

Energía eléctrica y materiales: baterías recargables, supercondensadores y pilas de combustible

Jesús Sanz Lázaro, José Manuel Amarilla Álvarez, José Antonio Alonso Alonso
y José María Rojo Martín

LÍNEA DE ENERGÍA, MEDIO AMBIENTE Y TECNOLOGÍAS SOSTENIBLES
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC)

El término energía (del griego *ἐνέργεια/energeia*) tiene diversas acepciones. En física, «energía» se define como la capacidad para realizar un trabajo, en economía, «energía» se refiere a un recurso natural (incluyendo la tecnología asociada) que puede ser extraído, transformado y al que se le puede dar un uso industrial.

Tipos de energía

La energía puede presentarse en forma de energía mecánica, eléctrica, electromagnética, térmica, solar, química y nuclear. De un modo general, la energía puede transformarse de un tipo en otro, existiendo la posibilidad de ser acumulada en diferentes formas.

La principal forma de energía, responsable de la vida en la Tierra es la energía solar, de origen fundamentalmente térmico y/o electromagnético. El equilibrio térmico en la Tierra es el resultado de un complejo balance de irradiación solar y de fenómenos disipativos producidos en la atmósfera, corteza terrestre y la superficie marina. Modificaciones producidas en este difícil balance se ha visto trae como resultado glaciaciones o sobrecalentamientos climáticos.

El desarrollo de la humanidad ha estado siempre vinculado a un aprovechamiento y control de la energía. En una primera etapa de la humanidad, el control del fuego fue decisivo. Posteriormente, el diseño de máquinas orientadas a la transformación de la energía térmica en mecánica o de mecánica en eléctrica hizo posible la revolución industrial. Más recientemente, el diseño de motores de combustión ha potenciado el transporte por tierra, mar y aire, favoreciendo un desarrollo sin parangón. Finalmente, el control de las transformaciones nucleares ha permitido el nacimiento de un nuevo tipo de energía no carente como hemos visto recientemente de ciertos riesgos.

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



Energías renovables

Se denomina energía renovable a la energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Entre las energías renovables se cuentan la hidroeléctrica, eólica, solar, geotérmica, mareomotriz, la biomasa y los biocombustibles.

En la actualidad se está dedicando un gran esfuerzo para convertir las distintas formas de energía en energía eléctrica, la cual puede ser fácilmente transportada y almacenada, contribuyendo a aumentar nuestro confort en nuestras ciudades. Por otro lado, la energía eléctrica es la menos contaminante. Entre los dispositivos más utilizados para generar y almacenar energía eléctrica mencionaremos las celdas de combustible, las baterías recargables los supercondensadores.

Generación y almacenamiento de energía eléctrica en dispositivos electroquímicos

En todos los casos, los dispositivos electroquímicos están formados por un electrolito y dos electrodos (ánodo y cátodo). El electrolito debe tener una elevada conductividad iónica y una baja conductividad eléctrica de manera que obligue a los electrones a circular por el exterior del dispositivo, proporcionando así el trabajo deseado. En el caso de los electrodos la conductividad iónica y electrónica deben ser elevadas. Con vistas a su aplicación, diferenciaremos dispositivos que son capaces de suministrar elevadas potencias (kW) o elevadas cantidades de energía (kW.h), siendo importante en ciertos casos normalizar estos parámetros por unidad de masa o de volumen.

La puesta a punto de baterías de litio, seguras y fiables para el automóvil, permitirá abordar tres grandes retos a los que nos enfrentamos en la actualidad: i) Combatir el cambio climático, ii) Reducir la contaminación en las grandes ciudades y iii) Disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Las baterías recargables o acumuladores electroquímicos son uno de los componentes más importantes de los vehículos eléctricos (VEs). En este sentido, un escenario en el cual los vehículos eléctricos se alimenten con electricidad producida a partir de energías renovables eliminaría drásticamente las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En el caso de las celdas de combustible, la utilización de hidrógeno y oxígeno permitiría obtener energía eléctrica, emitiendo como gas resultante vapor de agua. Finalmente, estas transformaciones podrían ser invertidas, almacenando así la energía eléctrica en forma de energía química.

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS

Baterías de Ión litio

Una batería recargable o acumulador electroquímico es un dispositivo capaz de almacenar y suministrar energía eléctrica de forma autónoma mediante reacciones electroquímicas de oxidación/reducción. Las baterías son generadores secundarios que necesitan de un suministro de electricidad durante la etapa de carga, obteniendo energía eléctrica durante el proceso de descarga. Durante la etapa de descarga, la energía almacenada en forma química en los materiales activos de los electrodos se transforma, directa y espontáneamente, en energía eléctrica.

La celda electroquímica está formada por dos electrodos que están separados por un electrolito. El electrodo positivo (cátodo) está formado por el material activo con mayor potencial red-ox y el electrodo negativo (ánodo) con el de menor potencial. El electrolito, que generalmente es un líquido, se dispone en la celda embebido en un separador. Este separador asegura que no se pongan en contacto directo los dos electrodos y fuerza a los electrones a circular por el circuito exterior, dando lugar a la corriente eléctrica.

Entre los acumuladores electroquímicos, las baterías de Li-ion (baterías LIB) presentan las siguientes ventajas: (i) Alto voltaje, típicamente entre 3 y 5 V, (ii) Elevada energía específica, existen celdas LIBs comerciales con capacidades superiores a 200 WhKg^{-1} y (iii) Elevado número de ciclos de vida. Muchas de estas baterías retienen más del 80% de su capacidad nominal después de 1.000 ciclos de carga/descarga. Las baterías, han hecho posible la «sociedad inalámbrica» en que vivimos, rodeados de teléfonos móviles, ordenadores portátiles, dispositivos multimedia, etc.

En la actualidad se está realizando un intenso esfuerzo para poner a punto baterías de litio para coches eléctricos. Con el fin de disminuir el precio de las baterías de litio y aumentar la autonomía del automóvil, se está llevando a cabo una intensa investigación de nuevos materiales orientada a aumentar la capacidad, energía y potencia, ciclabilidad y vida de las baterías. De un modo general, el objetivo final perseguido es disponer de una batería de 200 kg que pudiera suministrar 90 kWh para dotar de 500 km de autonomía a un coche eléctrico de 1.500 kg. Este objetivo supone disponer de baterías con una densidad de energía de $\sim 500 \text{ Wh/kg}$, capaces de alcanzar una densidad de potencia de 200 W/kg , las cuales todavía no están disponibles.

La aportación de la Ciencia y Tecnología de Materiales al desarrollo de baterías avanzadas es fundamental. Para que los procesos de intercalación en los electrodos sean eficaces es necesario que los materiales tengan estructuras abiertas. Actualmente, los materiales activos de cátodo utilizados pertenecen a una de las tres familias siguientes: i) compuestos laminares derivados del LiCoO_2 , ii) óxidos derivados de la espinela LiMn_2O_4 y iii) fosfatos derivados del olivino LiFePO_4 . Los compuestos laminares derivados del LiCoO_2 son los más

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



utilizados en electrónica portátil debido a su mayor capacidad para almacenar energía eléctrica; esto es tienen mayores valores de energía específica. Los materiales pertenecientes a las familias de la espinela LiMn_2O_4 o a los olivinos LiFePO_4 se caracterizan fundamentalmente por su bajo impacto medioambiental y coste más reducido. Estas dos características son muy importantes para las grandes baterías necesarias en los coches eléctricos y para la nivelación de la energía eléctrica producida mediante fuentes renovables.

En referencia a los materiales anódicos, en la mayoría de las baterías LIBs comerciales se están utilizando materiales carbonosos; especialmente grafito. En el grafito, las láminas de grafeno están ordenadas, permitiendo que los iones Li^+ puedan insertarse reversiblemente. Una característica muy importante de este tipo de materiales es que su potencial medio de trabajo es muy bajo, $E \sim 0.1\text{V}$, siendo este valor muy próximo al del litio metálico. La ventaja de los ánodos basados en materiales carbonosos respecto a los ánodos de litio metálico es su mayor seguridad, al reducir considerablemente la formación de dendritas, observada en ánodos de litio metálico. En la última década, se está investigando fuertemente sobre nuevos materiales anódicos como alternativa a los materiales de carbono. Los objetivos buscados son: i) Aumentar la energía almacenada en la batería y ii) Mejorar la seguridad de las mismas. Para alcanzar el primer objetivo se están investigando compuestos de Si, Sb, Sn en su forma elemental o formando óxidos o aleaciones. Para aumentar la seguridad de las baterías, especialmente para los grandes sistemas de baterías utilizadas en coches eléctricos, los óxidos simples y mixtos de titanio se perfilan como uno de los candidatos más prometedores para alcanzar este objetivo.

Otro de los componentes fundamentales de las baterías es el electrolito. Durante los procesos de carga y descarga, el electrolito es el responsable del transporte de los iones Li^+ del cátodo al ánodo y viceversa. Para realizar eficientemente esta función, el electrolito tiene que tener una elevada conductividad de los iones Li^+ ($>10^{-3}\text{ S/cm}$), ser un aislante electrónico y no sufrir reacciones red-ox, ni con los materiales anódicos ni con los materiales catódicos. El electrolito más utilizado en las baterías LIBs comerciales es una disolución 1M de LiPF_6 en una mezcla 1:1 de los disolventes carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC). Este electrolito, tiene además una excelente estabilidad frente a la reducción y a la oxidación, llegando a ser estable a potenciales próximos a 5V. El electrolito es el componente de la batería que más afecta a la seguridad. Numerosas son las investigaciones que se están llevando a cabo para desarrollar electrolitos más seguros, en las que se añaden aditivos para retardar la inflamabilidad de los electrolitos utilizados. En la actualidad, se están utilizando líquidos iónicos con elevada estabilidad térmica, baja inflamabilidad y reducida volatilidad.

Una de las alternativas más prometedoras para incrementar la seguridad es la sustitución de los electrolitos líquidos por electrolito sólidos de elevada conductividad iónica a temperatura ambiente. Con el fin de reducir la resistencia Inter-particular, la elaboración de ma-

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



teriales compuestos de matriz polimérica es una vía ampliamente explorada. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, la movilidad conseguida en estos electrolitos no llega a alcanzar los valores requeridos (coeficientes de difusión cercanos a $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) para su utilización en baterías comerciales.

Supercondensadores

Los supercondensadores son dispositivos que sirven para almacenar energía eléctrica. Tienen tiempos de carga/descarga del orden del segundo, típicamente entre 5 y 20 segundos, y por tanto potencias o densidades de potencia relativamente altas comparados con otros dispositivos. La ciclabilidad es también alta, de hasta un millón de ciclos de carga/descarga.

La mayor limitación de estos dispositivos es la densidad de energía, y los mayores esfuerzos se centran en aumentar este parámetro mediante:

- La preparación de materiales de electrodo con mayor capacidad específica: materiales de carbono y óxidos depositados sobre materiales de carbono.
- La preparación de materiales de carbono con una porosidad que se adapte bien al tamaño de los iones del electrolito.
- La utilización de electrolitos líquidos con una ventana de voltaje lo mayor posible, concretamente electrolitos acuosos, orgánicos y líquidos iónicos.

En la actualidad es posible desarrollar prototipos con altas capacidades (ej. 200 F) y bajas resistencias (ej. 10-20 mohm).

PILAS DE COMBUSTIBLE

El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno es el elemento más ligero de la tabla periódica, y el más abundante en la naturaleza, aunque en la atmósfera terrestre no se presenta en forma libre, sino combinado con otros elementos (agua, compuestos orgánicos, amoníaco, etc). El hidrógeno tiene un punto de ebullición de 20 K (-253 °C) a presión atmosférica. El hidrógeno reacciona con el oxígeno para dar agua como único producto de la combustión. El calor de combustión es mayor que el de cualquier hidrocarburo; además, la producción cero de gases de efecto invernadero le dan características únicas como vector de energías limpias.

El uso del hidrógeno como vector energético implica la obtención de hidrógeno por electrólisis, obteniendo la energía eléctrica necesaria de fuentes renovables. La electrólisis genera gas de altísima pureza, lo que es importante para celdas de combustible (FC) que operan

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



a bajas temperaturas, al ser estas extremadamente sensibles a la presencia de impurezas como azufre, CO y otros.

En sitios de generación eléctrica apartados, la producción de hidrógeno a partir de recursos intermitentes de tipo eólico, solar, mareomotriz, etc. es importante pero requiere solventar los procesos de transporte y almacenamiento de hidrógeno de forma eficiente y segura.

Celdas de combustible

Una economía basada en hidrógeno obtenido a partir de energías renovables (eólica, solar, mareomotriz, etc.) requiere la conversión eficiente del hidrógeno a energía eléctrica. Los dispositivos capaces de lograr tal fin se denominan celdas o pilas de combustible (fuel cells FCs), que son dispositivos electroquímicos que produce energía eléctrica a partir de la energía química almacenada en el combustible (típicamente, hidrógeno). A diferencia de las baterías o pilas, las FCs funcionan mediante abastecimiento externo de combustible, lo que hace que no tengan que ser recargadas. Al producir la electricidad directamente de la energía química, son mucho más eficientes que una reacción de combustión, pues no están sujetas a las limitaciones termodinámicas impuestas por el ciclo de Carnot. Las FCs pueden ser de estado sólido y sin partes móviles, lo que las hace fiables y duraderas. Con estos dispositivos, las emisiones de productos contaminantes como NO_x, SO_x y partículas en suspensión se reducen a cero.

Típicamente, las FCs se han clasificado por el tipo de electrolito que emplean: las celdas alcalinas (AFC), las celdas ácidas (PAFC), las de carbonato fundido (MCFC), las de membrana de polímero (PEMFC) y las de óxido sólido (SOFC). De éstas, las dos últimas son las que se espera lleguen a ser comercializadas en un futuro.

Las SOFC son prometedoras en cuanto a aplicaciones prácticas, sobre todo en aplicaciones estacionarias, esperando que se reduzcan considerablemente los costos de fabricación. El descubrimiento de nuevos materiales de tipo óxido, con características de conducción mixta, electrónica e iónica, es clave para disminuir la temperatura de operación a 600-700° C. A esta temperatura, existen aleaciones de metales de bajo costo que podrían utilizarse para la interconexión de las celdas, que es uno de los problemas para su aplicación.

Formas de almacenamiento de hidrógeno

Como ya hemos dicho, el bajo peso molecular del hidrógeno le da características únicas. La energía almacenada en hidrógeno por unidad de masa es particularmente alta, mientras la energía por unidad de volumen es muy baja. Por lo tanto el almacenamiento y particularmente el transporte de hidrógeno requieren un considerable esfuerzo de compresión. Otra característica a tener en cuenta es la explosividad del hidrógeno. El límite inferior de

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



explosión en aire es de 4 % mientras que el superior puede llegar al 75 % dependiendo de la temperatura. La forma más segura de almacenamiento es, sin duda, la formación de hidruros metálicos reversibles.

El almacenamiento de hidrógeno se lleva a cabo en contenedores cilíndricos a presiones cercanas a 700 bares. Las eficiencias de almacenaje son relativamente bajas, pero pueden aumentar con el tamaño del cilindro y la presión de almacenamiento. La licuefacción permite el almacenamiento a bajas presiones con eficiencias volumétricas mayores (la densidad del líquido es 0.071 g/cm³). Sin embargo, el costo energético de la licuefacción es alto y la eficiencia en masa almacenada es baja.

Hidruros metálicos

Dependiendo de la electronegatividad del metal existen dos tipos de hidruros: 1) los hidruros de los elementos del grupo 1 (litio, sodio, potasio) y algunos del grupo 2 (estroncio, calcio) de la tabla periódica son compuestos predominantemente iónicos, con uniones fuertes entre el metal y el hidrógeno, difíciles de descomponer. 2) los hidruros de metales de transición, paladio PdH, zirconio ZrH₂, o titanio TiH₂, presentan un buen grado de reversibilidad.

De un modo general, se busca encontrar metales que formen hidruros con las siguientes características.

- El metal base debe ser liviano para optimizar la cantidad de hidrógeno almacenada por gramo de metal.
- Debe ser un metal de bajo costo y abundante.
- Deben ser estables químicamente para permitir una manipulación simple.
- La reacción debe ser reversible.
- La presión de absorción y desorción de hidrógeno debe ser razonablemente baja a temperaturas cercanas al ambiente.
- Las pérdidas por histéresis deben ser mínimas.
- La velocidad de carga y descarga deben ser razonables.

Si miramos a los metales puros formadores de hidruros, vemos que algunos son caros o muy pesados (como el caso del paladio), otros forman hidruros demasiado estables como el zirconio y otros forman hidruros irreversibles que no pueden ser descargados.

Un caso diferente es el magnesio. El peso atómico del Mg es de 24 g/mol y forma un hidruro MgH₂. Esto implica una capacidad de almacenamiento de casi el 8% en peso. Más aún, el magnesio es un metal abundante, de bajo costo. Sin embargo, el hidruro de magnesio presenta dos desventajas: 1) la formación de un óxido superficial que impide la fácil disociación de la molécula de hidrógeno y 2) la baja difusividad del hidrógeno, que favorece la formación

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA



Año internacional de la **Energía Sostenible** para todos

de un hidruro superficial de algunos micrones que limita el proceso de carga. Por estas razones, el magnesio ha sido descartado como posible acumulador de hidrógeno, salvo en aplicaciones muy específicas.

Las aleaciones de magnesio con níquel, resuelven en parte esos problemas, y son las más estudiadas para almacenar hidrógeno. El Mg_2Ni forma un hidruro Mg_2NiH_4 , con una capacidad teórica de almacenamiento reversible de 3.8 % en peso. La estabilidad del hidruro disminuye respecto al magnesio puro, lo que da una ventaja adicional. La presión parcial de hidrógeno en equilibrio a temperatura ambiente es de 10-5 bar y alcanza 1 bar a 250°C. En resumen, las propiedades de Mg_2Ni son aceptables aunque no se alcance el límite de capacidad requerido por el DOE (del 5%). En la actualidad, se continúa trabajando en la agregación de aditivos que mejoren la cinética de carga y descarga.

Texto publicado en la página web www.energia2012.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



FUNDACIÓN ESPAÑOLA
PARA LA CIENCIA
Y LA TECNOLOGÍA

