

MATERIALES PARA EL ALMACENAMIENTO Y CONVERSIÓN DE LA ENERGÍA

MATERIALS FOR ENERGY STORAGE AND CONVERSION



Ricardo Alcántara Román
Doctor en Ciencias Químicas
Universidad de Córdoba.

José Luis Tirado Coello
Doctor en Ciencias Químicas
Universidad de Córdoba.

Recibido: 25/10/07
Aceptado: 14/11/07

RESUMEN

El progreso de las civilizaciones y la protección del medio ambiente reclaman el desarrollo de nuevos sistemas y materiales para el almacenamiento y conversión de la energía. Estos sistemas incluyen las baterías, dispositivos fotovoltaicos, pilas de combustible y otros. Dar una respuesta satisfactoria a las necesidades energéticas de las sociedades del siglo XXI supone un gran reto para la comunidad científica mundial. Un Máster Europeo ha sido creado para la formación de profesionales en este campo.

Palabras clave: almacenamiento de energía; baterías

ABSTRACT

Human society's progress and environmental protection claim the development of new systems and materials

for energy storage and conversion. These systems include batteries, photovoltaic devices, fuel cells and others. Giving a satisfactory answer to the energetic needs of the 21st century Society is a great challenge for the worldwide scientific community. A European Master has been created for the formation of professionals in this field.

Key words: energy storage; batteries

INTRODUCCIÓN

Uno de los factores fundamentales del desarrollo social y económico es el consumo de energía. La explotación de nuevas fuentes de energía suele transcurrir de forma paralela al avance en los conocimientos científicos y tecnológicos, a la vez que genera cambios profundos en las sociedades. La revolución industrial que tuvo

lugar en occidente durante el siglo XVIII estuvo apoyada en la transición desde el uso de la madera hasta el uso del carbón como principal combustible. Durante el siglo XX, el petróleo fue el recurso energético más importante, de forma que condicionó notablemente las políticas geoestratégicas y económicas de diversas naciones. Todas las previsiones indican que el petróleo será una fuente energética cada vez más escasa según avancemos en el siglo XXI [1, 2]. Además, el uso de combustibles fósiles parece que conlleva riesgos medioambientales a escala planetaria. En este siglo, nos enfrentamos a un enorme dilema: cómo mantener el desarrollo económico-social y el consecuente consumo energético cuando los recursos son cada vez más escasos, a la vez que se respeta y conserva el medioambiente. La transición desde una sociedad basada en el consumo de combustibles fósiles

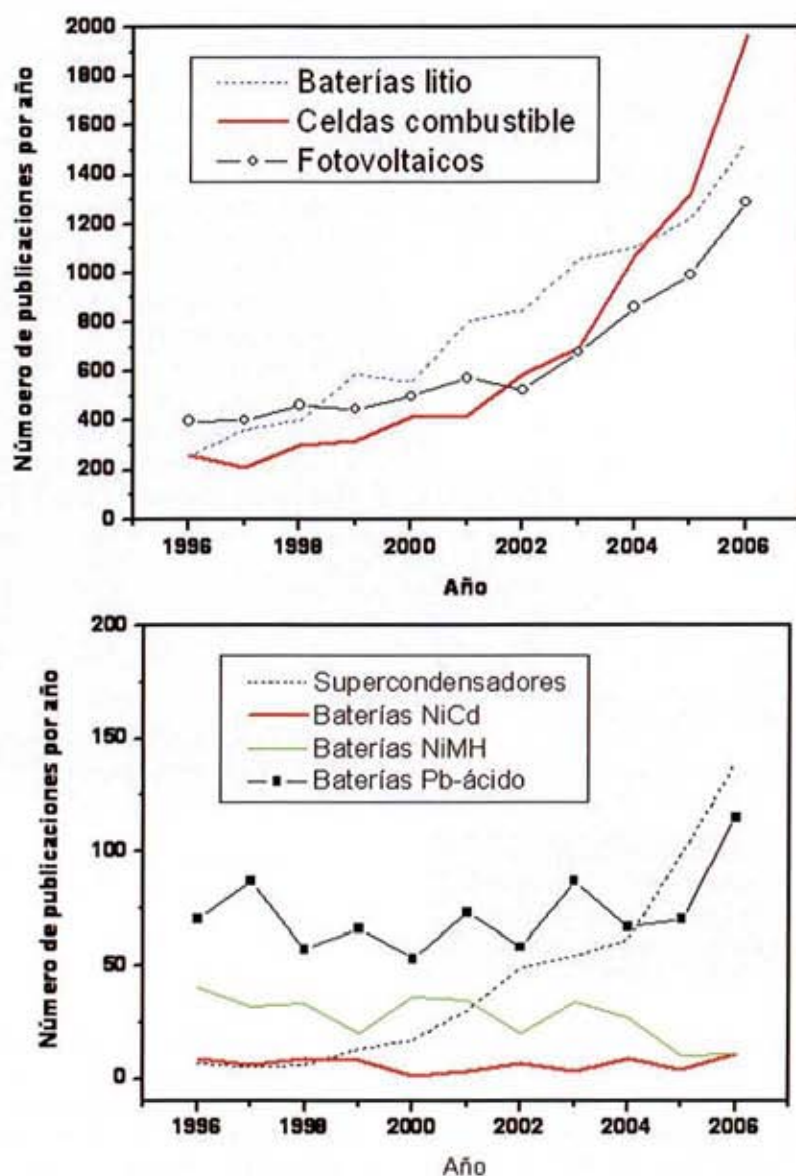


Figura 1. Número de artículos científicos publicados por año entre 1996 y 2006 que refieren sobre diversos sistemas de almacenamiento y conversión de la energía. Datos obtenidos usando el "Web of Science".

hasta una sociedad basada en otro u otros tipos de fuentes de energía, supone un reto para la comunidad científica mundial de proporciones enormes. Los seres humanos tenemos ante nosotros un duro examen que superar: la adaptación mediante el conocimiento científico-tecnológico al hecho incontestable de la finitud de los recursos energéticos-petrolíferos existentes. Si no logramos superar el dilema planteado, no se podrá mantener el bienestar alcanzado y habrá un

dramático retroceso de magnitudes descomunales.

El aprovechamiento de la energía, requiere complejos procesos de conversión de la misma hasta su transformación en formas de energía más convenientes. Un ejemplo de ello es la conversión de la energía solar en energía química que realizan las plantas verdes. Otro ejemplo sería la serie de procesos que transcurren desde que se extrae la pechblenda, hasta que el uranio contenido en ésta se usa en un reactor nuclear y finalmente se transporta la energía hasta nuestros hogares en forma de energía eléctrica. Algunas de las fuentes de energías alternativas más prometedoras se generan de forma discontinua en el tiempo, como es el caso de la energía solar fotovoltaica. Otros vectores energéticos, como es el caso del hidrógeno, conllevan sistemas de almacenamiento y transporte especiales. Por otra parte, cada vez existe mayor demanda del uso de dispositivos electrónicos portátiles (teléfonos móviles, calculadoras, MP4, ordenadores portátiles, etc.). Así, el desarrollo de nuevos materiales para el almacenamiento y conversión de la energía es vital para satisfacer las necesidades energéticas futuras.

Para hacernos una idea del esfuerzo en investigación científica y tecnológica realizado, podemos considerar el número de artículos publicados en cada año. El número total de artículos publicados en revistas científicas relacionados con sistemas para el almacenamiento y conversión de la energía ha aumentado considerablemente en los últimos diez años (Figura 1). Destaca el incremento de la producción científica relacionada con las celdas de combustible que se observa especialmente desde el año

Algunas de las fuentes de energías alternativas más prometedoras se generan de forma discontinua en el tiempo

2005. Le siguen de cerca las baterías de litio e ion-litio y a continuación los sistemas fotovoltaicos. El número de artículos publicados en el campo de las celdas de combustible supera al de las baterías de ion-litio desde el año 2005. El interés por algunos sistemas como las baterías alcalinas de níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico tienden a disminuir. El estudio de los supercondensadores aumenta promovido por el desarrollo de vehículos eléctricos. Más adelante hacemos una revisión de los tres sistemas más importantes arriba mencionados, resaltando en particular los as-

Network of Excellence on Advanced Lithium Energy Storage Systems [3]. Asimismo, diversos grupos de investigación participantes en ALISTORE hemos creado un máster oficial (Programa *Erasmus Mundus*) titulado "Materiales para el almacenamiento y conversión de la energía" [4]. El objetivo principal de dicho máster es que investigadores y profesores de reconocido prestigio formen a nuevos científicos y tecnólogos en el estudio y aplicación de materiales para sistemas de almacenamiento de energía. Entre los sistemas que se estudian en este máster, se encuentran las baterías

BATERÍAS DE IÓN LITIO

Las baterías de ion-litio son muy populares en el uso de dispositivos portátiles, sin embargo el mercado está en continua evolución y demanda continuamente mayores prestaciones. Las baterías de ión litio convencionales, comercializadas por la empresa Sony desde 1993, están constituidas por un electrodo positivo como el LiCoO_2 , un electrodo negativo basado en grafito o alguna forma desordenada de carbono, y una sal de litio (LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6) disuelta en un disolvente no acuoso o mezclas de disolventes como el carbonato de

El interés por algunos sistemas como las baterías alcalinas de níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico tiende a disminuir

pectos relativos al avance en el desarrollo de nuevos materiales.

RED DE EXCELENCIA Y MASTER EUROPEO

En el contexto previamente resumido, la CE financia una red de grupos de investigación de excelencia cuyo objetivo principal es el estudio y desarrollo de nanomateriales para el almacenamiento y conversión de la energía. El acrónimo de dicha red es ALISTORE ("Advanced lithium energy storage systems based on the use of nano-powders and nano-composite electrodes/electrolytes", a *European*

as de ion-litio, las celdas de combustible y los sistemas fotovoltaicos; además de métodos de preparación y caracterización de materiales y nanomateriales. La duración del máster es de dos años, y se imparte en cinco universidades de tres países de la CE. El idioma oficial del master es el inglés. Los estudiantes, que pueden recibir clases de idiomas gratuitamente y de forma adicional a los cursos del máster, obtienen un título universitario expedido por cada una de las cinco universidades participantes (Amiens (Francia), Córdoba (España), Marsella (Francia), Toulouse (Francia) y Varsovia (Polonia)) y una extensa formación teórica y práctica que es útil tanto en el campo de la industria como en el de la investigación universitaria. La CE otorga un número limitado de becas a los estudiantes tanto comunitarios como extracomunitarios. La investigación y consecuente tesis fin de máster puede ser realizada en distintos laboratorios participantes en ALISTORE.

etileno y el dimetil éter. El espectacular incremento del uso de dispositivos electrónicos portátiles que se ha producido en los últimos años, está acompañado por el aumento de las prestaciones que ofrecen los mismos. Al mismo tiempo, el uso cada vez más extendido de herramientas eléctricas portátiles (sierras, taladros, atornilladores, lijadoras, etc.) y las posibilidades de vehículos eléctricos e híbridos pone aún más alto el listón de la capacidad de almacenar una mayor energía en un menor volumen, junto a una respuesta adecuada en una amplia gama de densidades de corriente y una seguridad incondicional de las baterías.



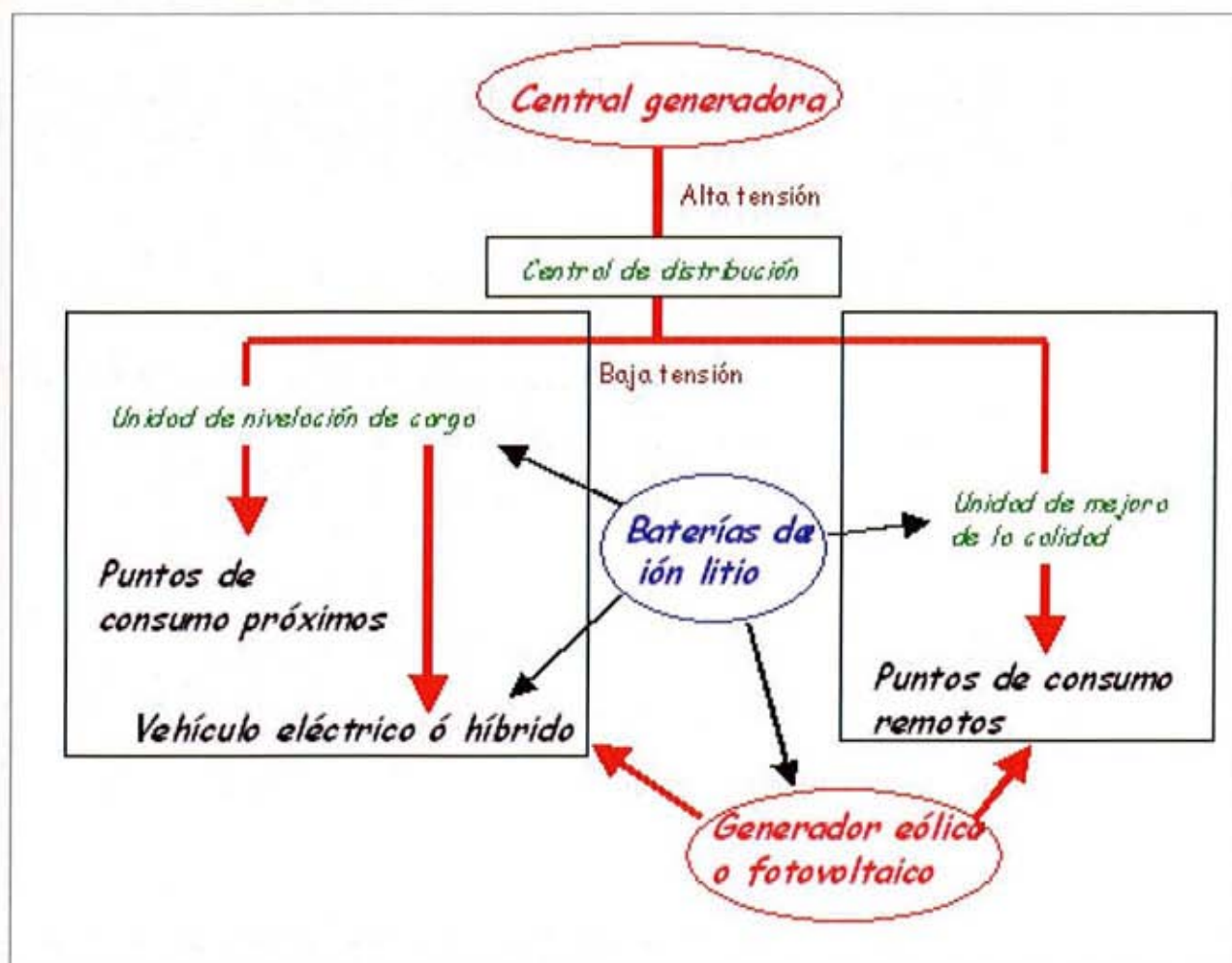


Figura 2. Posibilidades de aplicación de las baterías de ión litio en redes de distribución, nivelación de carga y energías renovables.

El uso de fuentes de energía renovables de carácter intermitente y el impacto en las redes de distribución de la electricidad futuras del concepto de Generación Distribuida (GD) ofrecen nuevas perspectivas de utilización a los sistemas de avanzados de almacenamiento de energía eléctrica. Dentro de los recursos de energía distribuidos, la GD supone que distintas fuentes de energía eléctrica pueden estar conectadas a la red de distribución o estar presentes en el sitio del consumidor. Esta situación permite a los clientes disponer de la electricidad que necesitan para cubrir sus demanda, e incluso devolver la energía generada en exceso a la red eléctrica. Este enfoque es fundamentalmente distinto al de una central tradicional para la generación y entrega de energía. En general, la genera-

ción distribuida de energía reduce las pérdidas de transmisión. Así, se estima que la potencia perdida en la transmisión y distribución a larga distancia de los sistemas convencionales es del orden del 7 % en los países de la OCDE [5]. Al mismo tiempo, la GD ayuda a eludir los atascos en las redes de transporte y permite mediante la cogeneración mejorar la eficiencia, calidad y fiabilidad general del sistema.

Al igual que en otras aplicaciones ya mencionadas, la disponibilidad de tecnologías eficaces y de bajo coste para el almacenamiento de energía es un elemento crucial para la GD. La utilización de sistemas de almacenamiento de electricidad permite suavizar la curva de generación a partir de fuentes de energía transitorias o intermitentes frente al tiempo, a la vez

que puede permitir un flujo constante de potencia independientemente de las oscilaciones del consumo. Ambos efectos poseen un gran valor potencial para mejorar la calidad de la energía suministrada y para el ahorro de costes. También debe considerarse un requisito previo para el uso de las fuentes de energía renovables en lugares remotos y para posibilitar la inclusión en la GD de las tecnologías más avanzadas de sistemas fotovoltaicos, turbinas eólicas, etc., con costos económicos y ambientales razonables.

En resumen, el almacenamiento de la energía eléctrica, es necesario para controlar las discontinuidades en la producción de las fuentes renovables junto a otros aspectos tales como la nivelación de carga en las redes de distribución, (Fig. 2).

Como respuesta a estas demandas, los científicos intentan desarrollar nuevos materiales para su uso como electrodos en las baterías de ión litio (Figura 3). Entre los materiales que se estudian como electrodos positivos de mayor capacidad que el LiCoO_2 , se encuentran LiNiO_2 (estructura laminar), LiMn_2O_4 (estructura tipo espinela), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (estructura tipo espinela), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (estructura tipo laminar) y LiFePO_4 (estructura tipo olivino). Algunos de estos materiales operan a voltajes superiores a los del LiCoO_2 , produciéndose la extracción electroquímica del litio a unos 5,0 V frente al par Li^+/Li [6].

Los materiales de alta capacidad que son prometedores como electrodos negativos alternativos podemos clasificarlos en dos grandes grupos: óxidos de metales de transición, y compuestos de elementos que forman aleaciones con litio (estaño, alu-

minio, silicio y antimonio). A diferencia del grafito, donde el litio se inserta topotácticamente en la estructura de la fase de carbono, en algunos de los materiales alternativos usados como electrodos negativos suceden otros tipos de reacciones durante los procesos de carga-descarga de las baterías. Estas reacciones son de conversión y de formación de compuestos intermetálicos, y el estudio de las mismas constituye actualmente el campo de investigación de múltiples grupos de investigación en todo el mundo. El uso de aleaciones o compuestos intermetálicos permite una mayor densidad de almacenamiento de litio y, por tanto, se logra almacenar mayor energía [7]. Una empresa japonesa ha comercializado muy reciente un nuevo tipo de batería de ión-litio que ha sido denominado Nexelion. Las baterías Nexelion usan como electrodo negativo un material

"nano-composite activo-inactivo" que contiene estaño, cobalto y carbono, entre otros elementos, y suponen un cambio considerable respecto a las baterías de ión-litio más convencionales. La dificultad en la preparación y comercialización de los electrodos basados en elementos que forman aleaciones con el litio, como es el caso del estaño y el antimonio (activos), reside en los abruptos cambios de volumen que sufren los compuestos intermetálicos durante la reacción con el litio. Estos cambios de volumen generan tensiones en los cristales que pueden fragmentarlos después de numerosos ciclos de carga-descarga, conduciendo a pérdida de capacidad de la batería. Estos cambios de volumen se pueden neutralizar usando electrodos "nano-estructurados" que contienen elementos que no forman aleaciones con el litio, como son el cobalto y el vanadio

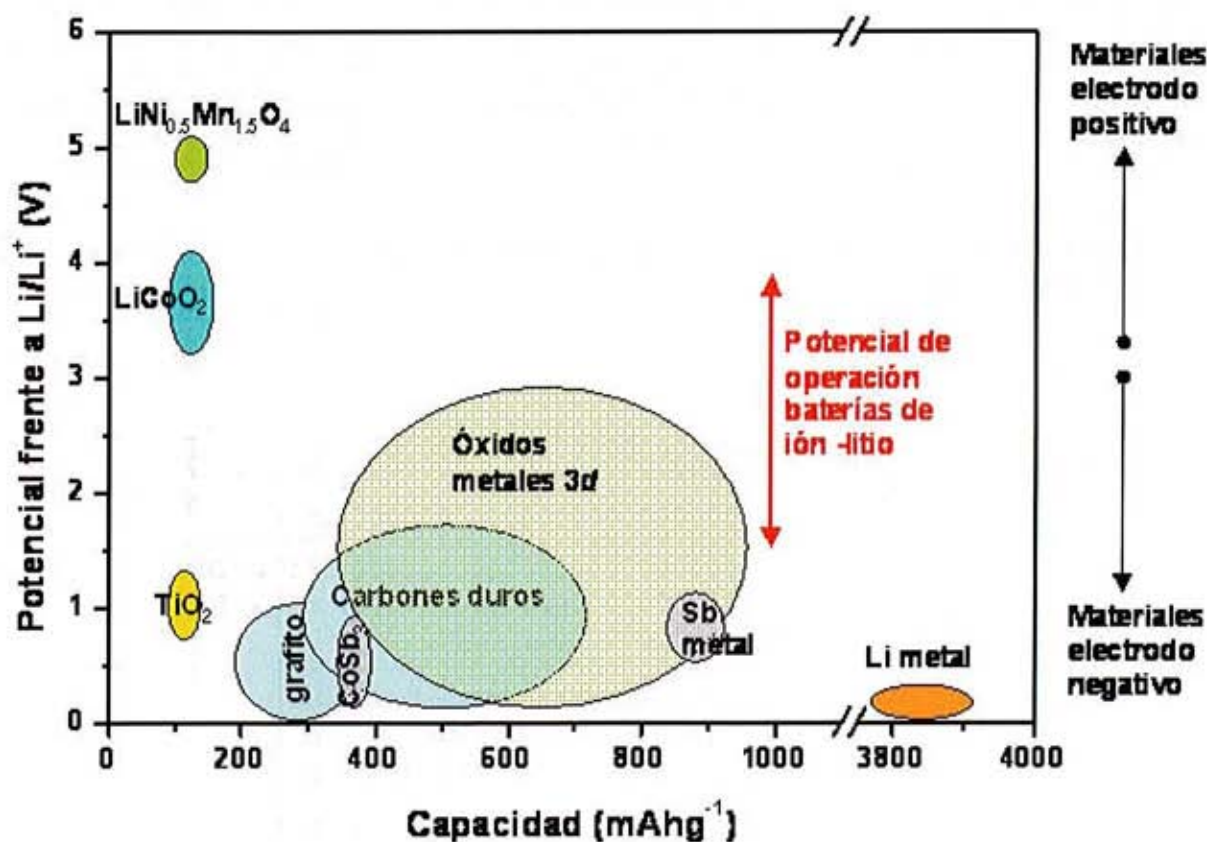


Figura 3. Esquema mostrando un resumen de los principales tipos de materiales usados o potencialmente utilizables como materiales activos de electrodos en baterías de ión litio. La densidad de energía almacenada se puede estimar multiplicando el potencial medio de trabajo (en voltios) por la capacidad específica (en mA h g^{-1}).

(inactivos). Estos elementos de transición pueden amortiguar las tensiones en los compuestos intermetálicos y evitar la agregación de las nanopartículas, manteniendo la integridad mecánica del electrodo durante el ciclo electroquímico. Además, la presencia de carbono mejora el contacto eléctrico entre las partículas, lo que permite un mejor uso de su capacidad.

Algunos de los nuevos materiales, aunque muestran altas capacidades, sin embargo el voltaje en el que operan varía en un amplio rango (Figura 3). Esto es un inconveniente para su uso práctico, ya que el voltaje de carga de la batería sería muy diferente del voltaje de descarga. Sin embargo, dicho inconveniente podría resolverse con el uso de ciertos dispositivos electrónico [8]. Por otra parte, se han ensayado nuevos electrolitos así como aditivos para electrolitos ya conocidos, con el fin de aumentar la estabilidad de los mismos en los rangos de voltajes en que operan los nuevos materiales de electrodos.

HIDRÓGENO

Como alternativa al uso de los

Se puede obtener hidrógeno a escala industrial mediante oxidación controlada de hidrocarburos gaseosos o del carbón

combustibles fósiles convencionales, se ha propuesto el uso de celdas combustibles basadas en la oxidación controlada de hidrógeno (Tabla 1) [9]. A diferencia de la combustión tradicional, en las celdas o pilas de combustible, comburente (generalmente oxígeno) y combustible (hidrógeno o similar) no entran en contacto directo, sino que las semireacciones tienen lugar en dos compartimentos (electrodos) que se conectan a través de un circuito externo y de un electrolito conductor, al igual que en las pilas más convencionales. La reacción global es la combinación de hi-

drógeno y oxígeno para producir agua. El material que se usa como catalizador en las pilas de hidrógeno, tiene un papel principal, de forma que condiciona notablemente el coste de producción. Algunos autores han visto en la generación de electricidad a partir del hidrógeno o derivados en residencias particulares, la solución del consumo energético mundial y el fin de la dependencia de Occidente del petróleo [1]. Actualmente, la principal fuente de hidrógeno a escala industrial es el petróleo. La industria del cloro-álcali y otras producen hidrógeno como subproducto. También

Tipo de celda de combustible	Características	Tª de operación
Alcalina	KOH es el electrolito y Pt el catalizador	50-200°C
Membrana de intercambio de protones o membrana de electrolito polimérico	La membrana es un sulfonato que es el electrolito y Pt es el catalizador	50-100°C
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄ como electrolito y Pt como catalizador	220°C
Carbonato fundido	Una mezcla de carbonatos alcalinos fundidos es el electrolito, y Ni es el catalizador	650°C
Oxido sólido	ZrO ₂ con Y como electrolito, y el catalizador es de perovskitas	500-1000°C

Tabla 1. Principales tipos de celdas de combustible según el tipo de electrolito [9].

se puede obtener hidrógeno a escala industrial mediante oxidación controlada de hidrocarburos gaseosos o del carbón, e incluso de residuos orgánicos (proceso de gasificación de materia orgánica). Métodos prometedores son la fotólisis asistida del agua y la producción fotobiológica. Algunas algas contienen enzimas capaces de descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno. Alternativamente, en las celdas de combustible se pueden usar compuestos con alto contenido en hidrógeno como es el caso del metanol.

El uso del hidrógeno podría reducir la contaminación en los núcleos urbanos, ya que el único producto de la combustión sería agua, pero no estaría exento de inconvenientes. La producción, almacenaje y transporte del hidrógeno es una tarea difícil y aún no resuelta completamente, por lo que las pérdidas fortuitas del mismo serían habituales. Debido al pequeño tamaño de los átomos de hidrógeno, al comprimir hidrógeno para almacenarlo los núcleos se repelen, además, la conversión orto-para libera energía térmica, todo ello dificultando su almacenamiento. Además, el hidrógeno presenta gran difusividad, incluso a través del acero. Se ha calculado que si todo el uso del petróleo en procesos de combustión se sustituyera por hidrógeno, se escaparían a la atmósfera entre 60 y 120 Tg/año. El amplio uso de celdas de combustible podría tener consecuencias imprevisibles en el medioambiente, debido a emisiones inesperadas de hidrógeno molecular y a un incremento de la abundancia del vapor de agua en la estratosfera. Según Tromp y col., estos sucesos podrían provocar el enfriamiento de la estratosfera, destrucción de ozono y cambios en la química de la troposfera [10].

Un aspecto fundamental para lograr un amplio uso de las celdas de combustible, es el desarrollo de materiales para almacenar hidrógeno. Algunos estudios han reclamado el uso de materiales carbonosos nanoestructurados (nanotubos y nanofibras de carbono) para almacenar hi-

drógeno de forma reversible [11, 12]. Algunas aleaciones de metales de transición y de metales de tierras raras (tipo LaNi_5) son capaces de almacenar hidrógeno hasta una concentración superior a la del hidrógeno líquido.

Además, la eficiencia que se obtiene para la conversión de la energía lumínica en energía eléctrica es bastante bajo. Uno de los motivos de la baja eficiencia es que el silicio es un semiconductor de banda prohibida indirecta, por lo que las transiciones



CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

La mayor parte de las células fotovoltaicas producidas hasta la fecha se basan en el uso de materiales semiconductores como el silicio y sus aleaciones en distintas formas: amorfo, microcristalino o nanocristalino. Desafortunadamente, la obtención de Si puro, o dopado de forma controlada, y su tratamiento hasta lograr su uso idóneo en una célula fotovoltaica es un proceso complejo y costoso.

electrónicas responsables del aprovechamiento de la energía luminosa requieren emisión o absorción de fonones (vibraciones de red), disminuyendo así su probabilidad.

Otros materiales semiconductores, en este caso con banda prohibida directa, que han sido estudiados en uniones *pn* o *pin* durante el desarrollo de las sucesivas generaciones de células fotovoltaicas, incluyen a las calcopiritas de fórmula general

Algunos materiales orgánicos podrían proporcionar células solares alternativas, si bien su poca estabilidad durante una exposición prolongada a la luz solar, han evitado su desarrollo

Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS), al calcogenuro binario CdTe y las células flexibles de arseniuro de galio. La mayoría suponen métodos de preparación de los materiales relativamente costosos - como el método Boeing de evaporación para la obtención de los

pigmento se sustituye por un semiconductor de banda prohibida estrecha, como el CuInS_2 en contacto con nanopartículas de TiO_2 y con un semiconductor tipo p como el tiocianato de cobre [14]. Finalmente, algunos materiales orgánicos podrían proporcionar células solares alternativas, si bien su poca estabilidad durante una exposición prolongada a la luz solar, han evitado su desarrollo. Más recientemente, se ha propuesto incluir materiales más estables, tales como el fullereno o los nanotubos de carbono funcionalizados [15].

A pesar de las múltiples opciones expuestas

anteriormente, la obtención de sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia y bajo coste que puedan competir con el uso de los combustibles fósiles continúa siendo una cuestión no resuelta y que, probablemente, precise del desarrollo de nuevos materiales con mejores prestaciones, que den una respuesta adecuada a las necesidades energéticas de las sociedades del siglo XXI.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. RIFKIN. *La economía del hidrógeno*. Paidós (2002).
- [2] M. T. KLARE. *Blood and Oil: The Dangers and Consequences of America's Growing Dependency on Imported Petroleum*. Metropolitan Books (2004).

[3] http://www.u-picardie.fr/alistore/alistore_presentation.htm

[4] <http://www.uco.es/estudios/postgrado/oferta/index.html>

[5] *New ERA for electricity in Europe*. Directorate-General for Research EUR 20901 (2003).

[6] R. ALCÁNTARA, M. JARABA, P. LAVELA, J.L. TIRADO. *Chem. Mater.* 15 (2003) 1210.

[7] G.F. ORTIZ, R. ALCÁNTARA, I. RODRÍGUEZ, J.L. TIRADO. *J. Electroanal. Chem.* 605 (2007) 98.

[8] *United States Patent Application* N° 20040067740.

[9] *Fuel Cell Handbook*. EG&G Services, U.S. Department of Energy (2000). T. K. TROMP, R.L. SHIA, M. ALLEN, J. M. EILER, Y. L. YUNG. *Science* 300 (2003) 1740.

[10] A. C. DILLON, K.M. JONES, T.A. BEKKEDAH, C.H. KIANG, D.S. BETHUNE, M.J. HEBEN. *Nature* 386 (1997) 377.

[11] C. LIU, Y. Y. FAN, M. LIU, H. T. CONG, H. M. CHENG, M. S. DRESSELHAUS. *Science* 286 (1999) 1127.

[12] B. O'REGAN, M. GRÄTZEL. *Nature* 353 (1991) 737.

[13] I. KAISER, K. ERNST, CH.-H. FISCHER, R. KOKKENKAMP, C. ROST, I. SIEBER, M.CH. LUX-STEINER. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 89.

[14] D. M. GULDI, G. M. A. RAHMAN, M. PRATO, N. JUX, S. QIN, W. FORD. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2015. ■

CIGS, o la preparación de películas finas de CdTe por sublimación en espacio cerrado - así como tratamientos adicionales de activación (por ejemplo la activación con CdCl_2 de las células de CdTe o la deposición de un amortiguador de CdS en las células de CIGS).

Otros sistemas alternativos son las células solares electroquímicas con pigmentos sensibilizadores, como las propuestas por O'Regan y Grätzel haciendo uso de nanopartículas de TiO_2 recubiertas por una fina película de una sustancia sensible a la luz, pueden lograr rendimientos superiores en el proceso de conversión [13]. Estrechamente relacionadas con este concepto están las células del tipo ETA (absorbente extremadamente fino), en las que el

