

# BATERÍAS: ESTADO ACTUAL Y FUTURAS TENDENCIAS (1ª parte)

Mayte Gil-Agustí, Leire Zubizarreta, Vicente Fuster, Alfredo Quijano  
 Instituto Tecnológico de la Energía. Avda. Juan de la Cierva, 24 - 46980 Paterna (Valencia).  
 Universitat Politècnica de València. Camino de Vera, s/n - 46022 Valencia

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/7298>

## 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se revisan las diferentes tecnologías de almacenamiento electroquímico desde la perspectiva de su desarrollo. El estudio se centra en tecnologías con un grado de madurez elevado como son las baterías ácidas, alcalinas, de elevada temperatura, Litio-ión y de flujo redox, y tecnologías prometedoras como la de Metal-aire, Litio-azufre y Sodio-ión, entre otras. Por otra parte, se describen los objetivos de desarrollo de las tecnologías estudiadas hacia 2050. Finalmente, se relacionan los diferentes tipos de baterías en función de su aplicación potencial, ya sea ésta estacionaria o móvil.

## 2. EVOLUCIÓN DE LAS BATERÍAS

Las baterías son en la actualidad la forma de almacenamiento de energía más extendida. Están presentes en multitud de bienes de consumo, que no se podrían concebir hoy en día sin ellas: teléfonos móviles, juguetes, ordenadores y *tablets*, linternas y un largo etcétera, que incluye un número cada vez mayor de pequeños electrodomésticos y máquinas herramienta sin cables. Aunque tradicionalmente se han empleado en los vehículos como reserva de energía para el arranque, su empleo como fuente principal de energía en movilidad eléctrica les augura un largo recorrido en ese ámbito. Así mismo, de ser

consideradas como un sistema de alimentación de respaldo y emergencia, por ejemplo empleadas en sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI o UPS), están pasando a ser tenidas en cuenta en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala (Figura 1).

En general, las baterías se pueden clasificar en baterías primarias o pilas, las cuales tras su montaje son capaces de suministrar energía de forma inmediata, en una sola descarga; y en baterías secundarias, o acumuladores, que pueden ser recargadas varias veces a través de una fuente externa de alimentación eléctrica lo que evidentemente supone un ahorro económico. Por tanto, la investigación en esta área se ha centrado en el desarrollo de baterías secundarias capaces de experimentar un gran número de ciclos de carga y descarga, elevada potencia y largos tiempos de descarga, a precios razonables que puedan satisfacer las demandas energéticas actuales y futuras.

Si nos centramos en cómo ha sido la evolución de este tipo de sistema de almacenamiento con el tiempo, en 1801 **Humphrey Davy** utilizó por primera vez el concepto de “batería”, para referirse a un conjunto de celdas galvánicas dispuestas en serie con la finalidad de conseguir mayor potencia. Una celda galvánica o unidad elemental de una batería es un dispositivo capaz de transformar la energía química en energía eléctrica y consta de dos electrodos: ánodo y cátodo, y un electrolito [1], [2].

En 1860 **Gaston Planté** creó el primer acumulador de plomo-acido, el cual podía ser usado y recargarse y, aunque no tuvo éxito inicialmente, en 1879 se empezó a fabricar y a usar de forma cotidiana. En 1900 **Thomas Alva Edison** inventó otro tipo de acumulador, usando hierro (Fe) y níquel (Ni) en los electrodos y la potasa caustica (KOH) como electrolito, modelo que se usa aún en el presente. En el mismo año **Junger** y **Berg** crearon un acumulador similar al de Edison, pero con electrodos de níquel y cadmio. Entre los sistemas recargables de más reciente introducción, destacan las celdas híbridas de níquel e hidruro metálico (NiMH) y las baterías de litio e Litio-ión, cuya densidad de energía es sensiblemente superior a las baterías recargables convencionales de Ni-Cd. Además, evitan el empleo de cadmio cuyo uso está restringido por razones medioambientales y tienen menor, en el caso de las NiMH, o no tienen, en las de litio, el llamado efecto memoria (efecto que consiste en que la batería parece ‘recordar’ el nivel de carga que tenía cuando se comienza a recargar, de forma que al utilizarse nuevamente, sólo se descarga hasta dicho nivel, disminuyendo, por lo tanto, su tiempo de uso).

A partir de la década de los años 70 y hasta principios de los años 90, las baterías de litio, de forma general, se definen como aquellas que utilizan litio metal como electrodo negativo (ánodo). Se convirtieron en una aparente solución a los problemas relacionados con la demanda de mayores densidades de energía, al ser el litio un elemento ligero y de elevado poder reductor, permitiendo además alcanzar altos voltajes.

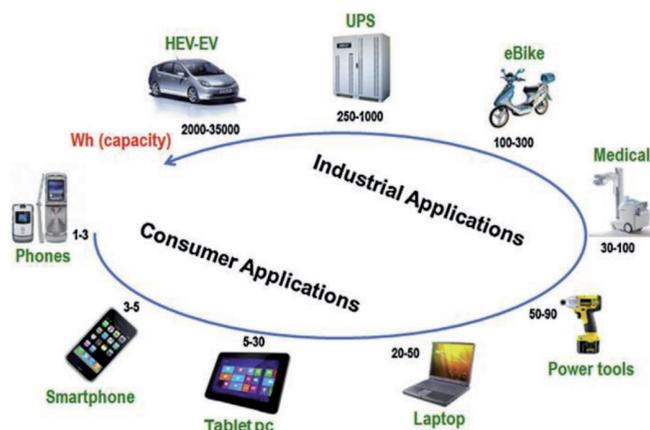


Figura 1: Ejemplos de uso de baterías recargables

Pero, por otro lado, se forman dendritas que crecen hacia el otro electrodo (cátodo) pudiendo entrar en contacto y producir un cortocircuito y la posible explosión de la celda, lo que desafortunadamente llegó a ocurrir en la práctica, obligando a algunos fabricantes a retirar del mercado baterías con ánodos de litio. En 1990, a raíz de estos problemas surgen las primeras baterías de Litio-ión. Estas baterías, tienen elevada energía específica, bajo peso y buena ciclabilidad (comportamiento frente a soportar ciclos de carga y descarga); lo que unido a su elevado voltaje, muy superiores que los correspondientes a las baterías de níquel-cadmio, las convierte en una fuente de energía muy interesante [2].

muladores conocidos como baterías litio-aire (Li-O<sub>2</sub>), con una muy elevada densidad de energía. Ambas alternativas están todavía en fase de I+D y deben superar diversas barreras técnicas antes de poder comercializarse.

Las baterías de flujo son otra nueva tecnología de baterías que se diferencia de las baterías tradicionales en que el electrolito circula a través de las celdas de la batería (donde se encuentran los electrodos) mediante su bombeo desde depósitos de acumulación. Las baterías de flujo redox podrían convertirse en una tecnología muy competitiva para el almacenamiento masivo de energía que demanda el mercado de las energías renovables. Permiten flexibilizar las necesidades de potencia

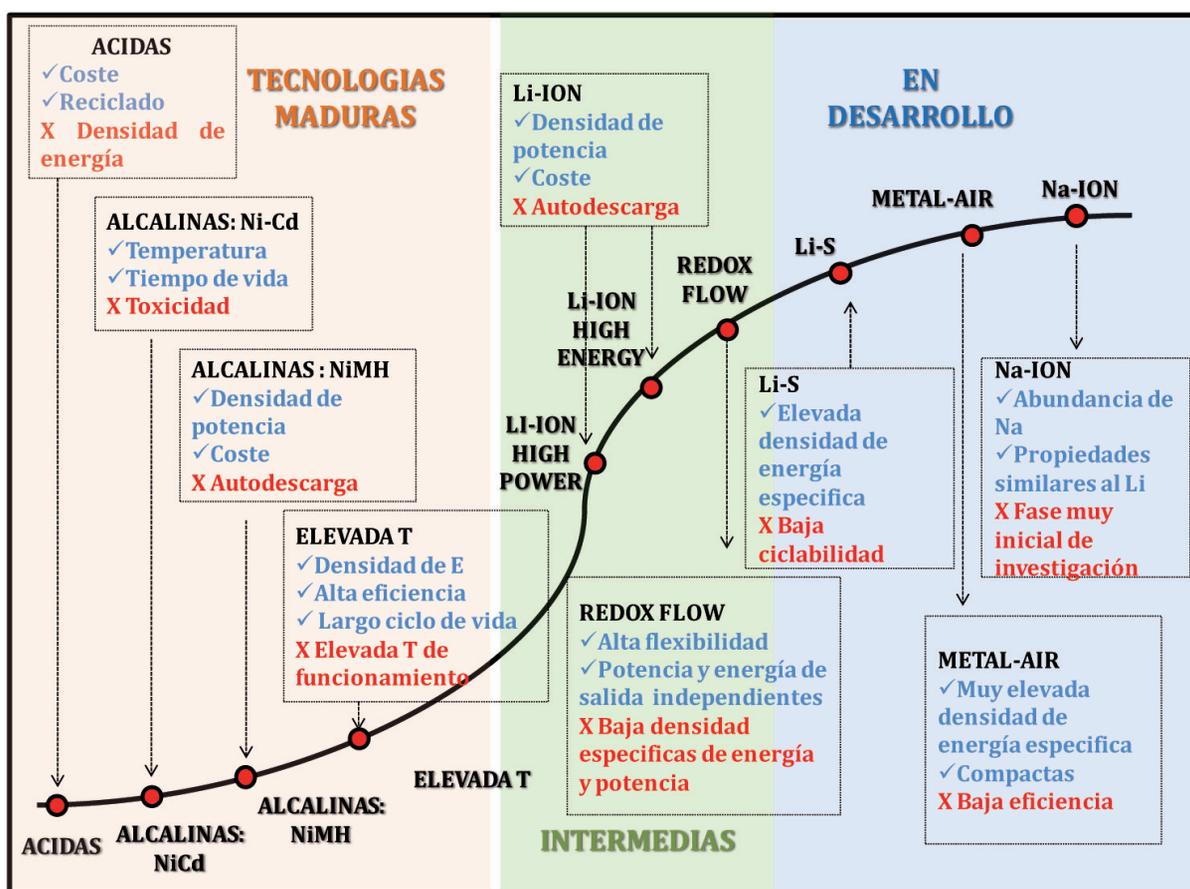


Figura 2: Evolución de las tecnologías de almacenamiento

La inmensa mayoría de vehículos eléctricos modernos equipan baterías de ion-litio, y aunque estos sistemas han mejorado notablemente la capacidad de los acumuladores anteriores, generalmente de NiMH o níquel metal hidruro, no parecen todavía suficientes sus prestaciones. Ello es debido a dos aspectos principales: su elevado precio y su reducida autonomía. Hoy en día, estas baterías aportan una duración media de unos 150 kilómetros y cuestan en torno a 500 euros por cada kWh de capacidad de almacenamiento.

En este contexto, las baterías basadas en tecnologías post-Li tales como el litio-azufre (Li-S) o metal-aire son una de las alternativas más prometedoras para mejorar el rendimiento de dichos vehículos eléctricos: la perspectiva es que alcancen casi el doble de autonomía que las de litio de ahora, pero sin aumentar el tamaño y el peso. También se plantean los acu-

y energía de forma independiente en función de la capacidad de generación renovable, y aportan una vida útil en número de ciclos superior a otras tecnologías de baterías, lo que las hace especialmente adecuadas para su aplicación a la integración de renovables [3] (Figura 2).

### 3. TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO CON SUFICIENTE GRADO DE MADUREZ

A continuación se describen las características más importantes de las tecnologías de almacenamiento electroquímico que son ya tecnologías maduras o presentan el suficiente grado de madurez (Tabla1).

			Key properties					
Electrochemical storage			Energy density		Specific power	Cycle life	Efficiency	Working temperature
			[Wh/kg]	[Wh/l]	[W/kg]	cycle number @ 80% DoD	[%]	[°C]
Lead	flooded		25 -40	60 -100	140 -350	200 -1500	70 -75	20 -40
	VRLA		30 -40	80 -100	140 -300	300 -1000	80 -85	20 -40
	Compressed		40 -50	100	140 -250	800 -1500	70 -85	20 -40
Alkaline	Ni-Cd	power	25 -40	130	500	800 -1500	70 -75	-40 -50
		energy	40 -50	130	120 -350	800 -1500	70 -75	-40 -50
	NiZn		60 -80	200 -300	500 -1000	200 -1000	60 -65	0 -40
	NiMH	power	40 -55	80 -200	500 -1400	500 -2000	70 -80	0 -45
		energy	60 -80	200 -350	200 -600	500 -2000	70 -80	0 -45
High temperature	NaS (module)		103	150	100	4500	89	-20 -45
	Zebra - Na-NiCl <sub>2</sub>		90-120	183	100-120	2500-3000	90	-20 -45
Lithium	Li-ion	power	70 -130	150 -450	600 -3000	800-3000	90 -95	-20 -60
		energy	110 -220	150 -450	200 -600	800-3000	90 -95	-20 -60
	Li Polymer		100 -180	100	300 -500	300 -1000	90 -95	-20 - 110
Flow batteries	Energy		60-80	75-80	50-150	10.000	70-75	0 -40
Electrochemical capacitors	Power		3 -5	3 -10	2000 -10000	500k -1M	95 -100	-20 -90
	Energy		12 -20	3 -6	2000 -10000	500k -1M	95 -100	-20 -90

Tabla 1: Especificaciones de baterías comerciales convencionales y baterías avanzadas [4]

Nota: DoD es profundidad de descarga (Depth of Discharge)

### 3.1. ÁCIDO

Las baterías de plomo-acido, en sus diversas versiones, han sido durante años los sistemas de almacenamiento más utilizados a nivel mundial debido a su elevada disponibilidad comercial y tecnológica. El bajo coste, la abundancia de las materias primas y su elevada reciclabilidad son unas de las ventajas más destacadas de esta tecnología. Sin embargo, como desventajas se encuentran que presentan cargas muy lentas, no se pueden descargar completamente y tienen un número limitado de ciclos de carga-descarga.

Estas baterías se utilizan principalmente en aplicaciones móviles, como fuente auxiliar de energía en vehículos convencionales, mientras que su uso para la propulsión ha sido más limitado.

También se utilizan en sistemas de tracción tales como carretillas, locomotoras, etc. y en ciertas aplicaciones industriales tales como servicios continuos, regulación de cargas, etc.

Sin embargo, actualmente esta tecnología tiene ciertas limitaciones tales como baja densidad de energía y potencia, largos tiempos de carga, sensibilidad a la temperatura, necesidad de mantenimiento, corto ciclo de vida y baja fiabilidad.

### 3.2. ALCALINAS

Las baterías alcalinas constituyen el sistema de almacenamiento electroquímico más utilizado después de las baterías de plomo. En la actualidad existen diferentes tipos de estas

baterías disponibles comercialmente o bajo desarrollo tales como, níquel-cadmio (Ni-Cd), níquel-metal hidruro (Ni-MH) y níquel-zinc (Ni-Zn). Las de Ni-Cd y Ni-MH son actualmente las que presentan un mayor grado de desarrollo para aplicaciones en redes eléctricas.

#### *Baterías Níquel-cadmio (Ni-Cd)*

Las baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd) son un tipo de batería recargable que utiliza un cátodo de hidróxido de níquel y ánodo de cadmio metálico e hidróxido potásico como electrolito.

Entre las ventajas de este tipo de baterías se encuentran su elevada resistencia, siendo capaces de resistir abuso eléctrico y físico, larga vida, buena retención de carga, excelente almacenamiento a largo plazo y bajo mantenimiento. Como desventajas están su baja densidad de energía, mayor coste que las de plomo-acido y la utilización del cadmio en su composición, componente altamente tóxico, además de un elevado efecto memoria.

Como aplicaciones más importantes de estas baterías se encuentran en su uso en aparatos electrónicos portátiles y juguetes, teléfonos inalámbricos, iluminación de emergencia, etc.

#### *Baterías Níquel-zinc (Ni-Zn)*

Las baterías Níquel-zinc son similares a las de Níquel-cadmio en que usan un electrolito alcalino y un electrodo de

níquel, pero se diferencian en el voltaje. Las de Níquel-zinc proporcionan voltajes de 1.6V por celda, mientras que las de Níquel-cadmio el valor es de 1.2V. Este tipo de pilas se desarrolló en los años 1920 aunque no promocionaron por su ciclo de vida corto debido al crecimiento de dendritas además de problemas debidos al efecto memoria. Actualmente, las mejoras del electrólito han eliminado este problema. Los bajos precios y buenas temperaturas de trabajo hacen esta química atractiva. Además, no contiene materiales tóxicos y puede ser fácilmente reciclada. La energía específica es similar a otros sistemas en base níquel.

#### *Baterías níquel-metal hidruro (Ni-MH)*

Una pila o batería de níquel-metal hidruro o de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) es un tipo de batería recargable que utiliza un ánodo de oxihidróxido de níquel (NiOOH), como en la batería de níquel cadmio, pero cuyo cátodo es de una aleación de hidruro metálico. Difieren de la de níquel-cadmio en que se utiliza hidrogeno como elemento activo, empleando un electrodo negativo absorbente de hidrogeno. Este electrodo está formado por un hidruro metálico, normalmente aleaciones de lantano y tierras raras, que sirve de fuente solida de hidrogeno reducido, que es susceptible de oxidarse para formar protones. El electrolito es una disolución alcalina de hidróxido potásico. El voltaje de este tipo de celdas es 1,2 V. Esto permite eliminar el cadmio, que es muy caro y, además, representa un peligro para el medio ambiente. Asimismo, posee una mayor capacidad de carga (entre dos y tres veces más que la de una pila de NiCd del mismo tamaño y peso) y un menor efecto memoria [5].

Por el contrario, presentan una mayor tasa de autodescarga que las de NiCd (un 30% mensual frente a un 20%), lo cual relega a estas últimas a usos caracterizados por largos periodos entre consumos (como los mandos a distancia, las luces de emergencia, etc.), mientras que son desplazadas por las de NiMH para consumos continuos.

### 3.3. DE ELEVADA TEMPERATURA

Las baterías de sodio-azufre son baterías recargables de alta temperatura que utilizan sodio metálico y ofrecen una atractiva solución de almacenamiento energético para muchas aplicaciones eléctricas a gran escala. Este tipo de baterías presenta una elevada densidad de energía, elevada eficiencia de carga-descarga, largo ciclo de vida, y el coste de los materiales no es muy elevado.

Sin embargo, su temperatura de funcionamiento es de 300-350°C y durante la descarga se forma polisulfuro de sodio, producto altamente corrosivo. Como separador en este tipo de baterías se utiliza alúmina de solido  $\beta'$  que consiste en un material conductor y es utilizado en varias celdas electroquímicas basadas en sales fundidas.

A mediados de 1980, se comenzó el desarrollo de sistemas basados en sodio-cloruro metálico. Este sistema se lanzó como alternativa más simple a las celdas de sodio-azufre.

Las celdas de cloruro de sodio/cloruro metálico, conocidas más comúnmente como celdas ZEBRA, también operan a temperaturas relativamente altas, utilizan un electrodo negativo compuesto por solido líquido, y un electrolito cerámico para separar este electrodo del electrodo positivo. Hasta este punto, todo es similar a las celdas de sodio/azufre. Sin embargo, las celdas de sodio/cloruro metálico incluyen un electrolito

secundario de tetracloroaluminato de sodio fundido ( $\text{NaAlCl}_4$ ) en la sección del electrodo positivo, y un cloruro de metal de transición insoluble ( $\text{FeCl}_2$  o  $\text{NiCl}_2$ ) o una mezcla de estos cloruros, como electrodo positivo. Las ventajas de esta celda son un mayor voltaje de trabajo, un rango de temperatura de operación más amplio, menor corrosión, y productos de reacción más seguros, ya que se evita el manejo de sodio metálico, que es un compuesto altamente explosivo.

Se han instalado varios demostradores del orden de MWh en la red eléctrica, siendo la batería de NaS el sistema de almacenamiento electroquímico más utilizado. Uno de los sistemas Na-S de mayor dimensión alcanza los 34 MW/238 MWh instalado en el parque eólico de *Rokkasho* en el norte de Japón. En cuanto a las baterías ZEBRA, a pesar de que llevan desarrollándose más de 20 años (y utilizadas en el vehículo eléctrico desde 1998), están en un primer estadio de comercialización para almacenamiento [5] [6].

### 3.4. LITIO-ION

El rápido crecimiento de nuevas tecnologías, tales como aparatos electrónicos y vehículos eléctricos, ha generado la necesidad de baterías con una mayor densidad de energía y potencia. Por razones termodinámicas, el litio muestra un comportamiento químico y electroquímico muy adecuado y es un metal muy ligero, propiedades que hacen que sea una alternativa ideal para su uso como ánodo en baterías de elevada potencia y energía [7]. El litio tiene una muy elevada capacidad teórica (3860 mAh/g), en comparación con la del cadmio (480 mAh/g) y la aleación metal hidruro (372 mAh/g).

Durante las pasadas décadas, se han estudiado intensamente baterías recargables de litio que utilizan litio metálico como ánodo y compuestos de intercalación como cátodo. Sin embargo, el uso de litio metálico conlleva diferentes problemas tras varios ciclos de carga-descarga relacionados con su elevada reactividad con el electrolito.

La estabilidad térmica del litio metálico en muchos electrolitos orgánicos es buena, con una mínima reacción exotérmica hasta 180°C cerca del punto de fusión del litio. Sin embargo, durante la carga, el litio se electrodeposita sobre el electrodo de litio y forma depósitos mas porosos con una mayor área superficial que la del metal de origen, resultando en una mayor reactividad y disminuyendo la estabilidad térmica del sistema.

Con objeto de solventar estos problemas, se diseñó una alternativa más segura basada en utilizar compuestos de intercalación de litio, usualmente basados en carbón y dando lugar así las baterías de ion-litio. En 1991 se desarrolló en los laboratorios Sony Energytech (Tabla 2) la primera batería de ion-litio viable desde el punto de vista económico. Esta batería hacía uso de un ánodo de coque de petróleo frente a un cátodo laminar de  $\text{LiCoO}_2$ , con un voltaje de 4,2 V en circuito abierto, tras la carga inicial, y 3,6 V en funcionamiento.

Las baterías de Litio-ión comerciales utilizan como material catódico óxidos metálicos mixtos que contienen litio con dos tipos de estructura: laminar y tridimensional basada en espinela. Sin embargo, la reconocida toxicidad de los compuestos de cobalto y níquel, así como su elevado precio han propiciado que en los últimos años se dedique especial atención a los compuestos tipo espinela basados en manganeso, en particular  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , de mucho menor coste y riesgo medio ambiental. En cuanto al electrolito, habitualmente se emplean

sales de litio disueltas en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos que tengan elevada conductividad iónica, baja viscosidad y estabilidad en un amplio rango de potencial, que son los principales requerimientos que debe cumplir este elemento de la batería.

las baterías suelen ser elevados. Por tanto, el futuro de los vehículos híbridos y eléctricos está supeditado al desarrollo de nuevas generaciones de baterías que posean mayores densidades de carga y tiempos de vida útil, y que permitan recargas más rápidas. En los últimos años, también se está potenciando

Parameter	Li-ion battery chemistry					
	Cathode material					Anode material
	LCO <sub>2</sub>	NMC	NCA	LMO	LFP	LTO
Lifetime	-	+	++	-	++	++
Cost per cycle	+	+	-	+	++	++
Fast response	++	++	++	++	++	++
Performance	+	+	+	-	+	++
Safety	-	+	-	+	++	++
Self-discharge	++	++	++	++	+	++

Legend: ++ very good performance, + good performance, - low performance

Tabla 2: Comparativa de las características técnicas y económicas de las diferentes químicas en baterías de ion-litio [7] [8]

En la actualidad, las baterías de Litio-ión son componentes fundamentales de múltiples aparatos portátiles, entre ellos el teléfono móvil (cuyo uso masivo han propiciado), ordenadores portátiles, sistemas de comunicación y de entretenimiento que forman parte de la rutina diaria de la mayor parte de las sociedades (Figura 3).

En el año 2012, el mercado mundial de baterías de Litio-ión recargables alcanzó un valor de 12 billones de dólares. La perspectiva es que esta cantidad sea mayor en un futuro, alcanzándose los 33 billones de dólares para el 2019; lo cual es razón suficiente para explicar el interés que este tipo de baterías suscita, tanto a nivel científico como tecnológico.

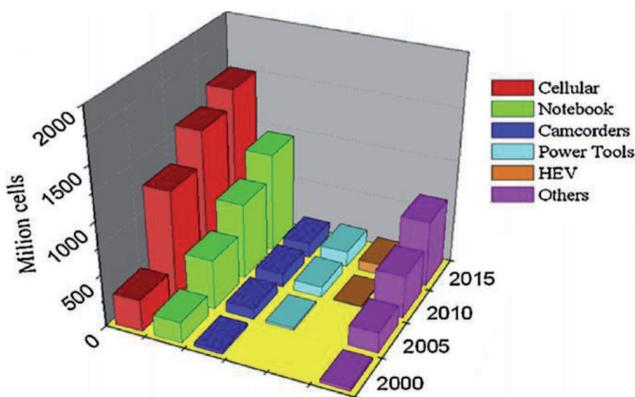


Figura 3: Evolución de las ventas de baterías de ion-litio en el mercado de electrónica de consumo y vehículo eléctrico híbrido [9]

En concreto, se están llevando a cabo numerosos estudios para su escalado con vistas a la utilización en vehículos eléctricos e híbridos [10]. El problema con el que se encuentran estos vehículos es que la capacidad de acumulación de energía eléctrica para esta prestación es relativamente baja, lo que se traduce en poca autonomía. Además, los tiempos de carga de

su uso en aplicaciones estacionarias y su uso en almacenamiento conectado a la red. Para esta aplicación se está buscando reducir los costes de operación y mantenimiento, mayores eficiencias y asegurar el control de grandes bancos de baterías [11] [12].

Para todas estas aplicaciones, que presentan una elevada capacidad y un elevado número de celdas, las baterías de ion-litio deben de trabajar en unas condiciones de seguridad que se encuentran determinadas por la temperatura y el rango de potencial de trabajo. Para ello es necesario la utilización de un sistema de gestión de las baterías, más comúnmente conocido como BMS (*Battery Management System*).

El BMS se encarga de gestionar la carga/descarga de las baterías así como de controlar el estado de las celdas que forman parte del sistema. A tal efecto, debe monitorizar la tensión, temperatura, estado de carga (SOC), estado de salud (SOH) y corriente para cada una de ellas. De este modo se evita el deterioro o destrucción de las celdas por causas de sobrecarga/sobredescarga y se alarga su vida útil [13].

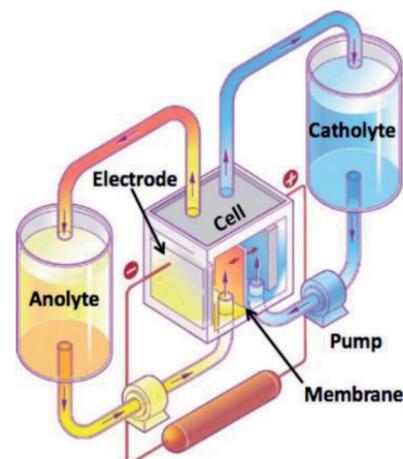


Figura 4: Esquema de una batería de flujo redox [14] [15]

System type/active material	Cell voltage, Volt	Electrode materials	Electrolyte
<b>Redox</b>		<b>Anode/Cathode</b>	<b>Anode/Cathode</b>
Vanadium, VRB	1,4	V <sup>2+</sup> /VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Vanadium-bromine	1,3	V <sup>2+</sup> /1/2Br <sub>2</sub>	VCl <sub>3</sub> -HCl/NaBr-HCl
Bromide-polysulphide, PSB	1,5	2S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /Br <sub>2</sub>	NaS <sub>2</sub> /NaBr
Iron-chromium	1,2	Fe <sup>2+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	HCl/HCl
H <sub>2</sub> -Br <sub>2</sub>	1,1	H <sub>2</sub> /Br <sub>2</sub>	Polymeric membrane / HBr
<b>Hybrid</b>		<b>Anode/Cathode</b>	<b>Anode/Cathode</b>
Zinc-Bromide, ZBB	1,8	Zn/Br <sub>2</sub>	ZnBr <sub>2</sub> / ZnBr <sub>2</sub>
Zinc-Cerium	2,4	Zn/2Ce <sup>4+</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/ CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H

Tabla 2: Tipos de celdas de flujo redox [4]

### 3.5. BATERÍAS DE FLUJO REDOX

Entre los diferentes sistemas electroquímicos, las baterías redox representan una de las tecnologías más recientes, siendo muy prometedora para aplicaciones estacionarias. Estos dispositivos de conversión de energía, explotan procesos redox de especies en disolución, almacenados en tanques externos (ver Figura 4).

El principio de funcionamiento de las baterías de flujo redox, de manera general, implica dos electrolitos líquidos que contienen iones de metales fluyen a través de electrodos de grafito poroso, los dos electrodos están separados por una membrana que permite a las especies iónicas pasar a través de ésta. A través de este intercambio de iones, fluye una corriente entre los electrodos, y se crea la tensión útil.

Entre las características más importantes de esta tecnología se encuentran su escalabilidad y flexibilidad, independencia en el dimensionado de la potencia y de la energía, elevada eficiencia y larga durabilidad [15]. Estas propiedades permiten que este tipo de dispositivos puedan alcanzar amplios rangos de potencia y tiempos de descarga, haciendo que sean adecuados en almacenar la energía generada por fuentes renovables.

Existen diferentes tipos de baterías de flujo redox. La batería de flujo más desarrollada hasta el momento es la de vanadio (VRB), seguida de la de polisulfuro de bromo (PSB) y zinc-bromo (ZBB). Una de las ventajas de las tecnologías de PSB y ZBB es el uso de materias primas más abundantes y de menor coste. Estas dos tecnologías presentan un mayor voltaje que la VRB y mayores densidades de energía. Sin embargo, su ciclo de vida, eficiencia, y su fiabilidad es inferior a la VRB.

La primera VRB a gran escala (50kW/200kWh) fue construida por Kashima-Kita Electric Power, filial de Mitsubishi, y comenzó a operar en 1995. Desde entonces se han desarrollado y demostrado sistemas de hasta MWh [4].

### PARA SABER MÁS

[1] H. D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, D. Aurbach. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today* 3, 17 (2014), 111-121.

[2] P. Lavela Cabello, J.L. Tirado Coello. Baterías de Litio-ión en Baterías Avanzadas, Ed. P. Lavela, J.L. Tirado, Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones, 213-246, 1999.

[3] A. Poullikkas. A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 778-788.

[4] Joint EASE/EERA recommendations for a European Energy Storage Technology Development Roadmap towards 2030 March.

[5] A.K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash. Nickel-based rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* 100 (2001) 125-48.

[6] Z.Wen, J. Cao, Z. Gu, X. Xu, F. Zhang, Z. Lin. Research on sodium sulfur battery for energy storage. *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1697-1701.

[7] J.M. Canales-Segade, J. Andoni Barrena-Bruña, U. Iraola, D. Garrido-Díez. Baterías y acumuladores del S. XXI. *Dyna* Marzo - Abril 2012, Vol. 87 nº2

[8] M. "wierczy"ski, D.I. Stroe, A.I. Stan, R. Teodorescu, D.U. Sauer. Selection and Performance-Degradation Modeling of LiMnO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and LiFePO<sub>4</sub>/C Battery Cells as Suitable Energy Storage Systems for Grid Integration With Wind Power Plants: An Example for the Primary Frequency Regulation Service, *IEEE transactions on sustainable energy*, 5 (2014) 1-10.

[9] B. Scrosati, J. Garche. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 2419-2430

[10] T. Horiba. Lithium-Ion Battery Systems. *Proceeding of IEE*, 102 (2014) Issue 6.

[11] Tesis doctoral. Ignacio Cameán Martínez. "Preparación de materiales grafiticos: aplicación como ánodos en baterías ion-litio". Universidad de Oviedo 2011.

[12] J.M. Canales-Segade, J.A. Barrena-Bruña, U. Iraola, D. Garrido-Díez. Baterías y acumuladores del S. XXI. *Dyna* Mayo - Junio 2012, Vol. 87 nº3

[13] L. Languang, H. Xuebing, L. Jianqiu, H. Jianfeng, O. Minggao. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of Power Sources* 226 (2013) 272-288.

[14] B.R. Chalamala, T. Soundappan, G.R. Fisher, M.R. Anstey, V.V. Viswanathan, M.L. Perry. Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective. 102 (2014) 6: 976 - 999.

[15] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 325-335.