

Divulgación

Las Energías Renovables y la necesidad de los Vectores Energéticos

Autores: Arnaldo Visintin 1, Daniel Barraco 2, Ezequiel Leiva 3, Osvaldo Cámara 3 y Carla Robledo 4.

1.Universidad Nacional de La Plata, INIFTA., 2.Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación - IFEG - LaES., 3.Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas – INFIQC - LaES., 4.Universidad Técnica de Delft, Países Bajos.

Introducción

Desde los orígenes de la vida misma, la energía ha jugado un papel fundamental en el desarrollo y existencia del ser humano. En la prehistoria nuestros antecesores descubrieron el fuego, que utilizaron para cocinar sus alimentos, iluminar las noches y como elemento de protección contra las fieras y enemigos. La energía eólica posibilitó la navegación en los mares y la transformación de productos primarios a través de los molinos de viento. Sin embargo, el gran cambio de paradigma en la forma en que se utiliza la energía se produjo en el siglo XVIII con la revolución industrial, con el desarrollo de las máquinas a vapor. A partir de ese momento el carbón, y posteriormente el petróleo, se posicionaron como principales recursos energéticos, para alimentar una sociedad mundial cada vez más demandante de energía, sin saber las consecuencias que su uso traería a largo plazo en el ambiente. La emisión acelerada de gases de efectos invernadero (principalmente el dióxido de carbono, CO₂), producidos en la combustión de los combustibles fósiles, ha llevado al proceso de calentamiento global que está afectando a todos nuestros ecosistemas. Estos recursos de combustibles fósiles, que fueron generados durante (y hace) millones de años, se están agotando rápidamente y es por eso que se debe adoptar una mirada energéticamente más favorable y sustentable hacia el futuro, para que las generaciones por venir puedan abastecerse de energía de una manera más limpia y eficiente. Esa mirada apunta a incrementar el porcentaje de utilización de energías renovables en las redes eléctricas mundiales, haciendo uso de la energía eólica, solar, hidroeléctrica y biomasa, entre otras.

El problema ambiental, junto al problema de recursos limitados y sumado al incremento y variabilidad de los precios internacionales del petróleo en los últimos años, ha llevado a gobernantes y científicos a trabajar juntos en búsqueda de sistemas alternativos de energía. Las

^a Se estima que las reservas disponibles de petróleo son suficientes para abastecer 53,3 años de la producción global (Fuente: Statistical Review of World Energy 2014).

energías renovables, como la eólica y solar, tiene el problema de que son intermitentes y es por eso que sistemas eficientes de almacenamiento de energía son claves para poder pensar en un sistema energético sustentable. Algunas soluciones atractivas son el hidrógeno y las baterías (particularmente las de ion-litio) como vectores energéticos más limpios y eficientes que los que se emplean actualmente.

En este artículo realizaremos un análisis de la situación energética actual mundial y en particular en Argentina y del impacto de los vectores energéticos en las tecnologías portátiles y la movilidad. Presentaremos las principales características de la economía del hidrógeno y el desafío de su almacenamiento, introduciremos algunos conceptos básicos sobre baterías como método electroquímico de almacenamiento de energía y haremos una breve reseña temporal de la evolución de las baterías, y en particular de las baterías de ion-litio, las cuales son de gran importancia para el desarrollo económico regional en Argentina.

Sistema Energético Actual y su Impacto Ambiental

El sistema energético global se encuentra en una situación crítica en la actualidad, debido en parte a la escasez de recursos energéticos convencionales disponibles y a los conflictos geopolíticos que eso deriva. Entre ellos se pueden mencionar los recientes conflictos entre Rusia y Ucrania y aquellos en el Medio Oriente, que sigue siendo la única gran fuente de petróleo de bajo costo. La energía nuclear, que en algunos países como Francia desempeña un papel fundamental en el suministro de energía, se enfrenta a un futuro incierto. La electricidad sigue siendo inaccesible para una gran parte de la población mundial, sin olvidarnos del incremento continuo de emisiones mundiales de gases de efecto invernadero y la contaminación ambiental que estos generan. Todos estos factores hacen que el sistema global se encuentre debilitado. El mundo necesita una nueva revolución industrial en la cual nuestras fuentes de energía sean de bajo costo, accesibles y sustentables¹.

Al comienzo de la revolución industrial del siglo XVIII, la población mundial era de 700 millones de personas. La Organización de las Naciones Unidas estima que la población mundial va a ascender a 9,3 mil millones para el 2050 y a 10,1 mil millones para el año 2100. A la tasa actual de consumo energético, se pronostica que la demanda de energía mundial va a crecer un 37% hasta 2040. Para poder satisfacer estas necesidades, el sistema se debe diversificar para dejar de depender exclusivamente de los combustibles fósiles, logrando la integración de las energías renovables como así también mejorando la eficiencia energética. En la Figura 1 se puede observar la distribución de las fuentes de energía en porcentajes, tanto en el mundo como en Argentina, para el año 2013.

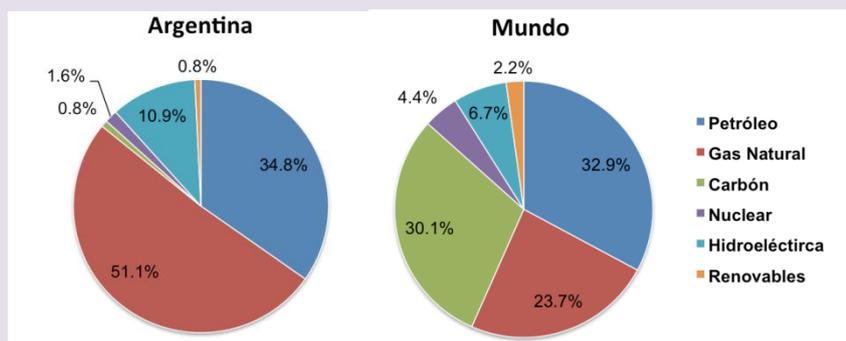


Figura 1. Distribución del consumo de energía para el año 2013 (en porcentaje), según las fuentes de energías en Argentina (izquierda) y en el mundo (derecha).

El 86,7% del consumo mundial de energía resulta del uso de recursos no renovables, siendo las tres fuentes principales el petróleo, el carbón y el gas natural. El panorama es algo distinto en Argentina ya que carbón sólo se usa en un 0,8%, y el gas natural en un 51,1% (cabe decir que éste último es menos contaminante en su empleo como fuente de energía que el carbón). Podemos observar que el 86,7% de la matriz energética proviene de fuentes no renovables. Particularmente en Argentina, la demanda energética ha crecido rápidamente en los últimos años, mientras que la producción de petróleo, gas natural y otros combustibles líquidos ha disminuido, llevando al país a depender de las importaciones de energía, principalmente de países de la región (Fuente: U.S. Energy Information Administration). La independencia energética es sumamente importante para el desarrollo de un país, ya que brinda libertad en la toma de decisiones e independencia de las decisiones políticas e intereses de otros países.

Actualmente dos tercios de la energía mundial se emplean para el transporte y la calefacción y es obtenido principalmente de petróleo, gas natural y carbón. Como se mencionó previamente, en la combustión de estos recursos fósiles para obtener la energía utilizable se libera CO₂, el cual es el principal compuesto responsable en el calentamiento global. En la Figura 2 se pueden observar las tendencias comparadas del consumo de energía mundial con las emisiones de CO₂ desde 1964 hasta 2014, pudiéndose observar una clara correlación entre ambas.

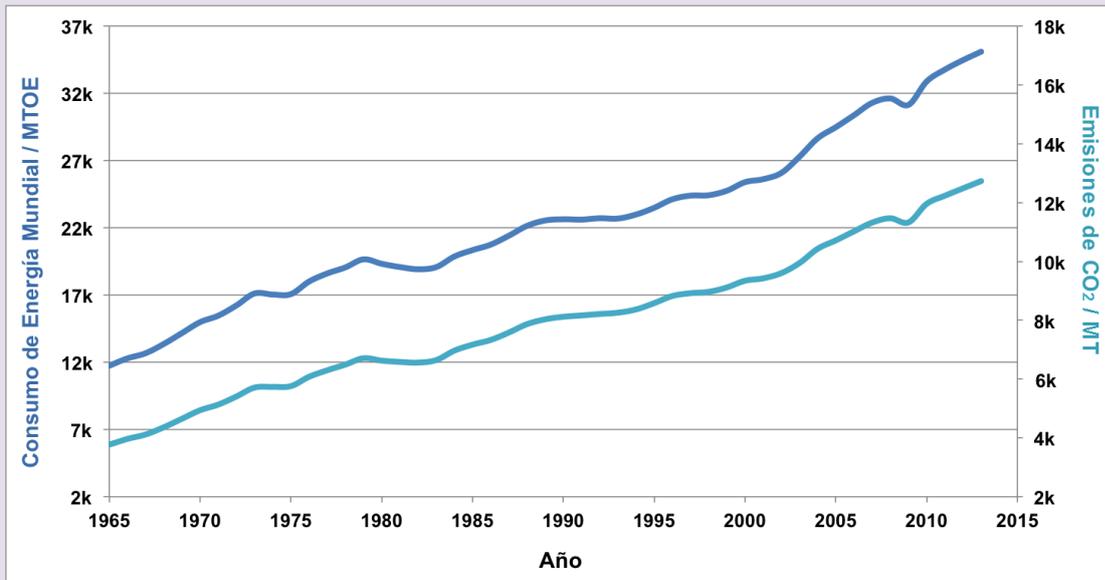


Figura 2. Tendencias comparadas del consumo de energía y las emisiones de dióxido de carbono en el mundo. La unidad MTOE (millón de toneladas equivalente a petróleo) es definida como la energía liberada cuando se quema un millón de toneladas de petróleo crudo.

Hay evidencia que las temperaturas máximas y mínimas desde 1950 han cambiado como resultado de la actividad antropogénica, incluyendo el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera y los distintos usos de la tierra. En el último siglo, las temperaturas globales han aumentado en más de 0,7 °C y los niveles de los mares han crecido aproximadamente 20 cm. También se observa un aumento de las pérdidas económicas, ambientales y sociales debido a catástrofes relacionadas al cambio climático (huracanes, inundaciones, sequías e incendios forestales, entre otros)⁴.

Vectores Energéticos

Con el crecimiento continuo de la economía y la creciente necesidad de reemplazar los combustibles fósiles, la generación de energía limpia se ha convertido en uno de los mayores desafíos del siglo XXI, y la inserción paulatina de vectores energéticos más limpios y eficientes en la matriz energética es fundamental para una transición hacia un sistema energético sustentable. Los vectores energéticos son sustancias o dispositivos portadores de energía⁵. No son una fuente de energía en sí mismos, sino que la almacenan y transportan. Las dos características principales que deben cumplir para poder ser utilizados en aplicaciones móviles (transporte, telefonía celular, computadores portátiles, tablets, etc.) son que tengan alta densidad energética por unidad de masa y/o volumen y que puedan operar en condiciones seguras de temperatura y presión. A continuación se revisan las principales características, ventajas y desventajas de dos vectores energéticos de alta potencialidad tanto para

aplicaciones móviles como estacionarias y en particular de alto potencial de desarrollo en Argentina.

Hidrógeno

El hidrógeno gaseoso, H_2 , es un vector energético atractivo ya que posee aproximadamente tres veces más densidad energética que la nafta por unidad de masa (140,4 MJ kg^{-1} vs. 48,6 MJ kg^{-1}). Sin embargo, la densidad energética volumétrica es extremadamente baja y presenta un cuello de botella en la economía del hidrógeno, que limita su uso práctico como combustible en automóviles. Sería necesario un recipiente muy grande para poder almacenar suficiente hidrógeno (a las presiones usuales empleadas en tubos de gases comprimidos convencionales) para obtener una autonomía razonable en un automóvil. Otra desventaja es que es altamente inflamable en un rango amplio de temperatura y concentración, lo que trae preocupación en materia de seguridad.

El hidrógeno es el elemento más abundante en la tierra, pero menos de 1% está presente en su forma gaseosa molecular H_2 . En la naturaleza, se encuentra mayoritariamente formando compuestos con carbono, los hidrocarburos, y en conjunción con el oxígeno formando agua. Por lo tanto para producir hidrógeno gaseoso se debe invertir energía en el proceso y por eso es que debe ser considerado como un vector energético y no una fuente de energía. Ha sido comprobado técnicamente que se puede utilizar para transporte, calefacción, generación de electricidad y que podría reemplazar a los combustibles utilizados en el presente⁷.

La economía del hidrógeno

El término economía del hidrógeno fue introducido por el electroquímico John Bockris durante una presentación que dio en la empresa General Motors (EEUU) en 1970 y hace referencia la infraestructura involucrada en el uso de la energía a través del hidrógeno en lugar de los combustibles fósiles⁸. En la Figura 3 se puede observar un esquema de los componentes de la economía del hidrógeno. El esquema no pretende ser exhaustivo, sólo se presentan los componentes principales, los cuáles son la producción, almacenamiento, transporte y el consumo.

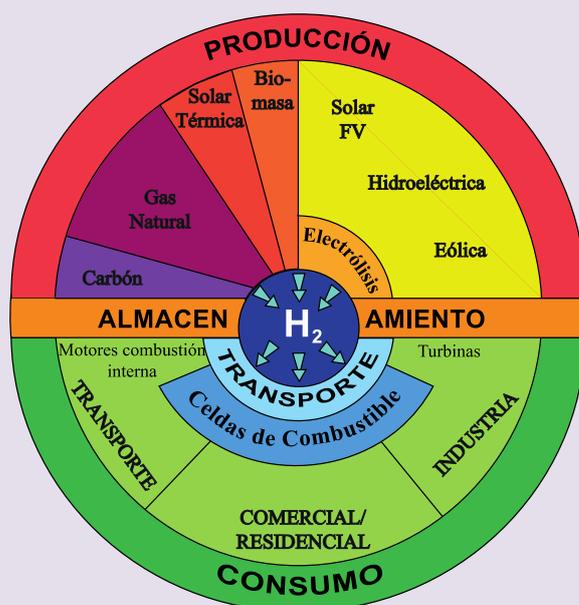


Figura 3. Principales componentes de la economía del hidrógeno.

Actualmente, en la producción de hidrógeno gaseoso existen dos procesos básicos que son ampliamente utilizados: (1) reformado de gas natural y (2) electrólisis de agua. Este último proceso puede ser “libre de carbón” sólo si se emplean fuentes de energías renovables para producir la corriente eléctrica necesaria⁹. Luego el hidrógeno producido debe ser almacenado y transportado mediante tanques y/o cañerías hacia el lugar donde se desea emplear. Puede ser utilizado directamente en motores de combustión interna, liberando energía térmica en su reacción química con oxígeno, o lo puede hacer también en celdas de combustible (conversión electroquímica) de manera silenciosa y generando corriente eléctrica y agua como único desecho. En este caso, la eficiencia del proceso directo de transferencia de electrones del hidrógeno al oxígeno no está limitada por el ciclo de Carnot, como en los motores de combustión interna, y puede alcanzar valores del 50-60% de eficiencia en un vehículo eléctrico; dos veces más que el proceso térmico¹⁰. Mientras que el hidrógeno puede ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones como la comercial, residencial, industrial y el transporte, éste último sector es el que juega un rol fundamental en la introducción del hidrógeno a escala global en el mercado. El uso de la energía dedicada al transporte se ha duplicado en los últimos 30 años y con ello las consecuencias de polución de aire, congestión, ruido y contaminación ambiental. Utilizando hidrógeno como combustible para el transporte se podría reducir la dependencia de los combustibles fósiles y a la vez disminuir las emisiones de CO₂. Científicos argentinos de nuestro medio han determinado el potencial de producción de hidrógeno mediante electrólisis a partir de energías renovables (solar, eólica y biomasa) y han llegado a la conclusión que cada una de las provincias del país, poseen al menos un departamento dónde el potencial de producción de hidrógeno a partir de energías renovables excede 10 veces el consumo de combustible del sector transporte. Esto sugiere un escenario óptimo para una

economía de hidrógeno futura en Argentina¹¹. Sin embargo, como ya se mencionó previamente, el almacenamiento es un punto crítico. Actualmente existen tanques presurizados a 350 y 700 atm que permiten almacenar H₂ hasta un porcentaje en peso de 5,5 y 11%, suficiente para lograr una autonomía de 400 km en un vehículo eléctrico con celdas de combustible. Sin embargo la fabricación de estos tanques en base a fibras de carbono cuesta alrededor de 3000 US\$ kg⁻¹ de H₂, mientras que el objetivo del Departamento de Energía de los EE.UU (DOE) para el 2015 es de 67 US\$ kg⁻¹ ¹². La tecnología existente es extremadamente costosa y presenta dudas sobre la seguridad de los sistemas debido a las altas presiones empleadas. Por eso surge la necesidad de desarrollar sistemas eficientes y de bajo costo de almacenamiento de hidrógeno.

Métodos de almacenamiento de hidrógeno

Como cualquier otro vector de energía, el hidrógeno debe ser empaquetado, almacenado, transportado y transferido para llevarlo desde su lugar de producción hasta el lugar de consumo final. La molécula de hidrógeno, H₂, se puede encontrar en varias formas dependiendo de la temperatura y la presión a la cual este sometida, como se puede apreciar en el diagrama de fases en la Figura 4.



Figura 4. Diagrama de fases para el H₂. El hidrógeno líquido sólo existe entre la línea sólida roja y la línea que conecta el punto triple y el punto crítico.

A temperaturas bajas el hidrógeno es un sólido con una densidad de 70,6 kg m⁻³ a -262 °C y se encuentra como gas a temperaturas más elevadas con una densidad de 0,089886 kg m⁻³ a 0 °C y presión de 1 bar.

A temperatura ambiente, el hidrógeno es un gas y su comportamiento se puede describir por la ecuación de Van der Waals (ecuación 1.1):

$$p(V) = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (1)$$

donde p es la presión del gas, V es el volumen, T la temperatura absoluta, n el número de moles, R la constante de gas ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), a la constante de repulsión ($2,476 \times 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$) y b es el volumen ocupado por las moléculas de hidrógeno ($2,2661 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)¹³. Las fuertes repulsiones entre las moléculas de hidrógeno son responsables del bajo punto crítico que posee ($T_c = 33 \text{ K}$). De la ecuación (1) se obtiene que 1 kg de H_2 a temperatura ambiente y presión atmosférica ocupa un volumen de 1 m^3 . El almacenamiento de hidrógeno debe lograr precisamente disminuir ese volumen. Para esto se debe aplicar trabajo ya sea comprimiéndolo, disminuyendo la temperatura por debajo del punto crítico o disminuyendo las repulsiones entre las moléculas incrementando la interacción de hidrógeno con otros materiales. El segundo criterio importante para un sistema de almacenamiento es que el proceso sea reversible¹⁴, es decir que se pueda atrapar y liberar el hidrógeno a temperaturas moderadas, lo que implica que la interacción con el material que lo almacena no debe ser demasiado fuerte. La captura y liberación de hidrógeno en los materiales involucra generalmente procesos de adsorción, difusión, enlaces químicos e interacciones Van der Waals de atracción y repulsión. A continuación se presentarán las características principales de cada método de almacenamiento.

Hidrógeno Comprimido: es un método físico de almacenamiento donde se somete el gas a presiones altas en un tanque presurizado. Cuando se incrementa la presión del gas, la densidad energética por unidad de volumen aumenta. Sin embargo, la densidad gravimétrica decrece con el incremento de presión¹⁵. El hidrógeno se puede comprimir utilizando pistones mecánicos estándares. Los tanques de almacenamiento clásicos de acero son utilizados hasta 200 bar. Se han desarrollado nuevos cilindros de materiales livianos que pueden soportar 800 bar, pudiéndose lograr una densidad volumétrica de 36 kg m^{-3} , aproximadamente la mitad de lo que se alcanza en el estado líquido¹⁴, pero la seguridad de tanques presurizados a tan altas presiones es un tema que preocupa a todos. La densidad relativamente baja del hidrógeno, junto con la alta presión que se debe usar en el sistema hacen que esta técnica simple y bien establecida no sea la mejor opción para almacenar hidrógeno.

Hidrógeno líquido: Consiste en almacenarlo en tanques criogénicos a $21,2 \text{ K}$ a presión ambiente. El hidrógeno líquido se obtiene por el proceso de licuación, en el cual un gas pasa a líquido mediante la modificación de sus condiciones de presión y temperatura. Como principal ventaja ofrece una densidad volumétrica muy superior a la del hidrógeno gaseoso, resultando de $70,8 \text{ kg m}^{-3}$. Los desafíos más grandes que enfrenta esta tecnología son los de disminuir la energía necesaria en el proceso de licuefacción del hidrógeno, como así también los costos de los tanques y evitar la evaporación.

Hidruros metálicos (quimisorción): Ciertos metales, compuestos intermetálicos y aleaciones, pueden reaccionar con hidrógeno y formar compuestos sólidos del tipo de hidruros metálicos

(MHn). El enlace que se forma entre el metal, M, y los átomos de H es de carácter químico. Estos materiales tienen la habilidad de absorber un alto contenido de hidrógeno y de formar enlaces M-H fuertes, creando la necesidad de emplear temperaturas altas, alrededor 120-200 °C, para poder liberarlo. La estructura de red es la típica de un metal con átomos de H en sus intersticios. Por esta razón, los compuestos formados son también conocidos como hidruros intersticiales. En esta área, se han orientado los esfuerzos en intentar disminuir la estabilidad termodinámica de los compuestos de hidruros metálicos para así mejorar la cinética del proceso de absorción/desorción. Una de las estrategias adoptadas ha sido la de emplear la molienda mecánica para formar nano aleaciones y otra ha sido el uso de catalizadores¹⁶.

Fisisorción: En el proceso de fisisorción, una molécula de un gas interacciona con varios átomos de la superficie de un sólido. La adsorción de un gas a una superficie es consecuencia del campo de fuerza presente en la superficie del sólido, llamado adsorbente, el cuál atrae las moléculas del gas, llamado adsorbato. La interacción entre ambos está dominada por las fuerzas dispersivas de Van der Waals, la cual está compuesta de dos términos: uno atractivo que disminuye con un potencial de orden 6 con la distancia entre la molécula y la superficie y otro término repulsivo, de orden 12. Es una interacción débil, del orden de 0,01 – 0,1 eV¹⁴. En comparación con la quimisorción, el proceso físico es de cinética más rápida y buena reversibilidad, debido a la naturaleza débil del enlace. En 1997, Dillon et al. publicaron resultados de adsorción reversible en nanotubos de carbono, promoviendo a partir de ese entonces el uso de materiales carbonosos para el almacenamiento de hidrógeno¹⁷. Los materiales carbonosos ofrecen las ventajas de poseer una baja densidad gravimétrica, una gran superficie de área y relativa estabilidad química. Se ha propuesto que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno puede ser mejorada con la introducción en las nanoestructuras de carbono de partículas de metales como Pd, Ni y V^{18–20}. Por otro lado, se ha encontrado que en algunos casos el carbón activado y el grafito molido, considerablemente de menor costo que los nanotubos, exhiben propiedades semejantes para la adsorción de hidrógeno²¹. Yildirim et al. han propuesto que nanotubos de carbono decorados con átomos de Ti serían buenos candidatos para almacenar hidrógeno²². Sostienen que en presencia de átomos de Ti, un nanotubo podría almacenar hasta un 8% en peso de hidrógeno. Sin embargo, un trabajo reciente de Leiva y colaboradores demostró que el oxígeno, uno de los principales posibles contaminantes del sistema, se constituye en un formidable competidor del hidrógeno para la adsorción en este tipo de sistemas, restringiendo su aplicación práctica²³. En un trabajo más reciente, Sigal et al. demostraron que el Ni presenta varias ventajas respecto del Ti, aunque la competencia del oxígeno con el hidrógeno sigue siendo un problema importante en los sistemas bidimensionales o cuasi-bidimensionales como los nanotubos de carbono²⁴.

Baterías: almacenamiento electroquímico de energía

Las baterías son dispositivos que convierten la energía química contenida en los materiales activos que las componen en energía eléctrica, mediante una reacción electroquímica de óxido-

reducción (redox). Mientras que el término más ampliamente utilizado es “batería”^b, la unidad básica electroquímica a la que se quiere referir es la “celda electroquímica”. Una batería consiste de una o más celdas, conectadas en serie, en paralelo o de ambos modos, dependiendo del potencial y la capacidad deseada para la aplicación en la que se pretende usar la batería. Cada celda tiene tres componentes principales²⁵:

Ánodo: es el electrodo negativo o reductor. Provee de electrones al circuito externo y su material componente es oxidado durante la reacción electroquímica

Cátodo: es el electrodo positivo u oxidante. Acepta los electrones que provienen del circuito externo y su material componente es reducido durante la reacción electroquímica.

Electrolito: es un conductor iónico que brinda el medio necesario para la transferencia de carga en las superficies del ánodo y del cátodo, y se encuentra ubicado entre ambos. Los electrolitos más utilizados son generalmente sales disueltas en solventes líquidos, aunque para ciertas aplicaciones también se utilizan electrolitos semi-sólidos (geles) o sólidos (ej: baterías para marcapasos).

Para garantizar que el ánodo y el cátodo no entren en contacto directo, se utiliza un separador poroso que permite el paso de los iones pero no de electrones. Cuando el ánodo y el cátodo se conectan a través de un circuito externo, los electrones fluyen por el mismo, desde el ánodo hacia el cátodo. Este proceso espontáneo es considerado como la descarga de la batería. El circuito eléctrico es completado dentro de la celda por el flujo de iones en el electrolito: los iones positivos van hacia el cátodo y los negativos hacia el ánodo. Así, se produce energía eléctrica espontáneamente, que se puede utilizar en un dispositivo adecuado. Al consumirse los materiales que forman el ánodo y el cátodo, la batería se “agota” y deja de producir corriente eléctrica. Cuando éstos materiales no pueden ser regenerados estamos ante el caso de una batería “primaria”, de un solo uso o desechable. En cambio, si los materiales activos de cada electrodo pueden ser regenerados, entonces tenemos una batería “secundaria” o recargable. En una batería secundaria, mediante la aplicación de un potencial externo adecuado podemos revertir el proceso electroquímico que ocurre en la descarga, y a este proceso se lo denomina cargado de la batería. Como están definidos el ánodo y el cátodo, en las baterías secundarias un electrodo cambia el rol de cátodo al de ánodo, y viceversa, dependiendo del sentido de la corriente y de si se está cargando o descargando la batería²⁶. En la Tabla 1 se esclarece el comportamiento de cada electrodo en ambos procesos. Sin embargo, en la mayoría de la literatura se entiende por cátodo al electrodo positivo y ánodo al electrodo negativo, definidos ambos cuando la batería se encuentra en proceso de descarga, y en este sentido lo usaremos en el presente artículo.

Tabla 1. Comportamiento de los electrodos según el proceso de carga o descarga.

Electrodo	Carga	Descarga
-----------	-------	----------

^b El término fue introducido en 1749 por Benjamin Franklin, para hacer referencia a un conjunto o batería de capacitores.

Positivo	Ánodo	Cátodo
Negativo	Cátodo	Ánodo

La máxima energía que teóricamente se puede extraer de una reacción electroquímica, en términos termodinámicos, está dada por el cambio en su energía libre de Gibbs (ΔG), bajo condiciones de presión y temperatura constantes. El valor de ΔG es la medida de la cantidad total de energía química que puede ser convertida en energía eléctrica para una cantidad específica de material y está dada por la ecuación (2).

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2)$$

En esta ecuación, n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica por mol de reactantes, F es la constante de Faraday (96.487 C/mol) y ΔE es la fuerza electromotriz (fem) o diferencia de potencial de la celda electroquímica (diferencia de potencial eléctrico entre ánodo y cátodo). Una batería produce espontáneamente energía eléctrica cuando se utilizan las combinaciones adecuadas de materiales de ánodo y cátodo que generan un ΔG de la reacción electroquímica negativo y por lo tanto una fem positiva. Sin embargo, la máxima energía posible termodinámicamente no se puede lograr ya que existen pérdidas de energía por procesos de polarización que ocurren cuando se produce al pasaje de corriente eléctrica a través de los electrodos y de la solución del electrolito. Estas pérdidas de potencial se deben a:

(1) polarización por activación (h_a), que corresponde a la energía necesaria para superar las barreras de energía de activación en la reacción de transferencia de carga en la superficie del electrodo; (2) polarización por concentración (h_c), que deriva de las diferencias de concentración de reactantes y productos entre la superficie del electrodo y el seno de la solución como resultado del transporte de materia; y (3) polarización por caída óhmica (h_{ohm}), que se debe a la resistencia al flujo de iones dentro del electrolito y a la resistencia al flujo electrónico en los electrodos, y es proporcional a la corriente circulando en el sistema. Teniendo en cuenta todas las caídas de potencial, el potencial real de la celda, ΔE , se puede expresar mediante la ecuación (3):

$$\Delta E = \Delta E_0 - \eta_a - \eta_c - iR \quad (3)$$

donde ΔE_0 es el potencial de la celda a circuito abierto ($i = 0$), h_a es el término que involucra la polarización por activación tanto en el ánodo como en el cátodo, h_c es la polarización por concentración en el ánodo y en el cátodo e iR es el término óhmico, donde i es la corriente que está pasando por la celda y R es la resistencia interna de la celda. En el proceso global pueden aparecer otros fenómenos tales como reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga electrónica, fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, o formación de burbujas por desprendimiento de gases, entre otros. El estudio de los procesos de transferencia de carga y de masa durante el funcionamiento de una celda, tanto durante la etapa de descarga como en la etapa de recarga, es de fundamental

importancia para comprender los procesos electroquímicos involucrados y lograr su mayor eficiencia y rendimiento en términos energéticos y de vida útil de funcionamiento.

Historia de las baterías

La batería es uno de los inventos del hombre más importantes de los últimos siglos. Actualmente, es un vector energético ampliamente utilizado en tecnologías portátiles, movilidad y telecomunicaciones. Constituyen un elemento clave en el desarrollo de un sistema energético sustentable ya que son necesarias para almacenar la energía que proviene de las fuentes renovables, como eólica y solar, que son intermitentes. El camino que se recorrió hasta llegar a las baterías actuales, y que siguen en plena fase de desarrollo, es un camino sinuoso y controversial, que resultó en un producto que revolucionó el mundo de la tecnología. En la Figura 5 se puede observar una línea de tiempo con los hitos que marcaron este desarrollo. Se expone una breve reseña histórica de los acontecimientos más importantes, que de ninguna manera pretende ser totalmente exhaustiva.

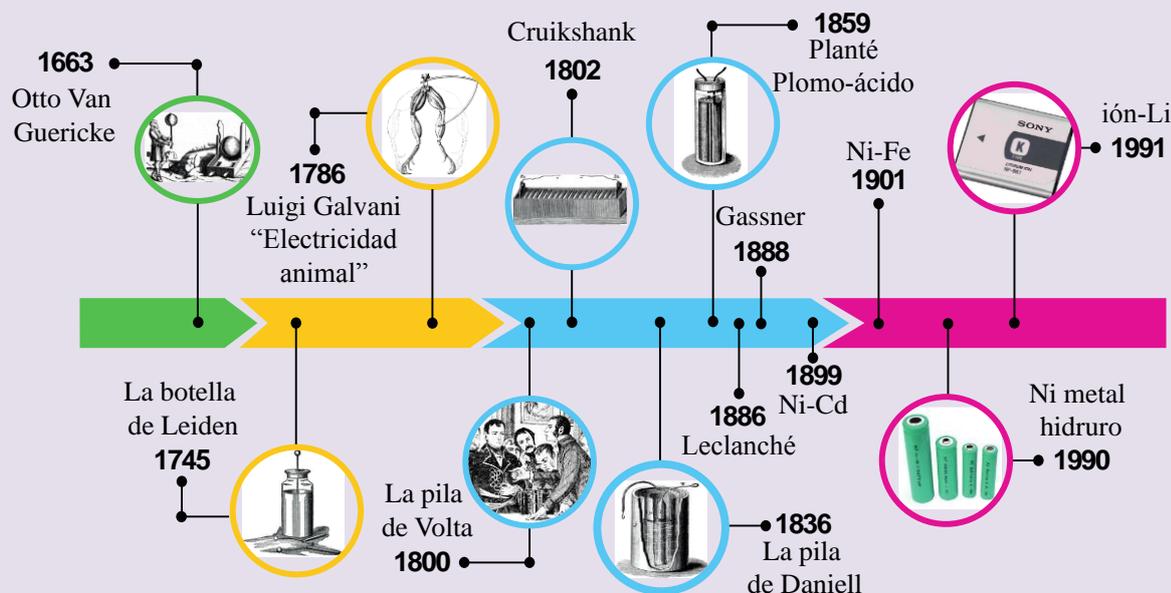


Figura 5. Hitos en la línea de tiempo de la historia de las baterías.

Previo al desarrollo de la primera batería alrededor de 1800 por Alessandro Volta, los estudios de los fenómenos eléctricos se basaban en la electrostática. La energía electrostática ya era conocida por las civilizaciones antiguas. Los griegos descubrieron que cuando frotaban vigorosamente un trozo de piedra de ámbar con una tela de lana, el ámbar atraía pequeñas partículas de tierra o hilos finos flotando en el aire. Las palabras electrón y electricidad, derivan de la palabra antigua griega, elektron, que significa ámbar. Por muchos años lograron identificar otros materiales que poseían características similares. Sin embargo, en aquella época no tenían la capacidad de almacenar ésta energía ni de generarla controladamente. Aproximadamente

1500 años después, en 1663, el científico alemán Otto von Guericke desarrolló un generador electrostático. Él observó que podía generar electricidad al frotar su mano sobre la superficie de una bola de azufre del tamaño de una pelota de básquetbol que se rotaba sobre un eje. Sin embargo, recién en 1745 Peter van Musschenbroek, científico holandés, logró almacenar grandes cantidades de electricidad que provenían de un generador de éste tipo. A este dispositivo de almacenamiento, que hoy se conoce como un capacitor, se lo llamó “botella de Leiden”, por la forma que tenía y por qué fue desarrollado en la Universidad de Leiden. Lo curioso es que simultáneamente e independientemente un dispositivo similar fue desarrollado por el alemán Ewald Georg van Kleist. A pesar de que este dispositivo podía almacenar grandes cantidades de electricidad, la corriente que producía no duraba mucho en el tiempo. Este tipo de dispositivo, y otros que se desarrollaron posteriormente, permitieron suministrar en forma controlada corriente y carga eléctrica que sirvieron para entender mejor los fenómenos de la electricidad y comenzar a descubrir sus leyes de comportamiento (de este modo Charles-Augustin de Coulomb descubrió alrededor de 1785 la ley fundamental de la interacción entre cargas eléctricas que lleva su nombre).

En 1786, el físico y médico Luigi Galvani, realizando experimentos sobre ranas disectadas sujetadas por un soporte metálico, observó que el músculo de la pata se contraía cuando lo tocaba con un bisturí metálico. Él hipotetizó que el origen de esta electricidad se encontraba en el músculo mismo y lo llamó “electricidad animal” (para diferenciarlo de la “electricidad estática” ya bien conocida). Sin embargo, Alessandro Volta, profesor de filosofía natural en la Universidad de Pavia, Italia, no estaba de acuerdo con esta hipótesis²⁷. Él dedujo, correctamente, que la fuente que provocaba que el músculo se contrajera, provenía del contacto con el metal del bisturí y lo llamó “electricidad metálica”. A pesar de no comprender precisamente la naturaleza de la electricidad que se producía, ya que pensaba que era el mero contacto de los metales lo que producía la electricidad, sus experimentos de los efectos eléctricos que ocurrían cuando ponía en contacto metales distintos, llevaron a que en 1800 mandase una carta a la Sociedad Real de Londres (Royal Society of London) con su descubrimiento de la pila voltaica. Esta sociedad científica era una de las más antiguas y prestigiosas en Europa, lo que le dio amplia difusión a su trabajo y fue rápidamente aceptado entre sus colegas. En su carta titulada “Sobre la electricidad excitada por el mero contacto de distintas sustancias conductoras” describía un aparato que consistía de discos alternados de zinc o estaño y de plata, latón o cobre. Un disco de zinc y otro de plata eran colocados juntos y en el medio se colocaba un material absorbente, papel, cuero o fieltro, empapado en solución de electrolito, por ejemplo cloruro de sodio acuoso o vinagre. Cada una de esas unidades zinc-electrolito-plata formaban una celda electroquímica, y apiladas (conectadas en serie) formaban una batería. Esta fue la primera batería como hoy en día se conoce y se la denominó “pila de Volta”, “pila voltaica” o simplemente “pila”, por la forma en que estaban ubicados los discos sucesivos de los dos metales. Pero no era perfecta. Tenía pérdida de electrolito y esto hacía que los discos entrasen en contacto y la batería hiciera corto circuito. Varios científicos realizaron modificaciones a la pila voltaica con la intencionalidad de mejorar su funcionamiento, rendimiento y para poder obtener más energía eléctrica (intensidad de corriente o diferencia de potencial). En 1802,

William Cruikshank diseñó la primera batería para producción masiva. Lo que hizo fue cambiar la configuración de la pila voltaica, poniendo los discos uno al lado del otro en vez de apilados y los colocó en una caja de madera impermeabilizada y con ranuras, donde podía insertar cada uno de los discos sin que se movieran de lugar. En esta configuración podía añadir mayor cantidad de electrolito y por lo tanto obtener mejor rendimiento²⁸, podía reemplazar las placas de los metales si se consumían e inclusive podía cambiar la solución de electrolito. En 1836, el químico británico John Frederic Daniell inventó la pila que lleva su nombre, pila de Daniell, que se constituyó en una mejora considerable de la pila voltaica. El voltaje que producía era de 1,1 V y consistía en una celda de dos fluidos, donde el ánodo de zinc metálico estaba inmerso en una solución de sulfato de zinc, separado físicamente mediante una placa de barro porosa del cátodo, que era una lámina de cobre sumergida en una solución concentrada de sulfato de cobre. El uso de la barrera porosa evitaba que los iones de cobre alcanzaran el ánodo de zinc y sufrieran una reducción directa. Por primera vez, existía en el mercado una batería relativamente práctica y eficiente, y fue rápidamente adoptada para sistemas de comunicación (el telégrafo y en el ferrocarril) y para electrodeposición. En 1886, el químico e ingeniero francés Georges Leclanché patentó la batería de zinc-óxido de manganeso, que incorporaba un cátodo sólido, a diferencia de la celda de Daniell, que utilizaba soluciones líquidas. Leclanche combinó polvo de óxido de manganeso con un aditivo de carbón conductor para formar el material activo del cátodo. Esta técnica se usa al día de hoy para preparar los cátodos de otros tipos de baterías. El potencial de esta batería era de 1,5 V y funcionaba mejor que la pila de Daniell a temperaturas bajas. Por esta razón la pila de Leclanché suplantó a la de Daniel y se consolidó como la pila de elección para telégrafos y campanas eléctrica para señalización en el ferrocarril, en los años 1880. La desventaja que poseía es que utilizaba mucho electrolito, por lo cual eran aptas para aplicaciones estacionarias pero no móviles. En 1886 el científico alemán, Carl Gassner desarrolló comercialmente la primera pila "seca" de Leclanché, la cual contenía cantidades mínimas de electrolito. La química de la pila era similar a la de Leclanché, pero el diseño de Gassner minimizaba el espacio ocupado utilizando un recipiente contenedor cilíndrico de zinc metálico, que a la vez actuaba como electrodo de ánodo, y utilizó una pasta húmeda como electrolito. Todos estos sistemas desarrollados eran baterías primarias. Estas baterías se descargaban sólo una vez y debían ser reemplazadas cuando alguno de los materiales de electrodo se consumía casi completamente. Las baterías recargables o baterías secundarias, aparecieron en 1859 gracias al químico francés Gastón Planté. Su batería consistía de dos láminas de plomo (una de ellas estaba recubiertas por dióxido de plomo, PbO_2 , y funcionaba como cátodo) separadas por una felpa, enroscadas en forma de espiral y sumergidas en una solución de ácido sulfúrico al 10 %. Producía un voltaje de aproximadamente 2,2 V, y cuando se agotaba, se podía recargar aplicándole, en oposición, un voltaje ligeramente mayor. Esta primera batería de plomo-ácido recargable tenía una vida útil de muchos ciclos de carga-descarga y resultó ser uno de los sistemas de batería más exitosos, que al día de hoy se sigue usando extensamente particularmente para el sistema de arranque de los automóviles, en algunos pequeños vehículos eléctricos y para almacenamiento estacionario de paneles solares²⁹. A principios del siglo XX, Thomas Edison desarrolló una batería secundaria de níquel-

hierro que pretendió competir con la de plomo-ácido. El quería desarrollar una batería más confiable y liviana, sin embargo no tuvo mucha popularidad y al mismo tiempo, Waldemur Jungner, desarrolló la batería de níquel-cadmio (1899) que fue un éxito total en 1930 en Europa para iluminación de trenes y camiones y lámparas en la minería. Más recientemente se han desarrollado las baterías secundarias de metal-hidruro (alrededor de 1990) y de litio metálico y de ión-litio, donde estas dos últimas por su alta densidad energética han revolucionado la tecnología de los dispositivos portátiles. Las baterías de litio fueron comercializadas por primera vez en 1991 por la empresa Sony, a pesar de que se estudiaban desde 197730.

Baterías de litio

De todo los metales, el litio es el más liviano y posee el potencial estándar de oxidación más alto de toda la serie electroquímica, 3,07 V (en la escala del electrodo de hidrógeno normal). Estas características le dan al elemento la particularidad de poseer un alto contenido energético para ser utilizado como material activo de ánodo en una celda o batería, con una capacidad de carga gravimétrica teórica de 3860 mAh/g (o en unidades más habituales para los químicos, 0,143 faradios/g o 13.783,6 coulombios/g). Pero la gran desventaja que presenta es que su alto potencial de oxidación hace que el litio metálico sea termodinámicamente inestable cuando está en contacto con solventes próticos como el agua³¹. Inmediatamente en contacto con agua comienza a reducir el ión hidrógeno (H⁺) para producir hidrógeno gaseoso con una gran liberación de energía, y esto último provoca la combustión del hidrógeno en presencia de aire. Por eso la preparación de las primeras baterías utilizando litio metálico como ánodo tuvo que esperar el desarrollo de adecuados electrolitos no acuosos apróticos. La tesis de maestría de W. Harris, en 1958, de la Universidad de California, Berkeley, se puede considerar la primera publicación que sentó las bases para el desarrollo de las primeras baterías de litio. El título era Electroquímica en Ésteres Cíclicos y estudió la solubilidad y conductividad de solventes orgánicos para la electrodeposición de metales desde soluciones de sus sales en ésteres cíclicos³². Los trabajos subsiguientes, llevaron eventualmente a la comercialización de las primeras baterías de litio, que fueron de tipo primarias. Los sistemas más destacados que se pueden mencionar son (como materiales de ánodo/cátodo): Li/SO₂, Li/SOCl₂, Li/MnO₂ y Li/I₂, de las cuales algunas se siguen utilizando al día de hoy (por ejemplo la última, en los marcapasos).

El desarrollo de las baterías secundarias de litio fue posible gracias al descubrimiento de materiales activos para el electrodo de cátodo basados en compuestos de inserción o intercalación de cationes, como proceso complementario a la reacción electroquímica inherente al material activo (los cationes ingresan o salen de la estructura para balancear el cambio de carga del proceso redox del material activo). Este tipo de materiales tienen la característica de poder realizar muchos ciclos de carga/descarga sin perder una cantidad significativa de su capacidad de almacenamiento y pueden incorporar reversiblemente iones de litio en los intersticios de su estructura sin alterar substancialmente la misma, formando soluciones sólidas³¹. Steele, Wittingham, Huggins y Armand fueron quienes introdujeron la

idea de electrodos de solución sólida y brindaron las bases para el desarrollo de los materiales intercaladores de iones³³. En una primera instancia, se desarrollaron baterías recargables de litio con un ánodo de litio metálico y un cátodo de inserción de iones Li^+ . La primera de estas baterías fue la de litio/sulfuro de titanio (Li/TiS_2) desarrollada en Exxon y la de litio/sulfuro de molibdeno (Li/MoS_2) desarrollada en Moli Energy. Estos sistemas operaban entregando aproximadamente 2 V y fueron ampliamente utilizados en aplicaciones militares. Sin embargo, estos sistemas no lograron ser del todo prácticos ya que la eficiencia de ciclado del ánodo de Li nunca pudo alcanzar valores altos ($>99,5\%$), lo cual es necesario para el funcionamiento de las baterías recargables. Además, pueden surgir problemas en cuestiones de seguridad relacionados a la formación de dendritas (finas agujas) de Li metálico durante la recarga, que pueden perforar la película del separador y llegar hasta el cátodo, lo que provoca un cortocircuito de la celda. Este fenómeno eventual de un cortocircuito interno de la celda no solo la deja fuera de operación, sino que puede producir un fuerte aumento de temperatura local y aumento de la presión de vapor del solvente orgánico, provocando la explosión de la batería por sobrepresión e inclusive su combustión. Este tipo de eventos ocurrieron en numerosas oportunidades en baterías de teléfonos celulares y de computadoras portátiles, en momentos de su recarga.

Para mejorar estos aspectos de seguridad, se enfocó en reemplazar al litio metálico como ánodo y se comenzó a estudiar la posibilidad de usar materiales intercaladores de iones de litio también para el ánodo³⁴. Por otra parte, en la búsqueda de un electrodo positivo que brinde un mayor potencial total de celda, J. B. Goodenough descubrió en 1980 que el óxido metálico LiCoO_2 podía ser muy conveniente como material activo de cátodo. Este descubrimiento posibilitó la comercialización de la primera batería de ión-litio en 1991, por parte de la empresa Sony, basada en un proceso de intercalación/de-intercalación de iones litio entre las estructuras de los dos materiales que constituían los electrodos: grafito (ánodo) y LiCoO_2 (cátodo). La batería tenía un potencial a celda a circuito abierto de 4,2 V y un potencial operacional de 3,6 V³⁶. Este tipo de batería se convirtió en una tecnología disruptiva, dominando el mercado de las baterías secundarias, que en el presente alimenta de energía a la mayoría de los dispositivos electrónicos portátiles: celulares, laptops, cámaras digitales, entre otras. Haciendo una mirada retrospectiva, podemos decir que el desarrollo de muchos dispositivos electrónicos de reducido tamaño y gran capacidad funcional, entre ellos los actuales teléfonos “inteligentes” o “smartphones”, hubiera sido imposible con la tecnología de baterías recargables de níquel/cadmio o de níquel/metal hidruro, y absolutamente impensables sobre la base de baterías recargables de plomo-ácido.

El término “baterías de litio” es sumamente amplio, haciendo referencia a todas las tecnologías previamente mencionadas en esta sección. Para distinguir entre las distintas tecnologías presentes, se pueden identificar dos grandes grupos que se caracterizan por los materiales activos que se emplean y los procesos electroquímicos que ocurren:

Baterías de ión-litio: en estos dispositivos, los iones litio son intercambiados de un electrodo al otro mediante la intercalación/desintercalación en cada material y sin la presencia de litio

metálico. Para que esto pueda suceder, ambos electrodos tienen que estar hechos de materiales capaces de aceptar cationes litio de una manera reversible. Los electrolitos más utilizados son líquidos y polímeros orgánicos ó líquidos iónicos.

Baterías de litio-metal: dentro de esta categoría a la vez podemos distinguir dos subcategorías. La primera son las baterías de litio metal-polímero, en las cuales el electrodo negativo es una lámina de litio metálico con un electrolito polimérico basado en óxido polietilénico (PEO) mezclado con una sal de litio, mientras que el electrodo positivo es un material de intercalación. La otra subcategoría incluye baterías con el electrodo negativo formado de litio metálico pero el cátodo no necesariamente es un material de intercalación, como es el caso de las baterías de litio-azufre (Li-S) y litio-aire (Li-O₂), las cuales operan bajo reacciones electroquímicas de conversión (el azufre elemental reduciéndose para dar polisulfuros y sulfuros, y el oxígeno para dar óxidos).

Funcionamiento de la Batería de ión-litio (BIL)

El mecanismo principal de operación en todas las baterías de ión-litio se basa en ciclos reversibles de intercalación/desintercalación entre dos compuestos sólidos de estructura laminar. Lo que puede variar son los materiales activos que se utilizan y por ende la capacidad de almacenar carga eléctrica que se puede obtener de ellos. En la Figura 6 se ilustra el funcionamiento de la batería de ión-litio comercial de grafito/óxido de cobalto litio, C/LiCoO₂.

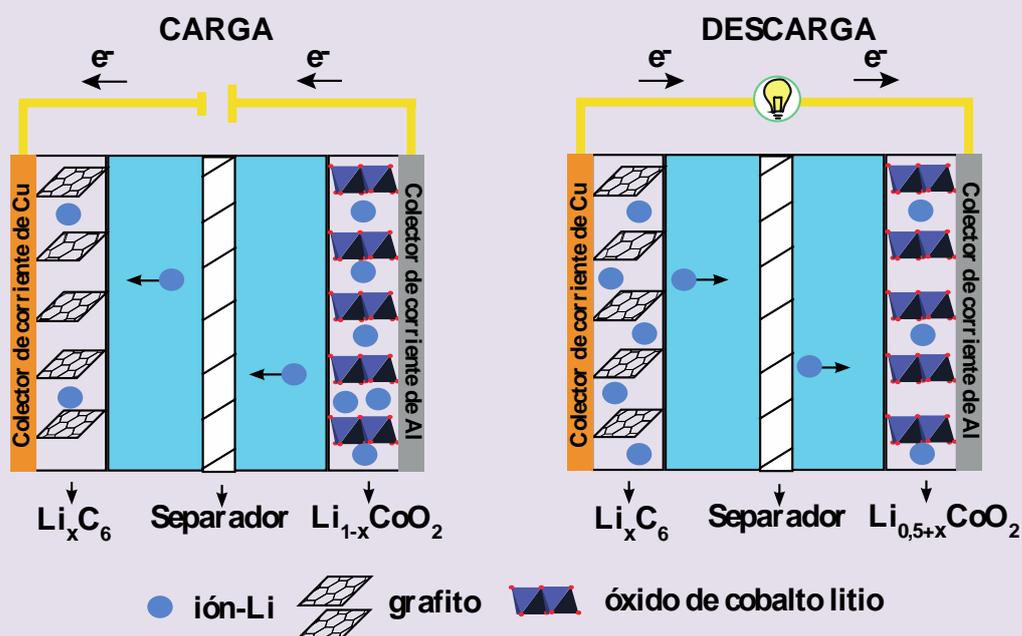
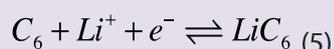
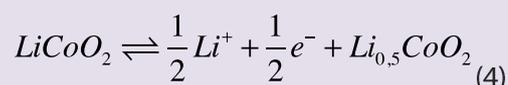


Figura 6. Esquema del funcionamiento de la batería de ión-litio en la carga (izq.) y descarga (der.), con grafito en el ánodo y óxido de cobalto litio en el cátodo.

La celda de C/LiCoO₂ se ensambla o construye con los materiales de electrodos en el estado descargado, siendo la fuente de litio el contenido en el óxido de cobalto litio, lo que asegura una vida prolongada y seguridad en comparación con las baterías de litio metálico. El electrolito que se usa es una solución concentrada de la sal LiPF₆ disuelto en una mezcla de solventes orgánicos (etilencarbonato, EC, y dimetilcarbonato, DMC). Cuando se aplica una diferencia de potencial (positiva para el cátodo respecto al ánodo), los electrones salen del material LiCoO₂ donde el Co^{III} se oxida para dar Co^{IV}, hacia el circuito eléctrico externo, y los iones de litio salen de la estructura para mantener el balance de carga eléctrica. Estos iones de litio ingresan al electrolito y a través de éste, van a insertarse dentro de la estructura laminar del grafito, junto con el ingreso de electrones desde el circuito externo, que quedan distribuidos en el orbital π deslocalizado que se extiende a lo largo de todas las láminas, formando los compuestos de intercalación de grafito (GICs). En la descarga ocurre el proceso inverso en forma espontánea y los iones de litio salen del grafito para intercalarse nuevamente en el material del cátodo, produciendo una corriente eléctrica por el circuito externa. Las reacciones catódica y anódica están representadas en las ecuaciones (4) y (5), respectivamente, donde C₆ representa la unidad elemental del anillo de seis átomos de carbono en el grafito:



El potencial superior de corte del proceso de deslitiación del LiCoO₂ se limita a 4,2 V (vs. Li⁺/Li⁰) debido a la inestabilidad y reactividad de Li_{0,5}CoO₂ en el electrolito, lo que implica que sólo es utilizable la mitad de la capacidad teórica del cátodo (es decir 140 mAh g⁻¹) en la reacción de transición de fase de primer orden entre LiCoO₂ y Li_{0,5}CoO₂. La intercalación de Li en grafito se da en etapas sucesivas a un potencial de operación entre 0,1-0,2 V vs. Li⁺/Li⁰ via una reacción de transición de fase de primer orden, formando los GICs LiC₂₇, LiC₂₄ y LiC₁₂, entre otros³⁸. Inevitablemente, en los primeros ciclos de cargado del grafito se consume una cantidad de carga eléctrica en forma irreversible, que corresponde a la reducción de especies en la solución electrolítica, particularmente el solvente orgánico. Esto da origen a la formación de una película superficial de carácter pasivante denominada SEI (por Solid Electrolyte Interface) que recubre y protege a las partículas del grafito y evita una sucesiva descomposición del solvente/electrolito. Esta película está formada por estructuras poliméricas complejas provenientes de la reducción del solvente (los ésteres de etilencarbonato y dimetilcarbonato) y con la presencia de sales de litio. La capacidad teórica de almacenamiento de carga del grafito es 372 mAh/g (o 1340 coul/g) y resulta ser más del doble que la del material de cátodo, el óxido de cobalto y litio, LiCoO₂. Por ello, el material de cátodo debe encontrarse en un ligero exceso estequiométrico respecto al grafito para que pueda aportar la cantidad suficiente de iones de litio para insertarse en el grafito (en cantidad equivalente) y para “gastarse” en la formación de la SEI. Estas limitaciones, junto a la posibilidad de que ocurra el fenómeno de “fuga térmica” por sobrecargado de la batería en caso de que no funcione correctamente, a los altos costos del cobalto, y sin olvidarse

de la alta toxicidad de éste elemento, han llevado a la búsqueda de materiales de cátodos alternativos que den origen a baterías de ión-litio con más capacidad energética, más seguras³⁹ y con menor riesgo de contaminación en la disposición final.

Varios materiales catódicos han sido estudiados como posibles candidatos, dentro de los cuáles se pueden destacar algunos óxidos metálicos laminares como el $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (denominado NCA)⁴⁰, las espinelas derivadas del óxido LiMnO_2 (con níquel denominadas NMO, con níquel y cobalto denominadas NMC) y la olivina LiFePO_4 (LFP), este último también descubierto por J. Goodenough⁴². A pesar de que el NCA posee una capacidad gravimétrica real más alta que la de LiCoO_2 , es termodinámicamente inestable cuando se oxida completamente y pierde su contenido de litio. Los materiales NMC y NMO operan a potenciales más altos (una interesante ventaja) pero van perdiendo su capacidad inicial a medida que se van ciclando en forma prolongada. Por otro lado las estructuras de tipo espinelas y olivinas son más estables, pero poseen menor capacidad gravimétrica real que los óxidos laminares. El LFP tiene la ventaja que es de bajo costo, no es tóxico y el hierro es un compuesto muy abundante, sin embargo no es buen conductor electrónico y por eso debe sintetizarse en forma de nanopartículas y emplear aditivos conductores.

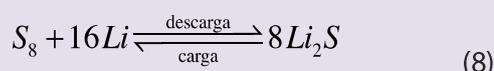
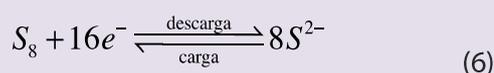
En cuanto al ánodo, los copos de grafito sintético constituyen el material de referencia utilizado comercialmente, con una capacidad gravimétrica real de 350 mAh/g. El mecanismo de intercalación de Li^+ en grafito ya es conocido y ha sido estudiado en detalle. Materiales de grafito avanzados que se han desarrollado incluyen nanotubos de carbono, fullerenos, grafeno, partículas esféricas cubiertas por láminas de carbón amorfo, y carbones desordenados⁴³. Estos materiales tienen la ventaja de que son menos propensos al proceso de exfoliación que puede ocurrir con las láminas del grafito y que lleva a la pérdida de capacidad de almacenamiento con el número de ciclados. Actualmente hay gran interés en desarrollar otros tipos de materiales que permitan capacidades de almacenamiento más altas, tales como el silicio y estaño metálicos. Estos pueden ubicar dentro de su estructura hasta 4,4 átomos de Li por cada átomo de Si o de Sn, lo que les otorga capacidades de almacenamiento teóricas de 4212 y 991 mAh/g, respectivamente, que resultan mucho mayores a las del grafito. El problema en estos metales es que el proceso de inserción de litio (etapa de cargado) conlleva una expansión de volumen de alrededor del 300%⁴⁴, y que luego se contrae en la etapa de descargado (desinserción del litio). Este fenómeno de expansión-contracción tan marcado de volumen resulta en una disgregación del material, pérdida de conectividad y finalmente una marcada pérdida de capacidad de almacenamiento de carga. Por otra parte, el proceso de litación ocurre a potenciales donde también puede ocurrir la descomposición del solvente, similar al caso del grafito. Una alternativa para evitar este problema es el material activo de titanato de litio, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, el cual intercala iones de litio muy reversiblemente a 1,5 V vs Li^+/Li_0 , sin descomponer el solvente, aunque la desventaja que presenta es su baja capacidad gravimétrica (175 mAh/g), y un voltaje inferior al otras BILs (entre 2,0 y 3,0 V, según al material de cátodo)

Como se puede apreciar, cada uno de los materiales mencionados posee ventajas y desventajas, y la elección de la química de la batería, esto es, el material para el ánodo y para el cátodo, va a

dependen de la aplicación deseada para la batería, el tipo de dispositivo donde funcionará, el voltaje y potencia que debe entregar, la vida útil que se pretende y el nivel de seguridad exigido, entre otros aspectos. El afán en los últimos años de buscar la mejor batería está ligado al desafío del desarrollo de un auto eléctrico con alta autonomía (al menos similar a la de un automóvil con motor de combustión interna), que se recargue rápido y que su batería dure miles de ciclos de carga/descarga. Las propiedades inherentes de los materiales que componen las baterías de ión-litio actuales no son suficientes para cumplir todos estos requerimientos en forma simultánea. Para ir más allá de las BIL actuales es necesario explorar nuevos materiales y reacciones electroquímicas que puedan superar los desafíos actuales.

Baterías de litio-azufre (Li-S)

Las baterías de Li-S, son una alternativa promisoría a la tecnología convencional de ión-Li por la alta densidad energética teórica que presentan. La capacidad gravimétrica teórica es 1675 mAh/g (por gramo de S), lo que lleva a una densidad de energía gravimétrica de 2600 Wh/kg y volumétrica de 2800 Wh/L. Esta supera en 5 veces la de las BIL39. Además, el azufre es un material abundante y de bajo costo, lo que lo hace atractivo como material activo de baterías. Estos tipos de baterías tienen un electrodo positivo (el cátodo) formado por una mezcla de azufre elemental (S₈) y un adyuvante conductor eléctrico pero no electroactivo (generalmente un particulado de carbón), un electrolito orgánico líquido y un electrodo negativo (el ánodo) de litio metálico. Una vez construida, la batería ya se encuentra en el estado cargado, a diferencia de las baterías mencionadas anteriormente. Durante la descarga espontánea, el azufre elemental es reducido a aniones sulfuro y el litio metálico se oxida a Li⁺ y opera entregando un voltaje de 2,15 V. Las reacciones que se dan en los electrodos se representan en las ecuaciones (6) y (7) para cátodo y ánodo, y la reacción global en la ecuación (8).



El mecanismo de reacción no es el mismo que en las BIL de intercalación/desintercalación. En este caso, el material activo, inicialmente sólido, se disuelve en el electrolito formando distintas especies de polisulfuros (PS o S_n²⁻, donde n puede ser entre 2 y 6) dependiendo del nivel de descarga alcanzado. Estos tipos de materiales que se disuelven en el electrolito son llamados catolitos⁴⁵.

A pesar de todas las bondades de este sistema, existen ciertos inconvenientes que están retardando su implementación práctica. El azufre es un compuesto aislante, por lo que se debe confinar en materiales carbonosos que le den un medio conductor de electrones. Además el

ánodo es de litio metálico, por lo cual debe ser protegido de alguna forma. Por último los PS en solución pueden migrar al ánodo de litio y reaccionar químicamente con él, produciendo una pérdida de capacidad de recarga. Estas especies nuevamente pueden migrar al cátodo y reducirse otra vez, lo que genera un mecanismo de ida y vuelta, que resulta en una baja eficiencia coulombica (carga almacenada respecto a la carga recuperada) y un rápido decaimiento en la capacidad total.

Conclusión Final

La transición hacia un sistema sustentable de energía va a requerir de vectores energéticos limpios y sustentables. Como se mencionó previamente, el hidrógeno producido a partir de energías renovables tiene un altísimo potencial en nuestro país para ser usado como combustible en el sector transporte. Sin embargo, el almacenamiento del gas hidrógeno es un cuello de botella en la economía del hidrógeno. En lo que concierne a las baterías de litio, y en particular al recurso de litio, los salares de mayor dimensión se encuentran en los países andinos de América del Sur (Argentina, Bolivia y Chile), dónde se concentra casi el 80% de las reservas mundiales de litio en salmueras⁴⁶ (la solución saturada que se ubica en los acuíferos subterráneos bajo los salares) por lo que actualmente es considerado un recurso estratégico para el país en virtud de las necesidades futuras mundiales de litio para la fabricación proyectada de automóviles eléctricos.

ANEXO: Algunas definiciones básicas

A continuación se definen algunos conceptos utilizados con frecuencia en textos relacionados con baterías. Muchos de estos términos suelen aplicarse a la batería completa pero en el área de investigación también se aplican a un único electrodo, cuando se trabaja con hemi-celdas para estudiar el comportamiento del electrodo que se pretende investigar.

Material activo: es el componente principal que forma parte del electrodo, ya sea cátodo u ánodo, y es el responsable de almacenar la carga eléctrica. Generalmente un electrodo consiste de un colector de corriente metálico y una pintura colocada encima compuesta del material activo, aglutinante y aditivos conductores.

Potencial de celda o fem: Es la diferencia de potencial que se establece entre dos electrodos, cuando la corriente es estrictamente nula. El valor absoluto es denominado la fuerza electromotriz, fem.

Capacidad gravimétrica teórica y real: es la cantidad de corriente, en teoría, que participa en la reacción electroquímica por unidad de masa del material en cuestión, considerando que todo el material está involucrado en la reacción. Depende exclusivamente del material activo que se use. También se puede expresar la capacidad teórica de la batería, y ésta contempla la del ánodo y el cátodo. Se expresa en Ah/g ó mAh/g. Su expresión matemática se puede derivar de la ley de Faraday de la electrólisis que el científico propuso en 1833. A través de experimentos

cuidadosos en electrólisis, Faraday mostró que la masa liberada en el electrodo es directamente proporcional a la carga transferida y a la masa atómica de la sustancia liberada pero inversamente proporcional a la valencia del material liberado⁴⁷. Así, la ley de Faraday en términos matemáticos se puede representar como en la ecuación (9):

$$m = \frac{MQ}{nF} \quad (9)$$

donde m es la masa de sustancia liberada en el electrodo en gramos, M es la masa molar de la sustancia formada en g/mol, Q es la cantidad total de carga eléctrica que pasa por el electrodo en C, n es el número de electrones transferidos por mol de sustancia y F la constante de Faraday en C/mol. La capacidad teórica es precisamente Q/m . Así, despejando y multiplicando por las constantes necesarias para que las unidades de la capacidad queden en mAh/g, se puede obtener la expresión matemática para la capacidad teórica (CT), según se expresa en la ecuación (10):

$$C_T[\text{mAh/g}] = \frac{Q}{m} = 26801 \frac{n}{M} \quad (10)$$

Es suficiente conocer el número de electrones involucrados en la reacción y la masa molar del compuesto que se forma para conocer su capacidad teórica. Sin embargo, en los experimentos, esta capacidad nunca es alcanzada totalmente. Así, la capacidad real siempre es menor a la teórica y depende de la corriente, temperatura y del potencial de corte. Se calcula según la fórmula en la ecuación (11):

$$C_R[\text{mAh/g}] = \frac{i[\text{mA}]t[\text{h}]}{m[\text{g}]} \quad (11)$$

Donde i es la corriente aplicada en el experimento, t el tiempo que tarda en cargarse o descargarse el electrodo bajo estudio o la batería completa y m la masa de material activo.

Densidad energética: Energía por unidad de volumen o peso de un material electródico o dispositivo expresado en Wh/L ó Wh/kg, respectivamente. Resulta del producto entre el potencial de celda y la capacidad por unidad de volumen o peso.

Eficiencia Coulómbica: También conocida como eficiencia Faradaica, es el cociente entre la cantidad de electricidad entregada y la cantidad de electricidad inyectada en una batería secundaria para un ciclo de carga/descarga.

Estado de carga (SOC): Es la carga disponible en la batería respecto de la carga máxima que se puede obtener en unidades porcentuales. Se define según la ecuación (12):

$$\%SOC = \frac{Q}{Q_{max}} \times 10 \quad (12)$$

Corriente "C": Es una forma de medir la velocidad de (des)cargado relativo a la máxima capacidad que posee la batería o electrodo⁴⁸. A 1C, la batería o electrodo se (des)cargará en una hora, a C/5 en 5 h y a 5C en 12 min, independientemente del material que se trate ya que es una medida normalizada. Es usualmente utilizada en los experimentos de respuesta de un electrodo a distintas corrientes.

Interfaz sólido-electrolito (SEI): una lámina muy fina formada sobre la superficie de un electrodo que es conductora de iones pero no de electrones. Pasiva al electrodo, protegiéndolo de reacciones con la solución del electrolito y permite que la batería funcione reversiblemente 49.

Referencias

1. Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* 488, 294–303 (2012).
2. Lee, R. The outlook for population growth. *Science* 333, 569–73 (2011).
3. World Energy Outlook 2014. (Iea, 2014). doi:10.1787/weo-2014-en
4. Field, C. B. et al. IPCC 2012: Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation. 582 (Cambridge University Press, 2012). doi:10.1017/CBO9781139177245
5. Kaltschmitt, M., Streicher, W. & Wiese, A. *Renewable Energy: Technology, Economics and Environment*. 564 (Springer-Verlag, 2007).
6. Gupta, R. B. *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*. 611 (CRC Press, 2009).
7. Rifkin, J. *The Hydrogen Economy*. 304 (Tarcher, 2002).
8. Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S. & Buchanan, M. V. The Hydrogen Economy. *Phys. Today* 39–45 (2004).
9. Fayaz, H. et al. An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 5511–5528 (2012).
10. Schlapbach, L. & Züttel, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414, 353–358 (2002).
11. Sigal, a., Leiva, E. P. M. & Rodríguez, C. R. Assessment of the potential for hydrogen production from renewable resources in Argentina. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 8204–8214 (2014).
12. Marbán, G. & Valdés-Solís, T. Towards the hydrogen economy? *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 1625–1637 (2007).
13. Weast, R. C. *Handbook of chemistry and physics*. (1976).
14. Züttel, A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 91, 157–72 (2004).
15. Niaz, S., Manzoor, T. & Pandith, A. H. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, 457–469 (2015).
16. Zaluska, a., Zaluski, L. & Ström-Olsen, J. O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 72, 157–165 (2001).
17. Dillon, A. C. et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* 386, (1997).
18. Zubizarreta, L., Menéndez, J. A., Pis, J. J. & Arenillas, A. Improving hydrogen storage in Ni-doped carbon nanospheres. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 3070–3076 (2009).
19. Zacharia, R., Kim, K. Y., Fazle Kibria, a. K. M. & Nahm, K. S. Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 412, 369–375 (2005).
20. Yoo, E. et al. Atomic Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Promoted by Metal Catalysts. *J. Phys. Chem. B* 108, 18903–18907 (2004).
21. Shindo, K., Kondo, T. & Sakurai, Y. Influence of milling conditions on hydrogen storage capacities of activated carbon mechanically milled in an H₂ atmosphere. *J. Alloys Compd.* 397, 216–219 (2005).
22. Yildirim, T. & Ciraci, S. Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium. *Phys. Rev. Lett.* 94, 175501 (2005).
23. Rojas, M. & Leiva, E. Density functional theory study of a graphene sheet modified with titanium in contact with different adsorbates. *Phys. Rev. B* 76, 155415 (2007).

24. Sigal, A., Rojas, M. I. & Leiva, E. P. M. Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel: A DFT study. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 3537–3546 (2011).
25. Linden, D. & Reddy, T. B. *Handbook of batteries*. 1200 (McGraw-Hill, 2002).
26. Péra, M.-C., Hissel, D., Gualous, H. & Turpin, C. *Electrochemical Components. Electrochem. Components* (John Wiley & Sons, Inc., 2013). doi:10.1002/9781118576892
27. Ginsberg, J. *The Columbia Dry Cell Battery*. (2005). En <<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/drycellbattery.html>>
28. Root, M. *he TAB Battery Book: An In-Depth Guide to Construction, Design, and Use*. 272 (McGraw-Hill/TAB Electronics, 2010). doi:10.1036/9780071739917
29. Høyer, K. G. The history of alternative fuels in transportation: The case of electric and hybrid cars. *Util. Policy* 16, 63–71 (2008).
30. Whittingham, M. S. History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proc. IEEE* 100, 1518–1534 (2012).
31. Vincent, C. A. Lithium batteries : a 50-year perspective , 1959 – 2009. 134, 159–167 (2009).
32. Harris, W. S. *Electrochemical studies in cyclic esters*. (1958). doi:10.2172/4305596
33. NATO Advanced Study Institute on Fast Ion Transport in Solids, S. S. B. and D. & Gool, W. van. *Fast ion transport in solids, solid state batteries and devices: proceedings of the NATO sponsored Advanced Study Institute on Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, Belgirate, Italy, 5-15 September, 1972*. in (North-Holland Pub. Co., 1973).
34. Lazzari, M. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 127, 773 (1980).
35. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. LiCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* 15, 783–789 (1980).
36. Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. (Kluwer Academic Publishers, 2002). doi:10.1007/b113788
37. Whittingham, M. S. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. (2004).
38. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. & Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* 4, 3243 (2011).
39. Amine, K., Kanno, R. & Tzeng, Y. Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions. *MRS Bull.* 39, 395–401 (2014).
40. Bang, H. J., Joachin, H., Yang, H., Amine, K. & Prakash, J. Contribution of the Structural Changes of $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 153, A731 (2006).
41. Gu, M. et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries. *ACS Nano* 7, 760–7 (2013).
42. Padhi, A. K. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1188 (1997).
43. Erickson, E. M., Ghanty, C. & Aurbach, D. New Horizons for Conventional Lithium Ion Battery Technology. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3313–3324 (2014).
44. Zhang, W.-J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 196, 13–24 (2011).
45. Glaize, C. & Geniès, S. *Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems*. 354 (John Wiley & Sons Inc., 2013).

46. Kesler, S. et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposit. *Ore Geol. Rev.* 55–69 (2012).
47. Péra, M.-C., Hissel, D., Gualous, H. & Turpin, C. *Electrochemical Components*. *Electrochem. Components* (John Wiley & Sons, Inc., 2013). doi:10.1002/9781118576892
48. Serway, R. A., Moses, C. J. & Moyer, C. A. *Modern Physics*. (Thomson Learning Brooks/ole, 2005).
49. A Guide to Understanding Battery Specifications. (2008). En http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf