelda Li||LFP se deslita completamente.

Las capacidades residuales en los electrodos de celdas frescas permiten evaluar la irreversibilidad inicial de la celda, consecuencia de la formación de la capa pasivante (SEI) sobre el electrodo negativo. A partir de las capacidades reversibles se determina el balance de celda inicial, es decir, la proporción de capacidades de los electrodos antes de que actúen los mecanismos de LAM asociados al envejecimiento.

En electrodos envejecidos se obtiene la capa de SEI inicial más la capa de SEI adicional formada por la pérdida de litio. El consumo de litio en reacciones laterales se refleja por la pérdida de litio (LLI). Las capacidades reversibles indican cómo evoluciona la proporción de capacidades de los electrodos Q_{NE}/Q_{PE} que sirve para rastrear el equilibrio de la celda al envejecer. Esta información es fundamental para determinar a qué electrodo se asigna la LAM [26].

El método utilizado en este Trabajo para la determinación de capacidad en semiceldas se muestra en la Figura 4.10. Según algunos estudios [27],[28] existe una relación entre la retención de capacidad de la celda electroquímica completa y el SOC del cátodo en el estado de descarga. Esto sugiere que los iones de litio no sólo son almacenados irreversiblemente en el lado del ánodo en el ciclo inicial de formación de SEI, sino también acumulados de forma continua durante el envejecimiento, es decir, la LLI se produce durante toda la vida cíclica de la celda completa.

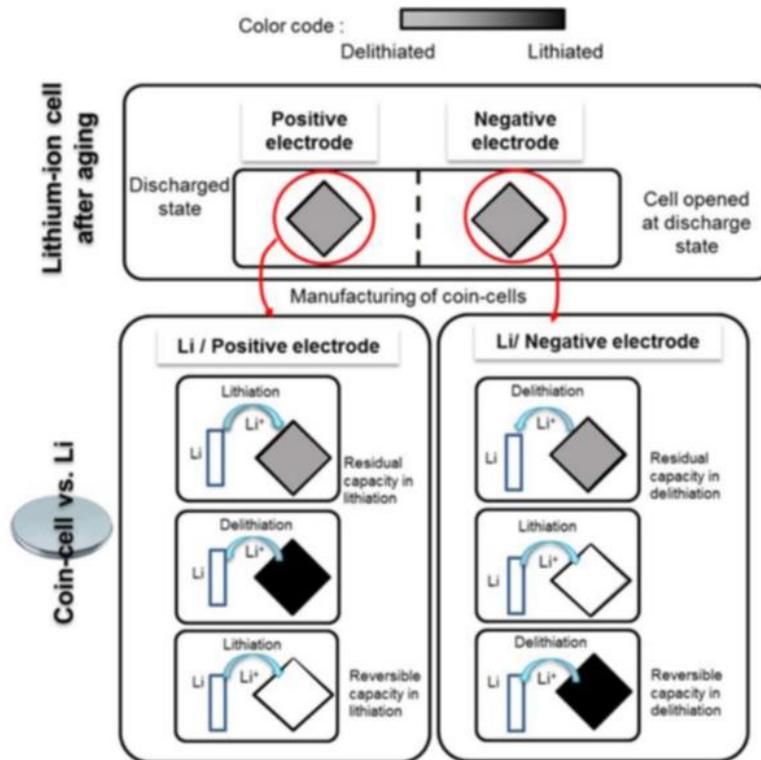


Figura 4.10. Procedimiento para ensayos electroquímicos en celdas de tipo botón [26].

4.4.1. Ensayos con celdas botón

El análisis *post mortem* de las celdas envejecidas es útil para distinguir los diferentes procesos de envejecimiento que se producen en los distintos componentes de la celda. Este análisis se realiza principalmente en celdas más pequeñas, celdas botón fabricadas a partir de celdas comerciales, para investigar el impacto específico de ciertas condiciones de ciclado o comparar las modificaciones de electrolitos/electrodos.

En el capítulo 5 se realiza una explicación más detallada sobre cómo fabricar estas celdas botón para luego realizar el análisis *post mortem*. Estos análisis se realizan en diferentes lugares a lo largo de la bobina de las semiceldas mediante mediciones electroquímicas de capacidad e impedancia, microscopía (SEM) y análisis de los electrodos.

La apertura de una batería permite asimismo realizar un estudio sobre la distribución de la degradación a lo largo de los electrodos, debido a los gradientes y no uniformidades. Este tipo de análisis está directamente relacionado con los objetivos de este Trabajo. A modo de ejemplo, en la Figura 4.11 se observan los electrodos de tres celdas comerciales

envejecidas mediante condiciones de carga muy diferentes. HEVC es un ciclado según las condiciones reales de conducción de los vehículos eléctricos híbridos dentro de un estrecho rango SOC. CCC corresponde con un ciclado simple de carga y descarga de corriente constante con un 90% aproximadamente de profundidad de descarga y, por último, CAL corresponde con calendario envejecido por almacenamiento durante 3 años a 3,3 V de potencial. Las superficies de los electrodos de la celda CAL son lisas y homogéneas tanto para el electrodo negativo como para el positivo, Figura 4.11. g) y h) mientras que, los electrodos de grafito ciclados HEVC y CCC tienen una variación de aspecto a lo largo de la bobina. La parte exterior del rollo a lo largo de ambos electrodos de grafito son más homogéneas con algunas áreas más brillantes, Figura 4.11. a) y d). Hacia mitad del rollo, Figura 4.11. b), el electrodo de grafito de HEVC muestra una apariencia metálica que indica la presencia de electrodepósito. Cerca del núcleo la disminución de la circunferencia del rollo da al electrodo un aspecto rayado, Figura 4.11. c) y f).

También se observan diferencias a lo largo de la anchura (*Edge* y *Middle*) de la cinta de grafito HEVC y la de CCC. En la zona intermedia de la celda CCC, Figura 4.11. e), la franja exterior a lo largo del borde tiene un tono dorado mientras que la parte central tiene un color más oscuro, lo que indica que está litada en mayor grado. Entre estas dos áreas se puede ver un borde claro de depósitos. Además, para el caso del CCC, algunas partes del electrodo de grafito se han desprendido del colector de corriente y se han adherido al separador. En todas las celdas, mientras se desenrollan las partes más internas del rollo, se observa el desprendimiento del colector de corriente de cobre, ya que el grafito es frágil. A diferencia de los electrodos de grafito, los electrodos positivos de LFP parecen uniformes y similares para todas las células, con un aspecto brillante y sin deterioro visible distintivo.

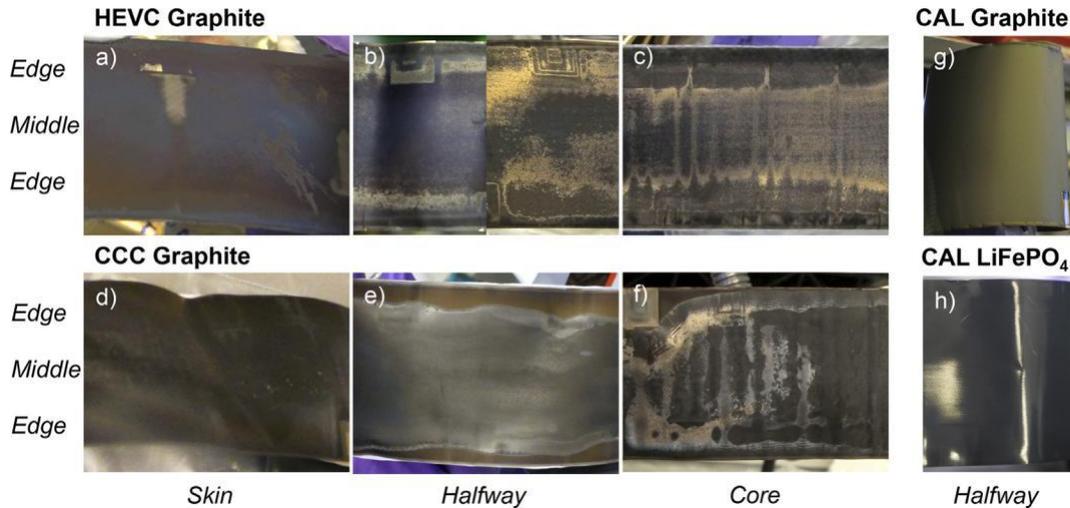


Figura 4.11. Fotografías de los electrodos de las celdas desmontadas [29].

En cuanto a las comparaciones morfológicas de los distintos electrodos es el grafito nuevamente el que muestra mayores diferencias debido al ciclado, Figura 4.12. El grafito en la celda CAL tiene un aspecto similar en las zonas del punto medio y del borde mostrando unas pequeñas escamas, Figura 4.12. g) y h). Por el contrario, en el punto medio de la celda CCC, Figura 4.12. d), existe una gruesa capa depositada que cubre las escamas de grafito mientras que, en el borde del CCC, Figura 4.12. e), las escamas son visibles con una superficie ligeramente granulada. En cuanto al HEVC, muestra menos variación que la celda CCC, pero en el borde se puede distinguir una superficie más granulada parecida a la del CAL, Figura 4.12. a) y b). Los electrodos LFP muestran un aspecto similar en todas las celdas, Figura 4.12. c), f) y i).

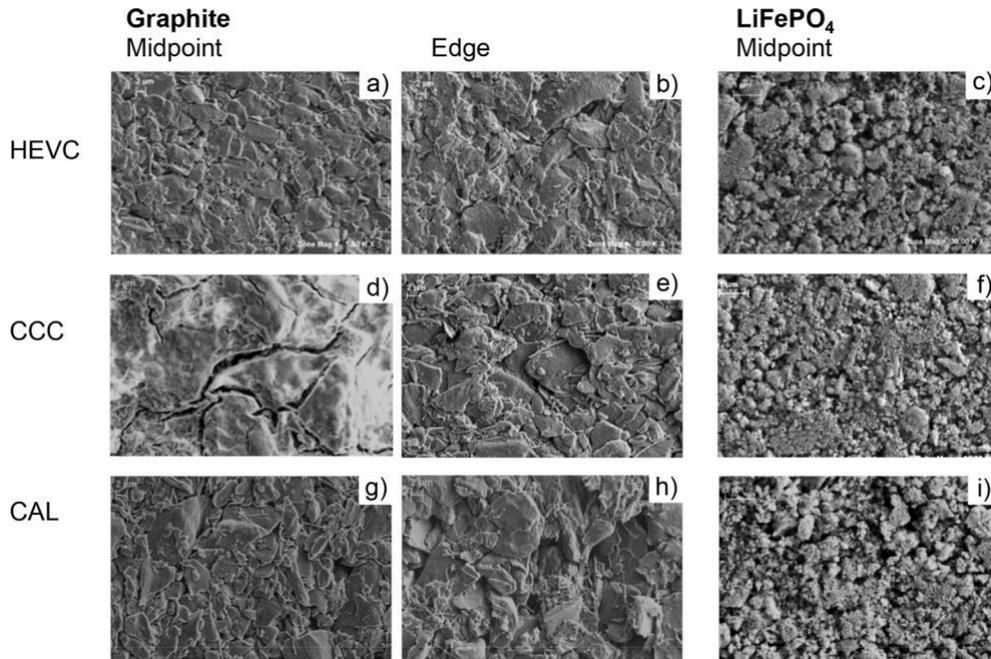


Figura 4.12. Imágenes de SEM para los electrodos de grafito y LFP envejecidos para celdas HEVC, CCC y CAL [29].

Generalizando las conclusiones obtenidas puede decirse que, existe un envejecimiento desigual dentro de los electrodos de una celda GIC||LFP. Las variaciones del envejecimiento dentro de las celdas se identifican como diferentes capacidades e impedancias del electrodo de grafito, asociadas con diferentes espesores y composiciones de SEI, y la pérdida de litio ciclable, que se refleja en un grado variable de litiación en el electrodo positivo y en el emparejamiento del electrodo. La celda más degradada se caracteriza por una gruesa capa depositada en el electrodo negativo en el punto medio que disminuye gravemente el rendimiento de la batería. Todo este estudio no sería posible sin un análisis *post mortem* de semiceldas, de ahí su importancia dentro del estudio de la degradación de las baterías, objeto de estudio de este Trabajo.

5. Metodología de trabajo

En los capítulos anteriores se han descrito los fundamentos teóricos de las baterías y su funcionamiento, los mecanismos de envejecimiento, así como las técnicas más comunes de análisis de la degradación. Dado que el objetivo del presente trabajo es estudiar mediante técnicas electroquímicas la degradación sufrida por el electrodo de grafito en dos celdas comerciales Li-ion, este capítulo presenta los procedimientos experimentales empleados para cumplir dicho objetivo. La metodología incluye el proceso de ciclado realizado en las baterías, los equipos empleados en el proceso de ciclado, así como el procedimiento y los materiales empleados en la construcción de las celdas tipo botón.

Tanto los materiales fungibles empleados en este trabajo (baterías, celdas botón, etc), así como los equipos e instrumentos (cicladores de baterías, cámara seca, etc.) han sido gestionados y utilizados por personal investigador del Laboratorio de Baterías, perteneciente al Depto. de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, Computadores y Sistemas de la Universidad de Oviedo. Asimismo, los equipos utilizados para la elaboración de este trabajo se encuentran en el Laboratorio de Baterías y en el ISEA (*Institute for Power Electronics and Electrical Drives*) de la Universidad de Aachen, Alemania (*RWTH Aachen University*).

5.1. Características de las celdas comerciales de estudio

Las celdas utilizadas en este trabajo son celdas de alta potencia de tecnología GIC||LFP fabricadas por la empresa A123. Estas celdas fueron elegidas debido a sus múltiples ventajas como su bajo coste, empleo de nanomateriales mejorados que permiten carga rápida y larga vida cíclica, así como por su idoneidad en la aplicación de múltiples sistemas LIBs, tales como BESS, EVs o herramientas de alta potencia.

Asimismo, y para reducir errores en reproducibilidad de celda a celda, las baterías estudiadas pertenecen a un mismo lote de compra, con lo cual se garantiza que tienen características constructivas similares durante el proceso de fabricación.

A las celdas empleadas para realizar los ensayos se les ha designado el nombre de Celda #1 y Celda #4, siguiendo la nomenclatura específica de comisionado y recepción de celdas del Laboratorio de Baterías. En la Tabla 2 se recogen las características principales obtenidas de la hoja de datos del producto proporcionada por el fabricante [30].

<i>A123 (ANR26650M1)</i>	<i>Características</i>
<i>Modelo</i>	ANR26650M1
<i>Capacidad nominal</i>	2.3 Ah
<i>Voltaje</i>	3.3 V
<i>Resistencia Interna (10 A, 1s DC)</i>	10 mΩ
<i>Método carga estándar</i>	3 A a 3.6 V CC/CV
<i>Máxima corriente de descarga</i>	70 A (30 C)
<i>Máxima corriente de carga</i>	30 A (4.3 C)
<i>Carga recomendada y tensión de descarga</i>	3.6 V y 2 V
<i>Peso</i>	70 g

Tabla 2. Características de las celdas de estudio.

En la Figura 5.1 se muestra el aspecto de estas celdas.



Figura 5.1. Celda comercial de estudio GIC//LFP fabricada por A123 Systems.

5.2. Procedimientos de prueba de las celdas comerciales

Las celdas comerciales fueron sometidas a un procedimiento de ciclado continuo y ensayos de referencia. El procedimiento de ensayo tiene las mismas etapas para ambas celdas, la diferencia es que la Celda #1 fue sometida a un ciclado estándar mientras que

la Celda #4 sufrió un ciclado por estrés dinámico. El diagrama de flujo de los ensayos realizados se muestra en la Figura 5.2. A continuación, se procede a describir cada uno de los bloques del diagrama de flujo.

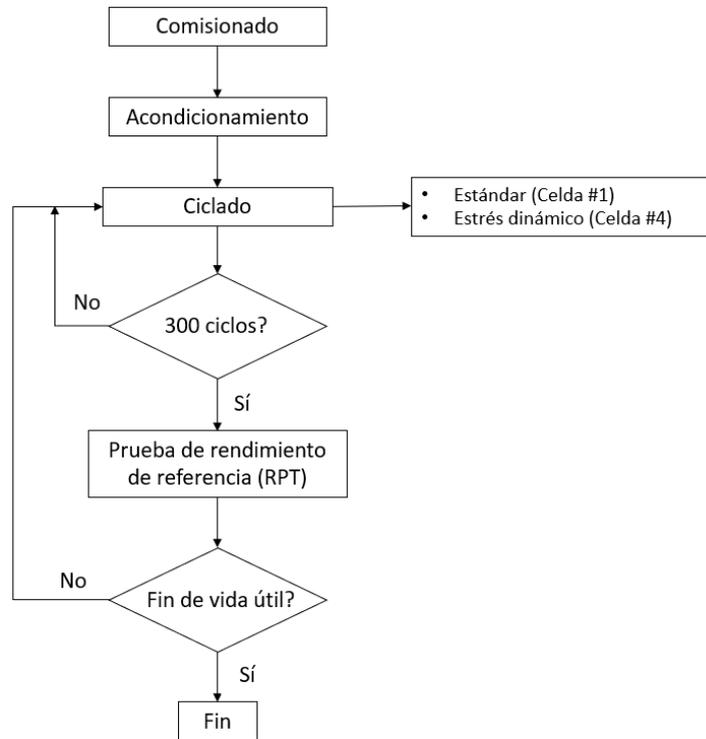


Figura 5.2. Diagrama de flujo del procedimiento de prueba.

5.2.1. Comisionado de celdas

La primera etapa consiste en la preparación de la prueba y de las muestras. Las celdas se pesan, se miden, se mide su tensión en vacío y se etiquetan, así se asegura que las celdas utilizadas están dentro de los parámetros normales; en caso contrario la celda se descarta de los ensayos de reproducibilidad. A continuación, se lleva a cabo la preparación previa a la prueba, que requiere ajustar el software y el hardware de la máquina de prueba para lograr una mayor confiabilidad y precisión de las mediciones.

5.2.2. Acondicionamiento

Antes de comenzar el ciclado de las celdas es necesario realizar pruebas de acondicionamiento, de este modo se tiene una referencia inicial del estado de la celda pudiendo realizar un seguimiento y comparar su estado con el estado inicial. Estas pruebas determinan la capacidad efectiva de las celdas de ensayo y, en ellas, se realizan

tres ciclos de descarga CC diferentes con la carga estándar. Cuando la capacidad se ha estabilizado se realizan ensayos termodinámicos a $C/25$ con descansos de 2 horas entre cada ciclo. De estas pruebas se obtienen también los valores iniciales de resistencia interna.

La duración total de estas pruebas está en torno a los 15 ciclos que suman un tiempo de ensayo de alrededor de una semana.

5.2.3. Ciclo Continuo

Cuando terminan las pruebas de acondicionamiento, comienza la etapa de ciclo continuo. El ciclo continuo consiste en una serie de ciclos continuos completos de carga y descarga para cada celda. A continuación, se describen los diferentes tipos de ciclado.

- **Ciclado estándar:** es un ciclado que permite evaluar el envejecimiento y el rendimiento en condiciones normales de prueba. Se realiza una secuencia de cargas completas continuas y descargas en condiciones estándar. En la Figura 5.3 se muestra el ciclado, la carga estándar es de CC a 1C (2,3 A) hasta que la celda alcanza la tensión de carga (3,6 V), seguido de una etapa CV. La descarga estándar es de 1C hasta que la celda alcance la tensión de corte (2 V). Esta secuencia se repite y se realiza una prueba de rendimiento (RPT).

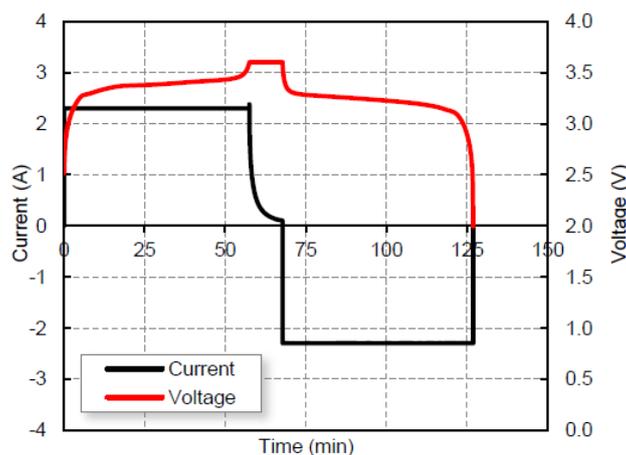


Figura 5.3. Proceso de ciclado estándar, evolución de corriente y voltaje de la celda vs tiempo de carga [5].

- **Ciclado de estrés dinámico:** El ciclado de estrés dinámico consiste en realizar una carga rápida y una descarga en un solo ciclo. El protocolo de carga rápida empieza con una fase CC a corriente constante 4C, seguida de una segunda fase CC a 1C. La última fase CV, que dura cinco minutos, es un cambio de tensión de carga constante. Después de la carga rápida, hay un descanso de 2 minutos, seguido de una carga rápida de 1C hasta que alcanza una tensión de corte (2 V). La carga rápida sigue el protocolo de carga multietapa (4C-1C-CV). La descarga se lleva a cabo utilizando un perfil normalizado de descarga de potencia variable (*Dynamic Stress Test, DST*) que, consiste en una serie de perfiles de pulsos de potencia que imitan los regímenes de aceleración y el frenado durante una conducción de vehículos simulada [31], Figura 5.4. a). La secuencia de descarga termina cuando la tensión alcanza el voltaje de corte de la celda (2V). El perfil de un ciclo completo de carga y descarga se muestra en la Figura 5.4. b). La secuencia se repite durante 300 ciclos y después se hace la RPT.

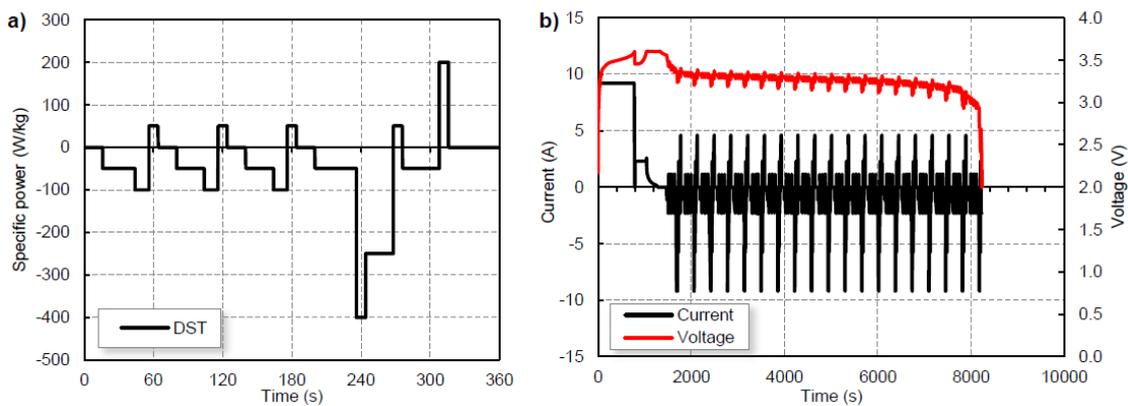


Figura 5.4. a) Protocolo de prueba de esfuerzo dinámico (DST) en un ciclo y b) secuencia completa del ciclo de estrés dinámico, que consiste en una carga rápida seguida de ciclos repetidos de descarga DST [5].

5.2.4. Prueba de rendimiento de referencia (RPT)

Las pruebas de rendimiento de referencia (RPT) son pruebas diseñadas para obtener la información necesaria para determinar la degradación que se produce en la celda. También mide la capacidad máxima alcanzable y la resistencia interna de las celdas (IR).

Las pruebas incluyen dos cargas estándar a 1C con descargas en CC en 1C y C/3 y una carga final de CC y descarga a C/25 con dos horas de descanso entre ciclos. Una vez finalizados los RPTs, se evalúa si la celda llegó al final de su vida útil, estimada en una pérdida de capacidad del 20%. Si no es así, el procedimiento se repite y se continúa ciclando.

5.2.5. Equipo para el ciclado

Las pruebas de ciclado y envejecimiento de la batería se realizaron en un sistema de prueba diseñado para la I+D en el campo de la electroquímica y acumuladores. El sistema del fabricante Arbin, modelo BT-2000, posee cuatro canales independientes que permiten hacer ensayos simultáneos e independientes con diferentes baterías, lo que reduce el tiempo de obtención de resultados [24]. En la Figura 5.5 se observa este sistema que se encuentra en el Laboratorio de Baterías de la Universidad de Oviedo.

El equipo tiene las características técnicas apropiadas para el ensayo de baterías, siempre dentro de márgenes de potencia relativamente bajos (5 V, 5 A por canal, posibilidad de paralelizado). Entre sus características estáticas destacan su exactitud y resolución recopilando datos de manera fiable. Cabe destacar que, los tiempos de muestreo se tomaron cada 10 mV durante los ensayos de envejecimiento y cada 5 mV durante los ensayos de RPT. Con este muestreo se recopila la información necesaria para el análisis de las baterías.

Bajo la carcasa están los módulos de instrumentación, control y adquisición de datos y los módulos de potencia. El usuario realiza la programación y control del equipo a través de un PC con un software (MITS Pro) que ejecuta la labor de control y programación de los ensayos a realizar sobre las baterías. De este modo, los resultados obtenidos quedan almacenados en el PC para su posterior análisis.



Figura 5.5. Sistema de prueba Arbin BT-2000.

También se emplea una cámara climática para realizar los ensayos a una temperatura ambiente controlada, en este caso, la temperatura de trabajo fue de $23^{\circ}\text{C}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Controlar la temperatura en los ensayos de baterías es muy importante ya que, muchas propiedades de las LIBs dependen de ella, más aun si las baterías van a someterse a ciclados de larga duración que deben realizarse bajo las mismas condiciones de operación [24]. El Laboratorio de Baterías cuenta en sus instalaciones con una cámara climática Memmert modelo 1-CP500, Figura 5.6, con una potencia de 500 W, un volumen de 100 L y un rango de temperatura de $0\text{-}60^{\circ}\text{C}$. La cámara climática está conectada con el equipo Arbin



Figura 5.6. Cámara climática Memmert I-CP500.

En la siguiente Figura 5.7 se puede ver el tipo de estructura típica de ensayo. En primer lugar, se tiene la estructura de ensayo donde quedan perfectamente conectados el PC con el software empleado (MITS Pro) con la cámara térmica y el equipo Arbin. Una vez está montado, se estudian y diseñan los ensayos en función del tipo de celda de estudio y su aplicación (celdas de potencia, aplicación EVs, etc.), estableciendo los parámetros necesarios para el estudio (tensiones, corrientes, C-rates). Después se realiza el montaje hardware, se coloca la celda en la cámara y se conectan los termopares y sensores, cuya función es mantener la temperatura del ensayo constante, y se ensaya.

Una vez se haya ensayado, se compilan y organizan los datos generados por el software en hojas de Excel para poder trabajar con ellos, realizando las gráficas y figuras necesarias que lleven al análisis y estudio de la degradación de la celda.

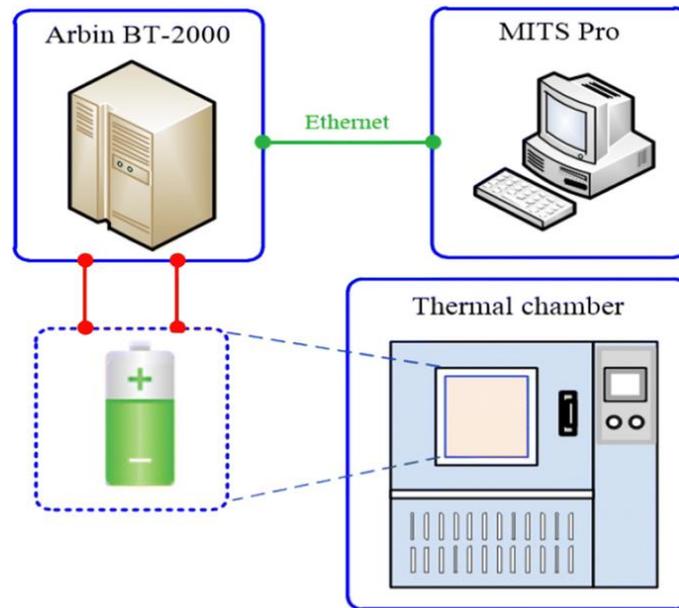


Figura 5.7. Esquema de funcionamiento del equipo para el ensayo de LIBs.

5.3. Apertura de celdas y fabricación de celdas botón

Después de haber envejecido las celdas mediante las pruebas descritas en la sección anterior, se procede a la apertura de las mismas. El proceso de apertura es el mismo para ambas celdas. El proceso de apertura se llevó a cabo en Instituto de investigación ISEA de la Universidad RWTH Aachen, y fue realizado por personal investigador del Laboratorio de Baterías de la Universidad de Oviedo.

El proceso de apertura comienza aplicando una descarga profunda (i.e., CC + CV@2V hasta que la corriente decaiga a $C/200$) a la celda para asegurar que el electrodo negativo esté completamente deslitiado. De esta forma se evitan posibles reacciones laterales que puedan conllevar a riesgo de cortocircuito. Además, deslitiar completamente el ánodo también facilita el cómputo de la pérdida de litio. A continuación, se cortan los extremos de la batería con un cortatuberías, Figura 5.8, para proseguir con su corte longitudinal donde se extraen los electrodos por separado, el electrodo positivo (LFP) y el electrodo negativo (GIC).



Figura 5.8. Apertura de celda con cortatuberías para extraer los electrodos.

Este proceso se realiza en una caja de guantes modelo VAC-Nexus one, Figura 5.9. Debido a que algunos de los componentes de un LIB reaccionan con O_2 y H_2O , la atmósfera de la guantera se llena de Argón puro que contiene O_2 y H_2O en un rango muy bajo de ppm (<10 ppm y <1 ppm, respectivamente).



Figura 5.9. Guantera VAC-Nexus one [5].

El proceso de apertura es un proceso complejo que conlleva trabajar con mucha precisión ya que, durante la apertura de la celda puede haber cortocircuitos internos ya sea por la presión o deformación ejercida en la celda. Por tanto, se debe determinar previamente una posición ideal de corte de la celda.

La siguiente Figura 5.10 es un esquema del proceso seguido para la apertura de la celda.

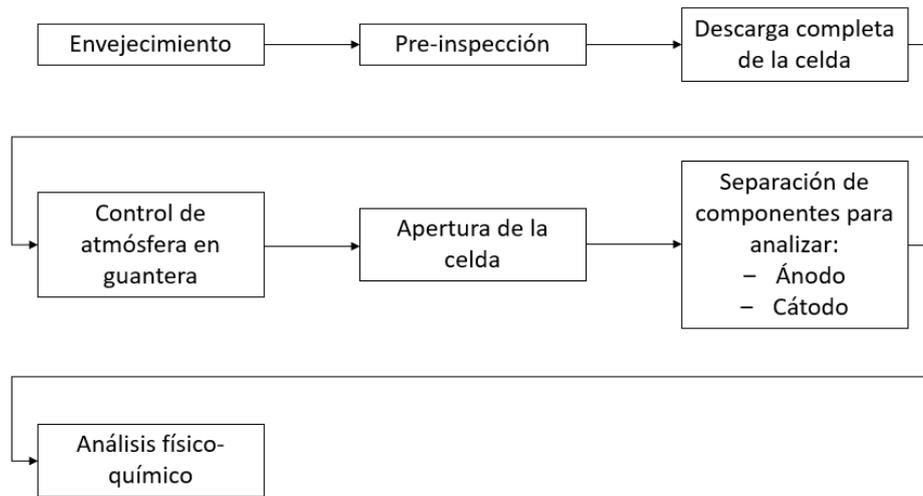


Figura 5.10. Etapas para la apertura de celdas [26].

El electrodo de estudio de esta memoria es el electrodo de grafito, por tanto, las celdas botón se fabrican a partir de este electrodo. Las celdas botón se obtienen de distintas zonas del electrodo para hacer un estudio de la degradación en función de las no uniformidades causadas por los gradientes de corriente y temperatura de los electrodos durante el funcionamiento de las baterías. En la Figura 5.11 (no está realizada a escala) se observa cómo se han obtenido estas celdas botón diferenciando la zona externa (outer), zona media (half-way) y zona interior (inner) del electrodo. Esta división ayudará posteriormente a la extracción de datos y conclusiones relativas a las no uniformidades en el envejecimiento de los electrodos. La numeración de la Figura 5.11 se corresponde al total de celdas botón proyectadas en un estudio más completo y que queda fuera del alcance de este trabajo, donde se incluye la fabricación de celdas botón completas con electrodo positivo (LFP) y electrodo negativo (GIC).

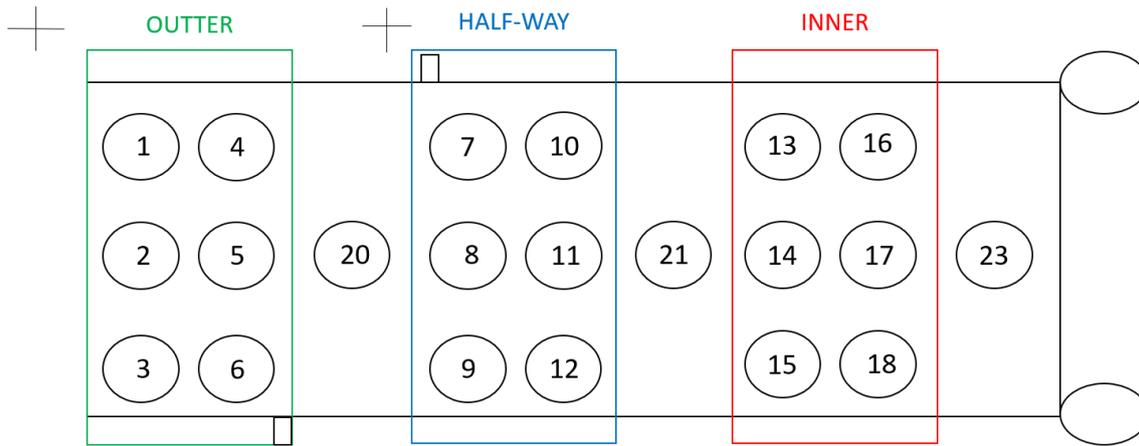
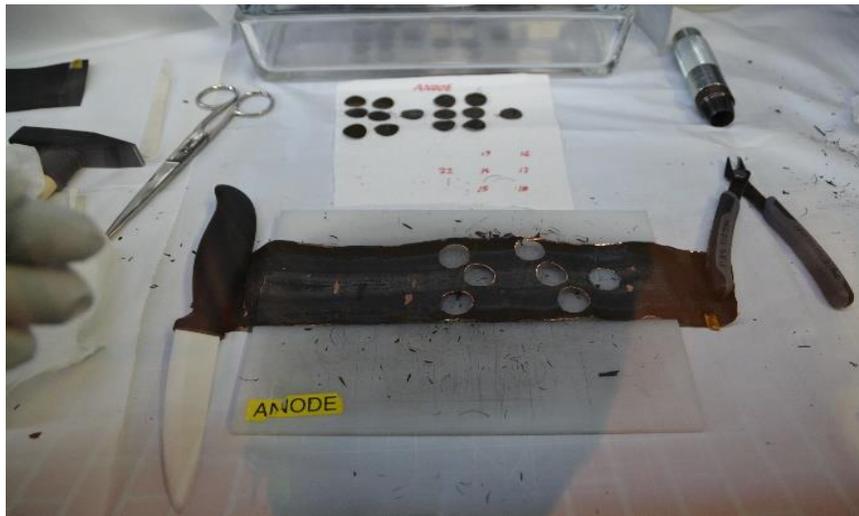


Figura 5.11. Celdas botón en el electrodo de grafito.

Con la banda de electrodo estirada y utilizando una herramienta específica de troquelado de 16 mm de diámetro, se troquelea el electrodo extrayendo pequeños círculos que serán los electrodos de las celdas botón. La extracción se debe realizar con mucha delicadeza para que el electrodo no se deteriore. Todo este proceso de perforación se realiza en atmósfera inerte, es decir, sigue realizándose dentro de la guantera. Parte de los materiales empleados y el proceso de fabricación se observan en la Figura 5.12.

Después de obtener los electrodos que formarán las celdas botón, se procede al montaje. Se coloca el electrodo de grafito sobre una lámina de acero inoxidable, encima de este se puso una capa de fibra de vidrio de borosilicato Whattman, que actúa como separador entre ambos electrodos, y se le añadieron unas gotas de electrolito con ayuda de una jeringa. A continuación, se coloca el electrodo positivo que es litio puro, por encima de él se pone un plástico y un resorte de acero inoxidable. Por último, se añade otra lámina de acero inoxidable y se prensa en un equipo adecuado. En la Figura 5.13 se muestra un esquema del procedimiento.

a)



b)



c)



Figura 5.12. a) Herramientas y fabricación de celdas botón. b) Electrolito. c) Fibra de borosilicato Whattmann actuando como separador.

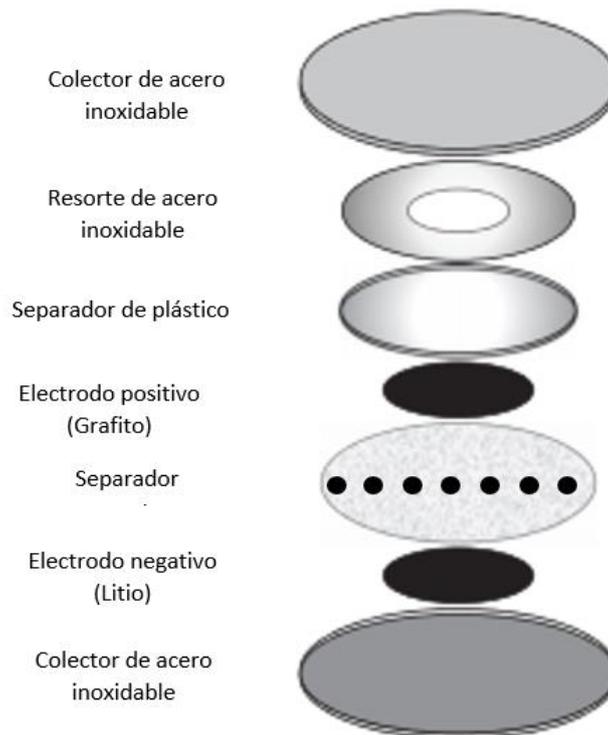


Figura 5.13. Fabricación teórica de celdas botón [32].

La Figura 5.14 muestra el proceso real (en el laboratorio) de fabricación de celdas botón. En la imagen, tanto los electrodos como láminas de litio y arandelas están ya cortados, y el electrolito y las fibras de borosilicato Whattmann preparadas para el montaje. Como se ha dicho anteriormente, la fabricación de celdas botón es un proceso complejo, por tanto, es imprescindible la preparación y el orden a la hora de trabajar ya que, el trabajo debe realizarse en una sesión.



Figura 5.14. Fabricación en guanteras de celdas botón.

Una vez fabricadas las celdas botón se someten a diferentes ciclos de prueba como se explica en la siguiente sección. Con los resultados obtenidos podrá estudiarse la degradación del electrodo de grafito.

5.4. Ciclo de diagnóstico

Con las celdas botón ya fabricadas se realizan los ciclos de diagnóstico, que son pruebas consistentes en someter a las celdas botón a seis ciclos a diferentes índices de carga. El equipo equivalente al empleado para realizar estos ciclos se muestra en la Figura 5.15, se trata del modelo BTS9000 del fabricante Neware.



Figura 5.15. Equipo de prueba BTS9000.

El equipo de prueba Neware se configura con los protocolos específicos para celdas botón y puede comenzar el ensayo de las mismas. Las celdas botón se ensayan paralelamente en los múltiples canales del equipo como se observa en la Figura 5.16.

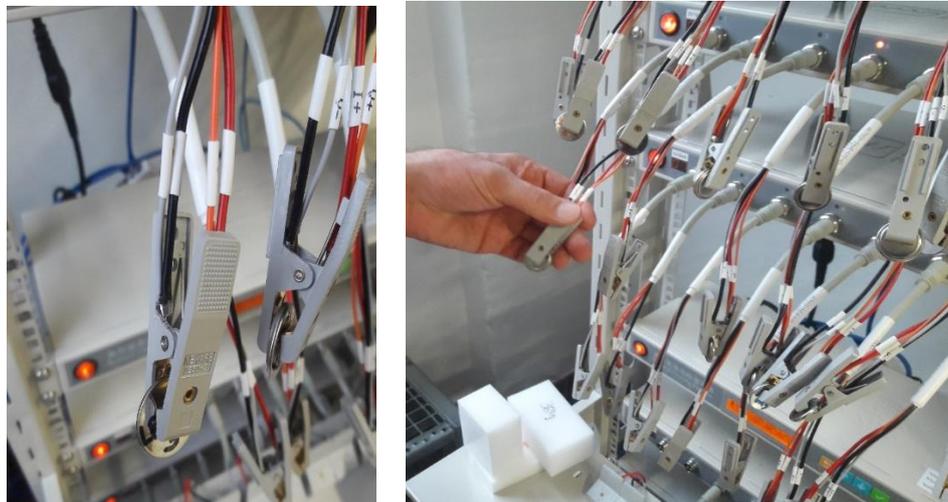


Figura 5.16. Disposición final de las celdas botón para realizar los ensayos.

Generalmente, cada ciclo consta de dos cargas y dos descargas, con descansos de 2 horas entre cada una. La segunda carga y descarga dentro de cada ciclo se realizan para asegurar que el proceso de (des)litiación está completo. El proceso de ciclado se muestra en la siguiente Figura 5.17 mediante un flujograma.

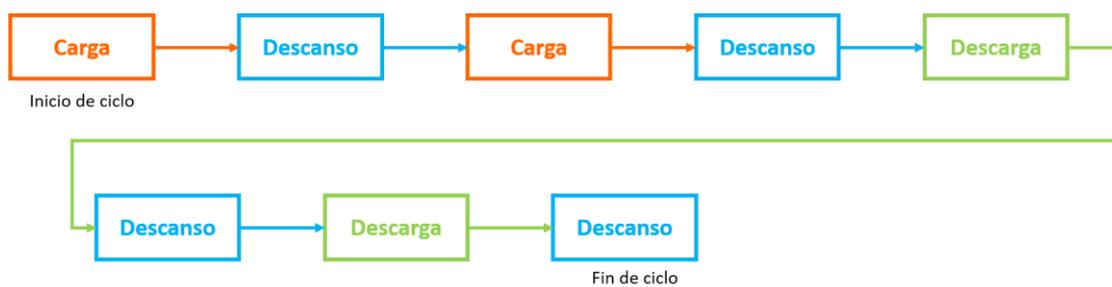


Figura 5.17. Flujo de carga/descarga de una celda para un ciclo específico.

Aunque cada celda completa fuera sometida a un ciclado diferente, el ciclo de diagnóstico consta de las mismas etapas para así realizar la comparación entre ambas celdas bajo los mismos criterios.

Cabe destacar que, de la celda completa envejecida se fabricaron las celdas botón señaladas en la figura 5.11 y todas ellas se sometieron al ciclo de diagnóstico, pero algunas de ellas son consideradas como celdas e inservibles por motivos asociados al complejo proceso de fabricación de semicelda. En el siguiente capítulo cuando se realice el análisis de cada celda, se mostrará cuáles fueron las celdas botón de las que se obtuvieron datos válidos para el estudio.

Los resultados obtenidos mediante estas pruebas en las celdas botón permiten analizar algunos parámetros sobre la distribución de la degradación del electrodo de grafito de las celdas comerciales envejecidas.

6. Trabajo realizado y análisis de resultados obtenidos

En este capítulo se realiza el análisis y discusión de los datos obtenidos a partir de las celdas botón con el objetivo de estudiar el estado de degradación de las celdas comerciales completas previamente envejecidas. En particular, en este Trabajo el objeto de estudio es el electrodo negativo de grafito.

Las celdas de estudio denominadas Celda #1 y Celda #4, fueron sometidas a diferentes tipos de ciclado de envejecimiento, ciclado estándar y ciclado con estrés dinámico respectivamente. Por este motivo se realiza por separado el análisis de cada semicelda fabricada a partir de dichas celdas completas.

Se analiza el estado de la capacidad de cada celda después del envejecimiento comparando los resultados de las celdas botón y finalmente se expondrán los posibles motivos de envejecimiento en función de los resultados obtenidos.

La nomenclatura empleada en ambas celdas para referirnos a las celdas botón es “GICx-y”, donde “x” se refiere a la posición de la celda botón e “y” se refiere al número de la celda completa de estudio (Celda #1 o Celda #4).

6.1. Celda #1 (Ciclado estándar)

Las celdas botón útiles obtenidas corresponden con las posiciones marcadas en negrita (celdas 2, 7, 8, 16 y 18) tal y como se muestra en la Figura 6.1. El resto de las celdas son reservadas para el estudio de celda botón completa (GIC||LFP) o celdas que murieron durante el proceso de fabricación y/o ciclado, como es el caso de las celdas 4 y 13.

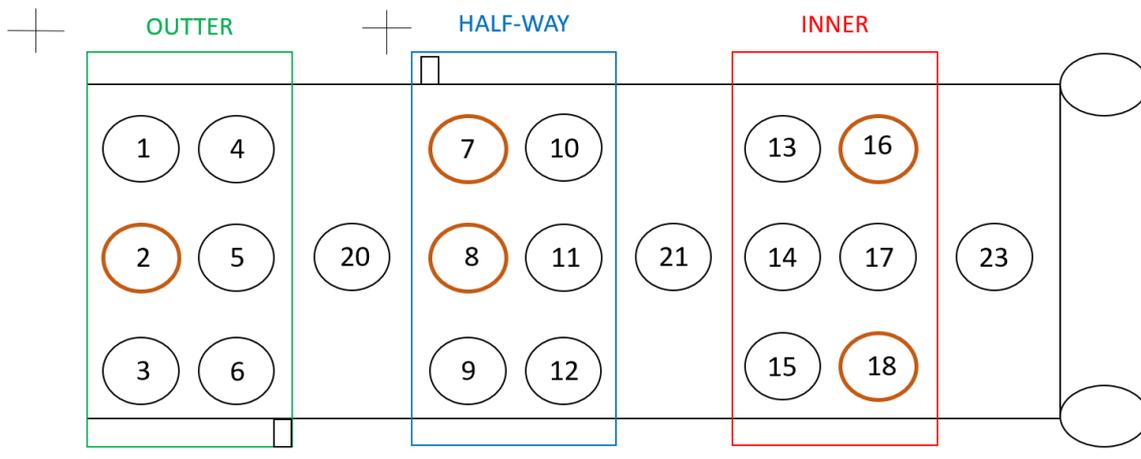
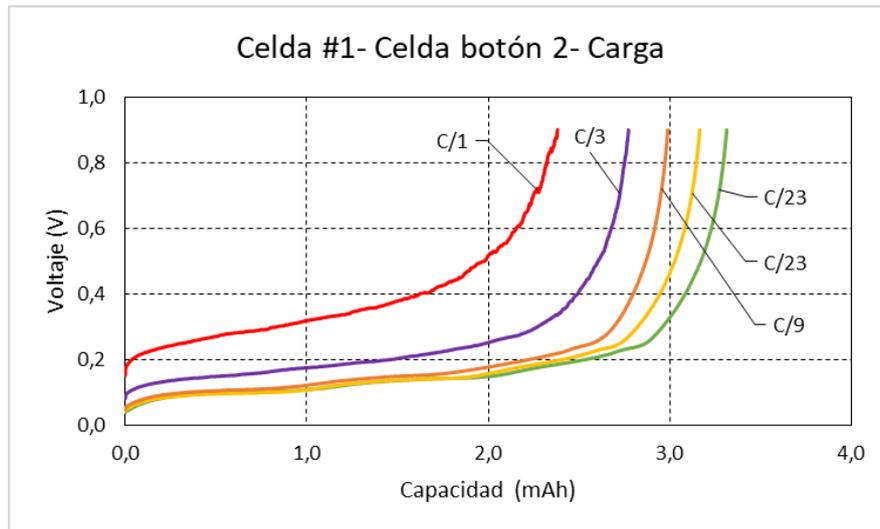


Figura 6.1. Celdas botón de la celda comercial #1.

Los datos obtenidos de estas celdas se analizan para estudiar cómo el envejecimiento y la posición de la celda botón, *outter*, *half-way* o *inner*, afecta a la capacidad tras el ciclado. Este análisis se lleva a cabo comparando las curvas de carga y descarga de cada celda botón.

En la Figura 6.2 se comparan las curvas de carga y descarga a diferentes índices de la celda botón 2, GIC2-1. Las etiquetas presentes en las curvas corresponden al C-rate de cada ciclo.

a)



b)

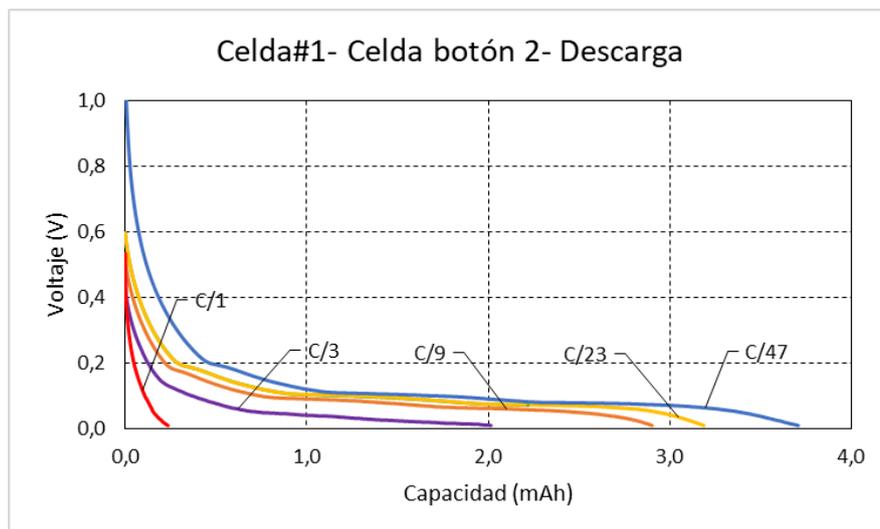


Figura 6.2. Curvas tensión vs capacidad en a) carga y b) descarga del ciclado de la celda botón GIC2-1 (exterior).

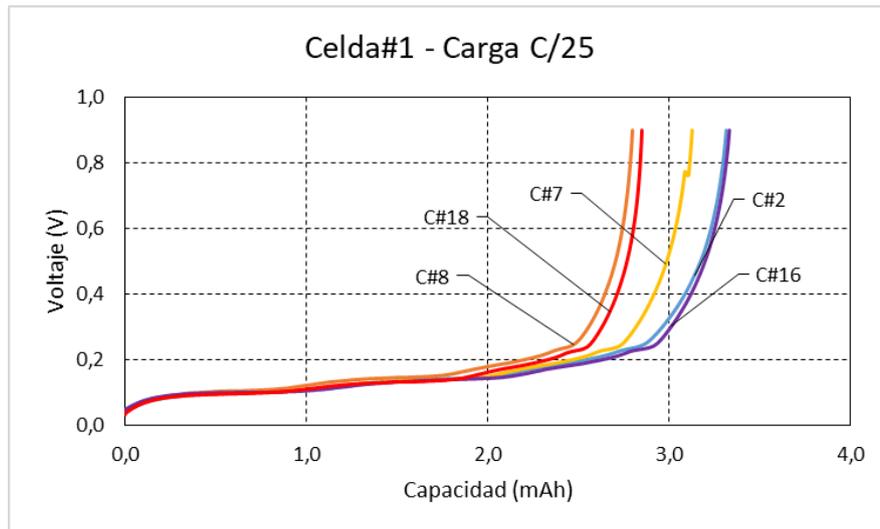
En primer lugar, cabe destacar que, en las curvas de carga y descarga del electrodo de grafito la carga del primer ciclo se hace para descargar por completo la celda. Por este motivo, en las curvas de carga no aparece la primera carga debido a su corta duración. No obstante, el ciclado de referencia inicial se establece con la descarga a C/50. Al igual que, en las curvas de descarga los ciclos 2 y 3 coinciden a C/25.

En las curvas obtenidas existe una disminución de la capacidad a medida que el C-rate aumenta. Esto se debe a los efectos cinéticos ya que las celdas botón tienden a tener una

resistencia interna mucho mayor que las celdas comerciales, las cuales son fabricadas en procesos industriales optimizados. Esto se observa con detalle en las cargas y descargas lentas $C/23$ y $C/9$, donde la pérdida de capacidad no es tan acusada. Por el contrario, en el resto de ciclos de carga y descarga, los más rápidos $C/3$ y $C/1$, esta pérdida es bastante acusada. Esto es debido al fenómeno de polarización. Este efecto ocurre en todas las demás celdas botón, tal y como se muestra en los Anexos. Por lo tanto, para realizar con mayor precisión el estudio de la degradación y su distribución en la superficie del electrodo, se han de realizar las comparaciones entre celdas botón a índices termodinámicos.

En la Figura 6.3 se realiza una comparación de las curvas de carga y descarga de las celdas botón útiles cuando se ciclaron a una carga-descarga lenta $C/25$. Cada celda aparece referenciada en la gráfica con la etiqueta $C\#x$, donde x corresponde a la posición ocupada por la misma.

a)



b)

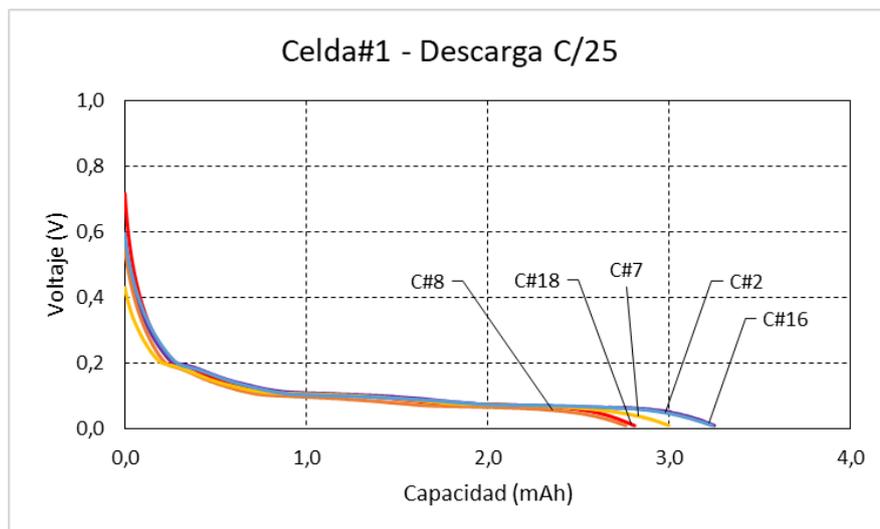


Figura 6.3. a) Carga y b) Descarga de las celdas botón bajo condiciones termodinámicas de C/25.

La curva de la celda externa corresponde con la curva azul (C#2), las curvas amarilla y naranja con las celdas intermedias y las curvas morada y roja con las celdas internas. Según se mostró en otros trabajos [29], las celdas botón internas (C#16 y C#18) sufren mayor degradación que las externas (C#2, C#7 y C#8) y sus capacidades son menores. Los resultados obtenidos no muestran esa tendencia. No obstante, sí muestran una dispersión de capacidades muy baja y una capacidad media en torno a 3 mAh.

Un motivo por el que no se observa una mayor degradación en las celdas internas es debido al proceso de fabricación de las celdas: al fabricar las celdas y ser este un proceso manual no hay garantías exactas de que haya exactamente la misma cantidad de masa en toda la celda. Durante el troquelado pueden saltar astillas y las muestras pueden no tener la misma cantidad de material activo, algo que desconocemos ya que las muestras no se pesaron. Algunas celdas botón, como la exterior y las intermedias, siguen el comportamiento esperado pero las celdas internas no. Asimismo, otro posible motivo de la baja dispersión es que estas celdas botón ensayadas se corresponden a la celda con ciclado estándar, que muestra una degradación mucho más suave y lineal [5], lo cual podría incurrir en una degradación más uniforme del electrodo.

6.2. Celda #4 (Ciclado estrés dinámico)

La celda #4 fue sometida a ciclado por estrés dinámico y las celdas botón útiles corresponden a las posiciones 2,7,8 y 9 como se muestra en la Figura 6.5.

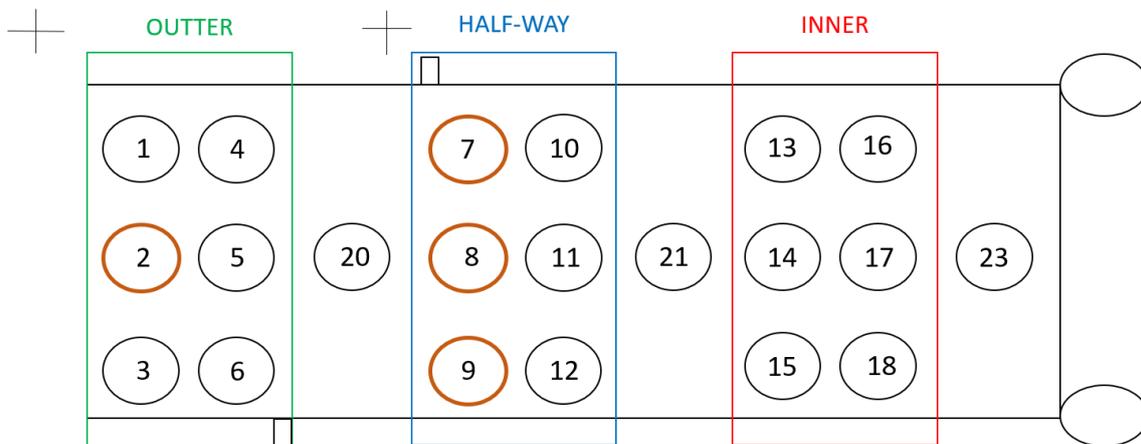
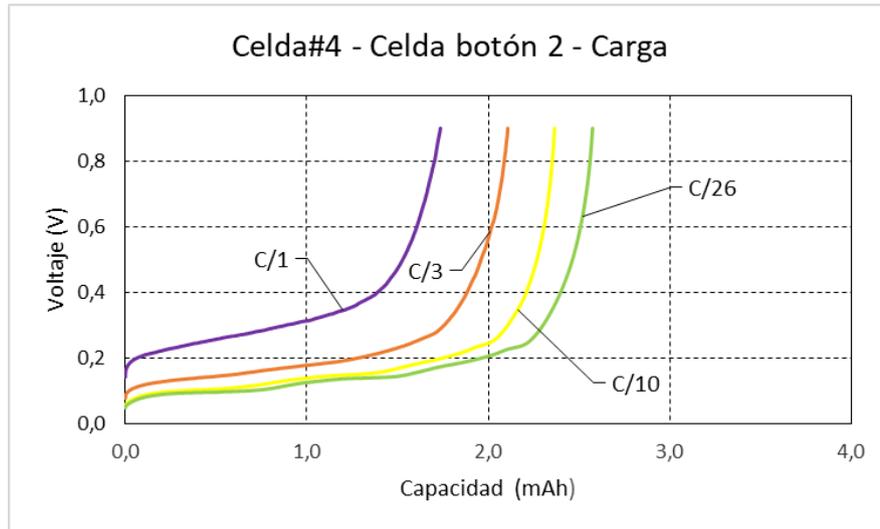


Figura 6.5. Representación de las celdas botón de estudio en la celda comercial sometida a estrés dinámico.

Se sigue el mismo procedimiento que en la celda #1 para el análisis del envejecimiento, es decir, se realizan las curvas de carga y descarga de las celdas botón útiles. En la Figura 6.6 se muestran las curvas de carga y descarga de la celda botón GIC2-4 a diferentes C-rates. Sucede lo mismo que en la celda #1, la carga del primer ciclo es muy rápida y no aparece, pero sí aparece la descarga del primer ciclo, así como la descarga del segundo y

tercer ciclo coinciden. Al igual que sucedía en la Celda #1, se puede observar cómo la cinética afecta en gran grado la celda GIC2-4 mostrada, donde las capacidades se ven reducidas y los sobrepotenciales aumentados, a medida que aumenta el C-rate.

a)



b)

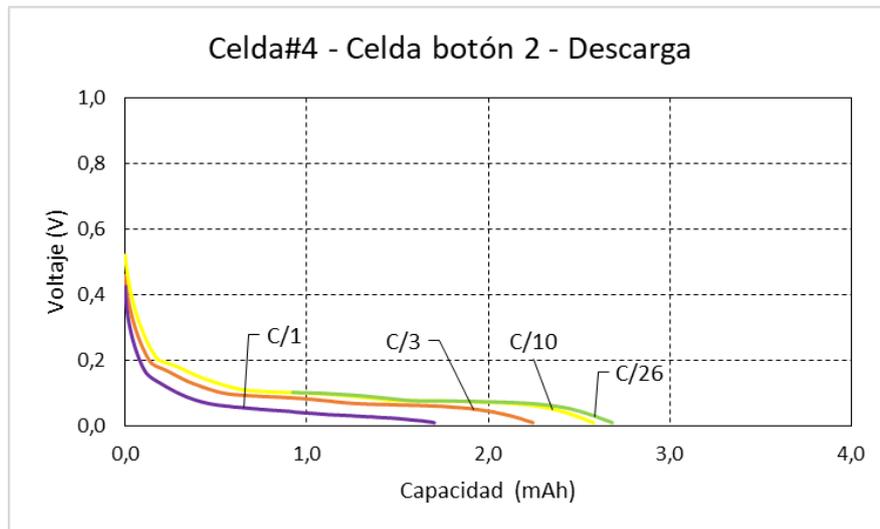


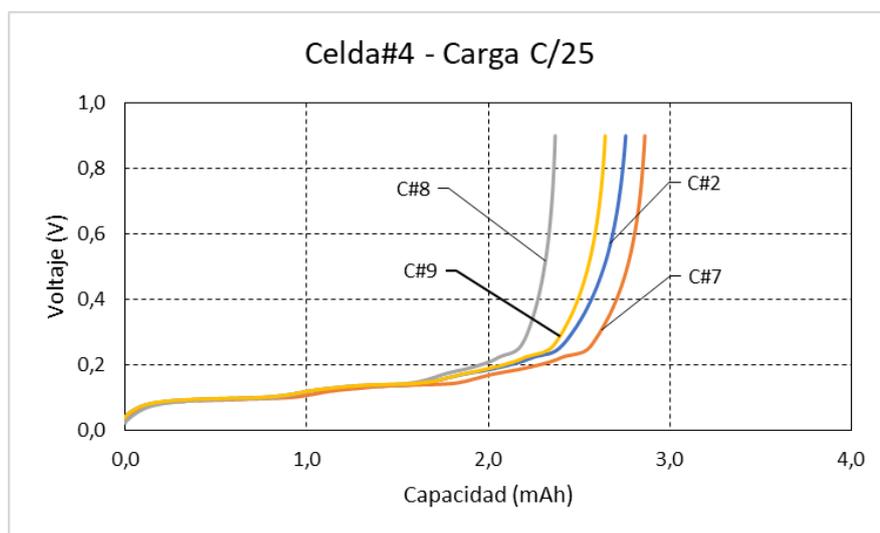
Figura 6.6. Curvas de a) carga y b) descarga de la celda botón GIC2-4 (exterior) de los ciclos a los que fue sometida.

Si comparamos la Figura 6.6, curvas carga y descarga de la celda sometida a estrés dinámico, con la Figura 6.2, curvas de carga y descarga de la celda sometida a ciclado

estándar, se observa que las capacidades en la celda #4 son menores; esto se puede asociar a que las condiciones de operación sufridas por la celda #4 son más severas y, por tanto, su degradación es mayor.

También se compararon las curvas de carga y descarga a velocidad lenta ($C/25$) de las celdas botón para comparar la capacidad y posible degradación dependiendo de la zona en la que se encuentren.

a)



b)

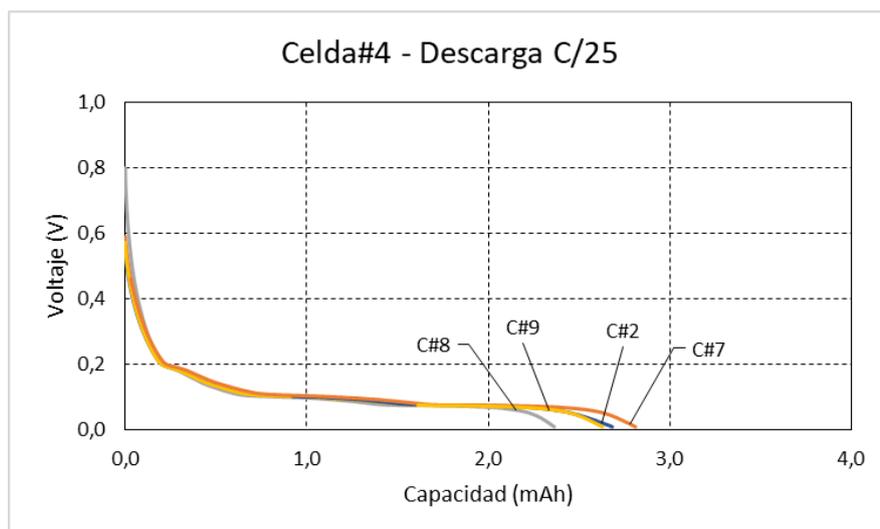


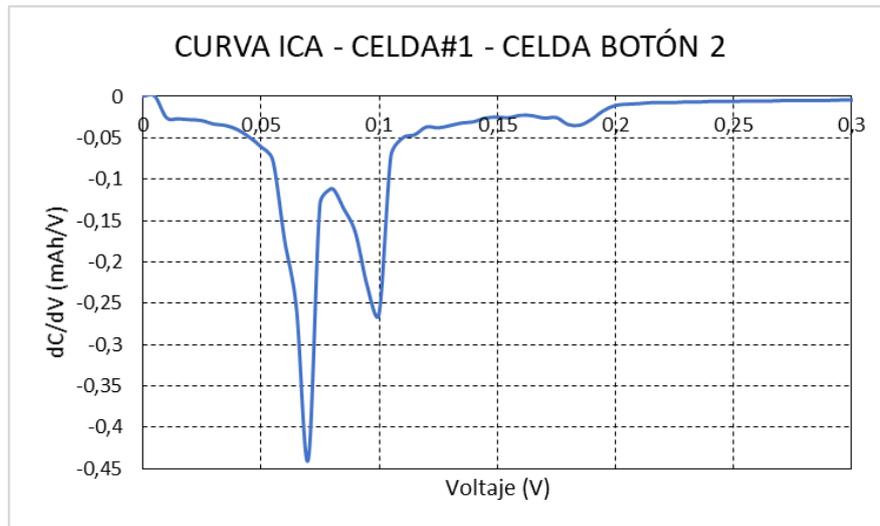
Figura 6.7. a) Carga y b) Descarga de las celdas botón bajo condiciones termodinámicas de $C/25$.

Al igual que sucede en la celda #1, una celda botón intermedia, en este caso la 7, tiene más capacidad que la celda externa. La explicación es la misma que en la celda #1, puede deberse a un error durante la fabricación de las celdas ya que no se pesaron. Comparando la Figura 6.3 con la Figura 6.7 se observa que, la celda #4 presenta mayor degradación y dispersión que la celda #1 independientemente de la zona donde se hayan tomado las celdas botón, para los mismos cm^2 de grafito se tiene menos capacidad en la celda #4. Esto es un indicador que la celda sometida a estrés dinámico sufrió más degradación que la celda sometida a ciclado estándar.

6.3. Estudio de la degradación en el electrodo de grafito

En primer lugar, se muestran curvas ICA de dos celdas botón significativas, extraídas de las celdas #1 y #4, Figura 6.8. Resulta interesante mostrar estas gráficas para comprobar la correcta fabricación de las celdas, así como por la importancia que tiene generar las curvas ICA para estudios más avanzados, en vista a futuras investigaciones que quedan fuera del ámbito de este Trabajo.

a)



b)

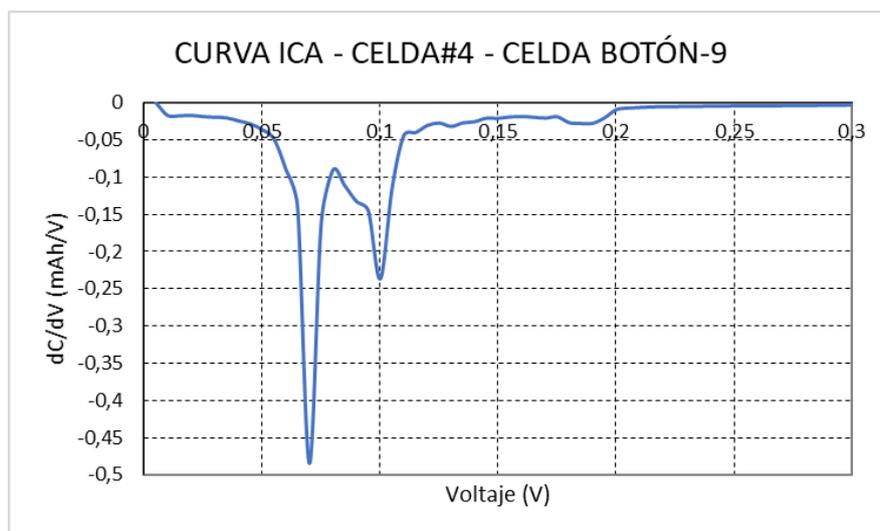


Figura 6.7. Curvas ICA a) celda sometida a ciclado estándar y b) celda sometida a ciclado por estrés dinámico.

Las curvas siguen una forma y una proporción de picos típicos del grafito, lo que sirve para corroborar que los resultados de los ensayos, dentro de la variabilidad intrínseca en los procesos de fabricación de semicelda, son aceptables. Estos resultados se muestran con relativa repetitividad en todas las celdas botón; todas las curvas ICA de las celdas ensayadas, así como sus cálculos de área se encuentran en el capítulo 9 Anexos, para análisis más detallados de trabajos futuros.

Al realizar los ensayos frente a litio, no se pueden calcular pérdidas de litio (LLI) ni de material activo (LAM), ya que LAM es una pérdida que afecta proporcionalmente a todos los picos y, por lo tanto, no se ve en ensayos puntuales frente a litio. Por otro lado, la LLI no se puede analizar en un ensayo puntual de semicelda, ya que tenemos un inventariado (“almacén” de litio “inagotable”).

Por otro lado, resulta idóneo comparar las semiceldas fabricadas a partir de un electrodo de grafito degradado con un electrodo de grafito fresco para tener una referencia. No obstante, en su momento, y por razones de logística, no se pudo realizar la apertura del grafito fresco y solo se abrieron las celdas envejecidas, Celda #1 y Celda #4.

El Laboratorio de Baterías tiene valores de ensayos previos realizados, a partir de los cuales podrían compararse las densidades de capacidad estimadas, pero en este caso tampoco es posible. El problema es que el proceso de fabricación de las celdas botón de los ensayos previos y el actual son muy diferentes. Se tienen diferentes áreas, cantidades de litio, presión sobre los electrodos, y diferentes concentraciones de electrolito. También la arquitectura de montaje es diferente, las celdas de este Trabajo son de tipo botón, y las previas, son Swagelok. Además, como se ha dicho a lo largo del Trabajo, la cinética juega un papel crucial a la hora de dar capacidades y las celdas Swagelok están ensayadas a un C-rate ($C/12.5$) mientras que las celdas botón se ensayan a $C/25$. Por todo ello, las celdas no son comparables debido a la cantidad de factores que causan diferencias y posible distorsión. Como conclusión, en futuros trabajos siempre se realizará la apertura de una celda fresca de referencia siguiendo el mismo proceso que las degradadas, y si puede ser, a la vez en el espacio temporal para así minimizar los errores siendo las comparativas mucho más precisas. En la Figura 6.8. a) se muestra una imagen del electrodo de grafito fresco del ensayo previo y en la b) se observa el electrodo de grafito degradado del trabajo actual, aunque no pueden compararse numéricamente sí pueden apreciarse los efectos que sufre tras la degradación.

a)



b)



Figura 6.8. a) Electrodo de grafito fresco y b) Electrodo de grafito degradado.

Por otro lado, como vimos en las secciones anteriores, los datos cinéticos obtenidos no son suficientes para observar los efectos de disminución de la capacidad debido a los errores en la fabricación de las celdas botón, así que se realiza un estudio termodinámico donde comparamos la dispersión de la capacidad para las celdas botón a una velocidad de $C/25$ tanto en carga como en descarga. En la siguiente Tabla 2 se muestran los datos obtenidos en el electrodo de grafito en las celdas de estudio para poder compararlos.

Celda		Capacidad media (mAh)	Desviación (mAh)
Celda #1	Carga	3,022	0,218
	Descarga	2,762	0,339
Celda #4	Carga	3,006	0,215
	Descarga	2,570	0,236

Tabla 2. Comparación carga media y desviación entre la Celda#1 y la Celda#4 del electrodo de grafito.

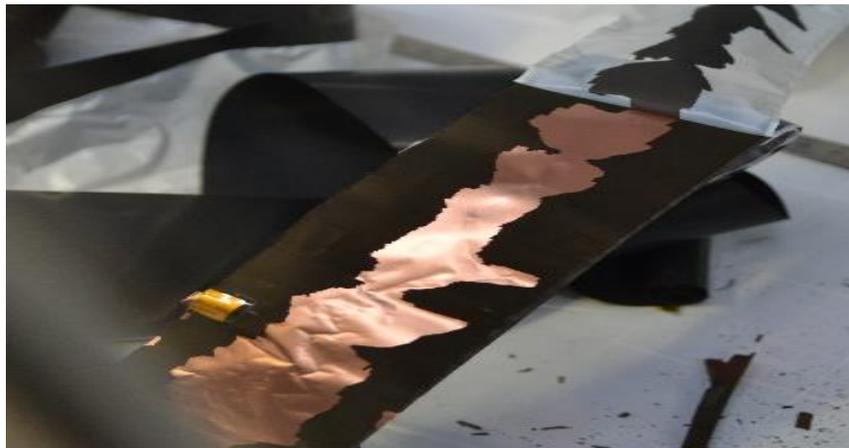
La desviación en el electrodo de grafito, tanto en carga como en descarga, es mayor que en el electrodo de LFP; un valor bajo en la desviación implica que los valores de las

capacidades al mismo C-rate ($C/25$) son parecidas, por tanto, el electrodo de LFP es más estable que el electrodo de grafito, siendo la degradación de este mayor.

Por último, respecto al grafito fresco y aunque este efecto no está cuantificado, resulta evidente tras la apertura (ver Fig. 6.10) que el electrodo de grafito está más degradado en la celda sometida a estrés dinámico (Celda #4) que en la celda sometida a ciclado estándar (Celda #1).

Un efecto muy característico de la degradación en el electrodo de grafito es la deslaminación durante la apertura. Este fenómeno está relacionado con una mayor pérdida de material activo (LAM) detectada en las celdas botón. En la Figura 6.10 se muestran fotografías del estado de deslaminación en las celdas comerciales #1 y #4.

a)



b)

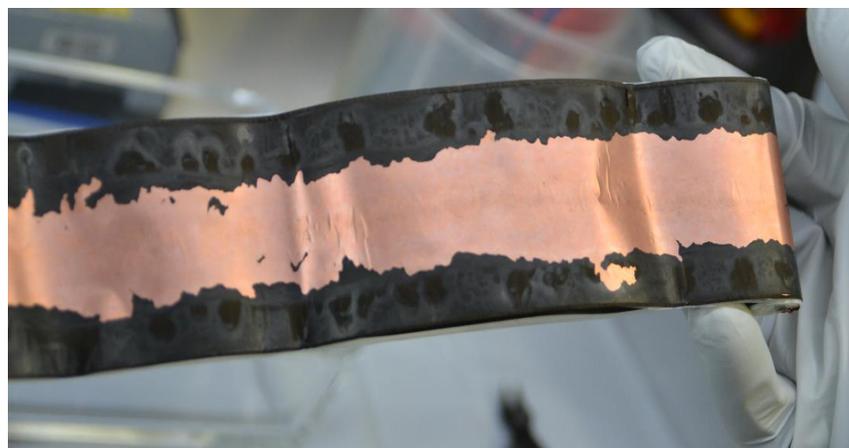


Figura 6.10. Estado de deslaminación de a) celda #1 y b) celda #4.

En la celda completa #1 se observa menor deslaminación que en la celda completa #4. Principalmente se debe a la evaporación del electrolito en el proceso de apertura, observándose que parte del grafito queda pegado en el separador (arriba derecha). En la Celda #4, además de un proceso de deslaminación más prominente, también se observan manchas blancas en la superficie del grafito. Esto es un indicador de electrodeposición, fenómeno que ha sido confirmado en estudios realizados por el personal del Laboratorio de Baterías. La razón de la menor deslaminación también puede ir ligada al ciclado al que fueron sometidas, mientras la celda #1 sufrió un ciclado estándar, la celda #4 sufrió un ciclado más severo, ciclado de estrés dinámico.

Cuando se desmontaron los electrodos de las celdas completas envejecidas, se observó el fenómeno de electrodeposición de litio en la celda #4 pero no en la celda #1. Este efecto se muestra en la Figura 6.11.

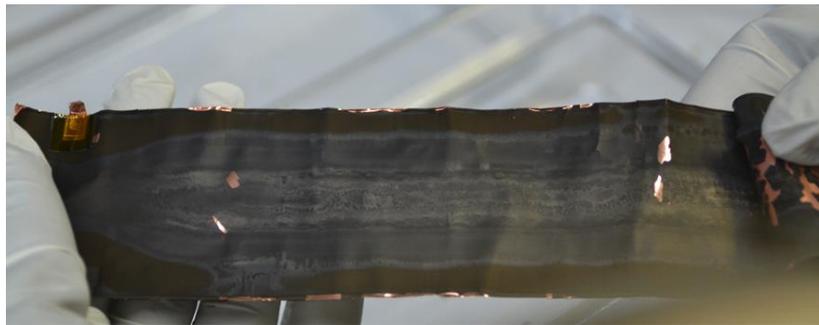


Figura 6.11. Electrodeposición de litio en la celda completa #4.

Se puede concluir que la celda completa #4, envejecida mediante un ciclado por estrés dinámico, está más degradada que la celda completa #1. Presenta mayor pérdida de capacidad, y mediante los análisis de celdas botón (menor capacidad que la Celda #1) y el análisis visual de las fotografías (mayor deslaminación y formación de electrodeposición), se estima que la principal causa de su degradación es la pérdida de material activo (LAM) dando lugar a electrodeposición.

Asimismo, comparando el electrodo de grafito y el electrodo de LFP analizado en estudios previos, se observa que la mayor degradación la sufre el electrodo de grafito, por lo que, la degradación sufrida por la celda completa estará causada principalmente por el electrodo de grafito.

7. Conclusiones y trabajos futuros

Este trabajo ha sido realizado debido a la importancia y a la ubicua presencia de las baterías de ion-litio en multitud de sistemas de ingeniería tanto comerciales, industriales o científicos. A pesar de las continuas mejoras en las prestaciones de la tecnología de baterías, éstas sufren un proceso de envejecimiento con el uso. En el presente trabajo, se realiza un estudio experimental analizando los procesos de envejecimiento de dos baterías comerciales de ion-litio. A lo largo de esta memoria, se han descrito los diferentes mecanismos de envejecimiento que sufrieron dos celdas comerciales y cómo se degradan las mismas, siendo objeto principal de estudio el electrodo de grafito.

El estudio experimental comienza en dos celdas comerciales de tecnología grafito/LFP; la celda comercial #1 fue sometida a un ciclado de envejecimiento estándar y la celda #4 a un ciclado por estrés dinámico. Tras completar el proceso de envejecimiento, las celdas comerciales se sometieron a un proceso de apertura en cámara seca. A partir de los electrodos de grafito extraídos de las celdas completas envejecidas se fabricaron diferentes celdas botón a lo largo del electrodo, para ser sometidas a un proceso de ciclado y así extraer los datos experimentales para el estudio de la degradación en función de la distribución geométrica del electrodo.

Tanto el proceso de envejecimiento de las celdas comerciales como la fabricación de celdas botón y su ciclado, se llevaron a cabo con metodologías de ensayo y técnicas empleadas por personal con amplia experiencia y conocimiento en el campo de las baterías (Laboratorio de Baterías de la Universidad de Oviedo). La metodología y técnicas empleadas están descritas en detalle a lo largo de este documento. La obtención de los resultados, así como su análisis, son aportaciones originales presentados en este trabajo.

El estudio de la degradación del electrodo de grafito se lleva a cabo mediante el análisis de las curvas de carga-descarga de las celdas botón. Los resultados obtenidos muestran que las celdas botón, tanto en la celda #1 (ciclado estándar) como en la celda #4 (ciclado por estrés dinámico), son fuertemente dependientes de los efectos cinéticos

(polarización), y la capacidad de la celda se ve reducida con incrementos del C-rate. Este efecto de incremento de polarización es inherente al proceso de construcción de la semicelda de laboratorio, ya que se trata de un proceso manual, contrario al proceso industrial de la fabricación de las celdas comerciales.

Para observar el efecto de la degradación a lo largo del electrodo es necesario un estudio más específico que se realiza a índices termodinámicos, evitando así los efectos cinéticos. Comparando las celdas botón a un C-rate termodinámico (i.e., $C/25$), se confirma que las capacidades obtenidas se mantienen estables, y cercanas a su valor máximo. Asimismo, los resultados termodinámicos de las celdas botón obtenidas de la celda #1 y celda #4 muestran una baja dispersión, indicando que la disposición geométrica de las celdas botón fabricadas no influye de manera severa en la capacidad obtenida. Este resultado es contrario a los mostrados en otros estudios [29], donde muestran una mayor dependencia en función de la disposición del electrodo, indicando una mayor pérdida de capacidad las celdas internas que las externas. Las diferencias observadas en ambos trabajos pueden deberse a errores durante la fabricación de las celdas botón; es probable que las celdas analizadas en este trabajo no todas tengan la misma cantidad de material activo ya que no se pesaron las muestras. Otro factor importante puede ser el número de muestras tomadas, donde un mayor número de celdas aportaría más consistencia estadística. No obstante, y dentro de los márgenes de dispersión calculados, los resultados obtenidos en este trabajo confirman que las celdas ensayadas en la disposición geométrica interna tienen una menor capacidad. Además, las imágenes tomadas antes y después del ciclado, nos ayudan a concluir que la degradación que sufre la celda, sea cual sea el ciclado al que es sometida, es mayor en el interior que en la parte exterior.

Por otro lado, se demuestra que la degradación sufrida por la celda #4 es mayor que la sufrida por la celda #1. La pérdida de capacidad y dispersión es más acusada en las curvas de carga-descarga de las celdas botón de la celda #4. Si además se observan las imágenes antes y después del ciclado, la celda #4 presenta mayor deslaminación y formación de electrodeposición debido a la pérdida de material activo (LAM). Esto implica que la degradación que sufre una celda comercial es mayor cuando es sometida a un ciclado más severo. Asimismo, el LAM y las inhomogeneidades que presenta son mayores.

Asimismo, se utiliza la técnica ICA para comprobar el estado del grafito. Los resultados obtenidos muestran las curvas características que siguen una forma y proporción de picos típicos del grafito. Esto ayuda a confirmar que los ensayos se realizaron correctamente, y no ha habido cambio de química en los materiales ensayados de semicelda. No obstante, las curvas ICA generadas sobre litio, no aportan suficientes datos para un estudio detallado de la degradación en este trabajo. La técnica se realiza sobre litio en vez de en la celda completa y no se pueden calcular pérdidas de litio (LLI) ni de material activo (LAM) en un ensayo con este diseño de semicelda. Aun así, resulta interesante incluirlo para demostrar que, a pesar de algunos errores, la fabricación de las celdas botón es correcta. Además, la generación de estas curvas puede ser de ayuda en futuras investigaciones y trabajos.

En conclusión, los resultados analizados de este trabajo muestran que la degradación del electrodo de grafito es más intensa cuanto más severo sea el ciclado al que se somete, además de ser el origen principal de la degradación de la celda completa. Asimismo, el empleo de las técnicas electroquímicas realizadas en este trabajo (i.e., fabricación de semicelda y análisis de ciclado) demuestran su importancia y validez para estudios de carácter científico, incluso aceptando los posibles errores inherentes de los propios procesos.

A raíz del trabajo realizado y las conclusiones obtenidas, se pueden diseñar directrices para futuros experimentos y análisis en semiceldas, optimizando así los procesos de apertura, fabricación de celda y ensayo. Uno de los aspectos más importantes en futuros trabajos es la fabricación de semiceldas a partir de celdas frescas que sirvan como electrodo de referencia, así como la fabricación de mayor número de semiceldas para aportar mayor consistencia estadística en los resultados.

8. Bibliografía

- [1] “b3d31ae0eac74315f6313ae6ff03676857529d22 @ www.nobelprize.org.” [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>.
- [2] A. Trusek-Holownia, “Model membrany katalitycznej w warunkach przepływu ciśnieniowego,” *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. i Proces.*, vol. 29, no. 3, pp. 727–743, 2008.
- [3] A. Mauger and C. Julien, “Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends,” *Ionics (Kiel)*, vol. 20, no. 6, pp. 751–787, 2014, doi: 10.1007/s11581-014-1131-2.
- [4] D. Allart, M. Montaru, and H. Gualous, “Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, pp. A380–A387, Jan. 2018, doi: 10.1149/2.1251802jes.
- [5] D. Ansean, “High power li-Ion battery performance: a mechanistic analysis of aging,” 2015, [Online]. Available: <http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/34551>.
- [6] F. Liu, N. Hashim, Y. Liu, M. Abed, and K. Li, “Progress in the production and modification of PVDF membranes,” *Fuel Energy Abstr.*, vol. 375, pp. 1–27, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.
- [7] M. Grasselli and N. Betz, “Making porous membranes by chemical etching of heavy-ion tracks in β -PVDF films,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-beam Interact. With Mater. Atoms - NUCL INSTRUM METH PHYS RES B*, vol. 236, pp. 501–507, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.04.027.
- [8] B. Lestriez, “Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries,” *Comptes Rendus Chim. - C R CHIM*, vol. 13, pp. 1341–1350, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.crci.2010.01.018.
- [9] J. Drofenik *et al.*, “Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: A performance and degradation study,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, pp. 883–889, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00784-3.
- [10] M. Safari and C. Delacourt, “Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, p. A562, 2011, doi: 10.1149/1.3567007.
- [11] M. C. Rao, “Novel Cathode Materials for Rechargeable Magnesium Ion Batteries,” *ECS Meet. Abstr.*, no. 2013, pp. 8–9, 2016, doi: 10.1149/ma2016-03/2/1183.
- [12] G. E. Blomgren, “The Development and Future of Lithium Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 1, pp. A5019–A5025, 2017, doi: 10.1149/2.0251701jes.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, “Li-ion battery materials: Present and

- future,” *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [14] M. Salomon and B. Scrosati, “Lithium batteries: Present trends and prospects,” *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. 126, no. 7. pp. 415–427, 1996.
- [15] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, “A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 6332–6341, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- [16] B. Bole, C. S. Kulkarni, and M. Daigle, “Adaptation of an electrochemistry-based Li-ion battery model to account for deterioration observed under randomized use,” *PHM 2014 - Proc. Annu. Conf. Progn. Heal. Manag. Soc. 2014*, no. September, pp. 502–510, 2014.
- [17] C. R. Birkl, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 341, no. December 2016, pp. 373–386, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [18] J. Vetter *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 147, pp. 269–281, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [19] M. Dubarry, C. Truchot, and B. Y. Liaw, “Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model,” *J. Power Sources*, vol. 219, pp. 204–216, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.016>.
- [20] S.-W. Wang, S.-Q. Huang, Y. Jin, D. Wang, and C. Shen, “Application of Atomic Force Microscopy for the Study of Lithium-Ion Batteries,” *JoNSNEA J. Nanosci. Nanoeng. Appl.*, vol. 5, no. 3, pp. 35–47, 2015, [Online]. Available: www.stmjournals.com.
- [21] T. Waldmann and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 230, pp. 454–460, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.036.
- [22] USABC, “Electric Vehicle Battery Test Procedures - Rev. 2,” *United States Adv. Batter. Consort.*, no. January, 1996.
- [23] T. Kalogiannis, D.-I. Stroe, J. Nyborg, K. Nørregaard, A. Christensen, and E. Schaltz, *Incremental Capacity Analysis of a Lithium-ion Battery Pack for Different Charging Rates*. 2017.
- [24] D. Aseán González, “Diseño e Implementación de Protocolos pra el estudio de los Mecanismos de Degradación en las Baterías de Litio,” pp. 1–130, 2011.
- [25] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, “Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, pp. A454–A457, Jan. 2006, doi: 10.1149/1.2221767.
- [26] T. Waldmann *et al.*, “Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, pp. A2149–A2164, 2016,

doi: 10.1149/2.1211609jes.

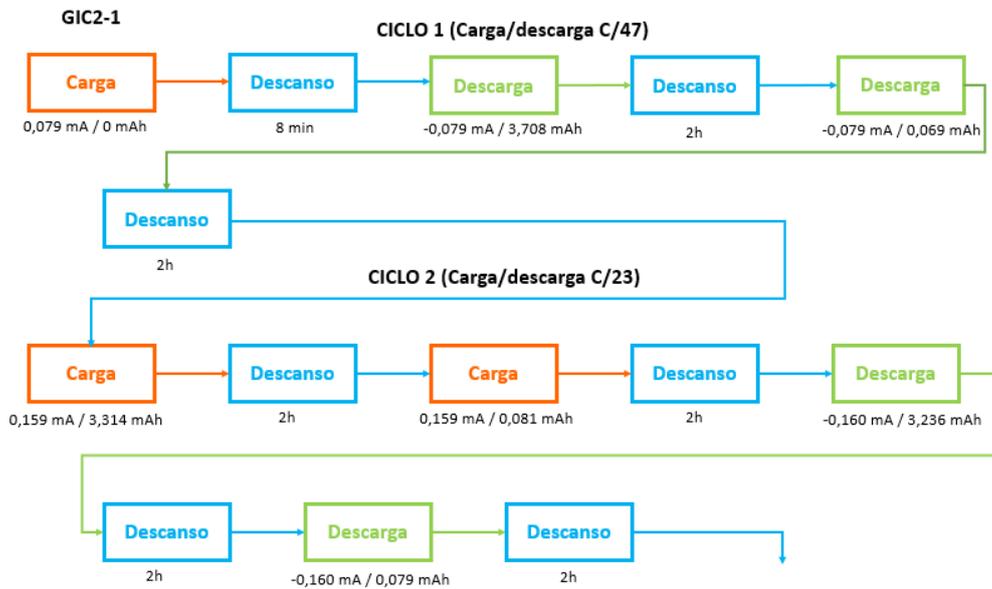
- [27] Y. Kobayashi, T. Kobayashi, K. Shono, Y. Ohno, Y. Mita, and H. Miyashiro, “Decrease in Capacity in Mn-Based/Graphite Commercial Lithium-Ion Batteries: I. Imbalance Proof of Electrode Operation Capacities by Cell Disassembly,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, pp. A1181–A1186, Apr. 2013, doi: 10.1149/2.071308jes.
- [28] T. Waldmann, N. Ghanbari, M. Kasper, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Correlations between Electrochemical Data and Results from Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, p. A1500, May 2015, doi: 10.1149/2.0411508jes.
- [29] M. Klett *et al.*, “Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO₄//graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 126–137, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.105.
- [30] A123 Systems, “Nanophosphate High Power Lithium Ion Cell ANR26650M1-B,” *Specification*, pp. 2–3, 2012.
- [31] “article_view @ www.uscar.org.” [Online]. Available: https://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=86.
- [32] V. Murray, D. S. Hall, and J. R. Dahn, “A Guide to Full Coin Cell Making for Academic Researchers,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 2, pp. A329–A333, 2019, doi: 10.1149/2.1171902jes.

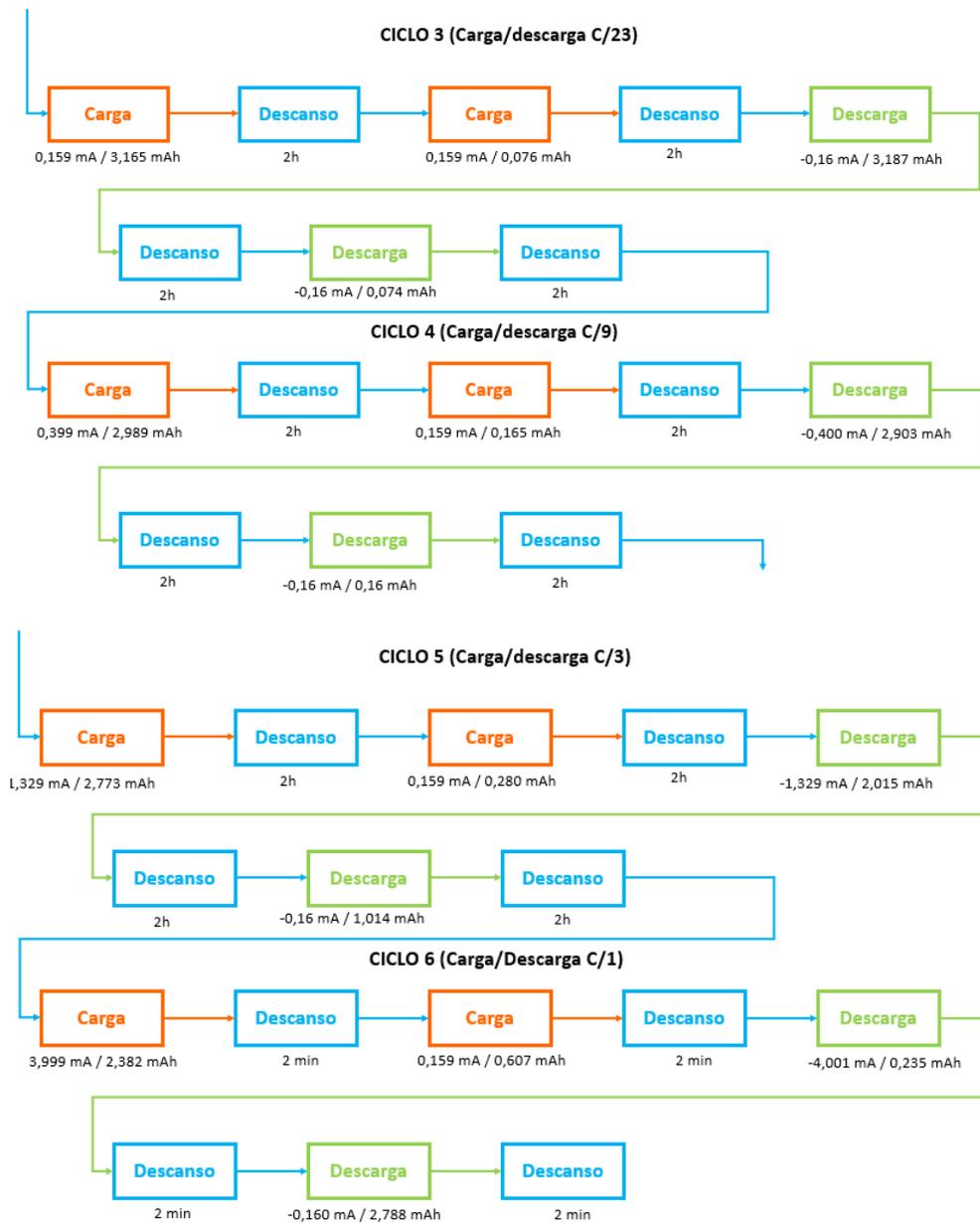
9. Anexos

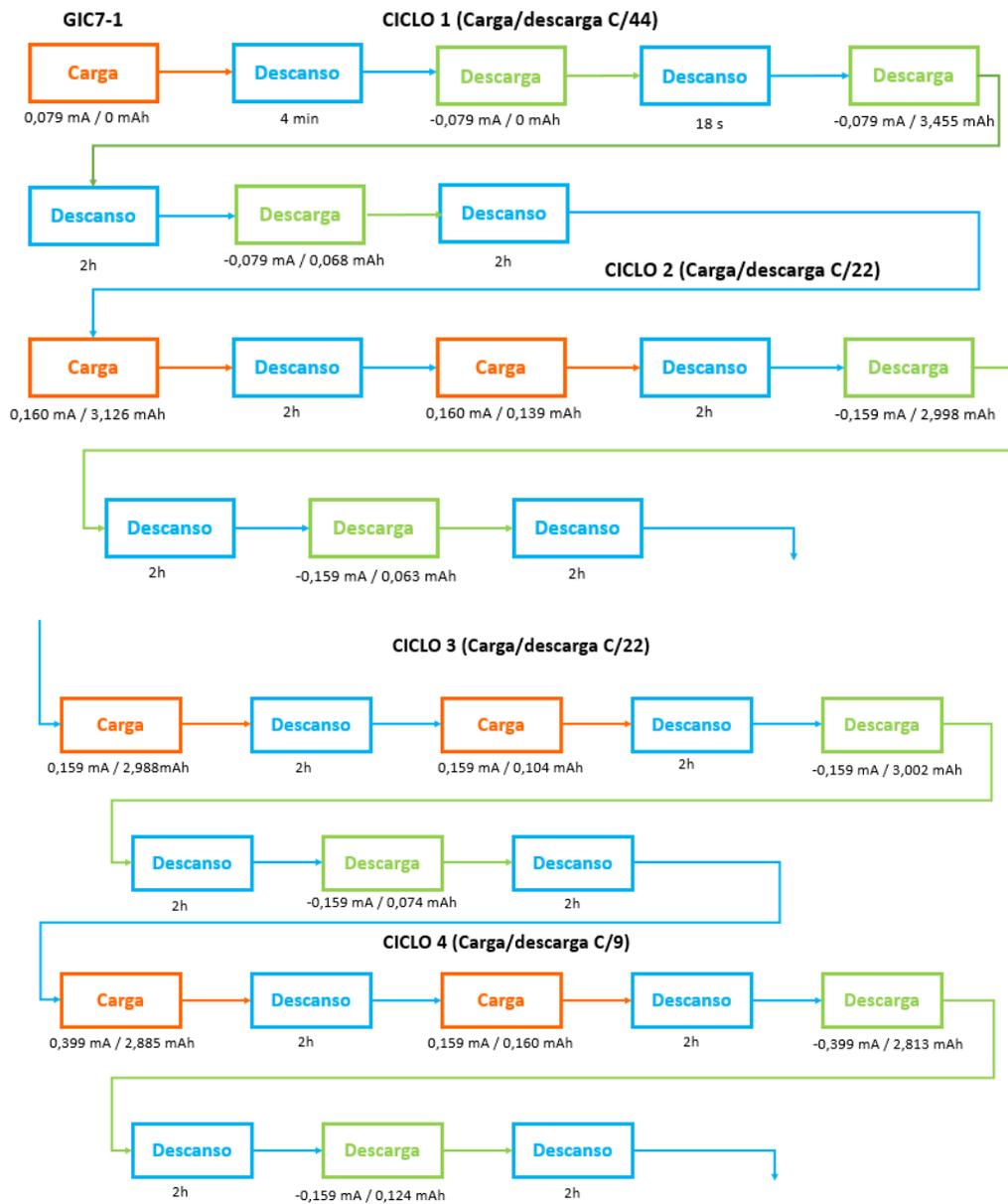
En este capítulo se incluyen todos los flujogramas de los ciclos a los que sometieron las celdas botón, las curvas de carga y descarga de todas las celdas botón excepto las de las celdas botón GIC2-1 y GIC2-4 que ya se presentaron en el capítulo 6 y las curvas ICA junto con las tablas de los datos extraídos en su estudio.

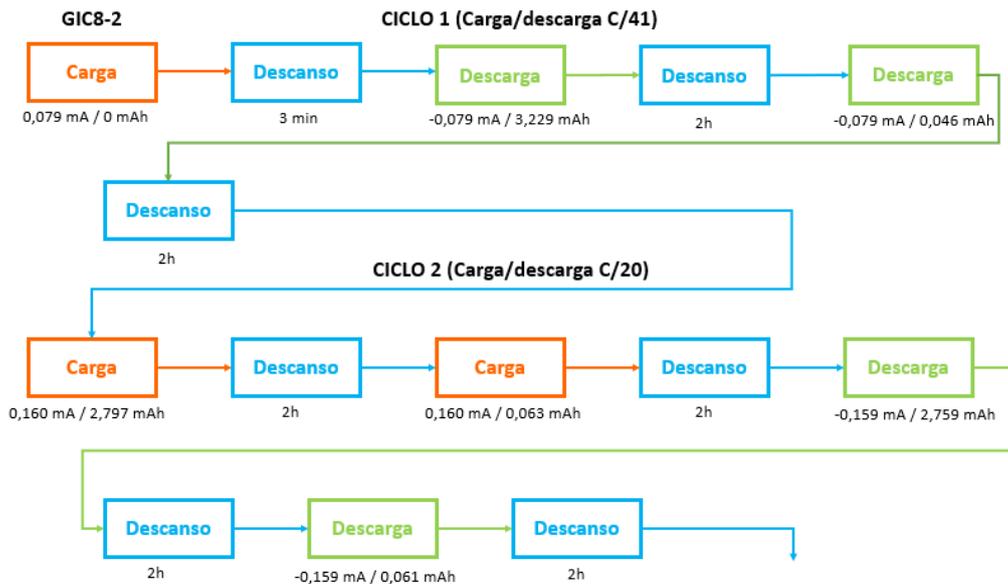
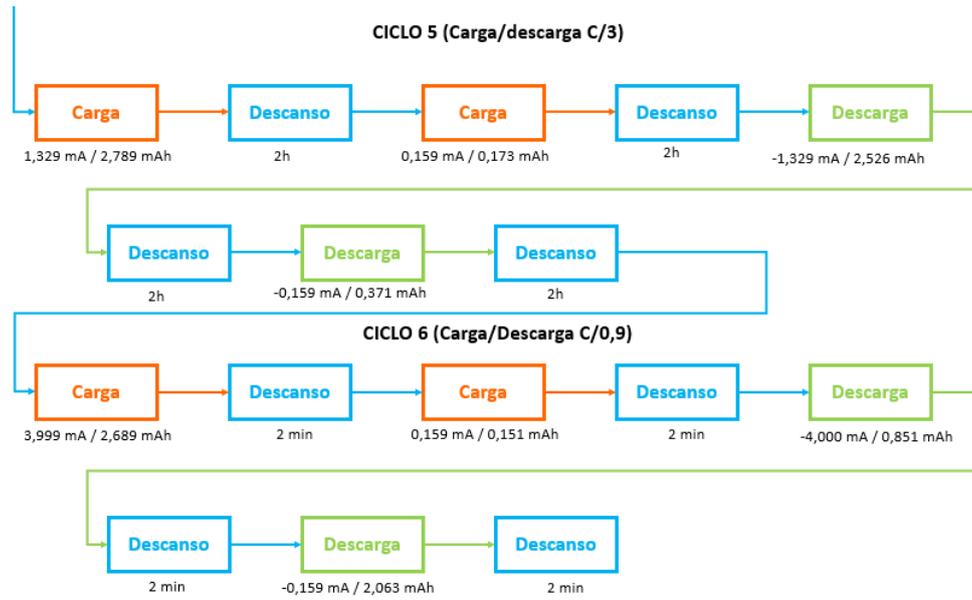
9.1. Flujogramas

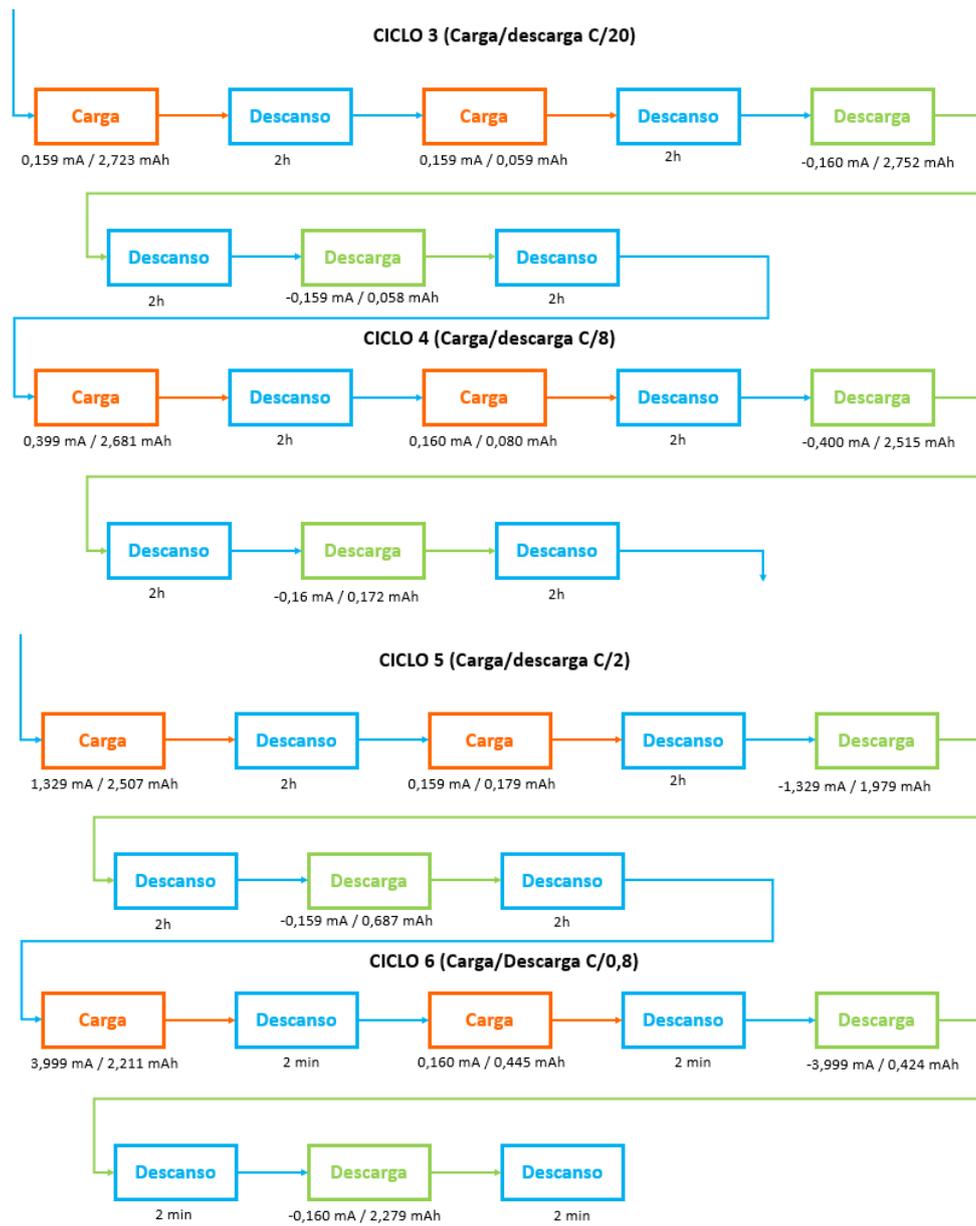
9.1.1. Celda #1

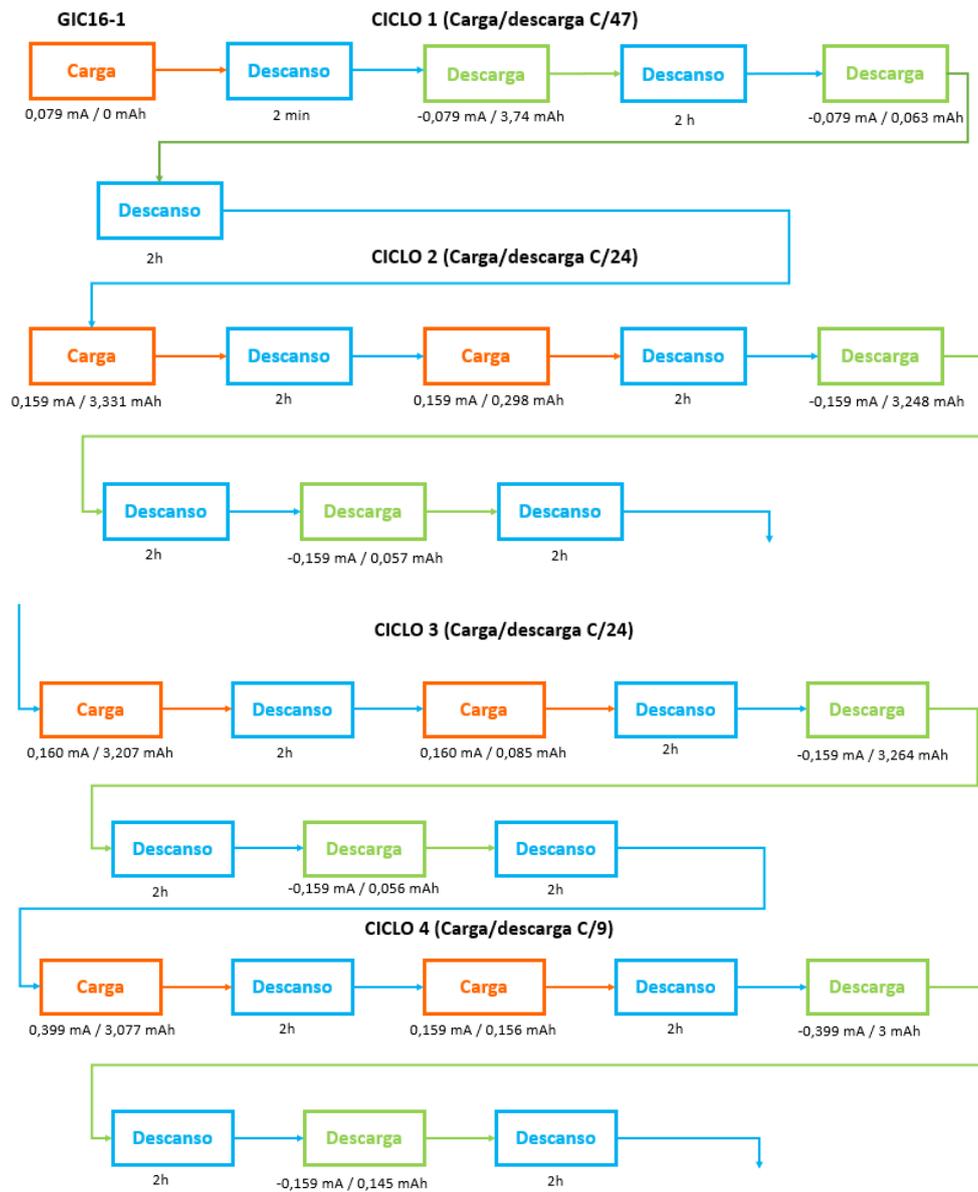


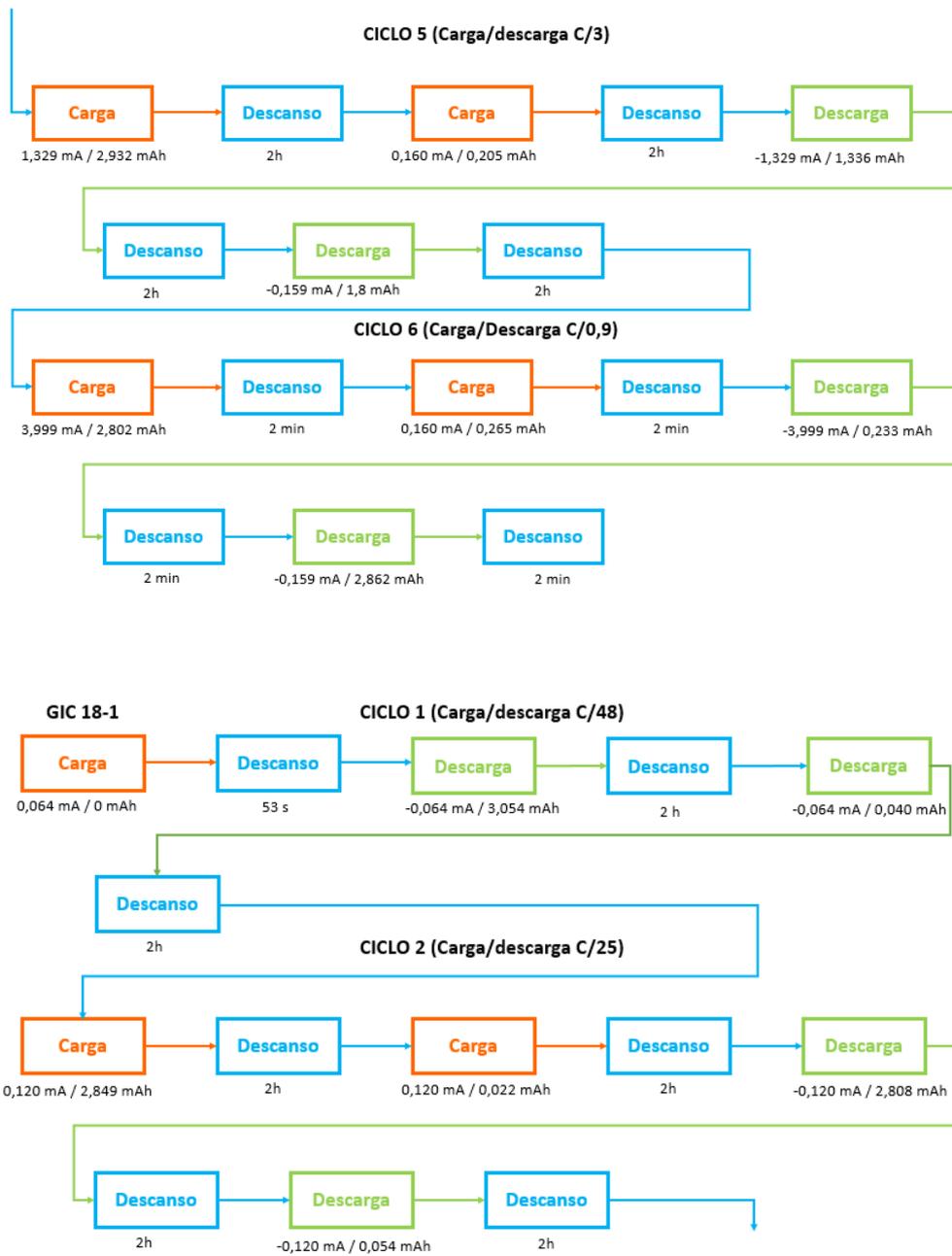


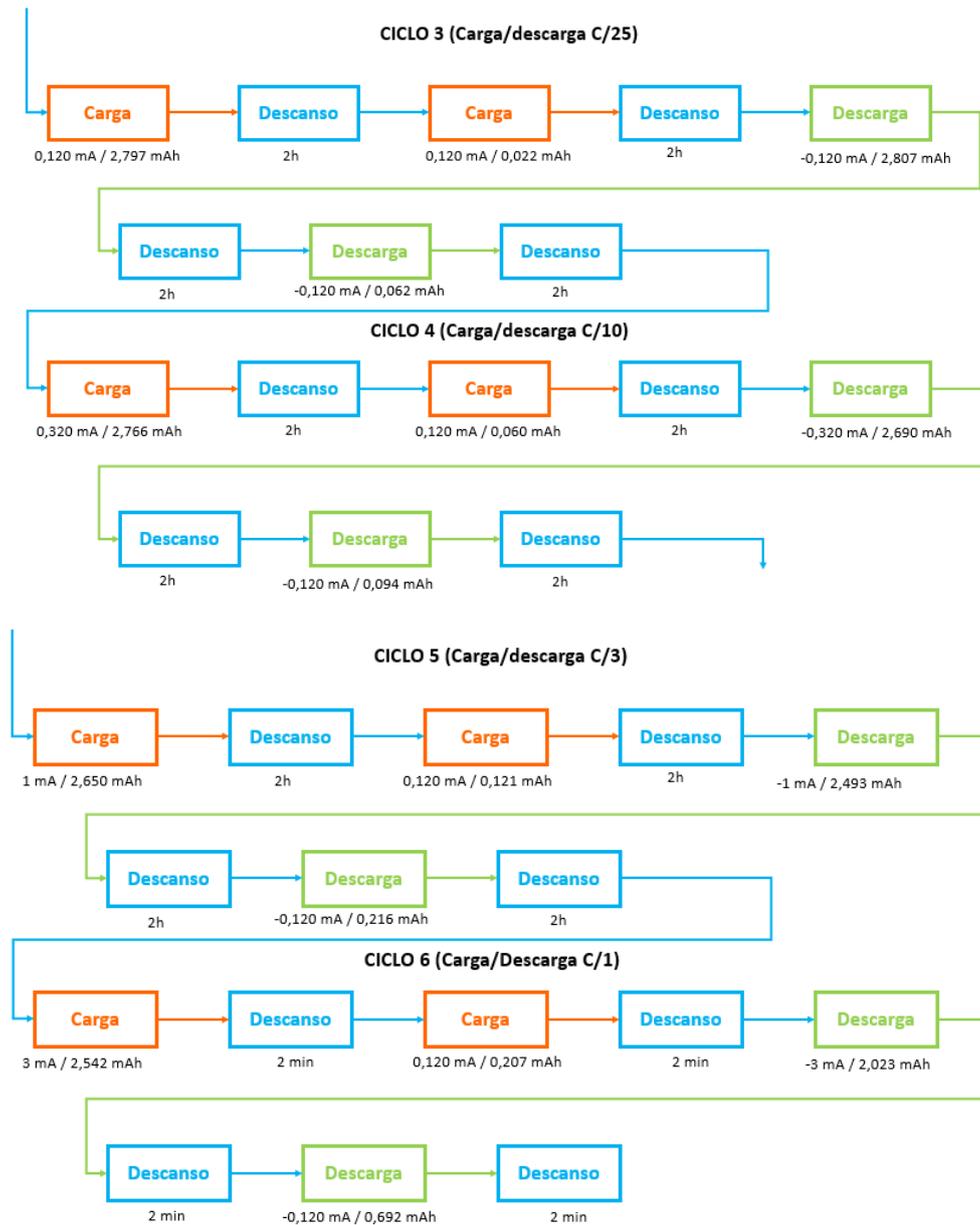




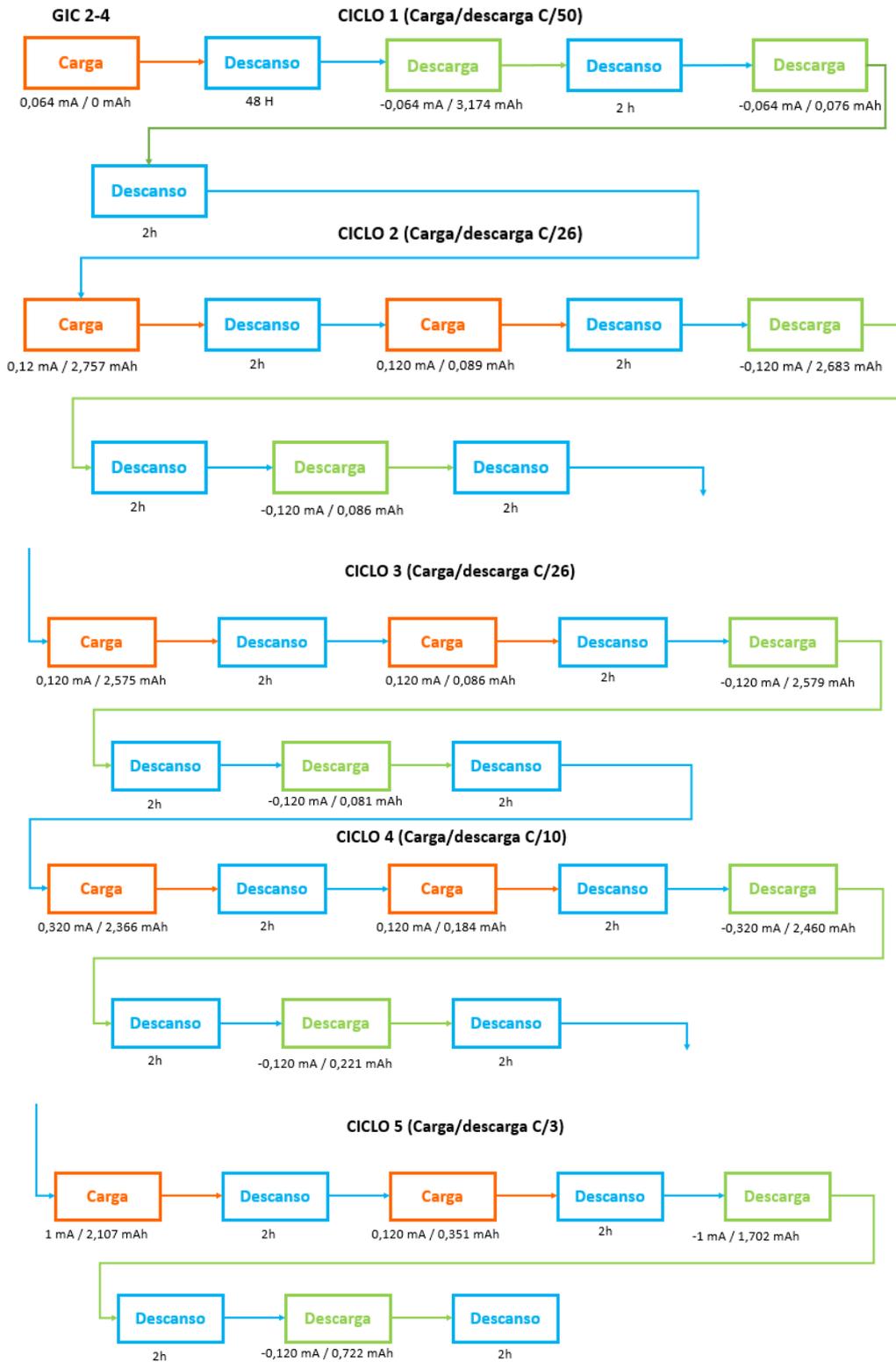




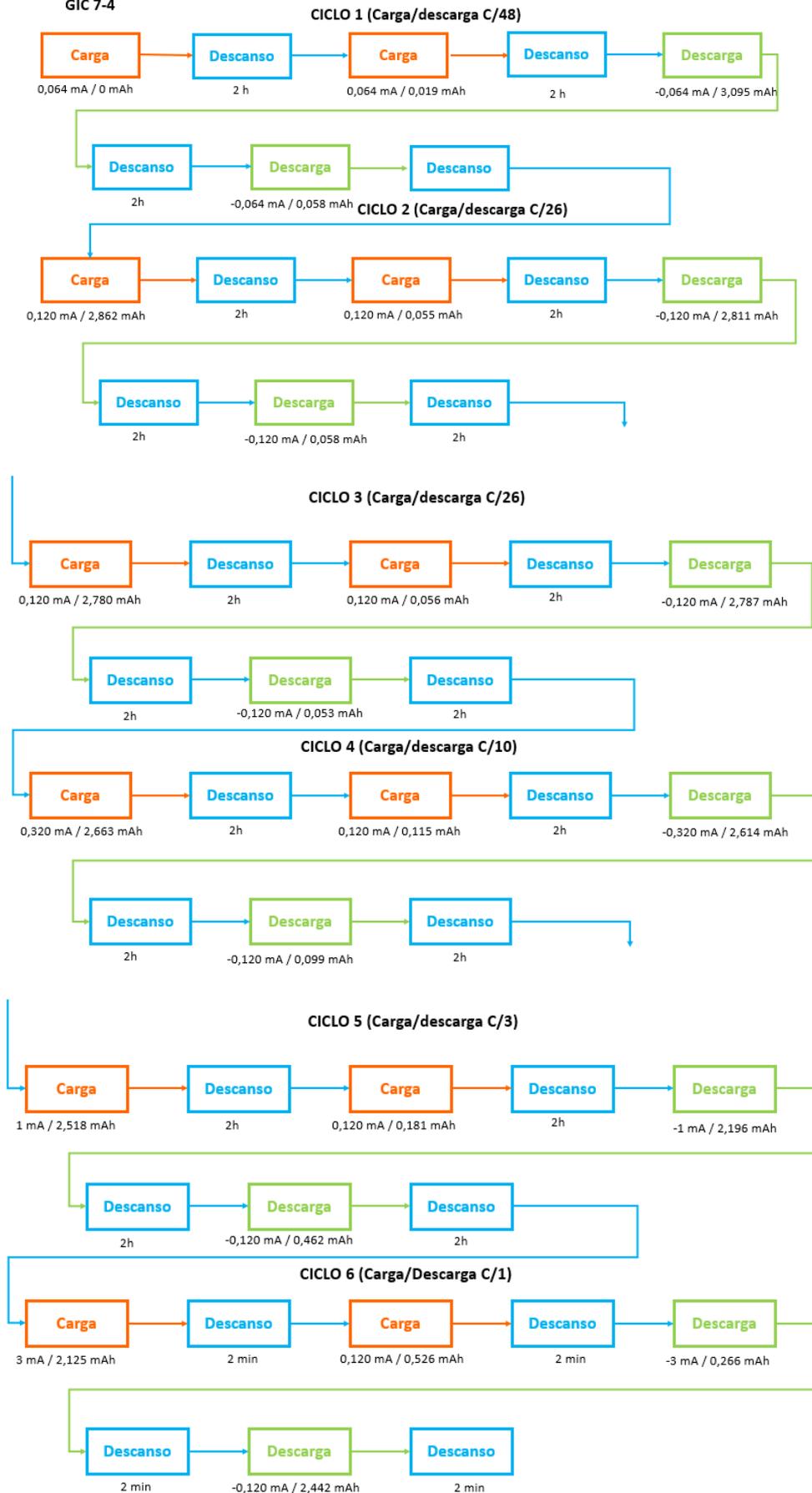


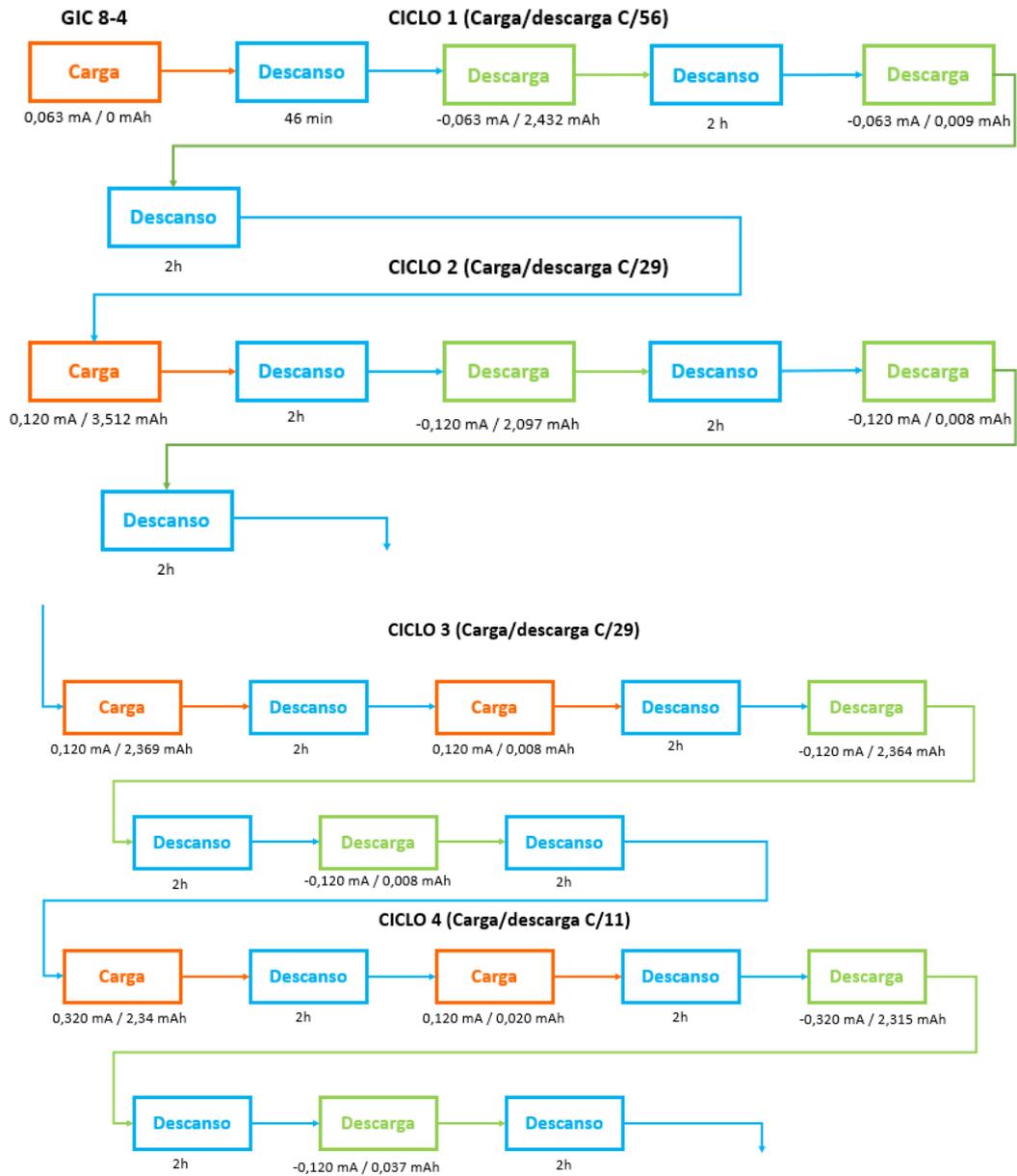


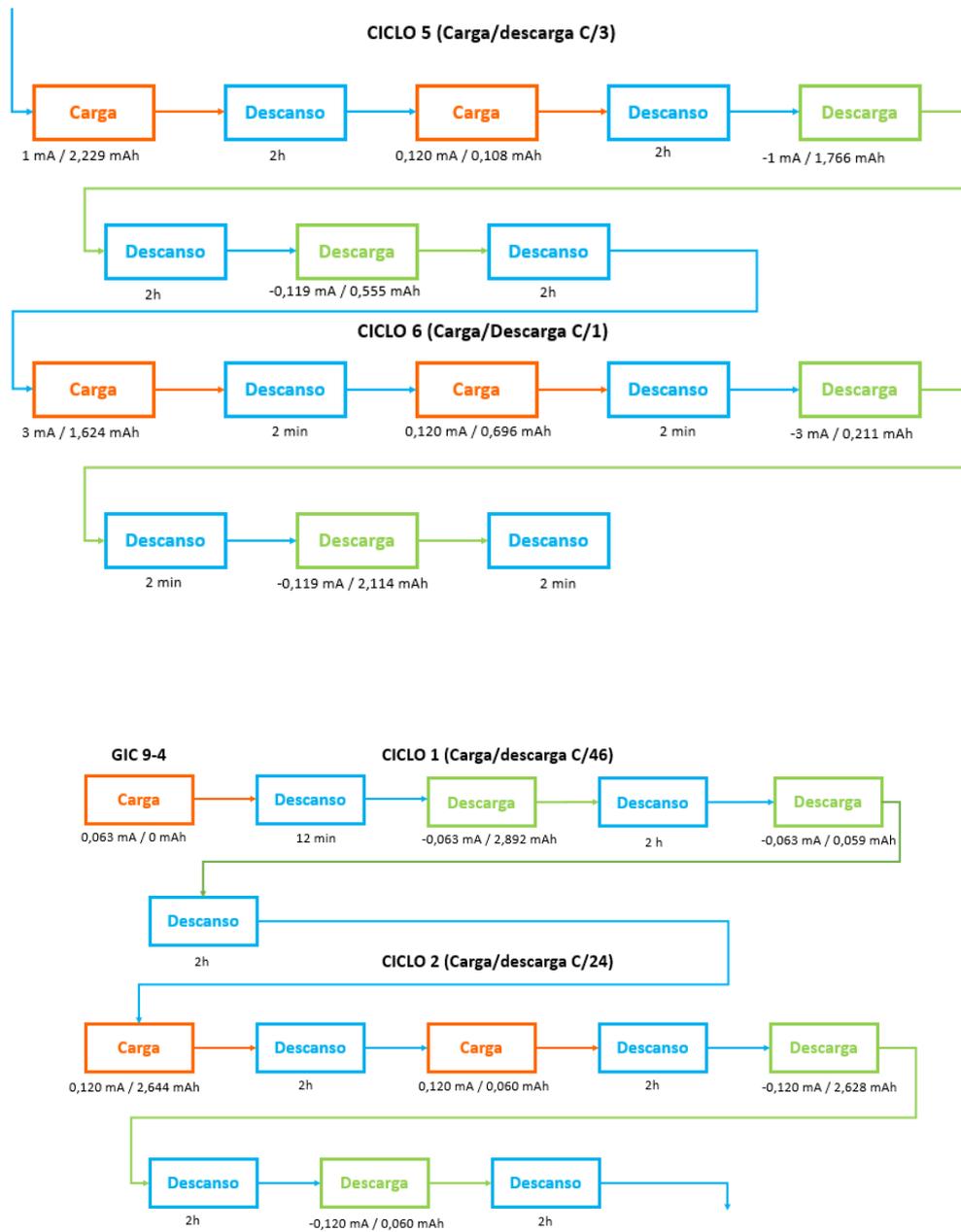
9.1.2. Celda #4

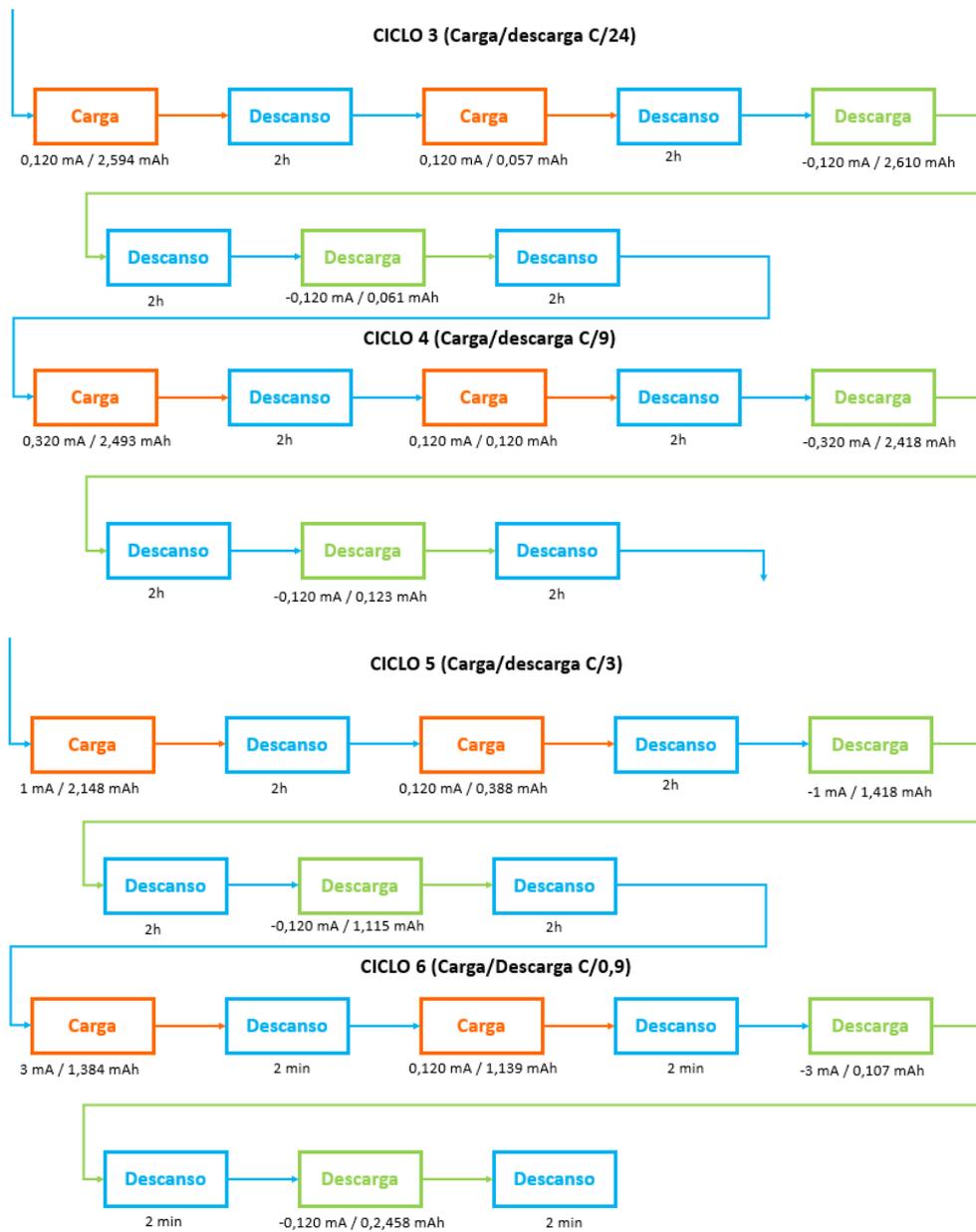


GIC 7-4



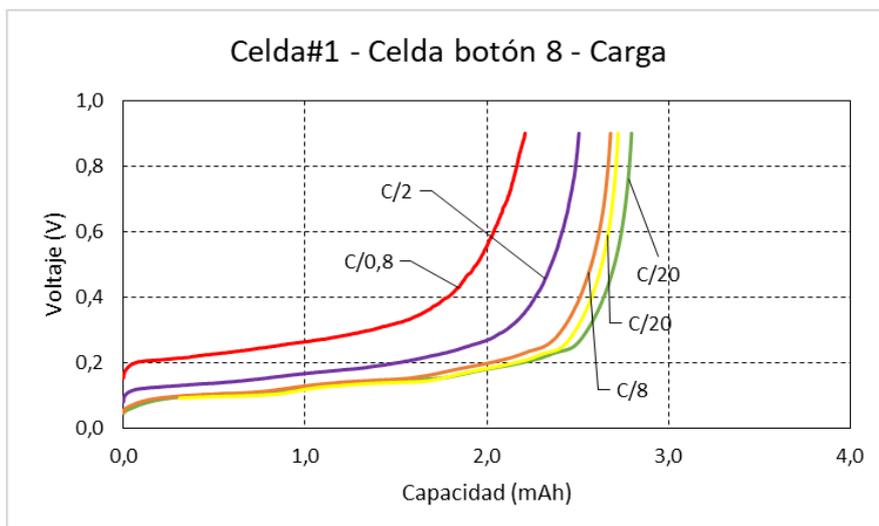
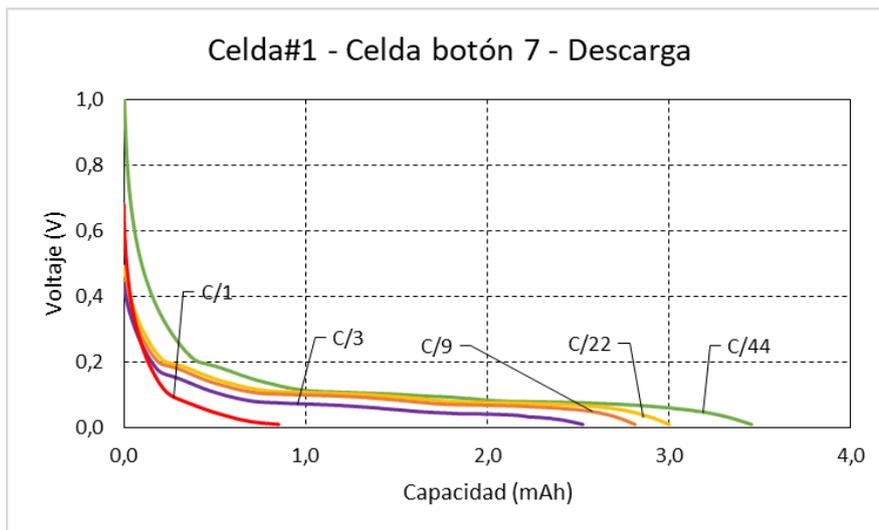
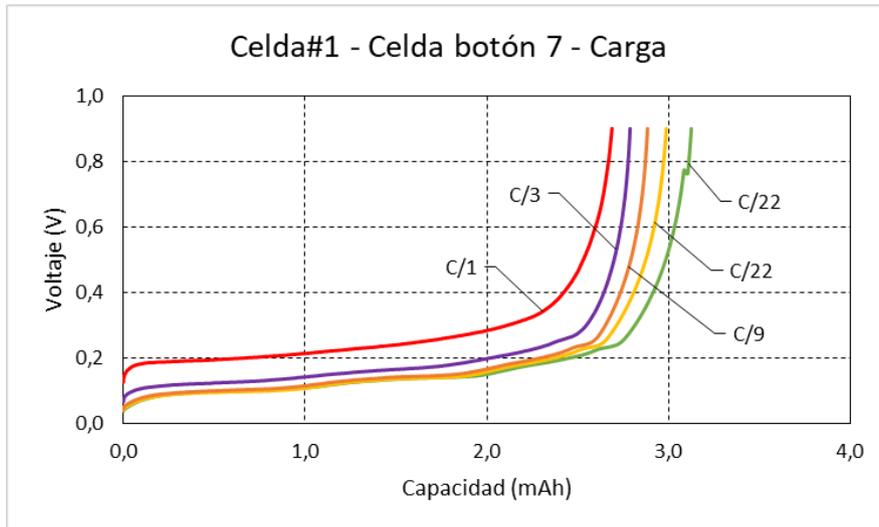


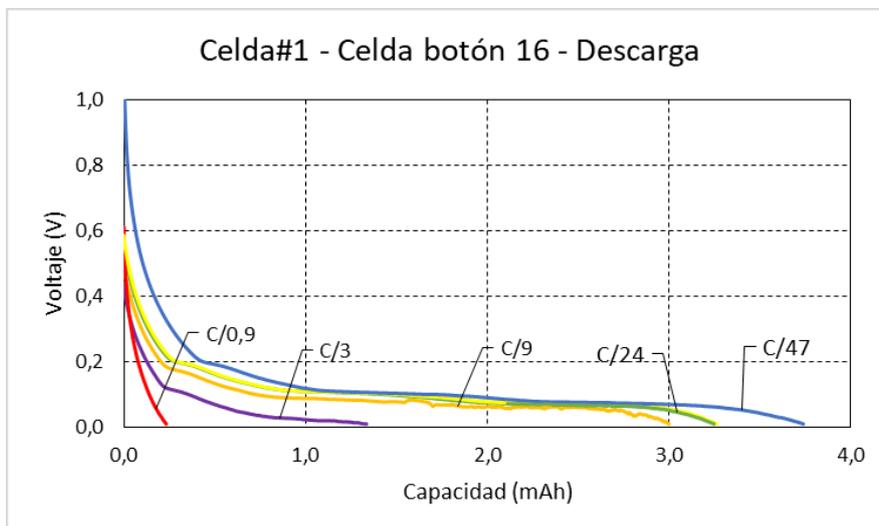
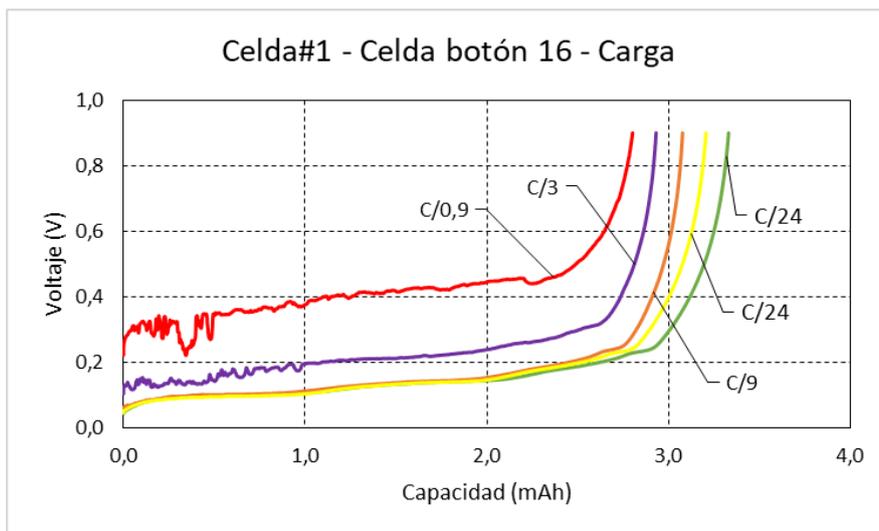
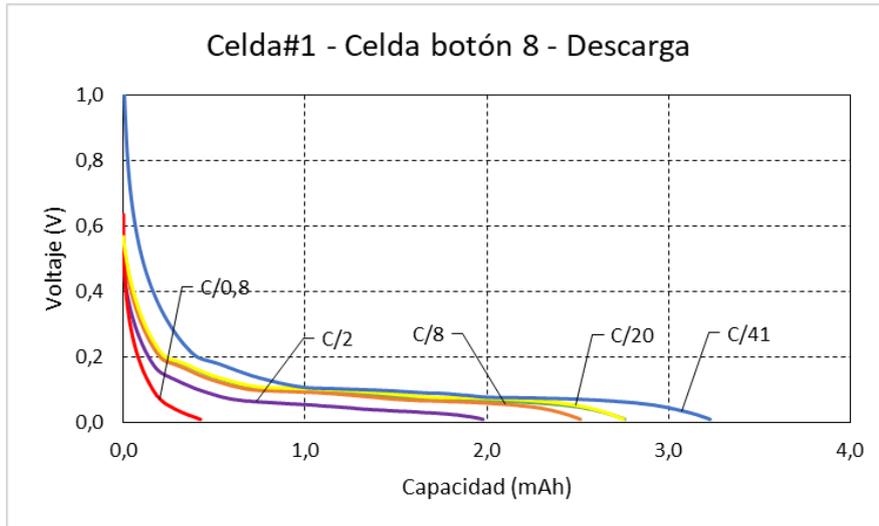


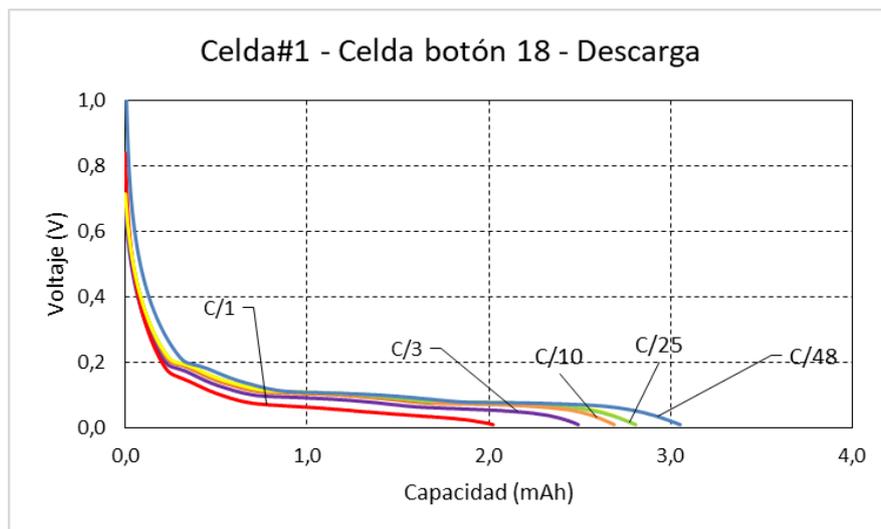
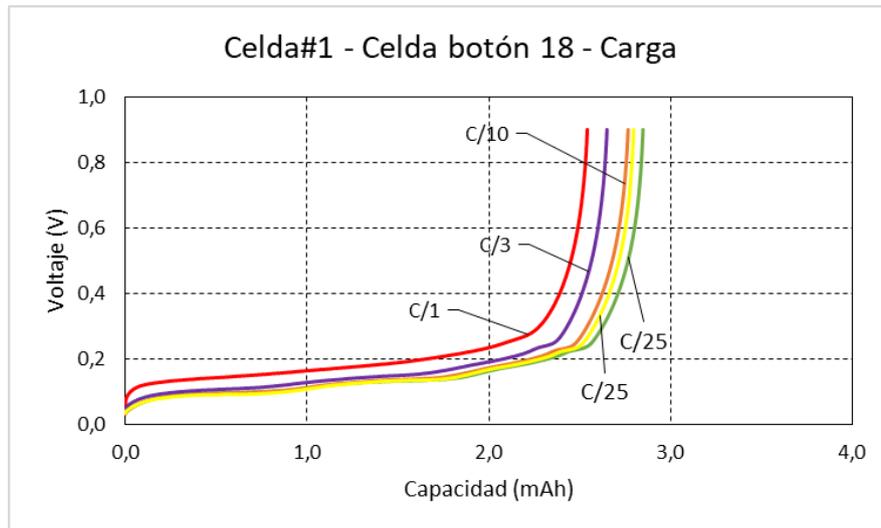


9.2. Curvas de carga y descarga

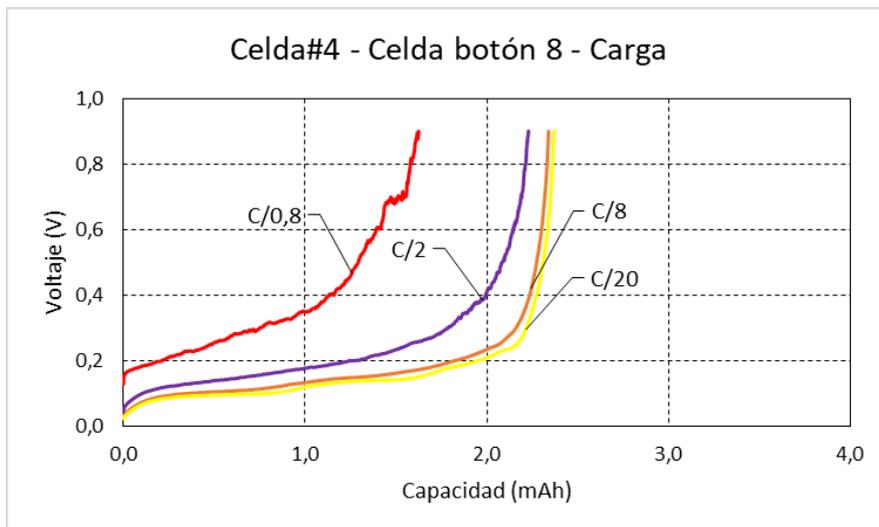
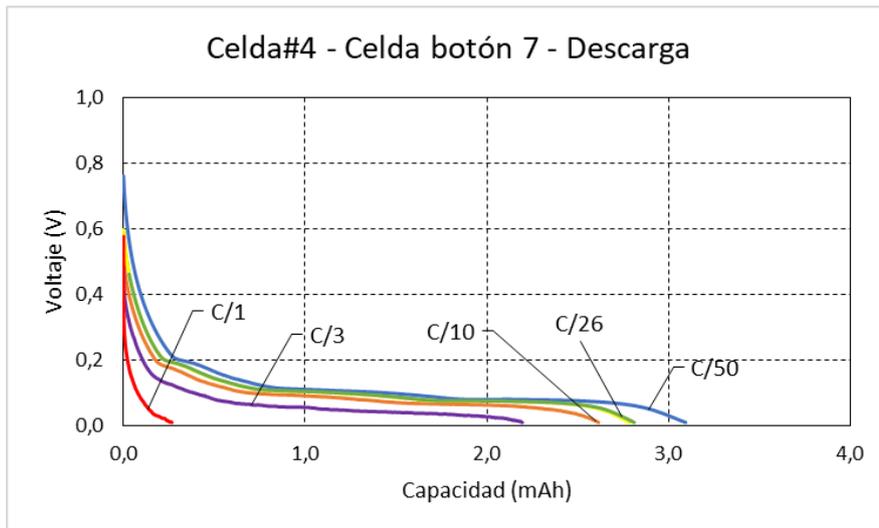
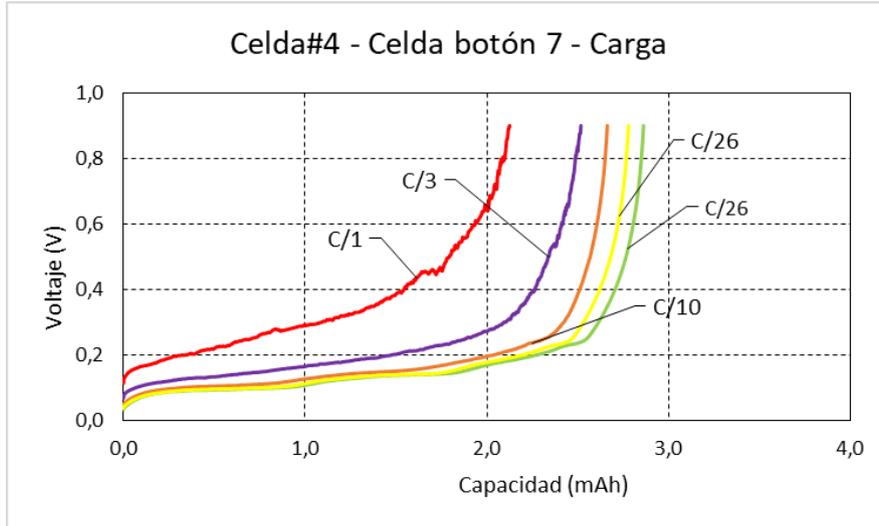
9.2.1. Celda #1

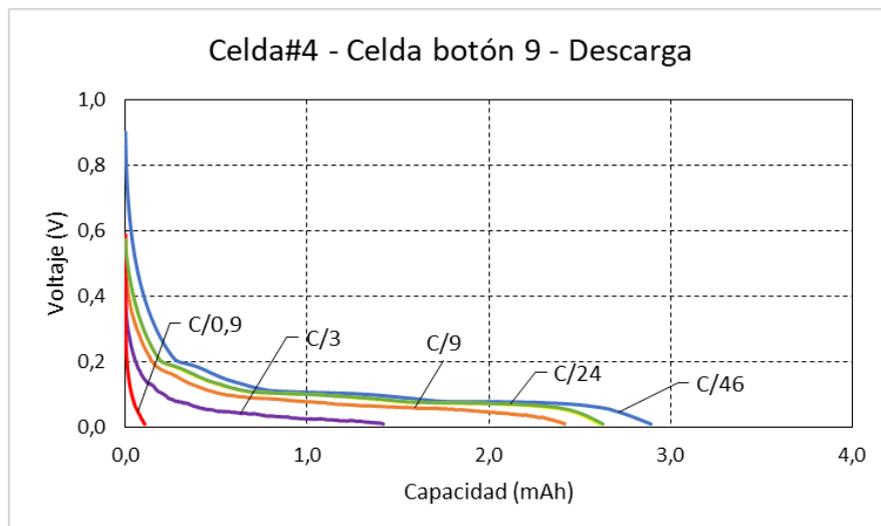
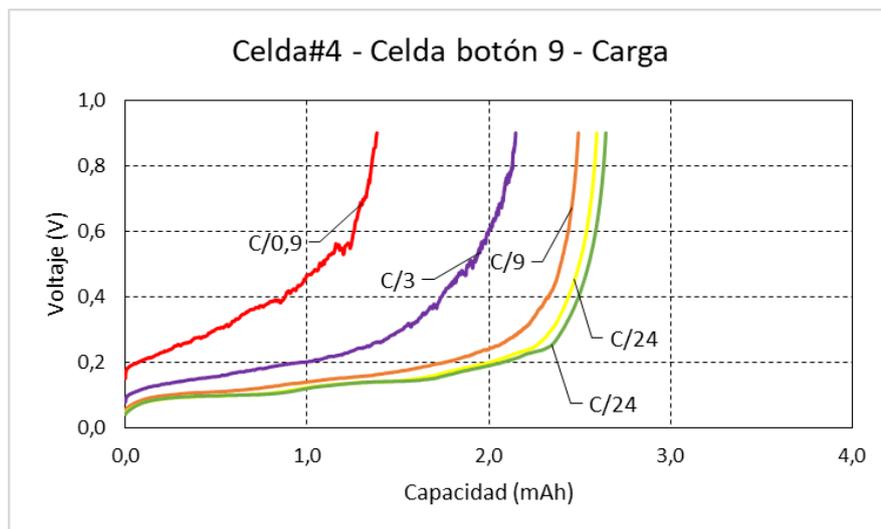
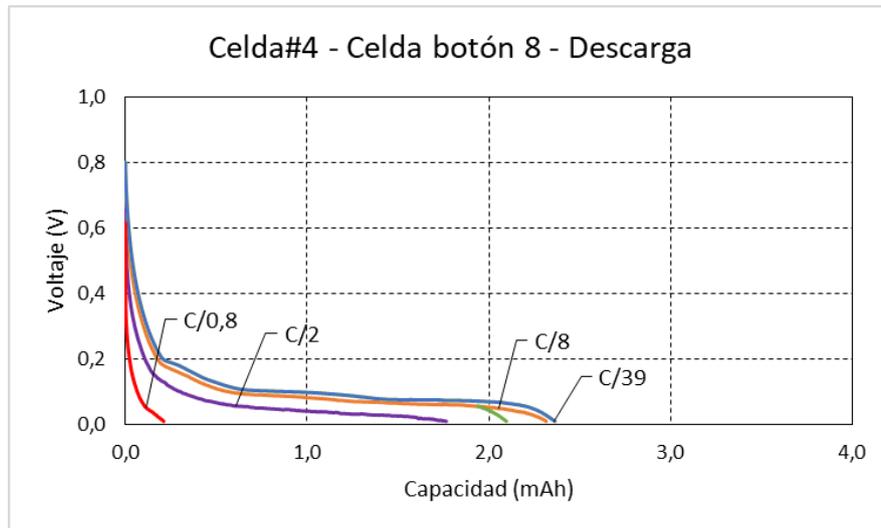






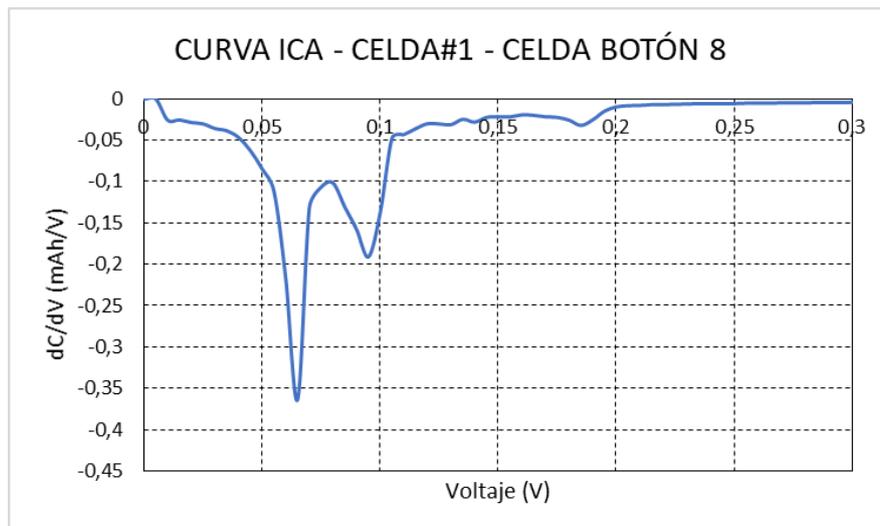
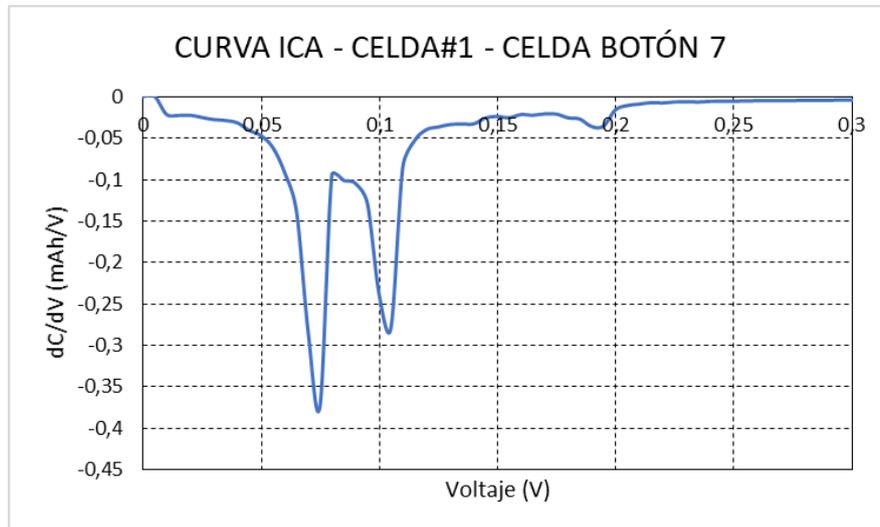
9.2.2. Celda #4

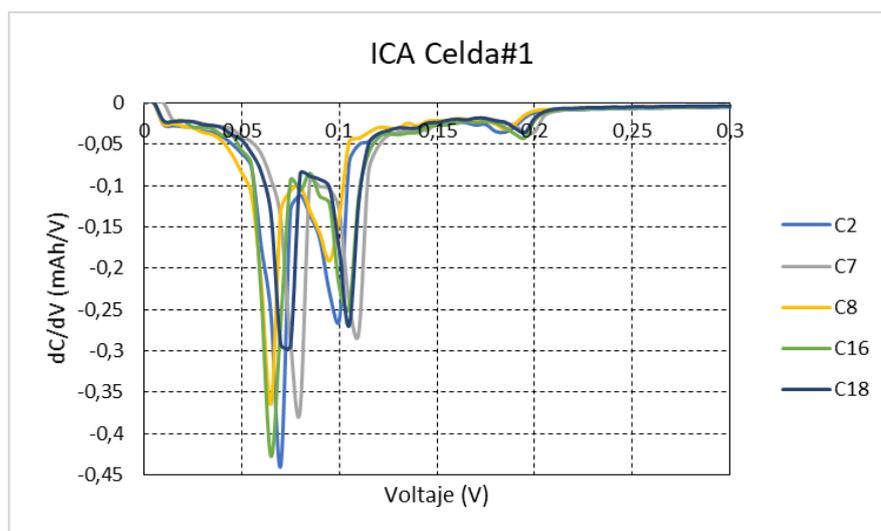
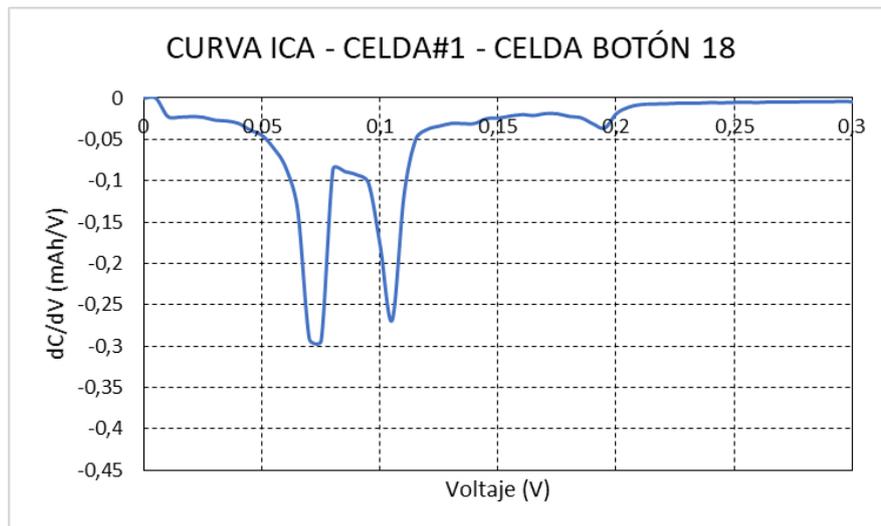
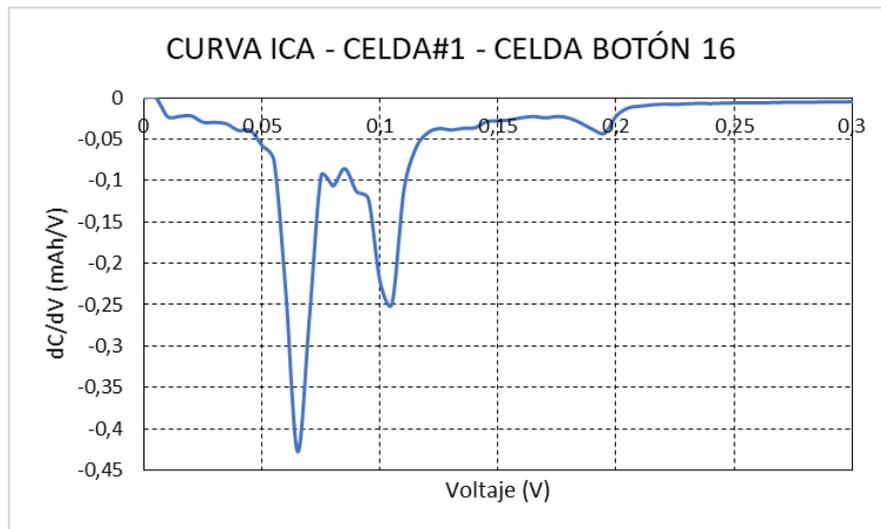




9.3. Curvas y tablas análisis ICA

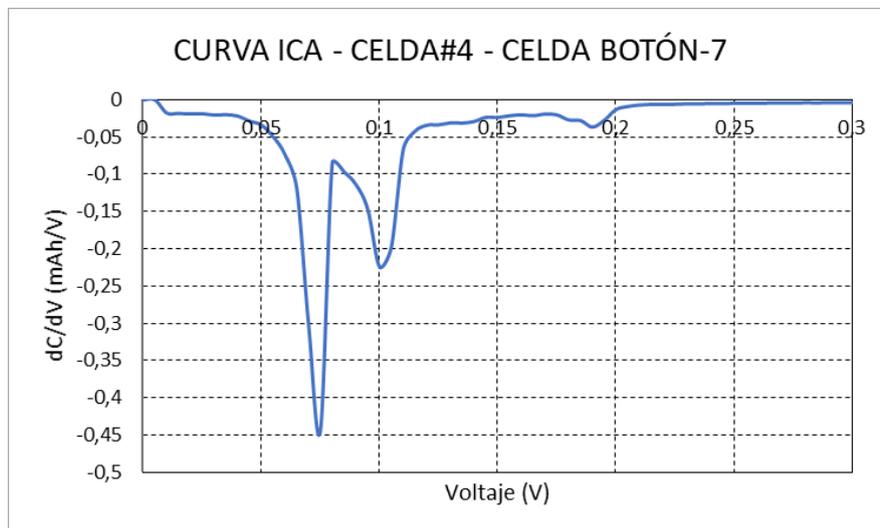
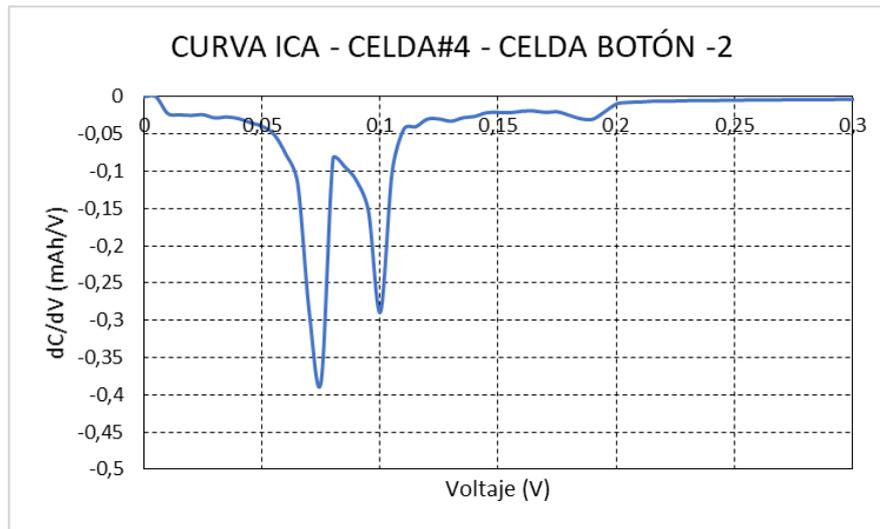
9.3.1. Celda #1

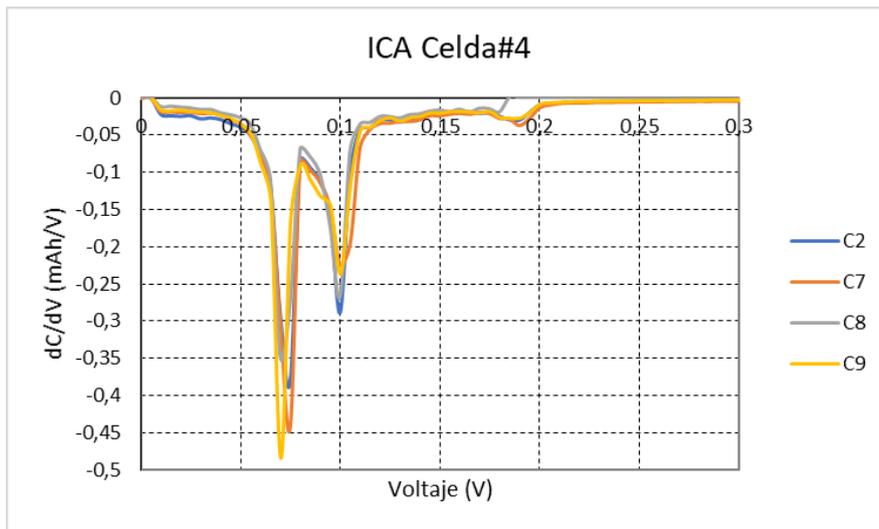
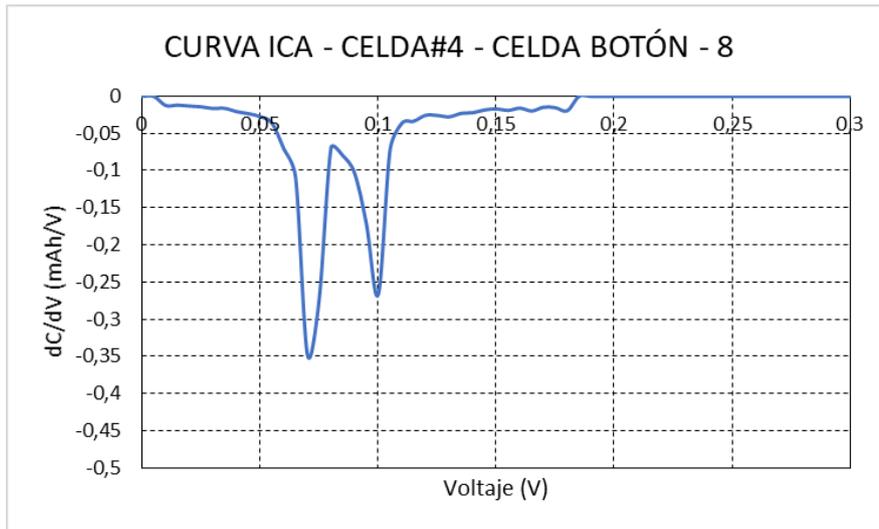




	Voltaje (V)	Q ₁ (mAh)	Q _{max} (mAh)	Q ₂ -Q ₅ (mAh)	Q ₁ /Q ₂₋₅ (mAh)
C2	0,085	1,708	3,236	1,528	1,117801
C7	0,080	1,777	3,002	1,225	1,450612
C8	0,075	1,554	2,759	1,205	1,289626
C16	0,085	1,745	3,248	1,503	1,161011
C18	0,080	1,679	2,808	1,129	1,487156

9.3.2. Celda #4





	Voltaje (V)	Q_1 (mAh)	Q_{max} (mAh)	Q_2-Q_5 (mAh)	Q_1/Q_{2-5} (mAh)
C2	0,08	1,507	2,683	1,176	1,281462
C7	0,08	1,621	2,811	1,190	1,362184
C8	0,08	1,101	2,097	0,996	1,105421
C9	0,08	1,495	2,628	1,133	1,319505