

Bases y aplicaciones de dispositivos energéticos electroquímicos

Inmaculada Álvarez-Serrano,¹ M^a Ángeles Arillo,^{1,2} M^a Luisa López,¹ Patricia Martín,^{1,2}
Carlos Pico,¹ M^a Luisa Veiga¹

Resumen: Este trabajo es una adaptación del original que recibió el Premio Salvador Senent, sobre "Química y Energía", convocado por el Grupo Especializado de Didáctica e Historia de la Física y de la Química y patrocinado por el Foro de la Industria Nuclear Española, y trata de describir magnitudes, procesos y dispositivos que son de interés para comprender algunas aportaciones importantes de la química al almacenamiento y producción de energía eléctrica. Se revisan principios –termodinámicos, cinéticos, estructurales, de reactividad y, en definitiva, químicos– que están implicados en la aplicación a dispositivos de fenómenos tan útiles en la sociedad actual como son los destinados al almacenamiento y aprovechamiento de la energía.

Palabras clave: Energía, dispositivos electroquímicos, materiales.

Abstract: This paper is an adaptation of the original one, which gained the "Salvador Senent" award, dealing with "Chemistry and Energy", announced by the Specialized Group in Didactic and History of Chemistry and sponsored by Forum of the Nuclear Spanish Industry. Its aim is to describe magnitudes, processes and devices of interest in order to understand some important contributions of Chemistry in electrical energy storage and production. The main –thermodynamic, kinetic, structural, reactivity and, definitely, chemical– principles implied in these processes are revised.

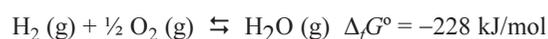
Keywords: Energy, electrochemical devices, materials.

Introducción y conceptos básicos

La energía es una magnitud física fundamental, aunque de difícil comprensión; es un atributo de la materia cuyos efectos son perceptibles a través de diversas vías y su existencia se manifiesta cuando la materia la intercambia con el exterior, disminuyendo o aumentando así su contenido de energía. En general, en las reacciones químicas se transmite en forma de energía térmica (calor), o como energía eléctrica o luminosa (fotones).

Se entiende por energía química la que almacena un sistema químico o la que se transforma en el curso de una reacción. En función de la naturaleza del proceso, la variación de energía entre el sistema inicial y el final recibe diversos nombres, que precisan la transformación: energía de enlace, energía reticular, energía de formación, etc., así como otras magnitudes derivadas entre las cuales se encuentra el potencial de reducción. En muchos casos, la liberación de energía no se produce mediante un único efecto; por ejemplo en una combustión se produce emisión de calor y luz. La cantidad de energía desprendida, evaluada por su $\Delta_f G^\circ$, es una medida de la ten-

dencia termodinámica a que se produzca la reacción; por ejemplo, en el caso del hidrógeno en condiciones estándar:



Todo sistema químico puede liberar una parte de su energía almacenada en forma de calor o trabajo al experimentar un cambio. En definitiva, la energía no sólo procede de cambios sino que, a su vez, su uso produce otros cambios. Conceptualmente, la energía es la capacidad de realizar un trabajo y puede emplearse para multitud de usos que hacen que nuestra actividad cotidiana sea más eficiente y la vida más comfortable.

La electricidad –o energía debida al movimiento de los electrones– es una de las formas energéticas más demandadas. En este contexto –como en otros muchos de la ciencia y la tecnología– la química desempeña un papel central en el diseño de sistemas para la alimentación de dispositivos electrónicos, que tienen una importancia creciente. Otra de las manifestaciones más conocidas de la energía es el calor, Q , que se pone en evidencia a través de los cambios de temperatura cuando se transfiere. Una característica del calor es que nunca puede realizarse su transformación completa en otras formas de energía, a diferencia de lo que sucede con las demás; esta cualidad del calor es la esencia del segundo principio de la Termodinámica.

Tanto el calor como la electricidad se usan para realizar trabajo. Si consideramos un sistema termodinámico y su entorno, se realiza un trabajo, W , cuando interactúan mutuamente el sistema y su entorno de forma que se produce una variación en el conjunto de fuerzas entre ambos. La acción determinante puede ser una fuerza ejercida sobre una masa o una diferencia de potencial sobre una carga eléctrica, y la cantidad de trabajo es el producto de la acción por la propiedad.

Al referirnos específicamente a las propiedades termodinámicas de un sistema químico que se transforma reversiblemente a presión y temperatura constantes, la espontaneidad del proceso se puede evaluar por la variación de la energía de Gibbs, o energía libre, que mide la cantidad máxima de energía que puede "ceder" el sistema para realizar trabajo útil hacia el entorno: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; donde las magnitudes entalpía, H , entropía, S , y temperatura, T , están referidas a los



I. Álvarez-Serrano



M. A. Arillo



M. L. López



P. Martín



C. Pico



M. L. Veiga

¹Dpto. de Química Inorgánica I, Facultad de CC Químicas, UCM, 28040 Madrid.

²Dpto. de Ciencias Experimentales, Facultad de Educación, UCM, 28040 Madrid.

C-e: ias@quim.ucm.es

Recibido: 02/12/2009. Aceptado: 23/03/2010.

componentes del sistema. Conforme avanza la reacción, ΔG va siendo menor en valor absoluto y, cuando se alcanza el equilibrio, se tiene que $\Delta G = 0$; en condiciones estándar, se obtiene la siguiente relación con la constante de equilibrio, K_{eq} : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$.

En el caso de reacciones redox, con transferencia de electrones entre dos especies químicas, la variación de la energía de Gibbs está también relacionada con el valor del potencial: $\Delta G^\circ = -n F E^\circ$ (J/mol = C/mol V); siendo n la cantidad de electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday (o carga eléctrica que transporta un mol de electrones, es decir, $1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) y E° el voltaje de la celda en condiciones estándar. Mientras que E° es un término intrínseco de cada par de electrodos (factor de intensidad), la cantidad de electricidad que puede obtenerse, nF , está determinada por la cantidad de reactivos disponible en el sistema (factor de capacidad). La variación negativa de ΔG° implica que el potencial deba ser positivo en una reacción espontánea.

El dispositivo más conocido de una reacción redox es la celda de Daniell. Entre dos electrodos metálicos de Zn y Cu, sumergidos en disoluciones de sus iones respectivos, Zn^{2+} y Cu^{2+} , se establece una diferencia de potencial (ddp) que es consecuencia de la tendencia a producir la oxidación en el Zn y la reducción en el Cu. El potencial del oxidante siempre es más alto que el del reductor y el potencial eléctrico resultante, experimental, es la diferencia entre ambos:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,10 \text{ V.}$$

Al tomar como referencia cero de los potenciales el del electrodo de hidrógeno, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$, se obtienen los valores de los potenciales estándar de los sistemas indicados: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. Dichos potenciales se refieren a concentraciones (actividades = 1) de los iones disueltos 1 M y presiones parciales (fugacidades = 1) de los gases de 1 bar. Los valores de estos potenciales se pueden evaluar a partir de otras magnitudes termodinámicas, como son las entalpías de formación, $\Delta_f H^\circ$, las de vaporización de los metales, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$, las de hidratación, $\Delta_{\text{hid}} H^\circ$, y las energías de ionización, I , para alcanzar los estados de oxidación de los cationes presentes. Con estos datos se construye un ciclo termodinámico (basado en la ley de Hess), como el representado en la Figura 1. En la Tabla 1 se muestran los valores de las entalpías anteriores referidas a algunos cationes. Las componentes fuertemente endotérmicas (procesos de vaporización y, sobre todo, de ionización) se compensan prácticamente con las exotérmicas de hidratación, siendo estas últimas de gran interés para comprender la tendencia termodinámica a que se realicen los procesos redox considerados (en todos estos casos, M^{2+}/M).

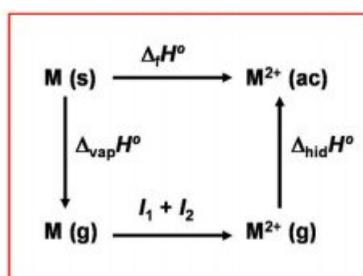


Figura 1. Ciclo de formación de cationes disueltos a partir del metal.

Los valores de $\Delta_f G^\circ$ se obtienen teniendo en cuenta la contribución de la entropía del proceso global (aunque su influencia es relativamente pequeña en los casos citados y las entalpías suelen representar una buena aproximación). Estos comentarios tienen interés para comprender mejor la naturaleza de los procesos redox y la utilidad de los argumentos termodinámicos en diferentes contextos.

Tabla 1. Magnitudes implicadas en la reducción de metales.

	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ$ kJ/mol	$I_1 + I_2$ kJ/mol	$\Delta_{\text{hid}} H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	E° , V (M^{2+}/M)
Ca	190	1710	-2440	-540	-553	-2,87
Co	415	2410	-2890	-65	-55	-0,28
Cu	340	2700	-2980	60	65	0,34
Zn	130	2640	-2930	-160	-147	-0,76

Una vez analizado el significado de los potenciales, una observación importante es que la ddp que se establece entre los dos electrodos representa el trabajo útil que puede obtenerse a partir de la reacción química considerada. La corriente eléctrica se genera en el ánodo y los electrones circulan hacia el cátodo al cerrar el circuito mediante un hilo conductor; ello supone un trabajo eléctrico aplicable en un dispositivo exterior que funcione con energía eléctrica.

Otro elemento conceptual de interés es que la diferencia de potencial, E° , es una magnitud intensiva (no depende de la cantidad de sustancia implicada en el sistema) y es igual a la relación entre dos magnitudes extensivas, como son la energía y la carga transportada. Tales magnitudes deben referirse a la misma cantidad de sustancia, y por ello al mismo número de electrones intercambiados en las semi-reacciones anódica y catódica. Este es el principio de ajuste de las reacciones redox: los coeficientes de los reactivos se ajustan sobre la base del número de electrones que intervienen en cada semi-reacción. Una consecuencia de lo anterior es que, una vez ajustados los coeficientes estequiométricos, el valor del potencial de la celda no varía aunque todos ellos se multipliquen por cualquier factor. Al despejar el potencial de la ecuación anterior, resulta:

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / nF$$

Lo que evidencia que el potencial de la celda representa la variación de energía libre por mol de electrones intercambiados.

Finalmente, puede comprobarse que las reacciones redox espontáneas son prácticamente irreversibles, es decir, que cuando $\Delta G^\circ < 0$ (proceso con $E^\circ > 0$) la K_{eq} tiene un valor muy elevado.

Los recursos energéticos y la química

La mayor parte de la energía utilizada en el mundo procede de recursos no renovables; esta realidad hace acuciante el desarrollo de otros recursos capaces de proveer la energía necesaria a partir de materias primas que puedan regenerarse y, en lo posible, mediante métodos eficientes y limpios. Se entiende por eficiencia energética la cantidad de energía útil que se puede obtener de un proceso; la termodinámica impone que una parte de la energía que podría producirse teóricamente siempre se desperdicia.

De la amplia variedad de métodos que aplica la química para producir energía, nos centraremos en los que permiten

obtener electricidad y, en especial, en el hidrógeno como recurso o vector energético químico; se habla de vector energético porque el hidrógeno no es una materia prima sino una sustancia derivada capaz de "almacenar" energía. Así, la electricidad y el hidrógeno tienen en común que son fuentes secundarias de energía –o portadores– que se usan para desplazar y suministrar energía de alguna forma que sea utilizable. El hidrógeno se puede preparar del gas natural o también obtenerlo del agua por medios químicos; el problema en el primer caso es que procede de una fuente no renovable y, en el segundo, que resulta demasiado caro y por ahora no puede competir económicamente con otros combustibles.

En nuestros días, el almacenamiento y producción de energía electroquímica son dos retos de prioridad estratégica. Al respecto, nos referiremos a las celdas de combustible y baterías, con muy variadas y extendidas aplicaciones: telecomunicaciones, usos domésticos, transporte, etc. También se emplean los condensadores electroquímicos que presentan ciertas semejanzas con los otros dispositivos. Tales semejanzas derivan de que en los tres casos hay dos electrodos en contacto con un electrolito y que los procesos tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito, de forma que el transporte de iones y electrones se verifica por separado y simultáneamente; no obstante, los mecanismos de almacenamiento y conversión de la energía son diferentes.

Baterías

El término batería describe un conjunto de celdas electroquímicas que están conectadas entre sí para proporcionar el voltaje (V) y la capacidad (A h kg⁻¹) deseados. En esencia, cada celda consta de dos electrodos, donde se producen las reacciones químicas que intercambian electrones, y un electrolito, que permite la transferencia de iones entre los electrodos. Un conductor externo conecta ambos electrodos y transporta la corriente eléctrica al dispositivo. Suele incorporarse un separador –material poroso e inerte–, que es una barrera física entre los electrodos para evitar que se produzca un cortocircuito.

Con fines comparativos, la Figura 2 presenta esquemas de una pila y de un condensador. El electrolito es un medio conductor de iones (pero no electrónico; es un dieléctrico) y los electrodos deben ser buenos conductores de electrones (y de iones).

Las baterías son sistemas cerrados, de forma que en un mismo compartimento se produce el almacenamiento y la conversión de la energía. En cambio, las celdas de com-

bustible, que se tratan más adelante, son sistemas abiertos al recibir del exterior el suministro de reactivos. Los condensadores electroquímicos, también llamados frecuentemente supercondensadores, almacenan la energía eléctrica en una doble capa eléctrica entre cada electrodo y el electrolito; la electricidad no procede de reacciones redox sino que los iones se orientan en la interfase electrodo-electrolito y se producen movimientos de electrones por el circuito externo.

La investigación actual en baterías se centra en la obtención de electrodos y electrolitos para construir con ellos los dispositivos; tanto en microbaterías como en las destinadas a dispositivos portátiles y vehículos eléctricos o híbridos. En definitiva, se trata de obtener electrodos con alta energía específica, intercambio iónico rápido de especies iónicas y larga vida, siendo para ello esenciales los aspectos de composición, estructura y morfología de los materiales.

a. Curvas de descarga

La diferencia de potencial teórica, E° , deducida de la relación termodinámica con la energía de Gibbs, es mayor que la que se obtiene en la práctica, debido a factores cinéticos del proceso y fenómenos de polarización en los electrodos. Por tanto, la curva experimental (Fig. 3) muestra inicialmente cierta caída de voltaje con respecto al correspondiente al circuito abierto, debida a la resistencia óhmica de los materiales, $I \cdot R$; una segunda meseta central, en la que el voltaje permanece casi constante, corresponde a las variaciones de concentraciones de especies activas en la interfase electrodo-electrolito según progresa la reacción; por último, hay una caída final cuando el proceso se está agotando. Al llegar a este límite debe procederse a la recarga (o a la sustitución en las baterías primarias). En un dispositivo ideal, la recarga seguiría las mismas pautas, en sentido inverso, si bien en la práctica va disminuyendo paulatinamente el voltaje obtenido conforme aumenta el número de ciclos de carga-descarga.

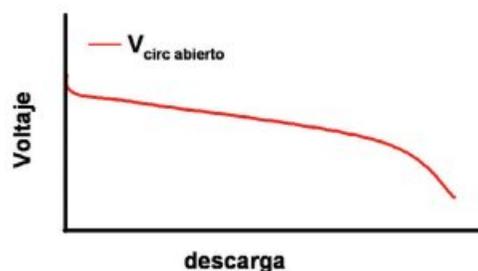


Figura 3. Curva de descarga de una batería.

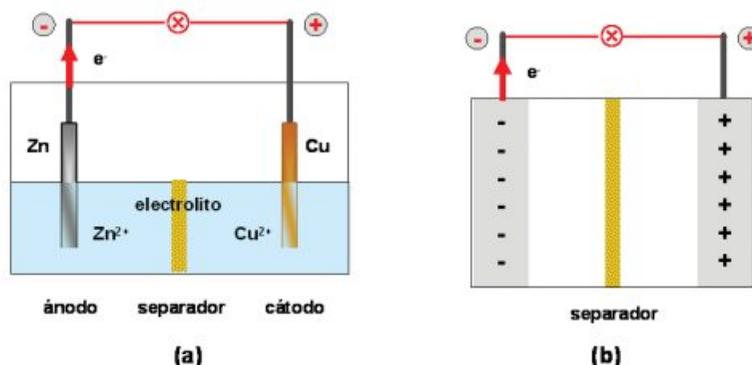


Figura 2. Esquemas: (a) de una pila; (b) de un condensador.

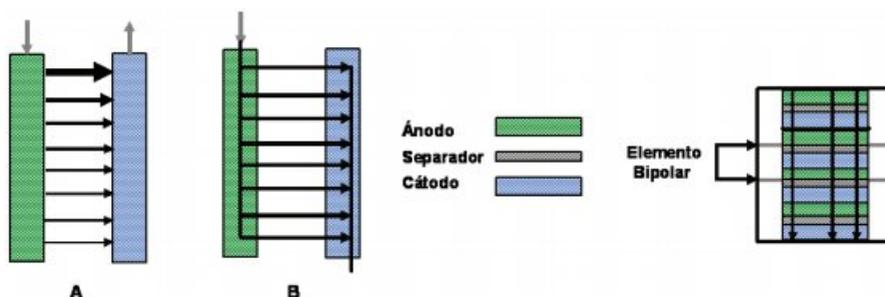


Figura 4. Distribución de la corriente (véase texto).

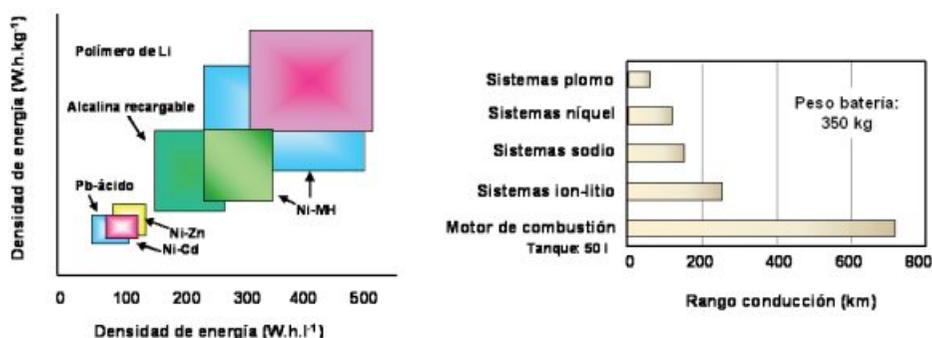


Figura 5. Capacidad de almacenamiento y prestaciones de baterías (Adaptada de ref. [6]).

b. Electrodo

Los electrodos deben poseer alta porosidad de forma que la reacción se produzca tanto en la superficie externa como en el interior de los poros; con ello, aumenta la superficie de contacto del material activo. En algunos casos, el ánodo es de metal (litio o zinc) al cual se añaden polímeros o partículas de grafito para aumentar su porosidad.

Es muy conveniente que la corriente se produzca de modo uniforme entre las superficies de ambos electrodos. Si los contactos con el circuito exterior se sitúan en el mismo lado de los electrodos, el flujo de corriente es más intenso en sus inmediaciones y va disminuyendo conforme aumenta la distancia (Fig. 4.A). Al colocar los contactos en lados opuestos de los electrodos, la resistencia es semejante en cualquier punto de la superficie de los electrodos y la corriente es uniforme (Fig. 4.B). Otra opción es incorporar una placa bipolar de forma que ésta conecta cada ánodo de una celda con el cátodo de otra contigua (Fig. 4.C).

c. Electrolitos

El electrolito es un material dieléctrico, buen conductor iónico, que separa físicamente el cátodo del ánodo y permite la difusión de iones; cada electrolito es sólo estable en ciertos intervalos de voltaje, fuera de los cuales se descompone.

Una disolución acuosa de una sal es termodinámicamente estable hasta 1,23 V, pero por razones (cinéticas) de sobrepotencial, puede soportar hasta unos 2 V. La conductividad de estas disoluciones es del orden de 1 S cm⁻¹ mientras que las de electrolitos orgánicos que se usan en las baterías de litio son mucho menores, 10⁻² a 10⁻³ S cm⁻¹. Las diferencias se deben a la mayor constante dieléctrica del agua con respecto a los disolventes orgánicos y a la mayor energía de solvatación de los iones disueltos. En cambio, los electrolitos orgánicos tienen una estabilidad mucho mayor frente al potencial, soportando unos 4,5 V. La conductividad eléctrica se define como la inversa de la resistividad y ésta se relaciona

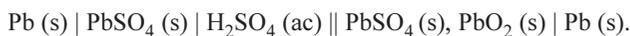
con la resistencia eléctrica (de la ley de Ohm) como el producto de la resistencia por el área del conductor, dividido por su longitud. La resistividad es así una propiedad intrínseca de los materiales, que no depende de su geometría. La resistividad se expresa en ohmios × m y la conductividad en ohmios⁻¹ × m⁻¹; la unidad recíproca del ohmio es el Siemens (S). También se usan como unidades de la resistividad los S × cm⁻¹.

Tipos de baterías

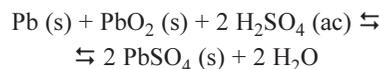
La Figura 5 representa esquemas de la capacidad de almacenamiento de las baterías más comunes (izquierda) y un gráfico comparativo (derecha) de sus prestaciones con respecto a combustibles del petróleo en los desplazamientos de un vehículo. Se evidencia así la escasa competitividad que aún poseen las baterías para el transporte, siendo más factible en un futuro inmediato el uso de vehículos híbridos. A continuación se describen algunas de las baterías mencionadas.

a. Plomo-ácido

Las baterías o acumuladores de plomo-ácido predominan en el mercado de las baterías recargables y se basan en principios ya establecidos hace 150 años. La celda puede esquematizarse:



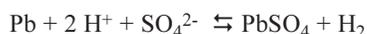
La reacción global es la siguiente, y transcurre hacia la derecha en la descarga:



En ese sentido se consume ácido sulfúrico, lo que produce una disminución de la densidad del electrolito (al ser el ácido unas dos veces más denso que el agua) y la medida de la densidad es un buen indicador del estado de carga. Los procesos anódico y catódico son:



El voltaje resultante real es de unos 2 V y al conectar en serie seis de estas celdas resulta una ddp total de 12 V. El alternador del vehículo invierte el sentido espontáneo y recarga la batería. Un proceso indeseable es la autodescarga, que implica ciertos riesgos por el desprendimiento de hidrógeno dado que, como indica su potencial, el plomo es reductor frente al hidrógeno, en medio ácido:



Este PbSO_4 precipita en el fondo y no es reutilizable. Otro inconveniente es que la densidad del electrolito aumenta a baja temperatura y ello supone una menor difusión de los iones en su seno. El resultado bien conocido es que la eficacia disminuye con la temperatura, lo que hace difícil arrancar un coche en ambientes muy fríos.

La tecnología de esta batería ha experimentado pocos cambios desde finales del siglo XIX y, en estos momentos, su uso para ser fuente de energía en vehículos eléctricos presenta el inconveniente de su elevada masa. La densidad de energía máxima es de sólo unos 35 A h kg^{-1} , si bien en la práctica es bastante menor.

b. Níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico

Las baterías de **Ni-Cd** funcionan con ánodo de Cd, cátodo de Ni(OH)_2 y disolución de KOH como electrolito, formándose Cd(OH)_2 . Durante mucho tiempo fueron las únicas empleadas en muy diversos dispositivos portátiles. Actualmente, estas baterías están siendo desplazadas en el mercado por las de níquel-hidruro metálico (**Ni-MH**), en las que el ánodo de cadmio (metal perjudicial para el medio ambiente) es sustituido por un hidruro metálico. Estas últimas muestran muy alta ciclabilidad, de unos 1000 ciclos de carga-descarga, y alta densidad de energía, del orden del doble que las de Ni-Cd. Las baterías de Ni-MH se basan en que determinados metales y aleaciones son capaces de almacenar elevadas cantidades de hidrógeno en su estructura.

Algunos metales de transición y lantánidos dan lugar a hidruros intersticiales (no estequiométricos) en los que el hidrógeno se difunde en el interior de la estructura del metal (Figura 6.a). Varios de estos metales son precisamente los que se utilizan en síntesis como catalizadores de hidrogenación en otros contextos químicos. El proceso de formación del hidruro consiste en la disociación del hidrógeno molecular en la superficie y su distribución por los intersticios de la estructura metálica; a partir de una cierta cantidad de hidrógeno incorporado, se reorganiza la propia estructura del metal. En la reacción global se libera energía, de forma que la componente endotérmica debida a la disociación del H_2 se compensa con la exotérmica de formación del hidruro. Otro aspecto muy interesante, con vistas a la obtención de baterías con electrodos de MH, es que el proceso es completamente reversible y, al calentar el hidruro, se regeneran los elementos iniciales. La cantidad de hidrógeno contenida por ejemplo en el $\text{PdH}_{0,7}$, y que podría parecer muy pequeña a primera vista, es muy superior a la que hay en el H_2 sólido o líquido, por unidad de volumen (Fig. 6.b).

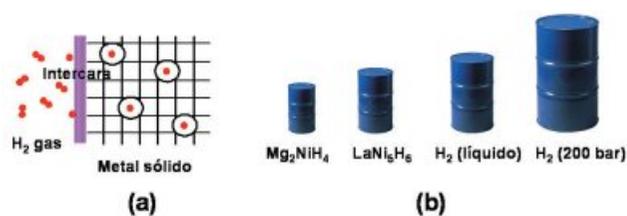


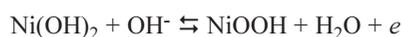
Figura 6. (a) Formación de un hidruro intersticial por difusión de hidrógeno en la estructura; (b) volúmenes comparativos de hidrógeno en Mg_2NiH_4 , LaNi_5H_6 , H_2 líquido y H_2 a 200 bar (de izquierda a derecha).

Entre las aleaciones que atraen más atención como electrodos están las de Mg_2Ni y LaNi_5 ; éstas proporcionan mayor seguridad en el almacenamiento de hidrógeno con respecto a los recipientes a alta presión. Otras alternativas buscan utilizar hidruros de elementos más ligeros (B, Li, Mg, Al, etc.) por las ventajas asociadas que ello conlleva en su almacenamiento y transporte.

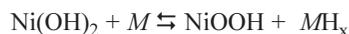
La reacción catódica en la batería de Ni-MH, que ejemplifica el comportamiento general de esta clase de dispositivos, en el sentido de carga (recibiendo electrones de una fuente externa) es:



El " H_2 " es realmente hidrógeno incorporado al metal (MH_x). Por tanto, la reacción inversa, de descarga, implica la cesión de ese hidrógeno desde el MH. La reacción complementaria es:



Y la global, representando el hidruro metálico por MH_x , es:



Estas baterías, además de sus usos para dispositivos portátiles, también son candidatas para la construcción de vehículos híbridos de gasolina-eléctricos.

c. Ion litio

Compiten con las anteriores las baterías de ion litio, con alta densidad de energía y bajo peso, y se consideran los dispositivos con mejores perspectivas de futuro. Ello se basa en que el litio es un metal muy reductor ($E^\circ = -3,04 \text{ V}$) y muy ligero ($M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$, $d = 0,53 \text{ g cm}^{-3}$), lo cual le hace muy adecuado como ánodo y con alta densidad de energía.

Las **baterías primarias** de litio usan un ánodo de este metal, protegido con una lámina permeable a los iones Li^+ . El ánodo actúa como fuente y el cátodo como sumidero de iones Li^+ , igual que sucede con los electrones; éstos circulan por el conductor para realizar un trabajo mientras que los cationes se desplazan a través del electrolito. Como cátodos se usan óxidos como LiCoO_2 , MnO_2 o PbO_2 , muy oxidantes, con aditivos (como el grafito) que mejoran su conductividad electrónica y aumentan su porosidad. Un electrolito muy usado es el LiClO_4 .

En las baterías secundarias de litio el ánodo es un material de inserción de iones Li^+ , por ejemplo en grafito, el cátodo un óxido mixto o un sulfuro, p. ej., LiCoO_2 o LiTiS_2 , y suele

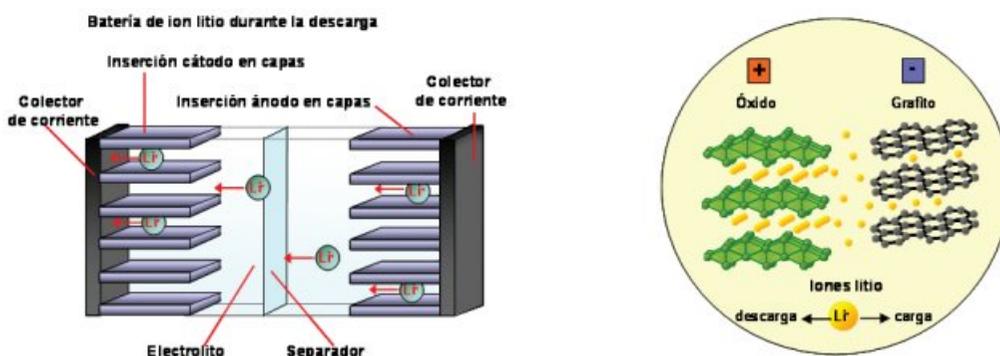


Figura 7. Esquemas de los electrodos de una batería de ion litio, basados en especies de estructura laminar que alojan iones litio. El cátodo está representado a la izquierda (Adaptada de ref. [2]).

emplearse LiPF_6 como electrolito en un disolvente orgánico. Los iones litio son los que realizan los procesos de inserción-desinserción (Figura 7).

Los materiales catódicos deben contener un elemento reducible, como es el caso de metales de transición, en una estructura cristalina abierta en la que se realice con facilidad la intercalación de los iones litio. Además, para que sea eficaz el proceso de carga, la desintercalación debe realizarse de forma reversible, sin que se altere la estructura. Las claves de la eficacia del cátodo son: a) que proporcione una alta capacidad, es decir que pueda alojar mucho litio, hasta un Li^+ por cada ion de transición de la estructura anfitriona; b) que el voltaje, con relación al ánodo, sea elevado, hasta 4 V; c) que los procesos redox sean rápidos. Cierta número de óxidos y sulfuros metálicos cumplen con estos requisitos generales; muchos de ellos son de estructura laminar, ya que es precisamente en el espaciado interlaminar donde se alojan los iones litio; otros tienen estructuras más complejas y no serán comentados aquí, aunque comparten con los anteriores los mismos principios de actuación.

Como complemento, en la Figura 8 se representan las estructuras de algunos de los materiales catódicos más comunes en estas baterías. La estructura cristalina del LiCoO_2 (Fig. 8.a) deriva del tipo NaCl, donde los aniones óxido (en rojo) forman planos compactos, perpendiculares a diagonales principales de la celdilla cúbica; los cationes $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (en gris) y Li^+ (en azul) se alternan a ambos lados de los planos aniónicos, en una distribución de tipo *sandwich* (Fig. 8.b); así se tendría el material totalmente desinsertado. El estado de oxidación formal del cobalto depende del grado de inserción de litio en la estructura, siendo $3+$ para el sistema con inserción completa, LiCoO_2 . Algo semejante sucede en sulfuros, como el TiS_2 , cuya estructura se basa igualmente en la coordinación octaédrica de los cationes de transición; la única diferencia significativa con el caso anterior es que es distinta la secuencia de los planos aniónicos (hexagonal y cúbica, respectivamente). Las baterías basadas en este electrodo de TiS_2 presentan prestaciones más favorables que las de Ni-Cd y de Ni-MH.

Por último, el material anódico más común es el basado en grafito (Fig. 8.c), constituido por planos de átomos de carbono. Todos estos materiales tienen moderada conductividad electrónica, que se aumenta con aditivos, y actúan por tanto como conductores mixtos (electrónicos y iónicos).

Las baterías recargables de ion litio son las de más amplio uso en los equipos portátiles, cuyo consumo alcanza unas

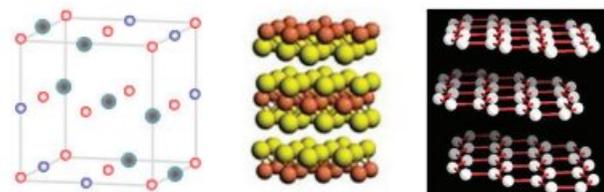
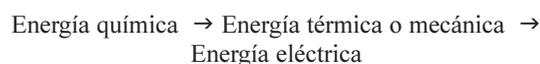


Figura 8. Estructuras de algunos materiales usados en las baterías de litio como electrodos. De izda. a dcha.: LiCoO_2 ; *sandwich*; grafito (webelements.com).

cotas ciertamente impresionantes que se estima en 2/3 del total del mercado de baterías para dichos equipos.

Celdas de combustible

La energía almacenada en el hidrógeno y en combustibles fósiles es mucho más alta que la de las baterías (cf. Fig. 5). Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía capaz de producir energía eléctrica en continuo mediante la combinación electroquímica de un combustible, en general gaseoso, con oxígeno también gaseoso. El proceso puede esquematizarse:



Al suministrar el combustible por el compartimento anódico se producen electrones que pasan al cátodo por el circuito externo; por el compartimento catódico se inyecta continuamente O_2 , que se reduce a aniones óxido. El electrolito permite el paso de iones entre ambos electrodos y cierra el circuito. La fuerza electromotriz es el potencial electroquímico entre los electrodos. La Figura 9 representa un esquema de celdas de combustible de diferentes clases. También se usan dispositivos en los que los combustibles son el gas natural, hidrocarburos o alcoholes procedentes del tratamiento de biomasa. Siempre que haya carbono en éstos se produce CO_2 , poco conveniente por sus efectos medioambientales.

Consideremos el caso del H_2 , que es el combustible más característico. El hidrógeno es muy adecuado porque posee la relación más elevada de energía respecto a su masa; no obstante, si se almacena como gas comprimido o líquido, la masa de los contenedores reduce su densidad energética efectiva. Algo parecido, aunque en menor medida y con mayor seguridad, sucede si se almacena como "hidruro" en metales o aleaciones, según se ha comentado. La energía liberada en

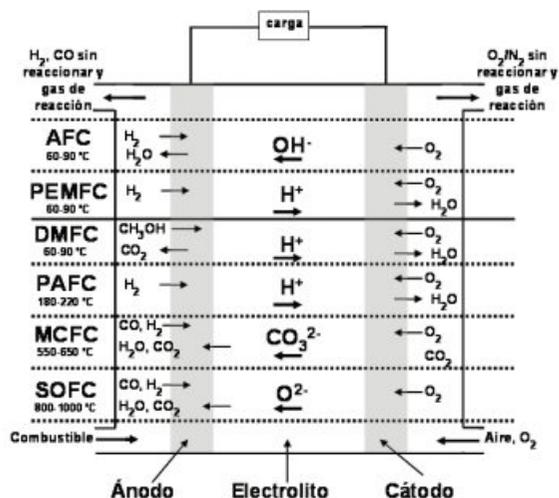
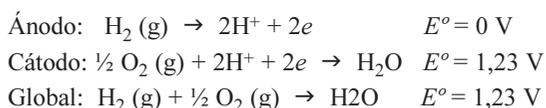


Figura 9. Esquema de diversos tipos de celdas de combustible.

la reacción entre H_2 y O_2 puede transformarse en calor (que vaporice agua y este vapor mover una turbina obteniendo así energía eléctrica) o, también, directamente en energía eléctrica. Este segundo método es mucho más eficiente que el de aprovechar el calor de la combustión ya que no se alcanzan conversiones de calor en trabajo superiores al 50% en esos procesos (se deduce del 2º principio de la termodinámica que la fracción de conversión es $[1 - T_{\text{alta}}/T_{\text{baja}}]$). Las celdas de combustible son así mecanismos alternativos a las electroquímicas tradicionales para obtener electricidad a partir de una transformación química.

Por tanto, la finalidad de la celda de combustible es extraer el máximo trabajo a partir del cambio de energía libre de una reacción en forma de electricidad, en lugar de obtener el trabajo del flujo de calor.

Las celdas de combustible con H_2 comenzaron a usarse para la exploración espacial hace unos 40 años, aunque el principio de su funcionamiento se conoce desde mediados del siglo XIX, al descubrirse la "electrólisis inversa" del agua, es decir que la recombinación de H_2 y O_2 producía una ddp entre dos electrodos:

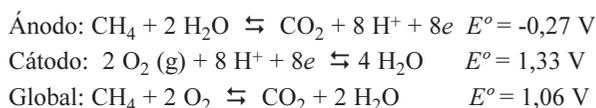


Actualmente también se emplea un electrolito alcalino, de forma que las reacciones en los electrodos son algo diferentes [$H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$; $\frac{1}{2} O_2(g) + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$], pero la reacción neta es la misma.

Otras celdas operan con electrolitos conductores protónicos. En ellas, los iones H^+ generados en el ánodo son transportados hacia el cátodo donde reaccionan con los iones óxido, procedentes de la reducción del oxígeno con los electrones del circuito, formando agua. La ventaja de esta configuración radica precisamente en la formación de agua en la interfase cátodo-electrolito, que evita la dilución del combustible en el ánodo. Las temperaturas de trabajo para este tipo de pilas varían entre 60-90 °C (PEMFC, DMFC, más usadas en automóviles y dispositivos portátiles), y unos 700 °C (PCFC, en instalaciones grandes). En el sector del automóvil, prototipos mixtos de H_2 líquido o gasolina (Ronn

Scorpion o BMW H2R) alcanzan velocidades superiores a 300 km/h.

Entre los combustibles alternativos se encuentra el metano, según los procesos:



La variación de energía libre del proceso neto es $\Delta G^\circ = -818 \text{ kJ/mol}$ y la de entalpía $\Delta H^\circ = -892 \text{ kJ/mol}$, con una pérdida de calor de 75 kJ/mol (eficiencia del 90%).

Las celdas más actuales (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*) utilizan metanol, procedente del tratamiento de biomasa, como combustible. El metanol se oxida directamente en el ánodo y la temperatura de trabajo está entre los 50 y 100 °C. Sus aplicaciones se centran en los vehículos de transporte y dispositivos portátiles; los períodos de funcionamiento entre cargas son muy superiores a los de las baterías. Posee inconvenientes derivados de que poseen baja densidad de corriente y que el catalizador utilizado (Pt) es caro. Las principales ventajas son que el almacenamiento del metanol no requiere de sistemas complicados, como en el caso del hidrógeno, lo que se traduce una reducción drástica de costes, y es un dispositivo de emisión casi cero de subproductos (salvando la formación de CO_2).

Igualmente prometedoras son las celdas de combustible de óxidos sólidos (*SOFC, Solid Oxide Fuel Cells*) cuya tecnología ha despertado entusiasmo desde los proyectos Géminis y Apollo de la NASA. Su producción en 2009 se evalúa en unos 200 millones de dólares. Estas celdas de combustible se basan en un electrolito sólido conductor de aniones óxido. El electrolito más popular es el ZrO_2 estabilizado por calcio u otros cationes; la composición es $Zr_{1-x}Ca_xO_2$. Se "estabiliza" una red de tipo CaF_2 a temperatura ambiente en la que se crean vacantes aniónicas como consecuencia de que los iones Ca^{2+} ocupan posiciones estructurales de la fluorita y la diferencia de estados de oxidación entre Zr^{4+} y Ca^{2+} crea un número equivalente de vacantes aniónicas a los cationes sustituidos, x . La Figura 10 representa esquemas de la celda (izquierda) y la celdilla unidad, con un posible camino de difusión de aniones óxido a través de las vacantes.

El principal objetivo de las *SOFC* es trabajar a temperaturas moderadamente altas (500-700 °C) y con bajas pérdidas por resistencia. Los materiales deben cumplir requisitos de alta conductividad eléctrica, estabilidad química y mínima reactividad entre los componentes. Hasta ahora, la *YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)* y las manganitas o ferritas de lantano son los materiales más ampliamente usados como electrolito y cátodos, respectivamente. Las celdas se acoplan en serie, superponiendo cátodos a ánodos y separadas mediante capas bipolares, permeables a la difusión de los gases.

Una limitación notable de las celdas de combustible es que la velocidad de las reacciones en los electrodos es baja, y por ello también la corriente generada. Entre sus ventajas está que no se necesitan combustibles de alta pureza e incluso se pueden emplear mezclas (véase la Fig. 9). Las *SOFC* se aplican sobre todo en generar electricidad en plantas de varios cientos de kW y se están implantando en vehículos desde 2001, como unidades auxiliares de energía (APU).

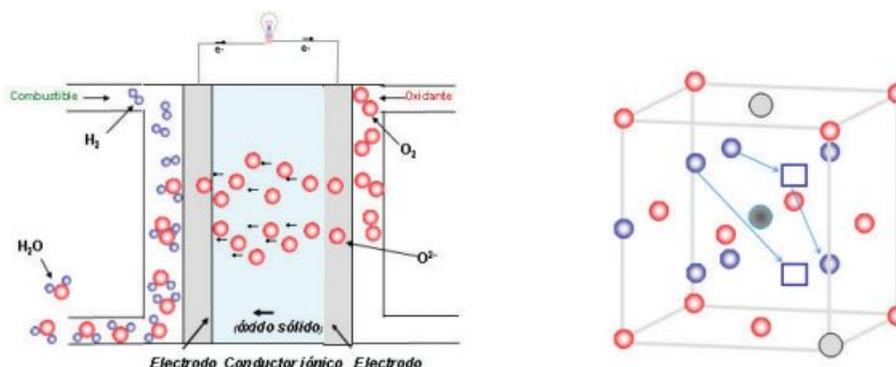


Figura 10. Esquemas de: (a) una SOFC; (b) electrolito $Zr_xCa_{1-x}O_2$ con dos cationes Zr^{4+} (rojos) sustituidos por Ca^{2+} (grises), creando dos vacantes aniónicas (□) y movimiento de aniones a través de vacantes (flechas).

Por último, citaremos las denominadas celdas de combustible regenerativas (RFC), que son capaces de separar el agua en sus elementos por medio de un electrolizador que funciona con energía solar. Los productos se utilizan después como combustibles y oxidantes de una celda de combustible que proporciona electricidad, calor y agua. El agua se vuelve a recircular hacia el electrolizador y así continúa el proceso regenerativo (de ahí su peculiar nombre). Su principal ventaja es que no precisa de una instalación específica para el manejo del hidrógeno.

Conclusiones

La Figura 11 resume el propósito del presente trabajo: presentar y aplicar cierto número de conceptos –termodinámicos, cinéticos, estructurales, reactividad, y en definitiva, químicos– que están implicados en la interpretación de fenómenos tan importantes y útiles en la sociedad actual, como son los relacionados con el almacenamiento y aprovechamiento de la energía. La propia esencia de la química, que trata no sólo de fenómenos e interpretaciones sino también de aplicaciones prácticas, orienta la investigación actual en este campo.



Figura 11. Relación entre la química y la energía.

Si bien es cierto que, con frecuencia, pasan muchos años –y, como se ha esbozado en algún caso, incluso un siglo o más– hasta que se obtienen dispositivos que transforman fenómenos en tecnología, es evidente el interés de seguir estudiando procesos básicos que fundamentan dicha tecnología. La docencia, pues, cumple un papel primordial en este desarrollo: incentivar el interés de los estudiantes por el conocimiento de las bases conceptuales de la química, que deben complementarse con el conocimiento –al nivel que sea adecuado en cada etapa del proceso formativo– mostrándoles algunas de las aplicaciones que derivan y que influyen en su actividad cotidiana.

Dedicatoria y agradecimiento

A la memoria del Prof. D. Salvador Senent, de quien tanto aprendimos quienes tuvimos la fortuna de compartir su entrañable amistad.

Agradecemos a la UCM la concesión del PIE-28 (2009).

Bibliografía

- [1] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, **2008**, *451*, 652–657.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, *414*, 359–367.
- [3] B. C. H. Steele, A. Heinzel, *Nature*, **2001**, *414*, 345–352.
- [4] L. Schlapbach, *Nature*, **2009**, *460*, 809–811.
- [5] M. R. Palacín, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2565–75
- [6] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. White, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4463–4492.
- [7] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4245–4270.



Challenges in Physical Chemistry
and Nanoscience (ISACS2)

13-16 July 2010 • Budapest, Hungary