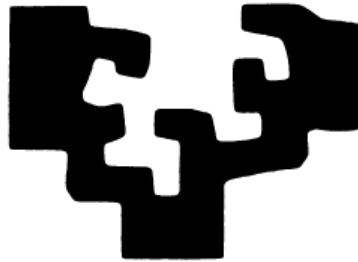


eman ta zabal zazu



universidad
del país vasco

euskal herriko
unibertsitatea

Facultad de Informática

Informatika Fakultatea

Titulación: Ingeniería Técnica Informática de Sistemas

**Diseño e implementación de un sistema de test
y despasivación de baterías de Litio basado en
LabVIEW**

Alumno: D. Imanol Carnero Rodríguez

Director: D. Carlos Amuchastegui Uriarte

Proyecto Fin de Carrera, 2012-2013

Índice

Contenido

Índice.....	2
1. Introducción y estructura	5
1.1. Introducción.....	5
1.2. Estructura.....	5
2. Antecedentes	7
2.1. Estado del arte	7
2.2. Sobre Mirakonta	8
2.3. Exposición del problema y motivación del proyecto.....	9
3. Objetivos y alcance	10
3.1. Justificación del proyecto	10
3.2. Objetivo.....	10
3.3. Objetivos metodológicos	10
3.4. Alcance.....	11
4. Conceptos teóricos	12
4.1. Batería.....	12
4.1.1. Principio de funcionamiento	12
4.1.2 Defectos conocidos.....	13
4.1.3. Baterías basadas en litio	14
4.1.4. Baterías de Cloruro de Tionilo de Litio (LiSOCl ₂).....	16
4.2. Pasivación	16
4.2.1. Reacción en la pila	17
4.2.2. Beneficios de la pasivación	17
4.2.3. Defectos de la pasivación	18
4.2.4. Soluciones	20
4.3. Baterías en el alcance del proyecto.....	20
4.3.1. ER14505	21
4.3.2. ER18505	22
4.3.3. ER26500H.....	23
4.4. Soluciones a estudiar	24
5. Recursos.....	25

5.1. Hardware	25
5.2. Software.....	26
5.2.1. LabVIEW	26
5.2.2. Origin 9.....	26
5.2.3. ICAP4.....	27
5.2.4. Documentación y gestión de archivo	27
6. Desarrollo.....	28
6.1. Circuito.....	28
6.2. Desarrollo de Instrumentos Virtuales (VIs)	30
6.2.1. Despasivación por cortocircuitos.....	30
6.2.2. Comprobación de carga de una batería	40
6.2.3. Despasivación por descarga.....	43
7. Resultados y conclusiones	46
7.1. Eficacia del método de despasivación por cortocircuitos	46
7.1.1. ER14505	46
7.1.2. ER18505	46
7.1.3. ER26500H.....	46
7.2. Eficacia del método de despasivación por descarga	47
7.3. Resultados del método de comprobación de carga	47
7.4. Conclusión.....	47
8. Referencias.....	48

Figuras

FIG. 1 - REPRESENTACIÓN DE REACCIÓN "REDOX".....	12
FIG. 2 - GRÁFICO (AUTO-DESCARGA EN BATERÍAS CONVENCIONALES).....	13
FIG. 3 - GRÁFICO (DURACIÓN VS. TEMPERATURA).....	14
FIG. 4 - POTENCIA VS. ENERGÍA.....	14
FIG. 5 - GRÁFICO (CUOTAS DE MERCADO).....	15
FIG. 6 - REPRESENTACIÓN INTERNA DE UNA PILA.....	16
FIG. 7 - COMPARATIVA ENTRE BATERÍAS.....	17
FIG. 8 - GRÁFICO (AUTO-DESCARGA EN BATERÍAS DE LITIO).....	18
FIG. 9 - GRÁFICO (EFECTO DE LA PASIVACIÓN SOBRE EL VOLTAJE).....	18
FIG. 10 - REPRESENTACIÓN INTERNA DE LA PASIVACIÓN.....	19
FIG. 11 - CAPACIDAD VS. CORRIENTE (ER14505).....	21
FIG. 12 - VOLTAJE VS. TEMPERATURA (ER14505).....	21
FIG. 13 - CURVA DE DESCARGA CARACTERÍSTICA (ER14505).....	21
FIG. 14 - VOLTAJE VS. TEMPERATURA (ER18505).....	22
FIG. 15 - CAPACIDAD VS. CORRIENTE (ER18505).....	22
FIG. 16 - CURVA DE DESCARGA CARACTERÍSTICA (ER18505).....	22
FIG. 17 - CAPACIDAD VS. CORRIENTE (ER26500H).....	23
FIG. 18 - VOLTAJE VS. TEMPERATURA (ER26500H).....	23
FIG. 19 - CURVA DE DESCARGA CARACTERÍSTICA (ER26500H).....	23
FIG. 20 - TARJETA PCI-6024E.....	25
FIG. 21 - BLOQUE CONECTOR CB-68LP.....	25
FIG. 22 - ESQUEMA DE CONEXIÓN ENTRE DISPOSITIVOS Y PCB.....	25
FIG. 23 - CIRCUITO (INICIAL).....	28
FIG. 24 - CIRCUITO (FINAL).....	29
FIG. 25 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (REV. 1).....	30
FIG. 26 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (REV. 2).....	31
FIG. 27 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (REV. FINAL).....	33
FIG. 28 - VI DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (PANEL FRONTAL).....	34
FIG. 29 - VI DE DESP. POR CORTOCIRCUITO (DIAGRAMA DE BLOQUES - PARTE IZQUIERDA).....	35
FIG. 30 - VI DE DESP. POR CORTOCIRCUITO (DIAGRAMA DE BLOQUES - PARTE DERECHA).....	36
FIG. 31 - VI DE DESP. POR CORTOCIRCUITO (DIAGRAMA DE BLOQUES - PARTE CENTRAL).....	37
FIG. 32 - ESQUEMA DEL PCB.....	38
FIG. 33 - VI PRINCIPAL DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (DIAGRAMA DE BLOQUES).....	39
FIG. 34 - CONEXIÓN DE TERMINALES.....	39
FIG. 35 - VI PRINCIPAL DE DESPASIVACIÓN (PANEL FRONTAL).....	40
FIG. 36 - ALGORITMO DE COMPROBACIÓN DE CARGA.....	41
FIG. 37 - VI DE COMPROBACIÓN DE CARGA (PANEL FRONTAL).....	42
FIG. 38 - VI DE COMPROBACIÓN DE CARGA (DIAGRAMA DE BLOQUES).....	43
FIG. 39 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR DESCARGA.....	44
FIG. 40 - VI DE DESPASIVACIÓN POR DESCARGA (PANEL FRONTAL).....	45

1. Introducción y estructura

1.1. Introducción

Este documento se presenta a modo de memoria del Proyecto Fin de Carrera (en adelante PFC) del alumno Imanol Carnero Rodríguez, que pretende estudiar y resolver el fenómeno de la pasivación en baterías de Cloruro de Tionilo de Litio (LiSOCl_2).

A largo de este escrito, se pretende englobar todo el progreso del PFC, desde los conceptos más generales, a las cuestiones más técnicas, pasando por todas las fases de desarrollo del prototipo que se pretende conseguir como resultado.

Se explicará todo lo relacionado con las baterías de Litio, particularizando en varios modelos de pilas de tipo LiSOCl_2 , y se tratará el fenómeno de la pasivación, desde la noción más general, pasando por su generación en las células que comprenden el estudio de este PFC, hasta el punto de estudiar los problemas que genera y preparar una solución.

Las conclusiones obtenidas de la consecución de este proyecto serán aplicables en la empresa Mirakonta, dado que la realización de este, responde a la necesidad de resolver un problema en el funcionamiento de sus dispositivos derivado del fenómeno objetivo de estudio de este PFC.

Se ha llevado a cabo como formación obligatoria de la titulación correspondiente a la Ingeniería Técnica Informática de Sistemas durante el año lectivo 2012-2013, y es dirigido por Carlos Amuchastegui Uriarte, profesor de la Facultad de Informática de la UPV en Donostia/San Sebastián perteneciente al Departamento de Arquitectura y Tecnología de Computadores.

1.2. Estructura

Este escrito se ha dividido en ocho capítulos. A lo largo de este primer capítulo se pretende introducir al lector al texto, explicando de qué trata y que es lo que se va encontrar a lo largo de este documento. En el segundo se darán a conocer otras investigaciones y desarrollos sobre la materia y se presentará la información más relevante relacionada con el tema. Además, se expondrá porque este proyecto tiene cabida y que aporta al estudio de la materia, junto con una exposición del problema concreto que se pretende resolver.

En el tercero se indica la justificación de la realización del proyecto, junto con los objetivos y alcance del mismo. El cuarto apartado se reserva para la teoría alrededor del concepto de las baterías y la pasivación. Se pretende definir desde el punto de vista más general tanto los acumuladores como el fenómeno de la pasivación, para

posteriormente particularizar al nivel de las pilas tipo LiSOCl_2 y describir los dispositivos objetivos del estudio.

Los recursos ocupan el quinto apartado. Aquí se explicará con detalle el hardware y el software a utilizar, todo ello perteneciente fundamentalmente a National Instruments. El sexto capítulo expone las fases del desarrollo del prototipo que ha resultado de la realización de este proyecto.

Los últimos dos capítulos se reservan para resultados y referencias, donde el lector podrá encontrar una reflexión de todo el proyecto, conclusiones y consideraciones finales, además de un gran número de referencias que se han servido de fuente de información durante el desarrollo.

Complementariamente, se ofrecen dos anexos con estudios del rendimiento de descarga de las baterías realizados durante el proyecto y la exposición de los Instrumentos Virtuales (VIs) que implementan los algoritmos desarrollados.

2. Antecedentes

2.1. Estado del arte

Desde la invención de la primera pila voltaica de cinc y cobre (o plata) en el año 1800, numerosas investigaciones han dado como resultado la aparición de nuevos dispositivos formados por una gran variedad de componentes químicos. En 1970, se descubrió el potencial del metal Litio para la fabricación de pilas, lo que dio lugar a nuevas baterías formadas por combinaciones de Litio y otros compuestos reactivos.

Dada la reacción especialmente violenta del Litio en contacto con un medio acuoso (electrolito), las pilas primarias basadas en este metal se consideraron (y se consideran) tóxicas e inestables, y se emplean en aplicaciones muy concretas. Una investigación en la década de los 80 dio como resultado la alternativa secundaria (recargable) a través de la batería de iones de Litio, versión que resultó ser mucho más estable, pero que a su vez ofrecía un rendimiento inferior.

El estudio del Cloruro de Tionilo como componente químico a reaccionar con el Litio generaría la pila que ofrecería las mayores prestaciones del mercado hasta la fecha a nivel de capacidad, duración y tiempo de almacenamiento. Se descubrió en cambio, que la longevidad del dispositivo venía generada por una reacción química en el metal, y que esta provocaba a su vez ciertos problemas en algunas aplicaciones. El fenómeno es conocido como pasivación.

La pasivación, consiste en una capa de óxido formada en la superficie del metal a consecuencia de la reacción de este con los componentes químicos. Provoca lo que se conoce como pasivación de voltaje, y puede provocar fallos graves en sistemas que, por el uso que se les da a las pilas basadas en el Litio (aplicaciones militares o aeroespaciales, por ejemplo), pueden resultar críticos.

Con el fin de resolver este problema, se han realizado numerosas investigaciones con el objetivo tanto de prevenir la pasivación, como evitarla en aplicaciones concretas de las baterías, y también para eliminarla una vez ya se ha producido. Existen además, numerosos estudios e investigaciones sobre la eficiencia del tratamiento del Litio con varios componentes químicos con el objetivo de proteger el metal Litio de la pasivación.

Las primeras patentes datan de 1989, y generalmente presentan sistemas de prevención o protección ante el fenómeno de la pasivación en aplicaciones concretas. Estos mecanismos, emplean una rutina de comprobación del voltaje en la batería para realizar un pequeño drenaje en caso de que este se encuentre por debajo de un valor de referencia o simplemente, realizan el drenaje en intervalos de tiempo definidos.

Fue el año 2000, cuando Terill B. Atwater registró una patente (código US6118251A) que presentaba un método de despasivación con un enfoque diferente. El sistema de Atwater, enfocado a toda batería que pueda desarrollar un problema de pasivación en el ánodo, se puede aplicar a cualquier pila conectada externamente al sistema, y elimina la capa de óxido de dispositivos que han estado en almacenamiento progresivamente, sometiéndolos continuamente a periodos de descarga y reposo de forma controlada.

La patente más reciente relacionada con los sistemas de despasivación (8 de Noviembre de 2012), también está relacionada con una solución para una aplicación concreta.

Se pretende por tanto, la consecución de un prototipo que elimine la pasivación sin tener en cuenta la aplicación concreta de las baterías, utilizando además, un método que no ha sido contemplado hasta ahora en ninguno de los sistemas presentados. Esta solución, pretende ser efectiva para los dispositivos que combinan Litio y Cloruro de Tionilo (LiSOCl_2), sin importar su tamaño, forma o capacidad. Responde a la necesidad de la empresa Mirakonta, que presenta un problema derivado de la pasivación de las pilas en sus productos.

2.2. Sobre Mirakonta

Mirakonta, empresa creada en 2004 localizada en Donostia-San Sebastián, tiene como ocupación principal la de ofrecer soluciones para la lectura remota de contadores de gas, agua y electricidad, entre otros servicios. Colabora tanto con la Universidad del País Vasco como con la Universidad Autónoma de Barcelona, además de trabajar con el Centro Nacional de Microelectrónica (CSIC).

Produce un dispositivo adaptable a cualquier sistema de medida que incluya visualización mediante display de dígitos o que este equipado para la lectura de pulsos, y presenta un sistema completo de lectura, tratamiento, envío y procesado de lecturas de contadores de forma telemática, integrando las últimas tecnologías de información y telecomunicaciones.

La solución Mirakonta, hace uso de interfaces, concentradores, repetidores y de un centro de control para la gestión de los datos, además, permite varios modos de lectura según la necesidad. Las interfaces, los repetidores y los concentradores forman una red de topología estrella/árbol que es gestionada en el centro de control:

- La interfaz (esclavo), forma parte del hardware instalado en los contadores.
- Los concentradores (maestros), capturan y administran la información de los interfaces.
- Los repetidores, se encargan de mejorar y extender la cobertura de radio de las interfaces.

Gracias al diseño implementado por Mirakonta, el consumo de las interfaces y de los repetidores es extremadamente bajo (entre 3 y 20 μ A) en situación de stand-by, salvo en el caso de comunicación por radiofrecuencia, momento en el cual el consumo aumenta considerablemente (entre 15 y 70mA).

Para alimentar este hardware, Mirakonta emplea pilas de Cloruro de Tionilo de Litio, lo que les permite dotar a sus dispositivos de una autonomía de hasta 10 años en situaciones de funcionamiento y temperatura adecuadas.

2.3. Exposición del problema y motivación del proyecto

Sin embargo, las células que se encuentran pasivadas debido al tiempo de almacenamiento provocan anomalías funcionales que generan fallos e incluso llegan a dejar sus dispositivos inutilizables.

Debido a la baja exigencia de corriente en reposo, la reacción no consigue eliminar la capa de pasivación en las pilas. Cuando el dispositivo comienza a transmitir datos, se produce un cambio instantáneo en la demanda de la batería, sobrepasando la capacidad de reacción a cambios repentinos de esta, si se encuentra pasivada. Esto provoca que el voltaje sea inicialmente muy bajo, recuperándolo de forma transitoria, fenómeno conocido como pasivación de voltaje.

Cuando el voltaje disminuye por debajo del valor mínimo necesario para el funcionamiento de los micro-controladores incluidos en las interfaces y en los repetidores, estos se reinician, provocando la pérdida de información e incluso la inutilización en el peor de los casos.

Se hace por tanto evidente la necesidad de Mirakonta de encontrar una solución que resuelva este problema, ya que genera anomalías graves en el funcionamiento de sus productos.

Dado que la batería una vez instalada recibe un drenaje continuo que evita su pasivación, eliminar la capa de óxido antes de la utilización de las pilas debería solventar el problema. Se pretende, en consecuencia, desarrollar un prototipo que active las baterías previo a su uso, preferiblemente en un tiempo que se considere asumible.

3. Objetivos y alcance

3.1. Justificación del proyecto

Como se ha mencionado en el punto anterior, el inconveniente derivado que la empresa Mirakonta sufre a consecuencia de la pasivación puede llegar a dejar sus dispositivos inutilizables. Este hecho hace que el problema pueda ser considerado como grave, pues tiene un efecto muy nocivo incluso en el caso menos severo de mal funcionamiento (pérdida de datos).

Por lo tanto, la consecución de este proyecto producirá un beneficio directo en los dispositivos que oferta Mirakonta, que dispondrá de un sistema que asegure la eliminación de la capa de pasivación en las pilas y evite el problema derivado del fenómeno de la pasivación de voltaje en ellos.

Además, el prototipo desarrollado no irá ligado al uso de las baterías, lo que permitirá su uso sea cual sea la aplicación final de los dispositivos.

3.2. Objetivo

El objetivo principal del proyecto será por tanto, fabricar un prototipo y diseñar un algoritmo que permita la despasivación automática de baterías primarias de Cloruro de Tionilo de Litio (LiSOCl_2). Para ello será imperativo estudiar la evolución y comportamiento de las variables en las pilas con distintos periodos de almacenamiento y bajo diferentes condiciones de funcionamiento.

3.3. Objetivos metodológicos

Los objetivos principales se desglosan en objetivos particulares menores, que son los que permitirán llevar a cabo el proyecto. A continuación se enumeran, en orden cronológico, los objetivos metodológicos que se van a cumplimentar durante el desarrollo del proyecto:

1. Analizar el fenómeno de la pasivación, porque se produce, y sus efectos en las baterías recabando toda la información posible
2. Estudiar el funcionamiento y la estructura interna de las baterías LiSOCl_2 con el objetivo de identificar y comprender los materiales que se utilizan y las reacciones que se producen
3. Aprender a utilizar el software de programación gráfica LabVIEW, adquiriendo las capacidades mínimas necesarias para poder trabajar con soltura al nivel de las necesidades del PFC
4. Evaluar las posibilidades del hardware para maximizar las posibilidades de las soluciones desarrolladas a sus capacidades
5. Simular el comportamiento del circuito a través del software ICAPS para prever el comportamiento del circuito

6. Realizar el montaje de un circuito preliminar para realizar pruebas prácticas y mediciones con las baterías
7. Diseñar un algoritmo inicial en base a los resultados obtenidos con las primeras pruebas con el circuito
8. Preparar, adaptar y conectar el circuito al sistema de adquisición de datos
9. Implementar el algoritmo en el software de programación
10. Estudiar el comportamiento de las magnitudes eléctricas según el estado de la pila y evaluar la eficiencia de las distintas soluciones contempladas para eliminar la pasivación
11. Desarrollar e implementar cambios en el circuito para identificar el circuito final a instalar en el dispositivo despasivador
12. Preparar el prototipo (circuito impreso (PCB) y control hardware a través del software para maximizar las posibilidades del hardware y tratar varias baterías simultáneamente
13. Testear el funcionamiento del dispositivo
14. Evaluar posibles aplicaciones alternativas del prototipo

3.4. Alcance

El alcance del proyecto, comprende la consecución de un prototipo funcional que permita, como mínimo, activar las baterías objetivo del proyecto de forma efectiva si es posible, o identificar que no son recuperables en caso contrario. Una vez comprobada la efectividad de la metodología, se intentará que la solución desarrollada tenga la capacidad de despasivar baterías LiSOCl_2 sin importar su tamaño.

Si el tiempo disponible lo permite, se intentará además, implementar otras estrategias de activación no contempladas inicialmente e implementar un algoritmo aplicable sobre el circuito o PCB que permita identificar con claridad la carga contenida en una batería.

Para ello se dispone de hardware para adquisición de datos compatible con el software, componentes de circuitería para las necesidades del circuito, y el software LabVIEW de National Instruments con los complementos que se precisen en la versión de 2010.

4. Conceptos teóricos

4.1. Batería

La batería (también pila o acumulador), es un dispositivo que genera o almacena energía eléctrica, por medio de procesos y reacciones electroquímicas. Estos procesos pueden ser reversibles o no, según la aplicación y el tipo de componentes por los que está fabricada.

Se conoce como pila, a los generadores de electricidad basados en procesos químicos no reversibles, es decir, que tienen una duración limitada a la cantidad de reactivos presentes en el dispositivo. El termino batería, se aplica a componentes reversibles o semi-reversibles, y generalmente se consideran acumuladores de energía. A pesar de estas particularidades, ambos términos se utilizan indistintamente, pero el uso de batería es mucho más común para dispositivos estructurados en celdas. Un acumulador, describe a los anteriores, además de utilizarse para referirse a condensadores eléctricos o a futuros métodos de acumulación.

La diferencia de potencial generada en las baterías, fue demostrada por el físico alemán Walther Nernst, y depende directamente del volumen, naturaleza y concentración de las sustancias por las que están formados los electrodos y el electrolito. Nernst, obtuvo el premio Nobel de química de 1920 por su descubrimiento, aunque fue Volta, en el año 1800, el inventor de la primera pila.

4.1.1. Principio de funcionamiento

El funcionamiento de un acumulador se basa en un proceso químico conocido como reducción-oxidación (generalmente conocido como redox). Las reacciones (oxidación y reducción) producidas por los componentes químicos que forman el dispositivo pueden ser reversibles o irreversibles, generando energía eléctrica mediante la transferencia de electrones dadas unas condiciones específicas, que normalmente, implican el cierre de un circuito externo.

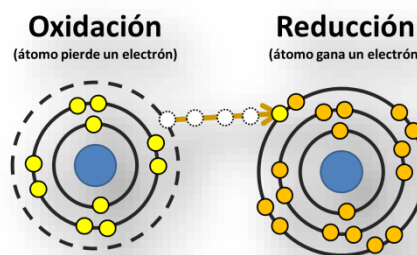


FIG. 1 - REPRESENTACIÓN DE REACCIÓN "REDOX"

Para clasificar las baterías según la reversibilidad de estas, se diferencian dos categorías: baterías primarias para las irreversibles y baterías secundarias para las reversibles (también denominadas recargables). En este último caso, la reacción química puede volver a su estado original aplicando energía eléctrica, pero necesitan de una carga antes de su puesta en funcionamiento. Pese a esto, la vida útil de estas baterías está limitada por cambios en los componentes químicos que hacen que se vuelvan inactivos, e incluso por la corrosión.

En el caso particular de las pilas (baterías de tipo primario), se convierte energía química en eléctrica en un proceso transitorio que consume sus componentes, puesto que sus características resultan alteradas. Los extremos de la pila, llamados polos, permiten el acceso a la energía y se denominan ánodo y cátodo para el polo negativo y positivo, respectivamente. Internamente, una pila se compone de dos electrodos (generalmente metálicos) introducidos en una disolución conductora de electricidad llamada electrolito.

El electrolito es un conductor de iones que reacciona con los metales sumergidos. Al producirse, se genera una oxidación en uno de los polos (ánodo -) y un defecto en el contrario (cátodo +). Esta diferencia provoca una corriente eléctrica cuando los polos se unen, debido a la circulación de electrones de un polo a otro.

4.1.2 Defectos conocidos

En términos de vida útil, se estima que las células convencionales primarias pierden entre un 4 y un 30% de su carga original por mes a temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$) según la composición. Este fenómeno se conoce auto-descarga, y se debe a reacciones químicas inevitables producidas incluso cuando la pila no está en funcionamiento. El ritmo de auto-descarga es menor en almacenamiento a bajas temperaturas, aunque estas pueden dañarse por congelación en algunos casos.

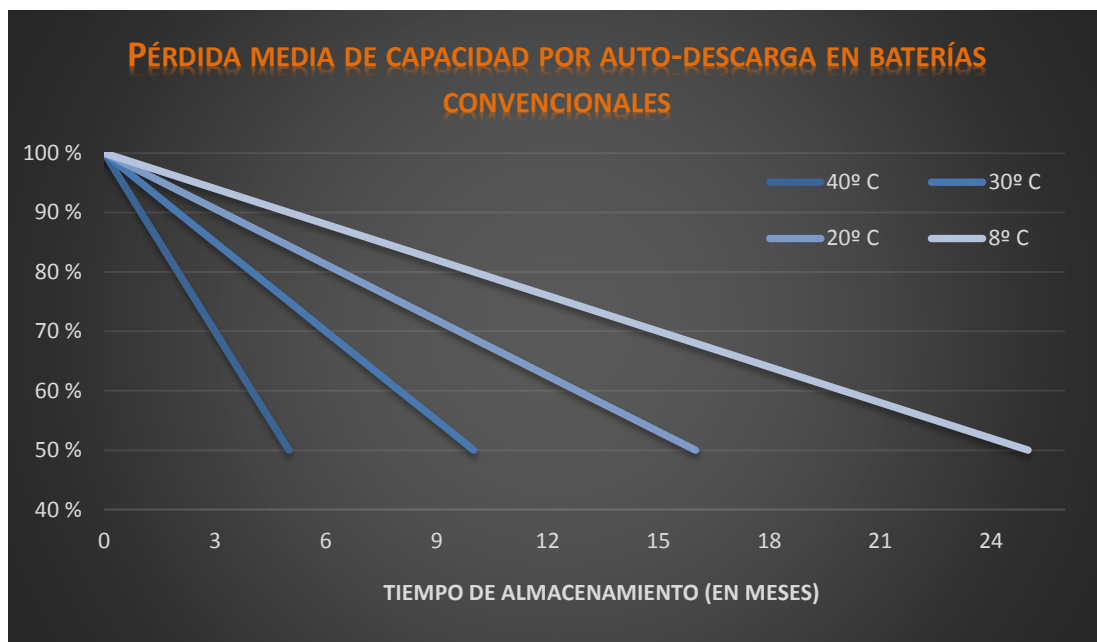


FIG. 2 - GRÁFICO (AUTO-DESCARGA EN BATERÍAS CONVENCIONALES)

La temperatura afecta también al ritmo de descarga de la batería cuando esta se encuentra bajo carga de trabajo. Tanto valores altos o bajos de temperatura afectan al rendimiento del dispositivo según el tipo, aunque es común a todos los modelos que la capacidad disminuya notablemente a muy bajas temperaturas. Se puede observar la variación de la curva de descarga según la temperatura en el gráfico inferior.

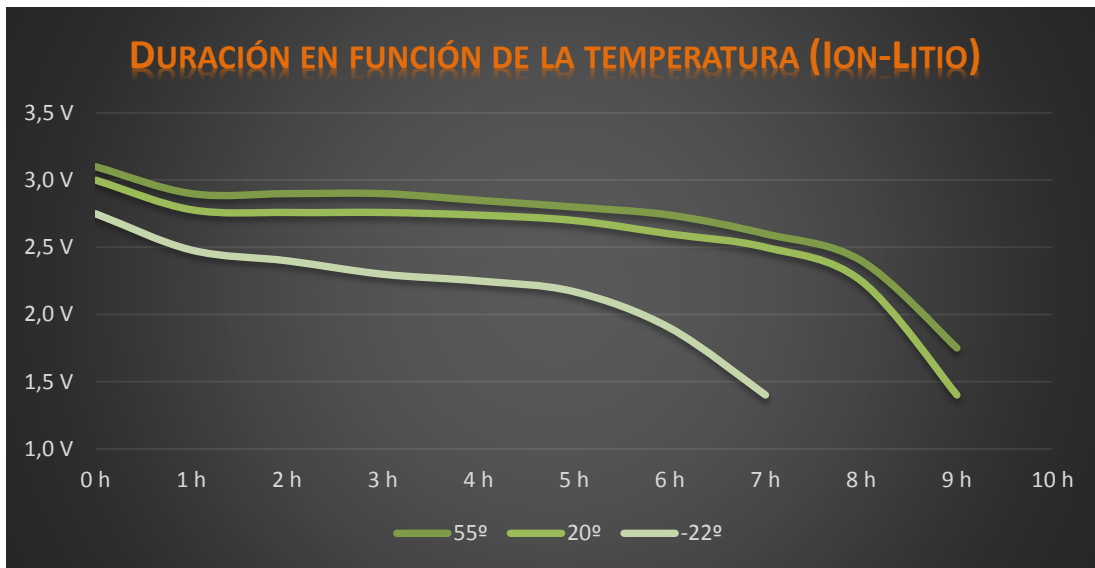


FIG. 3 – GRÁFICO (DURACIÓN VS. TEMPERATURA)

4.1.3. Baterías basadas en litio

Pese a su aspecto similar (en el caso de células cilíndricas), los dispositivos que emplean Litio se denominan baterías de litio, y describen una familia de productos formada por componentes químicos que varían según el modelo y características, pero todas comparten la alta densidad de energía como propiedad. Generalmente, las células de litio utilizan litio en forma de metal como ánodo, dióxido de manganeso como cátodo, y una sal de litio disuelta en una solución orgánica como electrolito.

El Litio es el metal más ligero y tiene el mayor potencial electroquímico, lo que le convierte en el más reactivo que podemos encontrar. Estas propiedades otorgan al Litio la capacidad de contener y entregar una gran cantidad de corriente en células de tamaño reducido. Dada su violenta reacción en contacto tanto con el agua así como con el nitrógeno en el aire, las células se construyen siempre selladas e incluso con sistemas de ventilación de seguridad. Este último punto solo se da en los casos de las baterías con gran capacidad de entrega de corriente para prevenir subidas de presión y explosiones.

Dado que como ya se ha mencionado, las baterías basadas en Litio poseen una densidad superior al resto, son capaces de contener más energía en el mismo espacio y ofrecen además, la mayor capacidad de entrega de corriente, como se puede ver en la imagen adyacente.

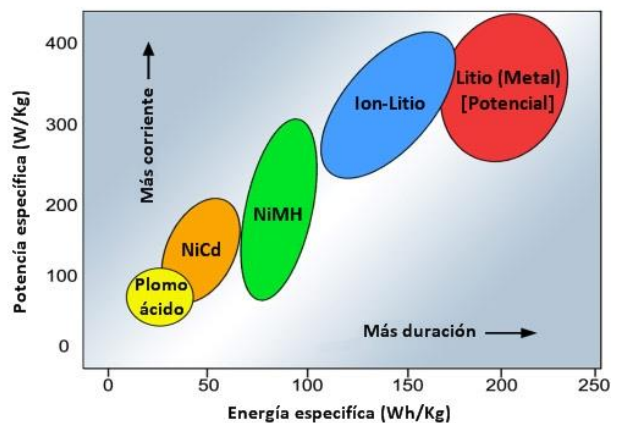


FIG. 4 - POTENCIA VS. ENERGÍA

De entre todos los modelos existentes en el mercado, son además, las que menor tasa de auto-descarga ofrecen, situándose entre el 2 y el 3% por mes, un significativo 28% menos que las baterías de Níquel e Hidruro Metálico (NiMH), por ejemplo. En el mercado actual, el 76% de las baterías son secundarias (más conocidas como recargables) y el 37% de las baterías usan Litio como reactivo. Las previsiones indican que para el año 2015 el 86% de las baterías serán secundarias y que para entonces, las baterías basadas en Níquel habrán caído en un desuso aún mayor o incluso total frente a las de Litio.

Entre las aplicaciones más comunes de las baterías de Litio podemos encontrar las siguientes, aunque debido al rendimiento superior que ofrecen, están reemplazando a otras tecnologías en un rango de aplicaciones muy superior:

- Aplicaciones informáticas
- Implantes médicos
- Marcapasos
- Desfibriladores
- Herramientas de medida
- Relojes
- Cámaras
- Calculadoras
- Llaves de vehículos
- Transmisores de seguridad
- Alarmas de incendios
- Aplicaciones aeroespaciales

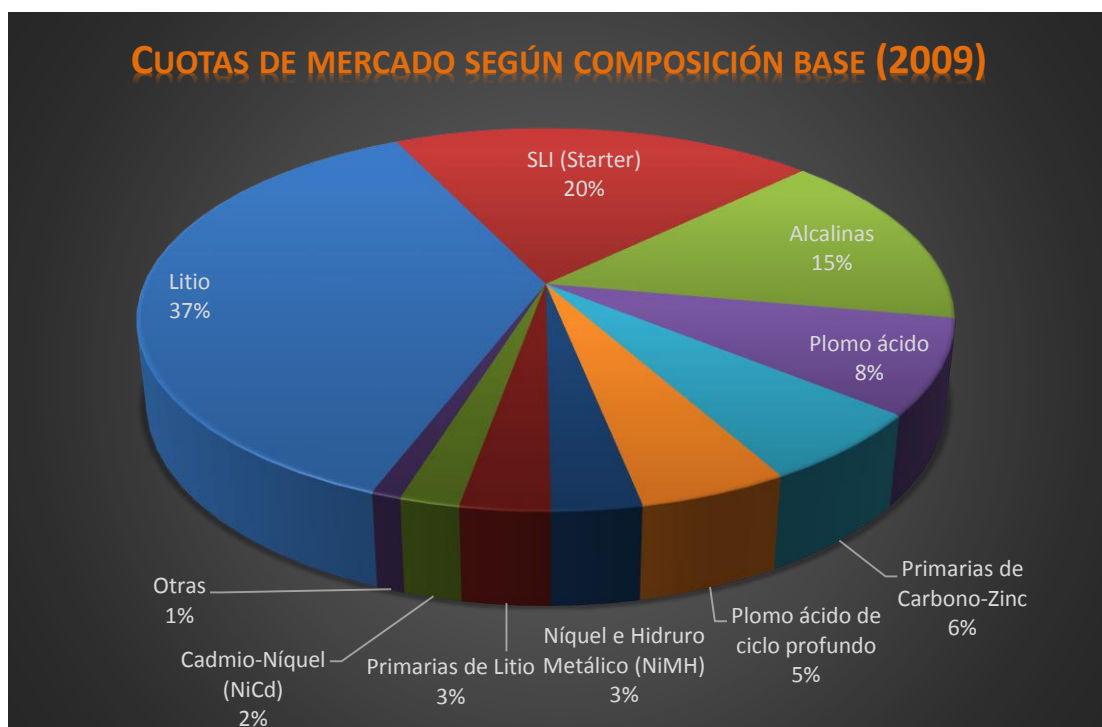


FIG. 5 - GRÁFICO (CUOTAS DE MERCADO)

4.1.4. Baterías de Cloruro de Tionilo de Litio (LiSOCl₂)

Las baterías de Cloruro de Tionilo de Litio o LiSOCl₂, son dispositivos que poseen la densidad más alta dentro de la familia de productos formados por litio, lo que les permite almacenar más energía en el mismo volumen de espacio. Contienen Litio, que actúa como ánodo, una mezcla líquida de Cloruro de Tionilo (SOCl₂), que actúa como electrolito, y un colector de corriente junto con una capa de carbón poroso, que actuará como cátodo y recibirá los electrones.

Se recomienda el uso de este tipo de baterías para usos muy bajos de corriente, ya que poseen una vida útil muy superior al resto y una gran resistencia a la auto-descarga, lo que permite tiempos de almacenamiento superiores a los 10 años en condiciones normales de temperatura y humedad. No poseen efecto memoria (fenómeno que reduce la capacidad de las baterías) y pueden ser empleadas en condiciones extremas de temperatura que van desde los -55°C hasta los +85°C. Incluso en temperaturas tan bajas, mantienen hasta un 50% de su capacidad útil total.

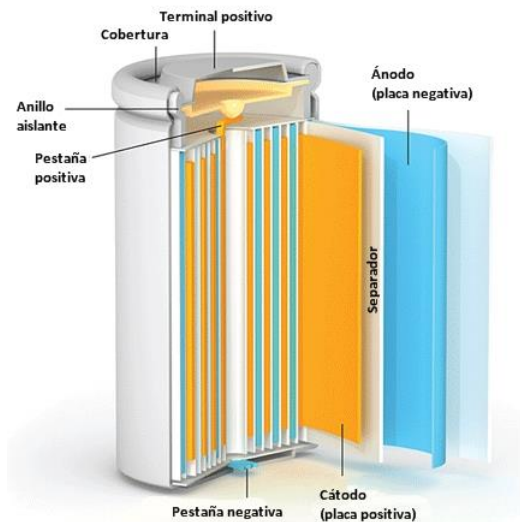


FIG. 6 - REPRESENTACIÓN INTERNA DE UNA PILA

Entre las contrapartidas principales cabe destacar su alto precio y problemas de seguridad por inestabilidad, razón por la cual, la aplicación de este tipo de baterías se suele limitar al uso industrial y generalmente no se comercializa a consumidores domésticos (aunque algunos fabricantes ya producen productos para uso doméstico basados en el Litio). Además, en almacenamiento, las baterías sufren del fenómeno de la pasivación, dando lugar a otros problemas derivados.

4.2. Pasivación

La pasivación, como concepto general, es el fenómeno por el cual un material se vuelve “pasivo”, es decir, se vuelve menos sensible a factores ambientales (como pueden ser el aire o el agua). Siempre producido en materiales ferrosos (silicio, aluminio, acero inoxidable o níquel son algunos ejemplos), la pasivación suele producirse en forma de capa externa que protege de la corrosión, además de conseguir que el material mantenga su dureza y apariencia original.

La aparición de este óxido es natural y se produce en prácticamente todos los metales que tengan una superficie dura e inerte. La reducción del daño o deterioro por corrosión varía dependiendo del grosor de la capa del metal y del material, esta capa

está formada en la mayoría de los casos por un óxido o un nitruro que alcanza un espesor de aproximadamente 50 Å (5nm).

La capa de pasivación se produce por el contacto entre el Cloruro de Tionilo y el Litio. Cuando estos dos componentes entran en reacción, se genera una capa de óxido (no conductiva) en forma de Cloruro de Litio (LiCl) entre sí. Es una reacción continua, lenta y de evolución logarítmica que provoca que la capa aumente su espesor con el tiempo. Este fenómeno solo se produce cuando la batería se encuentra en almacenamiento (aunque se sigue produciendo en condiciones de uso especiales, como se explicará a posteriori).

4.2.1. Reacción en la pila

En funcionamiento, el litio se descarga en el electrolito transportando electrones mientras se transfieren a través del colector al circuito externo. Durante el proceso se disuelve dióxido de azufre (SO₂), evitando que la presión interna de la batería se eleve. Esta serie de reacciones permiten que las baterías sean capaces de entregar altos valores de corrientes, incluso a temperaturas de -40°C.

Para que esta reacción pueda alcanzar su máximo rendimiento, es necesario romper la capa de óxido. De otra forma, el flujo de los electrones no se produce con total libertad entre el ánodo y el cátodo. Romper la capa de pasivación, sin embargo, expone a la célula a una mayor tasa del fenómeno de la auto-descarga.

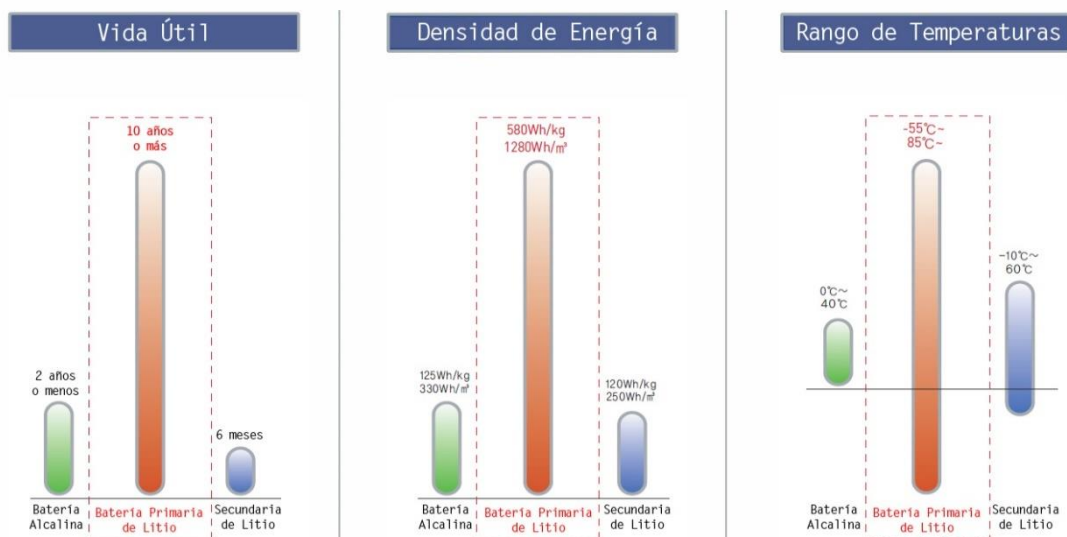


FIG. 7 - COMPARATIVA ENTRE BATERÍAS

4.2.2. Beneficios de la pasivación

Se deduce por tanto, que uno de los aspectos donde las baterías de litio destacan sobre las demás es consecuencia directa de la pasivación. La capa que separa los reactivos químicos en la pila disminuye el ritmo de auto-descarga, lo que permite que la pérdida de energía sea inferior al 1% por año y que el tiempo de almacenamiento sea muy superior al resto de células compuestas por otros reactivos.

La pasivación es, por tanto, una característica inevitable de las baterías LiSOCl_2 . Sin el beneficio que la capa de óxido ofrece en términos de tiempo almacenamiento, las células de Cloruro de Tionilo de Litio carecen de valor. Es imprescindible para los usuarios conocer las implicaciones generadas por el fenómeno para un correcto uso y aprovechamiento de las posibilidades del producto en términos de rendimiento, pues existen contrapartidas que pueden provocar efectos inesperados.

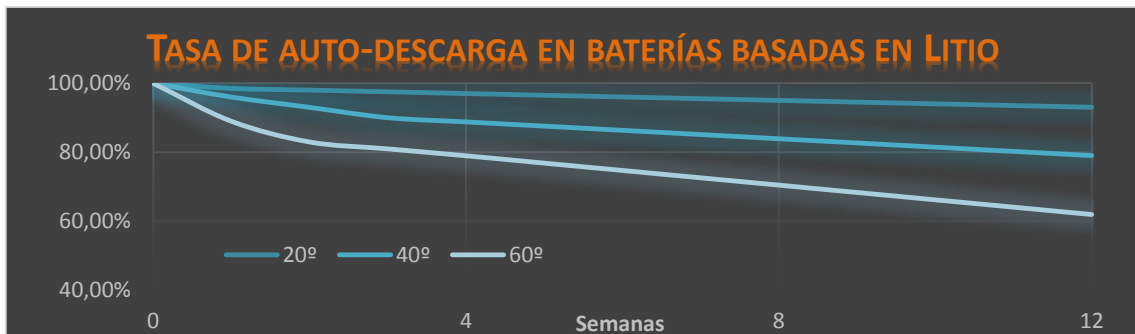


FIG. 8 - GRÁFICO (AUTO-DESCARGA EN BATERÍAS DE LITIO)

4.2.3. Defectos de la pasivación

Como consecuencia directa de la pasivación tiene lugar el fenómeno conocido como pasivación de voltaje (además de otros problemas derivados), y puede provocar serios problemas en sistemas que requieran una precisión y estabilidad elevada.

Cuando la batería se somete a carga, la alta resistencia de la capa de pasivación provoca que inicialmente el voltaje en la batería sea inferior al esperado. La reacción química producida en descarga disuelve la capa de óxido entre los componentes, reduciendo así la resistencia interna de la batería y provocando que el voltaje tienda al valor esperado. El tiempo que transcurre entre la puesta en funcionamiento y el retorno al valor de tensión esperada depende del espesor de la capa de pasivación, y esta a su vez, depende directamente del tiempo en el que la batería ha estado en almacenamiento.

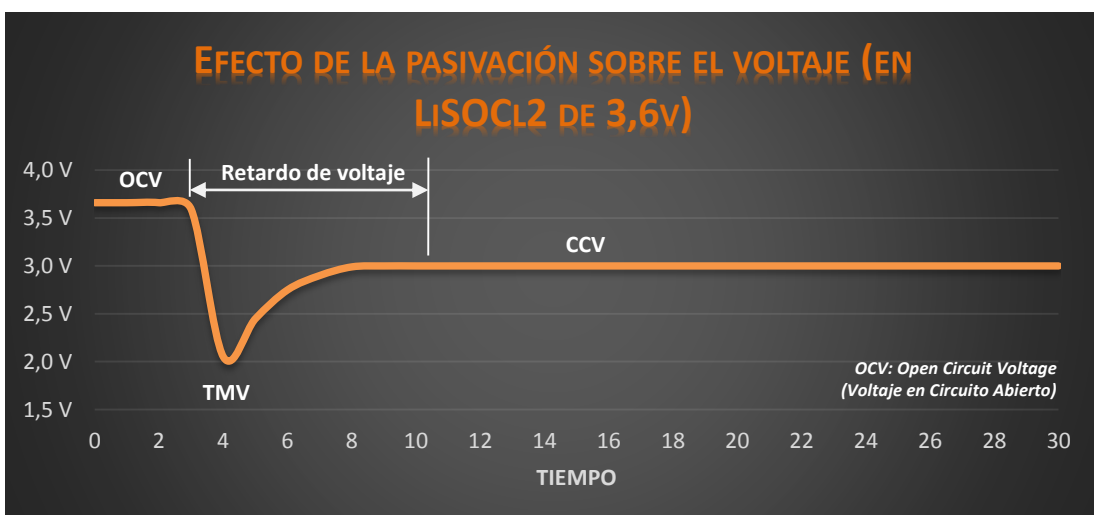


FIG. 9 - GRÁFICO (EFECTO DE LA PASIVACIÓN SOBRE EL VOLTAJE)

4.2.4. Soluciones

Los fabricantes y distribuidores son conscientes del problema de la pasivación, pese a ello, no existe una solución conjunta y definitiva para todos los modelos de batería que existen actualmente en el mercado. Debido a que las especificaciones varían, existen pequeñas diferencias entre las soluciones que proponen los fabricantes.

Estos procesos no siempre son efectivos, y los fabricantes advierten de problemas al tratar con baterías que llevan tiempos superiores a 12 meses en almacenamiento, siempre según el tipo, capacidad y tamaño. Las condiciones de humedad y temperatura también pueden afectar a la recuperabilidad de las baterías. Siempre es preferible un almacenamiento igual o inferior a la temperatura ambiente ($\approx 20^{\circ}\text{C}$).

La solución más común propuesta por los fabricantes consiste en cortocircuitar la pila varias veces durante breves periodos de tiempo. Si los cortocircuitos nos son suficientes para disolver la capa de pasivación (tiempos de inactividad superiores a 12 meses), recomiendan descargarlas durante un periodo de tiempo más extendido, sometiendo al dispositivo a una carga de trabajo suficiente para eliminar progresivamente la capa de pasivación.

4.3. Baterías en el alcance del proyecto

Para la realización de este proyecto, se considerarán tres modelos de pila de Litio de diferentes tamaños y capacidad, todas con un voltaje nominal de 3,6V y terminación con conector JST. Se trata de pilas de Cloruro de Tionilo de Litio (LiSOCl_2) destinadas a la aplicación industrial, recomendadas para usos de bajo corriente y de vida útil muy prolongada.

Antes de entrar al detalle de las especificaciones de los dispositivos, procede aclarar las definiciones de alguno de ellos:

- Capacidad nominal:
Capacidad máxima que la pila puede llegar a alcanzar en las condiciones más óptimas de temperatura y carga de trabajo.
- Voltaje nominal:
Voltaje en la pila en condiciones de carga de trabajo y temperatura definidas.
- Capacidad de pulso:
Máximo valor de corriente que la batería es capaz de entregar en pulsos de duración definida y frecuencia limitada a aproximadamente $20\text{-}25^{\circ}\text{C}$ de temperatura siempre que la corriente base sea como mínimo $10\mu\text{A}$ y el voltaje sea superior a 3,0V.

La capacidad nominal se alcanza en el punto en el que, por debajo del valor de corriente en dicho punto, se pierde eficiencia por la acumulación de auto-descarga en usos de baja corriente; y por encima, se pierde eficiencia por la limitación de la eficiencia del cátodo y del carbón. A su vez y como ya se ha indicado previamente, para alcanzar la máxima eficiencia se requiere una temperatura de operación recomendada ($\approx 20^{\circ}\text{C}$).

Salvo particularidades de finalización, capacidad y conectores, los modelos son genéricos y comparten casi todas las propiedades sea cual sea el distribuidor.

4.3.1. ER14505

Pila cilíndrica de tipo bobina de tamaño estándar AA. Posee una capacidad de 2,4Ah bajo una exigencia de corriente de 1mA operando a $\approx 23^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, ofrece un voltaje nominal de 3,6V y una capacidad de pulso de 200mA de 0,1 segundos de duración en periodos de 2 minutos como mínimo, dependiendo del uso anterior de la pila. No se recomienda descargarla a un ritmo continuo superior a los 100mA. Puede operar en un rango de temperatura que oscila entre los -55 y los 85°C , aunque en almacenamiento la temperatura recomendada es de 30°C .

A continuación se muestran los gráficos de descarga característica, voltaje en función de la temperatura, capacidad en función de la corriente y características de almacenamiento, respectivamente:

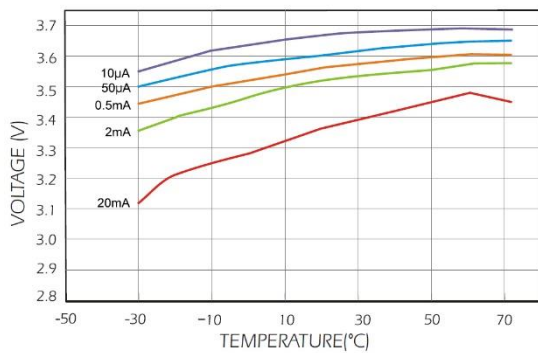


FIG. 12 – VOLTAJE VS. TEMPERATURA (ER14505)

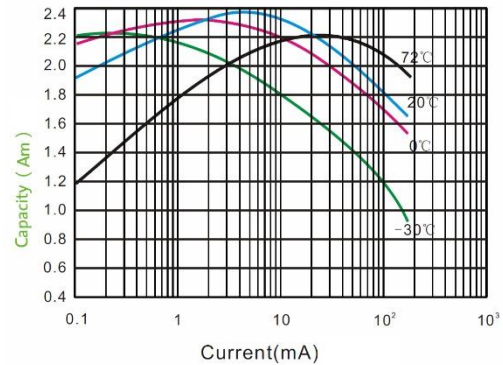


FIG. 11 – CAPACIDAD VS. CORRIENTE (ER14505)

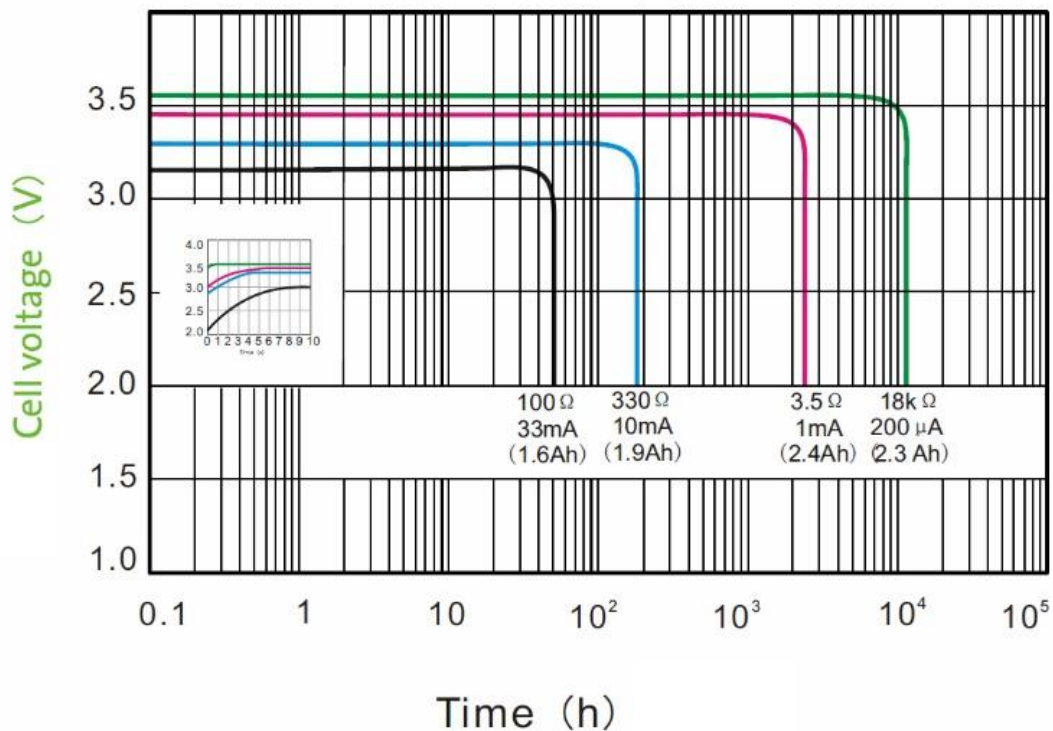


FIG. 13 – CURVA DE DESCARGA CARACTERÍSTICA (ER14505)

4.3.2. ER18505

Pila cilíndrica de tipo bobina de tamaño estándar "fat" A. Posee una capacidad de 3,5Ah bajo una exigencia de corriente de 1mA operando a $\approx 23^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, ofrece un voltaje nominal de 3,6V y una capacidad de pulso de 200mA de 0,1 segundos de duración en periodos de 2 minutos como mínimo, dependiendo del uso anterior de la pila. No se recomienda descargarla a un ritmo continuo superior a los 100mA. Puede operar en un rango de temperatura que oscila entre los -55 y los 85°C , aunque en almacenamiento la temperatura recomendada es de 30°C .

A continuación se muestran los gráficos de descarga característica, voltaje en función de la temperatura, capacidad en función de la corriente y características de almacenamiento, respectivamente:

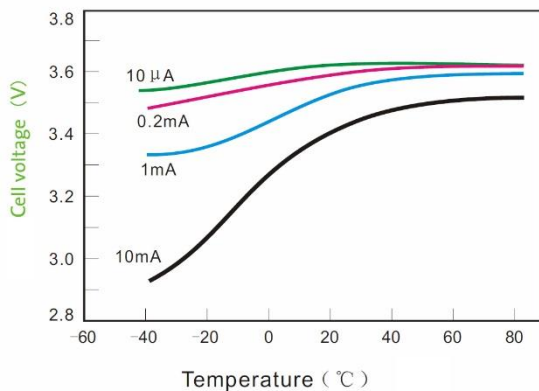


FIG. 14 - VOLTAGE VS. TEMPERATURE (ER18505)

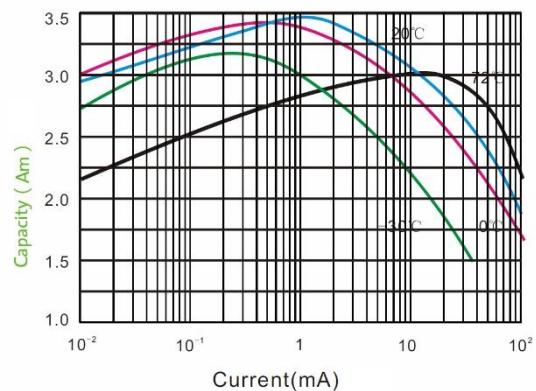


FIG. 15 - CAPACIDAD VS. CORRIENTE (ER18505)

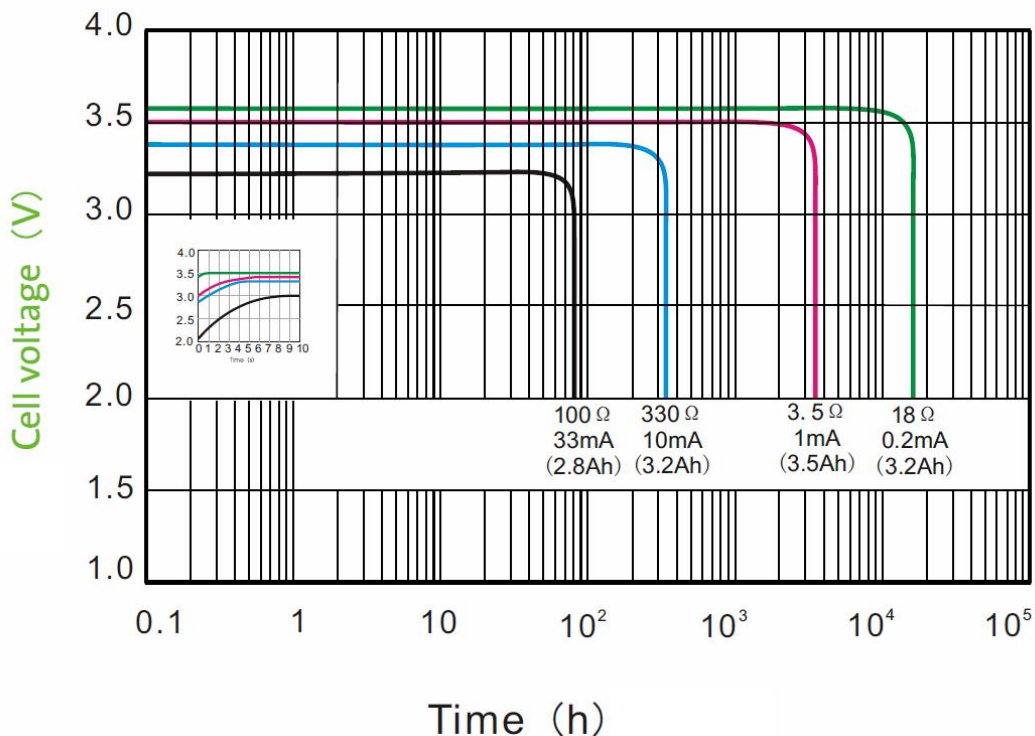


FIG. 16 - CURVA DE DESCARGA CARACTERÍSTICA (ER18505)

4.3.3. ER26500H

Pila cilíndrica de tipo bobina de tamaño estándar C. Posee una capacidad de 9Ah bajo una exigencia de corriente de 4mA operando a $\approx 23^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones, ofrece un voltaje nominal de 3,6V y una capacidad de pulso de 400mA de 0,1 segundos de duración en periodos de 2 minutos como mínimo, dependiendo del uso anterior de la pila. No se recomienda descargarla a un ritmo continuo superior a los 200mA. Puede operar en un rango de temperatura que oscila entre los -55 y los 85°C , aunque en almacenamiento la temperatura recomendada es de 30°C .

A continuación se muestran los gráficos de descarga característica, voltaje en función de la temperatura, capacidad en función de la corriente y características de almacenamiento, respectivamente:

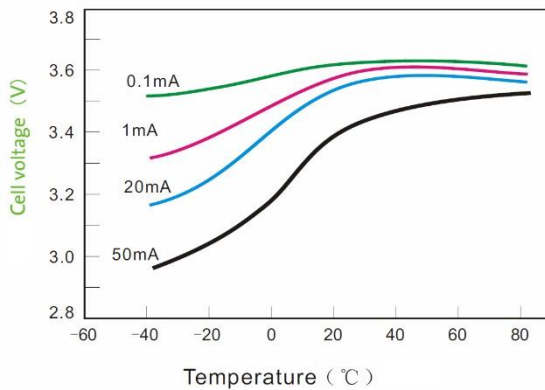


FIG. 18 - VOLTAJE VS. TEMPERATURA (ER26500H)

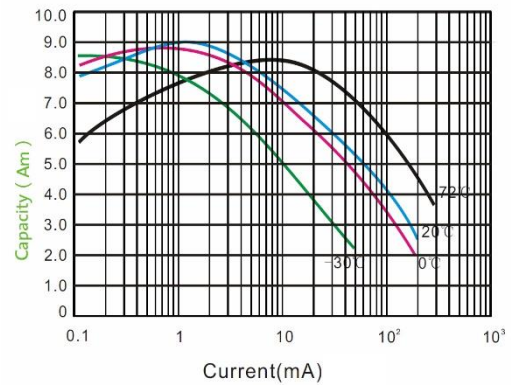


FIG. 17 - CAPACIDAD VS. CORRIENTE (ER26500H)

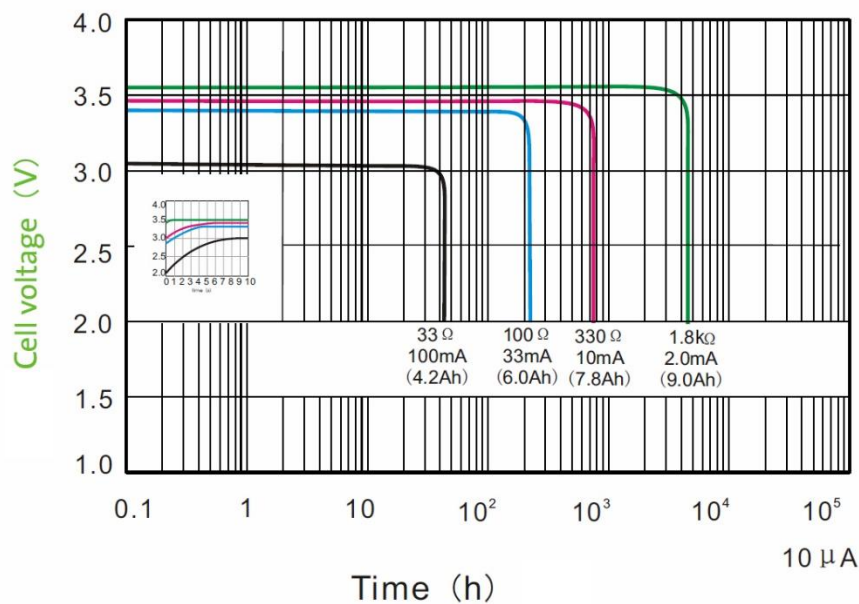


FIG. 19 - CURVA DE DESCARGA CARACTERÍSTICA (ER26500H)

4.4. Soluciones a estudiar

Se contemplan como métodos de despasivación los recomendados por el fabricante, MaxPower, siendo estos los siguientes:

El primero consiste en cortocircuitar la pila en periodos de duración breve (3-5 segundos) y observar la evolución del voltaje. Este método debería ser efectivo en dispositivos que llevan un tiempo inferior a 1 año en almacenamiento.

El segundo consiste en descargar la batería con un drenaje lento durante varios minutos generando una corriente con una resistencia que difiere en cada caso:

- Para el modelo ER14505, el fabricante advierte que para tiempos de almacenamiento superiores al año es muy posible que el espesor de la capa de pasivación haya dejado el dispositivo inutilizable. Pese a ello, recomienda intentar descargarla a 64Ω durante 5 minutos y comprobar si se puede activar. La misma solución es aplicable al modelo ER18505.
- Para el modelo ER26500 indica comprobar el voltaje en vacío, si es inferior a 3,64V, la batería se encuentra defectuosa. Si la pila se encuentra funcional, recomienda cortocircuitar hasta que la corriente en cortocircuito alcance 500mA. A modo de comprobación, propone comprobar que el voltaje sea superior a 3,2V a 100Ω , de lo contrario, cortocircuitar nuevamente de 2 a 3 veces.

Si el método de los cortocircuitos no es efectivo, propone descargar la batería a 62Ω de 10 a 30 minutos y realizar la comprobación con 100Ω nuevamente para verificar si la pila se ha despasivado con éxito.

Inicialmente, se considerará únicamente la vía de los cortocircuitos y se estudiará su eficiencia, ya que se desea que el proceso de la despasivación sea realice en un tiempo asumible previo a al uso de las baterías. Si durante el desarrollo se observase que esta solución es poco efectiva, se estudiará incorporar el método de la descarga para despasivar.

Se partirá de un circuito básico de pruebas para monitorizar la pila y ver la respuesta de voltaje y corriente de estas a los cortocircuitos.

5. Recursos

5.1. Hardware

En este punto, se describirá el hardware utilizado para la realización del proyecto, tanto a nivel de adquisición de datos, como a nivel de circuitería y componentes.

Para la adquisición de datos, se dispone de una combinación de tarjeta PCI y un bloque conector de E/S interconectados mediante conexión SCSI de 68 pines.

- La tarjeta PCI, corresponde al modelo PCI-6024E de National Instruments. Instalada en un puerto PCI estándar de un PC junto con el software controlador pertinente, dispone de un conector externo SCSI de 68 pines y permite hasta 16 entradas analógicas DAQ multifunción de 12 bits a 200kS/s e integración con el software de programación LabVIEW. Las características técnicas se enuncian a continuación:
 - En relación con entradas analógicas:
 - Rango de voltaje máximo: -10V/+10
 - Precisión máxima (en el rango más alto): 16,504mV
 - Rango de voltaje mínimo: -50mV/+50mV
 - Precisión máxima (en el rango más bajo): 0,106mV
 - En relación con salidas analógica:
 - Rango de voltaje: -10V/+10V
 - Precisión máxima: 8,127mV
 - Capacidad de corriente simple: 5mA
- El bloque conector de E/S, modelo CB-68LP, es un accesorio que incluye 68 pines sin blindaje, montura metálica para uso en PC de escritorio o panel personalizado y un conector SCSI de 68 pines.



FIG. 20 - TARJETA PCI-6024E

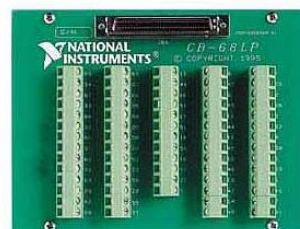


FIG. 21 - BLOQUE CONECTOR CB-68LP

La conexión del conjunto de medición de National Instruments se representa a continuación:

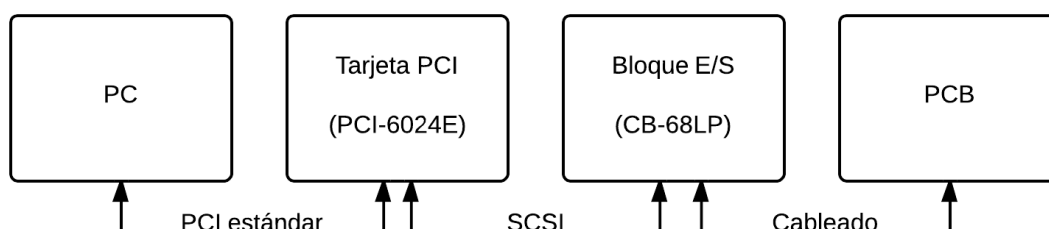


FIG. 22 - ESQUEMA DE CONEXIÓN ENTRE DISPOSITIVOS Y PCB

En relación a circuitería y componentes, además de las herramientas necesarias, se dispone de lo siguiente:

- Placa de topos para el montaje del circuito
- Placa de circuito impreso (PCB)
- Resistencias comunes
- Resistencias SMD para montaje en superficie tipo chip modelo R33 de 300mΩ
- Relés Finder de la Serie 30 modelo 30.22 de bajo consumo y contactos dorados para montaje en circuito impreso que posee dos contactos conmutados para cargas pequeñas y un tamaño muy reducido
- Interruptores de tipo pulsador para montaje en placa
- Diodos LED rojos de 5mm y 1,8V de diferencia de potencial
- Conectores JST SMD para montaje en placa
- Multímetro digital

5.2. Software

5.2.1. LabVIEW

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench), es una plataforma para el desarrollo de sistemas con un entorno de programación visual gráfico (denominado lenguaje G). El software puede ser utilizado por personas con conocimientos reducidos en programación, aunque requiere de una extensa formación para adquirir los conocimientos necesarios para explotar todo el potencial de la aplicación.

Los desarrollos realizados mediante LabVIEW generan VIs (Instrumentos Virtuales), programas que son capaces de realizar desde la tarea más simple hasta las tareas más complejas. Al tratarse de una herramienta de programación gráfica, en LabVIEW los programas no se escriben, sino que se dibujan, lo que facilita su comprensión. Cada VI consta de dos partes diferenciadas:

- Panel Frontal: corresponde a la interfaz con el usuario. Se utiliza para interactuar con el programa mientras se está ejecutando mediante controles. El panel permite la visualización de datos en tiempo real.
- Diagrama de Bloques: en esta parte se encuentra el programa propiamente dicho, donde se encuentran los elementos interconectados para realizar una determinada función.

Distribuido mediante licencia propietaria por National Instruments, la versión utilizada durante el desarrollo del proyecto es la correspondiente a 2011 (LabVIEW 2011), aunque la última versión disponible corresponde a la de 2012. Junto con la aplicación, se emplean varios complementos para la adquisición de señales desde módulos de E/S.

5.2.2. Origin 9

Potente software para la realización de gráficos científicos y análisis de datos. Es producido por la empresa OriginLab Corporation y se distribuye mediante licencia propietaria. Empleada para la realización de gráficos incluidos en esta memoria, la versión utilizada es la última lanzada al mercado, OriginPro 9, y data de 2012.

5.2.3. ICAP4

ICAP/4 es un conjunto de herramientas basadas en el estándar de diseño de circuitos SPICE para el diseño, simulación, prueba y verificación de circuitos virtuales. Se compone de IsSpice4 (kernel SPICE), SpiceNet (diseñador de circuitos virtuales) e IntuScope (visualizador de señales).

Permite el desarrollo de circuitos a modo esquemático e incluye decenas de dispositivos pre configurados totalmente personalizables en su librería de modelos. El entorno de simulación contiene todos los análisis del estándar SPICE incluyendo entre otros, análisis AC y DC, punto de operación, transitivo, transformada de Fourier...

Es distribuido mediante licencia propietaria por Intusoft, aunque dispone de una versión limitada libre que se utilizará en este proyecto.

5.2.4. Documentación y gestión de archivo

Se emplearon las siguientes herramientas:

- Microsoft Office: conocida suite ofimática que contiene un gran número de herramientas para la creación de documentos de todo tipo. Se utilizarán indistintamente las versiones de Word, Excel y PowerPoint posteriores a 2007.
- Lucidchart (lucidchart.com): aplicación Web para la realización de gráficos y diagramas.
- Gestión de archivo
 - Dropbox (dropbox.com): servicio para el almacenamiento y sincronización de ficheros en la nube
 - Google Drive (drive.google.com): servicio para el almacenamiento y sincronización de ficheros en la nube

6. Desarrollo

6.1. Circuito

En este apartado se expondrá todo lo desarrollado durante el proyecto, desde el circuito donde se conectarán las baterías y se realizarán las medidas y acciones sobre estas pasando por los algoritmos y los Instrumentos Virtuales (VIs) que los implementan.

El circuito, debe permitir la posibilidad tanto de medir el voltaje impuesto por la pila en vacío como en situación de carga de trabajo. Además, es necesario que esta pueda cortocircuitarse, ya que será el método empleado para la despasivación. Los interruptores tipo pulsador permitirán en las fases de prueba y medidas realizadas con multímetro, modificar la ruta de la corriente en cada caso.

Como referencia para realizar las medidas se empleará una resistencia de un valor muy bajo ($330\text{m}\Omega$) de modo que tenga una incidencia mínima sobre el circuito y las mediciones. La carga de trabajo será generada por un conjunto de resistencias equivalente a 40Ω y un diodo LED, que además servirá de confirmación visual de funcionamiento. El primer circuito montado es el siguiente:

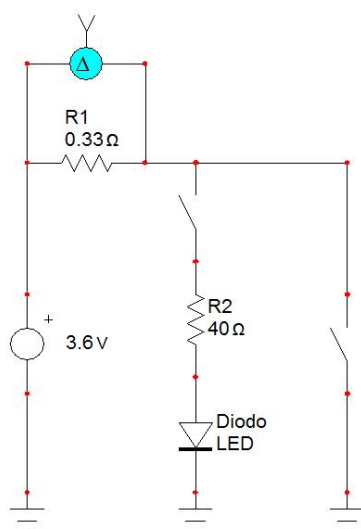


FIG. 23 - CIRCUITO (INICIAL)

Tal y como se ha comentado, se realizarán medidas en la resistencia de $330\text{m}\Omega$ para realizar lecturas sobre el voltaje y se medirá la corriente que circula en todo momento por el circuito. De las pruebas se deduce que el voltaje mínimo para tomar una batería como pasivada o no pasivada en este circuito cuando la batería se encuentra funcionando con carga es 3,4V.

De la simulación obtenemos que bajo carga de trabajo la corriente debería tener un valor muy aproximado a 30mA utilizando un generador de tensión ideal, las pruebas sobre el circuito indican que el valor de corriente en baterías no pasivadas se muy aproximado a 29mA.

Dado que el circuito ha de ser controlado íntegramente por software se sustituyen los interruptores tipo pulsador por los relés Finder serie 30 ([ir a hardware, página 22](#)), además, se conecta el circuito con el bloque conector de E/S donde el software de adquisición de datos realizará las lecturas y la activación de señales digitales para actuar sobre los relés.

Tras las primeras pruebas realizadas sobre un algoritmo básico de medición de magnitudes y activación de salidas (explicado posteriormente), se observa que el ruido ejerce una gran influencia sobre las lecturas en el circuito cuando la pila se encuentra en vacío. En consecuencia, se introduce una resistencia de $1\text{M}\Omega$ en paralelo con la pila, que absorberá las perturbaciones y permitirá lecturas más estables.

Una vez completadas con éxito las pruebas de medición y visualización mediante el conjunto hardware/software de National Instruments, se da por válido el circuito final, el cual se expone a continuación:

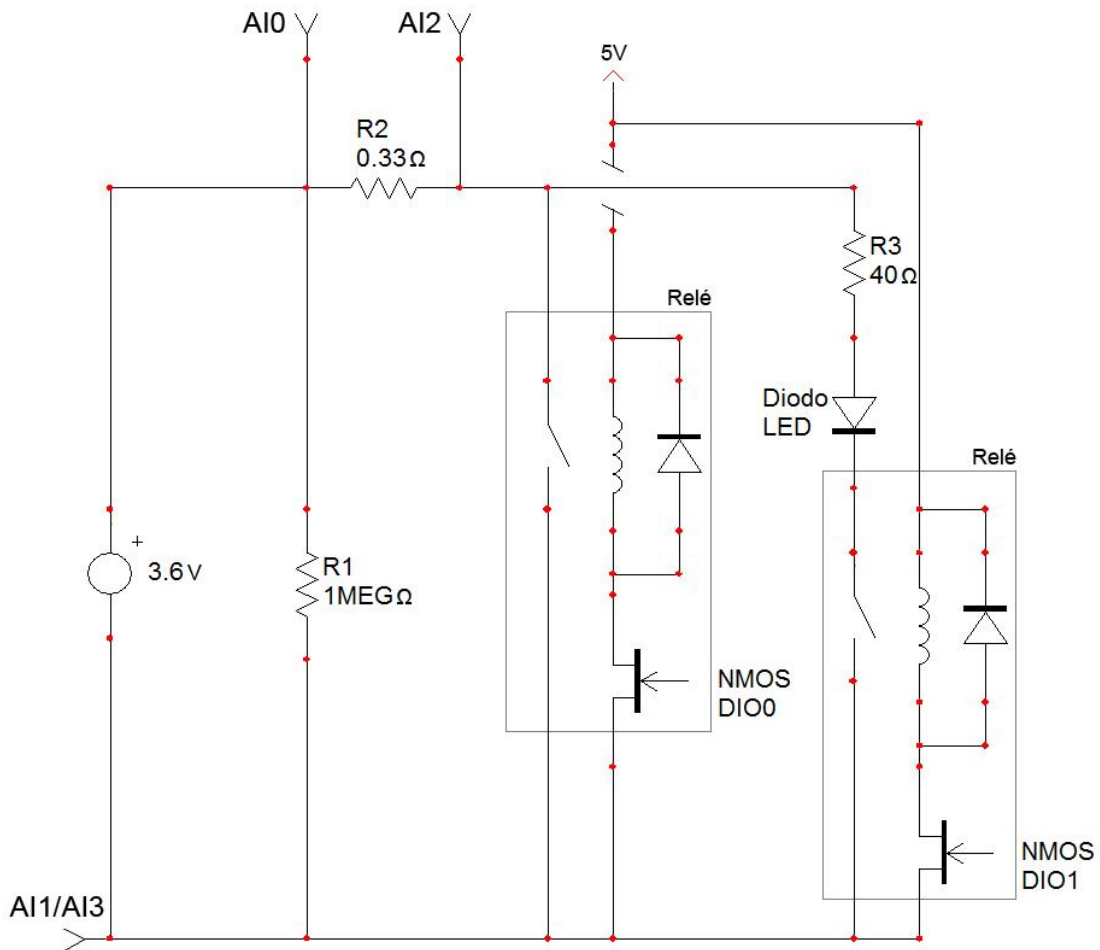


FIG. 24 - CIRCUITO (FINAL)

NOTA: Los conjuntos interruptor-bobina-diodo-transistor son una representación de los relés.

Cabe destacar que el software permite calcular la corriente automáticamente en base al voltaje medido en una resistencia, siempre que se le indique el valor de esta. Esto permitirá conocer la corriente circulando por el circuito en todo momento a través de la resistencia de referencia para realizar medidas de 330mΩ.

6.2. Desarrollo de Instrumentos Virtuales (VIs)

A continuación se expondrán los algoritmos y la motivación de los cambios introducidos a largo de las diferentes versiones y que han sido implementados en el diseño de los VIs en LabVIEW. En este documento únicamente se mostrarán con detalle las partes más relevantes de las versiones finales de cada VI, el resto se pueden consultar en el anexo 01 que se entrega adjunto a esta memoria.

Durante el transcurso de este proyecto, se desarrollaron finalmente 2 algoritmos para despasivación, análogamente, se desarrolló un algoritmo más para implementar un sistema de comprobación de carga de una batería. Todos ellos funcionarán sobre el circuito que se acaba de exponer.

6.2.1. Despasivación por cortocircuitos

6.2.1.1. Algoritmo

El primer algoritmo corresponde a la idea de partida, despasivar mediante cortocircuito. Inicialmente (como se ha mencionado con anterioridad), se crea un VI básico para verificar la lectura de las magnitudes y probar las salidas digitales junto con las correspondientes respuestas de los relés. Tras adaptar el circuito para mejorar las lecturas, se procede a generar el VI que implementará el siguiente algoritmo:

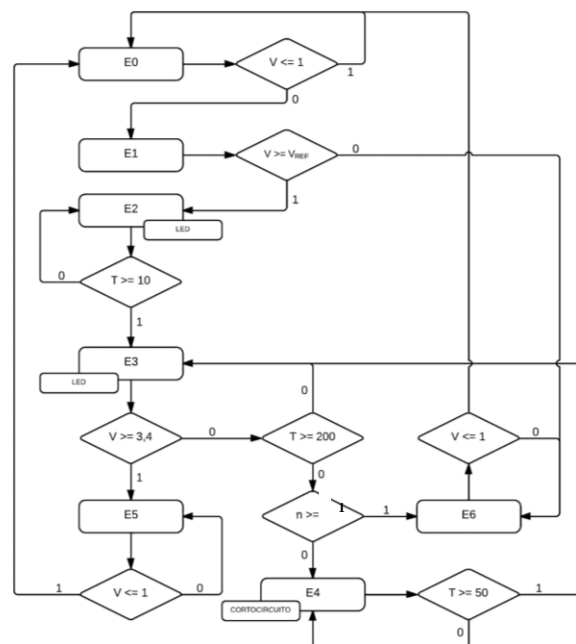


FIG. 25 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (REV. 1)

Al conectar una pila, el algoritmo comparará el voltaje impuesto por la pila en vacío con el voltaje nominal de referencia (que se indica mediante de un control en el panel frontal del VI) para valorar si esta se encuentra descargada. De no ser así, se activará la salida digital que accionará el primer relé para que la corriente circule a través de la resistencia y el diodo LED. Una vez que la batería se encuentre con carga, se comparará el voltaje en la batería para comprobar que el voltaje supera los 3,4V, valor de referencia (obtenido de las pruebas sobre el circuito) para valorar si una pila se encuentra pasivada. Si no se supera este valor, comenzará el proceso de cortocircuitado.

Durante el proceso de cortocircuitado, se desactiva la salida digital que activa el primer relé y se activa la que acciona el segundo, el cual sitúa a la pila en cortocircuito. Tras la un tiempo correspondiente a la ejecución de 200 bucles se repetirá el proceso de comprobación de voltaje de referencia para pasivación mencionado anteriormente. El número de intentos de cortocircuito realizados sobre la batería viene indicado por la variable “n”.

Finalmente, el VI mostrará mediante un indicador en el panel frontal si la pila se ha despasivado (estado 5), o si se ha superado el número de intentos de cortocircuito y por lo tanto la batería no se puede despasivar (estado 6).

Durante las pruebas realizadas sobre este VI se observa que el valor de la corriente con la pila en cortocircuito sigue un patrón determinado tanto en las baterías pasivadas como en las ya activadas:

- Las baterías pasivadas producen una corriente relativamente baja al principio (<100mA), pero esta aumenta progresivamente al ritmo que la capa de pasivación se va eliminando.
- La baterías no pasivadas producen un pico de corriente relativamente alto (>1A), pero se va reduciendo gradualmente a aproximadamente 800mA.

Este fenómeno motiva cambios en el desarrollo de la siguiente versión del algoritmo:

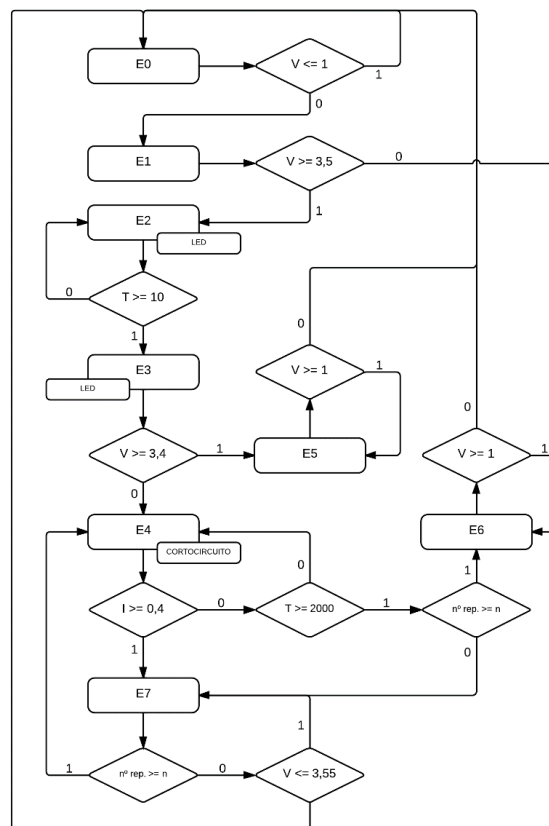


FIG. 26 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (REV. 2)

El cambio principal radica en el tiempo en el que la batería se cortocircuita y en el modo de valorar si una pila se encuentra activada o no.

El proceso inicial varía levemente, fijándose el voltaje en vacío de una pila para tomarla como descargada en 3,5V (el voltaje nominal de una pila en vacío debería ser de al menos 3,65V, pero dado que el proceso de despasivación se realiza en un tiempo asumible, resulta indiferente que el resultado sea negativo por el hecho de que la batería se encuentre descargada o por el hecho de que no se pueda despasivar).

Tras comprobar si el voltaje en la batería con carga no supera los 3,4V de referencia para tomar una pila como pasivada, se comienza con el proceso de cortocircuitado. En este caso, cuando la salida digital acciona el relé y este activa el cortocircuito, se esperan 2000 bucles de ejecución mientras se verifica si la corriente supera el umbral de los 400mA. Este proceso se realizará tantas veces como se indique desde el control del panel frontal del VI (variable "n") mientras que la pila no sea capaz de entregar los 400mA mencionados.

Si se superan en cualquier momento el valor de corriente umbral, el cortocircuito se desactiva y se retorna al estado inicial tras un tiempo de estabilización (esperar a que el voltaje en vacío supere los 3,55V) que llevará a volver a comprobar si la batería supera con carga 3,4V. En base a las pruebas realizadas, se estima que en el momento en el que una pila supera los 400mA en cortocircuito esta ya se encuentra despasivada, por lo tanto, debería alcanzar el voltaje umbral con carga sin problemas.

Sin embargo, y dado que cortocircuitar las pilas es un proceso desaconsejado sea cual sea su composición química, se reduce el tiempo que la batería puede encontrarse en cortocircuito de 2000 a 300 bucles de ejecución. De cualquier modo, se puede modificar el número límite de intentos de cortocircuito por lo que reducir el tiempo que la batería se encuentra en cortocircuito no afecta a la efectividad del método.

La versión final del algoritmo que se presenta en la página siguiente, donde se destaca lo que se realiza en cada conjunto de estados y condiciones.

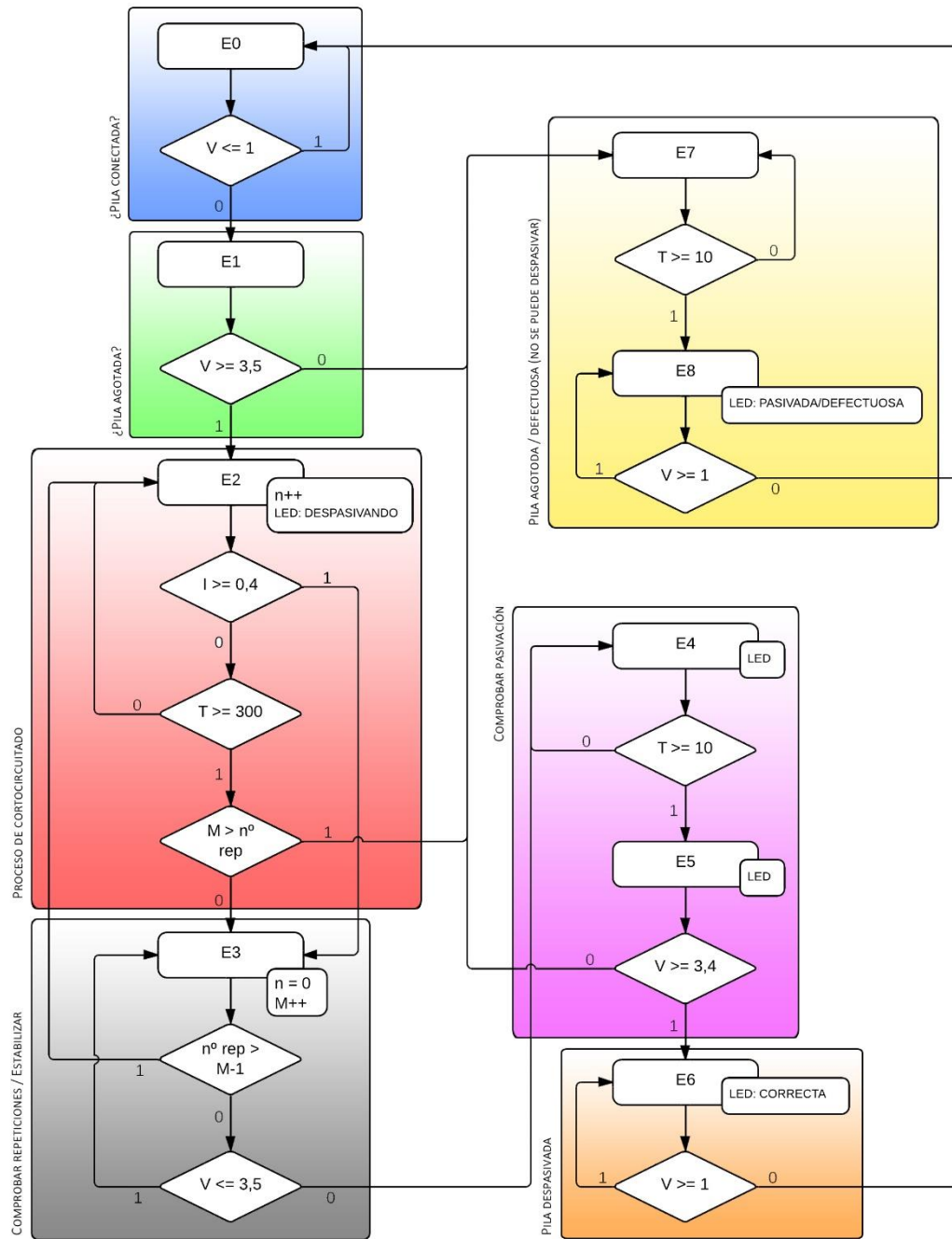


FIG. 27 – ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (REV. FINAL)

A continuación se presenta el VI que implementa el algoritmo final de despasivación por cortocircuito.

6.2.1.2. VI para despasivación por cortocircuitos

El panel frontal incluye un único control para seleccionar el número de intento de cortocircuitos a realizar.

El resto son indicadores para mostrar el estado de la batería si esta ya ha pasado por el proceso de despasivación (batería correcta y batería pasivada o agotada, parte superior), gráficos e indicadores de voltaje y corriente respectivamente (zona central), e indicador de que la batería se encuentra en cortocircuito (zona inferior).

En el lateral se muestra el estado en el que se encuentra el VI y el número de intentos de despasivación (número de cortocircuitos realizados) marcado con la variable "M".

Seguidamente se muestra el diagrama de bloques, donde se mostrarán las partes más relevantes del VI (disponible al completo en el anexo 01 que se entrega junto a esta memoria).



FIG. 28 - VI DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (PANEL FRONTAL)

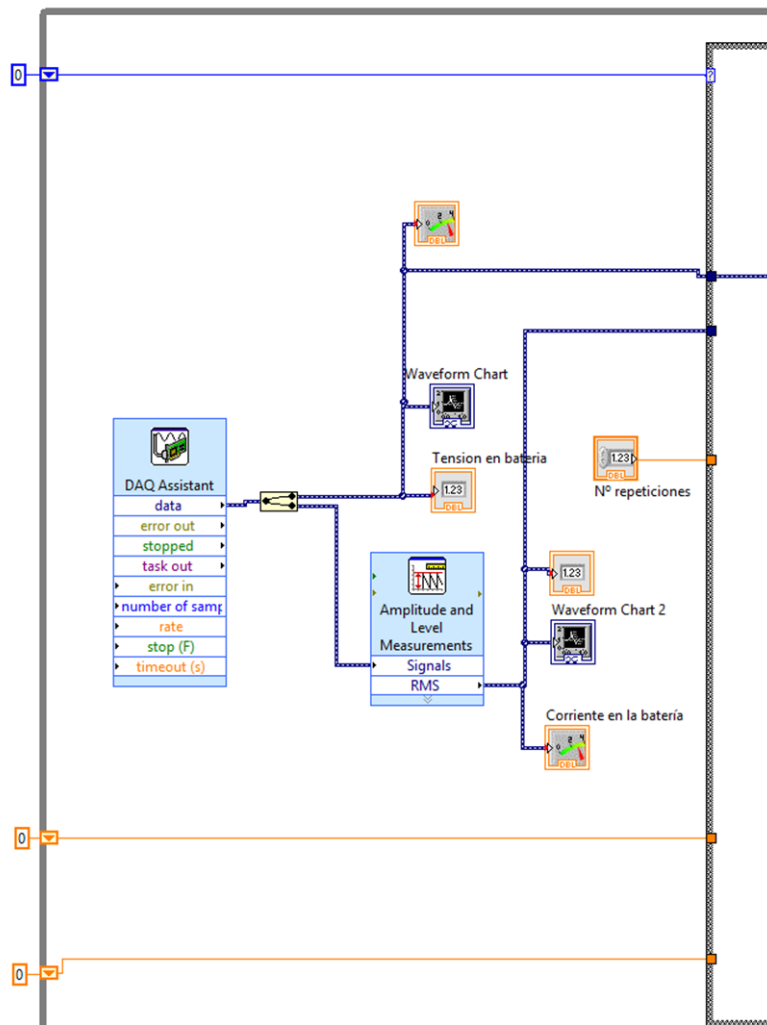


FIG. 29 - VI DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO
(DIAGRAMA DE BLOQUES - PARTE IZQUIERDA)

La imagen pertenece a la parte izquierda del VI. Esta zona es fija (se procesa siempre sea cual sea el estado) y se encuentra dentro del bucle que se ejecuta continuamente cuando el módulo se pone en funcionamiento.

Contiene los siguientes elementos:

- Registro de estado (azul, parte superior izquierda): indica a la estructura central que estado debe ejecutar. El estado inicial es 0.
- Registros de nº de repeticiones (naranja, parte inferior izquierda): hacen las veces contador e indicador del número de repeticiones y sirven de ayuda para realizar las comparaciones.
- Módulo DAQ para entradas (interfaz con la tarjeta de adquisición de datos): el bloque, consistente en un subVI generado automáticamente, realiza las mediciones sobre el circuito a través de placa de E/S. Para tratar estas medidas la salida de datos se divide en dos (voltaje y corriente, respectivamente) y son llevadas tanto a los indicadores del panel frontal como a la estructura central de control.
- Control de nº de repeticiones: está relacionado con el control del número de repeticiones del panel frontal. El dato se introduce en la estructura de control central.

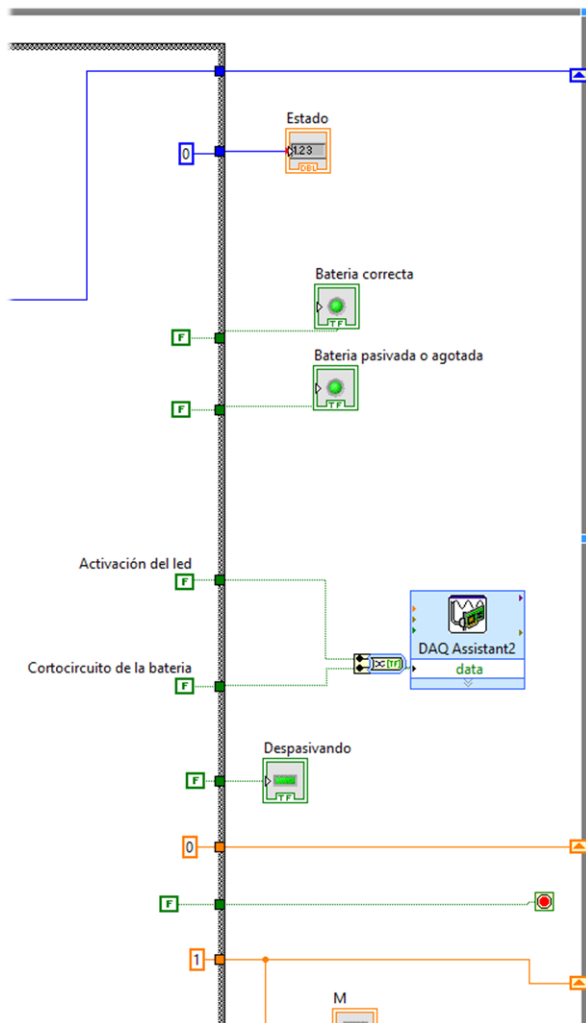


FIG. 30 - VI DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO
(DIAGRAMA DE BLOQUES - PARTE DERECHA)

La imagen pertenece a la parte derecha del VI. Como se ha explicado anteriormente, esta parte del VI también se procesa a cada ejecución del bucle.

Contiene los siguientes elementos:

- Registros (parte inferior derecha): los valores de los registros se mantienen para la siguiente ejecución del bucle.
- Indicador de estado (parte superior derecha): indicador correspondiente al panel frontal que indica el estado actual en el que se encuentra el VI.
- Módulo DAQ para salidas (interfaz con la tarjeta de adquisición de datos): el bloque, consistente en un subVI generado automáticamente, activa las salidas digitales que inciden sobre el circuito a través de placa de E/S.
- Indicadores de estado final: indicadores correspondientes al panel frontal que indican el estado en el que se encuentra la batería tras completarse el proceso.
- Indicador de despasivación: indicador correspondiente al panel frontal que indica si la batería se encuentra en cortocircuito.
- Indicador de número de cortocircuitos (M): indicador correspondiente al panel frontal que indica el número de intento de cortocircuitos llevados a cabo hasta el momento.

A continuación se muestra el caso más complejo perteneciente a la estructura central.

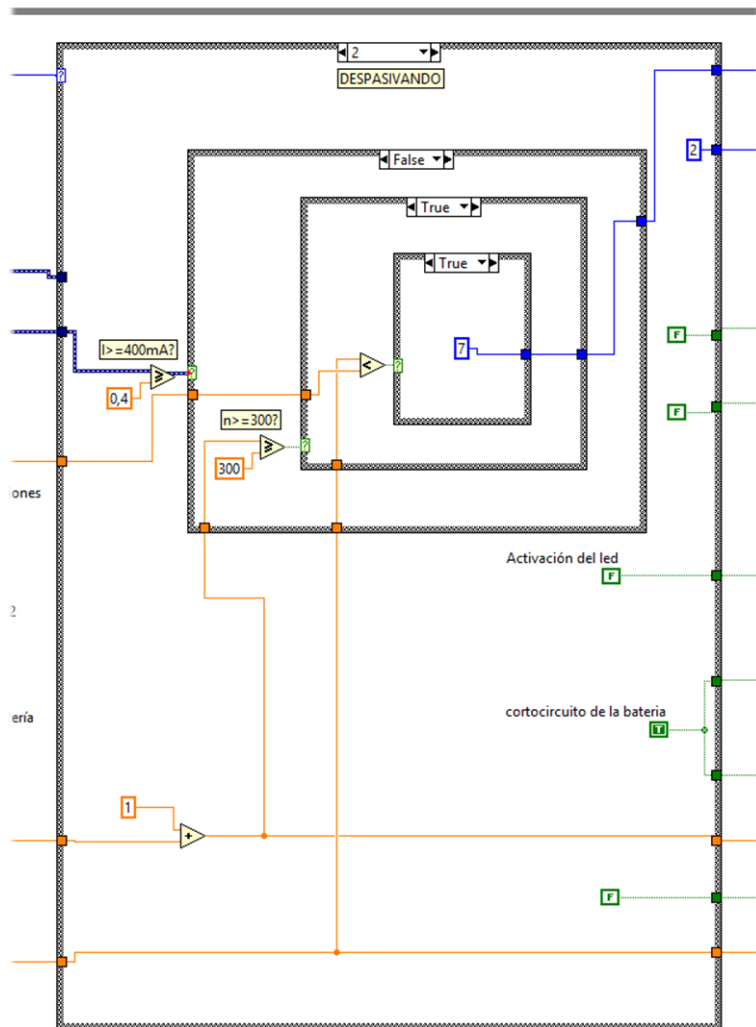


FIG. 31 - VI DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO
(DIAGRAMA DE BLOQUES - PARTE CENTRAL)

La imagen corresponde a la zona central de VI. En esta estructura “case” se procesan diferentes acciones dependiendo del estado en el que se encuentre, el cual se indica en la parte superior izquierda y proviene de la ejecución del bucle anterior (o del estado inicial).

Dentro de esta estructura se incluyen nuevas estructuras “if”, que procesarán a su vez diferentes acciones dependiendo de la variable de tipo booleana que se asocie a sus selectores de caso. Una vez ejecutadas las acciones pertinentes, se indica cual es el próximo estado en la siguiente ejecución del bucle.

Dado que para este VI lo que se realiza dentro de la estructura “case” para cualquier estado tiene que ver con comparaciones o cálculos elementales (como se puede ver en la imagen), no se explicará en este documento con más profundidad el funcionamiento de esta zona central. Se adjuntan en el anexo 01 capturas de todos los casos y aclaraciones pertinentes sobre estos, si se considera necesario.

6.2.1.3. PCB

Una vez obtenida la revisión final del VI que implementa el algoritmo de despasivación, se debe realizar una adaptación para cumplir con uno de los objetivos del proyecto, maximizar las posibilidades del hardware para despasivar simultáneamente (e independientemente) tantas baterías como sea posible.

En este caso, cada pila necesita de 2 pares de entradas analógicas y 2 salidas digitales. Dado que la tarjeta PCI-6024E ([ir a Hardware, página 22](#)) empleada en este proyecto permite un máximo de 16 entradas analógicas, el número máximo de baterías que se podrán despasivar simultáneamente es 4, ya que con ellas ocuparemos las 16 entradas analógicas disponibles (4 por pila).

Mirakonta, como adaptación del circuito de despasivación propuesto, monta el siguiente circuito sobre una placa de circuito impreso (PCB):

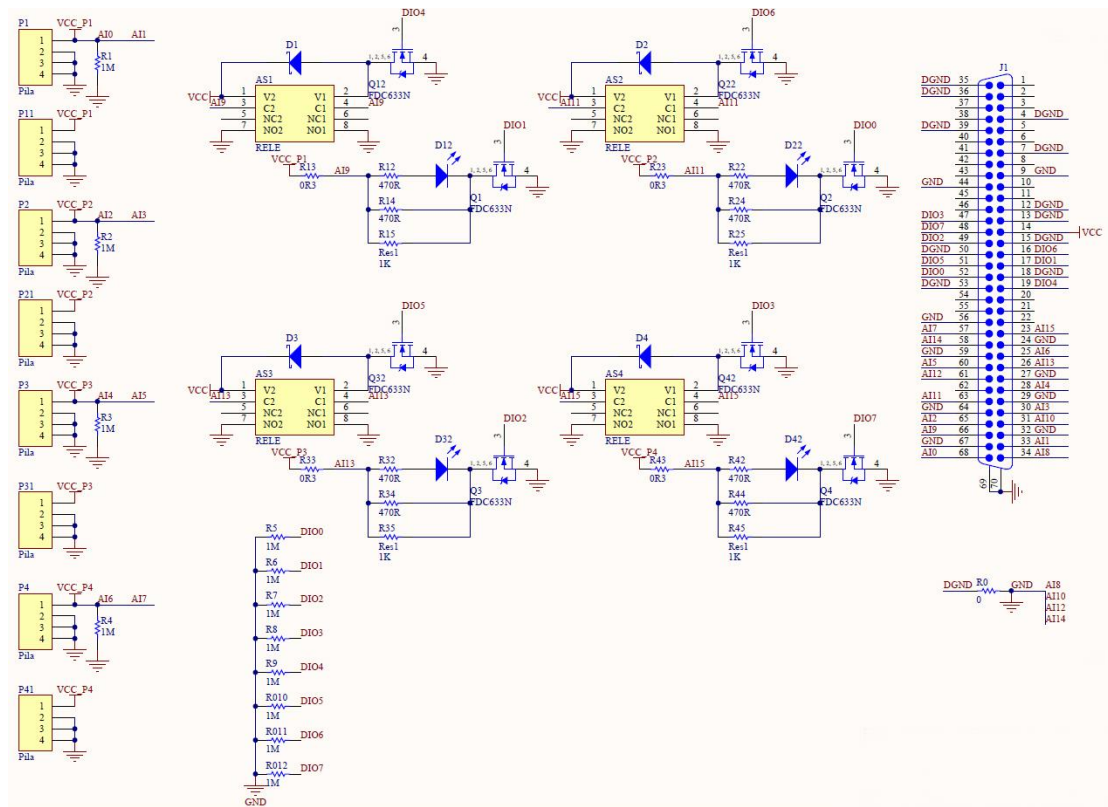


FIG. 32 - ESQUEMA DEL PCB

Este circuito, además de ofrecer las mismas funciones que el circuito desarrollado en este proyecto (cortocircuitar la batería o somerla a una carga de trabajo a través de una resistencia y un diodo LED), permite también someter la pila a una carga de trabajo generada únicamente por una resistencia de 470Ω o por una resistencia de un 1KΩ.

Debido a cada VI está preparado para despasivar una sola batería, se necesitarán de 4 copias de este para realizar el proceso sobre 4 pilas, además, se requiere que el proceso sea gestionado conjuntamente. Por ello, se crea un nuevo VI que hará uso de los 4 VI de despasivación a modo de subVIs.

Este nuevo VI, deberá poder controlar todos los subVIs de despasivación desde el panel frontal, por tanto, ha de modificarse el VI de despasivación para habilitar su control desde fuera del módulo. Para ello se hace uso de los terminales del VI, que permiten asociar variables a terminales que recibirán un valor externamente.

El bloque DAQ que recibe los voltajes del bloque de E/S, ha de ser extraído al VI principal de los subVIs de despasivación necesariamente para que cada batería pueda procesarse de forma independiente. A continuación se muestra parcialmente el diagrama de bloques del VI principal que gestiona la activación independiente de cada batería:

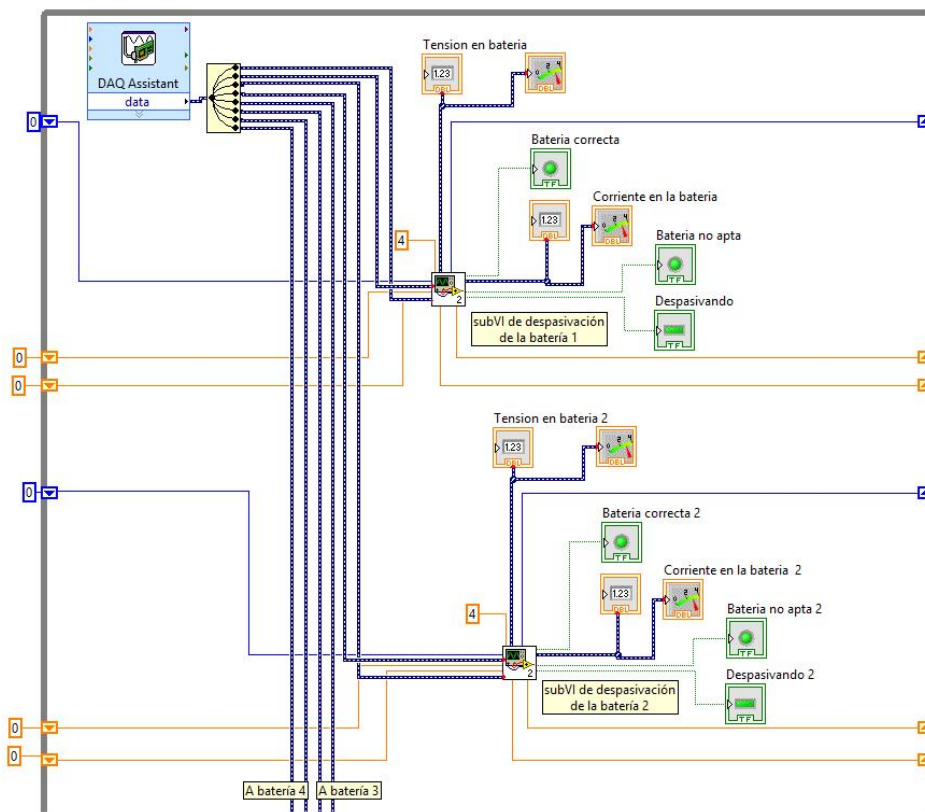


FIG. 33 - VI PRINCIPAL DE DESPASIVACIÓN POR CORTOCIRCUITO (DIAGRAMA DE BLOQUES)

La conexión a los terminales de los subVI de despasivación de las pilas 3 y 4 restantes se realiza de la misma forma que la conexión a las pilas 1 y 2 que se puede ver en la imagen. El esquema de conexión de terminales se muestra en la siguiente tabla:

Nº Repeticiones	Voltaje (desde DAQ)		Estado siguiente	Estado actual	Indicador (Batería OK)
Selector de estado					Corriente (desde DAQ)
Corriente	Var. auxiliar M (salida)			Var. auxiliar n (salida)	Indicador (Batería defectuosa)
Var. auxiliar n (entrada)					Indicador (Despasivando)
Var. Auxiliar M (entrada)					
Tensión					

FIG. 34 - CONEXIÓN DE TERMINALES

Para finalizar, el panel frontal del VI principal es el que se muestra a continuación:

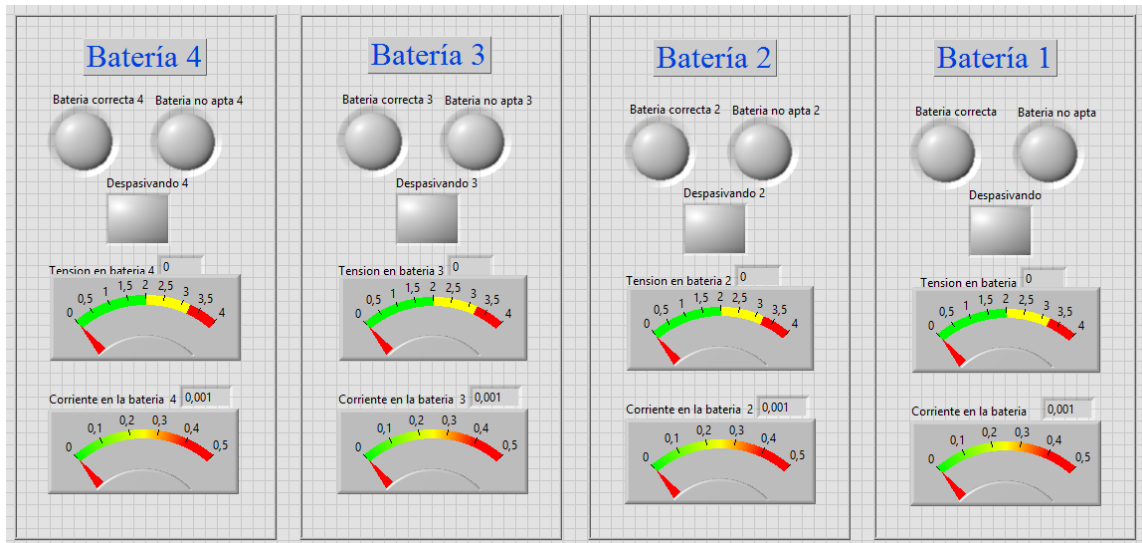


FIG. 35 - VI PRINCIPAL DE DESPASIVACIÓN (PANEL FRONTAL)

Con este último VI que se acaba de exponer funcionando sobre el circuito impreso expuesto también anteriormente se da por terminado el desarrollo del prototipo despasivador de pilas. Los resultados y conclusiones obtenidos de las pruebas realizadas sobre el conjunto se enuncian más adelante en este mismo documento.

Tal y como se menciona en el alcance del proyecto ([ir a Objetivos y alcance, página 8](#)), se evalúan posibles usos alternativos del circuito. En este sentido, se considera interesante desarrollar un VI que implemente un algoritmo que permita conocer con exactitud la carga contenida en una batería. Además, pruebas sobre el conjunto de despasivación con las pilas ER26500H de tamaño estándar C, las de mayor tamaño dentro del alcance del proyecto ([ir a baterías en el alcance del proyecto, página 17](#)), motivan la prueba de otra técnica de despasivación.

A continuación, se exponen los VIs desarrollados complementariamente al VI de despasivación por cortocircuito en el orden cronológico de su realización, junto con el desarrollo del algoritmo que estos implementan.

6.2.2. Comprobación de carga de una batería

6.2.2.1. Algoritmo

El objetivo principal del algoritmo de descarga es el de calcular con precisión, la carga contenida en una batería, para ello, será imprescindible descargar el dispositivo por completo. En el proceso, se calculará la carga consumida en un espacio de tiempo diferencial y se acumulará para obtener el valor de carga preciso. Matemáticamente, equivale a lo siguiente:

$$Q = \sum_0^t q \Delta t = \int_0^t q dt$$

Además, el VI debe ofrecer la función de pausa (y continuación/reinicio) del proceso de descarga y la función de descargar un valor de carga definido en amperios por hora de la pila. Se incluye también un bloque que escribirá en un fichero las magnitudes registradas en el circuito periódicamente. Estos datos se utilizarán para realizar un estudio comparativo entre las baterías. Esta comparativa se encuentra en el anexo 02 adjunto a este documento.

El algoritmo de descarga se expone a continuación:

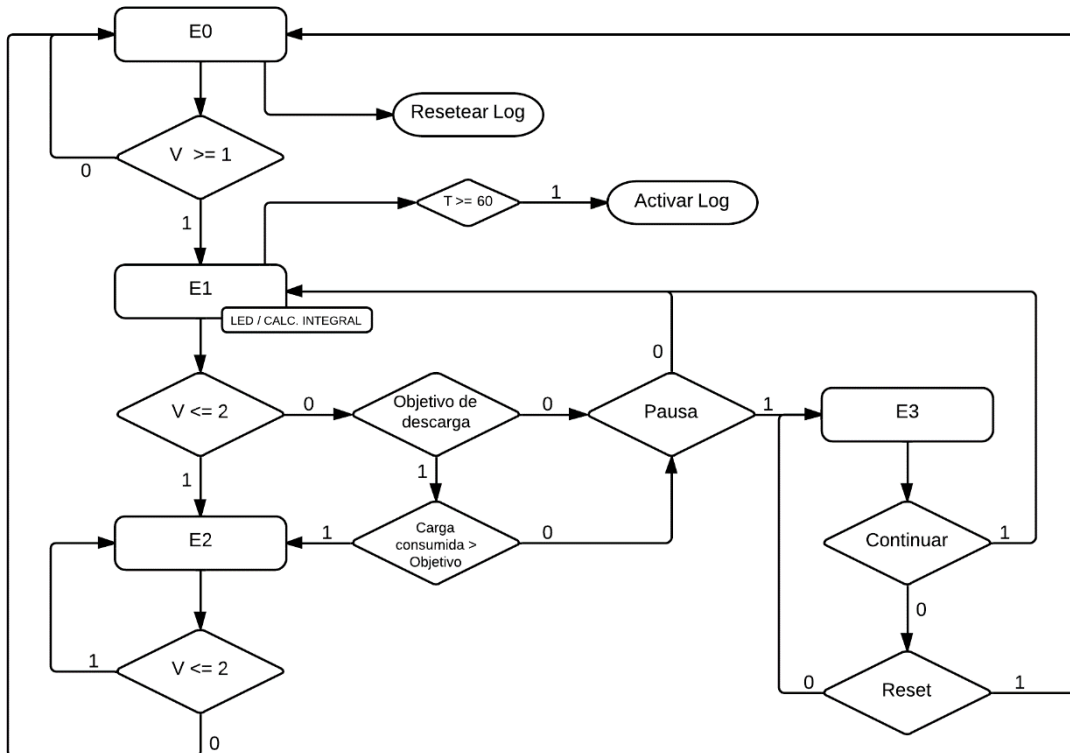


FIG. 36 - ALGORITMO DE COMPROBACIÓN DE CARGA

Una vez conectada una pila al circuito se pasa al estado 1 donde se activa la carga y se comienza a calcular continuamente la integral, el valor de carga calculado se va acumulando bucle tras bucle en el VI. El algoritmo se mantendrá en este estado hasta que:

- La carga se consuma: momento en el que la pila alcanza el valor de cut-off situado en 2V ([ir a Conceptos teóricos, página 16](#))
- Se consuma la carga objetivo introducida desde el panel frontal
- Se ponga en pausa el proceso desde el panel frontal

Los estados 2 y 3 controlan si la batería consumida se ha desconectado del circuito para volver al estado inicial y el proceso de pausa, respectivamente.

6.2.2.2. VI de comprobación de carga

El panel frontal del VI que implementa este algoritmo es el siguiente:

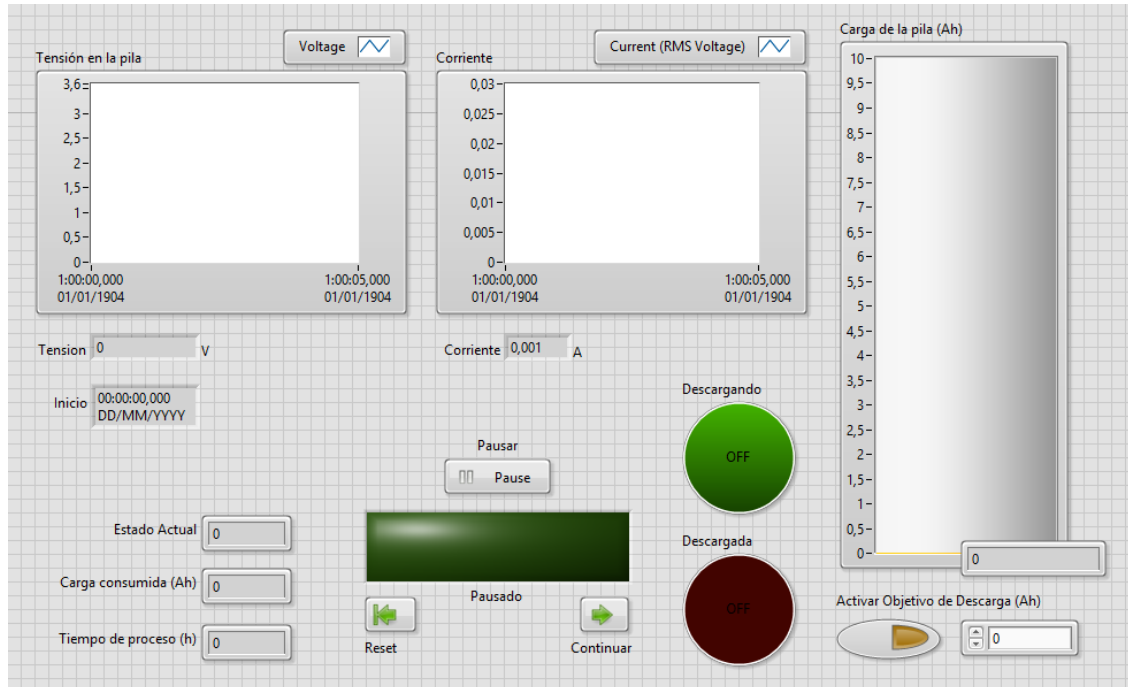


FIG. 37 - VI DE COMPROBACIÓN DE CARGA (PANEL FRONTAL)

En el panel se incluyen indicadores para conocer en todo momento los datos del proceso, son los siguientes:

- Gráficos e indicadores de voltaje y corriente: muestran en todo momento la corriente y el voltaje medidos sobre la resistencia de 330mΩ y en los terminales de la batería (como se ha mencionado anteriormente, este VI funcionará sobre el mismo circuito en el que se aplica el VI de despasivación)
- Indicadores de texto: indican la fecha de inicio del proceso, el estado actual, la carga consumida y el tiempo de proceso en horas respectivamente
- Indicadores visuales: se iluminarán dependiendo del estado en el que se encuentre el proceso

Junto a los indicadores, se incluyen los siguientes controles:

- Pausa: pausa el proceso y habilita la función de los botones de reset y continuar
- Reset/Continuar: cuando el proceso se encuentra pausado, permiten reiniciar todo el proceso (poniendo a 0 todos los datos de tiempo de proceso y consumo de carga), o continuar con el proceso de descarga (manteniendo los valores)
- Activar objetivo de descarga: detendrá el proceso de descarga cuando se alcance el consumo de carga en amperios/hora indicado en el control de texto adyacente

A continuación se muestra el diagrama de bloques de la estructura “case” central para el estado 1, caso en el que se debe calcular la carga consumida en tiempo diferencial:

En ambos casos, se comprobará cada minuto si el voltaje en los terminales de la batería supera el valor umbral para considerar una pila pasivada de 3,4V. El algoritmo a implementar es el siguiente:

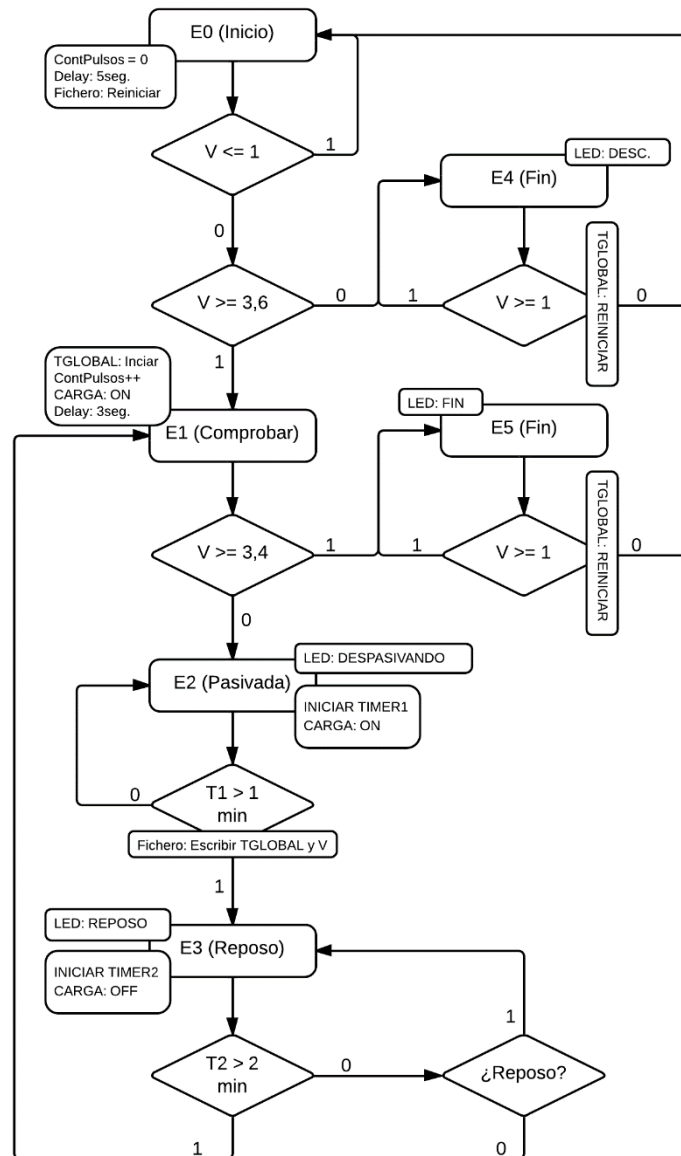


FIG. 39 - ALGORITMO DE DESPASIVACIÓN POR DESCARGA

Dado que el proceso de despasivación mediante descarga puede extenderse durante un tiempo notablemente superior al proceso de despasivación por cortocircuito, se aumenta el umbral de voltaje mínimo para considerar una batería como no agotada hasta 3,6V. Si la batería se encuentra pasivada (el voltaje con carga es menor a 3,4V), se mantiene bajo carga durante 1 minuto de tiempo. Una vez transcurrido este tiempo se registrará en un fichero el tiempo de proceso junto con el voltaje y posteriormente se desconectará la carga de la pila durante 2 minutos de tiempo, si esta activada la opción de reposo en el panel frontal. Este proceso se repetirá hasta que la pila supere el valor umbral de 3,4V con carga.

6.2.3.2. VI para despasivación por descarga

El panel frontal del VI que implementa este algoritmo se muestra a continuación:

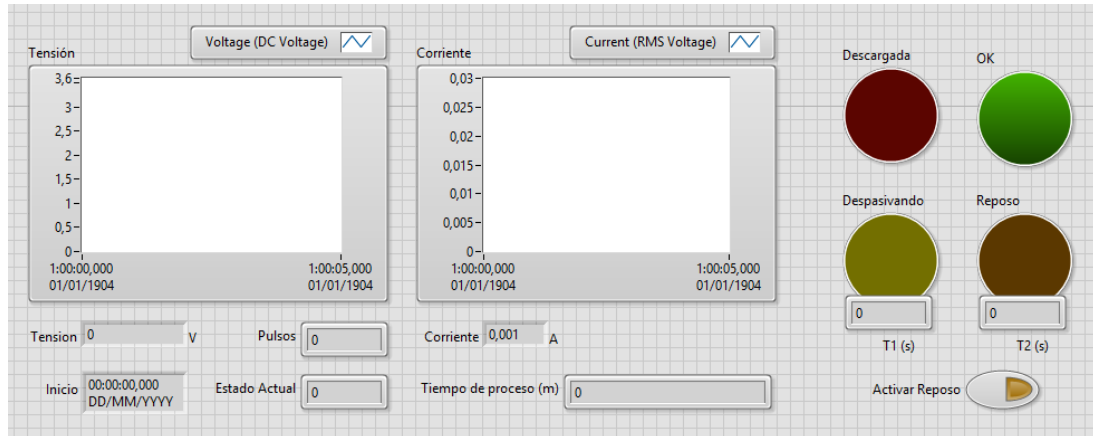


FIG. 40 - VI DE DESPASIVACIÓN POR DESCARGA (PANEL FRONTAL)

En el panel se incluyen indicadores para conocer en todo momento los datos del proceso, son los siguientes:

- Gráficos e indicadores de voltaje y corriente: muestran en todo momento la corriente y el voltaje en medidos sobre la resistencia de 330m Ω (este VI funcionará también sobre el circuito desarrollado inicialmente)
- Indicadores de texto: indican la fecha de inicio del proceso, el número de pulsos de 1 minuto efectuados, el estado actual y el tiempo de proceso en minutos respectivamente
- Indicadores visuales: se iluminarán dependiendo del estado en el que se encuentre el proceso, sobre el indicador marcado como “Despasivando”, se incluye un indicador de texto que indica cuánto tiempo (en seg.) lleva descargándose la batería en ese pulso. De la misma forma, sobre el indicador marcado como “Reposo”, se incluye un indicador de texto que indica cuánto tiempo (en seg.) lleva en reposo la batería en ese pulso.

Se incluye un único control identificado como “Activar Reposo”. Si este se encuentra activado, se dejará 2 minutos la batería en reposo en cada pulso, de lo contrario, los pulsos de 1 minuto de descarga se sucederán continuamente.

Al igual que en el caso anterior, el diagrama de bloques del VI de descarga se muestra en el anexo 01. A continuación, se exponen los resultados y conclusiones de la aplicación de los VI expuestos anteriormente sobre las baterías en el alcance del proyecto.

7. Resultados y conclusiones

En este apartado se presentan los resultados y las conclusiones de la aplicación de los VIs desarrollados en el proyecto. La información se desglosa por método de despasivación y por modelo de batería ([ir a baterías en el alcance del proyecto, página 17](#)).

7.1. Eficacia del método de despasivación por cortocircuitos

La despasivación por cortocircuito corresponde al método principal de despasivación de este proyecto. Los 3 modelos de batería tenidos en cuenta en este proyecto pretenden ser despasivados con éxito a través de este proceso. El objetivo del proyecto es despasivar automáticamente las baterías en un tiempo asumible.

7.1.1. ER14505

Las pilas tipo ER14505 son las de menor tamaño (estándar AA) de las consideradas en el proyecto. Debido a su inferior volumen respecto a las demás, son los dispositivos que plantearon menor problema y fueron los más sencillos de activar. Esto se debe a que no existe mucho espacio físico en el interior para generar óxido si lo comparamos con el tipo ER26500H, de volumen muy superior.

De las pruebas realizadas con estas baterías sobre el algoritmo de despasivación, ninguna de ellas presentó problemas para ser activadas, incluso en los casos de las baterías que presentaban mayor pasivación de las que se disponían. El proceso además, necesita de entre 1 y 3 minutos para realizarse, con lo que se cumple el objetivo de despasivar en un tiempo relativamente bajo.

7.1.2. ER18505

Las pilas tipo ER18505 representan el tamaño intermedio (estándar “fat” A) de las consideradas en el proyecto. A nivel de volumen, presenta muy pocas diferencias respecto al modelo ER14505 por lo que los resultados anteriormente mencionados se pueden extrapolar a estos tipos de dispositivos.

En consecuencia, el método de activación por cortocircuitos demuestra ser eficiente para los modelos iguales o inferiores al tamaño estándar A. Por lo tanto, se incluyen también como modelos activables el modelo ER17335 de tamaño estándar 2/3AA, el modelo ER17505 de tamaño estándar A y el actual ER18505 de tamaño estándar “fat” A.

7.1.3. ER26500H

Las pilas ER26500H son las de mayor tamaño (estándar C) de las consideradas en el proyecto. Esto se debe a su mayor rendimiento y a que estas contienen cerca de 3 veces la carga contenida en modelo tratado anteriormente (3,5Ah vs. 9Ah). Estos modelos presentaron problemas al intentar activarlos a través de cortocircuitos.

Cabe destacar que estos dispositivos habían estado en almacenamiento durante un tiempo superior a los modelos considerados en el proyecto cuyo volumen es inferior, por lo que presentaban mayor pasivación. Sobre las baterías en las que el fenómeno de la pasivación era más acusado, los cortocircuitos no consiguieron el objetivo de activación. Este hecho motivó el desarrollo del VI de despasivación por descarga.

7.2. Eficacia del método de despasivación por descarga

La despasivación por descarga (o descarga/reposo) corresponde al método alternativo mencionado por el fabricante para despasivar baterías en los casos en los que los cortocircuitos no son efectivos. Se desarrolla con el objetivo de posibilitar la despasivación automática del modelo de mayor tamaño dentro del alcance de los dispositivos de esta memoria. El método de descarga implica que no se conseguirá el objetivo de activar las baterías en un tiempo considerado asumible.

Las pruebas realizadas con el VI de descarga demuestran despasivar con éxito las baterías no activables mediante cortocircuito, aunque como se esperaba, el tiempo empleado para procesar cada dispositivo está lejos de ser considerado asumible, pues supera ampliamente las 6 horas.

Teniendo en cuenta esto, se estima que las baterías que por tamaño se encuentren comprendidas en el rango de tamaños estándar "fat" A y C son despasivables a través del método de cortocircuito o descarga considerados en este proyecto. A fecha de realización de este proyecto, el único modelo en el mercado que responde a estas características es el ER20505.

7.3. Resultados del método de comprobación de carga

Los resultados relacionados con los estudios del rendimiento de descarga de las baterías se pueden consultar en el anexo 02 entregado junto a esta memoria.

7.4. Conclusión

En base a los resultados, se puede considerar que el algoritmo desarrollado junto con el Instrumento Virtual (VI) que lo implementa, y aplicado este sobre el circuito o PCB, cumple en conjunto con el objetivo de conseguir una solución capaz de despasivar/activar baterías de forma automática excepto en el caso de la batería tipo ER26500H.

Asimismo, se tuvieron en cuenta otras estrategias de despasivación/activación alternativas a la idea inicial de cortocircuitos que consiguieron cumplir con el objetivo para todas las baterías consideradas en este proyecto.

El producto de la consecución de este proyecto permite por tanto, y de acuerdo con lo presentado en este documento, activar automáticamente cualquier batería de litio tipo LiSOCl_2 en el rango de tamaños estándar internacionales comprendidos entre el modelo AA y C: ER14505, ER17335, ER17505, ER18505, ER20505 y ER26500. En base a los resultados se cree que un ajuste en el tiempo en el que las baterías se encuentran en cortocircuito permitiría despasivar con éxito los modelos de tamaño inferior al modelo ER14505.

8. Referencias

1. (Patente US6118251A) <http://www.google.com/patents/US6118251?hl=es&dq=lithium+depassivation>
2. (Patente EP0948828B1) <http://www.google.com/patents/EP0948828B1?cl=en&hl=es>
3. [http://es.wikipedia.org/wiki/Pila_\(electricidad\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Pila_(electricidad))
4. http://es.wikipedia.org/wiki/Bater%C3%ADa_%28electricidad%29
5. <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery.htm>
6. (Fig. 1) <http://www.artinaid.com/>
7. (Fig. 2) http://facility.unavco.org/project_support/polar/remote/batterycoldstorage.html
8. <http://www.energizer.com/>
9. (Fig. 3) http://www.foxhunt.com.au/2m_sniffer/manual.htm
10. <http://www.maximintegrated.com/app-notes/index.mvp/id/3958>
11. <http://www.supreme-imports.co.uk>
12. (Figs. 4 y 5) http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets
13. (Fig. 6) <http://www.askipedia.com/>
14. (Fig. 7) Extracto PDF Catálogo Tekcell LiSOCl₂
15. (Fig. 8) <http://www.mpoweruk.com/performance.htm>
16. http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_battery
17. <http://www.spectrumbatteries.com/id6.html>
18. <http://www.batimex.pl/zdjecia/pdf/passivation.pdf>
19. <http://www.baterielitowe.pl/eng/index.php?id=1298>
20. <http://www.thales-cryogenics.com/index.php/lithium-batteries/lisocl2-batteries>
21. http://www.electronicproducts.com/Power_Products/Batteries_and_Fuel_Cells/The_longest_lasting_battery.aspx
22. <http://www.baterielitowe.pl/eng/index.php?id=1298>
23. <http://www.mpoweruk.com/>
24. (Figs. 9 y 10) Fabricación propia
25. (Figs. 11, 12 y 13) Extracto PDF Hojas Técnicas ER14505 de Forte Battery y EVE)
26. (Figs. 14, 15 y 16) Extracto PDF Hojas Técnicas ER18505 de Forte Battery
27. (Figs. 17, 18 y 19) Extracto PDF Hojas Técnicas ER26500 de Forte Battery
28. (Fig. 20) <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/es/nid/10968>
29. (Fig. 21) <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/es/nid/1187>
30. <http://www.finder-relais.net/es/finder-reles-serie-30.pdf>
31. <http://es.rs-online.com/web/p/resistencias-fijas-para-montaje-en-superficie/2231048/>
32. <http://www.intusoft.com/lit/ICAP4Brochure.pdf>
33. <http://www.intusoft.com/products/ICAP4Windows.htm>
34. http://en.wikipedia.org/wiki/Origin_%28software%29
35. (Figs. 22 a 40) Fabricación propia