



Universidad de
Oviedo



ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA DE GIJÓN

Máster en Ingeniería Industrial

**ANÁLISIS DE VENTAJAS E INCONVENIENTES DE
LAS BATERÍAS DE FLUJO REDOX FRENTE
A LAS BATERÍAS DE IONES DE LITIO
EN APLICACIONES DE GENERACIÓN,
DISTRIBUCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE
ENERGÍA ELÉCTRICA**

TRABAJO FIN DE MÁSTER TFM18010097

**ÁREA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA DE
COMPUTADORES Y SISTEMAS**

AUTOR: Ana Barbón Núñez

TUTOR UNIVERSITARIO: José Coto Aladro

TUTOR EMPRESA: Luis Manuel Santos Moro

Julio 2018

Índice

1. PROPUESTA DEL TRABAJO.....	5
2. INTRODUCCIÓN A LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO	6
2.1.- Beneficios del almacenamiento de energía	7
3. TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO.....	10
3.1.- Almacenamiento eléctrico.....	11
3.1.1.- Condensadores o supercondensadores	11
3.1.2.- Superconductores magnéticos (SMES).....	13
3.2.- Almacenamiento mecánico.	14
3.2.1.- Volantes de inercia (FESS)	15
3.2.2.- Bombeo	17
3.2.3.- Aire comprimido (CAES)	19
3.3.- Almacenamiento térmico.	22
3.3.1.- Almacenamiento de calor sensible.....	22
3.3.2.- Almacenamiento de calor latente	23
3.3.3.- Almacenamiento termoquímico	25
3.4.- Almacenamiento químico.	26
3.4.1.- Almacenamiento de hidrógeno (H ₂): pila de combustible	27
3.4.2.- Metano (CH ₄)	29
3.5.- Almacenamiento electro-químico.	30
4.BATERÍA.....	31
4.1.- Características generales de las baterías.....	33
4.1.1.- Capacidad	34
4.1.2.- Vida útil: parámetros de carga y descarga	35
4.1.3.- Autodescarga.....	37

4.1.4.- Efecto memoria	38
4.1.5.- Resistencia de la serie interna	38
4.1.6.- Densidad.....	38
4.2.- Baterías: tecnologías existentes.....	40
4.2.1.- Baterías de plomo ácido	40
4.2.2.- Baterías de Sodio-Azufre	42
4.2.3.- Baterías de Níquel-Cadmio	44
4.2.4.- Baterías de Zinc-Aire	45
5. BATERÍAS DE LITIO VS. BATERÍAS DE FLUJO	48
5.1.- Baterías de Litio: descripción de la tecnología	48
5.1.1.- Tipos de baterías de Litio	50
5.1.2.- Limitaciones y oportunidades tecnológicas	57
5.2.- Baterías de Flujo: descripción de la tecnología.....	66
5.2.1.- Tipos de baterías de Flujo	69
5.2.2.- Limitaciones y oportunidades tecnológicas	77
5.3.- Patentes y proyectos: baterías de litio vs. flujo	80
5.3.1.- Patentes	81
5.3.2.-Proyectos	85
5.4.- Comparativa de las características técnicas de las tecnologías de almacen.....	92
5.4.1.- Comparativa técnica de las baterías de flujo y litio.....	95
6.APLICACIONES EN EL ÁMBITO DE LA ENERGÍA	97
6.1.- Generación	100
6.1.1.- Arbitraje de energía.....	100
6.1.2.- Black-start	101
6.2.- Distribución y transporte	101
6.2.1.- Control de la frecuencia	101
6.2.2.- Regulación de tensión: soporte de voltaje.....	103

6.2.3.- Seguridad de suministro: apoyo a redes débiles	104
6.2.4.- Aplazamiento de inversiones	104
6.2.5.- Recortes de picos.....	105
6.3.- Comercialización.....	107
6.3.1.- Gestión energía: autoconsumo	107
7. CONCLUSIONES	109
8. PRESUPUESTO.....	112
9. BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXO I-Empresas dominantes en el mercado de las baterías de litio y de las baterías de flujo	119

1. Propuesta del trabajo

El trabajo que se presenta a continuación ha surgido a raíz de las prácticas externas realizadas en la empresa EDP (Energías de Portugal). El departamento de Innovación, en el que estoy trabajando, en el año 2015 presentó el “Proyecto Redox 2015” basado en el desarrollo de una batería de flujo redox de vanadio (VRFB) de 30 kW de potencia y con capacidad de almacenamiento de 2,5 horas. Además de llevar a cabo pruebas de operación de la batería conectando a la red de BT para suministro a las oficinas de EDP en Gijón (Asturias).

El objetivo del proyecto, entonces, sería la investigación de este tipo de tecnología y además incluir también a las baterías de iones de litio en el estudio. Para así llegar a conseguir una comparativa entre ambas, poniendo como objetivo los diferentes ámbitos de aplicación en los cuáles la compañía opera: generación, distribución y comercialización. Además, también se dejará un registro de empresas competidoras de ambas tecnologías que puedan servir como base de datos para su uso a futuro.

2. Introducción a los sistemas de almacenamiento

La tecnología eléctrica surge a principios del siglo XIX como un nuevo paradigma energético de la mano de Volta y su pila voltaica capaz de liberar corriente constante de electricidad. Los avances más importantes surgieron a partir de este momento ya que el hombre comenzó a disponer de una fuente continua de electricidad. A pesar de esto, el almacenamiento de energía siguió su evolución, pero con una velocidad inferior a otras tecnologías eléctrica y fue superado por las redes de distribución en alterna. No fue hasta los años 70 el momento en el que se establecieron todas las bases de las tecnologías de almacenamiento que usamos hoy en día. Período donde comenzaron a surgir las primeras versiones de iones de litio o baterías de flujo, y se continuaba con el desarrollo de químicas de zinc, sodio o níquel. [1]

En el pasado el almacenamiento de electricidad no era una prioridad para el desarrollo del sistema energético, en parte porque los beneficios eran muy limitados y además las tecnologías aún no eran económicas para llevar a cabo almacenamientos a gran escala. En la actualidad, los recursos energéticos más utilizados en todo el mundo siguen siendo los combustibles fósiles. A través del funcionamiento del modelo tradicional de las grandes centrales generadoras, capaces de suministrar energía a los usuarios finales utilizando las redes de distribución y proporcionando energía de manera fiable y segura. Frente a ello, derivan riesgos y problemas como puede ser el agotamiento de los recursos, la contaminación ambiental, los problemas políticos por la explotación de dichos combustibles fósiles... Y todo lleva a la necesidad de obtener energía de manera más limpia a través de las energías renovables (eólica, solar, mareomotriz...), que al tratarse de fuentes de energía intermitentes e imprevisibles y para integrarlas en la red eléctrica, surge la necesidad de emplear Sistemas de Almacenamiento de Energía. [2]

Los sistemas de almacenamiento de energía (ESS, Energy Storage Systems) transforman la energía eléctrica de la red en otra forma de energía para ser almacenada y posteriormente consumida cuando se necesite. Con esto se reconocen como elementos cada vez más importantes en los sistemas de electricidad, siendo capaces de equilibrar la oferta y

demanda y actuar como generación flexible cuando sea necesario. Además, contribuyen al uso óptimo de los activos de generación y de red, y respaldan la reducción de emisiones en varios sectores económicos. Por otro lado, debido a que la energía eléctrica debe ser consumida en el momento en que se genera, surge la necesidad de implantar sistemas de almacenamiento de energía que sean eficientes. De igual modo, los sistemas de almacenamiento también son necesarios para compensar las variaciones de energía demandada y suministrar fuente de alimentación ininterrumpida en sistemas de generación distribuida.

Con todo esto, el almacenamiento de energía ha sido y aún es un desafío en la implementación de sistemas energéticos debido a los numerosos factores que afectan a su generación, distribución y comercialización. El reto actual se basa en aumentar las capacidades de almacenamiento existentes y con ello aumentar la eficiencia del sistema eléctrico en general. En el mercado actual existen diferentes tecnologías que consiguen el almacenamiento de energía, como baterías, volantes de inercia, condensadores electroquímicos, centrales de bombeo... [3]

2.1.- BENEFICIOS DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Las tecnologías de almacenamiento además de ser una parte esencial para la transición hacia un sistema energético descarbonizado, también proporcionan numerosos beneficios como pueden ser los que se explican a continuación y los que se acabarán concluyendo al final del trabajo una vez hayan sido profundizados todos los conocimientos:

- **Habilitación de las fuentes renovables.** A pesar de las enormes virtudes que poseen las energías renovables, también se ven limitadas por algunos factores como la intermitencia de la fuente, el desfase entre oferta y demanda de la energía y la imposibilidad de ser despachables.

Tanto la generación solar como la eólica son fuentes erráticas en su producción, dependientes del momento del día o de los factores climatológicos. Por otro lado, la intermitencia como, por ejemplo, la del viento hace que la energía sea proporcionada en escalas de tiempo cortas. Un sistema de almacenamiento de energía del tamaño y

la configuración adecuados, suavizará dicha variabilidad al permitir que la electricidad no utilizada se almacene y sea usada posteriormente cuando la capacidad de generación sea inviable para satisfacer la demanda. Consiguiendo que la energía producida a través de fuentes renovables llegue a ser despachable. [3]

Por otro lado, los sitios donde pueden encontrarse fuentes renovables de energía generalmente se encuentran a grandes distancias de los centros de consumo: sitios de máxima insolación solar, regiones con mayores valores de velocidad de viento, zonas de los océanos con mareas de alto oleaje o viento, etc. Para resolver estas limitaciones se deberán emplear sistemas viables de almacenamiento y transporte de energía. [5]

- **Proporcionar energía de respaldo para evitar interrupciones: servicios auxiliares.** El almacenamiento de energía eléctrica puede ser usado para proporcionar energía cuando la red no puede suministrarla debido a interrupciones de equipos, tormentas u otras razones. Es decir, para ayudar a mantener la seguridad y la calidad del suministro de electricidad. Por lo tanto, puede ser razonable colocar sistemas de almacenamiento en áreas propensas a la pérdida de servicio que proporcionen suministros de energía de emergencia.
- **Reducción de horas pico y aplanamiento de carga.** La demanda de energía del consumidor final varía a lo largo del día y también estacionalmente, respondiendo a un perfil de comportamiento diario aproximado al de la siguiente imagen:

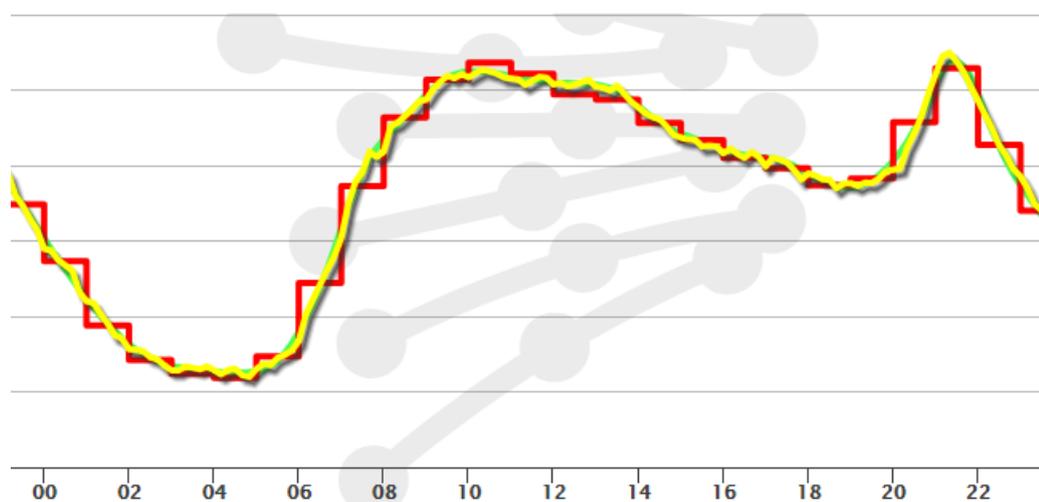


Figura 1. Curva de demanda diaria española el 6 de abril de 2018. Fuente: [6]

Se puede observar que existen horas valle entre las 2 y 6 de la madrugada y dos zonas pico a las 10 de la mañana y de la noche. La electricidad producida fuera de las horas pico podría almacenarse y usarse posteriormente para cumplir con los picos de demanda, lo que reduciría la necesidad de mantener las costosas plantas de generación de reservas y el uso de centrales eléctricas más eficientes. Por lo tanto, el almacenamiento puede mejorar la eficiencia del sistema de generación rellenando los vales y picos de demanda, generando un perfil de carga menos sinuoso.

3. Tecnologías de almacenamiento

Aunque la electricidad no es fácil de almacenar, existe la posibilidad de almacenarla en otras formas, como puede ser mecánica, térmica, química, electroquímica o eléctrica, y convertirla en el momento que sea necesario.

La característica funcional más importante de una tecnología de almacenamiento es la combinación de potencia y capacidad, a través de la cual se establecen las potenciales aplicaciones de cada tecnología de almacenamiento. Por otro lado, otro factor cada vez más importante para el sistema eléctrico es el tiempo de respuesta de cada sistema de almacenamiento. [7]

Para que el almacenamiento de energía cumpla con su enorme potencial, necesitamos una gama de tecnologías de almacenamiento de energía eficientes y rentables. Ninguna tecnología única podrá cumplir con el desafío de proporcionar flexibilidad del sistema a diferentes escalas de tiempo. Esta es la razón por la cual hay muchas tecnologías de almacenamiento diferentes en el mercado o en desarrollo hoy en día. [8] En los siguientes apartados se llevará a cabo un desarrollo de cada sistema de almacenamiento en términos de la forma de almacenar la energía:

Forma de almacenamiento				
Eléctrico	Mecánico	Térmico	Químico	Electroquímico
Condensadores y supercondensadores	Volantes de inercia	Calor sensible	Hidrógeno	Baterías convencionales
Superconductores magnéticos	Bombeo hidráulico	Calor latente	Metano	Baterías de flujo
	Aire comprimido	Termoquímico		

Tabla 1. Tipos de sistemas de almacenamiento de energía según la forma de almacenaje

3.1.- ALMACENAMIENTO ELÉCTRICO

Este tipo de tecnología se diferencia, por un lado, en almacenamiento electrostático incluyendo condensadores y supercondensadores. Y, por otro lado, en almacenamiento magnético en los que se encuadran los superconductores magnéticos (SMES).

3.1.1.- Condensadores o supercondensadores

Los condensadores electroquímicos o supercondensadores, también conocidos como condensadores eléctricos de doble capa (EDLC), su diseño parte inicialmente del condensador convencional y consiste en dos placas conductoras (electrodos) separadas entre sí y rodeadas de un material aislante conocido como dieléctrico. La energía almacenada en los condensadores surge al conectar un campo eléctrico que provoca una diferencia de potencial y esta a su vez polariza el medio dieléctrico, dando lugar a acumulación de cargas positivas en una cara y negativas en la otra, tal y como se muestra en la siguiente figura:

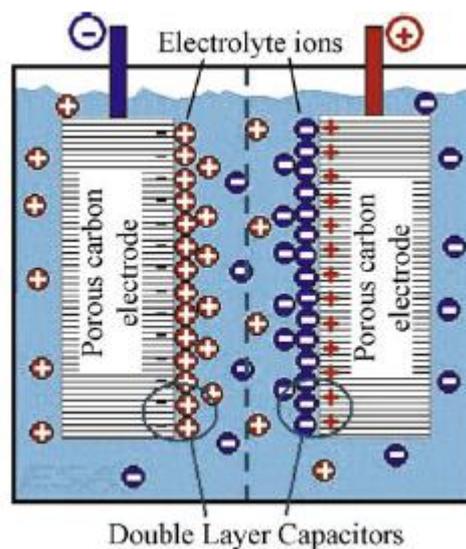


Figura 2. principio de funcionamiento. Fuente: [9]

La constante de proporcionalidad es la capacidad (C), conocida teóricamente como el cociente entre la carga acumulada y la diferencia de potencial aplicada ($C=Q/V$). El condensador soporta mayores o menores diferencias de tensión en función del dieléctrico dando lugar, por lo tanto, a mayores o menores capacidades de almacenamiento. El principal

inconveniente del uso de condensadores tradicionales en almacenamiento energético se debe a su capacidad, ya que oscila en el rango de los microfaradios.

En cambio, los supercondensadores pueden llegar a alcanzar varios órdenes de magnitud superiores a los condensadores tradicionales. Esto es debido al recubrimiento de los electrodos de un material poroso (por ejemplo, carbones), que da lugar a un aumento del área de las placas y por consiguiente de la capacidad. Por otro lado, entre los electrodos de los supercondensadores se sitúa un electrolito (en lugar del dieléctrico) y una membrana separadora utilizada como aislante que protege a los electrodos del cortocircuito. En este caso el electrolito actúa como conductor iónico, impregnando los poros de los electrolitos y sirviendo de conexión eléctrica entre ambos a través del separador.

Como ventajas se puede señalar que los supercondensadores ofrecen durabilidad, alta confiabilidad, bajo mantenimiento, larga vida útil y funcionamiento en un amplio rango de temperaturas y en diversas condiciones ambientales (calientes, fríos y húmedos). Por el contrario, no son adecuados para el almacenamiento de energía durante períodos largos de tiempo, debido a su alta tasa de autodescarga, su baja densidad de energía y los altos costes de inversión. [10]

Además, debido a características como: tiempo de respuesta rápido en milisegundos, alta eficiencia energética (más del 95%), alta densidad de potencia y vida útil prolongada, son elementos atractivos para una variedad de aplicaciones en redes eléctricas:

- Estabilidad de la línea de transmisión.
- Control de frecuencia terciario.
- Control de frecuencia secundario.
- Suavizado de la intermitencia de las energías renovables.

Durante la última década se ha estado desarrollando una nueva tecnología derivada de los supercondensadores y conocida como condensador de iones de litio (LCAP), con la necesidad de aumentar la baja densidad de energía que estos poseen. Para ello presenta un electrodo positivo de supercondensador, mientras que el electrodo negativo contiene un

compuesto de intercalación de litio, es decir, un electrodo de batería. Se prevé con este cambio que la densidad de energía aumente de tres a cinco veces, con un perfil de descarga similar y una capacidad de ciclado apenas menor. Esta nueva tecnología será probada en los próximos años como pruebas piloto en transporte y aplicaciones de almacenamiento de energía de la red. [11]

3.1.2.- Superconductores magnéticos (SMES)

Los superconductores magnéticos o unidades de almacenamiento de energía magnética por superconducción (SMES) almacenan energía de manera idéntica a como lo haría un inductor convencional. Es decir, la corriente fluye a través de la bobina hasta cargarla, una vez que la bobina esté totalmente cargada la corriente permanece constante y el campo magnético que se crea es capaz de almacenar energía. El contenido energético en un campo electromagnético se determina a partir de la siguiente fórmula:

$$W_m = \frac{1}{2}LI^2 \quad [1]$$

donde “ W_m ” es la energía almacenada [Joules], “ L ” la inductancia [Henrios] e “ I ” es la corriente eléctrica [Amperios].

La diferencia radica en que la bobina del superconductor está criogenizada, normalmente a través de Helio líquido, provocando que la corriente fluya directamente a través de la bobina criogenizada y no aparezca resistencia conductiva alguna. Esta ausencia de resistencia conductiva se traduce en que tampoco existe disipación térmica y, por lo tanto, la energía es capaz de almacenarse en el imán sin límite de tiempo hasta que se necesite.

Una unidad típica de almacenamiento de energía por superconducción consta principalmente de una bobina superconductora, un sistema de refrigeración y un sistema de inversión de potencia tal y como se aparece en la figura siguiente:

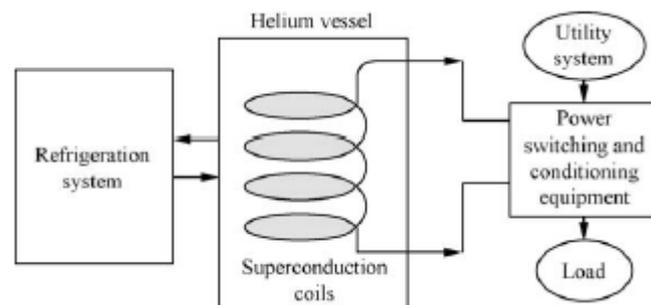


Figura 3. Sistema SMES. Fuente: tecnologías de almacenamiento

La principal ventaja de estos sistemas es el tiempo de respuesta casi instantáneo, debido a que la energía es almacenada como corriente circulatoria. Además, se caracterizan por su alta eficiencia de almacenamiento y por responder rápidamente a las variaciones de la demanda. Por otro lado, son sistemas capaces de almacenar entre 1MW y 10MW, en general, con tamaños relativamente pequeños en comparación con otros sistemas y casi sin necesidad de mantenimiento.

Cabe destacar que la confiabilidad de este tipo de almacenamiento depende directamente del sistema de refrigeración, el cuál consume energía eléctrica y por consiguiente disminuye la eficiencia del SMES. Además, se trata de una tecnología que implica costes elevados provocados por el sistema de criogenización y esto ha impedido la utilización en mayor medida de esta tecnología.

Actualmente, derivado del problema de las bajas temperaturas de funcionamiento, se están estudiando y desarrollando superconductores de alta temperatura (HTS) que posibilitan los trabajos a mayor temperatura, mayores densidades de flujo magnético e incluso mayores eficiencias. [11]

3.2.- ALMACENAMIENTO MECÁNICO.

Dentro de este grupo se pueden distinguir varias tecnologías: la energía cinética de rotación o volantes de inercia (FESS), la energía potencial de grandes masas de agua o bombeo (PHS) y el aire comprimido (CAES).

3.2.1.- Volantes de inercia (FESS)

El almacenamiento a través de volantes de inercia (Flywheel Energy Storage systems, FESS) se basa en almacenar energía eléctrica en forma de energía cinética de una masa giratoria.

Cada vez es más frecuente que los volantes de inercia incorporen un motor-generador eléctrico propio, de forma que se configura como una máquina aislada, conectada al exterior mediante cableado eléctrico de forma similar a una batería eléctrica [12]. Por ello, estos sistemas están constituidos por varios elementos explicados a continuación y mostrados en la figura 4:

- **Máquina eléctrica (motor-generador):** es la encargada de realizar el intercambio de energía eléctrica a cinética y viceversa y provoca el giro del rotor del volante. Es decir, la energía mecánica almacenada en el volante se convierte, a través de la máquina funcionando como generador, en energía eléctrica en el momento de su utilización. Y, por otro lado, la conversión energética inversa se realiza mediante el accionamiento de la máquina como motor. Las máquinas eléctricas comunes utilizadas en los sistemas de almacenamiento de energía de volantes de inercia son: la máquina de inducción, la máquina de imanes permanentes y la máquina de reluctancia variable. [13]
- **Rodamientos:** necesarios para permitir el movimiento rotatorio del eje con baja fricción.
- **Carcasa:** encierra a los elementos móviles del conjunto para proteger y evitar el acceso a los mismos. En algunas ocasiones se realiza el vacío para evitar el rozamiento aerodinámico.
- **Volante de inercia:** es el elemento que almacena la energía, se carga y descarga gracias a la acción de la máquina eléctrica a través del eje de rotación común. La cantidad de energía almacenada depende de la velocidad de rotación lineal y de la masa del disco [14]. Durante el proceso de carga del volante, éste alcanza su

velocidad nominal y, al contrario, cuando se produce la descarga (transformación de energía mecánica en eléctrica) la velocidad del rotor del volante alcanzará su mínimo.

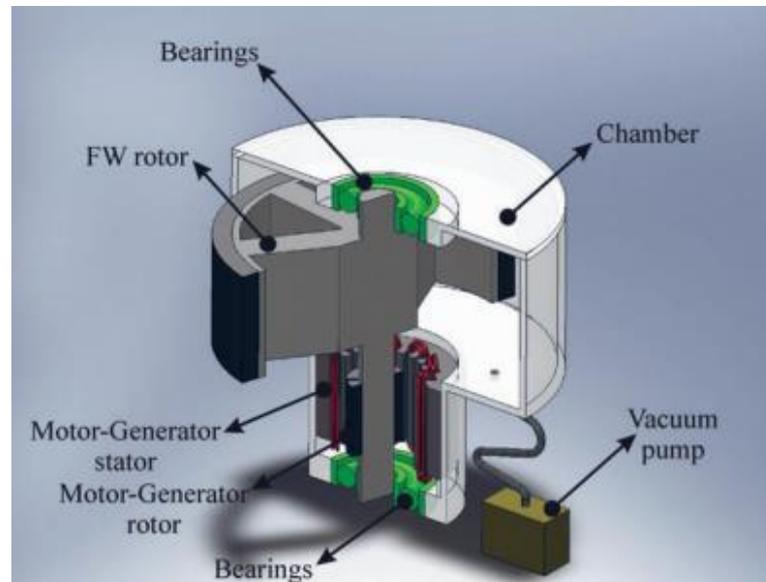


Figura 4. Partes de un volante de inercia. Fuente: [15]

Se pueden clasificar los volantes de inercia según su velocidad de giro, a su vez, directamente relacionado con la composición del rotor:

- **Volantes de inercia de baja velocidad:** con velocidades de hasta 10.000 rpm y rotor metálico, de acero. Este tipo de volantes carecen de la energía necesaria y tienen pérdidas de reserva relativamente grandes. Por lo tanto, se usan típicamente para almacenamientos a corto plazo, en media/alta carga, en sistemas estacionarios y bajo coste.
- **Volantes de inercia de alta velocidad:** con velocidades de hasta 100.000 rpm y rotor de materiales compuestos más ligeros pero fuertes como fibra de carbono. Son utilizados para almacenar la energía por mayor cantidad de tiempo.
- Según el INEEL [13] se está desarrollando una clase **nueva de volantes de inercia de velocidad intermedia**, que se benefician del coste bajo de los materiales de acero, pero también de una densidad de energía lo suficientemente alta, basada en el uso de

acero laminado. Esto tiene el potencial de ofrecer opciones de coste bajo, así como también sistemas compactos.

Las principales ventajas de este tipo de sistemas de almacenamiento son: las altas tasas de carga y descarga para elevados ciclos de trabajo, larga vida útil (20 años), bajo mantenimiento, alta densidad de potencia, bajo impacto ambiental, almacenamiento de grandes cantidades de energía y rangos de potencia desde los kilovatios a los megavatios.

Sin embargo, se presentan como inconvenientes: un alto nivel de autodescarga, el tiempo de almacenamiento de la energía es limitado y el elevado precio de los componentes del sistema.

Finalmente, cabe destacar que los volantes de inercia son una tecnología madura y las aplicaciones donde es posible usarlos como almacenamiento de energía tanto a nivel de red eléctrica como a nivel de cliente son:

- Mejora de la calidad de la energía: al suavizar las fluctuaciones en la generación.
- Control de la frecuencia de la red.
- Transporte (vehículos eléctricos e híbridos)
- Vehículos espaciales (control de la posición)
- Apoyar en la integración de las energías renovables

3.2.2.- Bombeo

La tecnología de almacenamiento por bombeo (PHS, Pumped hydroelectric storage) se basa en el manejo de la energía potencial del agua, a través de la diferencia de alturas entre dos depósitos o embalses. En periodos de baja demanda y alta disponibilidad de energía eléctrica, el agua será bombeada y almacenada en el embalse superior (proceso de carga). Por el contrario, cuando exista alta demanda de electricidad (horas pico o peak hours, donde los precios de la electricidad son más elevados) se realiza la operación contraria, el agua es liberada del depósito superior al inferior y se hace pasar a través de unas turbinas para generar la energía necesaria (proceso de descarga). La cantidad de energía almacenada es proporcional a la diferencia de altura entre los dos embalses y el volumen de agua

almacenada. La potencia de las plantas de bombeo oscila entre los 20 y 500 MW, siendo muy típicos valores entre 200 y 350 MW.

Por lo tanto, tal y como se muestra en la figura 5, las centrales hidroeléctricas de bombeo se componen de los siguientes elementos:

- Embalses superior e inferior.
- Tubería forzada
- Grupo electrógeno, compuesto por: turbinas, generador, transformadores, desagües, etc.

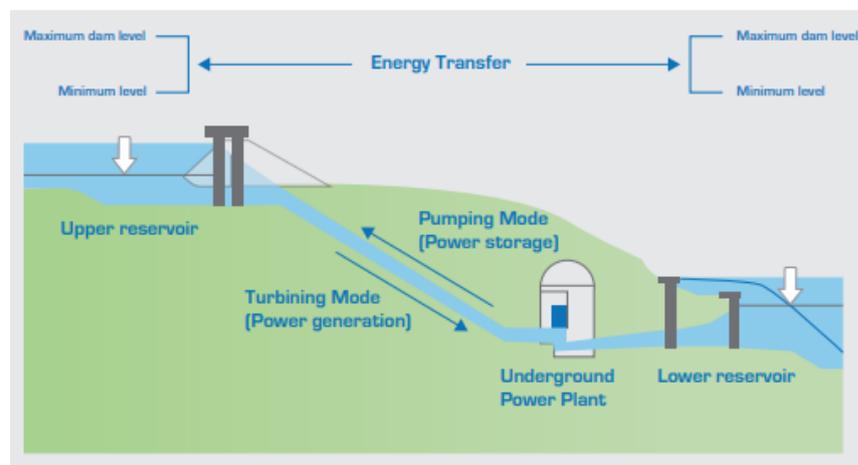


Figura 5. Esquema funcionamiento PHS. Fuente: [16]

En términos generales, la tecnología de bombeo es el concepto de almacenamiento más maduro y más usado con respecto a capacidad instalada y a volumen de almacenamiento, tal y como se aprecia en la figura 6. Además, tiene la capacidad de ajustar el suministro de demanda, reduciendo la brecha entre los períodos pico y, jugando un papel importante en la nivelación de otras plantas de generación de energía y la estabilización de la red eléctrica [16].

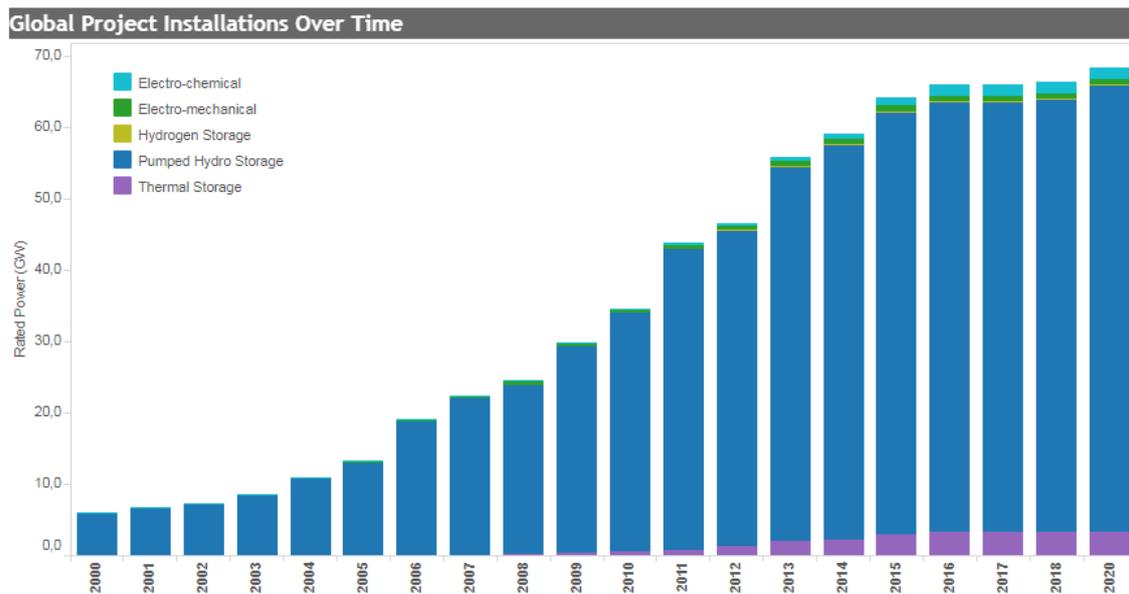


Figura 6. Instalaciones de bombeo frente a otras tecnologías. Fuente: [17]

Las ventajas que cabe destacar en esta tecnología son su larga vida útil, su elevada eficiencia y los rápidos tiempos de respuesta. Por otro lado, también surgen una serie de inconvenientes como: una elevada inversión inicial, además de la dependencia de las condiciones topográficas (debido al mínimo desnivel necesario entre ambas presas) que deriva en grandes impactos ambientales.

Debido a su flexibilidad, las posibilidades de almacenamiento a gran escala y los beneficios de las operaciones de la red, estos sistemas juegan un papel muy importante para permitir la integración en la red de las energías renovables, dar provisión de reserva de contingencia restableciendo el equilibrio entre oferta y demanda, dar soporte de voltaje...

3.2.3.- Aire comprimido (CAES)

El almacenamiento de energía a través de aire comprimido (CAES) usa el aire como medio de almacenamiento y la electricidad para comprimir dicho aire y almacenarlo. Posteriormente el aire almacenado se expande a través de turbinas que generan, de nuevo, la electricidad necesaria.

El aire se comprime escalonadamente, es decir, con enfriamientos intermedios que consiguen un buen rendimiento en la etapa de almacenamiento durante los períodos en los

que la red tiene excedente de energía y así, finalmente, almacenarlo a grandes presiones en estructuras subterráneas o tanques. Cuando el aire se comprime, se genera calor, mientras que cuando se expande se necesita calor para mantener la temperatura del aire. Por todo ello, existen diferentes tipos de almacenamiento mediante aire comprimido dependientes del tratamiento del calor: diabático, adiabático e isoterma.

- **Almacenamiento diabático:** el calor generado durante la compresión se pierde al ser enfriado. Para llevar a cabo la expansión el aire se debe calentar de nuevo, en este caso, mediante la quema de algún combustible (gas natural). La eficiencia de este tipo de sistema es inferior al 50% y es el único que se ha comercializado.
- **Almacenamiento adiabático:** el calor generado durante la compresión, al contrario que en el anterior caso, es acumulado en un medio externo como pueden ser unas sales o algún tipo de aceite. Posteriormente, el calor será devuelto al aire antes de su expansión en la turbina. La eficiencia del sistema será proporcional a la capacidad de recuperar el calor de compresión, pudiendo llegar a alcanzar valores del 70%.
- **Almacenamiento isoterma:** en este caso tanto la compresión como la expansión del aire se deben realiza a una temperatura constante, intercambiando calor con el ambiente. Si se consiguiera esto, sería un proceso 100% eficiente, algo inalcanzable debido a que las pérdidas de calor son inevitables. [18]

Tal y como se muestra en la figura 7, los sistemas CAES están compuestos de cinco componentes principales.

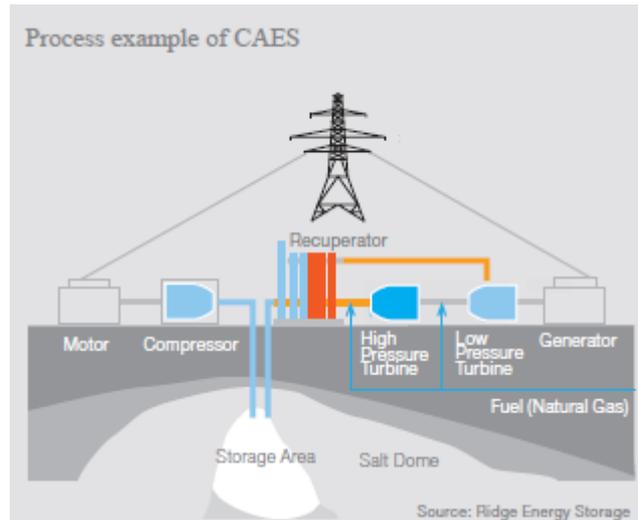


Figura 7. Esquema almacenamiento de energía a través de CAES

- **Motor/generador:** que proporcionan un acoplamiento alternativo al compresor o a los trenes de turbina.
- **Compresor de aire.**
- **Tren de turbinas:** que contiene turbinas de alta y baja presión.
- **Zona de almacenamiento:** para albergar el aire comprimido a alta presión.
- **Controles de equipo y auxiliares:** como pueden ser unidades de almacenamiento de combustible o intercambiadores de calor. [9]

Los sistemas CAES están diseñados para circular diariamente y para operar de manera eficiente durante condiciones de carga parcial. Son capaces de operar en una escala de tiempo lo suficientemente corta como para suavizar las fluctuaciones que ocurren en los parques eólicos. [14]

Las ventajas de estos sistemas son el elevado período de almacenamiento (puede durar más de un año), su gran capacidad de almacenamiento y la rentabilidad de costes a corto y largo plazo. Por el contrario, como inconveniencias se pueden destacar la baja eficiencia y las limitaciones geográficas de las ubicaciones.

3.3.- ALMACENAMIENTO TÉRMICO.

La energía térmica puede ser almacenada mediante el aprovechamiento del calor sensible de los cuerpos, del calor latente al cambiar de una fase a otra o de la energía involucrada en una reacción química, tal y como se muestra en la figura 8. [5]

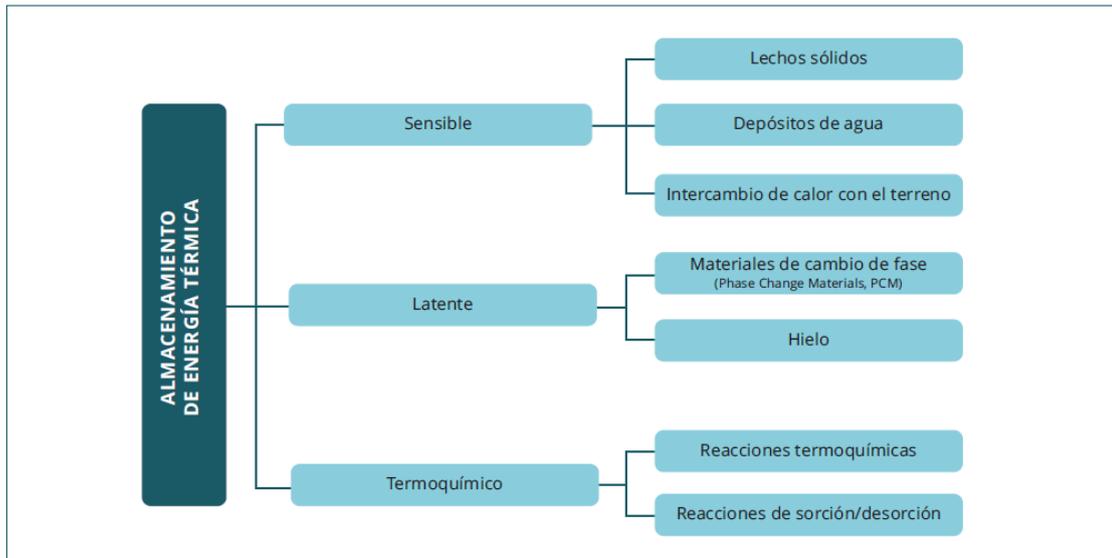


Figura 8. Tecnologías de almacenamiento térmico. Fuente: [19]

Son sistemas que permiten almacenar energía de forma eficiente por lo que se implementan para superar la falta de correspondencia entre la demanda y el suministro de energía y, por lo tanto, son importantes para la integración de fuentes renovables de energía, tales como la energía solar, el calor residual o el frío ambiente.

3.3.1.- Almacenamiento de calor sensible

El almacenamiento por calor sensible se lleva a cabo mediante la elevación de la temperatura de un material sólido o líquido (por ejemplo, agua, arena, sales fundidas...), para almacenar y liberar energía térmica sin que se produzca un cambio de fase. Se trata de la forma más común de almacenamiento de energía térmica y ha tenido éxito comercial en escalas industriales y residenciales.

La capacidad de estos sistemas de almacenamiento se mide en función del calor específico, el incremento de temperatura y la masa del medio utilizado, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = mc_p(T_f - T_i) \quad [2]$$

En el proceso de carga siempre se produce un aumento de la temperatura del medio de almacenamiento y, por el contrario, durante la descarga la temperatura disminuye. El agua es un medio de almacenamiento no tóxico, muy rentable y usado a temperaturas inferiores a 120°C. A temperaturas más altas, el material de almacenamiento líquido más común es la sal fundida. Esto se debe a que son líquidas a presión atmosférica, proporcionan un medio de almacenamiento a bajo coste, su rango de temperaturas resulta óptimo con la tecnología de turbinas y son ignífugas y no tóxicas.

Por otro lado, el almacenamiento en forma sólida más común es a través de hormigón y cerámicas moldeables, ya que ofrecen propiedades adecuadas de temperatura más elevadas con un coste bajo en comparación con otras opciones. Sin embargo, esta tipología de almacenamiento sólido no muestra una elevada eficiencia en el intercambio térmico.

Las aplicaciones principales donde se utiliza esta tecnología son en almacenamiento solar (sistemas solares de concentración tipo torre y campo de heliostatos), centrales térmicas con turbinas de vapor, climatización, calefacción urbana, sistemas de almacenamiento de una sola construcción, procesos industriales...

3.3.2.- Almacenamiento de calor latente

El almacenamiento por calor latente se logra mediante el uso de materiales que sufren un cambio de fase, sobre todo sólido-líquido o sólido-sólido, como medio de almacenamiento. Dichos materiales son conocidos como materiales de cambio de fase (PCM, Phase Change Materials) y son sustancias con un alto calor de fusión (entalpía), que se funden o solidifican a una determinada temperatura, y que son capaces de almacenar grandes cantidades de energía térmica.

Al contrario que en el caso anterior, este método permite almacenar gran cantidad de energía en pequeños volúmenes y con un cambio de temperatura mínimos entre los ciclos de carga y descarga, lo que permite una transferencia de calor eficiente [10]. Los ciclos de cambios de estado son reversibles, y la energía térmica se absorbe o se libera cuando la temperatura a la cual está sometido el material es mayor o menor a su temperatura de cambio. La siguiente figura muestra el perfil típico de temperatura de estos sistemas:

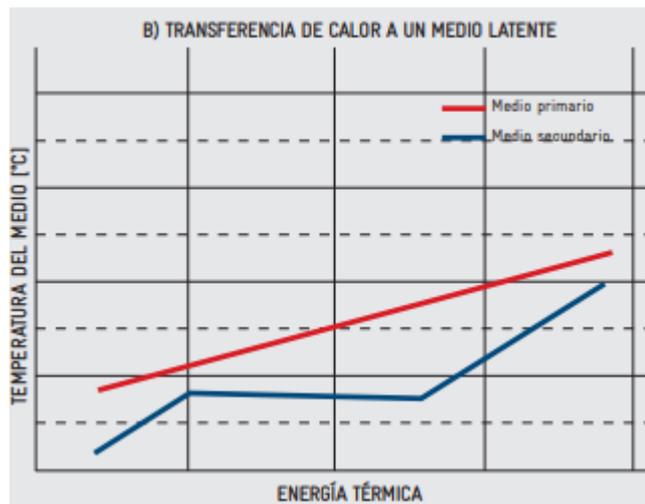


Figura 9. Transferencia de calor en un medio latente

Sin embargo, la mayoría de estos materiales presentan el gran inconveniente de un bajo coeficiente de conductividad del calor y además tienen un coste elevado en comparación a los de calor sensible.

El desarrollo de depósitos de calor latente depende en gran medida del rango de temperatura de trabajo. Para el almacenamiento a baja temperatura, el agua (depósitos de hielo) y soluciones acuosas de sal, son sistemas que ya se han comercializado y desplegado a gran escala. Por debajo de 100°C, también se han creado sistemas basados en hidratos de sal y ceras de parafina. Por otro lado, se están realizando investigaciones para sistemas de ácidos grasos (15-70°C), alcoholes de azúcares (90-200°C), aleaciones de metales y mezclas de sal para temperaturas superiores a 200°C. [11]

En cuanto a las aplicaciones donde se puede incluir esta tecnología destacan:

- Sistemas con uso de calor residual: plantas de energía y procesos industriales, vehículos...
- Almacenamiento de calor renovable: plantas de energía solar.
- Aplicaciones en frío.

3.3.3.- Almacenamiento termoquímico

Este método de almacenamiento de energía térmica producido a partir de una reacción química reversible. Como consecuencia de cambios energéticos en los enlaces químicos, las reacciones reversibles pueden ser utilizadas para acumular gran cantidad de energía que puede conservarse por mucho tiempo a temperatura ambiente y restituirse a temperaturas elevadas. La mayoría de los sistemas desarrollados hasta ahora se basan en una reacción de disociación térmica del tipo:



en donde $AB_{(s,l)}$ es un compuesto químico, en fase sólida (s) o líquida (l), formando los compuestos $A_{(s,l)}$, y $B_{(g)}$ en fase gas (g) o en fase líquida (l).

Al suministrarle energía térmica al compuesto $AB_{(s,l)}$, éste se separa en sus componentes y acumula la energía en forma de energía potencial química. La reacción inversa ocurre espontáneamente a temperatura ambiente, o con una pequeña energía de activación. El éxito del ciclo depende del rendimiento de la reacción en ambos sentidos, la facilidad para separar los productos de la reacción a la temperatura de descomposición y la estabilidad a largo plazo de la reacción.

Para periodos de almacenamiento elevados y niveles de carga y restitución de energía a temperaturas altas y constantes, la mejor solución es el almacenamiento termoquímico. Además, la gran cantidad de energía que se requiere durante la creación o destrucción de un enlace químico hace que estos sistemas sean los que ofrecen las mayores densidades energéticas por unidad de masa. Por todo ello, estos sistemas termoquímicos son atractivos frente a los de calor sensible y latente debido a:

- **Alta densidad de energía:** la capacidad teórica de almacenamiento es alta, debido a que el calor producido mediante la posible reacción química es generalmente mucho mayor que la temperatura de transición o los cambios de calor sensible.
- **Almacenamiento a temperatura ambiente:** los productos pueden ser enfriados y almacenados a temperatura ambiente.
- **Almacenamiento a largo plazo:** los sistemas termoquímicos también tienen la ventaja de almacenar energía durante periodos largos sin que ésta se degrade.
- **Facilidad de transporte:** dado que los productos están a temperatura ambiente, pueden utilizarse para transportar la energía térmica a grandes distancias.
- **Alta temperatura:** algunas reacciones proceden a temperaturas suficientemente altas como para generar electricidad en condiciones de temperatura constante, y por tanto entregar una potencia constante.

Actualmente, los depósitos de calor termoquímica se mantienen en gran medida en fase de investigación y desarrollo. Estos podrían ser relevantes para aplicaciones tales como:

- Centrales solares térmicas
- Calor de proceso industrial
- Ingeniería de edificación
- Almacenamiento estacional y picos de demanda
- Calor residual industrial
- Aplicaciones domésticas de calefacción refrigeración y agua caliente.

3.4.- ALMACENAMIENTO QUÍMICO.

La energía puede ser transformada y almacenada en energía química mediante procesos que dan como resultado moléculas químicas que mantienen en sus enlaces químicos la energía entregada. Este tipo de tecnología permite almacenar grandes cantidades de energía, hasta el rango del TWh y por grandes períodos de tiempo.

Las tecnologías que destacan en este grupo son: el hidrógeno (H_2) y el metano (CH_4), participando en las reacciones el dióxido de carbono (CO_2) y el agua (H_2O).

3.4.1.- Almacenamiento de hidrógeno (H₂): pila de combustible

El hidrógeno es un combustible con propiedades físicas y químicas bastante diferenciadas de los demás que no se encuentra en la naturaleza de forma aislada, sino combinado en otros compuestos. Este hecho obliga a tener que obtenerlo a través de diferentes procedimientos. Existen diferentes enfoques para almacenar el hidrógeno, ya sea como un gas a alta presión, un líquido a muy baja temperatura, adsorbido en hidruros metálicos o unido químicamente en hidruros complejos. Sin embargo, para aplicaciones estacionarias, el almacenamiento gaseoso a alta presión es la opción más popular.

Centrándonos en el almacenamiento energético, un sistema típico de almacenamiento a través de hidrógeno consiste en utilizar pilas de combustible. El método se compone de un electrolizador, un tanque de almacenamiento de hidrógeno y una celda o pila de combustible, tal y como se muestra en la figura 10:

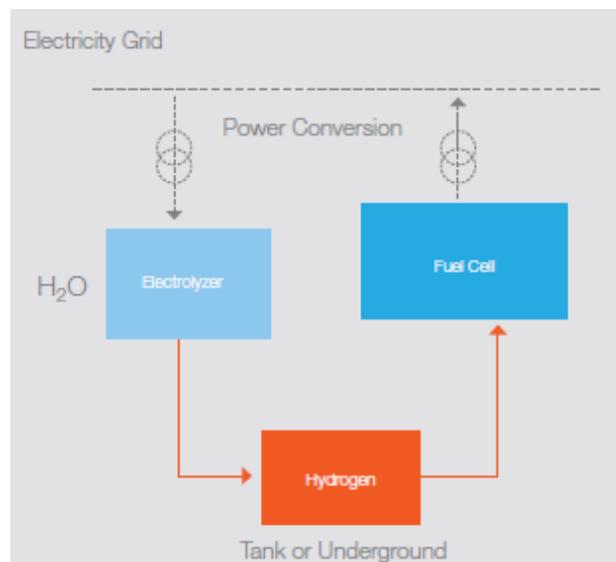


Figura 10. Almacenamiento de hidrógeno partes. Fuente: [20]

En este caso el electrolizador, que es un convertidor electroquímico, es el encargado de la obtención del hidrógeno y divide el agua a través de la energía eléctrica de entrada en hidrógeno y oxígeno. A continuación, el hidrógeno es almacenado a presión en botellas de gas o tanques, prácticamente por un tiempo ilimitado. Finalmente, para generar electricidad, ambos gases fluyen a la celda de combustible donde tiene lugar una reacción electroquímica

que es inversa a la división del agua: el hidrógeno y el oxígeno reaccionan y producen agua, se libera calor y se genera electricidad, tal y como aparece en la figura 11. Cabe destacar que, por razones económicas y prácticas, el oxígeno no se almacena, sino que se envía a la atmósfera por electrólisis, y se toma oxígeno del aire en el momento que sea necesario. [10]

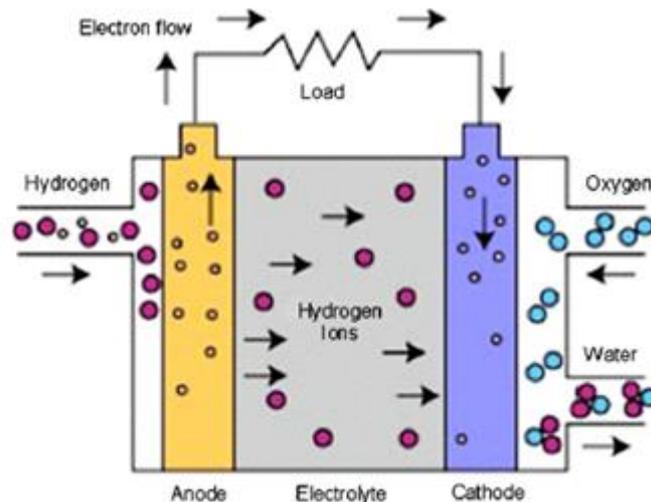


Figura 11. Celda de combustible basada en hidrógeno. Fuente: [21]

Este proceso requiere ciertos cuidados especiales que se deben de tener en cuenta: el hidrógeno producido en la electrólisis debe ser transportado inmediatamente al recipiente de almacenamiento que a su vez debe estar diseñado de tal forma que permita el mínimo de fugas del gas. Además, la cantidad de hidrógeno perdido en fugas puede reducir drásticamente la eficiencia del proceso completo hasta el punto de hacerlo inútil. Por otro lado, hay que tener en cuenta que se trata de un gas inflamable que requiere de cierto cuidado en su manejo. Debido a todo esto, las etapas de producción y almacenamiento del hidrógeno son claves. [22]

En este tipo de almacenamiento las celdas de combustible de hidrógeno poseen una serie de ventajas inherentes, que incluyen alta densidad de energía, capacidad para implementar sistemas en una amplia gama de escalas (desde kW hasta la capacidad de múltiples MW), construcción modular con la capacidad de agregar más módulos y/o la reconfiguración en una fecha posterior. Sin embargo, a pesar de las citadas ventajas, hay que tener en cuenta el elevado coste de las celdas de combustible lo que hace que este tipo de tecnología se encarezca. [9]

Otro inconveniente surge de la baja densidad energética por unidad de volumen del hidrógeno, que implica ciertos problemas en su transporte, almacenamiento y distribución en comparación a otros combustibles [23]

Con todo ello el hidrógeno se puede usar para el almacenamiento de la red, para impulsar vehículos y también en procesos industriales. Para el almacenamiento eléctrico de la red, el método más eficiente para generar electricidad a partir del hidrógeno almacenado es mediante el uso de una celda de combustible. [20]

3.4.2.- Metano (CH₄)

La síntesis del metano (también conocido como gas natural sintético, SNG por sus siglas en inglés) es la segunda opción para almacenar la energía química de la electricidad. Para su obtención se requiere un segundo paso más allá del proceso de división de agua en un electrolizador (obtención de hidrógeno y oxígeno), un paso en el que el hidrógeno y el dióxido de carbono reaccionan hacia el metano en un reactor de metanización. Posteriormente se podrá almacenar en tanques a presión, bajo tierra o alimentarse directamente a la red de gas.

Una vez obtenido y almacenado se puede volver a utilizar para producir electricidad, en el momento que se necesite, o también, ser utilizado en el mercado de calefacción o de combustibles.

Hay que tener en cuenta que, para minimizar las pérdidas de energía, se debe evitar el transporte de los gases de la reacción (CO₂ y H₂) a la planta de metanación. La producción de SNG es preferible en lugares donde el CO₂ y el exceso de electricidad están disponibles. En particular, el uso de CO₂ en los procesos de producción de biogás es prometedor ya que es una tecnología ampliamente utilizada. La principal ventaja de este enfoque es el uso de las infraestructuras de red de gas ya existentes, por ejemplo, en Europa se dispone de una gran capacidad de almacenamiento y capacidad de transporte. Además, el metano tiene una mayor densidad de energía, y el transporte en las tuberías requiere menos energía.

La principal desventaja es la eficiencia relativamente baja del final del proceso, alrededor del 35%, debido a las pérdidas de conversión en la electrólisis, metanación, almacenamiento, transporte y la posterior generación de energía (menor eficiencia incluso que la del H₂). [10]

A modo de resumen se podría afirmar que el almacenamiento de energía por producción de metano proporciona una solución ecológica al problema de almacenamiento a largo plazo, es fácilmente transportable y responde a la necesidad crucial de energía métodos de almacenamiento necesarios para la integración efectiva de la fuente de energía renovable.

3.5.- ALMACENAMIENTO ELECTRO-QUÍMICO.

Las características comunes que definen a este grupo de almacenamiento son: eficiencia elevada y una autodescarga considerable, comparada con otras formas de almacenamiento como hidráulico o químico. Por ello son muy útiles en sistemas de almacenamiento a corto plazo que requieran cargas y descargas frecuentes. Por otro lado, su coste está más condicionado por la capacidad que por la potencia, ya que están más limitados por la cantidad de energía que almacenan que por la rapidez con la que pueden entregarla. [19] A pesar de que sean la principal forma de almacenamiento a pequeña escala, cada vez se está implementando su importancia a gran escala. Se pueden dividir en dos tipos: baterías convencionales (ácido de plomo, NiCd/NiMH, Li-ion, sulfuro de sodio, zinc-aire...) y baterías de flujo.

En el apartado 4. Baterías se desarrollará con profundidad todos los tipos de baterías aquí nombrados con sus características y aplicaciones correspondientes.

4. Baterías

Las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica basados en diferentes procedimientos químicos específicos que se adaptan a variedad de aplicaciones [11]. Además, forman parte de una amplia gama de tecnologías y se clasifican según el tipo de electrodos y electrolitos utilizados en sus disposiciones de sistemas de almacenamiento [24].

La **celda electroquímica** es la unidad básica de una batería que usa reacciones químicas para crear un flujo de electrones y producir corriente eléctrica. La unión de dos o más celdas es lo que se conoce como batería de almacenamiento y, la disposición de dichas celdas puede configurarse en serie, paralelo o combinación de las dos, las cuales dotan a la batería de la tensión y potencia deseadas. Es decir, al colocar las celdas en serie se consigue sumar las tensiones de cada una y obtener una batería con mayor tensión y, por otro lado, al colocarlas en paralelo la batería tendrá mayor intensidad y con ello mayor potencia.

Cada celda electroquímica está compuesta por dos electrodos (ánodo y cátodo) sumergidos en un material electrolítico en estado sólido o líquido, una membrana separadora que evita el contacto entre los electrodos y permite el flujo iónico entre ellos y, finalmente, un contenedor que alberga todos los componentes. La energía eléctrica es almacenada o liberada según la cesión o absorción de electrones a través de las reacciones químicas reversibles producidas entre cada electrodo y el electrolito. El principio de funcionamiento de las baterías se basa en el proceso de reducción-oxidación, en donde uno de los electrodos se reduce y gana electrones y, por el contrario, el otro electrodo se oxida y pierde electrones. La siguiente figura muestra el proceso de operación de las baterías:

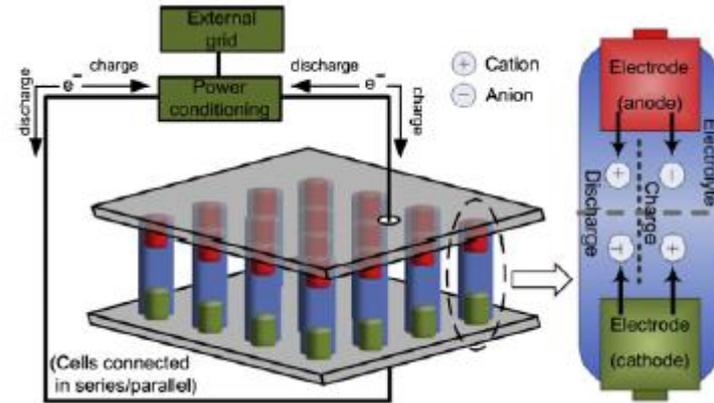


Figura 12. Principio de funcionamiento de una batería

En el momento que se quiera cargar la batería se producirán las reacciones necesarias para que los electrones vayan del cátodo al ánodo y, por el contrario, cuando se quiera descargar la batería las reacciones harán que los electrones vayan del electrodo negativo al positivo. Se trata de un proceso donde los componentes no se transforman, sino que cambian su estado de oxidación un número de veces finito, lo que lleva al concepto de número de ciclos de carga-descarga de una batería que quedará definido en el apartado siguiente.

Durante los últimos 20 años el despliegue instalaciones de baterías ha seguido un crecimiento exponencial, tal y como se muestra en la figura 14, gracias a las inversiones estimuladas por la disminución de costes y mejoras en el rendimiento.

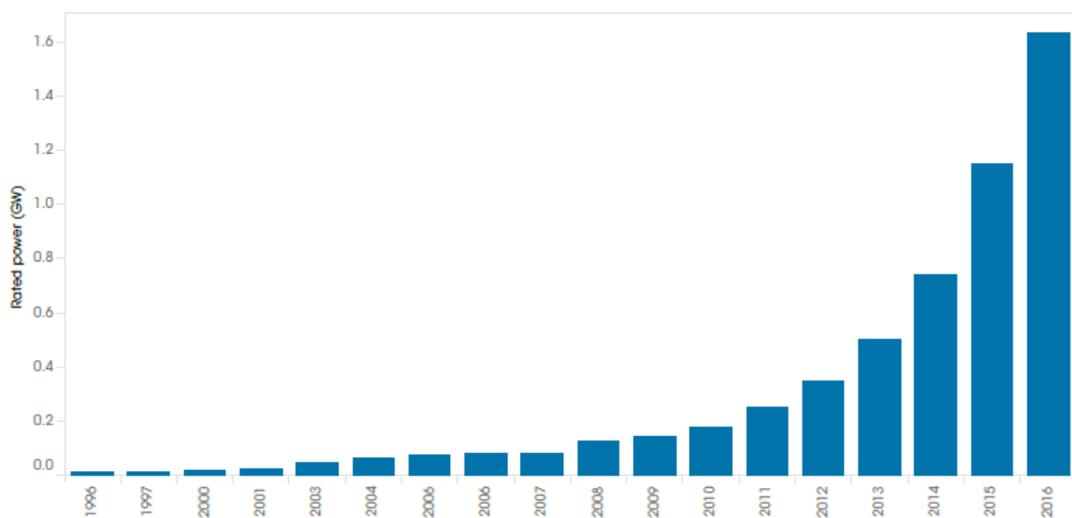


Figura 13. Evolución capacidad de baterías instaladas a nivel Mundial. Fuente: [25]

Actualmente, el mercado de almacenamiento de este tipo de tecnologías es pequeño en comparación a otras, ya que supone aproximadamente 1,6 GW de un total de 170 GW de la capacidad de almacenamiento de energía conecta a la red mundial instalada [11]. A pesar de que existen diferentes tecnologías electroquímicas emergentes con gran potencial, las baterías de ion litio representan casi el 60% de la capacidad operativa instalada en 2017 [25]. Si hablamos de madurez de la tecnología, la siguiente tabla recoge las diferentes etapas en las que se encuentran los diferentes tipos de baterías:

Status	Energy Storage Technology
Mature	Lead-acid, Ni-Cd (nickel cadmium), NiMH (Nickel-metal hydride)
Commercial	Li-ion, Lead-acid, NaS (sodium-sulphur) and NaNiCl ₂ (Zebra), Li-ion capacitors, ZnBr (zinc bromine), Va (vanadium) flow batteries, Zinc-air, Li-polymer
Demonstration	Advanced lead-acid, Li-ion, Na-ion, HBr (hydrogen bromine) flow batteries, LiS
Prototype	FeCr (iron chromium), Li-ion capacitors
Laboratory	Advanced Li-ion, new electrochemical couples (other Li-based), liquid metal batteries, Mg-based batteries, Li-air and other Metal-air batteries, Al batteries, nonaqueous flow batteries, solid-state batteries, batteries with organic electrodes
Idea, concept	Solid electrolyte Li-ion batteries, rechargeable Me-air batteries (Mg-air, Al-air and Li-air)

Tabla 2. Estado de madurez de las tecnologías de almacenamiento electroquímico. Fuente: [11]

Por todo esto, se puede afirmar que la evolución de las baterías requerirá importantes esfuerzos de I+D para conseguir la óptima integración en el sistema y llegar a ser una tecnología competitiva frente a otras soluciones que actualmente son más flexibles.

4.1.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS BATERÍAS

Existen numerosas características que definen cada tipo de batería y que ayudan realizar clasificaciones para definir las aplicaciones donde podrían ser usadas. En los siguientes puntos quedarán definidas todas aquellas propiedades que se deben tener en cuenta a la hora de elegir cada tipo de batería.

4.1.1.- Capacidad

La capacidad de una batería se expresa en amperios-hora (Ah) y se trata de la cantidad de máxima de energía que se puede obtener durante la descarga completa de una batería totalmente cargada. Sin embargo, las capacidades reales de almacenamiento de energía de una batería pueden variar significativamente de la capacidad nominal, ya que la capacidad de la batería depende en gran medida de la antigüedad de la batería, de los regímenes de carga y descarga de la batería y de la temperatura. [26]

A pesar de que la energía almacenada en una batería se puede medir en vatios-hora (Wh) o amperios-hora (Ah), la unidad más común para representar la capacidad cuando se trabaja con sistemas de baterías es el amperio-hora (Ah) ya que el voltaje de la batería variará durante el ciclo de carga o descarga.

Además, la capacidad es dependiente de varios factores entre los que destacan el área superficial de la placa, la disposición de la cantidad y la porosidad de los materiales activos, la calidad del electrolito, etc. [27]

Por otro lado, se puede conseguir que la capacidad de la batería aumente al disponer de más celdas paralelas. Para baterías con cadenas paralelas, la capacidad de la batería es la capacidad de la cadena individual multiplicada por el número de cadenas paralelas. [28]

- **Impacto de la tasa de carga y descarga en la capacidad**

Las tasas de carga / descarga afectan la capacidad nominal de la batería. Si la batería se está descargando muy rápidamente (es decir, la corriente de descarga es alta), entonces la cantidad de energía que se puede extraer de la batería se reduce y la capacidad de la batería es menor. Por el contrario, si la batería se descarga a un ritmo muy lento utilizando una corriente baja, se puede extraer más energía de la batería y la capacidad de la batería es más alta.

Por lo tanto, una forma común de especificar la capacidad de la batería es proporcionarla en función del tiempo que tarda en descargar completamente la batería: número o tasa C.

- **Temperatura**

Como ya se ha comentado, la temperatura de una batería también afecta a la energía que se puede extraer de ella. A temperaturas altas, la capacidad de la batería suele ser más alta que a temperaturas más bajas. A pesar de esto, no es efectivo elevar la temperatura de una batería intencionadamente para conseguir que su capacidad aumente, ya que provocará que la duración de la batería disminuya.

4.1.2.- Vida útil: parámetros de carga y descarga

La vida de una batería que expresada a través del número de veces o ciclos que cada batería es capaz de soportar se produce una carga/descarga.

La vida de una batería queda expresada como el número de ciclos que es capaz de soportar hasta que deja de cumplir con los criterios de rendimiento específicos, pierde calidad y no consigue completar con éxito las reacciones químicas. Entendiendo como ciclo al proceso de carga y descarga de un sistema de almacenamiento.

La vida útil de una batería se ve afectada por una serie de parámetros durante los ciclos de carga-descarga y se especifican a continuación:

- **Estado de carga de la batería (BSOC).**

El BSOC o SOC (Battery State of Charge) se define como la fracción de energía que actualmente está almacenada en la batería con respecto a su capacidad nominal. Es decir, indica al usuario cuánto tiempo más la batería continuará funcionando antes de que necesite una nueva carga. [28] Por ejemplo, para una batería al 80% de SOC y con una capacidad de 500 Ah, la energía almacenada en la batería es de 400 Ah [26].

Hay que tener en cuenta que las baterías no pueden descargarse por completo sin causar daños graves y a menudo irreparables.

- **Profundidad de descarga (DOD).**

La profundidad de descarga (DOD, Depth of Discharge) de una batería, determina la fracción de energía que se ha extraído de la batería. Es un término complementario al anteriormente comentado (SOC), ya que cuando uno aumenta el otro disminuye. Por

ejemplo, una batería de 500 Ah con un DOD del 20% solo puede proporcionar $500 \text{ Ah} \times .2 = 100 \text{ Ah}$.

- **Profundidad diaria de descarga.**

Además de especificar la profundidad total de descarga, un fabricante de baterías también especificará típicamente una profundidad de descarga diaria. Es decir, la profundidad de descarga diaria determinará la cantidad máxima de energía que se puede extraer de la batería en un período de 24 horas.

Tener en cuenta este parámetro tiene sentido cuando se tratan con sistemas pequeños de almacenamiento, cuyo período de almacenaje suele ser relativamente pequeño, del orden de pocos días.

- **Régimen de carga y descarga.**

La duración de la batería también se ve influenciada por llevar a cabo cargas o descargas rápidas. Por un lado, la reducción de la capacidad a altas velocidades de descarga ocurre porque la transformación de los químicos activos no puede mantener el ritmo con la corriente consumida. El resultado son reacciones químicas incompletas o no deseadas y una reducción de la capacidad.

Problemas similares ocurren durante la carga, mantener altos voltajes para realizar una carga rápida puede conducir a la descomposición del electrolito que también da como resultado la pérdida de capacidad.

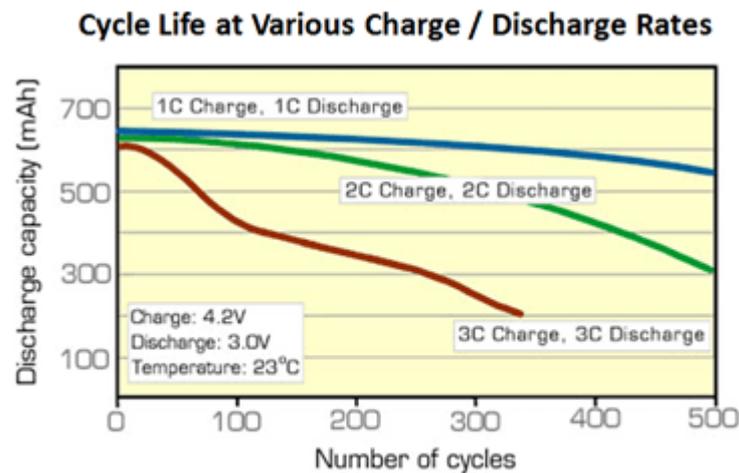
Con todo ello, es esperable que con cada ciclo de carga-descarga, la pérdida acumulada de capacidad irreversible aumente.

- **Número/Tasa C.**

Al describir las baterías, la corriente de carga o descarga a menudo se expresa como una tasa C para hacer una normalización frente a la capacidad de la batería, que a menudo es muy diferente entre las baterías. Un número-C es una medida de la velocidad a la que se carga o descarga totalmente una batería en relación con su capacidad máxima.

Por ejemplo, una velocidad de 1C significa que la corriente de descarga descargará toda la batería en 1 hora. Para una batería con una capacidad de 100 Ah, esto equivale a una corriente de descarga de 100A. En otras situaciones, una tasa de 5C para esta misma batería implicaría una corriente de descarga de 500 Amperios, y finalmente una tasa de C/2 sería de 50 Amperios. [29]

A modo de resumen, la siguiente figura muestra un gráfico donde queda reflejado la vida útil de una determinada batería, en la que se aprecia que la capacidad de descarga disminuye a medida que los ciclos de vida aumentan y también dependiendo de las velocidades de carga-descarga llevados a cabo, tal y como se ha comentado anteriormente.



Source: Choi & Lim - Journal of Power Sources, September 2002

Figura 14. Vida útil de una batería

4.1.3.- Autodescarga

Las baterías también sufren un efecto denominado “auto-descarga” cuando no se utilicen puesto que, a pesar de que no exista una carga conectada, la energía almacenada en su interior irá disminuyendo progresivamente con el paso del tiempo de forma espontánea. La tasa de autodescarga depende principalmente de los materiales involucrados en la reacción química y de la temperatura a la que se encuentre la batería. Este valor de autodescarga suele expresarse como el porcentaje energía perdida por diaria.

4.1.4.- Efecto memoria

El “Efecto Memoria” es otra manifestación de la morfología cambiante de los componentes de la batería con la edad. Provoca una reducción de la capacidad por el uso inadecuado, derivado de cargas o descargas incompletas. Es decir, la batería podría ser capaz de recordar el nivel de descarga de situaciones anteriores, de manera que, al volver a usarse únicamente es posible descargarla hasta ese nivel. En la celda se generan una especie de estructuras cristalinas que debilitarán los electrodos, haciendo que la impedancia interna de la celda aumente y que, como ya se ha comentado, se reduzca la capacidad.

4.1.5.- Resistencia de la serie interna

La resistencia de serie interna de una batería determina la corriente de descarga máxima de la batería. En consecuencia, para aplicaciones en las que se requiere que las baterías proporcionen alta potencia instantánea, la resistencia de la serie interna debería ser baja. Además, la resistencia de la serie afectará la eficiencia de la batería, pero puede cambiar a medida que la batería envejece. [26]

4.1.6.- Densidad

La densidad de energía es un parámetro usado principalmente para comparar un tipo de sistema de batería con otro. La densidad de energía de una batería es la capacidad de la batería dividida por su peso. Una batería con una mayor densidad de energía será más liviana que una batería de capacidad similar con una densidad de energía más baja.

La densidad de energía está determinada por el número de electrones transferidos, la concentración de especies activas en el electrolito y el voltaje de la celda. Teniendo en cuenta tanto el catolito como el anolito, que pueden tener diferentes números de electrones y concentraciones, la densidad de energía E puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{n_c C_c FV}{1 + \frac{n_c C_c}{n_a C_a}} = \frac{n_a C_a FV}{1 + \frac{n_a C_a}{n_c C_c}} \quad [4]$$

donde n_c y n_a es el número de electrones implicados en las reacciones en el cátodo y el ánodo, respectivamente; C_c y C_a son concentraciones máximas de las especies activas menos cargadas y descargadas en catolito y anolito, respectivamente; F es la constante de Faraday (26.8 Ah / mol); y V es el voltaje de la celda. Cuando las concentraciones de catolitos y anolitos y el número de electrones en cada mitad de reacción son iguales, la densidad de energía $E = nCFV/2$.

Como la capacidad es el producto de n y la concentración de especies activas y no es sensible a la química celular para los mismos n valores, la densidad teórica de energía se puede visualizar en la Figura 16 siguiente [30]:

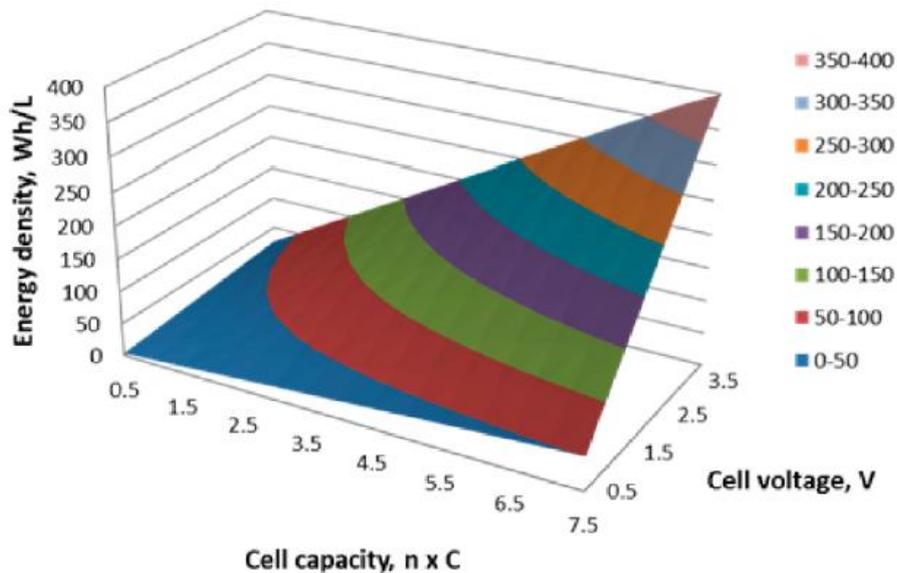


Figura 15. Densidad de energía teórica en función el número de electrones, la concentración de especies activas y el voltaje de la celda. Fuente: [30]

En los sistemas portátiles, la densidad de energía es un parámetro crítico, pero en los sistemas fotovoltaicos convencionales que proporcionan energía para un objeto estacionario, la densidad de energía puede ser menos importante. Sin embargo, los costes de transporte de las baterías a ubicaciones remotas son considerablemente altos, por lo que una batería de alta densidad de energía suele ser una ventaja. [26]

4.2.- BATERÍAS: TECNOLOGÍAS EXISTENTES

Como ya se comentó anteriormente la tecnología de almacenamiento electroquímico o baterías de almacenamiento se pueden clasificar en dos grupos diferenciados, las baterías convencionales o las baterías de flujo. En los apartados que vienen a continuación se explicará cada tecnología destacando sus peculiaridades, las ventajas o inconvenientes que ofrecen y también las aplicaciones más idóneas de cada una. Posteriormente, sabiendo que las baterías de ion litio y de flujo redox son las principales tecnologías de estudio en el presente trabajo, estas serán explicadas entrando en mayor detalle para completar la descripción de todo tipo de baterías que tienen importancia dentro del almacenamiento electroquímico.

4.2.1.- Baterías de plomo ácido

Las baterías de plomo son la forma más antigua y madura de almacenamiento de energía electroquímico, además de ser el tipo de batería más utilizado en todo el mundo según el número de instalaciones y la capacidad acumulada instalada (figura 17).

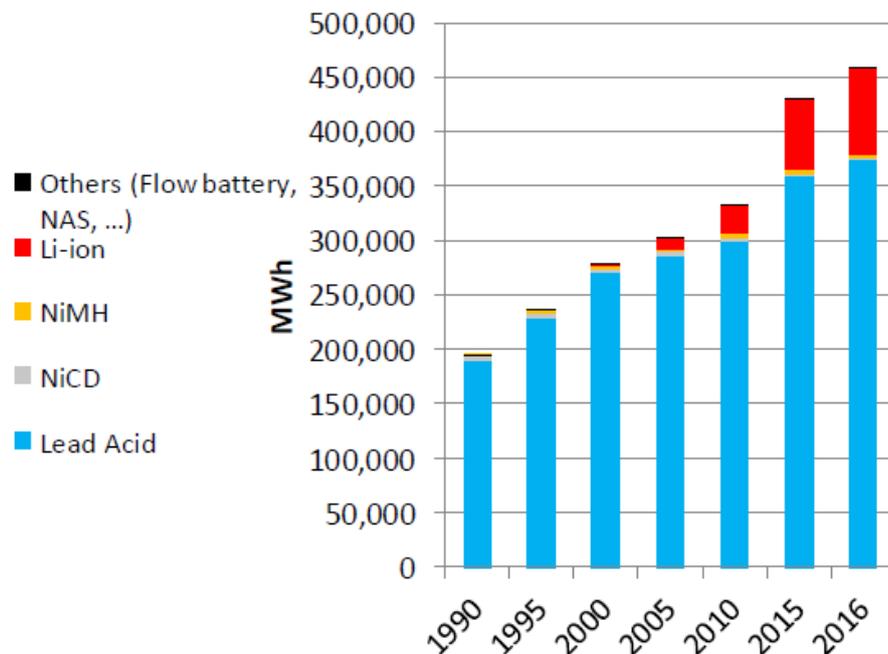


Figura 16. Evolución mercado de baterías.

La electroquímica de este tipo de baterías se compone de un cátodo de dióxido de plomo (PbO_2), un ánodo de plomo metálico (Pb) y un electrolito de disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua.

Durante el proceso de descarga de la batería, la corriente generada causa un cambio de condición a través de la reacción que sufren los electrodos con el electrolito y se forman sulfato de plomo (PbSO_4), agua y energía. Cuando se lleva a cabo la carga, el ciclo se invierte, el electrolito en este caso es una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y agua (H_2O), y se transforman electroquímicamente en plomo, dióxido de plomo y ácido sulfúrico mediante una fuente externa de carga eléctrica.

Hay dos formas principales de diseño de baterías de plomo: baterías de plomo inundadas o baterías de plomo reguladas por válvula.

Las baterías de plomo inundadas usan ácido sulfúrico combinado con agua destilada como electrolito y desprenden gases durante el proceso de carga. Esta producción de gases deriva en que la batería pierda agua constantemente y que necesite continuo mantenimiento, ya que si se opera con niveles insuficientes de electrolito se pueden llegar a ocasionar daños permanentes.

Por otro lado, **las baterías de plomo reguladas por válvula** (también conocidas como selladas) están diseñadas para evitar la pérdida de electrolito por gaseamiento mediante la inmovilización de este utilizando geles o esferas de vidrio. Este tipo de batería es más costosa que la batería de plomo-ácido inundada, pero tiene la ventaja del bajo mantenimiento (puede durar más de 10 años sin mantenimiento).

A nivel general, las baterías de plomo-ácido presentan numerosas ventajas como:

- Se trata de una tecnología madura, con la infraestructura suficiente para el reciclaje al final de su vida útil
- Buena relación coste-rendimiento
- Poseen baja tasa de autodescarga
- Tecnología tolerante a la sobrecarga

Y, por otro lado, los inconvenientes que se deben señalar son:

- Baja densidad energética
- Susceptible a descargas profundas
- Uso de materiales tóxicos y contaminantes

En la actualidad las baterías de plomo-ácido se utilizan en multitud de aplicaciones, tanto móviles como estacionarias, como baterías de arranque de automóviles, en sistemas de suministro de energía ininterrumpibles, aplicaciones fuera de red como torres de comunicación en zonas rurales... Además, se han utilizado ampliamente para el despliegue de energías renovables, especialmente en sistemas domésticos solares en aplicaciones fuera de la red en todo el mundo. [25]

4.2.2.- Baterías de Sodio-Azufre

Este tipo de baterías están clasificadas dentro del grupo de baterías de almacenamiento de alta temperatura, debido a que requieren elevadas temperaturas para mantener los materiales activos en estado líquido. [25] En el caso de las baterías de sodio-azufre el material activo está compuesto por azufre líquido (S) en el cátodo y sodio líquido (Na) en el ánodo. Dichos electrodos están separados por un electrolito cerámico de beta-alúmina sólida, tal y como se muestra en la figura 18, a través del cual pasan únicamente los iones de sodio con carga positiva que se combinan con azufre para formar polisulfuros de sodio (Na_2S_x).

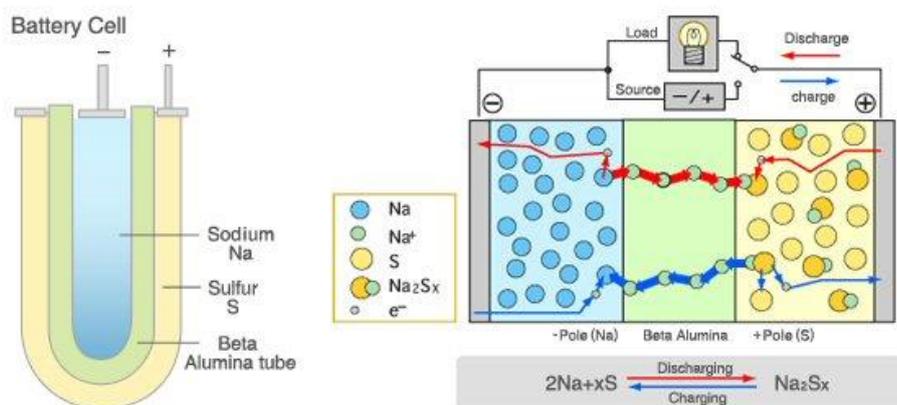


Figura 17. Principio de funcionamiento de las baterías de Sodio-Azufre Fuente: [31]

En el estado de descarga los electrones salen del electrodo negativo y vuelven a la batería por el electrodo positiva para formar el polisulfuro. Por otro lado, los iones de sodio formados con carga positiva pasan a través del electrolito, también hacia el electrodo positivo, y equilibran el flujo de carga de los electrones. Durante el proceso de carga el funcionamiento es el mismo, pero de manera inversa.

Este tipo de baterías suele tener un diseño cilíndrico donde el sodio está contenido en la cavidad interior formada por el electrolito, la cual está dentro de un contenedor de material metálico, sellado herméticamente. [32] Ante esta tecnología, podemos señalar las siguientes ventajas:

- Densidades de energía altas en comparación con baterías de flujo redox y de plomo-ácido.
- Bajas tasas de autodescarga
- Vida útil prolongada, actualmente alcanzan hasta 5000 ciclos
- No utilizan materiales tóxicos
- Respuesta rápida
- Requieren bajo mantenimiento

Por otro lado, las desventajas que proporcionan son:

- Se requiere una fuente de calor externa, ya que estas baterías trabajan con temperaturas entre los 300 y 350⁰C. Lo que reduce el rendimiento de la batería
- Costes de operación elevados

El mayor número de aplicaciones de este tipo de tecnología se encuentran ubicadas en Japón y hasta el momento únicamente se comercializan para aplicaciones estacionarias. Las baterías de sodio-azufre se pueden utilizar en muchas aplicaciones de red como en calidad de la energía, estabilización e integración de las renovables.

4.2.3.- Baterías de Níquel-Cadmio

El desarrollo de las baterías de Níquel-Cadmio (NiCd) se remonta a la década de los años 50. El material del electrodo positivo es hidróxido de níquel (Ni(OH)_2), el del electrodo negativo cadmio metálico (Cd) y una solución alcalina de hidróxido de potasio KOH como electrolito. Ambos electrodos están aislados mediante un separador.

Existen cinco tecnologías diferentes de baterías que usan el electrodo de níquel en su diseño, fabricación y operación, incluyendo el Níquel-Cadmio, y son: el níquel-hierro (NiFe), níquel-hidrógeno (NiH_2), níquel metal hidruro (NiMH) y níquel-zinc (NiZn). De todas ellas las más utilizadas son el NiMH y NiCd. [33]

Desde el punto de vista de las ventajas que aporta esta tecnología destacan:

- Alto rango de temperaturas (hasta 70°C)
- Tolera descargas profundas
- Resistencia interna muy baja: ideales para realizar conexiones en serie
- Baja tasa de autodescarga
- Bajos requisitos de mantenimiento

Por otro lado, los inconvenientes que derivan son:

- Susceptibles al efecto memoria
- Contaminación: el cadmio es un metal pesado de alto coste y tóxico
- Alta coste de inversión

Este tipo de baterías se pueden encontrar en dos formatos diferenciados por la aplicación a la que se destina: en forma sellada para dispositivos portátiles (juguetes, iluminación inalámbrica, instrumentación médica...) o de tipo húmedo para aplicaciones industriales (arranque de aviones).

Por todo ello, a pesar de que las baterías de NiCd presentan unas características técnicas correctas, su elevado coste y las restricciones medioambientales han hecho que las ventas vayan descendiendo con el paso de los años. Pudiendo, además, ser sustituidas por otro tipo de baterías como las de níquel metal hidruro y las de litio.

4.2.4.- Baterías de Zinc-Aire

Este tipo de baterías pertenecen al grupo de celdas electroquímicas de metal-aire, en donde el ánodo sería un metal puro, el cátodo se conectaría a un suministro inagotable de aire y la reacción química solo necesitaría el oxígeno del aire.

En el caso concreto de las baterías de Zinc-Aire, estas están compuestas por: el electrodo positivo que se trata de un cuerpo poroso hecho de carbono con acceso de aire, el electrodo negativo consistente en zinc (Zn), un electrolito alcalino y un separador. Este tipo de baterías se activa en el momento que el oxígeno se absorbe en el electrolito a través de una capa de difusión de gases y permeable a los líquidos.

Las diferentes partes de la batería deben cumplir diferentes requisitos: el electrodo de zinc que determina la capacidad de la batería debe tener una alta actividad y capacidad para una recarga eficiente, y mantener la capacidad en varios cien ciclos de carga / descarga. El separador debe tener una conductividad electrónica baja pero una alta conductividad iónica. El electrolito debe estar apropiadamente activo para el electrodo de Zn, y tener una conductividad favorable, así como una excelente capacidad para un contacto suficiente con el electrodo de aire. [34]

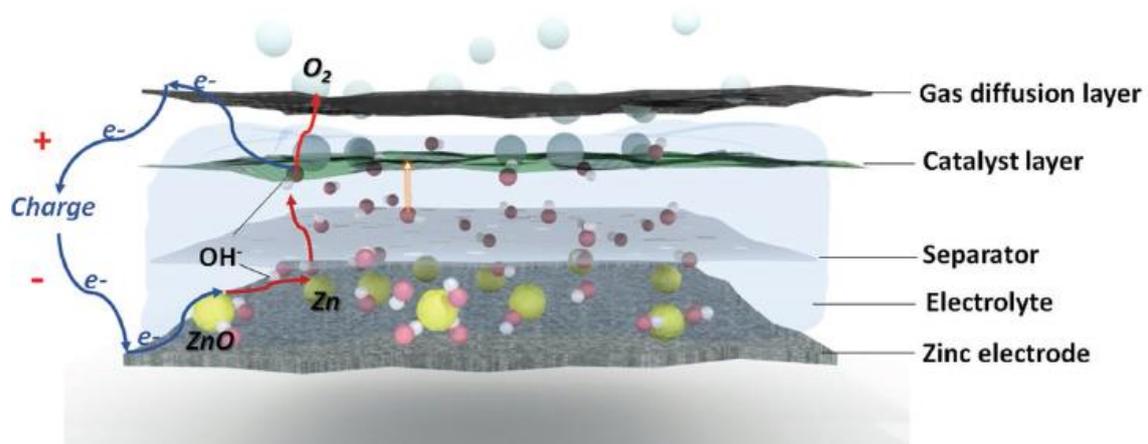


Figura 18. Esquema de componentes de una batería zinc-aire

Durante el proceso de descarga, los electrones liberados en el zinc viajan a través de una carga externa al electrodo de aire, mientras que los cationes de zinc se producen en el electrodo de zinc. Al mismo tiempo, el oxígeno atmosférico se difunde en el aire poroso electrodo y está listo para reducirse a iones de hidróxido mediante la reacción de reducción de en un sitio de reacción trifásico, que es la interfaz de oxígeno (gas), electrolito (líquido) y electrocatalizadores (sólido). Los iones de hidróxido generados migran desde el sitio de reacción al electrodo de zinc, formando iones de zincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$), que luego se descomponen en óxido de zinc insoluble (ZnO) a concentraciones sobresalientes de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. [35] La reacción electroquímica solo puede ocurrir si el gas reactivo (oxígeno) está en contacto con el electrolito líquido, pero también con el conductor electrónico para el colector de corriente. Por lo tanto, el electrodo de aire está diseñado para funcionar con una interfaz de triple fase compuesta por un gas, un líquido y un sólido.

Cuando se trata de baterías recargables el proceso de descarga es el mismo que en las primarias y por otro lado, el proceso de carga es reversible, el oxígeno no se consume, sino que se genera a partir del electrodo. La reacción ahora es entre un líquido (el electrolito) y un sólido (el conductor electrónico) para producir un gas (oxígeno). [36]

Como ventajas ante esta tecnología destacan:

- Alta densidad de energía, pero baja potencia
- Materiales baratos y abundantes en la corteza terrestre

- Excelente vida útil
- Materiales no tóxicos ni inflamables
- Posibilidad de ser recargadas sin límite

Por otro lado, los inconvenientes que se presentan son:

- Sensibilidad a temperaturas extremas y condiciones húmedas
- El dióxido de carbono del aire forma carbonato que reduce la conductividad
- Tras activación los productos químicos tienden a secarse
- Alta resistencia interna

Desde la década de 1930, se comercializó una batería primaria de Zn-air y se siguió aplicando en los audífonos en la década de 1970. Ahora, su aplicación se ha extendido a la telemetría sísmica, aparatos electrónicos portátiles, señalización ferroviaria, boyas de navegación, comunicaciones remotas, incluso vehículos eléctricos y red eléctrica. Sin embargo, los vehículos híbridos / eléctricos y el respaldo de energía a menudo necesitan baterías recargables en lugar de baterías primarias. La evolución de la batería recargable de Zn-aire todavía se ve obstaculizada por la deposición no uniforme de Zn y particularmente las bajas tasas de reacción de evolución de oxígeno y reacción de reducción de oxígeno en el electrodo de aire.

Si bien en los últimos años, muchas mejoras y grandes demandas de energía reactivan los grandes intereses en las baterías recargables de Zn-aire. Este tipo de tecnología aún se encuentra en su etapa inicial con la necesidad de investigaciones que consigan baterías de zinc-aire con rendimientos electroquímicos sobresalientes. [34]

5. Baterías de Litio vs. Baterías de flujo

5.1.- BATERÍAS DE LITIO: DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA

En comparación con la larga historia de las baterías de plomo-ácido, la tecnología de Litio es relativamente nueva. Las primeras baterías recargables fueron descubiertas en la década de los años 70, pero no fue hasta el año 1991 donde tuvo lugar su comercialización por parte de la empresa japonesa Sony y desde entonces se ha convertido en una de las tecnologías de almacenamiento más relevantes en productos electrónicos de consumo.

Las baterías de ion-Litio poseen la configuración típica de una batería convencional consistente en dos electrodos diferenciados a través de un separador con un electrolito, donde los iones de litio se mueven desde el cátodo hacia el ánodo durante el proceso de carga y, por el contrario, durante la descarga los iones van desde el electrodo negativo hacia el positivo tal y como aparece ilustrado en la figura 19. [37] El cátodo de este tipo de baterías consisten en un óxido metálico de litio, el ánodo está construido por un material de carbono (grafito) y el electrolito se trata de una disolución de sales de litio.

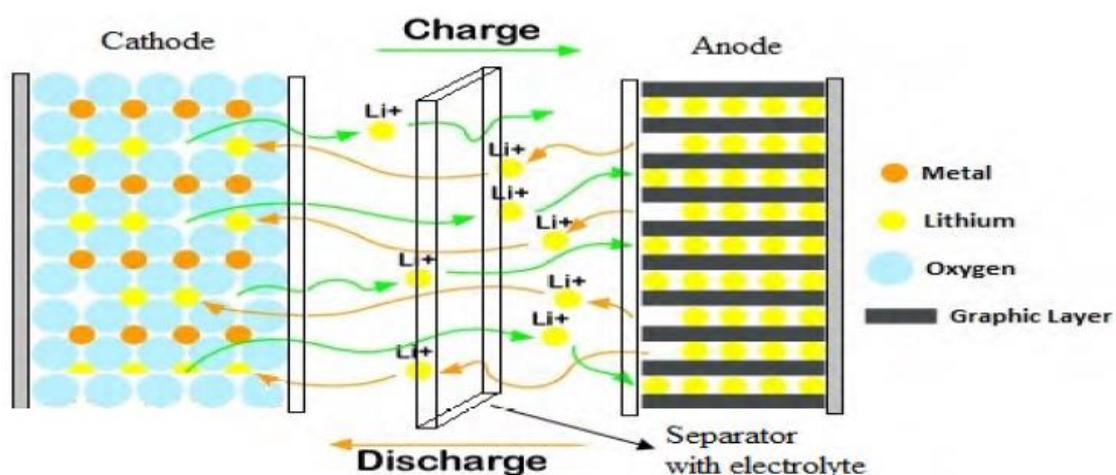


Figura 19. Proceso carga-descarga de una batería de Litio. Fuente: [37]

Durante el funcionamiento de la batería los iones se mueven hacia adelante y hacia atrás entre el cátodo y el ánodo a través del electrolito, y los electrones a través del circuito externo. Durante la descarga de la celda, el ánodo se oxida (pierde electrones) y el cátodo experimenta una reducción (gana electrones). Mientras esto ocurre, los iones Li^+ se transfieren a través del electrolito desde el ánodo al cátodo. Durante la carga, este proceso se invierte. El proceso electroquímico que se produce durante la carga y la descarga es un proceso de "intercalación", en el que los iones Li se convierten temporalmente en "invitados" a los electrodos huéspedes sin ningún cambio estructural importante en los electrodos. La mayoría de lo que sucede durante este proceso es reversible; sin embargo, existe la posibilidad de algún cambio irreversible, como el daño inducido por el estrés, que ocurre con cada ciclo de descarga y carga.

A rasgos generales las ventajas que presentan este tipo de tecnología son:

- Altos niveles de voltaje de la celda (3.6 V)
- Alta densidad de energía (casi 4 veces mejor que las baterías de ácido de plomo)
- Alta eficiencia (95-98%)
- Alta capacidad y velocidad de carga/descarga
- Baja tasa de autodescarga
- Bajo efecto memoria
- Elevado número de ciclos de vida (hasta 5000 ciclos)
- Versátil y altamente escalable
- Respuesta rápida a llamadas de carga y descarga

Por otro lado, se deben señalar los siguientes inconvenientes:

- Alto coste (600 USD/kWh)
- Seguridad ante sobrecalentamientos, necesidad de circuitos de protección: la mayoría de los electrodos de óxido metálico son térmicamente inestables y pueden descomponerse a temperaturas elevadas, liberando oxígeno que puede conducir a una fuga térmica. Dicha fuga térmica puede causar fugas y ventilación de gases de humo

y provocar que la celda se incendie. Solución: unidad de monitoreo para evitar sobrecargas y sobredescargas.

- Los electrodos de algunos tipos de celdas de iones de litio pueden degradarse rápidamente si se descargan por completo

Las características ventajosas de las baterías de iones de Litio y las prometedoras investigaciones para mejorarlas aún más, han convertido a este tipo de sistema de almacenamiento en la tecnología dominante en los mercados de electrónica portátil, con ejemplos como cámaras, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, televisiones, instrumentación médica... Por otro lado, las versiones de batería de ion-Litio que ofrecen mayor potencia, cubren parte del sector de la electromovilidad formado por vehículos eléctricos e híbridos.

5.1.1.- Tipos de baterías de Litio

Se han desarrollado muchas variaciones de la química básica del litio para optimizar las celdas. Las diferentes combinaciones de materiales de las baterías de ion-Litio producen características únicas de rendimiento, coste y seguridad. A menudo, la elección de los diferentes metales de transición del electrodo positivo en este tipo de baterías se relaciona con el deseo de optimizar el sistema de almacenamiento para cumplir con diversos objetivos de operación. [25] Es posible “ajustar” el rendimiento operativo de la celda cambiando el metal del cátodo, también hacer regulaciones del voltaje...

Por todo esto, a continuación, se detallarán algunas de las combinaciones de materiales de ion-Litio existentes en la actualidad y las diferentes características que poseen cada una y las hace idóneas para sus aplicaciones.

- **Óxido de Cobalto-Litio (LiCoO_2).** Se trata de una tecnología de batería madura, probada y estándar de la industria. [28] Proporciona una densidad de energía muy alta, haciendo que este tipo de batería sea la opción habitual para teléfonos móviles, tablets, ordenadores portátiles y cámaras.

Sin embargo, existe la accesibilidad restringida del cobalto por sus peligros ambientales y tóxicos, lo que hace que el coste sea elevado, por lo que se requeriría un reemplazo de los materiales del cátodo para aumentar sus aplicaciones, por ejemplo, en vehículos eléctricos [38]. Además, otro inconveniente del Cobalto-Litio (LCO) es una vida útil relativamente corta, baja estabilidad térmica y capacidades de carga limitadas. El LCO no se puede cargar y descargar a una corriente más alta que su clasificación, es decir, fuera de su alcance. Forzar una carga rápida o aplicar una carga superior a la necesaria podría causar sobrecalentamiento y estrés excesivo [39]. Por otro lado, la tasa de carga y descarga debe limitarse a un nivel seguro de aproximadamente 1C. [40]

- **Óxido de Manganeso-Litio (LiMn_2O_4).** Este tipo de baterías se utiliza frecuentemente para herramientas eléctricas, instrumentos médicos, así como vehículos híbridos y eléctricos. Poseen una arquitectura que forma una estructura en espinela tridimensional (Figura 20) que mejora el flujo de iones en el electrodo, lo que da como resultado una menor resistencia interna y una mejor manipulación de la corriente. Otra ventaja de la espinela es su alta estabilidad térmica y mayor seguridad, pero el ciclo y la vida útil son limitados. [41]

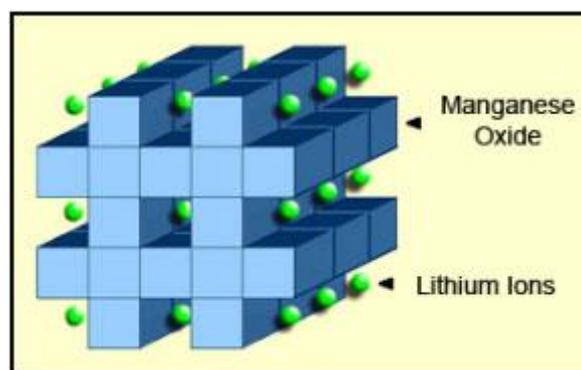


Figura 20. Formación del marco cristalino tridimensional en el cátodo de una batería de Manganeso-Litio: estructura de espinela. Fuente: [42]

La celda de manganeso de litio proporciona un voltaje nominal más alto que las químicas basadas en cobalto y mejoras en la vida útil de la batería, pero la densidad de energía es aproximadamente un 20% menor. Además, estas poseen mayor estabilidad que la tecnología basada en cobalto y por tanto son más seguras. El

manganeso, a diferencia del cobalto, es un material de cátodo seguro y más benigno para el medioambiente, además de ser más barato y más abundante. [28]

- **Fosfato de Hierro-Litio (LiFePO_4).** En 1996, la Universidad de Texas y otros colaboradores descubrieron el fosfato como material de cátodo para baterías de litio recargables. El Li-fosfato (LFP) ofrece un buen rendimiento electroquímico con baja resistencia. Esto es posible con material de cátodo de fosfato a escala nanométrica. Los beneficios clave son una alta clasificación de corriente y una vida útil prolongada, además de una buena estabilidad térmica ya que soportan altas temperaturas sin descomponerse, mayor seguridad y tolerancia en caso de abuso. El Li-fosfato es más tolerante a las condiciones de carga completa y está menos estresado que otros sistemas de iones de litio si se mantiene un alto voltaje durante un tiempo prolongado. [39]

Los fosfatos exhiben un rango de temperatura de funcionamiento de la celda de -30°C a 60°C y un rango de temperatura de empaquetamiento de la celda de -50°C a 60°C que deteriora la fuga térmica y evita que se queme [43]. Como en la mayoría de las baterías, la temperatura fría reduce el rendimiento y la temperatura de almacenamiento elevada acorta la vida útil, pero sigue siendo mejor que el ácido de plomo, NiCd o NiMH [39]. Además, el Li-fosfato tiene una autodescarga más alta que otras baterías de Li-ion, lo que puede causar problemas de equilibrio con el envejecimiento. Esto podría mitigarse mediante la compra de células de alta calidad y/o el uso de componentes electrónicos de control sofisticados, que aumentan el coste del conjunto. [41]

Esta tecnología también reduce significativamente los inconvenientes de la química de Cobalto, particularmente las características de coste, seguridad y medioambientales. A pesar de esto, uso de fosfato de hierro como material activo tiene la desventaja de un voltaje de la celda menor. Todas las características comentadas hacen que el sistema de Fosfato de Hierro-Litio sea una tecnología muy atractiva para aplicaciones estacionarias. [25]

- **Óxido de Cobalto-Manganeso-Níquel-Litio (LiNiMnCoO_2).** Estos tipos de celdas surgieron como evolución del concepto LCO a partir de investigaciones que, por razones de costes, intentaron combinar el cobalto con otros metales menos costosos al tiempo que conservaban la estabilidad estructural y se han convertido en uno de los sistemas de iones de litio más exitosos.

Las celdas de óxido de cobalto-Manganeso-Níquel-Litio (NMC) combinan un material estratificado con capas de cristal, compuestos de partes iguales de níquel, cobalto y manganeso (1/1/1). Otra combinación que se ha llevado a cabo para reducir aún más los costes es del tipo 5/3/2, en donde la mezcla de NMC es de cinco partes de níquel, tres de cobalto y dos de manganeso. Ambas combinaciones se usan comúnmente, aunque a veces los fabricantes utilizan celdas con una proporción de 4/4/1. El menor contenido de Cobalto en la tecnología NMC frente a la LCO hace que las primeras tengan una mejor estabilidad térmica. [25]

El secreto de NMC reside en combinar el níquel y el manganeso: el níquel es conocido por su alta energía específica pero poca estabilidad. Por otro lado, el manganeso tiene la ventaja de formar una estructura de espinela para lograr baja resistencia interna, pero ofrece una energía específica baja. La mezcla de los metales mejora los puntos fuertes y hace que la tecnología NMC posea una buena combinación de energía, potencia y vida útil, pero con un voltaje ligeramente más bajo. [41]

NMC es la batería preferida para aplicaciones estacionarias y el sector de la electromovilidad (bicicletas eléctricas, trenes de potencia eléctricos...) debido a la alta energía específica y la tasa mínima de autocalentamiento. [37]

- **Óxido de Aluminio-Cobalto-Níquel-Litio (LiNiCoAlO_2).** También conocida por las siglas NCA, este tipo de batería existe desde el año 1999 y comparte similitudes con la tecnología NMC ya que ofrece alta energía específica, potencia específica razonablemente buena y una larga vida útil. A pesar de que mejora la seguridad y reduce los costes en comparación a la tecnología de cobalto, no es capaz de superar estas características frente a las baterías NMC. [41]

Por lo tanto, se trata de una tecnología que combina tres elementos químicos que mejora la seguridad y los costes de las baterías de óxido de cobalto sin comprometer la densidad de energía, pero con un voltaje ligeramente inferior. [28] Todas estas características hacen que el mercado de la movilidad esté enfatizando su producción basándose en baterías NCA. [44]

- **Óxido de Titanio-Litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).** A pesar del hecho de que el grafito sigue siendo el material anódico más común en las celdas de ion-Litio, debe destacarse el uso de la estructura espinela del titanio de litio (LTO) debido a ciertas ventajas que ofrece y que pueden ser relevantes para aplicaciones estacionarias.

En particular, las células LTO exhiben beneficios en términos de potencia y estabilidad química, mientras que la agilidad incrementada de iones en la estructura LTO permite una carga rápida, es decir, una operación de alta velocidad. Por otro lado, las celdas LTO son térmicamente muy estables en los estados de carga y descarga.

Debido al mayor potencial de referencia del titanato en comparación con el grafito, el voltaje de la celda se reduce a aproximadamente 2-2,5 Voltios, lo que reduce su densidad de energía máxima, aunque todavía es más alto que las baterías de plomo y níquel-cadmio. A pesar de su menor restricción de densidad de energía, esta tecnología es intrínsecamente más segura en comparación con otros tipos de baterías de iones de litio. Además, este alto potencial del ánodo evita problemas relacionados con la descomposición del material electrolítico que puede provocar el crecimiento o la ruptura de la interfase electrolítica sólida y su tendencia relacionada a sobrecalentamiento y pérdida de capacidad y otros problemas de envejecimiento.

Todas estas propiedades hacen que LTO sea la tecnología de ion-Litio más duradera hasta el momento, pudiendo llegar a alcanzar una vida útil de ciclo extremadamente alta de hasta 10.000 ciclos completos equivalentes. Sin embargo, debido al bajo volumen de producción mundial, los precios de las celdas siguen siendo altos por lo que las investigaciones se centran en reducir dichos precios para hacer a este tipo de baterías más competitivas. [25]

Los usos típicos de este tipo de tecnología pueden ser trenes de potencia eléctricos, sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS) y alumbrado público con energía solar. [41]

Estas son las diferentes variantes químicas a partir de las cuales se puede componer una batería de iones de Litio. Para tener una visión clara de las diferencias que existen entre cada una, en la siguiente tabla 3, se muestran de manera resumida las diversas características técnicas y descriptivas que definen cada tecnología. Por otro lado, la figura 21 ayuda a tener una perspectiva muy clara de las tecnologías desde el punto de vista de la densidad de energía.

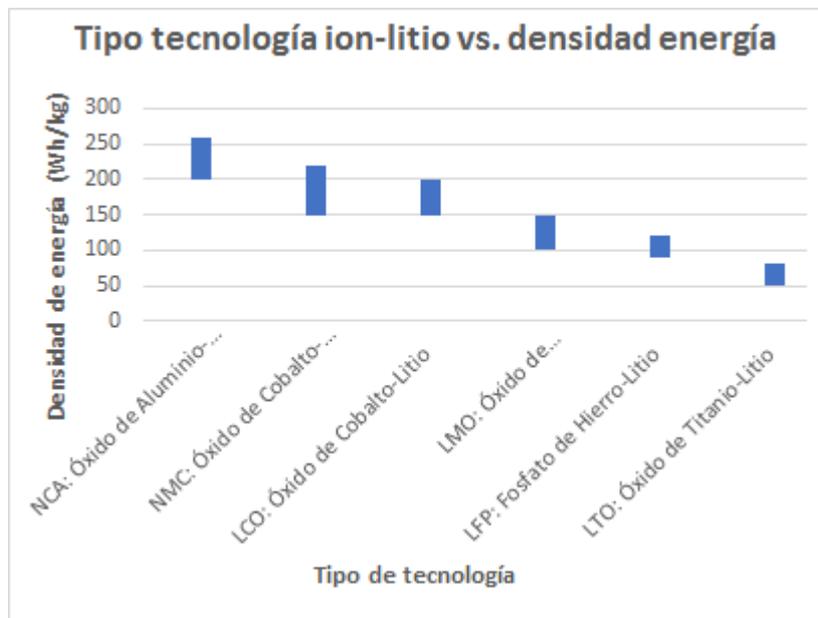


Figura 21. Comparativa en función de la densidad de energía de las diferentes tecnologías

	Capacidad específica (mAh/g)	Voltaje nominal (V)	Energía específica (Wh/kg)	Vida útil (ciclos)	Aplicaciones
Óxido de Aluminio-Cobalto-Níquel-Litio (NCA)	180	3,6	200 - 260	500	Dispositivos médicos, industrial, trenes eléctricos...
Óxido de Cobalto-Manganeso-Níquel-Litio (NMC)	160	3,6-3,7	150 - 220	1000 - 2000	Bicicletas eléctricas, dispositivos médicos, vehículo eléctrico, industria...
Óxido de Cobalto-Litio (LCO)	155	3,6	150 - 200	500 - 1000	Móviles, tablets, portátiles, cámaras...
Óxido de Manganeso-Litio (LMO)	146	3,7	100 - 150	300 - 700	Herramientas, dispositivos médicos, trenes eléctricos...
Fosfato de Hierro-Litio (LFP)	160	3,3	90 - 120	1000 - 2000	Portátil y estacionario que necesita altas corrientes de carga y resistencia...
Óxido de Titanio-Litio (LTO)	170	2,4	50 - 80	3000 - 7000	UPS, tren eléctrico, alumbrado público con energía solar...

Tabla 3. Comparativa de las características técnicas de las tecnologías de iones de litio, ordenadas según energía específica

5.1.2.- Limitaciones y oportunidades tecnológicas

Como ya se comentaba anteriormente, las baterías de iones de litio tienen importantes ventajas que las posicionan en un buen lugar ante mercados tecnológicos y de movilidad eléctrica, pero existen una serie de limitaciones que son base de numerosas de investigaciones con la finalidad de que este tipo de baterías evolucionen hacia nuevos mercados y sustituyan a otras baterías:

- **Temperatura.** Las reacciones químicas producidas durante el funcionamiento de las baterías generan temperatura. Si esa temperatura alcanza rangos inusuales las propiedades químicas de la reacción y la propia batería se ven dañados.

En general, las baterías deberían operar correctamente tanto a temperaturas bajas como altas. Pero sobre todo en el caso de las de litio a bajas temperaturas la corriente de carga y descarga, así como las capacidades de manejo de potencia de la batería se reducen debido a la menor velocidad de reacciones químicas y la transformación de productos químicos activos con respecto a la temperatura [37]. Por otro lado, las temperaturas elevadas pueden derivar en comportamientos anormales de los productos químicos y conducir a la explosión de la batería. Con todo esto es obligatorio proveer a una batería de litio secundaria de un mecanismo de control de temperatura y tomar las medidas necesarias para evitar fugas térmicas. En la siguiente figura 22 se representa el cambio de capacidad de carga que pueden sufrir algunas baterías recargables con la temperatura durante los procesos de carga y descarga: la capacidad de las baterías de iones de Litio aumentará con la temperatura, pero sacrificando la vida útil de la batería tal y como aparece definido en la siguiente limitación [45].

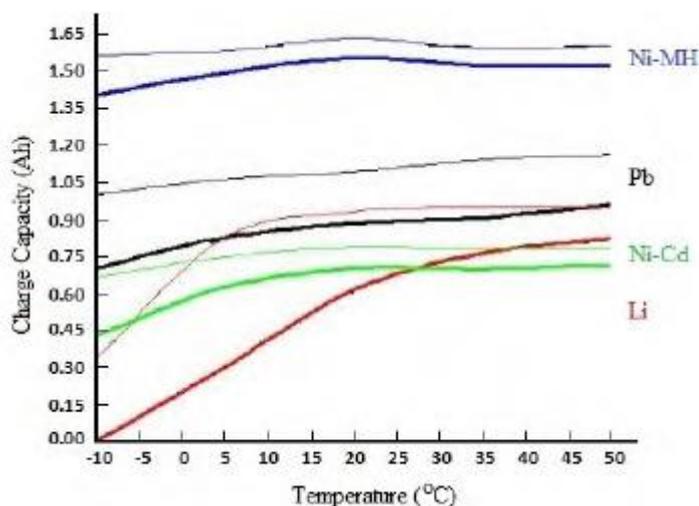


Figura 22. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de carga en diferentes tipos de baterías. Fuente: [37]

- Ciclo de vida.** La vida real de una batería de litio además de estar supeditada de la química de la celda también depende del porcentaje de tiempo en el que la batería ha sido operada fuera de los límites de temperatura recomendados [46]. Si una batería opera en rangos de temperatura fuera de su operación estándar puede llegar a producirse una pérdida irrevocable de capacidad. Si este efecto se va acumulando la vida útil de la batería se irá reduciendo, llegando a causar pérdidas totales uso o incluso permanentes [47].

En la siguiente figura 26 se puede ver el intervalo ideal de temperaturas para el trabajo de una batería de iones de litio. Se observa que en ambos extremos la vida va disminuyendo a medida que se aleja de la franja óptima, pero para temperaturas aproximadamente superiores a los 60°C el descenso es más brusco y esto se debe a la descomposición química [46].

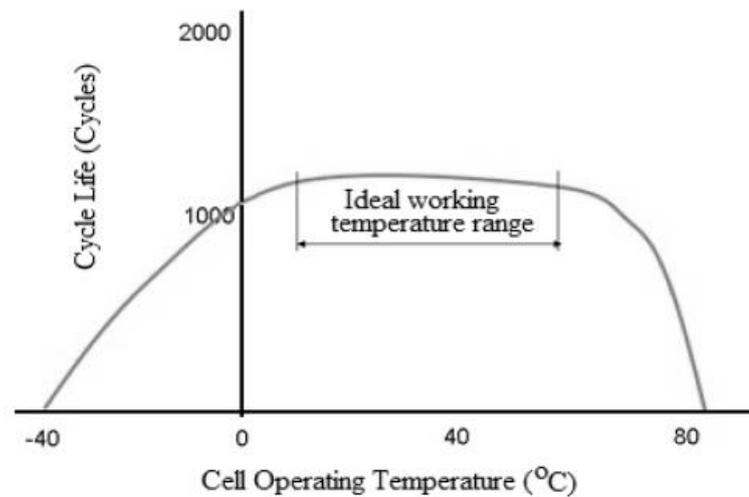


Figura 23. Rango de temperatura ideal para el funcionamiento de una batería de iones de Litio. Fuente: [46]

- **Seguridad.** Un fallo dentro de una batería de iones de litio a menudo provoca consecuencias más serias que si el fallo es producido en baterías con otras químicas con tamaños equivalentes. Esto es debido, por un lado, a que las baterías de litio tienen una mayor densidad de energía y velocidad de descarga y, además, porque contienen solventes orgánicos inflamables como parte del electrolito [48]. Por esta causa, durante el funcionamiento de la celda se requieren elementos y circuitos adicionales que supervisen el funcionamiento y protejan a la batería de cualquier fallo.

Por otro lado, la figura 24 que aparece a continuación, demuestra los factores de riesgo durante las condiciones de sobrecarga y sub-carga de una celda más allá del nivel estándar de estado de carga (SOC). La operación segura, es decir, carga y descarga, de una celda de batería recargable dentro del rango de trabajo ideal del SOC, es decir, 20-90%, se logra utilizando un sistema de administración de batería (BMS) [49]

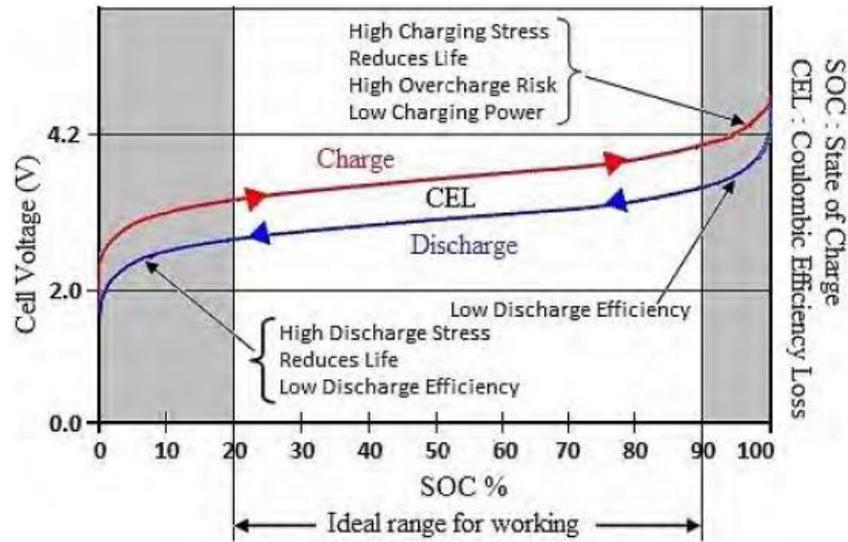


Figura 24. Rango ideal del estado de carga de una batería de iones de Litio. Fuente: [46]

Llegados a este punto, a modo de ejemplo, merece la pena nombrar las **explosiones** surgidas a partir del verano del 2016 por parte de los teléfonos móviles **Samsung Galaxy Note 7**. Tras posteriores informes remitidos por la propia compañía, se descubrió que las causas de las explosiones eran debidas a fallos en la batería de iones de litio que componía el teléfono. La estructura general de la batería presentaba los componentes que aparecen reflejados en la figura 25:

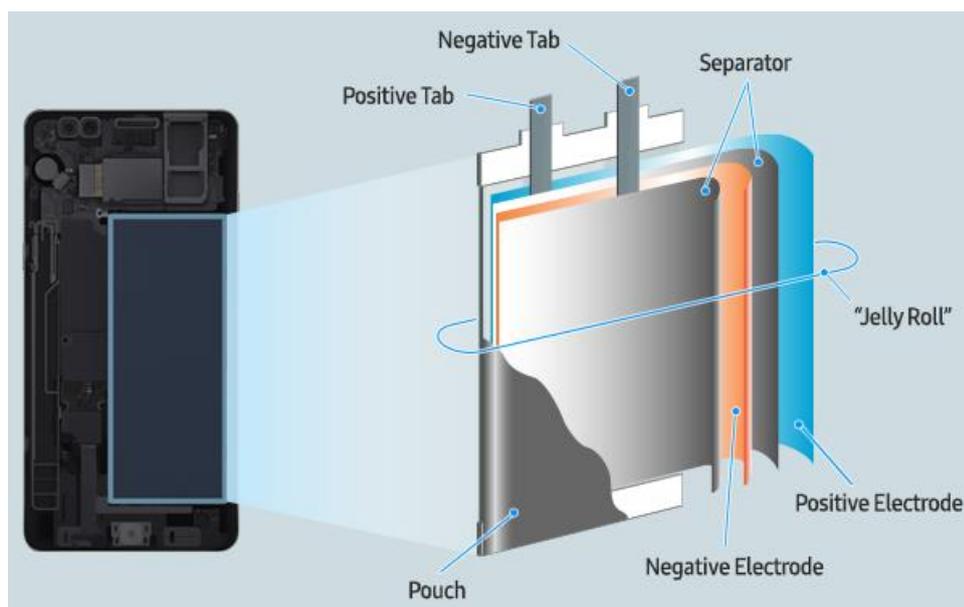


Figura 25. Estructura de la batería de iones de litio del Samsung Galaxy Note 7

En una primera ronda de comercialización, el fallo “A” se produjo por el diseño de la carcasa de la batería (derivado del diseño curvo de los laterales del teléfono) ya que esta provocaba una presión excesiva a los componentes internos. La batería contaba con un fallo en el bobinado de su esquina superior derecha que le hacía propensa a doblarse, lo que conllevaba en la ruptura del material que separaba el electrodo positivo del negativo, y posteriormente al entrar estos dos en contacto ocurría un cortocircuito que incendiaba el aparato [50]. Tal y como se puede observar en la siguiente figura 26:

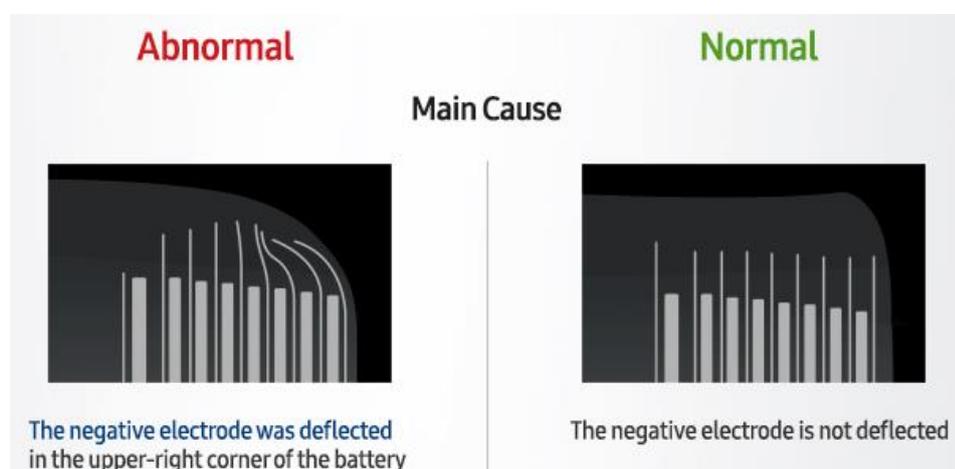


Figura 26. Causa principal del fallo "tipo A" de la batería del Samsung Galaxy

Note 7.

Además, se sumó un factor adicional: la incorrecta localización del electrodo negativo en una zona de la parte curvada, como se muestra a continuación.

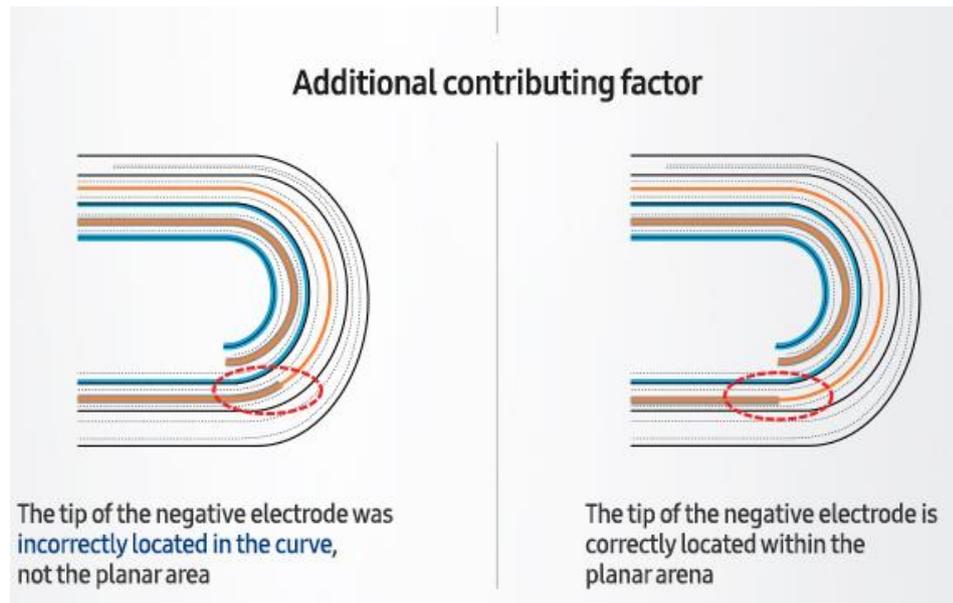


Figura 27. Factor adicional del fallo "tipo A" de la batería del Samsung Galaxy

Note 7

En el momento en el que salían a relucir los numerosos casos de explosión tiempo tras lanzamiento de la primera fase, Samsung decidió reemplazar ese diseño y sacar una segunda ronda. Esa segunda vuelta no fue mejor que la anterior ya que el problema de la explosión no cesaba y, en este caso, la causa del fallo de la batería tipo "B" no se basaba en el diseño de la batería sino en la fabricación. Las prisas por volver a lanzar el nuevo terminal al mercado ocasionaron que durante la fabricación se produjeron rebabas en las soldaduras del electrodo positivo, llegando estas a penetrar hacia la cinta aislante y el separador (figura 28) y provocando el contacto entre la pestaña positiva y el electrodo negativo, ocasionando nuevas explosiones.

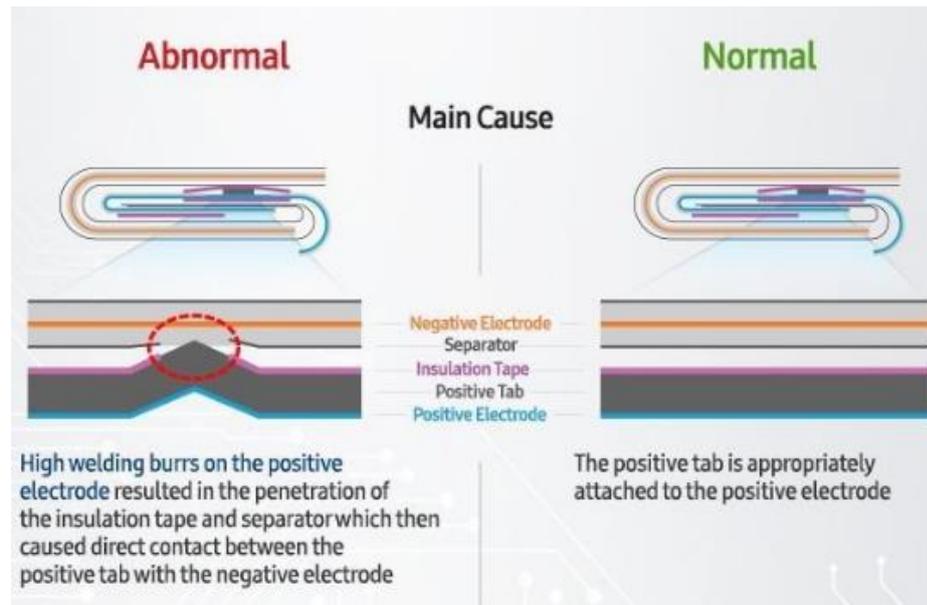


Figura 28. Causa principal del fallo "tipo B" de la batería del Samsung Galaxy Note 7.

Por otro lado, en algunas baterías de esta serie "tipo B" se olvidaron de colocar la cinta aislante y esto fue un factor más que contribuyó a la facilidad de contacto entre electrodos:

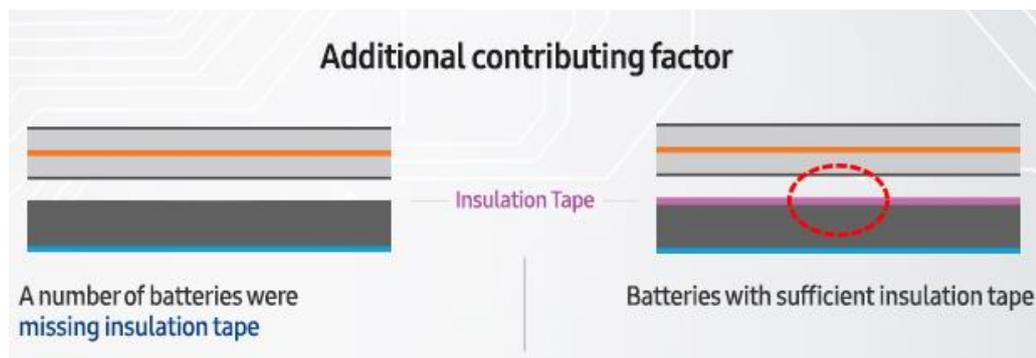


Figura 29. Factor adicional del fallo "tipo B" de la batería del Samsung Galaxy Note 7

- **Coste.** Hace una década el precio del litio era extremadamente alto. A pesar de que en la actualidad aún sigue siendo un precio elevado, tal y como se muestra en la figura 30, este valor ha ido disminuyendo en los últimos 5 años debido a la mayor aplicación, demanda y producción [51]. Según [11] los objetivos o retos tecnológicos en cuanto al precio de las baterías de litio debería deberían llegar a estabilizarse en

los 200€/kWh entre los años 2020 y 2030 y llegar a ser inferior a esta cifra hacia el año 2050.

La disponibilidad de litio y su coste dependerán principalmente de la demanda del mercado de servicios públicos de consumo, los avances en las tecnologías y su uso, el crecimiento del reciclaje, las cuestiones geopolíticas, el impacto ambiental, etc.

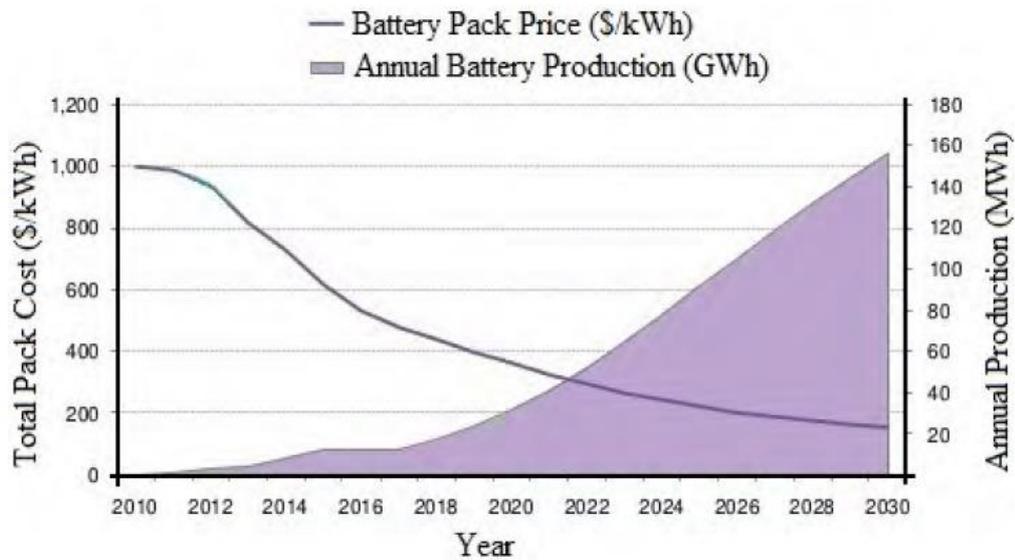


Figura 30. Evolución del coste y producción de las baterías de iones de Litio.

Fuente: [51]

- Impacto ambiental.** A pesar de que las baterías se utilicen en procesos que promueven la reducción de impactos ambientales a través del uso de renovables, vehículo eléctrico, etc. Las baterías de iones de litio según los materiales de sus componentes son emisoras por si mismas de CO2 y gases de efecto invernadero.

Según un estudio realizado por la EPA¹ el uso de cátodos basados en níquel y cobalto en las baterías de iones de litio se encontraron altos impactos ambientales tales como calentamiento global, reducción de recursos, toxicidad ecológica e impactos en la salud humana. Según dicho estudio, las personas involucradas en la producción, el procesamiento y el uso de compuestos de cobalto y metal de níquel pueden verse

¹ Enviromental Protection Agency

afectadas por enfermedades respiratorias, pulmonares y neurológicas adversas [52]. Tales riesgos podrían eliminarse con procesos de reciclaje de las baterías de iones de litio que permitiría ahorros en materiales de recursos vírgenes y, por otro lado, a través de la reducción de baterías que utilizasen el níquel o cobalto como componentes químicos [53].

- **Reciclaje.** Tal y como se anticipa en el apartado anterior el reciclaje de las baterías de iones de litio es una forma vital para reducir la contaminación ambiental que estas puedan causar tras su ciclo de vida. El proceso de reciclaje enriquece las reservas de los materiales por recuperación de manera que el ciclo de vida de las baterías mejora y la producción de estas aumenta [51], reduce el consumo de energía, también las emisiones de gases efecto invernadero y da como resultado un ahorro de recursos naturales en comparación con los vertederos. Sin embargo, de entre los posibles procesos que se pueden llevar a cabo para conseguir los reciclajes (hidrometalurgia, pirometalurgia...) también estos derivan en ciertos impactos ambientales.
- **Sobrecarga y sobredescarga.** Como regla general, las celdas de iones de litio no deben ser sobrecargadas ni sobredescargadas. Cuando se permite que una celda entre en estado de sobrecarga, una de las reacciones puede llegar a iniciar un proceso indeseable de fuga térmica. En una de estas reacciones, cuando una célula se sobrecarga, los iones Litio que constituyen la composición física del cátodo se transfieren desde el cátodo al ánodo y se acumulan en el ánodo. Si este proceso de transferencia continúa más allá del punto de terminación normal, se eliminará tanto del litio del material del cátodo que se volverá químicamente inestable. [54]. Otra reacción exotérmica causada por la sobrecarga es un aumento en la resistencia del material activo en el cátodo. Esto ocurre al mismo tiempo que la descomposición del electrolito, que recubrirá el cátodo y el ánodo, y aumentará la resistencia. A medida que la resistencia continúa aumentando y la celda continúa siendo sobrecargada, se genera calor mientras los electrones continúan fluyendo hacia la celda.

Una solución que podría contribuir a la protección contra la sobrecarga sería añadir ciertos aditivos al electrolito. Si se produce una sobrecarga, el aditivo se descompone exotérmicamente, lo que causa la acumulación de presión. La presión adicional

dispara un interruptor interno de activación mecánica conocido como dispositivo de interrupción de carga, CID, que interrumpe el flujo de carga. Por otro lado, los controles electrónicos en la batería también son otro sistema para evitar la sobrecarga. En general, si el voltaje de una celda excede un límite de voltaje, el sistema de control abre un interruptor para interrumpir la carga.

Además, si durante el funcionamiento de la batería se somete a esta a sobredescargas también se contribuirá a una degradación prematura de los electrodos.

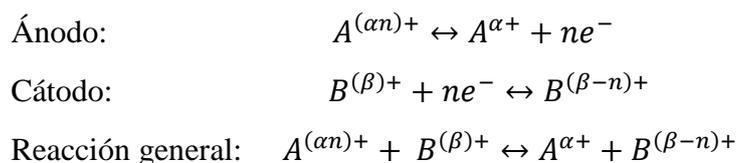
Todas estas limitaciones frenan, en cierta medida, la evolución de estas baterías hacia nuevos mercados. A pesar de ello, las baterías de gran formato de iones de litio son actualmente objeto de intensas evaluaciones de I+D como oportunidades a futuro, desde el punto de vista de la escalabilidad y la durabilidad para uso en vehículos eléctricos. Los fabricantes de estas baterías también están demostrando sus productos para varias aplicaciones de soporte de red, incluidos los sistemas de almacenamiento de energía distribuida (DESS) a escala comunitaria, sistemas transportables para soporte de red, administración comercial de energía para el usuario final, sistemas de administración de energía de respaldo doméstico, regulación de frecuencia y suavizado eólico y fotovoltaico. [55]

5.2.- BATERÍAS DE FLUJO: DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA

Una batería de flujo es una forma de batería recargable en la que el electrolito que contiene una o más especies electroactivas disueltas fluye a través de una celda electroquímica que se encarga de convertir la energía química en electricidad. [55] Se trata de baterías que poseen claras diferencias con las baterías recargables convencionales, ya que los electrolitos utilizados en las reacciones no se almacenan dentro del electrodo, sino que aparecen disueltos en soluciones electrolíticas diferenciadas. Es decir, los materiales electroactivos se almacenan en dos tanques externos, uno destinado para el electrodo positivo y el otro para el negativo, y se bombean hacia la celda de reacción en el momento en que se necesiten realizar las operaciones de carga y descarga de la batería.

Además de esto, otra diferencia clave de este tipo de baterías es la posibilidad de configurar y dimensionar de manera independiente los módulos de potencia y energía requeridas. [56] Esto se debe a que los valores de energía dependen del tamaño de electrolito almacenado, es decir, del mayor o menor tamaño de los tanques. Y, en cuanto a la potencia suministrada, esta depende del número de celdas y del tamaño y la disposición (serie/paralelo) de las mismas. Esta peculiar característica, hace que las baterías de flujo se puedan adaptar a una amplia gama de aplicaciones estacionarias.

El modo de funcionamiento de esta tecnología también se basa en reacciones de reducción-oxidación y aparece reflejado en la figura 31. En la carga, la energía eléctrica suministrada causa una reacción de reducción química en el electrolito del electrodo negativo y una de oxidación en el situado en el positivo [24], convirtiéndose por lo tanto la energía eléctrica en energía química. Al descargar, la energía química contenida en el electrolito se libera en la reacción inversa y ya puede extraerse la energía eléctrica. La membrana delgada de intercambio iónico que separa ambos electrodos evita que los electrolitos se mezclen, pero permite el transcurso de los iones seleccionados para la completar la reacción. [28] Las reacciones de las semiceldas genéricas pueden formularse de la siguiente manera, suponiendo un proceso de transferencia de electrones n para las reacciones redox [57]:



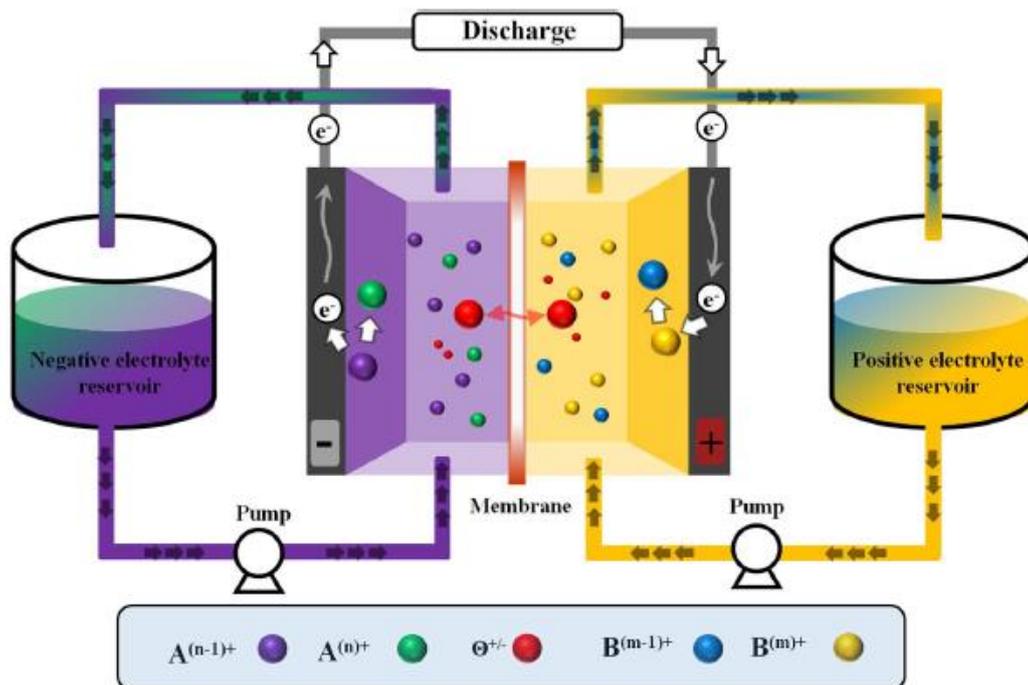


Figura 31. Proceso de carga y descarga de una batería de flujo. Fuente: [57]

Como características ventajosas de esta tecnología se pueden señalar:

- Tecnología escalable y modulable gracias a la independencia de las características de energía y potencia.
- Vida útil elevada: superior a 10.000 ciclos.
- Elevadas tasas de descarga.
- Seguridad térmica: el flujo de los electrolitos reduce el calor de la celda.
- Se recargan rápidamente sustituyendo el electrolito o revertiendo la reacción redox.
- Bajo mantenimiento.
- El funcionamiento de la batería se puede detener simplemente apagando las bombas.
- Tiempos de respuesta rápidos, del orden de milisegundos.
- Pueden operar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente

En cuanto a los inconvenientes destacan:

- La principal desventaja de las baterías de flujo la baja densidad de energía en comparación con otros sistemas.

- Requisitos de sistema más complicados de bombas, sensores, gestión de flujo y potencia y recipientes de contención secundarios.
- Elevado tamaño del conjunto, sobre todo el volumen que pueden llegar a alcanzar los tanques de almacenamiento del electrolito.
- Baja madurez de la tecnología
- Toxicidad de algunos electrolitos empleados.

Por estas razones, la tecnología es más atractiva como un dispositivo de almacenamiento estacionario para aplicaciones autónomas y de nivelación de carga, aunque se espera que un mayor progreso con las células de combustible redox híbridas conduzca a mejoras significativas en la densidad de energía y abrirse camino hacia aplicaciones en vehículos eléctricos. [58]

5.2.1.- Tipos de baterías de Flujo

Las baterías de flujo existen en una gran variedad de formas y diseños. Una primera clasificación divide a este tipo de baterías entre sistemas de flujo puro y sistemas de flujo híbrido, como se muestra en la siguiente figura 32.

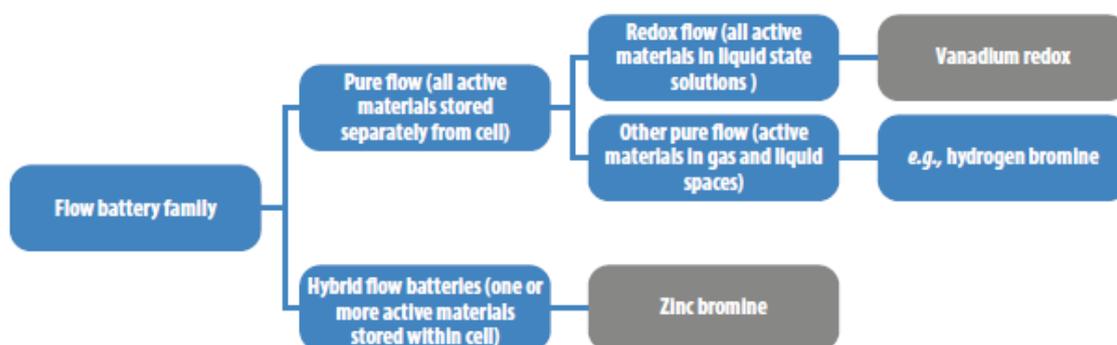


Figura 32. Tipos de baterías de flujo. Fuente: [25]

En el caso de las baterías de flujo puro, los electrolitos se almacenan externamente a la celda y solo fluyen hacia ella en el momento de las operaciones de carga o descarga. Por el contrario, en los sistemas de flujo híbrido tan sólo uno de los materiales activos se acumula externamente en tanques y, en el momento necesario, circula hacia la celda en donde permanece el otro electrolito (ejemplo de un sistema híbrido: batería de flujo de bromuro de

zinc). De entre las baterías de flujo puro, existe de nuevo otra categorización que las diferencia en baterías de flujo redox (RFB) y otras baterías de flujo puro. Las baterías de flujo redox se caracterizan porque los materiales electroactivos permanecen disueltos en los electrolitos en estado líquido, mientras que las de flujo puro presentan uno de los materiales activos disueltos en un electrolito de estado líquido, mientras que el otro permanece en estado gaseoso (celdas de bromuro de hidrógeno, vanadio-oxígeno, hidrogeno-vanadio...). De entre todos los tipos de baterías de flujo, las de Zinc-Bromo y las de Vanadio son las más avanzadas y que han alcanzado la etapa de demostración para aplicaciones de almacenamiento frente al resto de tecnologías. Además, el hecho de que las baterías de flujo redox sean las que tienen mayor presencia en el mercado y cuya tecnología presenta más evolución, hace que las baterías de flujo en general suelen apodarse en muchos momentos como baterías de flujo redox. Por ello, a continuación, ambos tipos se comentarán detalladamente.

- **Batería de flujo zinc-bromo.** De entre las baterías de flujo híbrido, la tecnología basada en zinc y bromo (ZBFB, de su nombre en inglés Zinc Bromine Flow Battery) es probablemente la más conocida. Fue desarrollada por Exxon y Gould en los años setenta y se incluye en la categoría de baterías de flujo híbridas ya que, como se comentó anteriormente, tan sólo uno de los materiales activos se almacena externamente.

En este caso, la composición de una celda de ZBFB consistiría en dos electrodos de carbono separados por una membrana microporosa y dos disoluciones electrolíticas (la del Zinc en base acuosa y la del Bromo conteniendo también un compuesto de amina orgánica para mantenerlo en solución) almacenadas en dos tanques diferenciados equipados de sistemas de bombeo y control de flujo. El separador microporoso entre las superficies del electrodo impide la difusión de bromo al depósito de zinc, lo que reduce la reacción química directa y la autodescarga asociada de la célula.

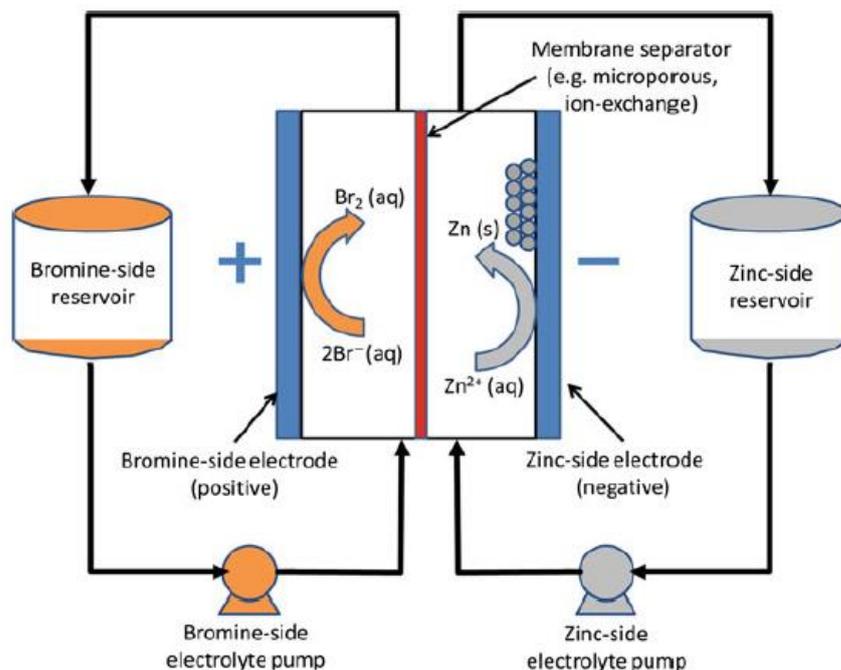
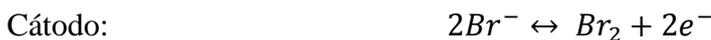


Figura 33. Funcionamiento de una batería de zinc-bromo. Fuente: [59]

El electrolito principal utilizado en las baterías de zinc - bromo es bromuro de zinc (ZnBr_2) disuelto en agua para formar una solución acuosa, con la misma formulación que se utiliza en bucles circulatorios para el cátodo y el ánodo durante la operación. ZnBr_2 es la principal especie electroquímicamente activa que interactúa con los electrodos para participar en las reacciones de transferencia de carga que permiten que el sistema funcione como un dispositivo de almacenamiento de energía. [59] Tal y como aparece reflejado en la figura 33, durante la carga, el zinc metálico se depositará como una película delgada en un lado del electrodo negativo compuesto de carbono y plástico. Mientras tanto, el bromo evoluciona como una solución diluida en el otro lado de la membrana, reaccionando con otros agentes (aminas orgánicas) para formar un aceite espeso de bromo que se hunde hasta el fondo del tanque electrolítico [60]. El aceite de bromo se debe volver a mezclar con el resto de la solución de catolito para permitir la descarga. Durante la descarga, el metal de zinc, chapado en el ánodo durante la carga, se oxida a ion Zn^{2+} y se disuelve en el anolito acuoso. Dos electrones se liberan en el ánodo para hacer el trabajo en el circuito externo. Los electrones regresan al cátodo y reducen las moléculas de bromo (Br_2) a iones de bromuro, que son solubles en la solución acuosa de catolito. El bromo en el catolito se separa de la amina y se convierte en dos iones de bromuro (Br^-) en

el cátodo, equilibrando el catión Zn^{2+} y formando una solución de bromuro de zinc ($ZnBr_2$), generando 1,8 voltios en cada celda. [61]

Las reacciones que tienen lugar durante la carga son las siguientes:



Todas las reacciones anteriores reversibles, se producen en sentido inverso durante el proceso de carga.

Como características beneficiosas que aporta esta tecnología nos encontramos la tasa de voltaje superior en comparación con las baterías de flujo redox de vanadio, eficiencia energética alrededor del 80%, disponibilidad de las materias primas, vida útil elevada, posibilidad de descargas profundas... Este tipo de baterías pueden descargarse hasta el 0% de estado de carga (SOC) en donde todo el zinc metálico está disuelto en el electrolito, pudiendo permanecer en este estado sin pérdida de rendimiento.

Un problema resultado de la hibridación de la tecnología se basa en que la naturaleza de escalabilidad originada por la independencia de los módulos de energía y potencia de las baterías de flujo de flujo se vería mermada. Lo que provocaría que la posibilidad de escalabilidad estuviese supeditada al tamaño de celda, ya que es allí donde se acumula energía por parte del zinc.

Además, el bromo que posee una alta naturaleza oxidativa y requiere de especiales electrodos, membranas y equipo de manejo de fluidos, que sean capaces de resistir las condiciones químicas y elevan el coste del conjunto. Por otro lado, el recubrimiento repetido del zinc metálico genera un problema de formación de dendritas que pueden perforar el separador necesiéndose entonces, diseños de celda especiales. Y también posee altas tasas de autodescarga.

- **Batería de flujo redox de Vanadio.** Este tipo de baterías es uno de los sistemas de almacenamiento más maduros de entre todas las de flujo que comenzó a ser estudiado y desarrollado alrededor de los años 90. Precisamente esta tecnología de batería de flujo redox de Vanadio (VRFB, de sus siglas en inglés) es la causa fundamental de estudio del presente trabajo junto con las baterías de iones de Litio.

El mecanismo de las VRFB implica reacciones reversibles en la celda que son alimentadas por materiales de vanadio iónico activo desde los tanques, dando como resultado la transferencia de electrones en el circuito. Los electrolitos se componen de dos parejas de redox: en el electrodo negativo se encuentra el par V^{2+}/V^{3+} y en el positivo V^{5+}/V^{4+} . Estos se encuentran disueltos normalmente en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y son bombeados hacia la celda en el momento en el que la batería se pone en funcionamiento. El uso de vanadio se basa en la capacidad de este para estar presente en cuatro estados de oxidación diferentes, permitiendo tener un único material activo en la batería [25]. Que los dos electrolitos sean del mismo compuesto evita el riesgo de contaminación cruzada por difusión de iones de un lado de la membrana al otro, lo que hace que la vida útil del electrolito sea prácticamente infinita. [56] En cualquier caso, el cruce completo no se puede evitar del todo, y este hecho se manifiesta simplemente en una pérdida de eficiencia de ciclo en comparación con sistemas que poseen elementos desiguales [25].

La celda de este tipo de baterías está constituida, al igual que el resto de las baterías de flujo, por dos electrodos de carbono o grafito y por una membrana ion selectiva que los separa y evita la mezcla de electrolitos activos. El diseño detiene las especies de iones reactivos en ambos lados de la celda, al tiempo que garantiza que los iones de hidrógeno (H^+) puedan atravesar la membrana para mantener la neutralidad eléctrica del sistema.

Tal y como se muestra en la siguiente figura 34, dos reacciones tienen lugar al mismo tiempo en el lado izquierdo y derecho de la membrana entre los iones de vanadio. Durante la carga, V^{4+} se oxida y se convierte en V^{5+} eliminando un solo electrón; este electrón se transfiere del cátodo al ánodo a través del circuito externo y reduce V^{3+} a

V^{2+} en el otro electrodo; mientras se descarga la oxidación de V^{2+} a V^{3+} tiene lugar y el electrón eliminado de V^{2+} se mueve al lado del cátodo y reduce V^{5+} a V^{4+} .

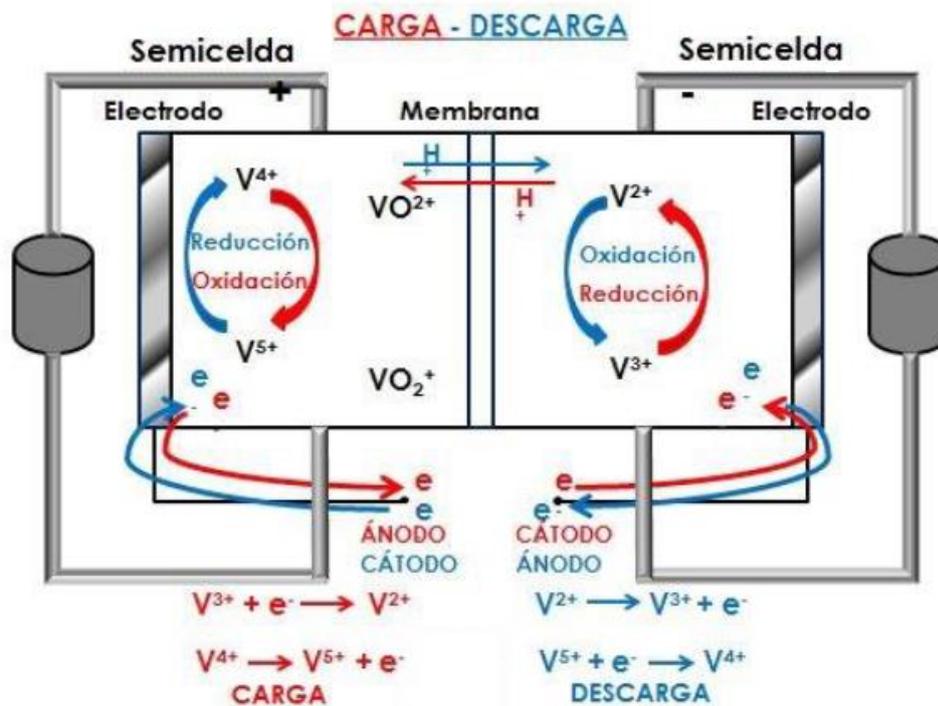
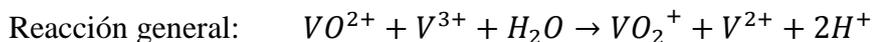
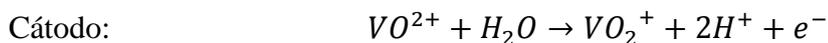


Figura 34. Proceso de carga y descarga de una batería de flujo redox de vanadio

Con todo esto, las reacciones que se producen durante el proceso de carga son:



En el momento de la descarga las reacciones se producirán de manera inversa, al tratarse de un sistema reversible.

En cuanto a su funcionamiento, el rango de temperatura operacional de los sistemas VRFB se encuentran entre 10°C y 40°C. [62] Por otro lado, a 25°C y con concentraciones de 1 mol/dm³ el potencial de la celda de circuito abierto estándar es de 1,26V [63], pero bajo condiciones reales de celda de uso de 2 moles de VOSO₄ en 2,5 moles de electrolito H₂SO₄ el potencial de circuito abierto de la celda es de

1,35V al 50% de estado de carga y 1,6V en un estado completamente cargado [64]. Además, la densidad de energía es de aproximadamente 25 Wh/kg, una cifra relativamente baja en comparación con otros sistemas de almacenamiento basados en baterías [65].

Por todo esto, las ventajas que ofrece este tipo de tecnologías son:

- Elevada vida útil, posibilidad de más de 10.000 ciclos completos.
- No requiere un catalizador para cada reacción de electrodo y la cinética relativamente rápida de las parejas redox de vanadio permite obtener altas eficiencias de carga y voltaje, la eficiencia energética general puede ser hasta un 85% (cifras inferiores que con las baterías de litio).
- Es posible una descarga continua de larga duración y una alta tasa de descarga.
- Tiempos de respuesta rápidos de carga/descarga, en un milisegundo pueden proporcionar altas potencias y más de dos veces su potencia nominal en cortos periodos de tiempo hasta varios minutos.
- Pueden estar sobrecargadas y sobredescargadas, dentro de los límites de la capacidad de los electrolitos, y pueden ciclarse desde cualquier estado de carga o descarga, sin daño permanente a las células o electrolitos.
- Uso del mismo material activo que, como ya se ha descrito, limita la contaminación iónica cruzada.
- Posibilidad de modularidad y escalabilidad por la independencia de los módulos de energía y potencia característica de las baterías de flujo puro.
- Existe una tasa extremadamente baja de evolución de gas durante las velocidades de carga asociadas con ciclos de carga rápidos.

Y como inconvenientes, se pueden señalar:

- Baja densidad de energía, esta está limitada por la solubilidad del vanadio en la corriente de electrolito, ya que hay una concentración limitada de vanadio en H_2SO_4 que provocar la precipitación de compuestos sólidos, los límites de solubilidad dependen de la concentración del electrolito de soporte, de la

temperatura de la solución, de los aditivos y del estado de carga. Además, la baja densidad implica la necesidad de más celdas para obtener la misma potencia que otras baterías. El hecho de tener que circular grandes volúmenes de electrolito con bombas limita la aplicación de estos sistemas en el sector transporte y el sistema de control y eléctrico es complejo y costoso.

- Alto coste del vanadio.
- Otro desafío importante de estas baterías es la naturaleza altamente oxidante del V^{5+} , que puede causar degradación de la membrana de intercambio iónico y el material del electrodo positivo. Esta limitación hace que el coste de las partes que se ven afectadas por esta oxidación sea elevado.

Estas características, la flexibilidad y gran capacidad hacen del VRFB una tecnología prometedora para el almacenamiento a gran escala de energía y en aplicaciones que suavicen el perfil generador de sistemas inestables como las renovables o también, para completar incrementos repentinos en la demanda. También son adecuadas para aplicaciones de balance de carga, recorte de picos, UPS, telecomunicaciones, servicios eléctricos... Además, Las baterías de Vanadio pueden optimizarse para potencia activa (MW) o reactiva (MVAR) debido a su gran rapidez de respuesta y proporcionan tanto potencia activa como reactiva.

	VRB	Zn/Br
Densidad de energía (Wh/kg)	25	60 - 80
Vida útil (años)	10 - 20	5 - 10
Ciclos de vida	>10.000	>2.000
Autodescarga	Baja	Baja
Eficiencia	65 - 85	60 - 75
Durabilidad de almacenamiento	h - meses	h - meses
Tiempo de respuesta	ms	ms
Madurez	Validación del sistema en entorno real	Desarrollo

Tabla 4. Características técnicas de las diferentes tecnologías de baterías de flujo

5.2.2.- Limitaciones y oportunidades tecnológicas

A pesar de los importantes avances tecnológicos que han sufrido las baterías de flujo en las últimas décadas, aún sigue siendo una tecnología bastante inmadura y con numerosos retos y barreras técnicas y económicas a los que la innovación debe hacer frente. A continuación, se describirán los diferentes obstáculos que sufre la tecnología de baterías de flujo y las perspectivas evolutivas de cara a un futuro competitivo con otras tecnologías:

- **Densidad de energía.** El valor de la densidad de energía de las RFB es notablemente baja y su aumento permitiría reducir el tamaño de almacenamiento, expandiendo así las aplicaciones a las que podría abarcar. La densidad de energía además de determinar el tamaño también define el coste de los sistemas de almacenamiento y bombeo, el coste del solvente y el del electrolito de soporte.

El aumento de la densidad de energía de las RFB podría llevarse a cabo aumentando uno o más parámetros n (número de electrones implicados en la reacción), C (concentración de las especies activas) y V (voltaje de la celda). Para lo cual, en muchos casos, se requiere el desarrollo de nuevas químicas que definen los parámetros n y V . Además, los cationes y aniones líquidos podrían proporcionar mayores densidades de corriente aumentando la concentración de las especies activas. Aunque pueden estar limitados por el alto coste y viscosidad [66]

La densidad de energía puede mejorarse gradualmente a través de varias innovaciones incrementales. Los electrodos porosos tridimensionales con propiedades catalíticas optimizadas tienen el potencial de aumentar significativamente la potencia de salida para un área de electrodo determinada. Además, se debe realizar más investigación para identificar parejas redox estables que tengan una alta solubilidad en el rango de temperatura deseado mientras generan un alto potencial de células, especialmente si son significativamente más baratas que el vanadio. [67]

- **Densidad de potencia.** La potencia que genera cada celda depende de la densidad y el voltaje de la corriente. Las baterías de flujo se han operado típicamente a

aproximadamente 50 mA/cm². Sin embargo, las innovaciones materiales en los electrodos y la membrana tienen el potencial de reducir significativamente la resistencia interna de la célula. El uso de una membrana más delgada al tiempo que se mantiene la selectividad iónica ha permitido que algunas celdas de flujo redox alcancen densidades de corriente de hasta 80 mA/cm² de área de electrodo en un sistema de salida total de 50 kW. No obstante, la densidad de potencia global de las RFB sigue siendo baja en comparación con las baterías de plomo-ácido y de iones de litio. [67]

- **Eficiencia derivada de los bombeos de electrolito.** Las baterías de flujo sufren pérdidas de energía parasitarias asociadas con la energía necesaria para alimentar las bombas. Además, dado que los electrolitos son conductores, estos son propensos a corrientes de derivación, es decir, corrientes de fuga eléctrica a lo largo de la distribución y los canales de flujo, que producen también pérdidas adicionales. Todas estas pérdidas suelen consumir entre un 3 y 5% de la energía total almacenada, derivando en una reducción de la eficiencia global de la batería. La minimización de estos efectos se podría llevar a cabo con diseños óptimos de la batería. El aumento del área de sección transversal de los canales y colectores de electrolito reducirá las pérdidas de energía de bombeo; sin embargo, esto conducirá a un aumento de las corrientes de fuga a través de la pila bipolar. [65]

Otra posible solución sería el uso de fuerzas de gravedad para mover el electrolito a través de una RFB con un diseño de pila inclinada. [66]

- **Fugas del electrolito.** La toxicidad de algunos componentes de las baterías de flujo redox (por ejemplo, bromo y metales pesados) se debe tener en cuenta ante posibles fugas o derrames. Esto deriva en problemas de contaminación, pero también eleva el coste del conjunto, por ello se necesitan soluciones óptimas en la unión de los diferentes elementos que componen la batería.

La mayoría de los desarrolladores de pilas de flujo redox han utilizado juntas para sellar los componentes de la pila, pero esto hace que el ensamblaje de la pila sea engorroso y laborioso, al tiempo que produce acumulaciones propensas a fugas de electrolito (internas y externas). Esto se puede minimizar usando un grosor y placas

de acero robustas, pero esto agrega un coste considerable y hace que las pilas sean extremadamente pesadas y difíciles de manejar durante la instalación. Ante esto la solución para la fuga de electrolitos es el diseño y la fabricación de pilas soldadas que utilizan técnicas de soldadura por vibración, infrarrojos y láser.

- **Coste.** Los componentes que elevan el precio de las baterías de flujo son la membrana de intercambio iónico y los componentes del circuito externo.

Por un lado, los tanques de almacenamiento de electrolito y las bombas en las RFB suelen tener un elevado tamaño derivado de la baja densidad de energía del conjunto, por lo que este hecho también eleva el coste y lleva a una complicada amortización del conjunto. Por otro lado, en cuanto a la membrana cabría la posibilidad de emplear materiales distintos para reducir los costes, pero satisfaciendo una serie de requisitos distintos al coste tales como alta conductividad, baja permeabilidad a los iones, buena estabilidad química en un amplio rango de temperaturas, resistencia a la oxidación y resistencia al ensuciamiento.

Las membranas en las primeras RFB utilizaban la membrana de intercambio catiónico perfluorosulfonado (Nafion) [68]. Desde entonces la mayoría de RFB han adoptado membranas de otras tecnologías como pilas de combustible, sistemas de tratamiento de agua, electrólisis del agua... Los estudios más recientes investigan membranas basadas en perfluorados, perfluorados con resinas orgánicas e inorgánicas, materiales no fluorados, etc. Estas investigaciones hicieron hincapié en la importancia del desarrollo de membranas no fluoradas, debido al alto coste y la baja selectividad asociada a los perfluorados. Pero otro inconveniente de las membranas no fluoradas es que proporcionan baja conductividad de iones con baja resistencia mecánica y estabilidad química. Para superar todos estos problemas, se están probando diversos materiales inorgánicos tales como ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MoS_2 , nanotubo de carbono y grafeno...

5.3.- PATENTES Y PROYECTOS: BATERÍAS DE LITIO VS. FLUJO

En la actualidad, una manera de comparar el estado en el que se encuentra cada tecnología es a través de la conocida escala TRL (Technology Readiness Level). Este concepto surge en la NASA y posteriormente se ha generalizado para aplicarse a cualquier proyecto y no necesariamente a los proyectos aeronáuticos o espaciales, desde su idea original hasta su despliegue en el mercado. También ha sido adoptada por el nuevo Programa Marco de Investigación (2014-2020) también conocido como H2020. Más en concreto un TRL es una forma aceptada de medir el grado de madurez de una tecnología [69], sirviendo entonces como una herramienta comparativa con el resto de las tecnologías con las que compete. Se consideran 9 niveles que se extienden desde el estado básico de la nueva tecnología hasta nivel de pruebas con éxito en un entorno real, y son los siguientes:

- TRL 1 – Principio básicos estudiados.
- TRL 2 – Concepto tecnológico formulado.
- TRL 3 – Prueba de concepto experimental
- TRL 4 – Tecnología validada en laboratorio.
- TRL 5 – Tecnología validada en un entorno relevante.
- TRL 6 – Tecnología demostrada en un entorno relevante.
- TRL 7 – Demostración de prototipo en entorno operacional.
- TRL 8 – Sistema completo y cualificado en un entorno real.
- TRL 9 – Sistema real probado con éxito en un entorno operacional.

A modo de resumen, y para tener una visión esquemática y clara de la escala TRL la figura 35 representa cada uno de los 9 niveles desde las diferentes áreas que se deben de tener en cuenta en un proyecto: entorno en el que se desarrolla, tipo de proyecto y la fase del mismo.

Entorno en el que se desarrolla el proyecto		Tipo de proyecto	Fase del proyecto
TRL 9	Entorno real	Innovación	Despliegue
TRL 8			Producto o servicio comercializable Certificaciones pruebas específicas
TRL 7			
TRL 6	Entorno de simulación	Desarrollo	Prototipo/Demostrador
TRL 5			Desarrollo tecnológico
TRL 4	Entorno de laboratorio	Investigación	
TRL 3			
TRL 2			Prueba de concepto
TRL 1			Investigación industria

Figura 35. Fases de la escala TRL de un proyecto de innovación. Fuente: [19]

Como ya se había comentado anteriormente, las dos tecnologías que se comparan en el presente trabajo (Baterías de iones de Litio vs. Baterías de Flujo Redox) están en diferentes fases de madurez. En concreto, las baterías de iones de Litio dedicadas a aplicaciones de electrónica portátil se encuentran en una situación muy madura de comercialización. Por otro lado, las baterías de iones de Litio destinadas a aplicaciones de gran escala aún están en fase de demostración. Las baterías de Flujo Redox, por su parte, se están demostrando a través de prototipos en entornos reales o en entornos de simulación. La tabla 5 recoge un resumen del estado actual de las tecnologías de Flujo Redox y de iones de Litio:

Tecnología	Estado actual	TRL
Baterías de iones de Litio	Aplicaciones de electrónica portátil	9
	Aplicaciones a gran escala	7-8
Batería de Flujo	Vanadio	7
	Zinc-Bromo	5-6

Tabla 5. Nivel TRL Baterías de iones de Litio vs. Baterías de Flujo. Elaboración propia a partir de datos GIA [19]

5.3.1.- Patentes

La lucha por aumentar las capacidades de las diferentes baterías electroquímicas ha hecho que numerosas compañías aúnen esfuerzos en impulsar estas tecnologías, realizando estudios de innovación y patentando los desarrollos innovadores que han demostrado. De entre todas las tecnologías de almacenamiento electroquímico, las baterías de iones de litio

son las que acumulan mayor número de patentes en las últimas décadas (más del 50%), frente al escaso porcentaje de las de flujo (alrededor del 2%). La siguiente figura 36 ilustra los datos comentados:

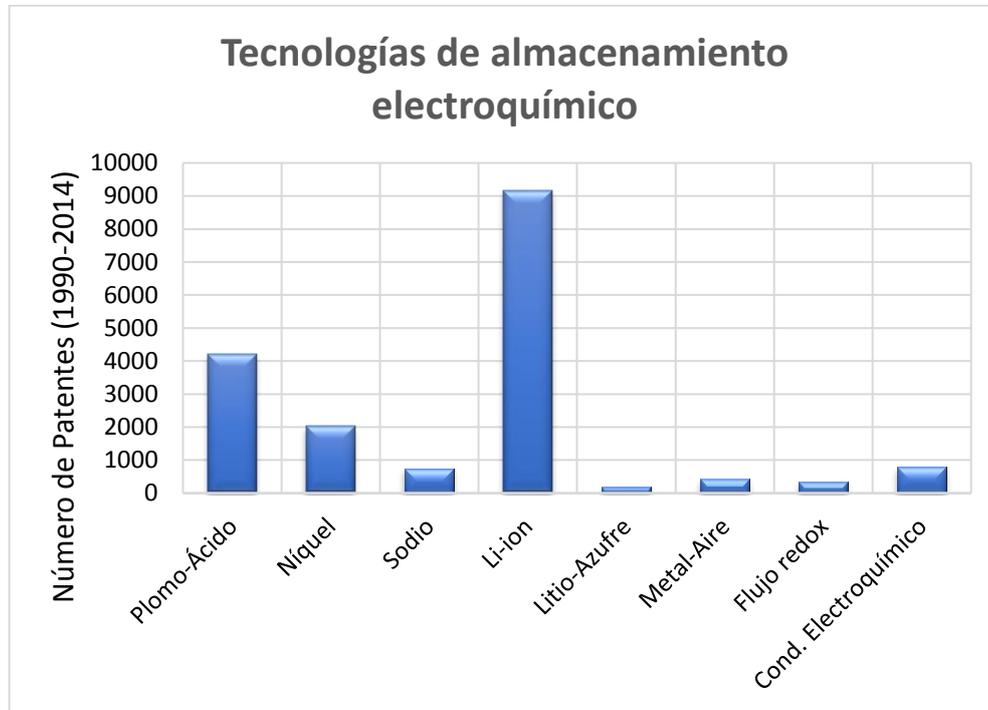


Figura 36. Esquema gráfico del número de patentes según el tipo de tecnología electroquímica

De entre todas estas patentes la evolución concreta en las baterías de iones de litio sigue la distribución de la figura 37 con una variación creciente desde el año 2000 y con algún que otro pico no demasiado significativo. Por otro lado, la figura 38 muestra el mismo diagrama, pero de las baterías de flujo en el mismo período de tiempo y con una distribución notablemente diferente. El crecimiento de las patentes comienza a surgir también durante el año 2000, pero la evolución sufre un notable descenso en el año 2008. Este descenso puede ser debido a que el coste del vanadio durante ese año sufrió dramáticas fluctuaciones ofreciendo una arriesgada incertidumbre a los inversores interesados en el desarrollo de las baterías de flujo, concretamente las de vanadio-vanadio. A partir de ese momento, el crecimiento de las patentes ha sido significativo.

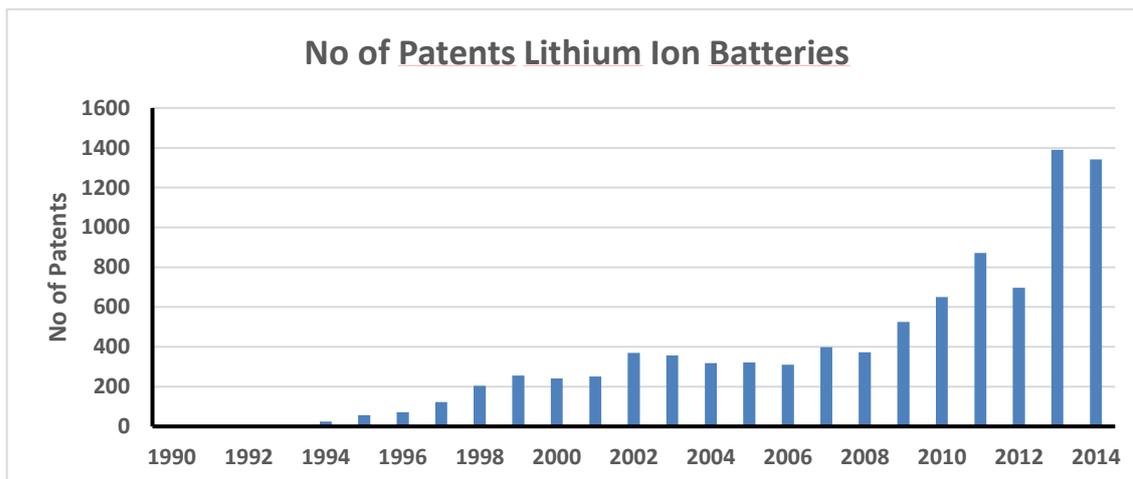


Figura 37. Evolución del número de patentes de baterías de iones de Litio

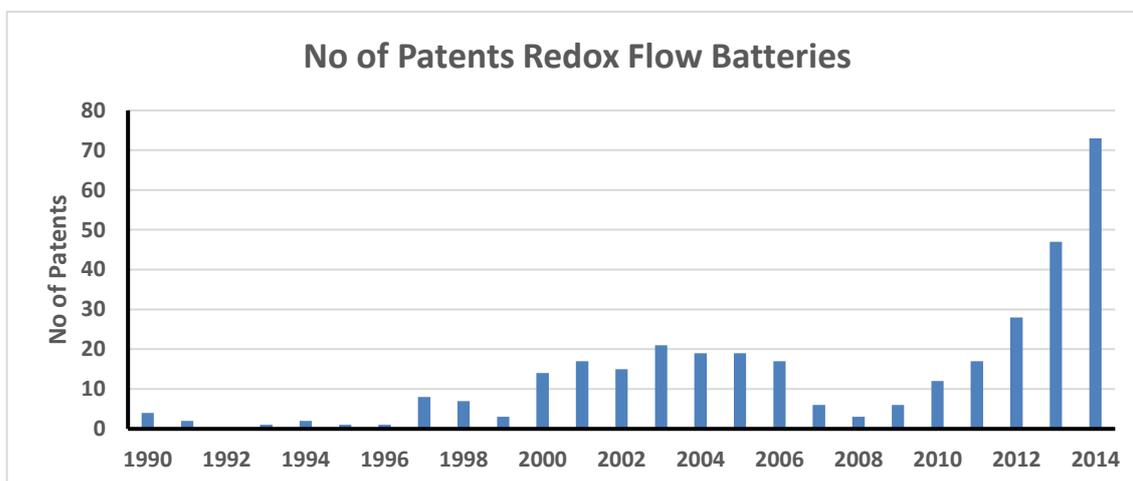


Figura 38. Evolución del número de patentes de baterías de Flujo

Según el informe “*Energy Storage Forecast, 2017-30*” redactado por parte de BNEF (Bloomberg New Energy Finance) se prevé que, tal y como se muestra en la figura 39, para el año 2030 el despliegue global de almacenamiento entre todas las tecnologías existentes llegue a alcanza los 125GW / 305GWh, duplicando la cifra por seis a la del año 2017 que data de un valor de 1,7GW.

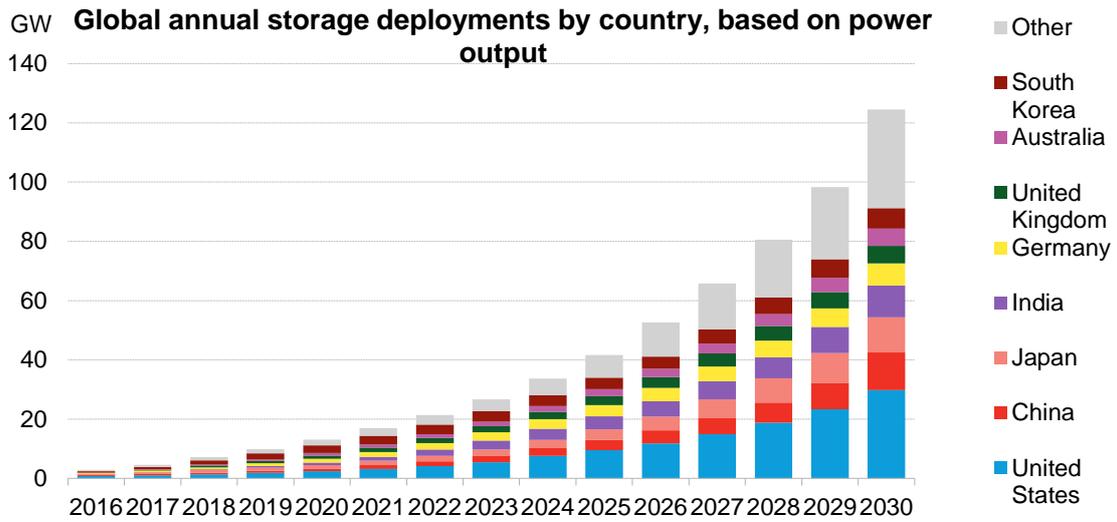


Figura 39. Previsión evolutiva de la capacidad de almacenamiento eléctrico hasta el año 2030. Fuente: [70]

La expansión de la capacidad de producción está en camino desde los jugadores ya establecidos, es decir, empresas que ya tienen gran presencia en el mercado de las baterías con gran número de patentes; hasta nuevos participantes que cada vez tienen más interés. Por un lado, las patentes de las baterías de iones de litio están dominadas por el mercado chino seguido del coreano y, desde el punto de vista de las baterías de flujo el dominio también lo posee el mercado chino, seguido de Corea y Estados Unidos. Las figuras 40 y 41 que aparecen a continuación presentan las 5 empresas que más patentes poseen de cada tecnología (hasta el año 2014):

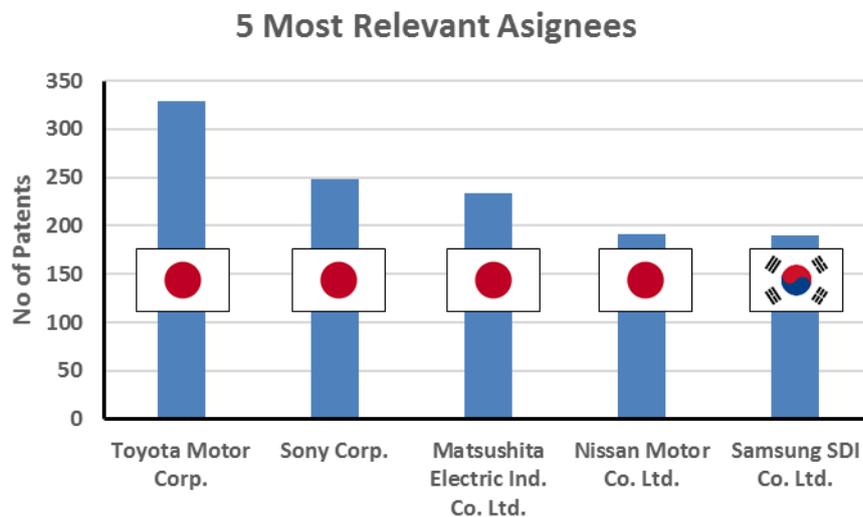


Figura 40. Las 5 empresas más relevantes de baterías de iones de Litio

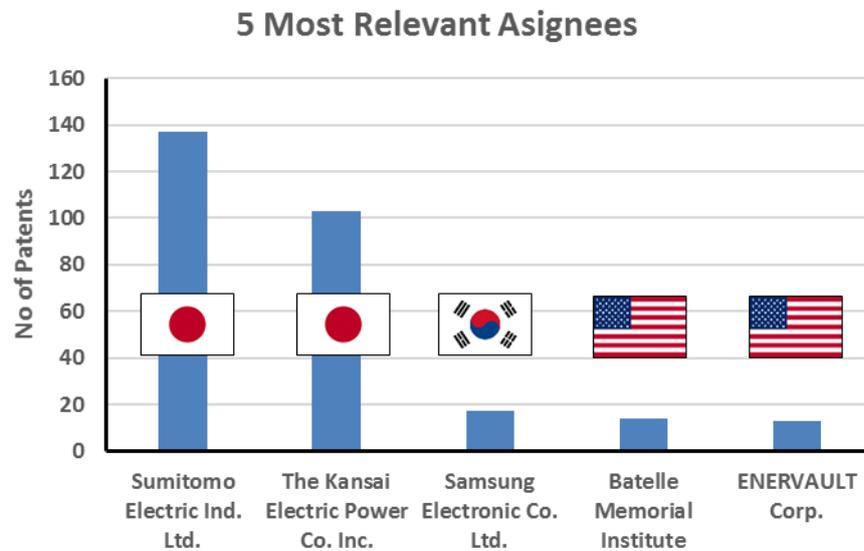


Figura 41. Las 5 empresas más relevantes de baterías de Flujo

Además de estas empresas, también se deben de nombrar otras compañías que actualmente empiezan a destacar y que jugarán un papel importante en conseguir que las cifras de capacidades de almacenamiento asciendan a valores tan elevados para el año 2030.

- **Baterías de iones de Litio:** China Aviation Lithium Battery Co. y LG Chem.
- **Baterías de Flujo:** Gildemeister, Rongke Power, Unienergy Technology (UET), Wattjoule, RedT Energy, Vionx-Energy, Lockheed Martin.

En el anexo I se recoge toda la información sobre estas empresas que dominan los mercados de las baterías de litio y de flujo, detallando las capacidades a las que pueden llegar sus propuestas y las particularidades de cada una, así como el país de origen y su página web.

5.3.2.- Proyectos

Según datos de “DOE Global Energy Storage Database”, figura 42, en la actualidad a nivel mundial la tecnología de almacenamiento que despunta sobre las demás en cuanto a potencia instalada es el almacenamiento mediante bombeo, seguido del electroquímico. A pesar ello, el número de proyectos destinados al almacenamiento electroquímico sí sobresale de entre las demás tecnologías con un total de 1059. En 2017, en comparación con el año

anterior la capacidad electroquímica total se incrementó un 0,5% llegando a casi un 3GW (1,7% del total) de potencia instalada. Además, cabe destacar que, al comparar la distribución de almacenamiento de energía por aplicación, la integración renovable registró el mayor aumento en nueva capacidad en comparación con 2016, unos 300,8MW, implicando un aumento del 119% [71].

Technology Type	Projects	Rated Power (MW)
Electro-chemical	1059	4237
Pumped Hydro Storage	353	184196
Thermal Storage	225	4034
Electro-mechanical	76	2649
Hydrogen Storage	14	22
Liquid Air Energy Storage	2	5

Figura 42. Comparativa de proyectos y potencia según tecnología de almacenamiento.

Fuente: [17]

Del total de estos proyectos del almacenamiento electroquímico, la figura 43 revela como Estados Unidos es el país que reúne mayor número de proyectos registrados (un total de 292) y también posee la mayor capacidad instalada (0,57 GW). En el caso de España se encuentra en la séptima posición en cuanto a registro de proyectos (16) y en el puesto 16 de potencia total instalada (8,066 kW).

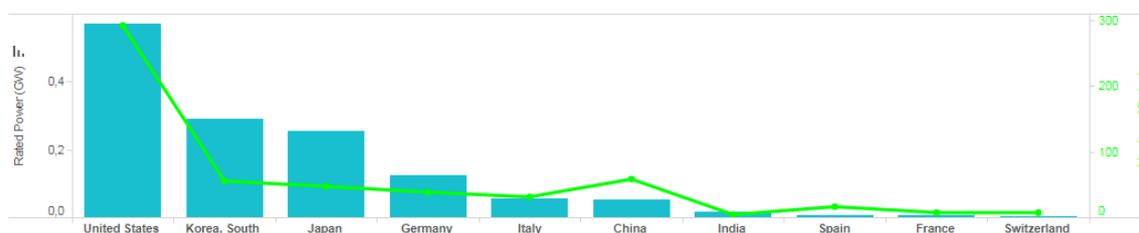


Figura 43. Top 10 de proyectos de almacenamiento electroquímico según países. Fuente:

[17]

Para tener una idea más clara de los proyectos que actualmente están operativos en España en la actualidad, la siguiente tabla 6 resume la información de los 16 proyectos, la gran mayoría usan tecnología de baterías de litio y un reducido porcentaje son baterías de flujo:

Nombre del Proyecto / Empresa	Localización	Tecnología	Potencia nominal (kW)	Web
Seville BESS Abeinsa- Instalaciones Inabensa (Abengoa)	Sevilla	Litio NMC	1.000	https://goo.gl/gdsGzd
Almacena Lithium Ion Battery	Carmona	Litio	1.000	https://goo.gl/kzBYWK
Endesa STORE: La Palma Project - Ingeteam	La Palma	Condensador electroquímico	4.000	https://goo.gl/f2ygNQ
Endesa STORE: Gran Canaria Project	Gran Canaria	Litio	1.000	https://goo.gl/XrNA1n
FerroSmartGrid - Regulation Node	Bobadilla	Híbrido: batería plomo-ácido / condensador	50	https://goo.gl/BvzaTB
FerroSmartGrid – Recuperation / Interoperability Node	Málaga	Condensador electroquímico	50	https://goo.gl/tAVFAP
Endesa: V2G	Málaga	Litio	80	-
Ferrolinea WESS: Li-ion Batteries - Win Inertia	Madrid	Polímero Litio	300	-
Endesa HQ B2G	Barcelona	Litio	20	https://goo.gl/9YW9BJ
Institute for Energy Research (IREC) B2G	Barcelona	Litio	23	https://goo.gl/fLCb8F
Endesa: CRAVE	Zaragoza	Litio	47	https://goo.gl/QJepDm
EXKAL 100 kW / 400 kWh ESS	Marcilla	Litio	100	https://goo.gl/yn6ckt
Acciona Energía Barasoain Wind Plus Storage Hybrid Plant	Barasoain	Litio	700	https://goo.gl/xKKRwi

National Renewable Energy Centre (CENER) Sarriguren ESS	Pamplona	RFVB	50	https://goo.gl/TvvQpg
Dutt Heaquarters BESS – Dutt	Albístur	Plomo-ácido	40	https://goo.gl/LuzbBS
Micro-Grid I-Sare (Battery)	San Sebastián	-	-	https://goo.gl/Jb69xw

Tabla 6. Lista de proyectos electroquímicos en España

De cara al futuro el fuerte crecimiento del mercado de almacenamiento se está reafirmando con grandes proyectos a gran escala que ya están en marcha. Por ejemplo, en el caso de las baterías de iones de Litio la compañía Tesla ya ha levantado la mayor construcción de baterías de almacenamiento a nivel mundial (Figura 44) a través del sistema Powerwall (640 en total) en el Parque Eólico de Hornsdale, cubriendo aproximadamente una hectárea de terreno. En la actualidad, el parque eólico Hornsdale es el mayor generador de energía renovable del sur de Australia. Con 100MW / 129MWh, la batería Hornsdale Power Reserve proporciona servicios de seguridad de la red a consumidores de electricidad al sur de Australia en colaboración con el Gobierno de Australia Meridional y el Operador del Mercado Energético Australiano (AEMO).



Figura 44. La mayor planta de baterías de iones de litio de Tesla en Australia. Fuente:

[72]

Cabe destacar un hecho que sucedió unas semanas después de la puesta en funcionamiento de la batería. Una unidad de la planta de carbón Loy Yang, una de las centrales eléctricas más grandes del país, se desconectó inesperadamente y se detuvo el suministro de electricidad. El sistema de baterías de Hornsdale Power Reserve pudo inyectar 7MW en la red eléctrica nacional en unos 140 milisegundos y trabajó como servicio auxiliar ante el repentino corte eléctrico. Unas semanas más tarde, una unidad

diferente en la misma planta se disparó y, de nuevo, la batería Tesla entregó una ráfaga de 16MW en milisegundos.

A esta instalación le hace competencia la empresa alemana Ewe Gasspeicher (EWE), que prevé tener construida para 2023 una instalación basada en baterías de flujo redox bajo unas cavernas de sal, siendo capaz de suministrar energía a 75.000 hogares. El proyecto es conocido como “*Project brine4power*”.

El sistema de esta batería la ha desarrollado la Universidad Friedrich Schiller de Jena, que utiliza electrolitos de agua salada con polímeros reciclables como moléculas activas. Estos materiales se diferencian por ser más respetuosos con el medio ambiente.

El sistema se instalará en dos enormes cavernas subterráneas de sal que ahora se usan para almacenar gas natural. Cada una de ellas con un volumen de 100.000 m³ dando a la batería 700 MWh y una salida de 120 MW. La capacidad máxima de almacenamiento de esta batería de flujo redox únicamente está limitada por el tamaño del contenedor de almacenamiento para los líquidos electrolíticos.

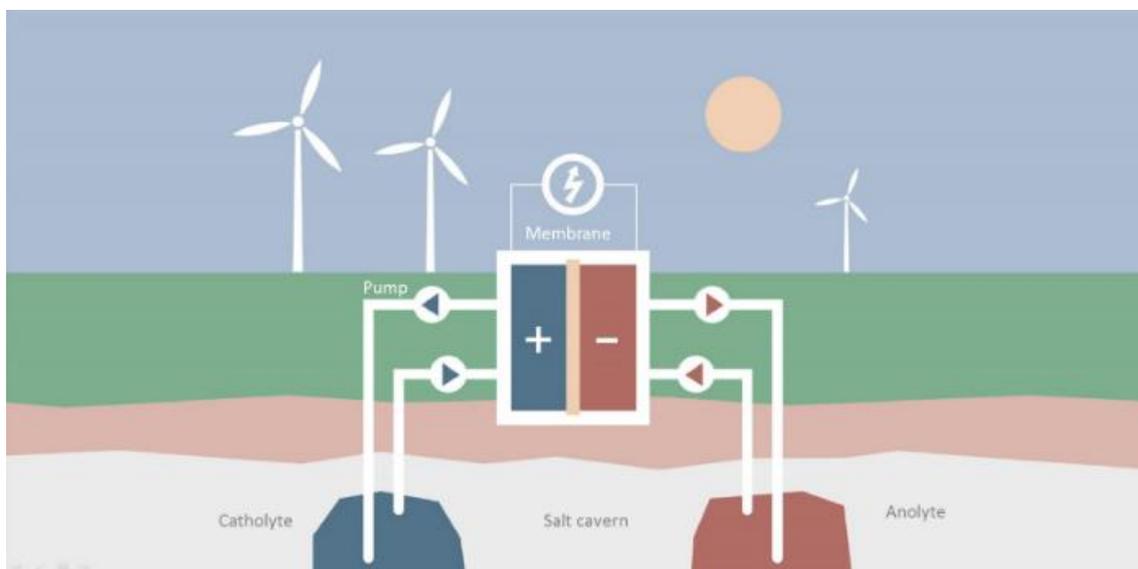


Figura 45. Proyecto brine4power, mayor instalación de baterías de flujo redox prevista para 2023. Fuente: [73]

5.4.- COMPARATIVA DE LAS CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LAS TECNOLOGÍAS DE ALMACENAMIENTO

Tras haber hecho un repaso sobre todas las tecnologías de almacenamiento, llegando por último a las baterías de iones de litio y de flujo, en el presente sub-aparatado se han recogido todas las características técnicas relevantes de cada tecnología y se ha realizado la siguiente tabla 7, donde se consigue de un simple vistazo poder ver las similitudes y diferencias entre cada una.

	Densidad de energía (Wh/kg)	Vida útil (años)	Ciclos de vida	Autodescarga	Eficiencia (%)	Duración de almacen.	Tiempo respuesta	Madurez	Flexibilidad
Condensadores y supercondensadores	2,5 - 50	8 - >20	50.000	ALTA	95	seg. - h.	ms	Comercial	BAJA
Imanes superconductores (SMES)	0,5 - 5	20 - 30	10.000 - 100.000	ALTA	90 - 95	min. - h.	ms	Comercial	n.d.
Volantes de inercia	5 - 100	15 - 20	20.000 - 100.000	MUY ALTA	> 90	seg. - min.	seg.	Comercial	BAJA
Bombeo	0,5 - 1,5	50 - 100	20.000 - 50.000	MUY BAJA	70 - 85	h. - meses	seg. - min.	Comercial	BAJA
Aire comprimido	3,2 - 5,5	30 - 40	5.000 - 30.000	MUY BAJA	60 - 80	seg. - min.	5 -15 min.	Comercial	BAJA
Térmico	n.d. ²	20	4.000 - 10.000	BAJA	60	n.d.	n.d.	Comercial	BAJA
Hidrógeno	100 - 10.000	15 - 20	20.000	MUY BAJA	20 - 45	h. - meses	min.	Investigación	MEDIA
Metano	300 - 30.000	n.d.	n.d.	MUY BAJA	35	n.d.	10 min.	Fase inicial pruebas	n.d.
Batería de Plomo-Ácido	30 - 50	5 -15	200 - 4.500	BAJA	70 - 90	min. - días	≈20 ms.	Comercial	BAJA
Batería de Sodio-Azufre	150 - 250	10 -15	2.000 - 4.500	MUY BAJA	80 - 90	seg. - h.	≈20 ms.	Comercial	BAJA
Batería de Níquel-Cadmio	15 - 100	10 -20	1.000 - 3.000	MUY BAJA	60 - 90	min. - días	≈20 ms.	Comercial	BAJA

² N.d.: no se encontraron datos

Batería de iones de Litio	110 - 160	10 -20	5.000 – 10.000	BAJA	>90	min. - días	ms	Comercial	BAJA
Batería de Flujo	25 - 80	>10-25	>10.000	BAJA	70 - 80	h. - meses	ms	Desarrollo y validación	MEDIA

Tabla 7. Comparativa de las características técnicas de todos los sistemas de almacenamiento

5.4.1.- Comparativa técnica de las baterías de flujo y litio

Si la comparativa de características técnicas se basa únicamente entre las baterías de litio vs. baterías de flujo. La siguiente figura 47 ofrece una visualización clara de algunas de las particularidades relevantes de ambas.

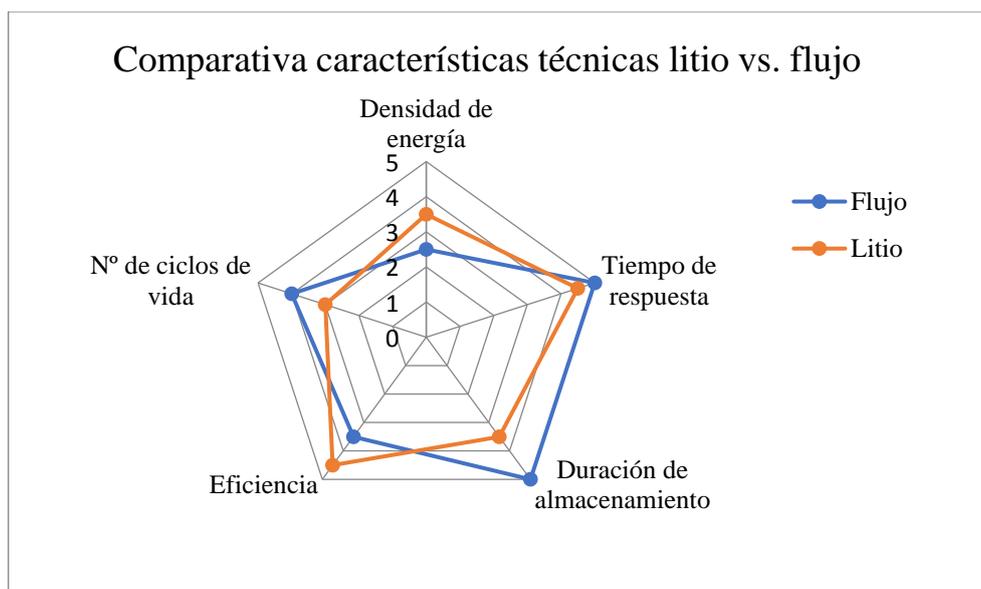


Figura 46. Litio vs. flujo, características técnicas. Elaboración propia

	Mínimo	Máximo
Puntuación	1	5
Densidad de energía	0,5	300
Tiempo de respuesta	min	ms
Duración de almacenamiento	seg. - min	h.-meses
Eficiencia	30	95
Nº de ciclos de vida	200	100.000

Tabla 8. Equivalencias de la figura 47

Las baterías de iones de litio presentan una densidad de energía superior a las de flujo, esta característica juega un papel importante con el tamaño de la batería, por lo que las baterías de iones de litio puedan ser una opción en dispositivos portátiles y para baterías de vehículos eléctricos. En cambio, la baja densidad de las baterías de flujo obliga a que los tamaños del aparato sean elevados y difícilmente usados en el mercado automovilístico. Como ya se comentó anteriormente los estudios que se están llevando sobre las baterías de

flujo, además de abarcar otras problemáticas, están centrados en conseguir elevar la baja densidad de energía que las caracteriza.

Desde el punto de vista del tiempo en que son capaces de almacenar energía (duración de almacenamiento), las baterías de flujo ofrecen una cifra más elevada que las de litio. Mientras que las baterías de flujo podrían almacenar energía incluso durante meses, las de iones de litios se ven limitadas a varios días o pocas semanas. Además, el tiempo de respuesta de ambas baterías es del orden de los milisegundos, pero las baterías de flujo responden incluso más rápido que las de litio. Por todo ello, ambas serían viables para suministrar electricidad como servicios auxiliares ya que responderían rápidamente ante cortes inesperados de suministros. La excepción estaría en el período de tiempo en el que la electricidad necesitase ser almacenada antes de su uso.

Por otro lado, en cuanto a eficiencia las baterías de flujo presentan porcentajes inferiores a las de litio, hecho que podría deberse a los circuitos externos de bombeo que necesitan para su funcionamiento. Y, por último, los ciclos de vida que ambas baterías presentan se cifran en una cantidad bastante elevada si se compara con el resto de las baterías del mercado. Pero las baterías de flujo son las que ofrecen mayor número de períodos completos de funcionamiento carga-descarga.

6. APLICACIONES EN EL ÁMBITO DE LA ENERGÍA

Como ya se comentaba con anterioridad, el uso de fuentes de energía renovables es una opción prometedora como transición hacia un futuro sostenible; sin embargo, todavía hay algunas preocupaciones serias sobre la manera de gestionar e implementar algunas fuentes de energía renovables, como puede ser su naturaleza intermitente en la producción de energía. Se requieren extensas investigaciones y esfuerzos de desarrollo para lograr avances tecnológicos que guíen a estas tecnologías hacia a la madurez comercial y llegar a conseguir un sistema eléctrico seguro y confiable para el usuario final. Los sistemas de almacenamiento de energía son elementos cruciales para conseguir tales retos y mejorar la integración en los distintos niveles del sistema eléctrico: generación, distribución y comercialización (Figura 47). De manera que son capaces de agrega mayores porcentajes de generación, respaldar la generación de energía local en redes de distribución, respaldar también la infraestructura de la red y ayudar a la autogeneración y el autoconsumo por parte de los clientes [25].

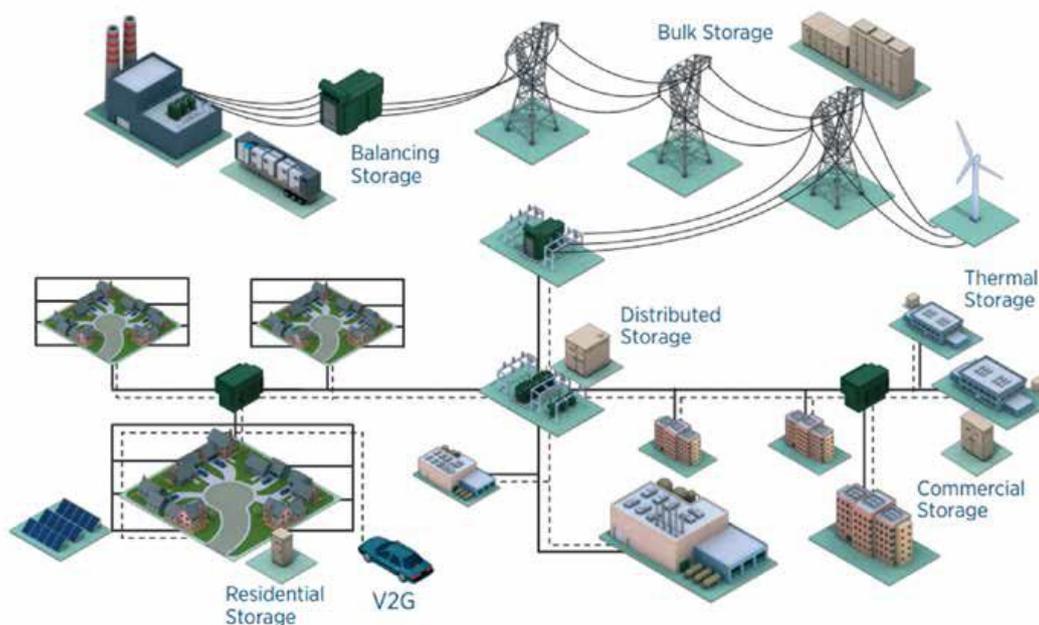


Figura 47. Posibles localizaciones y aplicaciones de los sistemas de almacenamiento en el sistema eléctrico. Fuente: [25]

En cada uno de estos tres niveles las tecnologías de almacenamiento tienen diferentes propiedades intrínsecas que determinan su idoneidad técnica para ciertas aplicaciones o proporcionan ciertos servicios a los sistemas de electricidad. Por un lado, la relación entre energía y potencia específica puede restringir el uso de ciertas tecnologías en aplicaciones específicas, pero favorecer su uso en otras dependientes del tamaño de los dispositivos. En una determinada energía, los valores altos de potencia y densidad de energía se traducen en dispositivos de almacenamiento de pequeño tamaño. Por el contrario, valores elevados de dichas características implican equipos de almacenamiento con volúmenes elevados. La conocida como curva de Ragone, correspondiente con la figura 48, caracteriza los diferentes sistemas de almacenamiento según estos parámetros: energía específica vs. potencia específica.

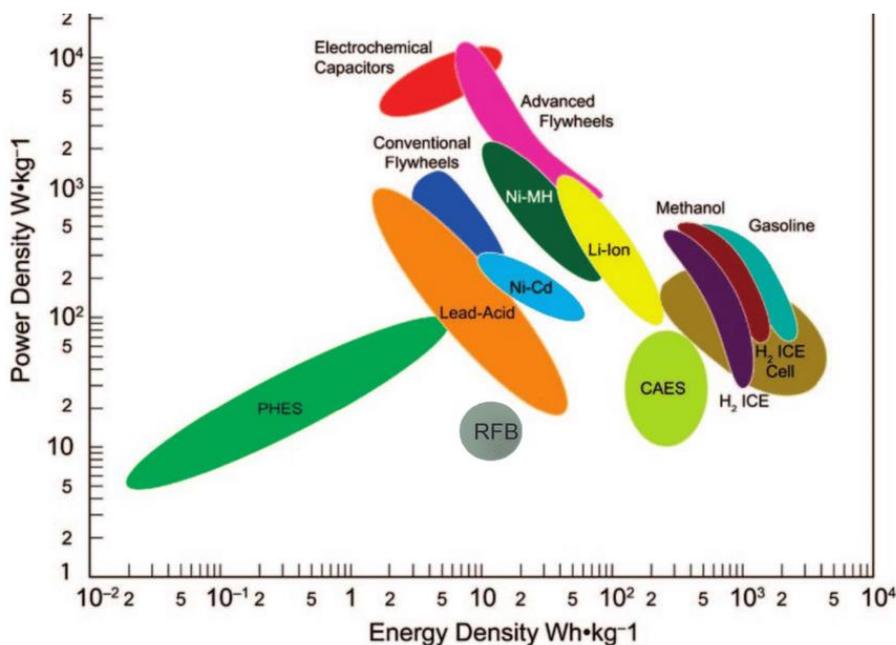


Figura 48. Gráfica de Ragone: energía vs. densidad de los sistemas de almacenamiento.

Fuente: [74]

Además de esto, si la comparativa se lleva a términos de potencia nominal y tiempos de descarga, los cuáles son características técnicas relevantes de este tipo de tecnologías, se puede realizar una clasificación de acuerdo con la figura 49.

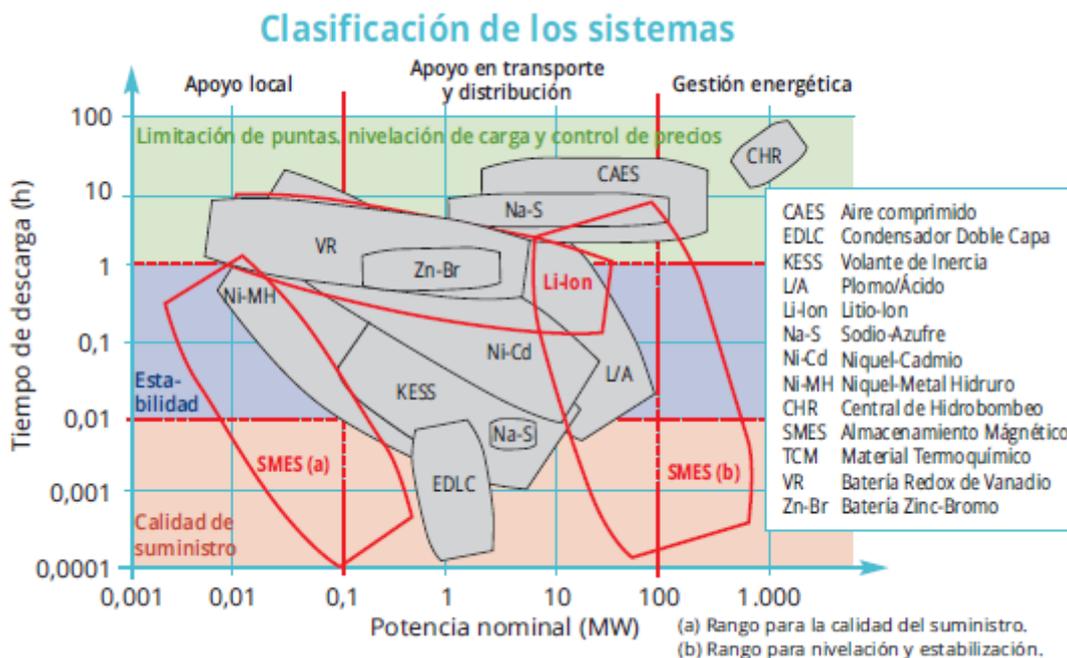


Figura 49. Clasificación de los sistemas de almacenamiento: potencia nominal vs. tiempo de descarga. FUENTE: [19]

De acuerdo con lo anterior, se distinguirán 3 aplicaciones específicas dentro de sistemas eléctricos (apoyo local, apoyo en transporte y distribución y gestión energética) que estarán condicionados por los tiempos de descarga (cuyo orden puede variar de los segundos al orden de las horas) y por la potencia nominal (desde niveles de kW hasta GW).

Por otro lado, la idoneidad de las tecnologías de almacenamiento con respecto a la aplicación a la que se destinará también estará influenciada por los rangos de duración de carga-descarga (a corto plazo, diario o a largo plazo), la modularidad, la vida útil del ciclo y el tiempo de respuesta.

Por todo ello, teniendo en cuenta los numerosos factores que afectan al funcionamiento de cada tecnología, se deberán escoger las idóneas en función de la aplicación a la que va a enfrentarse. En los siguientes apartados, se detallarán con más profundidad las mencionadas aplicaciones y las especificaciones necesarias en cada caso, teniendo en cuenta los tres niveles característicos del sistema eléctrico.

6.1.- GENERACIÓN

6.1.1.- Arbitraje de energía

El arbitraje de energía es la práctica de aprovechar una diferencia de precio de la electricidad en el mercado al por mayor de electricidad [11]. Es decir, aprovechar horas del día donde la energía está barata y posteriormente venderlas en horas de mayor precio (mayor demanda). En la siguiente figura 50 se muestra un ejemplo de una curva de demanda de verano, que muestra que los precios tienden a cambiar a lo largo del día y se correlacionan con la cantidad de demanda.



Figura 50. Ejemplo de un ciclo de arbitraje. Fuente: [75]

Por este motivo, el uso de sistemas de almacenamiento de energía son una buena opción como modelo de negocio para la gestión temporal de la energía eléctrica, logrando beneficios económicos extraídos de las diferencias del coste marginal de la energía entre distintos instantes. La estrategia que se llevaría a cabo con los sistemas de almacenamiento sería cargarlos durante horas de coste marginal bajo (bajos niveles de demanda) y descargarlos en las horas de coste marginal alto (demanda punta). [76]

Esta aplicación ha recibido una gran atención especialmente debido a que la creciente penetración de generaciones renovables intermitentes está generando precios más volátiles en el mercado de la electricidad en tiempo real. Sin embargo, incluso con este aumento en el margen de precios, no es trivial diseñar políticas de arbitraje que generen ganancias

significativas (o incluso positivas). Las dificultades provienen del hecho de que los precios futuros son desconocidos, difíciles de pronosticar e incluso pueden no ser estacionarios.

Los ingresos de arbitraje de un ESS dependen de la eficiencia de ida y vuelta y de la autodescarga del dispositivo, así como de las horas de almacenamiento de energía. [77]

6.1.2.- Black-start

Black Start es el procedimiento que se lleva a cabo para que la red se recupere de un apagado total o parcial que ha provocado pérdida del suministro. Esto implica que las centrales eléctricas aisladas se inicien individualmente y se vayan conectando de manera gradual entre sí para formar un sistema interconectado de nuevo. Para ello se utilizarán grupos generadores de emergencia (auxiliares) que encenderán las unidades principales de generación.

Para producir este “encendido negro” se pueden utilizar los sistemas de almacenamiento, estos serán capaces de proporcionar la capacidad a un sistema de generación para arrancar desde una condición de apagado y sin tomar energía de la red.

6.2.- DISTRIBUCIÓN Y TRANSPORTE

6.2.1.- Control de la frecuencia

La frecuencia de un sistema eléctrico está estrechamente relacionada con el equilibrio entre generación y carga. En régimen permanente todos los generadores síncronos de una red eléctrica funcionan en sincronismo, es decir, la frecuencia de giro de cualquiera de ellos multiplicada por el número de pares de polos es precisamente la frecuencia eléctrica del sistema (50 Hz, en el caso de Europa).

Mientras un sistema opera en régimen permanente, la potencia mecánica entrante al sistema desde las turbinas es igual a la potencia eléctrica consumida por las cargas, descontando las pérdidas. Si aumenta la potencia eléctrica consumida por las cargas, pero la potencia mecánica aportada por las turbinas permanece constante, el incremento de demanda

sólo puede obtenerse de la energía cinética almacenada en las máquinas rotativas. La reducción de la energía cinética en los generadores síncronos equivale a la disminución de su velocidad de giro, de modo que cae la frecuencia eléctrica del sistema. Los generadores de régimen ordinario están conectados a la red de transporte y participan en el control de tensiones siendo gestionados por el operador del sistema Red Eléctrica de España (REE).

El principal problema es hacer coincidir la energía disponible con las necesidades, que normalmente sufren variaciones diarias, semanales y estacionales. Además, el funcionamiento estable de la red depende en gran medida de la capacidad de responder rápidamente a desequilibrios con la mínima pérdida de suministro posible. Por lo que la frecuencia de la onda de tensión debe permanecer dentro de unos límites estrictos para que el suministro eléctrico se realice en condiciones de calidad aceptables. Variaciones de la frecuencia alejadas del valor nominal pueden provocar el mal funcionamiento de diversos equipos industriales o domésticos. Por ejemplo, algunos motores pueden verse forzados a girar a velocidades distintas de aquella para la que fueron diseñados, y relojes y automatismos que miden el tiempo en función de la frecuencia de alimentación se pueden adelantar o atrasar.

Por todo ello, existe la necesidad de un sistema de control que regule la potencia mecánica entrante a los generadores síncronos, de manera que la frecuencia del sistema se mantenga estable al variar la demanda. Frente a esta necesidad algunos sistemas de almacenamiento pueden ser utilizados para llevar a cabo dicha regulación. Las características que deben cumplir los sistemas de almacenamiento para poder operar en este tipo de aplicación son: alta rampa de energía, rápida modulación de potencia, elevados ciclos de vida y funcionamiento continuo. Tanto las baterías de iones de Litio como las de flujo son adecuados para hacer frente a este servicio, también los volantes de inercia, imanes superconductores y supercondensadores.

Derivado de este control de la frecuencia cabe destacar un hecho producido este 2018 en Europa. Una disputa entre Serbia y Kosovo (que en 2008 declaró de forma unilateral su independencia) provocó, hasta el mes de marzo, un retraso de seis minutos en los relojes digitales de toda Europa.

Según informaciones remitidas por la Red Europea de Gestores de Redes de Transporte de Electricidad (ENTSO-E), el origen del problema estaba en que Kosovo no estaba generando suficiente energía en el sistema como para cubrir su demanda, y Serbia que es responsable de equilibrar a Kosovo se negó a gestionar la red en ese territorio. Esas desviaciones de potencia, desde mediados de enero, condujeron a su vez a una ligera caída de la frecuencia media de 50 hercios (hasta los 49,995 Hz) predominante en el sistema al que están conectados sincronizadamente unos 25 países de Europa continental. Tales desviaciones provocaron una pérdida acumulada de energía de hasta 113 GWh y que los relojes vinculados a la frecuencia eléctrica como, por ejemplo, los que están en los hornos, las lavadoras, los temporizadores de la calefacción o los radio-despertadores sufriesen retrasos de hasta 6 minutos hacia el mes de marzo. Estos relojes se atrasan cuando la frecuencia baja y adelantan cuando es más alta de lo normal.

A pesar de este problema, la seguridad de suministro no se vio afectada ya que para que el sistema funcione correctamente, la frecuencia no puede ir por debajo de 47,6 Hz ni por encima de 52,4 Hz. En valores fuera de ese rango toda la generación conectada y los dispositivos se desconectarían automáticamente. [78]

6.2.2.- Regulación de tensión: soporte de voltaje

Un desafío técnico importante para los operadores de sistemas de redes eléctricas es mantener los niveles de tensión necesarios con la estabilidad requerida. Uno de los indicadores de la calidad de la energía en los sistemas de distribución se traduce en que la tensión que se les suministra a los usuarios debe estar dentro de unos límites permitidos de acuerdo a una normatividad impuesta por los organismos de regulación y control.

El propósito del soporte de voltaje es compensar los efectos reactivos para que la tensión del sistema de la red pueda restablecerse o mantenerse [79]. La inestabilidad de tensiones es debida a un incremento en la demanda o a la reducción de la generación. La relación fundamental entre demanda y tensión obliga a mantener un nivel de potencia reactiva para asegurar la estabilidad. En muchas ocasiones el suministro de grandes cantidades de reactiva es ineficiente debido a las pérdidas inductivas producidas en las líneas con cierta longitud. Por lo tanto, será muy eficiente poseer realizar una regulación de tensión

de forma local mediante el control de la potencia reactiva y hacer frente a demandas que requieran grandes cantidades de corriente.

Por todo ello, disponer de sistemas de almacenamiento distribuido, ubicado dentro de los centros de carga donde se produce la mayoría de las reactancias, puede ser una opción atractiva en esta aplicación. El sistema de almacenamiento utilizado deberá recibir y responder rápidamente a las señales de control apropiadas, es decir, deberá estar disponible en pocos segundos para servir la carga durante unos minutos o incluso hasta quizás una hora. [79].

6.2.3.- Seguridad de suministro: apoyo a redes débiles

Se puede definir la seguridad de suministro energético como la capacidad de los sistemas energéticos de ofrecer a los consumidores finales un flujo de energía con un nivel determinado de continuidad y calidad. [80] Ante tal necesidad los sistemas de almacenamiento se pueden utilizar para mantener la carga eléctrica ante cualquier interrupción eléctrica o para proporcionar protección contra una sobretensión. La condición principal para ofrecer dicho respaldo a la red es la reacción instantánea o casi instantánea de los tales dispositivos, como pueden ser baterías, supercondensadores o SMES.

Además, los sistemas de almacenamiento también permiten un mayor control en las plantas de generación de origen renovable, caracterizadas por su generación intermitente, e integrarlas en una red bajo suministros controlados. Por ejemplo, en momentos en que no haya sol o viento, pero la demanda de energía sea elevada, los sistemas de almacenamiento que hayan acumulado energía (en momentos donde la demanda era baja) serán capaces de suministrar las cantidades solicitadas y mantener una red energética estable.

6.2.4.- Aplazamiento de inversiones

El almacenamiento de energía para el aplazamiento de actualización de transmisión y distribución trata de garantizar que las líneas de transmisión de electricidad, subestaciones y otros equipos tengan suficiente ancho de banda para manejar la demanda máxima y maximizar la confiabilidad. Los sistemas de almacenamiento de energía (ESS) desplegados

para servir a esta aplicación a menudo se instalan como una alternativa a la inversión en nueva infraestructura, como líneas de alimentación y subestaciones.

A lo largo de la vida útil de las líneas eléctricas deben adaptarse a cambios desde el punto de vista del crecimiento de la carga y el aumento de la demanda pico, la congestión en la red y problemas de confiabilidad. Para hacer frente a todo ello las redes deben expandirse, es decir, se deben llevar a cabo inversiones planificadas en nuevas redes que favorezcan el correcto funcionamiento de la red. Sin embargo, existen muchos desafíos para actualizar la infraestructura de la red, en particular proyectos de transmisión a gran escala, incluyendo preocupaciones de comunidades locales, el tiempo requerido para desarrollar y construir proyectos, la incertidumbre sobre el crecimiento de la carga futura y los patrones de demanda, y los grandes costes que todo ello supone.

Por todo ello, retrasar tales inversiones a través de implantación de tecnologías de almacenamiento de energía es una solución cada vez más común en proyectos de transmisión y distribución convencionales. Los sistemas de almacenamiento estarán situados cerca del usuario final y apoyarán a la red suministrando energía durante periodos punta, aliviando con ello la capacidad de transporte necesaria, y almacenarán energía en periodos valle de la curva de demanda. El rango de potencia necesario en el equipo debe ser al menos igual al crecimiento de la demanda esperado, normalmente entre 500kW y unos pocos MW. Por otro lado, el tiempo requerido de la descarga nominal dependerá del perfil de la carga local, pudiendo variar entre pocas horas y 10 horas.

6.2.5.- Recortes de picos

El recorte de picos o “Peak Shaving” es una aplicación basada en utilizar la energía almacenada en períodos de poca actividad para compensar la generación de energía eléctrica durante los períodos de máxima demanda de energía. Además, en los casos en que la carga pico coincide con los picos del precio de la electricidad, el recorte de picos también puede proporcionar una reducción del coste de la energía.

Los clientes de electricidad generalmente tienen un perfil de carga desigual durante el transcurso del día, lo que genera picos de carga (figura 1). El sistema de potencia tiene

que estar dimensionado para esa carga pico mientras que durante otras partes del día está infrautilizado. Al utilizar sistemas de almacenamiento de energía, la carga máxima podrá reducirse y de ahí la tarifa de energía. El sistema de almacenamiento se controla para que se cargue durante las horas de menor actividad y se descargue durante las horas pico (Figura 52). Las cargas máximas de los hogares a menudo coinciden con la carga máxima de la red general. Eso significa que el coste de la energía también es alto durante estos tiempos. En tales casos, el beneficio del recorte de picos es doble; reduciendo tanto la tarifa de energía como el coste de la energía. El recorte de picos también puede ser utilizado por empresas de servicios públicos o plantas de energía renovable para aumentar la capacidad de la infraestructura de red existente.

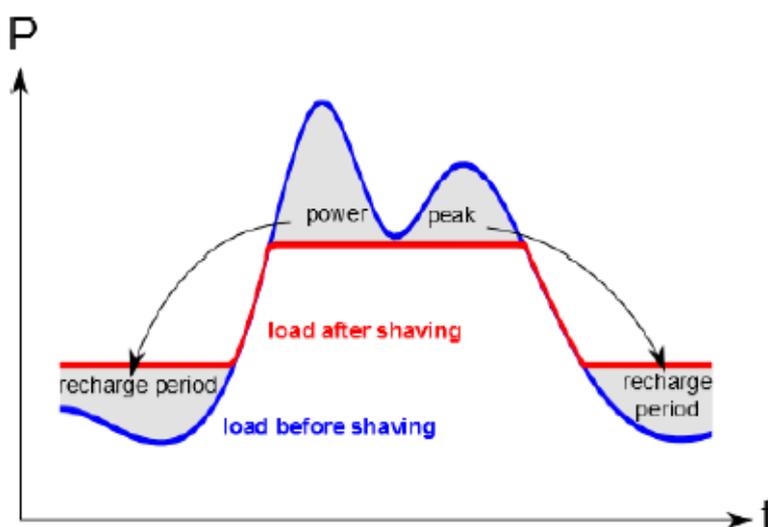


Figura 51. Principio del recorte de picos. Fuente: [81]

El desafío de esta aplicación es diseñar un esquema de control que detecte los picos a tiempo y aproveche al máximo la capacidad del ESS. La cantidad de potencia máxima que se puede reducir mediante un ESS está limitada por su capacidad de almacenamiento de energía y sus capacidades máximas de carga y descarga. [81] Por estos motivos los sistemas de almacenamiento más adecuados para esta aplicación son las baterías convencionales, baterías de flujo, CAES y PHS.

6.3.- COMERCIALIZACIÓN

6.3.1.- Gestión energía: autoconsumo

A pesar de que en los últimos años el autoconsumo en nuestro país se enfrenta a grandes retos, a nivel mundial la tendencia hacia el autoabastecimiento de energía a través de energía solar cada vez es mayor y sigue un ritmo creciente determinado por los grandes esfuerzos por reducir los combustibles fósiles y las emisiones de gases efecto invernadero.

Estas fuentes de energía renovables se están desplegando no solo como instalaciones de generación a gran escala, sino también como instalaciones de generación local distribuidas conectadas a las redes de distribución de electricidad o incluso a infraestructuras de consumo privadas, que utilizan principalmente sistemas de energía solar fotovoltaica (PV). En la última década, el coste de la energía fotovoltaica ha disminuido considerablemente y su fácil integración en edificios ha sido líder a una penetración de rápido crecimiento en varios países del mundo.

Pero dado que el rendimiento de la energía fotovoltaica está determinado por procesos meteorológicos variables a diferencia de la capacidad de generación convencional, la electricidad generada por energía solar no puede predecirse perfectamente y muestra una variabilidad temporal significativa. Además, en edificios residenciales, la generación de energía fotovoltaica y el consumo de electricidad no tienen el mismo perfil de variación y esa falta de correspondencia trae la necesidad de exportar a la red una parte significativa de la energía generada localmente. Estos aspectos son una fuente de ineficiencia y crean problemas en la gestión de la red eléctrica y pueden ser incluso una fuente de pérdidas económicas para el usuario final en situaciones en las que el precio pagado por la energía consumida es mayor que el precio recibido por la energía inyectada en la red. Por lo tanto, los sistemas de almacenamiento se han convertido en una solución atractiva, ya que compensan la intermitencia de las renovables almacenando energía durante los períodos de alta generación para que el usuario los utilice posteriormente durante períodos de mayor demanda. [82]

Por otro lado, el almacenamiento también permitirá el despliegue creciente de movilidad con vehículos eléctricos. Ya que además de servir de medio de transporte con el interés que deriva ser menos contaminante, en muchas ocasiones el mismo vehículo puede utilizarse como si se tratase de una batería estacionaria: almacenando la energía en momentos de alta producción y consumiéndola a posteriori cuando sea requerida.

Todos los tipos de baterías son generalmente factibles para el autoconsumo (plomo-ácido, iones de litio, flujo redox...), pero actualmente el mercado está dominado por los sistemas de iones de litio.

7. Conclusiones

Tras haber realizado el presente estudio, desde las diferentes tecnologías de almacenamiento existentes y con el objetivo de estudiar en profundidad las baterías y, más en concreto, comparar las utilidades de las baterías de iones de litio y las baterías de flujo en el ámbito de la energía las conclusiones a las que se ha llegado son:

- En los últimos años las necesidades e inquietudes hacia un sistema energético más sostenible han ayudado a que el almacenamiento de energía que ya había comenzado a conocerse en los años 70, pero que no consiguió evolucionar frente a un sistema eléctrico, comenzase a tenerse en cuenta y a utilizarse. Además, los estudios aseguran que hacia 2030 el uso de tecnologías de almacenamiento se disparará y la potencia instalada se multiplicará por seis con respecto al año 2017. Ante esta situación, la innovación y los continuos estudios en el ámbito del almacenamiento juegan un papel determinante para cumplir con las cifras esperadas, ya que no todas las tecnologías se encuentran en momentos maduros para hacer frente a almacenamientos a gran escala. Cabe destacar, que en la actualidad el almacenamiento a través de bombeo hidráulico (PHS) es una de las tecnologías más maduras y es la que posee mayores cifras de capacidad instalada a nivel mundial.
- En cuanto a almacenamiento electroquímico la forma más antigua y madura del mercado son las baterías de plomo ácido, pero en cambio, las baterías que presentan mayores patentes e investigaciones son las de iones de litio. Frente a estas últimas, poniendo la vista en el futuro, la presencia de las baterías de flujo que aún se encuentra en momentos inmaduros podrá llegar a suponer una competencia, sobre todo si hablamos del almacenamiento a grandes escalas de red. Las características de ambas tecnologías presentan significativas diferencias y determinarán las aplicaciones finales a las que serán destinadas:
 - **Precio.** A pesar de que las baterías de flujo incluyen un mayor número de elementos para componer el conjunto (circuito externo) el precio de estas es

menor que las de litio ya que poseen mayores vías que posibilitan las reducciones de costes.

- **Duración del almacenamiento.** Una vez realizada la carga, las baterías de flujo son capaces de almacenar la energía un período de hasta varios días o algunas semanas. Por el contrario, las baterías de iones de litio sólo son capaces de almacenar algunos días la energía.
- **Tiempo de reacción:** a pesar de que ambas tecnologías presentan bajos tiempos de respuesta, del orden de los milisegundos las baterías de flujo reaccionan aún más rápido que las de flujo.
- **Densidad de energía:** las baterías de litio poseen una aceptable densidad de energía que las hace óptimas para almacenamientos pequeña escala. Por contra, la densidad de energía de las baterías de flujo es el mayor reto que esta tecnología presenta debido a su bajo valor, lo que implica requisitos de grandes espacios en la instalación.
- **Vida útil:** las distribuciones de la vida útil de estas tecnologías son diferentes, pero esta característica es buena en ambas tecnologías y no es un aspecto decisivo para diferenciarlas. Se debe tener en cuenta que para que los almacenamientos a gran escala sean rentables el ciclo de vida de las baterías debería llegar como mínimo a los 20 años.
- **Ciclos de vida:** las baterías de flujo presentan mayor número de ciclos de carga-descarga que las baterías de iones de litio, pudiendo incluso en algunos casos llegar hasta la cifra de los 30.000.

Los aspectos mencionados anteriormente ayudan a comprender el hecho de que las baterías de iones de litio sean la solución dominante tanto en electromovilidad como en electrónica portátil. La baja densidad de energía de las baterías de flujo impide que se puedan diseñar sistemas compatibles con el reducido tamaño disponible en un vehículo eléctrico. Sin embargo, para el almacenamiento a gran escala, donde no

existen esas limitaciones de espacio, el resto de características de las baterías de flujo (tiempo de respuesta, años o ciclos de vida, duración de almacenamiento, precio e incluso modularidad) sí juegan a favor de esta tecnología.

- Se debe mencionar que ya se están estudiando soluciones de hibridación como evolución de las baterías, y se podrían orientar a dimensionar un dispositivo que combinase las características de ambas tecnologías satisfaciendo necesidades que por separado no serían capaces de conseguir. Por ejemplo, podrían combinarse baterías de flujo con baterías de iones de litio de alta potencia, baterías de sodio-azufre con condensadores electroquímicos...
- El mercado de las baterías, además evolucionar para suplir las carencias de algunas de sus características, también debe hacer frente a otros tipos de retos enfocados a fomentar la transición hacia una economía circular, como pueden ser:
 - Uso de materiales menos contaminantes: en el caso del litio produce reacciones violentas, las baterías de flujo tienen riesgo de fugas de líquidos corrosivos, el cadmio es un material bastante tóxico...
 - Reciclado de baterías: usos de segunda mano derivados de restauraciones previas.

8. PRESUPUESTO

En el presente apartado correspondiente con el estudio económico derivado del proyecto, se van a detallar los diferentes costes que se han deducido del mismo. Al tratarse de un trabajo de investigación, sin horas de campo ni materiales a utilizar únicamente aportan los costes relacionados con los recursos humanos.

Concepto	Unidad	Cantidad	Precio Unitario	Precio Total
Recursos humanos				
Trabajo de investigación	Horas	300	30€	9.000 €
Elaboración de la Memoria	Horas	150	30€	4.500 €
Maquetación del Proyecto	Horas	20	30€	600 €
			Total	14.100 €

ELABORADO	Total Bruto	14.100 €
Ana Barbón Núñez	Beneficio Industrial (6%)	846 €
	Gastos generales (13%)	1.833 €
	Total Parcial	16.779 €
	IVA (21%)	3.523,59 €
	COSTE TOTAL	20.302,55 €

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Serrano, E. (n.d.). El almacenamiento de electricidad distribuido: origen, estado del arte e implicaciones.
- [2] Hwang, J., Myung, S. and Sun, Y. (2017). Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), pp.3529-3614.
- [3] Guacaneme, J., Velasco, D. and Trujillo, C. (2013). Revisión de las Características de Sistemas de Almacenamiento de Energía para Aplicaciones de Micro Redes.
- [4] Quanta Technology (2013). *Electric Energy Storage Systems*
- [5] Romero Paredes, H., Ambriz García, J., Espinosa Paredes, G. and Fernández Madrigal, A. (2010). Almacenamiento de la Energía.
- [6] Ree.es. (2018). Inicio | Red Eléctrica de España. [online] Available at: <http://www.ree.es/es/> [Accessed 4 Mar. 2018].
- [7] European Commission (2017) COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT. Energy Storage – the role of electricity
- [8] Jäger-Waldau, A., Tiilikainen, K. and Kumpula-Natri, M. (2018). Connecting Europe's Stakeholders in Energy and Transport. *European Energy Innovation*.
- [9] Haisheng, C., Thang Ngoc, C., Wei, Y., Chunqing, T., Yongliang, L. and Yulong, D. (2008). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Elsevier*, 19, pp.291-312.
- [10] IEC (2011). *Electrical Energy Storage*
- [11] EASE/EERA (2017). *European Energy Storage Technology Development Roadmap*
- [12] Ripoll Masferrer, Lluís (2005). Análisis y diseño de volantes de inercia de materiales compuestos
- [13] INEEL (2017). *Almacenamiento Mecánico (Volantes de Inercia)*
- [14] APS Physisc (2007). *Challenges of Electricity Storage Technologies – A Report from the APS Panel on Public Affairs. Committee on Energy and Environment*
- [15] Gonçalves de Oliveira, J. (2011). *Power Control Systems in a Flywheel based All-Electric Driveline*
- [16] EASE (n.d.). *Pumped Hydro Storage – Mechanical Energy Storage*

- [17] Energystorageexchange.org. (2018). DOE Global Energy Storage Database. [online] Available at: http://www.energystorageexchange.org/projects/data_visualization [Accessed 12 Apr. 2018].
- [18] Mundocompresor.com. (2018). Aplicaciones curiosas del aire comprimido I: El sistema CAES. [online] Available at: <https://www.mundocompresor.com/articulos-tecnicos/aplicaciones-curiosas-aire-comprimido-i-sistema-caes> [Accessed 24 Apr. 2018].
- [19] GIA (n.d.). Almacenamiento: Estado de las tecnologías. Resumen ejecutivo
- [20] ARUP (n.d.). Five Minute Guide: Electricity Storage Technologies
- [21] Hrudnick.sitios.ing.uc.cl. (2018). Tecnologías de Almacenamiento de Energía y Factibilidad en Chile. [online] Available at: http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno12/almacena/Celdas_Hidrogeno.html [Accessed 28 Apr. 2018].
- [22] Incytde.org. (2018). Almacenando Energía con Hidrógeno. [online] Available at: <http://incytde.org/incytde/content/almacenando-energ-con-hidr-geno> [Accessed 28 Apr. 2018].
- [23] Linares Hurtado, J. I., Moratilla Soria, B. Y. (n.d.). Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas - El hidrógeno y la energía.
- [24] Akinyele, D., Belikov, J., Levron, Y., (2017). Battery Storage Technologies for Electrical Applications: Impact in Stand-Alone Photovoltaic Systems
- [25] IRENA (2017). Electricity Storage and Renewables, Cost and Markets to 2030
- [26] Pveducation.org. (2018). PVEducation. [online] Available at: <https://pveducation.org/> [Accessed 9 May 2018].
- [27] Tutorials, E., Electronics, B., Fundamentals, C., circuits, R., Analysis, E., Sources, E., Inductance, C., Electromagnetism, M., System, E., Current, A., Terminology, E. and Us, C. (2018). Electronics Tutorials - Free Online Electronics Tutorials. [online] Electronics Tutorials. Available at: <https://electronicspani.com/> [Accessed 4 May 2018].
- [28] Mpoweruk.com. (2018). Electropaedia, Energy Sources and Storage and History of Technology. [online] Available at: <https://www.mpoweruk.com/index.htm> [Accessed 4 May 2018].
- [29] MIT Electric Vehicle Team (2008). A Guide to Understanding Battery Specifications
- [30] Soloveichik, G. L, (2014). Chemical Reviews. Flow Batteries: Current Status and Trends

- [31] Twinkletoesengineering.info. (2018). Twinkle Toes Engineering. [online] Available at: <http://www.twinkletoesengineering.info/battery.htm#Sodium%20sulfur%20high%20power%20battery> [Accessed 29 May 2018].
- [32] A. Bito, (2005). Overview of the Sodium-Sulfur Battery for the IEEE Stationary Battery Committee
- [33] Leadbetter, J.; Swan, L.G (2012). Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity. *J. Power Sources* , 216, 376–386.
- [34] Pan, J., Xu, Y., Yang, H., Dong, Z., Liu, H. and Xia, B. (2018). Advanced Architectures and Relatives of Air Electrodes in Zn-Air Batteries. *Advanced Science*, 5(4), p.1700691.
- [35] Fu, J., Cano, Z., Park, M., Yu, A., Fowler, M. and Chen, Z. (2016). Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials*, 29(7), p.1604685.
- [36] Toussaint, G., Stevens, P., Akrou, L., Rouget, R. and Fourgeot, F. (2010). Development of a rechargeable zinc-air battery. *ECS Transactions*, 28(32), pp.25-34.
- [37] Mahammad, A., Hoque, M., Yusof, Y. and Ker, P. (2018). State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations. *IEEE*.
- [38] H. Kim, K. Lee, S. Kim, Y. Kim, (2016). Fluorination of free lithium residues on the surface of lithium nickel cobalt aluminum oxide cathode material for lithium ion batteries. *Mater Design*, 100, p.175-179
- [39] Incell Academy (n.d.). Comparison Common Lithium Technologies.
- [40] Y. T. Cui, M. M. Mahmoud, M. Rohde, C. Ziebert, H. J. Seifert (2016). Thermal and ionic conductivity studios of lithium aluminum germanium phosphate solid-state electrolyte. *Solid State Ionics*, 289, p.135-132
- [41] Batteryuniversity.com. (2018). Basic to Advanced Battery Information from Battery University. [online] Available at: <http://batteryuniversity.com/> [Accessed 16 May 2018].
- [42] Cadex.com. (2018). Battery Maintenance Systems, Analyzers, Testers, Chargers and Battery Packs | Cadex Electronics. [online] Available at: <http://www.cadex.com/en> [Accessed 16 May 2018].
- [43] C. Zhao, H. Yin, C. B. Ma, (2016). Quantitative evaluation of LiFePO₄ battery cycle life improvement using ultracapacitors. *IEEE Trans. Power Electron.*, 31 (6), p. 3989-3993
- [44] M. Labrini (2016). Delithiated Li_yCo_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode materials for lithium-ion batteries: Structural, magnetic and electrochemical studies. *Solid State Ionics* , 289 (3), p.207-213

- [45] R. Xiong, F. Sun, X. Gong, H. He (2013). Adaptive state of charge estimator for lithium-ion cells series battery pack in electric vehicles. *J. Power Sour.* 242, p.699-713
- [46] W. Phillip, (2013). *A Systems Approach to Lithium-Ion Battery Management*
- [47] M. M. Hoque, M. A. Hannan, A. Mohamed, (2016). Optimal CC-CV charging of lithium-ion battery for charge equalization controller
- [48] NHTSA (2017). *Lithium-ion Battery Safety Issues for Electric and Plug-in Hybrid Vehicles*
- [49] M. Berecibar, I. Candiaga, I. Villareal, N. Omar, J. Van Mierlo, P. Van den Bossche (2016). Critical review of state of health estimation methods of Li-ion batteries for real applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 56, p.572-587
- [50] Es.gizmodo.com. (2018). [online] Available at: <https://es.gizmodo.com/samsung-culpa-al-diseno-de-las-baterias-de-las-explosio-1791495446> [Accessed 21 May 2018].
- [51] X. M. Zhu, X. L. Liu, W. W. Deng, L. F. Xiao, H. X. Yang, Y. L. Cao, (2016). Perylenediimide dyes as a cheap and sustainable cathode for lithium ion batteries. *Mater. Lett.* 175 (2), p.191-194
- [52] A. Shanika, S. Jay, S. Brian (2013). *Application of life cycle assessment to nanoscale technology: Lithium-ion batteries for electric vehicle.* United States Environ. Protection Agency
- [53] A. N. Dominic (2010). Contribution of li-ion batteries to the enviromental impact of electric vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 44 (17), p. 6550-6556
- [54] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar (2006). Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 155, p. 401–414
- [55] PIER (2011). *2020 Strategic Analysis of Energy Storage in California*
- [56] Twenergy (n.d.). *Guía sobre el sector del almacenamiento de energía a media y gran escala*
- [57] Gandomi, Y., Aaron, D., Houser, J., Daugherty, M., Clement, J., Pezeshki, A., Ertugrul, T., Moseley, D. and Mench, M. (2018). Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (5), p. A970-A1010
- [58] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem (2011). Critical Reviews in Electrochemical and Solid-States Science and Technolgy. *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (8), p. R55-R79
- [59] Pillai Rajarathnam G., Vassallo A. M., (2016). Description of the Zn/Br RFB System. *The Zinc/Bromine Flow Battery*

- [60] Butler P. C., Eidler P. A., Grimes P. G., Klassen S. E., Miles R. C., (n.d.). Zinc/Bromine Batteries.
- [61] Energystorage.org. (2018). Energy Storage Association. [online] Available at: <http://energystorage.org> [Accessed 3 Jun. 2018].
- [62] Xu Q., Zhao T. S., (2015). Progress in Energy and Combustion Science. Elsevier 49, p.40-58
- [63] Weber A. Z., Mench M. M., Meyers J. P., Ross P. N., Gostick J. T., Liu Q., (2011). Redox Flow Batteries: a review. J Appl Electrochem, 41, p.1137-1164
- [64] Alotto P., Guarnieri M., Moro F., (2014). Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier 29. p.325-335
- [65] Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M. H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M., (2011). Critical Reviews in Electrochemical and Solid-State Science and Technology. Journal of the Electrochemical Society, 158 (8), p.55-79
- [66] Soloveichick J. L. (n.d.). Flow Batteries: Current Status and Trends. Chemical Reviews.
- [67] Large.stanford.edu. (2018). Introduction to Flow Batteries: Theory and Applications. [online] Available at: <http://large.stanford.edu/courses/2011/ph240/garg1/> [Accessed 5 Jun. 2018].
- [68] Wei X., Li B., Wang W., (2015). Porous Polymeric Composite Separators for Redox Flow Batteries. Polymer Reviews, 55, p.247-272
- [69] Ibáñez de Aldecoa Quintana, J. M. I., (2014). Niveles de madurez de la tecnología.
- [70] BNEF (2017). *Energy Storage Forecast, 2017-30*.
- [71] CNESA (2017). Global Energy Storage Market Tracking Report
- [72] Tesla.com. (2018). *Coches eléctricos, paneles solares y almacenamiento de energía limpia / Tesla*. [online] Available at: https://www.tesla.com/es_ES/ [Accessed 10 Jun. 2018].
- [73] AG, E. (2018). Informationen, Neues und Karriere rund um EWE. [online] EWE AG. Available at: <https://www.ewe.com/de> [Accessed 12 Jun. 2018].
- [74] Toghiani K. E., Amstutz V., Vrubel H., Peljo P., Morgado J., Girault H. H., (2013). A Dual-Circuit Redox Flow Battery for Hydrogen Production
- [75] Fractal Energy Storage Consultants. (2018). Energy Storage Myths - #1 Arbitrage. [online] Available at: <https://www.energystorageconsultants.com/energy-storage-arbitrage/> [Accessed 19 Jun. 2018].
- [76] CNE (2017). Almacenamiento de Energía en el Sistema Eléctrico Nacional

- [77] Bradbury K., Pratson L., Patiño-Echeverri D., (2014). Economic viability of energy storage systems based on price arbitrage potential in real-time U.S. Electricity markets. *Applied Energy*, 114, p.512-519
- [78] Entsoe.eu. (2018). Home. [online] Available at: <https://www.entsoe.eu/> [Accessed 25 Jun. 2018].
- [79] Eyer J., Corey G., (2010). Energy Storage for the electricity grid: Benefits and Market potential assessment guide. A study for the DOE Energy Storage System Programme. Sandia Report
- [80] Sociedad, E. (2018). 2.1. La seguridad de suministro a nivel global | Energía y Sociedad. [online] [Energiaysociedad.es](http://www.energiaysociedad.es). Available at: <http://www.energiaysociedad.es/manenergia/2-1-la-seguridad-de-suministro-a-nivel-global> [Accessed 29 Jun. 2018].
- [81] Karmiris G., Tengnér T., (n.d.). Peak Shaving control method for energy storage.
- [82] Vieira F. M., Maura P. S., Almeida A. T., (2016). Energy Storage System for self-consumption of photovoltaic Energy in Residential 0 Energy Buildings