



**Sistemas de almacenamiento de energía
y el uso de biopolímeros electrolitos**

Judith Cardoso, Dora Nava, Gregorio Guzmán
Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Resumen

El almacenamiento de energía se convirtió en un factor dominante en el desarrollo económico con la introducción generalizada de electricidad y químicos combustibles refinados, como el carbón, la gasolina, los biocombustibles y el hidrógeno, por lo que tiene un papel vital en el esfuerzo por combinar la prestación de servicios de energía sostenible. Existe una gran diversidad de sistemas de almacenamiento que dependen de su funcionamiento como son: mecánico (acumuladores hidráulicos); térmicos (acumulador de vapor, almacenamiento térmico) y electroquímicos (celdas de combustible, supercapacitores, y baterías). Las baterías, son celdas secundarias recargables, que se han desarrollado para actuar con un principio reversible. Las baterías de ión litio son las más prometedoras debido a que posee un potencial de descarga intrínseco de peso liviano. Este tipo de baterías contienen electrolitos líquidos inflamables que pone en riesgo la seguridad del sistema durante su operación. Por esta razón se ha propuesto sustituirlos por electrolitos sólidos no inflamables. El uso de materiales innovadores en baterías de ión litio, tales como biopolímeros, permite obtener materiales económicos, amigables al medio ambiente y con alta estabilidad electroquímica.

Abstract

Energy storage systems have had a boom in electronic technologies powered by renewable energy systems. Petrochemical fuels in common use such as coal, gas, biofuels and hydrogen have become the dominant form of primary energy storage. On the other hand, the electrochemical systems (supercapacitors, fuel cells and batteries), considered as secondary storage systems, already are rechargeable systems since they generate electricity through electrochemical reactions, which are reversible. The batteries have been widely used mainly for application in mobile devices such as laptops, camcorders and mobile phones, without forgetting your application in the emerging industry of electric cars. The use of innovative materials in Lithium, such as biopolymers, batteries allows you to obtain economic, environmentally friendly materials with high electrochemical stability and the environment.

Introducción

La energía renovable y la sostenibilidad energética

son uno de los grandes retos de la sociedad actual debido a la limitación de los combustibles fósiles, su precio elevado y los riesgos que conlleva la producción de la energía nuclear. La población actual mundial es de 6.000 millones de personas y se espera que para el año 2050 la población se duplique y el requerimiento de energía se espera que se triplique [1]. Las fuentes de energía deberán ser principalmente libre de carbono y dependerá del nivel de CO₂ atmosférico que se pueda tolerar respecto de su impacto sobre el cambio climático global. Se debe recordar que una gran parte de estas emisiones proviene de la quema de derivados del crudo del petróleo en motores de combustión interna en los sistemas de transporte: coches, camiones, etc.

La energía obtenida por estos medios es intermitente, debido a las variantes que experimentan las fuentes naturales, como por ejemplo: la velocidad del viento sobre las turbinas eólicas, la radiación solar en las fuentes fotovoltaicas, la altura de las olas del mar en las fuentes mareomotrices, entre otros. Como consecuencia se han desarrollado diferentes formas para almacenar la energía remanente a fin de utilizarlo cuando sea necesario y las condiciones de operación del sistema eléctrico lo permitan.

Sistemas de almacenamiento

El almacenamiento de energía tiene un papel vital en el esfuerzo por combinar el suministro de energía sostenible con el estándar de servicios técnicos. Para los consumidores industriales, comerciales y privados es inaceptable una respuesta tardía a una demanda de energía y de los niveles de potencia requerida que puede conducir errores de aplicación. Los sistemas de almacenamiento de energía cumplen con los requisitos para el suministro de energía en la medida requerida por los consumidores.

Las tecnologías de almacenamiento de energía se dividen generalmente en tres grupos principales: mecánico, electromagnético y electroquímico (Figura 1) y dentro de esta clasificación se señalan a los sistemas de corta, mediana y larga duración. Los de corta duración son los sistemas mecánicos que incluyen: almacenamiento hidrobombado como energía potencial del agua a diferentes elevaciones; volantes, como energía cinética en aire comprimido; y "flywheels" como energía cinética en discos en rotación. Los de duración mediana son los de

almacenamiento electromagnético que incluye inductores SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) como energía electrostática y supercondensadores como energía en un campo magnético. Mientras que las de larga duración son las de almacenamiento electroquímico, incluye dispositivos de alta capacidad como los supercapacitores, celdas de combustible (acumulación de energía basada en hidrógeno); así como baterías[2].

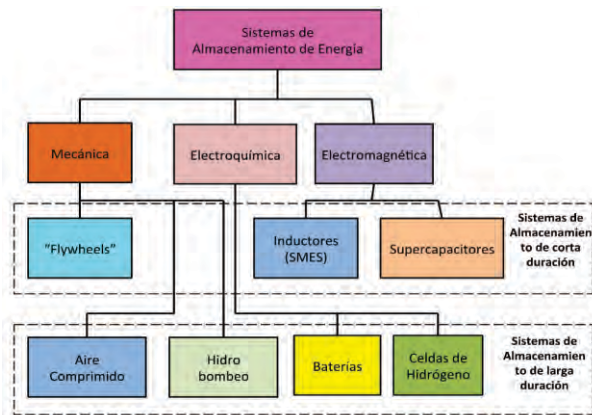


Figura 1. Clasificación de sistemas de energía [adaptado de la referencia 2]

Supercapacitores

Un supercapacitor (ultracapacitor o double layer capacitor) es una nueva tecnología de almacenamiento de energía. Son dispositivos que tienen un principio de operación similar a un condensador tradicional. Sin embargo, su capacidad y corriente de descarga es mucho más alta y, por ello los supercapacitores se utilizan como unidades de almacenamiento en sistemas de potencia, vehículos, entre otros. La diferencia principal con respecto a los condensadores convencionales reside, por una parte, en que almacenan la energía en la interfase entre un electrodo conductor poroso y un electrolito líquido conductor, y por otra parte, la superficie aumenta mucho debido a la porosidad elevada del electrodo [3].

Celdas de combustible

Se trata de un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería, pero se diferencia, de esta última, debido a que permite el abastecimiento continuo de los

reactivos consumidos. Las celdas de combustible tienen grandes beneficios sobre las tecnologías convencionales basadas en la combustión y se emplean actualmente en muchas plantas de energía y en los automóviles eléctricos. Una celda de combustible consiste en dos electrodos separados por un electrolito. En el ánodo se ioniza el hidrógeno, perdiendo un electrón el cual pasa por un circuito y genera energía eléctrica. Por otro lado el hidrógeno llega al otro electrodo pasando por el electrolito y se combina con el oxígeno del aire lo que genera agua de residuo, sin utilizar ningún tipo de combustión, evitando la producción de gases contaminantes de aire que crean el smog. [5] (Figura 2). Hay dos tipos de celdas, las que utilizan membranas poliméricas de intercambio protónico y las que utilizan óxidos sólidos. Las primeras tienen ciertas ventajas como operar a bajas temperaturas, son ligeras y más compactas, lo que las hace ideales para aplicaciones en autos.

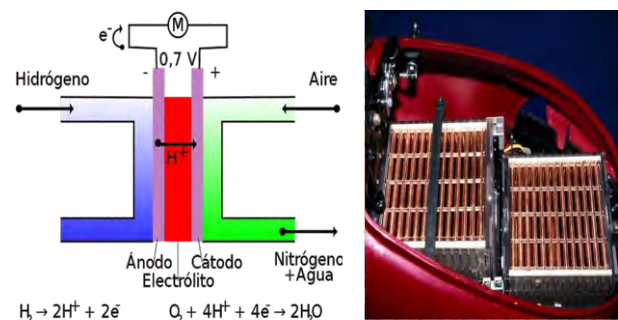


Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible basada en hidrógeno y su aplicación en un automóvil eléctrico [obtenido de la referencia 5]

Una de las ventajas es que el hidrógeno se puede producir a partir de una amplia variedad de fuentes de energía primaria, incluidas la energía solar y la eólica. Al comprimirse, ofrece una mayor densidad energética, que las baterías. Varias compañías automotrices han trabajado en el desarrollo de esta tecnología como Toyota, quien ha lanzado al mercado un auto de celda de combustible. Sin embargo, para utilizar al hidrógeno a escala global, se requieren avances significativos científicos y técnicos. Uno de los retos más importantes es desarrollar sistemas de

almacenamiento de hidrógeno económicamente accesibles y de fácil transporte, como es el caso de los 4 kg de hidrógeno que se necesitan para una distancia práctica de conducción, que ocuparía 49 m^3 . El problema en el almacenamiento de hidrógeno consiste no solo en reducir su volumen, sino también en su baja absorción sobre diferentes materiales, su alta volatilidad y su rápida combustión, por lo que cualquier tecnología que lo emplee se enfrentará a estos problemas [1,4].

Pilas y baterías

Una pila, es una celda primaria que produce electricidad en un proceso químico irreversible y es necesario eliminarla y sustituirla cuando se agota. Las baterías, son celdas secundarias acumuladoras, que actúan de acuerdo con un principio reversible y es posible recargarlas varias veces, conectándolas con una fuente de corriente eléctrica.

Estos dispositivos convierten la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de reacciones de oxidación y reducción electroquímica. El tipo de energía generada es independiente de la combustión, y de las limitaciones del ciclo de Carnot dictado por la segunda ley de termodinámica; por lo tanto, las baterías presentan eficiencias más altas en la conversión de energía [4].

Baterías Rocking chair (Ion -litio)

Las baterías secundarias de litio son las más prometedoras debido a que poseen un voltaje de descarga intrínseco con un peso relativamente ligero. En 1991, Sony lanzó al mercado el concepto revolucionario de una batería secundaria de litio de alta calidad; la llamada "batería de iones de litio" los iones de litio oscilan entre el ánodo y el cátodo a través de un electrolito líquido, como si fuese una mecedora balanceándose de un lado a otro (figura 3). Este comportamiento, en inglés se define como "rocking chair", de donde se deriva su nombre [5].

La demanda en el desarrollo de baterías de ion litio con mayor densidad energética, ha llevado al diseño de electrodos con voltajes arriba de 5.0 V, además de ofrecer un tiempo de vida largo, trabajando a temperaturas elevadas. Este tipo de baterías contienen electrolitos orgánicos inflamables, por lo que se pone en riesgo la seguridad del sistema durante su operación. Por esta razón se ha propuesto sustituir este tipo de electrolitos por electrolitos sólidos no inflamables. Actualmente, se están desarrollando polímeros para su uso como electrolitos en este tipo de sistemas de almacenamiento. Por lo tanto, la investigación de materiales poliméricos en combinación con moléculas orgánicas e inorgánicas, la hace un área novedosa en el desarrollo de los mismos [5].

Materiales poliméricos y su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía

Este tipo de baterías contienen electrolitos líquidos inflamables que pone en riesgo la seguridad del sistema durante su operación. Por esta razón se ha propuesto sustituirlos por electrolitos sólidos no inflamables. El uso de materiales innovadores en baterías de ion litio, tales como biopolímeros, permite obtener materiales económicos, amigables al medio ambiente y con alta estabilidad electroquímica [6].

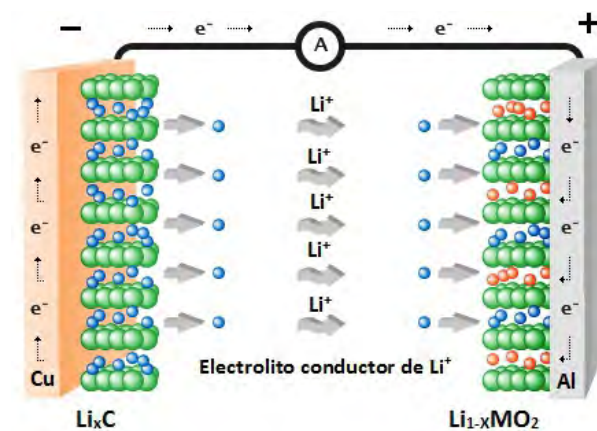


Figura 3. Funcionamiento del proceso de descarga de una batería de ion litio, donde $M = \text{Fe, P, Co o Mn}$.

Armand y colaboradores fueron pioneros en proponer los electrolitos poliméricos basados en el POE, poli(óxido de etileno) posteriormente evolucionaron hacia nuevos electrolitos de tipo gel, nanocompositos o membranas porosas de poli(fluoruro de vinilideno) [7-9].

De acuerdo a lo anterior, las baterías poliméricas recargables de ion litio (BPLi) utilizando polímeros electrolitos sólidos (PES) son consideradas como la siguiente generación de almacenamiento de energía para productos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. La estrategia para diseñar un PES debe considerar las siguientes propiedades:

- El polímero debe ser amorfo, ya que los polímeros semicristalinos sólo muestran una conductividad adecuada, por arriba de su temperatura de fusión, como es el caso del POE.
- La temperatura de transición vítrea debe de estar por debajo de la temperatura ambiente, y puede modificarse con disolventes denominados plastificantes. Este factor señala la factibilidad del movimiento cooperativo de las macromoléculas que permite la difusión de los iones litio.
- Se requiere estabilidad térmica y electroquímica; es decir una ventana de potencial amplia, en la que el electrodo no se modifique estructuralmente durante la carga-descarga.
- Alta conductividad iónica (10^{-4} a 10^{-2} S/cm) que permita un buen rendimiento electroquímico.

En la actualidad, la mayoría de los electrolitos poliméricos presentan propiedades de transporte poco adecuadas, para cumplir con los requisitos que demanda el estado del arte de las baterías de ión litio. Bajo este criterio se ha intentado mejorar las propiedades de transporte incorporando líquidos iónicos (LIs) [10-12]. Los LIs están conformados de cationes orgánicos y de aniones tanto orgánicos como inorgánicos; las interacciones iónicas que ocurren en el medio, les brinda características muy interesantes, como estabilidad térmica, electroquímica, alta conductividad iónica y una volatilidad casi nula. Por lo tanto, resultan ser atractivos para transferir sus propiedades en polímeros electrolitos, cubriendo así los requisitos que se demandan, en el desempeño adecuado de las baterías [2-4]. Además se mejoran las propiedades mecánicas, obteniendo un electrolito sólido flexible que minimiza la separación entre las fases electrodo-electrolito [13-14]. Para electrolitos en baterías de ión litio se ha utilizado principalmente el líquido iónico compuesto por el catión 1-butil-1-metilpirrolidona (PYR11)⁺ y el anión bis (trifluorometanosulfonil)imida (TFSI)⁻. Este líquido es denotado como PYR₁₁TFSI.

Biopolímeros electrolitos

Los biopolímeros son materiales potencialmente reciclables y que pueden obtenerse de fuentes renovables además de ser teóricamente muy atractivos. Este es el caso de los biopolímeros tales como el quitosano y el almidón [15]. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar la quitina (provenientes de los caparazones de moluscos como el camarón) con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. El quitosano es el producto obtenido por la desacetilación de la quitina y su monómero es el 2-amino-2-desoxi-β-D-glucosa y posee mejores propiedades de reactividad y solubilidad. Se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, de alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable (Figura 5) [16]. En el grupo de investigación de biopolímeros de la Dra. Cardoso (área de polímeros en la UAM-I) se ha investigado dos estructuras derivadas del quitosano, el quitosano sulfonado (QS) y el quitosano anfolítico (QA) con cargas positivas y negativas unidas por enlaces covalentes. Las propiedades que poseen estos polímeros



Figura 4. Diferente usos de los materiales poliméricos en aplicaciones de energía [adaptado de la referencia 6]

funcionalizados, les otorga la capacidad de disociar sales, ayudando a la conducción del ión litio (Tabla 1). La adición del LI (PYR11TFSI) proporciona un material sólido flexible, cuya conductividad se incrementa en dos órdenes de magnitud, 10^{-4} , (Tabla1). Estas propiedades han permitido postular a ambos derivados del quitosano, como biopolímeros electrolitos.

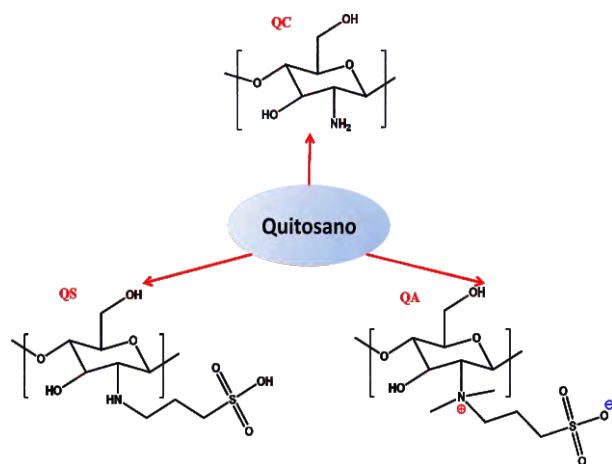


Figura 5. Derivados del quitosano. QC: quitosano desacetilado (95%); QS: quitosano sulfonato (94%); QA: quitosano con grupos anfolitos (46%).

Tabla 1. Conductividad iónica a 25 °C de diferentes biopolímeros.

Polímero	QS	QS/LiPF ₆	QA	QA/LiPF ₆	QA/PYR ₁₁ TF SI	QA/LiPF ₆ / PYR ₁₁ TFSI
$\sigma_{25^{\circ}\text{C}} / \text{S cm}^{-1}$	7.1×10^{-8}	6.5×10^{-8}	4.4×10^{-7}	4.2×10^{-6}	1.3×10^{-4}	6.4×10^{-5}

Conclusiones

Los sistemas de almacenamiento coadyuvan al uso de energías renovables. Las nuevas tecnologías en este aspecto requieren del uso de materiales amigables con el medio ambiente, económicos y de fácil acceso. El uso de biopolímeros derivados de quitosano y almidones como polímeros electrolitos ha tenido un gran auge. Se mostraron como ejemplo, la modificación química de quitosano y, que mediante la adición de una sal de litio (LiPF₆) y un líquido iónico, se logró una conductividad iónica del orden de 10^{-4} S/cm a 25 °C, lo que los convierte en buenos candidatos para ser utilizados en baterías de ión litio.

Referencias

1. Bisquert, D. Cahen, S. Rühle, G. Hodes, and A. Zaban, "Physical chemical principles of

photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye- sensitized solar cells.," J. Phys. Chem. B 108, 8106 (2004).

2. Comparative Review of Long - Term Energy Storage Technologies for Renewable Energy Systems A. Andrijanovits, H. Hoimoja, D. Vinnikov. Electronics and Electrical Engineering 118, 21 (2012).

3. J.I. San Martín, I. Zamora, J.J. San Martín, V. Aperribay, P. Eguía. "Energy Storage Technologies for Electric Applications" Consultado el 5 de julio de 2014. Energy%20Storage%20Technologies%20for%20Electric%20Applications.webarchive

4. Pilas de combustible. National Geographic. Consultado 24 de junio de 2014 <http://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/calentamiento-global/fuel-cell-profile>.

5. D. Linden, T. B. Reddy, 2002, "Handbook of Batteries", 3a Ed, McGraw- Hill, USA.

6. N. Casado, G. Hernández, D. Mecerreyes, M. Armand. "Polímeros innovadores para almacenamiento de energía". Innovative Polymers for Energy Storage (IPES). Consultado 25 de junio 2014. www.cicnetwork.es/upload/pdf/secciones/entornocic2.pdf

7. M. Armand, J.M. Chabagno and M. Duclot, "Polyethers as solid electrolytes" in?P. Vashitshta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, Fast ion Transport in Solids. Electrodes and Electrolytes, North Holland Publishers, Amsterdam (1979).

8. F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi & B. Scrosati Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries Nature 394, 456-458 (1998).

9. A.M. Christie, S.J. Lilley, E. Stauton, Y.G. Andreev, P.G. Bruce, "Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes" Nature, 433, 50 (2005).

10. D. MacFarlane, M. Forsyth, P. Meakin, N. Amini J. Phys. Chem. B 103, 4164 (1999).

11. G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, *Electrochim. Acta* 54, 1325 (2009).

12. Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 12, 2196 (2006).

13. V. Koch, C. Nanjundiah, G. Appetecchi, *B. Scr. J. Electrochem Soc.* 142 L116, (1995).

14. R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* 8, 482 (2006).

15. Finkenstadt, V.L, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67, 735-745 (2005).

16. N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, H. Ohno, *Macromolecules* 39, 6924 (2006).