

BATERÍA LITIO-IÓN DE USO VEHICULAR

LITHIUM-ION BATTERY (LIB) FOR VEHICULAR USE

Erick C. Grudner Carranza*

RESUMEN	ABSTRACT	RESUMO
La batería litio-ión, ha ido aportando con una línea de investigación electroquímica de un acumulador galvánico secundario que funciona bajo condiciones novedosas, de voltaje y potencia baja. Estos factores de diseño (voltaje y potencia baja), han sido modificados a través del aumento en tamaño, peso, forma y agrupaciones de muchas celdas unitarias en circuitos serie y/o paralelo, capaces de acumular cantidades de energía para uso vehicular en grandes baterías LIB, proporcionando así, potencia y autonomía necesarias para poder recorrer distancias cada vez mayores con sólo una carga de batería. Destacando en todo este proceso tecnológico de diseño e implementación de la LIB de uso vehicular con mayor potencia y autonomía, la investigación y desarrollo (I+D) principalmente de materiales catódicos NCM622 y NCM811 limitados a cantidades pequeñas de litio que están contribuyendo para la fabricación de LIB con mayor densidad energética, y seguirán aportando sobre avances de I+D para llegar finalmente a la LIB de estado sólido. PALABRAS CLAVE: Agrupación de celdas en circuitos serie y paralelo, densidad energética, materiales catódicos NCM, compuestos de intercalación en grafito.	The lithium-ion battery has been providing a line of electrochemical research of a secondary galvanic accumulator that operates under novel conditions, of the voltage and power low. These design factors (voltage and low power) have been modified through the increase in size, weight, shape and groupings of many unit cells in series and / or parallel circuits, capable of accumulating amounts of energy for vehicular use in large batteries LIB, thus providing the necessary power and autonomy to be able to travel increasing distances with only one battery charge. Highlighting throughout this technological process of design and implementation of the LIB for vehicular use with greater power and autonomy, the research and development (R&D) mainly of NCM622 and NCM811 cathodic materials limited to small amounts of lithium that are contributing to the manufacturing of LIB with higher energy density, and will continue to contribute on R&D advances to finally reach the solid state LIB. KEYWORDS: Grouping of cells in series and parallel circuits, energy density, NCM cathode materials, graphite intercalation compounds.	A batería de íons de lítio vem fornecendo uma linha de pesquisa eletroquímica de um acumulador galvânico secundário que opera sob novas condições, baixa tensão e energia. Esses fatores de projeto (tensão e baixa potência) foram modificados através do aumento no tamanho, peso, forma e agrupamentos de muitas células unitárias em série e / ou circuitos paralelos, capazes de acumular quantidades de energia para uso veicular em baterias grandes. LIB, fornecendo, assim, a energia e autonomia necessárias para poder percorrer distâncias crescentes com apenas uma carga de bateria. Destacando-se ao longo desse processo tecnológico de concepção e implantação do LIB para uso veicular com maior potência e autonomia, a pesquisa e desenvolvimento (P&D) principalmente de materiais catódicos NCM622 e NCM811 limitados a pequenas quantidades de lítio que estão contribuindo para a fabricação de LIB com maior densidade de energia, e continuará a contribuir nos avanços de P&D para finalmente alcançar o LIB de estado sólido. PALAVRAS-CHAVE: Agrupamento de células em circuitos em série e paralelo, densidade de energia, materiais catódicos NCM, compostos de intercalação de grafite.
History of the article: Received 07/11/2019. Style review 16/02/2020. Accepted: 03/03/2020.		

INTRODUCCIÓN

La otorgación del premio Nobel de química¹ 2019, podría tener la misma importancia académica que otros tantos premios anteriores. Sin embargo, este premio tiene cierta relación con la temática del litio en Bolivia y más aún, con la perspectiva futura de manufacturar baterías litio-ión, compuestas por un número de celdas electroquímicas, portátiles y recargables, dispuestas en circuitos capaces de suministrar energía a motores eléctricos instalados en vehículos nuevos para dotarles de movimiento. Al igual que lo hacen los cuestionados motores de combustión interna funcionando a partir de combustibles fósiles.

Es así que a partir de 1978, el salar de Uyuni adquiere mayor notoriedad por el descubrimiento en sus salmueras inter capas, de litio acompañado por otros elementos en estado iónico [2]. Aspecto relevante que ha motivado la implementación de proyectos² conducentes a tratar las salmueras, recuperar y fijar el contenido iónico en sales comercializables (cloruro de potasio, carbonato de litio, etc.), y frente a la oportunidad actual que tienen las baterías litio-ión, para sustituir el trabajo energético de los combustibles fósiles en motores de combustión interna, incursionar en la manufactura de este tipo de baterías para accionar motores de inducción.

En consecuencia, en el presente artículo se consideran aspectos relacionados con:

- Los materiales electródicos utilizados en su fabricación,
- Su funcionamiento genérico,
- El proceso de ensamblado,
- Las disposiciones modulares (serie y paralelo)
- que mejoran la acumulación de energía,
- Nuevas líneas de investigación sobre materiales Electródicos (cátodos y ánodos) y su introducción en las baterías de vehículos eléctricos del futuro.

DESARROLLO

La batería litio-ión

Batería litio-ión, identifica a un dispositivo, móvil y cómodo de transportar que tiene la capacidad de acumular energía eléctrica. Por el tipo de celda electroquímica³, se clasifica como un receptor-generador o acumulador galvánico secundario, caracterizado por su alto rendimiento cíclico de carga–descarga, y su creciente utilidad tecnológica, como fuente temporal de energía eléctrica continua de bajo voltaje (~ 3 a 4,2 V).

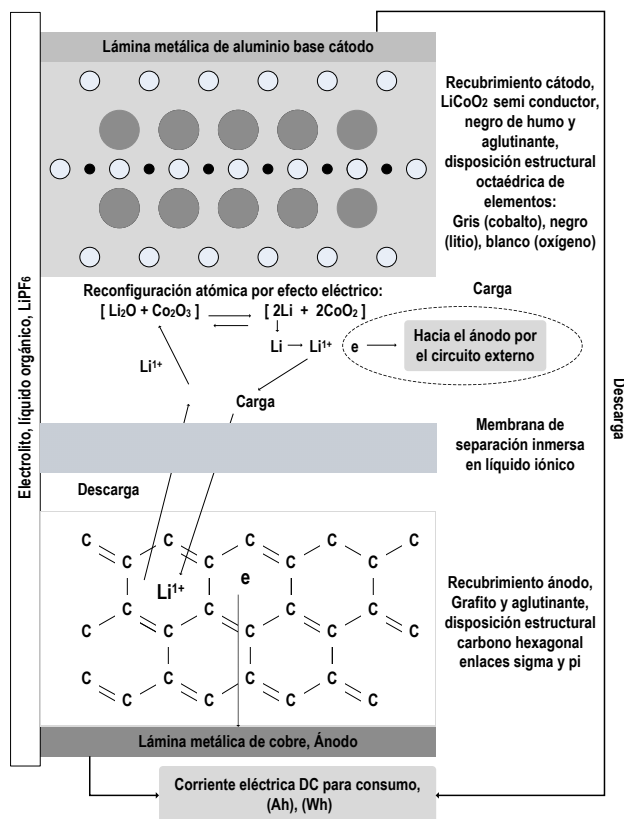
¹ John Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino, fueron premiados por sus trabajos independientes iniciados en la década del 70 sobre la celda electroquímica recargable (batería) que utiliza electrodos sólidos donde está incorporado el elemento litio en su estructura, y que actualmente es parte de sistemas eléctricos portátiles que suministran energía eléctrica continua. [1]

² Teniendo hasta la fecha dos plantas que está tratando de producir industrialmente (KCl) cloruro de potasio y (Li₂CO₃) carbonato de litio. [3]

³ La Electroquímica estudia transformaciones de energía química en energía eléctrica o viceversa, producidas en sistemas materiales (celdas) donde interrelacionan los conectores (electrodos) con un medio iónico (electrolito) a través de reacciones químicas localizadas generalmente en los electrodos (reacción de electrodo). Si las reacciones químicas de electrodos se producen por el recorrido de la corriente eléctrica a través de la celda, ésta, se define como un **receptor eléctrico que origina la electrólisis**. En un segundo caso, si la inmersión de los electrodos en el electrolito de una celda, generan una señal de energía eléctrica como consecuencia de reacciones químicas internas, la celda se define como un **generador primario o secundario** productor de energía eléctrica continua DC. [4]

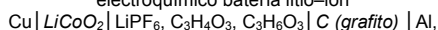
Sistema material genérico, batería de litio-ión

El sistema electroquímico, presentado y patentado en 1990 por Sony Energizer Inc., contenía un electrodo negativo de carbón⁴ (ánodo), y un electrodo positivo (cátodo) sólido cristalino dopado⁵ conformado por óxidos de cobalto Co_2O_3 y litio Li_2O , más una disolución de LiPF_6 hexafluorurofosfato de litio en $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ carbonato de etileno y $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ dimetil carbonato (electrolito). En la figura 1, se presenta el esquema simplificado de la batería litio-ión.

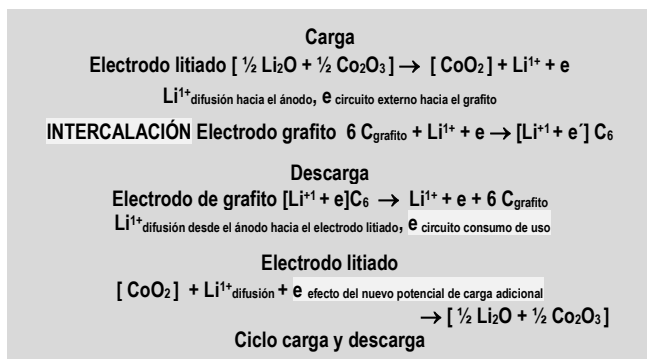


Fuente: Elaboración propia, sobre información de [4], [5], [6], [7]

Figura 1: Comportamiento eléctrico en carga y descarga sistema electroquímico batería litio-ión



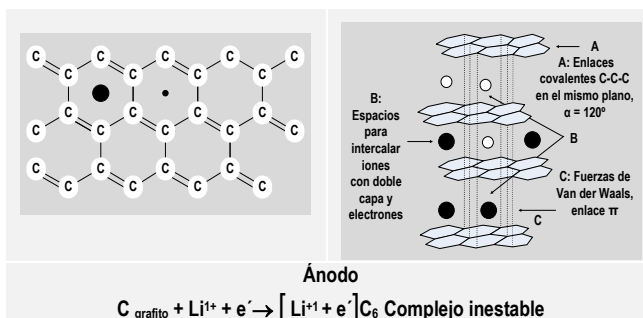
Las reacciones que se producen en los electrodos tanto para la carga y descarga, corresponden a:



⁴La elección del material de este ánodo, fue el resultado de importantes investigaciones sobre la capacidad del grafito, coque y carbonos de baja cristalinidad, para almacenar iones litio de forma reversible entre las láminas de átomos de carbono (inserción de un ión litio por cada seis átomos de carbono) y desarrollar un potencial lo suficientemente bajo, en relación al par (Li/Li^+) . La **capacidad teórica** máxima que proporciona este electrodo es $(\text{LiC}_6: 372 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1})$. [4]

⁵ Introducir en un semiconductor impurezas con el fin de modificar su comportamiento.

Este sistema electroquímico se caracteriza en la carga, por el movimiento desde el electrodo litado vía electrolito hacia el ánodo, principalmente iones Li^+ , además de transportar por el circuito exterior un determinado número de electrones para acumularlos e intercalarlos en el ánodo de grafito⁶. Ver figuras 2.



Fuente: Elaboración propia, sobre información de [4], [5], [6], [7]

Figura 2: Inserción de iones Li en la estructura laminar del grafito

Los iones litio positivos migran a través de la membrana de separación (figura 1) hacia el ánodo polarizado negativamente (carga) y los electrones lo hacen por el circuito exterior. Este orden de inserción, permite llegar a almacenar en el ánodo determinado número de iones y electrones en función a la cantidad de masa y al número de espacios vacíos comprometidos, generando así, un estado inestable que por medio de la descarga eléctrica del consumo de uso, vuelve a estabilizarse. Por otra parte el uso de un cátodo de LiCoO_2 , permite la extracción y posterior reinserción de iones litio. A expensas del reordenamiento atómico que oxida el cobalto de Co^{3+} a Co^{4+} , combinación estructural que hizo posible desarrollar una celda electroquímica innovadora principalmente por el cambio de materiales electródicos y el medio acuoso.

Efectuando una comparación con el comportamiento electroquímico de la muy conocida batería plomo-ácido, el procedimiento experimental de laboratorio consiste en electrolizar una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con dos electrodos de plomo. Transcurrido un determinado tiempo, el electrodo negativo (ánodo) se recubre con una capa marrón de óxidos complejos de plomo y el electrodo positivo (cátodo) aumenta en brillo. Interrumpiendo la electrólisis, el sistema se comporta como celda galvánica secundaria, entregando voltaje a un circuito exterior. Por lo tanto, la batería litio-ión respecto a esta comparación, cuando está en proceso de carga, trabaja como una celda electrolítica con la descarga de iones litio desde el cátodo producto de la oxidación del cobalto por reconfiguración atómica, y en el ánodo de grafito similar a la formación de la capa de recubrimiento del acumulador de plomo, los iones litio son intercalados adquiriendo un estado de actividad que admite el trabajo como una celda galvánica.

Otros materiales catódicos

Por lo tanto, buscando identificar en la batería litio-ión cuál es el elemento principal, inicialmente se consideró al cobalto en estado trivalente y con una estructura cristalina útil para desalojar e insertar iones litio, situación que motivó investigar entre otros elementos trivalente como el

⁶ Material laminar donde los átomos de carbono están unidos por orbitales híbridos sp^2 a tres carbonos contiguos, conformando así, una estructura hexagonal en las capas paralelas (enlaces covalentes) y por fuerzas Van der Waals (enlaces π transversales), estableciendo sitios activos temporales para la entrada y salida de iones litio y electrones. [5]

níquel, hierro, aluminio y manganeso, un comportamiento catódico similar al que presenta el cobalto en esta estructura cristalina, derivando de estas investigaciones la información reportada en la tabla 1.

Tabla 1
Materiales litados para la producción de cátodos, acumulador Li-ión

Material catódico, Voltaje	Composición, Estructura cristalina y energía específica ⁷
(SONY)* Óxidos de litio y cobalto 3,6 V	$LiCoO_2$ Laminar Energía específica 100 a 190 Wh.kg ⁻¹
(NCA)* Óxidos de litio, níquel, cobalto y aluminio 3,7 V	$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ Laminar Energía específica 160 Wh.kg ⁻¹
(LMO)* Óxidos litio y manganeso (Espinela) 3,8 V	$LiMn_2O_4$ Estructura tridimensional Energía específica 110 a 150 Wh.kg ⁻¹
(NMC)* Óxidos de Litio, níquel, manganeso y cobalto 3,7 V	$LiNiMnCoO_2$ Estructura laminar Energía específica 95 a 150 Wh.kg ⁻¹
(LFP)* Óxido de litio, hierro fosfato 3,3 V	$LiFePO_4$ Estructura tridimensional Energía específica 95 a 140 Wh.kg ⁻¹

*Código industrial de comercialización

Fuente: Elaboración propia sobre información [4], [5], [6], [7]

La aplicación de materiales catódicos en baterías de litio-ión, ha verificado que durante la operación de carga y descarga, se cumple con: las leyes cuantitativas de la electrólisis, los fundamentos de elementos galvánicos (acumuladores secundarios), la cinética electroquímica y la química de sólidos estructural y de semiconductores de manera general. Sin embargo todos estos materiales aun existiendo ventajas y desventajas en energía específica, potencia específica⁸, seguridad, costo, servicio y tiempo de vida respecto a la carga y descarga, han contribuido en una innovación de energía eléctrica portátil de tamaño pequeño y estándar que proporciona voltajes y potencias bajas, compatibles con los consumos de los aparatos electrónicos actuales.

Ensamblado baterías de ión-litio estándar IEEE

a) Prototipos: Desarrolla pruebas para determinar, el desempeño global y la seguridad que deben tener los modelos exploratorios de prueba, abarcando los siguientes aspectos:

- Elección de electrodos y distribución de corriente interior,
- Conductividad entre los materiales activos,
- Densidad de corriente,
- Estructura geométrica y recubrimiento de los electrodos,
- Porosidad y grosor de los electrodos,
- Capacidad de acumulación energética en ambos electrodos,
- Conductividad del electrolito,
- Dispositivos auxiliares de seguridad.⁹

⁷ Energía por unidad de masa, se utiliza para cuantificar el calor almacenado u otras propiedades termodinámicas de sustancias, propiedad intensiva (característica del sistema). Para su cálculo se toma en cuenta el voltaje nominal, la capacidad nominal en Ah y el peso de la celda (kg). [5]

⁸ Permite relacionar en fuentes de energía móvil la potencia sobre el peso.

⁹ **Separador** entre los materiales ánodo y cátodo, cuando la temperatura interna aumenta excesivamente, esta lámina cambia de fase, cerrando sus poros y aumentando la resistencia interna que detiene el flujo de corriente y el funcionamiento del dispositivo, Trabaja en unión con el **Resistor de Coeficiente de Temperatura PTC**, activándose cuando el flujo de corriente excede su punto de diseño, o la temperatura interna está fuera del rango de trabajo. Además está el **Interruptor de Corriente CID**, que desconecta los electrodos de los terminales del sistema, para detener el flujo de corriente, cuando la

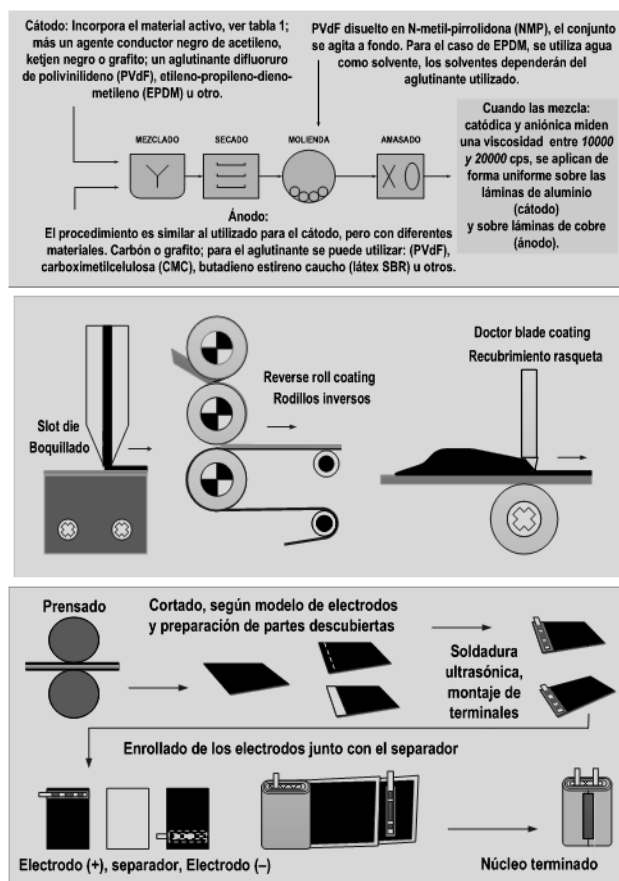
b) Etapas para el ensamblado de acumuladores Li-ión:

1. Recubrimiento de láminas colectoras (cobre y aluminio) con materiales electródicos.
2. Reducción largo de láminas y separador por conformado en un volumen menor, e inclusión en el contenedor.
3. Rellenado del contenedor con electrolito,
4. Sellado de componentes en el contenedor,
5. Pruebas de seguridad, conformado, envejecimiento y clasificación.

c) Preparación material de electrodo:

La figura 3, resume el proceso tecnológico de mezclado y homogenizado de los materiales electródicos junto a los aditivos necesarios para fijar los recubrimientos de acuerdo con tres modalidades y conformar el núcleo energético de la LIB. El espesor del recubrimiento por ambos lados de las láminas puede variar entre 50 a 300µm¹⁰ según el diseño del dispositivo, necesitando un control riguroso para que todos los componentes del dispositivo ingresen en su respectivo contenedor. El recubrimiento puede terminar por longitud de láminas o bobinado.

Secos los electrodos se comprimen en una prensa de rodillos (calendering), para tener un mejor control sobre el espesor y la densidad de éstos. La velocidad de los rodillos, así como su carga, dependen también del diseño elegido para el dispositivo. El material comprimido se corta siguiendo las dimensiones del prototipo estándar, se preparan las partes descubiertas y la soldadura de terminales, enrollando electrodos y separador en el núcleo energético que se introduce en el contenedor.



Fuente: Elaboración y traducción propia sobre información [5], [7], [8]

Figura 3: Preparación material de los electrodos, modalidades para el recubrimiento y conformado del núcleo energético LIB

presión interna alcanza un valor consigna que es proporcional con el aumento de la temperatura interna en el dispositivo. [8]

¹⁰ 1µm = 10⁻⁶ m

Aplicaciones para uso vehicular

Estandarizadas las pequeñas dimensiones de las baterías LIB de uso electrónico por la IEEE [9], parecía que este acumulador de bajo voltaje y potencia restringida, sólo era útil en aparatos electrónicos, considerando en la práctica, que al pretender concentrar la mayor cantidad de energía en el menor volumen posible, o al aumentar el tamaño de las celdas sin un control de los parámetros eléctricos y térmicos, se incrementaban las posibilidades de deterioro de las baterías.

Limitaciones minimizadas por el momento, agrupando un determinado número de celdas unitarias de menor voltaje y mayor capacidad amperio hora Ah en circuitos serie y/o paralelo, que tienen la finalidad de aumentar la energía almacenada en kilovatios por hora (kWh), disponer de altos voltajes > 60V, mantener la intensidad de corriente amperios (A), y tener un adecuado rendimiento para los ciclos de carga-descarga. Además de incluir un sistema administrativo de batería BMS (Battery Management System), preparado para controlar cuidadosamente que todos los parámetros de operación, de seguridad eléctrica y térmica, se encuentren dentro los rangos de servicio de la gran batería LIB, impidiendo así, su rápido deterioro y posibles accidentes.

Para lo que va del siglo XXI, dos empresas fueron las primeras en presentar modelos de vehículos totalmente eléctricos que acumulan para su funcionamiento, energía en grandes baterías LIB. Nissan Motors lanzó al mercado automotor en 2010, el Nissan Leaf de 24 kWh. En 2012 Tesla Motors ofrece el Tesla model S de 60 kWh. [10]

El efecto de estos dos modelos ha entusiasmado a otras empresas del rubro automotor para que incursionen en la producción de vehículos totalmente eléctricos provistos de grandes baterías LIB. Al respecto hasta 2016 se tienen registrados a nivel mundial más de 10000 modelos de automóviles totalmente eléctricos¹¹ y duales o híbridos (combustible/gasolina) que incluyen baterías LIB. [10]

Todos estos modelos de vehículos eléctricos tienen como objetivo de diseño el uso de un acumulador de energía tipo LIB que pueda proporcionar resultados importantes en cuanto a: la energía total acumulada, el peso total, la máxima distancia de recorrido aprovechando una sola carga (autonomía), la intensidad de corriente libre para ser consumida en la alimentación del motor eléctrico (rendimiento global del sistema). Además de la capacidad y costo de las celdas unitarias, así como también del control de parámetros eléctricos y térmicos que garanticen un funcionamiento confiable a través de la BMS.

Tomando en cuenta lo mencionado en el párrafo anterior. La tabla 2, describe a manera de ejemplo la evolución que ha tenido la gran batería del vehículo eléctrico Nissan Leaf, desde la primera versión de 2010 hasta la versión última de 2019, incrementando respectivamente la acumulación de energía y la autonomía en 67 y 80 por ciento entre las dos versiones de baterías.

Manteniendo las 192 celdas, pero en diferentes circuitos serie/paralelo, notándose que el material usado para elaborar el cátodo es diferente en la gran batería 2019.

¹¹ Por otra parte la cantidad de vehículos totalmente eléctricos en circulación a nivel mundial al 2018 fue de 1449000 unidades [12] <https://es.movilidadeléctrica.com> venta de vehículos eléctricos en el mundo asciende con fuerza

Tabla 2
Evolución de la LIB Nissan Leaf

CAMBIO	Versión 2010	Versión 2019
Energía acumulada nominal	24 kWh	40 kWh
Peso celda laminar / (peso litio) kg	0,787/ (0,15)	0,914 (0,14)
Tipo de celda	Laminar	Laminar
Máxima distancia de recorrido aprovechando una sola carga (autonomía)	140 km	270 km
Sistema de refrigeración	Aire	Aire
Energía específica celdas	140 Wh.kg ⁻¹	250 Wh.kg ⁻¹
Densidad de energía gravimétrica	157 Wh.kg ⁻¹	224 Wh.kg ⁻¹
Voltaje celda	3,75 V	3,65V
Capacidad celda	32 Ah	56,3 Ah
Dimensiones celda	29 x 21,6 cm	26,1 x 21,6 cm
Cátodo litiado/ánodo	LMO/grafito	NCM/grafito
Número de celdas	192	192
Número de módulos	48	24
Agrupación celdas	4	8
Configuración interna celdas	2s*2p**	4s2p
Configuración interna módulos	48[(2s2p)]	24(4s2p)
Configuración global	48s4p	96s2p
Voltaje nominal de entrega	~360 V	~350,4 V
Intensidad de corriente para consumo	~64 A	~112,6 A
Energía acumulada útil	23,04 kWh	39,46 kWh
Reserva de protección contra cargas y descargas profundas	0,96 kWh	0,54 kWh

* Serie, ** paralelo, LMO espinela óxidos de litio manganeso, NCM celdas laminadas
NCM622 Cátodo litiado + (60% de níquel, 20% de cobalto y 20% de manganeso)

Fuente: Elaboración propia sobre información extractada de [11], [12]

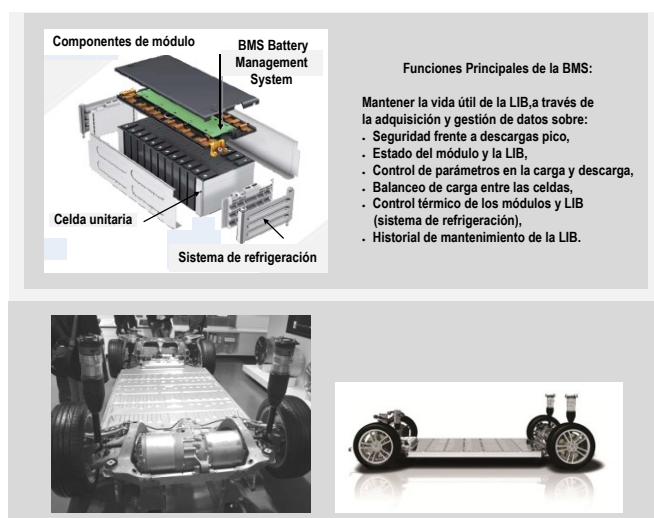
De igual manera en la tabla 3 se indican características de evolución de la gran batería de los vehículos Tesla.

Tabla 3
Evolución de la LIB modelos Tesla

CAMBIO	Celdas cilíndricas Panasonic 18650 (1,82 x 6,51 cm) LCO	Celdas cilíndricas GigafabricT 2170 (2,10 x 7,0 cm) NMC811
W batería / W litio (kg)	540 /12	480 kg/10,5
Cátodo litiado/ánodo	LMO/grafito	NCM811/grafito
Acumulación de energía	80 kWh promedio modelos	80 kWh versión Long Range
Autonomía**	280 km	370 km
Energía específica	156 Wh.kg ⁻¹	250 Wh.kg ⁻¹
Número de celdas (peso)	7104 para 80 kWh (325 kg)	3680 para 80 kWh versión Long Range
Módulos	16	46
Celdas por módulo	444	80
Conformación serie/paralelo	[(12s37p)] 8s2p	{[(4s5p)]4p}(23s2p)
Voltaje	~ 345,6 V	~331,2V
Intensidad de corriente para consumo	~ 229,4 A	~240A
Capacidad nom. celda	3,1 Ah	6,0 Ah
Voltaje nom. de celda	3,6 V	3,6V
Refrigeración	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₆ O ₂ , aire
Energía acumulada útil	79,3 kWh	79,5 kWh
***	0,70 kWh	0,50 kWh

NCM811 Cátodo litiado + (80% de níquel, 10% de cobalto y 10% de manganeso)
C₂H₆O₂ Etilenglicol
** Máxima distancia de recorrido aprovechando una sola carga
*** Reserva de protección contra cargas y descargas profundas

Fuente: Elaboración propia sobre información extractada de [13], [14]



Fuente: Elaboración propia sobre información de [13], [15]

Figura 4: a) Componentes de módulo, b) funciones de BMS, c) ubicación de la LIB vehículo eléctrico Tesla 3

Los datos mostrados en ambas tablas permiten destacar que a través de la agrupación de un importante número de celdas unitarias en circuitos serie y/o paralelo, es posible incrementar la acumulación de energía¹² sin afectar drásticamente la vida útil del conjunto de la gran batería¹³, además de la autonomía de funcionamiento que le permite al vehículo recorrer una mayor distancia antes de necesitar una nueva recarga.

Resueltos temporalmente estos aspectos, con la intención de reducir más los costos de los materiales catódicos y el precio de las LIB, e ir hacia la concentración de la mayor cantidad de energía en la menor porción de materia posible, se están buscando entre los materiales catódicos, sustituir el óxido de litio-cobalto LiCoO_2 (LCO) por óxidos de níquel, cobalto, manganeso litados siguiendo la distribución de proporciones variables $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$.

Nuevas proporciones másicas NCM para el cátodo

Tabla 3
Energía específica material catódico NCM
(proporción variable) y variaciones CDC, CMC

Nombre comercial	Proporción NCM	Energía específica (Wh.kg ⁻¹)	CCD	CMC
NCM111	Li _{1+x} (Ni _{0,33} Co _{0,33} Mn _{0,33})O ₂	~140	De menos ↓ a más	De mayor ↓ a menor
NCM424	Li _{1+x} (Ni _{0,40} Co _{0,20} Mn _{0,40})O ₂	155		
NCM523	Li _{1+x} (Ni _{0,50} Co _{0,20} Mn _{0,30})O ₂	164		
NCM622*	Li _{1+x} (Ni _{0,60} Co _{0,20} Mn _{0,20})O ₂	250		
NCM611**	Li _{1+x} (Ni _{0,80} Co _{0,10} Mn _{0,10})O ₂	260		
Variaciones CCD = ciclos de carga-descarga. CMC = costo del material catódico				
** Material utilizado en la versión 2019 Nissan Leaf				
* Material utilizado en la versión 2020 Tesla 3				

Fuente: Elaboración propia sobre información de [17]

¹² El dato referencial de acumulación de energía para las grandes baterías LIB en sus últimas versiones considera 40kWh (Nissan Leaf) y (80 kWh (Tesla 3), comparativamente con el consumo de energía eléctrica mensual que requiere una familia promedio de cuatro personas (200kWh por mes) podría cubrir fácilmente el requerimiento de 144 horas (seis días) a 288 horas (doce días).

¹³ En general el peso de estas grandes baterías supera los 200kg, y ocupa un volumen de 0,4 m³, ubicándose en el centro de la parte baja de los vehículos. [13]

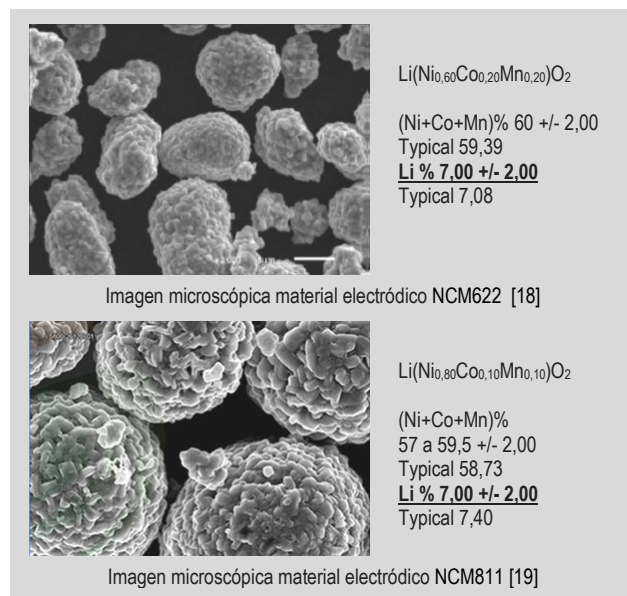
Entre los materiales catódicos, la combinación NCM de óxidos de litio, níquel, cobalto y manganeso, en proporciones distintas han demostrado tener capacidad para aumentar la densidad energética¹⁴, derivando de este comportamiento, que celdas producidas con este material catódico incrementen su capacidad de almacenar mayor cantidad de energía en la misma unidad de masa.

En la tabla 3, se muestran las energías específicas NCM en función a las variaciones de proporción para el níquel, cobalto, manganeso, sus efectos sobre los ciclos carga-descarga y el costo del material catódico.

La inclusión de estos materiales NCM en las LIB actuales, es el resultado de siete líneas de investigación principales orientadas a obtener mejores relaciones de acumulación de energía (Wh) por unidad de masa, tomando como variables el tamaño de las partículas, el efecto de las proporciones NMC, ajuste de la relación Li/M, acción de agentes quelantes¹⁵, los procedimientos de síntesis del material catódico, variaciones en el contenido de Co y la caracterización de los materiales catódicos en integrados en capas. [16]

Materiales catódicos laminares NCM 622 y NCM811

Actualmente la mayoría de las LIB, están utilizando cátodos fabricados con el material electródico NCM 622 (60% Ni, 20% Co y 20% Mn). Como es el caso de la LIB 2019 Nissan Leaf, o del vehículo híbrido Chevrolet volt y otros más. [17]



Sin embargo, por las características de bajo costo y mayor densidad energética que presenta el material electródico NMC 811(80% Ni, 10% Co y 10% Mn), éste puede convertirse en el material de mayor uso para la producción de LIB, principalmente por la contribución del níquel¹⁶ en el aumento de la densidad energética¹⁷ y las menores cantidades usadas de cobalto¹⁸.

¹⁴ Densidad de energía representa la cantidad de energía acumulada de un material definido ya sea referido a su masa o volumen. En las aplicaciones de almacenamiento de energía, la densidad energética volumétrica (kWh.L⁻¹) o gravimétrica (kWh.kg⁻¹).

¹⁵ Compuestos químicos utilizados para precipitar los óxidos NMC y litio a partir de sus sales solubles, evitando que el níquel interfiera en la movilidad y difusión del Li⁺. [16]

¹⁶ Comercializable a 12545 dólares la tonelada <https://www.precioco.com>>precio del níquel.

En la tabla 4, se indican referencias sobre proveedores importantes de material electrolítico NCM811 y algunas empresas de automotores interesadas en incorporar este material en sus LIB.

Tabla 4
Proveedoras del material catódico NCM 811 y empresas de automotores interesadas en incluir este material en sus LIB

SK Innovation	Mercedes EQC 70 kWh, autonomía 500 km.
LG Chem, Samsung SDI, CATL, Xiamen TOB	Hyundai (Kona Electric), Kia (Niro EV), Jaguar (I-Pace), Nissan Leaf 60 kWh, Audi (e-tron), Renault Zoe 41 kWh.

Fuente: Elaboración propia sobre información de [14], [15], [16]

En ambos materiales electrolíticos un pequeño incremento en la proporción de litio favorece a la conductividad eléctrica y disminuye las interacciones ferromagnéticas (imantación) entre el Ni^{2+} y el Mn^{+4} , sin embargo, la proporción de litio no tiene incrementos significativos. [16]

Material anódico en las LIB fabricadas con NCM811

Compuesto por una combinación de grafito y silicio laminar, que mejora la intercalación iónica del litio y de los electrones, además de aumentar la densidad energética. Considerando a futuro, sustituir el ánodo de grafito por uno de litio metálico en la LIB de estado sólido. [15], [17]

CONCLUSIONES

La batería litio-ión, desde su implementación en 1990 y sus prestaciones energéticas portátiles exclusivas para aparatos electrónicos, ha ido aportando durante estos treinta años con una línea de investigación electroquímica de un acumulador galvánico secundario que funciona bajo condiciones novedosas, en relación con los sistemas acuosos frecuentes donde elementos galvánicos (pilas y baterías) sirven para convertir la energía química en energía eléctrica de voltaje y potencia baja.

Factores de diseño (voltaje y potencia baja). Que han sido modificados a través del aumento en tamaño, peso, forma y agrupaciones de muchas celdas unitarias en circuitos serie y/o paralelo, capaces de acumular cantidades de energía para uso vehicular en grandes baterías LIB, que es transferida hacia el motor de inducción (asíncrono) y el sistema rodante del vehículo eléctrico, proporcionando así, potencia y autonomía para recorrer distancias cada vez mayores con sólo una carga de batería.

Destacando en todo este proceso tecnológico de diseño e implementación de la LIB de uso vehicular con mayor potencia y autonomía, la investigación y desarrollo (I+D) principalmente el uso de materiales catódicos NCM622 y NCM811 limitados a cantidades pequeñas de litio¹⁹ que están contribuyendo para la fabricación de LIB con mayor densidad energética, y seguirán aportando con I+D para llegar finalmente a la LIB de estado sólido.

¹⁷ Favoreciendo la inestabilidad térmica, que puede ser controlada a través de un sistema de refrigeración, conectado permanentemente al BMS (Battery Management System) del vehículo.

¹⁸ 31000 dólares la tonelada. <https://www.energiaminas.com/precio> del cobalto.

¹⁹ Elemento limitado en cantidad para intercalarse adecuadamente con el grafito. Correspondiendo aproximadamente en promedio a 12 kg de litio (70 kg Li_2CO_3), distribuido y procesado en el material catódico total que se incluye actualmente en una LIB de uso vehicular.

Referencias bibliográficas:

- [1] Nobel para los creadores de las baterías de iones litio, <https://www.bbc.com> mundo. Consulta: 30/10/2019,
- [2] Ballivián, O., Risacher, F., 1981, Los salares del altiplano boliviano UMSA – ORSTOM, La Paz – Bolivia,
- [3] Causas para que no se haya registrado la venta de carbonato de litio y cloruro de potasio, <https://www.vlb.gob.bo>, Consulta: 06/03/2020,
- [4] Grudner, C. E.C., 2016, Anexo dos pp: Perspectivas de innovación energética portátil. Batería litio-ión. Impreso en: Presente y futuro del litio en Bolivia, Ayabe. M., Ruiz, G. MA., Huanca, V. R., 2016, Universidad Mayor de San Andrés UMSA-Universidad Estatal de Yamagata (Japón), La Paz – Bolivia, pp: 63 a 78,
- [5] Masaki, Y., Ralph, J. B., Akiya, K., 2010, Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies, Ed. Springer, ISBN 978-0- 34445-7, USA, pp:165-198,
- [6] Franco, V. C.J., 2016, compuestos de intercalación en el grafito, Disponible en: <https://es.slideshare.net/compuestos>, compuestos de intercalación en el grafito,
- [7] JiuJun Zhang, Lei Zhang, Hansan Liu, 2012, Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion, ISBN 978-3-527-63949-6, Ed. Wiley y Sons, USA, pp: 82-97,
- [8] Heimes, H. H., et-al, 2018, Lithium-ion battery cell production process, PEM of RWTH Aachen University, German Mechanical Engineering Industry Association VDMA, 3rd Edition ISBN: 978-3-947920-03-7, Frankfurt am Main– Germany,
- [9] <http://www.eetime.com/document.asp?doc-id=1163714>, Consulta: 10/11/2019,
- [10] https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Automóvil_eléctrico&oldid=122768558, Consulta: 10/11/2019,
- [11] Chris Yuan, Yelin Deng, Tonghui Li, Fan Yang, 2017, Manufacturing energy analysis of lithium ion battery pack for electric vehicles, CIRP Annals - Manufacturing Technology 66 (2017) 53–56
- [12] García, M.G., 2018, Especificaciones reales de la batería del Nissan Leaf, Disponible en: <https://movilidadeléctrica.com/especificaciones>
- [13] Modelos Tesla S y 3, <https://www.tsla.com> models, Consulta: 10/02/2020,
- [14] Lambert, F., 2017, Tesla Model 3, exclusive first look at Tesla's new battery pack architecture, <https://electrek.co>, Consulta: 20/02/2020
- [15] Pinto, CE, Baterías de Iones de Litio – Perspectivas e desafíos, Disponible en: <https://www.cetem.gov.br> baterías de iones de litio,
- [16] Christian, J., Mauger, A., Zaghib, K., Groult, H., 2016, Review Optimization of Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, Materials 2016, 9, 595; doi:10.3390/ma9070595, disponible en: <https://www.mdpi.com/journal/materials>, USA,
- [17] García, M.G., 2018, Cátodos NCM 811, el siguiente paso en la evolución de los coches eléctricos, Disponible en: <https://movilidadeléctrica.com/catodos>,
- [18] Lithium nickel cobalt manganese oxide NCM 6:2:2 – Energy, www.electrodesandmore.com, Consulta: 10/02/2020,
- [19] Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide Nmc811 <https://www.tobmachine.com/nmc>, Consulta: 12/02/2020.

(*), Químico Industrial,
Consultor Productividad, Calidad e Innovación Tecnológica,
Diplomado Investigación Operativa,
Editor Revista Tecnológica,
Facultad de Tecnología – UMSA.