



Dispositivos de almacenamiento y generación de energía eléctrica basados en materiales cerámicos avanzados

Emilio Pradal Velázquez¹, Armando Reyes Montero²

¹ Facultad de Química, UNAM

² Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

epradalv@quimica.unam.mx

En la actualidad, contar con un suministro confiable de energía resulta indispensable para el desarrollo de la sociedad. La Organización de las Naciones Unidas (ONU), entre sus objetivos de la agenda 2030 para el desarrollo sostenible, ha planteado la necesidad de asegurar el acceso universal a energía asequible, segura y sustentable. Satisfacer este objetivo requiere la implementación de redes eléctricas con un portafolio amplio de fuentes de energías limpias que a su vez evitaría la dependencia de una sola fuente de energía, lo cual es un problema estratégico para cualquier nación. Para atender las necesidades de generación y almacenamiento de electricidad es fundamental el desarrollo de nuevas tecnologías y la mejora de aquellas existentes. Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos no metálicos que la humanidad ha aprovechado desde hace siglos, principalmente porque son durables. Desde el siglo pasado, el avance de la ciencia ha permitido el desarrollo de estos con

propiedades funcionales (como: eléctricas, magnéticas, ópticas), las cuales pueden modificarse para adaptarlos a aplicaciones específicas. Estos materiales son candidatos óptimos para la fabricación de dispositivos apropiados que permitan contribuir a la solución del problema energético. En este artículo se presentan algunos dispositivos usados o propuestos para la producción o el almacenamiento de energía que dependen de las propiedades fisicoquímicas de los materiales cerámicos avanzados.

Almacenar energía a gran escala y con alta eficiencia (es decir, que se recupere la mayor parte de la energía almacenada) es fundamental para la transición hacia un nuevo sistema energético, donde se promueve una flexibilidad entre la producción de energía renovable y su distribución, garantizando así que esta última esté de acuerdo con la demanda. Además, introducir dispositivos de almacenamiento a la red eléctrica facilita el uso de voltajes y frecuencias dentro de intervalos óptimos^[1]

permitiendo la incorporación de energía de fuentes intermitentes como la eólica y solar^[2]. Por lo tanto, en una época donde la sociedad se encuentra en plena transición de las energías fósiles hacia las fuentes renovables, resulta trascendental respaldar el uso estas nuevas tecnologías a fin de generar sistemas energéticos equilibrados y que además contribuyan con la conservación del medio ambiente.

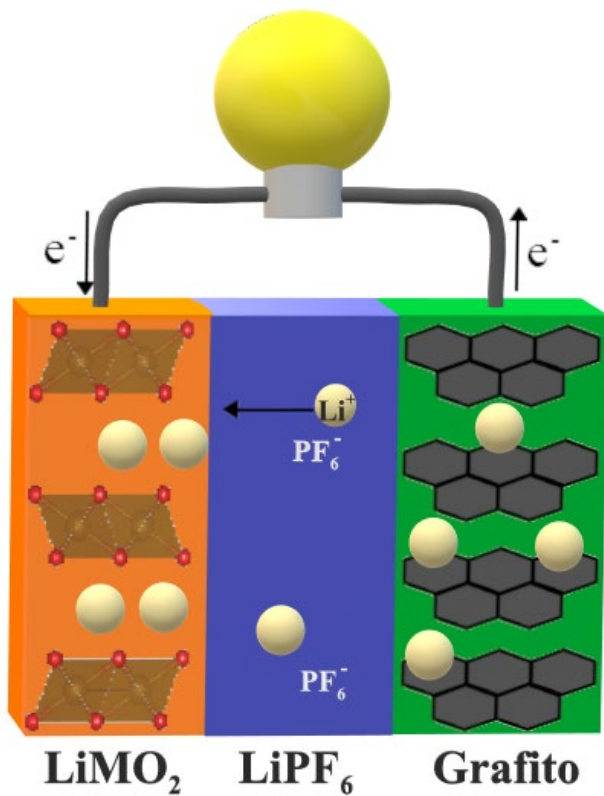


Figura 1. Esquema general de una batería de litio.

Entre las tecnologías de almacenamiento con gran densidad energética (la cantidad de energía que se puede almacenar por unidad de volumen o masa del dispositivo), la de las baterías de litio probablemente sea la más conocida. Una batería de litio se construye como un “sandwich” (Figura 1), con un electrolito (una fase por la que pueden migrar los iones de litio, pero no los electrones) contenido entre

dos electrodos distintos, los cuales tienen la capacidad de intercalar litio en su estructura^[3]. Durante la descarga, el litio se oxida en el ánodo, cediendo electrones al circuito externo y pasando como iones de litio al electrolito; los iones de litio viajan a través del electrolito hasta el cátodo donde se intercalan acompañados de los electrones que provienen del circuito externo y causan la reducción del material del cátodo para balancear la carga de los iones de litio. Actualmente, se utilizan óxidos cerámicos, como el $\text{Li}(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiFePO_4 , los que se utilizan como materiales para el diseño del cátodo^[4]. En la mayoría de las baterías comerciales de litio el ánodo es de grafito, pero también se pueden usar algunos cerámicos como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, que ofrecen un intervalo más amplio de temperatura de operación y son más seguros^[5,6]. Finalmente está el electrolito, que suele ser una disolución de sales de litio en disolventes orgánicos inflamables. Existen algunos problemas de seguridad reportados con estos dispositivos vinculados con la inflamabilidad del electrolito, por lo que se han realizado distintas investigaciones en donde se propone el uso de un electrolito sólido. Algunas de estas propuestas son materiales cerámicos como Li_3ClO , $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, que se analizan, a detalle, tanto en la academia como en la industria, principalmente para autos eléctricos, donde por la escala y el riesgo de choques es altamente deseable eliminar los electrolitos inflamables^[7]. Resulta importante señalar que existe una preocupación latente sobre la disponibilidad del litio, ya que este no es un elemento abundante en la corteza terrestre. Sin embargo, aprovechando comportamientos y propiedades similares en la química del sodio, se han construido sistemas que ope-

ran bajo los mismos principios^[8,9]. Naturalmente, es razonable esperar que la mejor densidad energética se mantenga en las baterías de litio (por la diferencia de masa atómica), aunque las de sodio pueden ser más baratas aprovechando la gran abundancia de este elemento. Esto permitiría su uso para el almacenamiento de energía a gran escala en redes eléctricas. Hoy en día, una tecnología barata y eficiente de almacenamiento (a gran escala) que ya se ha aplicado con buenos resultados son las baterías de sodio-azufre que consisten en un electrolito sólido de β -alúmina ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) separando masas fundidas de azufre y sodio metálico (operan a $\sim 300^\circ\text{C}$). El sodio puede oxidarse, cediendo electrones al circuito externo y viajando a través del electrolito sólido como iones sodio para formar sulfuros de sodio en el cátodo^[10]. Otra de las tecnologías maduras para el almacenamiento de energía son los capacitores electrostáticos. Estos sistemas pue-

den responder de forma casi instantánea, haciéndolos indispensables en aplicaciones que requieren disponer de energía rápidamente (por ejemplo, en los carros eléctricos al acelerar)^[11,12]. Los capacitores electrostáticos almacenan energía mediante la polarización de un material eléctricamente aislante (dieléctrico), el cual se encuentra localizado entre placas metálicas como se presenta en el esquema de la Figura 2. La polarización de estos materiales se produce debido a la deformación de las nubes electrónicas y a cortos desplazamientos de los iones respecto a sus posiciones de equilibrio, como respuesta a la acción de un campo eléctrico externo. El desplazamiento de estos iones permite almacenar mayores cantidades de energía que la deformación de nubes electrónicas, particularmente en sistemas donde hay un dipolo permanente que puede cambiar de dirección bajo un campo eléctrico fuerte (ferroeléctricos, ferrieléctricos y antiferroeléctricos). En al-

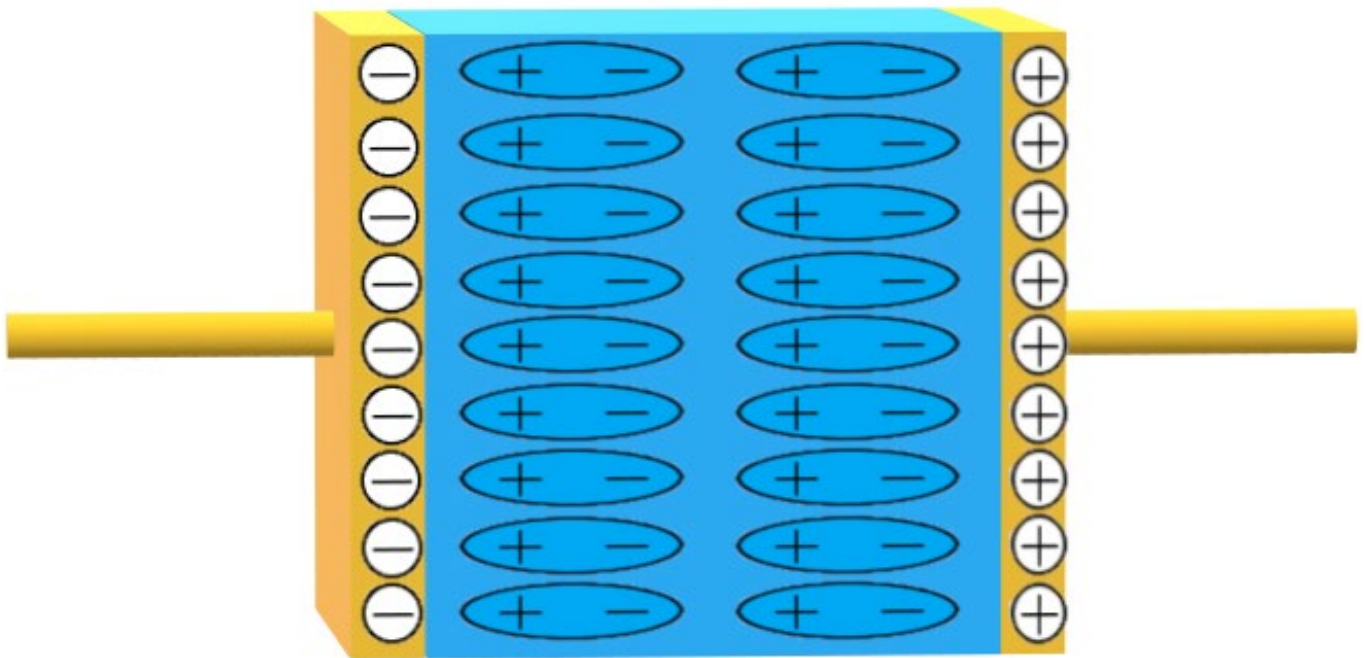


Figura 2. Representación de un capacitor y la polarización que ocurre en el dieléctrico.

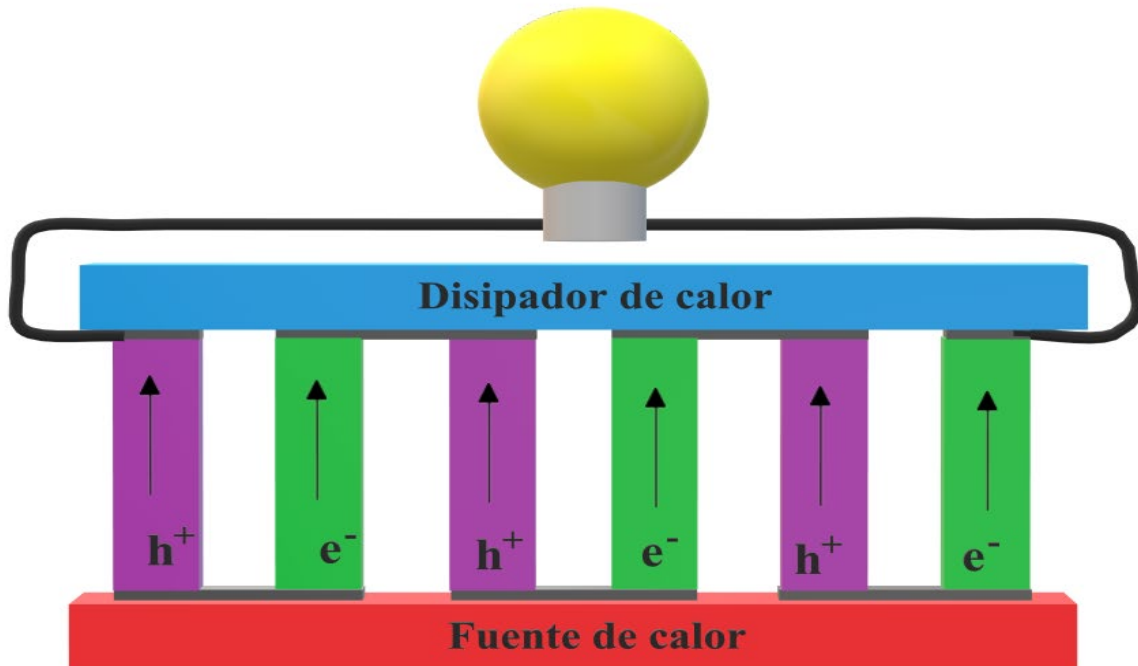


Figura 3. Esquema básico de un generador termoeléctrico.

gunos materiales cerámicos, donde hay iones con un desplazamiento permanente con respecto al centro geométrico de su poliedro de coordinación, la polarizabilidad es muy elevada, alcanzando a ser dos o tres órdenes de magnitud superior a la de dieléctricos ordinarios. Actualmente, se utilizan materiales con plomo basados en la estructura tipo perovskita ya que suelen tener permitividades eléctricas muy elevadas, además de ser baratos, por ejemplo: $PbTiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ y $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ [13,14]. Estos materiales cerámicos comúnmente se utilizan como capacitores multicapas, en los que varias capas muy delgadas del material se apilan una sobre otra para aumentar la eficiencia volumétrica del dispositivo.

A medida que la tecnología avanza es cada vez más notorio el uso de componentes diminutos que cumplen funciones sencillas, como el realizar mediciones y enviar información. Mientras más comunes se vuelven estos para su uso en dispositivos electró-

nicos, es más deseable que no requieran cambios o recarga de batería, especialmente si se encuentran en sitios remotos o de difícil acceso. Es en esta parte donde, para mejorarlos, se plantea la posibilidad de sustituir a las baterías por dispositivos que puedan generar la energía necesaria *in situ* [15].

Los recolectores piezoeléctricos son una tecnología capaz de convertir en energía eléctrica las vibraciones de máquinas, de medios de transporte, del movimiento de una persona o de vibraciones en el medio ambiente, por ejemplo. Un material piezoeléctrico es capaz de generar un voltaje al momento de deformarse (efecto directo) o este puede resonar (vibrar) si se somete a un campo eléctrico externo (efecto inverso) [16]. Existen polímeros piezoeléctricos capaces de tolerar deformaciones muy grandes, aunque la respuesta piezoeléctrica obtenida es baja. Por otro lado, también hay cerámicos piezoeléctricos, en los que la magnitud del efecto puede ser muy gran-

de, pero al ser rígidos y frágiles no pueden someterse a grandes deformaciones [17]. A la fecha, las mejores propiedades piezoeléctricas se han observado en sistemas basados en plomo, aunque por ser sumamente frágil y liberar PbO durante su procesamiento, se investigan y trabajan otras alternativas como sistemas basados en BaTiO_3 , $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ y $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$. Finalmente, al momento de generar el dispositivo que sirva como recolector, tanto el tamaño como su masa determinarán su frecuencia de resonancia, a la cual es posible obtener la mayor cantidad de energía [18].

Por otro lado, también es posible recolectar la energía térmica para alimentar dispositivos de bajo consumo o aprovechar el calor que se genera en motores o procesos industriales y que usualmente se disipa hacia el medio ambiente. Esto puede lograrse de varias formas; una es la que involucra a los materiales cerámicos termoeléctricos, los cuales son característicos por ser aplicables a varias escalas, además de no generar ruido y ser de fácil mantenimiento al no tener partes móviles [19]. Un generador termoeléctrico está basado en el efecto Seebeck: generar una corriente eléctrica al someterse a una diferencia de temperatura entre dos lados del dispositivo. El generador termoeléctrico, esquematizado en la Figura 3, consiste en varias “piernas” conectadas en serie de dos materiales distintos, un conductor de electrones y un conductor de huecos electrónicos, de forma alternada. En ambos materiales los acarreadores de carga migran del lado caliente al lado frío, estableciéndose una corriente eléctrica. Los materiales con los que se construyen estos dispositivos requieren un coeficiente Seebeck elevado (determina la magnitud de la respuesta eléctrica a la diferencia de temperatura), además de una elevada

conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica [20]. Al estar intrínsecamente relacionados el coeficiente Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica, el desarrollo de materiales termoeléctricos se vuelve un reto importante para la ciencia de materiales, requiriendo procesos cuidadosamente diseñados para obtener una microestructura controlada; característica que permite adaptar las propiedades finales del material. Hoy en día, existen dos grupos de materiales: los óxidos (por ejemplo: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CaMnO_3 y SrTiO_3) y los calcogenuros (sulfuros, selenuros y telurios). Los segundos, como CoSb_3 , Bi_2Te_3 , PbTe y $\text{Cu}_2(\text{S,Se})$ tienden a exhibir propiedades superiores, pero son más caros y no soportan temperaturas tan altas como los óxidos. El operar los dispositivos a temperaturas más elevadas es altamente deseable para obtener una mayor eficiencia y poder tener una mayor diferencia de temperatura, resultando en una mayor cantidad de energía recolectada, lo cual genera un creciente interés en los óxidos [21,22].

Una tecnología que puede cobrar gran relevancia en la transición de combustibles fósiles a energías limpias son las celdas de combustible de óxidos sólidos o SOFC, por sus siglas en inglés. Las SOFC consisten en dos electrodos separados por un electrolito sólido. Los materiales para el electrolito y el cátodo son óxidos cerámicos, mientras que el material para el ánodo puede ser un óxido cerámico o un “cermet” (un material compuesto por una fina mezcla de un cerámico y un metal) del material del electrolito y un metal como níquel que catalice la oxidación del combustible [23]. Durante el funcionamiento de la celda de combustible, el oxígeno en contacto con el cátodo se reduce al recibir electrones del circuito externo y se incorpora al electrolito.

Los iones óxido, por su parte, migran a través del electrolito hasta el ánodo donde se combinan con el combustible que se oxida al ceder electrones al circuito externo. Para que el dispositivo tenga una conductividad suficientemente elevada (principalmente está limitada por la conductividad iónica del electrolito) se debe operar a temperaturas elevadas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). El operar a una temperatura elevada le confiere alta eficiencia (pueden fácilmente alcanzar más del 60 %) al dispositivo y, en combinación con el hecho de que el electrolito transporta iones óxido, le otorga una gran versatilidad respecto al combustible que puede utilizar: desde hidrocarburos hasta hidrógeno (que no requiere ser de alta pureza) pasando por alcoholes, biodiésel o amoníaco ^[24,25]. Las SOFC se apilan en serie para construir conjuntos capaces de generar mayor potencia. Estos pueden ensamblarse en conjuntos con suficiente potencia para cubrir las necesidades de electricidad de una casa o lo suficientemente grande para alimentar una colonia completa. Las SOFC comerciales están basadas en $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ como electrolito que opera a temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por ello, hay considerable interés en el desarrollo de materiales alternativos con mayor conductividad iónica a temperaturas menores. Las alternativas establecidas más notables se basan en galato de lantano u óxido de cerio, ambos casos están basados en tierras raras, cuya extracción y purificación genera un fuerte impacto ambiental ^[26]. Otra alternativa posible se basa en $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, un material inusualmente versátil que con pequeños cambios de composición puede variar entre un aislante eléctrico y un excelente conductor de iones óxido, pasando por ser un conductor mixto de electrones y iones óxido ^[27]. Este material, también, es uno de los candidatos

para sustituir a las perovskitas con plomo como piezoeléctrico, tal y como se han investigado sus propiedades estructurales y morfológicas, buscando desarrollar tanto conductores de iones óxido como piezoeléctricos y dieléctricos ^[28-31].

Las SOFC presentan la ventaja de poderse instalar con facilidad en casi cualquier sitio y cerca de donde se requiere la energía, disminuyendo las pérdidas por transmisión. Aunado a esto, es importante señalar que el mismo dispositivo puede utilizarse como celda de electrólisis, por lo que podrían emplearse para almacenar energía obtenida de fuentes como fusión nuclear, energía eólica o solar en forma de hidrógeno al electrolizar vapor de agua. Adicionalmente, las SOFC pueden electrolizar una mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua a una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno llamada “gas de síntesis”, el cual puede someterse al proceso Fischer-Tropsch para obtener hidrocarburos ^[32]; esto significa que las SOFC pueden incorporarse a esquemas de utilización de CO_2 .

Conclusión

El desarrollo de nuevos materiales siempre ha sido un tema central para el impulso de nuevas tecnologías y continuar mejorando las ya establecidas. Al incluir esta nueva tendencia, las tecnologías que pueden ayudarnos a atender la urgente problemática energética podrán volverse comercialmente atractivas para la industria. Mas aún, como hemos mostrado en este artículo, existe una variedad notable de dispositivos de generación o almacenamiento de energía eléctrica que dependen de materiales cerámicos avanzados.

Referencias

- 1 S. Koohi-Fayegh y M. A. Rosen. A review of energy storage types, applications, and recent developments. *Journal of Energy Storage* 27 (2020), 101047.
- 2 J. B. Goodenough. Energy storage materials: A perspective. *Energy storage materials*. 1 (2015), 158.
- 3 A. Manthiram. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Cent. Sci.*, 3 (2017), 1063.
- 4 S. G. Booth et al. Perspectives for next generation lithium-ion battery cathode materials. *APL Mater.* 9 (2021), 109201.
- 5 B. Zhao et al. A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 98 (2015), 1.
- 6 M. M. Thackeray y K. Amine. Li₄Ti₅O₁₂ spinel anodes. *Nat. Energy.*, 6 (2021), 683.
- 7 S. Xia et al. Practical Challenges and Future Perspectives of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries, *Chem*, 5 (2019), 753.
- 8 K. Chayambuka et al. Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), 1800079.
- 9 J. M. Lee et al. Recent Advances in Developing Hybrid Materials for Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Energy Lett.* 5 (2020), 1939.
- 10 T. Oshima, M. Kajita y A. Okuno. Development of Sodium-Sulfur Batteries. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (2004), 269.
- 11 P. J. Hall y E. J. Bain. Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy*, 36 (2008), 4352.
- 12 D. Li et al. Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics. *J. Adv. Ceram.*, 10 (2021), 675.
- 13 K. Zou et al. Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage. *Mater. Res. Bull.*, 113 (2019), 190.
- 14 H. Zhang et al. A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors. *J. Mater. Chem. C*, 8 (2020), 16648.
- 15 F. Narita and M. Fox, A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications. *Adv. Eng. Mater.*, 20 (2018), 1700743.
- 16 M. Safei, H. A. Sodano, S. R. Anton. A review of energy harvesting using piezoelectric materials: state-of-the-art a decade later (2008–2018). *Smart Mater. Struct.*, 28 (2019), 113001.
- 17 N. Sezer y M. Koç, A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy*, 80 (2021), 105567.
- 18 H. C. Song et al. Piezoelectric Energy Harvesting Design Principles for Materials and Structures: Material Figure-of-Merit and Self-Resonance Tuning. *Adv. Mater.*, 32 (2020), 2002208.
- 19 Y. Zheng et al. Defect engineering in thermoelectric materials: what have we learned? *Chem. Soc. Rev.*, 50 (2021), 9022.
- 20 X. L. Shi, J. Zou, Z. G. Chen. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices, *Chem. Rev.*, 120 (2020), 7399.
- 21 K. Koumoto et al. Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (2013), 1.
- 22 W. D. Liu et al. Promising and Eco-Friendly Cu₂X-Based Thermoelectric Materials: Progress and Applications, *Adv. Mater.* 32 (2020), 1905703.
- 23 T. A. Adams et al. Energy Conversion with Solid Oxide Fuel Cell Systems: A Review of Concepts and Outlooks for the Short- and Long-Term. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013), 3089.
- 24 J. J. Alvarado Flores et al. Advances in the development of titanates for anodes in SOFC. *Int. J. Hydrog.* 44 (2019), 12529.
- 25 Z. Wan et al. Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Convers. Manag.* 228 (2021), 113729.
- 26 X. Yin et al. The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada. *Environ. Rev.* 29 (2021), 354.
- 27 F. Yang et al. Defect chemistry and electrical properties of sodium bismuth titanate perovskite. *J. Mater. Chem. A*, 6 (2018), 5243.
- 28 L. Pardo et al. Ecological, lead-free ferroelectrics. Capítulo en *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. Elsevier. (2018).
- 29 E. Pradal-Velázquez. Structure-property relations in Sodium-Bismuth Titanate related materials. Tesis de doctorado. The University of Sheffield. (2019).
- 30 F. Yang et al. From insulator to oxide-ion conductor by a synergistic effect from defect chemistry and microstructure: acceptor-doped Bi-excess sodium bismuth titanate Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020), 25120.
- 31 F. Yang et al. Dramatic impact of the TiO₂ polymorph on the electrical properties of 'stoichiometric' Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics prepared by solid-state reaction. *J. Mater. Chem. A*, 10 (2022), 891.
- 32 M. A. Laguna-Bercero. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources*. 203 (2012), 4.