Baterías y Pilas Electroquímicas: una fuente de energía alternativa con futuro

Luis Sánchez Granados
Doctor en Ciencias Químicas – Profesor Asociado de la Universidad de Córdoba. Departamento de Química Inorgánica. Campus de Rabanales, Edificio C-3.14071 - Córdoba

1. INTRODUCCIÓN

Los recientes acontecimientos económicos adversos relativos a la dependencia del mercado financiero europeo con el precio del petróleo, nos hacen recordar la necesidad latente e imperiosa de encontrar y/o potenciar fuentes energéticas alternativas, que permitan a los países poseer una política energética independiente y, por otro lado aseguren un futuro energético ante las reservas limitadas de combustibles fósiles.

Diversas alternativas han sido ampliamente propuestas y estudiadas en las últimas décadas: energía nuclear, eólica, solar, etc. aunque todas ellas con ciertas limitaciones importantes como pueden ser los altos costes de producción, la peligrosidad para la población y el medio ambiente o la necesidad de encontrar enclaves geográficos muy precisos para su instalación y aprovechamiento.

Una alternativa energética muy eficiente es la utilización de fuentes de energía química, mediante *pilas* o *baterías*, dispositivos electroquímicos capaces de convertir en energía eléctrica la energía liberada por una reacción química[1]. Una batería/pila debe de cumplir dos requisitos básicos: i) actuar como fuente portátil de energía eléctrica, y en el caso de las baterías, ii) almacenar la energía eléctrica suministrada por una fuente externa. Estas características, junto a la variedad de reacciones químicas con las que se puede generar corriente eléctrica, y la diversidad de tamaño y potencia que suministran las baterías, permiten que estos dispositivos sean utilizados en numerosas funciones básicas de la sociedad contemporánea, como pueden observarse en la Tabla I.

Luis Sánchez Granados

Las baterías y pilas como fuente de energía electroquímica constituyen una clara alternativa a la producción de energía mediante combustión de derivados del petróleo. Por un lado, el desarrollo de vehículos con motores eléctricos de altas prestaciones supondrá la desaparición progresiva de los vehículos equipados con motores de combustión, lo que significará un ahorro drástico en el consumo de petróleo así como una notable disminución de la contaminación medioambiental. Por otra parte, las baterías pueden actuar como dispositivos de almacenamiento de la energía que producen distintas fuentes energéticas, entre las que se puede mencionar las de tipo eólico o solar, por lo que una mejora en la capacidad de almacenamiento energético de las baterías permitirá un mejor desarrollo de estas fuentes alternativas de energía.

En este artículo se pretende facilitar una visión general sobre las diversas fuentes de energía electroquímica existentes, sus fundamentos y utilidad, así como una visión actualizada de los sistemas más conocidos.

2. LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

La variabilidad de estados de oxidación que presentan muchas sustancias permite que estas acepten o donen electrones entre sus distintas especies. Una transferencia de electrones del tipo:

$$M^{x+}_{(ac)} + P^{y+}_{(ac)} \Rightarrow M^{(x+1)+}_{(ac)} + P^{(y-1)+}_{(ac)} \quad [1]$$

puede ocurrir siempre que dicho proceso conlleve a una reducción de la energía libre del sistema. Cuando el intercambio de electrones se realiza entre un conductor electrónico y especies en una fase electrolítica, se dice que ha ocurrido una *reacción electroquímica*[2]. Para que la transferencia electrónica de la ecuación [1] ocurra, el principio de electroneutralidad requiere que el intercambio de

Tabla I: Clasificación de las baterías/pilas en relación a su tamaño y aplicaciones (2)

Tipo	Energía suministrada	Aplicaciones
* Baterías/pilas miniaturizadas	0.1 – 2 W·h	Relojes eléctricos, microelectrónica, desarrollos de implantes médicos.
* Baterías/pilas para equipos portátiles	2 – 100 W·h	Linternas – luces, juguetes, herramientas, sistemas electrónicos portátiles (radio, TV, ordenador, teléfono).
* Baterías SLI (starting, lighting and ignition)	100 – 600 W·h	Vehículos y maquinaria agrícola.
* Baterías de tracción de vehículos	20 – 630 kW·h (3 MW·h)	Montacargas, locomotoras, submarinos.
* Baterías estacionarias	0.25 – 5 MW·h	Sistemas energéticos de emergencia, almacenamiento de energía local, relés de estaciones remotas.
* Baterías de nivelación de carga	5 – 100 MW·h	Regulación de los máximos y mínimos de consumo energético de las ciudades.

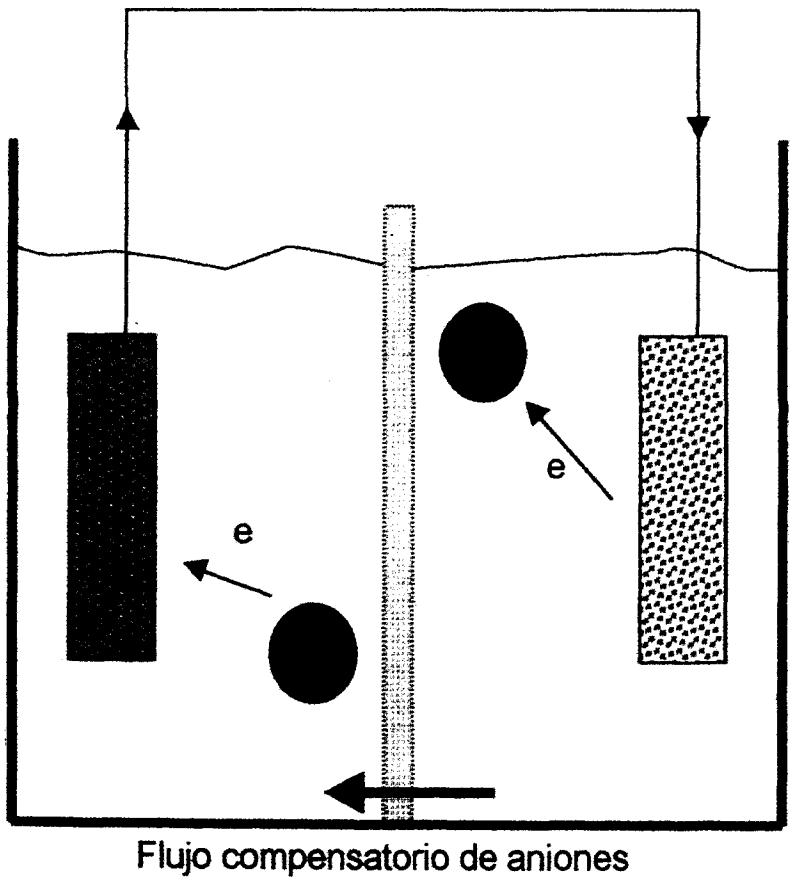

Figura 1.- Esquema básico de una celda electroquímica

electrones, entre las especies de las sustancias que intervienen, también ocurra en sentido inverso. Supongamos una celda con dos compartimentos, Figura 1, los cuales contienen soluciones de las especies M^{x+} y P^{y+}, en este caso, la conexión de dos conductores metálicos inertes permitirá un flujo de carga a través del circuito y por tanto la formación de las especies $M^{(x+1)+}$ y $P^{(y-1)+}$. La transferencia de carga en las interfaces origina exactamente el mismo resultado que un intercambio homogéneo de electrones, de tal modo que el proceso completo en la celda, incluyendo el flujo de electrones por el circuito, es originado por la variación neta de energía libre asociada a la reacción ocurrida en la celda. Este proceso es el fundamento de las reacciones electroquímicas y de las celdas galvánicas o baterías.

$$-\Delta G = nFE_{celda} \qquad [2]$$

Cuando la reacción química, responsable de la liberación de energía, no puede revertir una vez consumidos los reactantes durante el proceso de descarga, entonces nos encontramos ante un sistema electroquímico *primario* o *pila*. En cambio, si la reacción química resulta ser reversible el sistema electroquímico se denomina *secundario* o *batería*, y se puede volver a cargar mediante un paso de corriente con signo contrario al del proceso de descarga[2]. (En ambos casos se puede utilizar la denominación *batería*, especificando si es de tipo primario o secundario, pero el uso coloquial ha impuesto la denominación de *pila* a las de tipo primario y la de *batería* a las de tipo secundario).

Las baterías se definen mediante dos parámetros característicos, la fuerza electromotriz y la capacidad. La *fuerza electromotriz (E)* de una batería se define como la diferencia de voltaje medido entre sus electrodos cuando no existe flujo alguno de corriente (voltaje en circuito abierto). Por otra parte, el concepto de capacidad se define a partir de la *Ley de*

Faraday, que relaciona la cantidad de especies oxidadas o reducidas con la cantidad de carga transferida a través de las interfaces metal-solución, de acuerdo con la ecuación:

$$M = \frac{i\delta t}{nF} \qquad [3]$$

siendo M el número de moles de reactivo consumidos al paso de una corriente, i, que fluye por la celda galvánica durante un periodo δt; n el número de electrones intercambiados en el proceso redox, y F la constante de Faraday (96490 $C \cdot mol^{-1}$).

Teniendo en cuenta que la cantidad de corriente que fluye por la celda es una función dependiente del tiempo, la *capacidad* máxima de una batería se define por la cantidad total de carga que puede suministrar a un circuito externo, siendo este parámetro dependiente de la cantidad de materia electroquímicamente activa:

$$Q = \int_0^t i dt = nFM \qquad [4]$$

Las baterías también se suelen definir en función de la *energía práctica* (ε) o *potencia* (P) que sean capaces de suministrar, siendo estos parámetros función del voltaje medio suministrado y/o la capacidad desarrollada por el sistema electroquímico.

$$\varepsilon p = \int_0^{nF} E \cdot dq = \int_0^t (Ei)\, dt \qquad [5]$$

$$P = iE \qquad [6]$$

También es muy común especificar la cantidad de masa de material electroquímicamente activo empleada en cada celda, valor que resulta muy útil para conocer su rendimiento energético de la misma. De este modo se utiliza frecuentemente los términos *capacidad específica* ($A \cdot h \cdot kg^{-1}$); *energía específica* ($W \cdot h \cdot kg^{1}$) o *potencia específica* ($W \cdot kg^{-1}$), magnitudes que también se pueden expresar por unidad de volumen.

3. APLICACIONES COMUNES DE LAS BATERÍAS

La energía total que desarrolla una batería está condicionada por la cantidad de electricidad que puede liberar y se relaciona directamente con el tamaño de la unidad. Estas variables definen las aplicaciones específicas en que son utilizadas las baterías, como ya se ha reflejado en la Tabla I.

Pilas miniaturizadas

Las pilas miniaturizadas, conocidas popularmente como "pilas botón", se conforman por sistemas electroquímicos acuosos o no-acuosos de alta capacidad volumétrica y buenas características de descarga (curva plana de voltaje de descarga). Se fabrican en forma cilíndrica aplanada, con dimensiones que oscilan entre 2 x 9,5 mm y 3,96 x 37,0 mm, y son capaces de desarrollar capacidades en el rango de 30 – 850 $mA \cdot h^2$. Su pequeño tamaño y buenas prestaciones energéticas han permitido su uso en microelectrónica y todo tipo de equipamiento miniaturizado (relojes de pulsera, calculadoras, audífonos, etc.).

Hasta hace algunos años, el sistema más popular ha sido la conocida como "pila de mercurio" o sistema Zn-HgO, (Figura 2). Esta pila está constituida por un ánodo de cinc amalgamado, una mezcla grafito/HgO como cátodo, y como electrolito una disolución acuosa de KOH saturada con iones cincato procedentes del óxido de cinc

$$Zn_{(s)}/ZnO_{(s)} - KOH_{(ac)}/HgO\text{-}C_{(s)}$$

La reacción electroquímica que se produce es:

$$Zn_{(s)} + HgO_{(s)} \Rightarrow ZnO_{(s)} + Hg_{(l)}$$

Las principales características de este sistema son: i) el mantenimiento constante de la concentración del electrolito, ya que apenas se consume durante la reacción electroquímica, ii) el resultado de este comportamiento es un potencial suministrado, 1,35 V, prácticamente constante, lo que permite utilizar este sistema para largos periodos de descarga.

Hoy en día este sistema ha caído en desuso, ya que la presencia de mercurio presenta un problema de tipo medioambiental cuando estas pi-

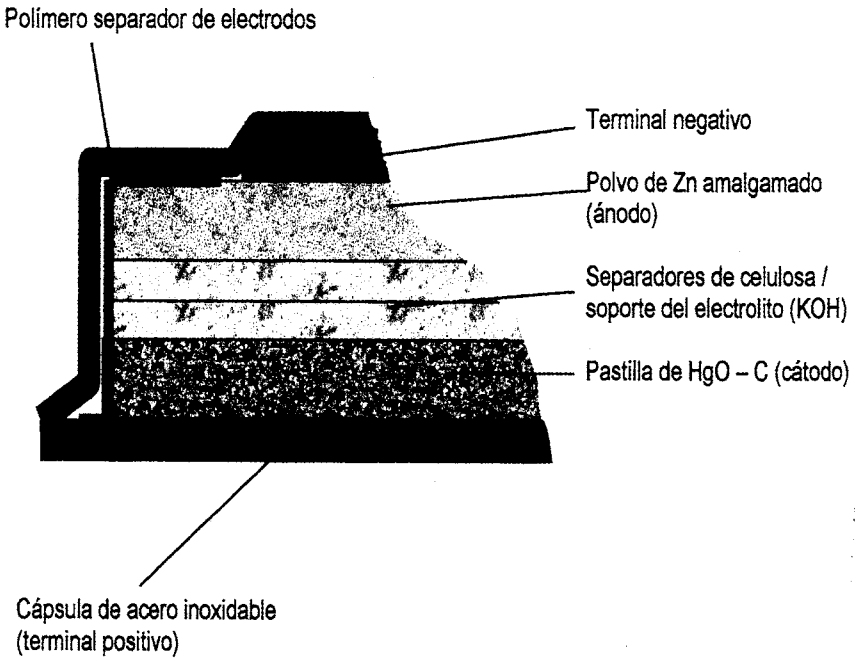

Figura 2.- Sección de corte de una pila botón clásica Zn-HgO.

las son desechadas, y además el mercado demanda pilas de más larga vida. Entre los materiales utilizados como cátodos alternativos se encuentran los óxidos Ag_2O, AgO, CuO, NiO(OH), y MnO_2, o bien el aire. Una pila de alto rendimiento es la constituida por el sistema Zn-Ag_2O, en el que el cátodo está formado por una mezcla de grafito y oxido de plata (I), Ag_2O-C (3). Este sistema no presenta una descarga de potencial tan constante como el sistema Zn-HgO, pero en cambio suministra un mayor voltaje, 1,55 V, y por tanto una mayor energía específica. La reacción global de este sistema es:

$$Ag_2O_{(s)}+Zn_{(s)} \Rightarrow 2\ Ag_{(s)}+ ZnO_{(s)}$$

En general, las pilas botón con cátodos constituidos por derivados de la plata, Ag_2O, AgO, "plumbato de plata" (4), $AgNiO_2$, o bien por O_2 (pila zinc-aire) resultan ser las más energéticas y de mayor vida útil.

Pilas para equipos portátiles

Sin duda la pila más conocida es la denominada "pila seca", debido a su gran uso en la mayoría de los componentes portátiles de un hogar (radio, juguetes, mandos a distancia, linternas, relojes, herramientas, etc.). Este tipo de pilas se basa en el sistema *Leclanché*, Zn-MnO_2 (3):

$$Zn_{(s)}/Zn^{2+} - NH_4Cl_{(ac)}/MnO_2\text{-}C_{(s)}$$

En el diseño de esta pila, Figura 3, una barra de carbón es rodeada por una lámina gruesa de MnO_2, mezclado con grafito para mejorar su conductividad electrónica. Una barrera de papel separa el dióxido de manganeso del electrolito acuoso gelificado (electrolito "seco") y del ánodo de cinc que hace la vez de contenedor. La reacción electroquímica que ocurre en la celda es:

$$Zn_{(s)}+ 2\ MnO_{2(s)}+ H_2O \Rightarrow Zn^{2+}+ Mn_2O_3 + 2\ OH^-_{(ac)}$$

La irreversibilidad de reacción es debida, probablemente, a la precipitación de los iones Zn^{2+} como $ZnO{\cdot}Mn_2O_3$, por lo que este tipo de pilas poseen una vida media bastante corta. Desarrollan un voltaje entre 1.4 y 1.7 V que puede disminuir hasta valores inferiores a 0.9 V. Estas pilas toleran la presencia de muchas impurezas en sus componentes, lo que permite un bajo coste económico de fabricación y hace que estos sistemas sigan siendo muy populares para el consumidor, a pesar de sus limitadas propiedades electroquímicas.

Un desarrollo superior de las "pilas secas" es el constituido por las denominadas *pilas alcalinas de manganeso* (4). Se caracterizan por poseer una excelente vida media, baja velocidad de pérdida de capacidad y son capaces de suministrar altas corrientes. En general proporcionan un buen servicio en las aplicaciones en que son usadas a costes relativamente bajos, desarrollando capacidades en el rango de 2.5 – 3.0 A·h frente a 1.0 A·h que desarrolla una pila convencional Zn-MnO_2 (valores comparados para un mismo tamaño de batería clase "AA" – pila cilíndrica de 14.5 mm de diámetro y 50.5 mm de altura -). La química del sistema es algo diferente, utilizándose como electrolito soluciones alcalinas de KOH en lugar de las soluciones ácidas $ZnCl_2$ – NH_4Cl empleadas en las pilas Zn-MnO_2. Las mejores propiedades electroquímicas de esta pila, comparada con la pila "Leclanché", se deben a tres factores: i) la utilización de un electrolito de mayor conductividad, con el consiguiente aumento de la capacidad para el transporte de la corriente eléctrica, ii) disminución de impurezas y cambio de forma física de los electrodos Zn y MnO_2, y iii) diferencias en la construcción de la pila.

No obstante, cuando se piensa en las baterías como fuente de energía para aparatos portátiles, se ha de tener en cuenta que muchos de estos requieren un flujo relativamente alto de corriente. En estos casos resulta más económico y adecuado utilizar *baterías secundarias*, es decir, aquellas en las que la reacción electroquímica del sistema se puede revertir, lo que permite la recarga de la batería. Los ejemplos más representativos son las baterías alcalinas Ni-Cd e Fe-Ni, las baterías Li-ion, Pb-ácido y Ni-hidruro metálico (2-4).

El sistema Ni-Cd ha sido desarrollado en diversas formas para cons-

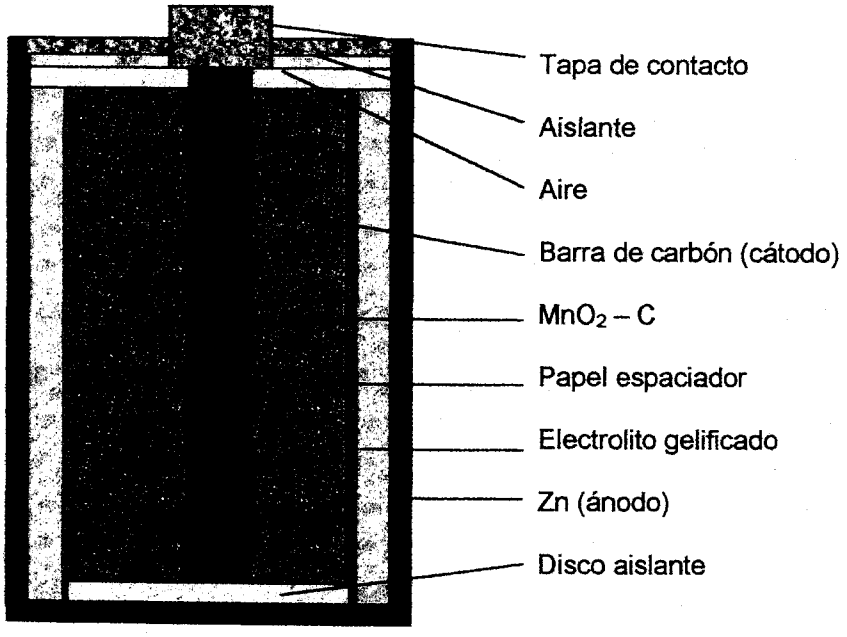

Figura 3.- Sección de corte de una batería seca tipo Zn-MnO2.

truir un amplio grupo de baterías recargables, desde las más pequeñas que desarrollan capacidades entre 10 y 15 mA·h y que son de mantenimiento libre, hasta baterías de arranque que pueden suministrar picos de corriente de 8000 A. El sistema completamente cargado se describe como: $Cd_{(s)}/KOH_{(ac)}/NiO(OH)$.

Presenta un voltaje de 1,30 V en circuito abierto a temperatura ambiente, y la reacción química básica del sistema es:

$$Cd_{(s)} + 2\ NiO(OH)_{(s)} + 4\ H_2O_{(ac)} \Rightarrow Cd(OH)_{2(s)} + 2\ Ni(OH)_2 \cdot H_2O_{(s)}$$

De acuerdo con la reacción, el electrolito no interviene en la reacción electroquímica, por lo que su concentración es virtualmente independiente del estado de carga de la batería, y no deben observarse variaciones en sus propiedades. Las baterías Ni-Cd se caracterizan por desarrollar un excelente comportamiento de ciclado (número de veces que pueden ser descargadas y cargadas), altos rendimientos a muy bajas temperaturas, tienen una buena regulación del voltaje, bajo mantenimiento, y son muy robustas. En cambio, son unas diez veces más caras que los sistemas equivalentes Pb-ácido en función de la capacidad de almacenamiento de energía. Ambos dispositivos tienen la desventaja de suministrar bajas densidades de energía (10 – 35 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$).

Otras baterías de amplia difusión y altas prestaciones son las constituidas por el sistema Ni-hidruros metálicos (MH). Esta batería es una variante del sistema Ni-H_2 en la que se utiliza como ánodo hidruros metálicos de estequiometría compleja, y que incluyen aleaciones del tipo $LaNi_5$, V-Ti-Zr-Ni, Mg-Ni o $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}$. La reacción electroquímica global sería:

$$NiO(OH)_{(s)} + MH_{(s)} \Rightarrow M_{(s)} + Ni(OH)_{2(s)}$$

Estas baterías presentan una serie de propiedades ventajosas que hacen que día a día vaya aumentando su uso y comercialización. Así, para tamaño y voltaje de trabajo equivalentes a los sistemas Ni-Cd, las baterías Ni-hidruro desarrollan valores más altos de capacidad. Pueden ser cargadas rápidamente (aproximadamente 1 hora) y descargadas a altas densidades de corriente, y operan en un amplio intervalo de temperatura. También es de destacar su larga vida media, entorno a un 40% superior a la vida de servicio de las baterías Ni-Cd.

Baterías para automoción

Las baterías en la industria de la automoción han desarrollado dos aplicaciones diferentes: i) arranque, iluminación y sostenimiento de los componentes eléctricos del vehículo (*Baterías SLI*, - Starting, Lighting and Ignition -), y ii) suministro continuado de potencia al motor.

Las baterías Pb-ácido (Gaston Planté, 1859) es el sistema más utilizado y económico dentro de las baterías tipo SLI y en general de todas las baterías secundarias (2, 4). Además de su bajo coste, la gran versatilidad y reversibilidad de este sistema electroquímico permite que esta batería se utilice en aplicaciones muy diferentes (baterías estacionarias, arranque-iluminación, tracción, portátiles), y por tanto sea con gran diferencia la batería más fabricada por la industria electroquímica.

La batería Pb-ácido se puede representar esquemáticamente del modo:

$$Pb_{(s)}/PbSO_{4(s)}/H_2SO_{4(ac)}/PbSO_{4(s)}/PbO_{2(s)}/Pb_{(s)}$$

donde un electrodo negativo de plomo poroso y uno positivo de óxido de plomo, PbO_2, se encuentran inmersos en una solución acuosa de ácido sulfúrico.

El proceso electroquímico completo se puede representar por la ecuación:

$$Pb_{(s)} + PbO_{2\,(s)} + H_2SO_{4\,(ac)} \Leftrightarrow 2\ PbSO_{4(s)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

Cuando la batería se descarga, se produce un consumo de ácido sulfúrico y se origina la formación de agua. Como consecuencia existe una variación en la composición y densidad del electrolito, siendo del 40% en peso de H_2SO_4 para una batería cargada a 2.15 V, y del 16% en peso de H_2SO_4 para una batería descargada a 1.98 V. Los electrodos positivo y negativo se fabrican a partir de una misma pasta constituida por sulfatos básicos y óxidos de plomo ($PbSO_4 \cdot 3PbO$, $PbSO_4 \cdot 4PbO$, PbO), la cual se encastra en una rejilla de Pb. La placa así obtenida, y tras un proceso previo de curación en alta humedad y temperaturas moderadas, se carga electroquímicamente en medio sulfúrico para formar el cátodo (PbO_2) y el ánodo (Pb).

La construcción de la batería Pb-ácido de tipo SLI se realiza mediante la disposición alterna de placas positivas y negativas en varias celdas de plástico conectadas entre sí, encontrándose las placas separadas mediante polímeros plásticos o papel de fibra de vidrio permeables al electrolito que inunda la celda, Figura 4.

Un importante avance en el diseño de estas baterías radica en el control realizado sobre los gases que se desprenden en el sistema (4). Durante el uso de la batería Pb-ácido existe una pérdida progresiva de H_2O mediante la evolución de O_2 en la placa positiva y la de H_2 en la negativa. Este proceso produce una progresiva desecación del electrolito por pérdida de agua, lo que origina una disminución de las propiedades conductoras del mismo. Por este motivo, la batería ha de rellenarse contínuamente con agua para evitar su inutilización. En cambio, la introducción de válvulas en el diseño de estas baterías, ha permitido que no se pierda el oxígeno desprendido y que este reaccione con el electrodo negativo y se reconvierta en agua mediante la reacción:

$$Pb + 0.5\ O_2 + H_2SO_4 \Rightarrow PbSO_4 + H_2O$$

Estas válvulas permiten sólo la salida de gases en el caso que la presión

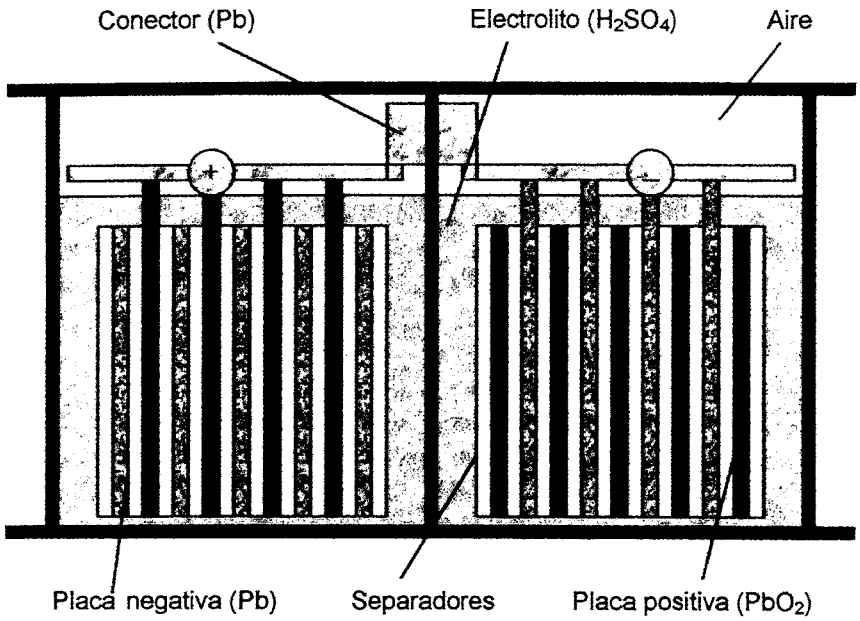

Figura 4.- Dibujo esquemático de una batería Pb-ácido mostrando la conexión de las placas entre los compartimentos.

interior sea elevada, e impiden la entrada de gases atmosféricos. Esto ha originado una nueva generación de baterías Pb-ácido denominadas VRLA (Valve regulated lead-acid batteries), que no requieren mantenimiento alguno.

Al igual que ocurre con otros sistema electroquímicos, el rendimiento energético de una batería Pb-ácido depende de su aplicación. Así por ejemplo, una batería tipo SLI debe suministrar la mayor parte de su energía en descargas pequeñas y de muy corta duración, mientras que en una batería destinada a la tracción de vehículos o a instalaciones industriales secundarias se requiere que las descargas sean profundas y a intensidad constante. La energía específica de una batería Pb-ácido ronda los 25 – 30 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$, aunque si se sacrifica la vida media la batería se pueden utilizar unidades de hasta 40 y 60 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$ para aplicaciones de tipo SLI y tracción, respectivamente.

Otras baterías utilizadas en aplicaciones tipo SLI son las baterías Ni-Cd. A pesar de su alto coste, la capacidad de este sistema electroquímico para desarrollar altos rendimientos a bajas temperaturas (estos sistemas pueden proporcionar 20 kW de energía a temperatura ambiente y 10 kW a –30°C), las hace muy útiles como fuente de energía en sistemas de transporte peculiares como aviones, helicópteros, tanques y vehículos militares.

El desarrollo de baterías para tracción de vehículos ha suscitado un enorme interés en la comunidad científica durante prácticamente todo el siglo XX y de forma más acentuada en la última década. Esta atención se fundamenta en las grandes ventajas que puede proporcionar la utilización de vehículos eléctricos: mejora ambiental por la eliminación de ruido y polución, drástico consumo de derivados de petróleo, y el diseño de vehículos de conducción más fácil. Por otra parte, la ausencia de un motor mecánico que transmita vibraciones a todo el vehículo origina un menor deterioro, y con ello se alarga la vida del vehículo. No obstante, la utilización de vehículos eléctricos también presenta desventajas importantes, que han de ser necesariamente superadas si se quiere disponer de su amplia utilización en la sociedad. La energía específica

Tabla II: Diseño, ecuación química y energía específica de algunas baterías secundarias

Sistema	Diseño de batería	Reacción química	W·h·kg-1
Pb – ácido	$Pb\text{-}PbSO_{4(s)}/H_2SO_4(ac)/PbO_2\text{-}Pb_{(s)}$	$Pb_{(s)} + PbO_{2\,(s)} + H_2SO_{4\,(ac)} \Leftrightarrow 2\,PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O_{(l)}$	20 - 40
Zn-NiO	$Zn_{(s)}/KOH_{(ac)}/NiO(OH)_{(s)}$	$Zn_{(s)} + 2NiO(OH)_{(s)} + 4\,H_2O_{(l)} \Leftrightarrow Zn(OH)_2\,(s) + Ni(OH)_2{\cdot}H_2O(s)$	70 - 90
$Zn\text{-}Cl_2$	$Zn_{(s)}/ZnCl_{2(ac)}/Cl_{2\,(ac)}$	$Zn_{(s)} + Cl_{2(ac)} \Leftrightarrow ZnCl_{2\,(ac)}$	150
Na-S	$Mo_{(s)}\text{-}Na_{(l)}/Na^+(ß\text{-alúmina})/Na_2S_{(s)}\text{-}S_{(l)}\text{-}Mo_{(s)}$	$2\,Na + S \Leftrightarrow 2\,Na^+ + S^-$	100 - 120
Li-FeS	$Li_{(s)}/LiClO_4\text{-}(PC\text{-}DME)_{(l)}/FeS_{(s)}$	$4\,Li + FeS_2 \Leftrightarrow 2\,Li_2S + Fe$	100

que se obtiene a partir de la combustión de gasolina es muy superior a la que proporcionan las baterías. A modo de ejemplo (2), un vehículo necesita una energía de 5 – 10 kW·h para recorrer 50 km, lo que supone un consumo de aproximadamente 4.5 litros de gasolina. En cambio, si utilizamos una batería Pb-ácido como fuente de potencia del vehículo, harían falta 200 kg de batería que ocuparían un volumen de 120 dm^3. Además, una vez realizado el trayecto, el vehículo habría que inmovilizarlo de 6 a 12 horas para poder recargar la batería, mientras que llenar un depósito de gasolina se realiza en algunos minutos.

Estas limitaciones han originado que el vehículo eléctrico se utilice por el momento en aplicaciones muy puntuales, como es el caso de pequeños vehículos destinados a desplazamientos cortos por aeropuertos, muelles de carga o campos de golf.

Evidentemente, la mejora de este medio de locomoción requiere la utilización de baterías más energéticas, como pueden ser los sistemas Zn-NiO, Zn-Cl_2, Na-S y Li-FeS, descritos esquemáticamente en la Tabla II, pero que aún necesitan de un mayor desarrollo para poder igualar el bajo coste, alta eficiencia y alta ciclabilidad de las baterías Pb-ácido.

No obstante, las baterías son fuentes energéticas principales en algunos medios de locomoción. De este modo, baterías Pb-ácido que liberan valores de energía cercanos a 630 kW·h pueden desplazar trenes de hasta 80 pasajeros en trayectos de 250 – 450 km (2). La energía proporcionada por la batería se aprovecha mejor que en un vehículo convencional, ya que el desplazamiento por raíles ofrece fuerzas de fricción menores, por lo que resulta ser un medio de transporte ventajosamente económico. También baterías Pb-ácido de hasta 180 toneladas (2–3 MW·h) se utilizan en los submarinos no nucleares para su propulsión en modo sumergido y para el mantenimiento de toda la energía de la nave.

Baterías en sistemas estacionarios

Los sistemas estacionarios de energía o sistemas *UPS (Uninterrupted Power Supply)* son utilizados como fuentes secundarias de energía que entran en funcionamiento en el mismo instante en que la fuente principal interrumpe su suministro. Estos sistemas son cada día más utilizados, y sus principales aplicaciones son: encendido de luces de emergencia, servicios telefónicos, equipamiento hospitalario, señales de navegación, estaciones remotas de comunicaciones, centros de bases de datos informáticos, y en general en todos aquellos sistemas electrónicos de los que se requiere un funcionamiento durante las veinticuatro horas del día.

Estas baterías almacenan energía en un intervalo de 250 W·h - 5 MW·h. El uso de estas baterías es poco frecuente, al igual que los cortes de luz en un país desarrollado, por ello no se requiere que exhiban buenas propiedades de ciclabilidad. En cambio, han ser capaces de desarrollar una gran potencia en pocos minutos –tiempo que dura una interrupción temporal del suministro eléctrico– por lo que deben estar operativas al máximo de su carga en cualquier momento. Para conseguir estos parámetros, la batería es cargada continuamente mediante pulsos ininterrumpidos de corriente que son suministrados por el sistema energético principal. Se suelen utilizar las denominadas baterías Pb-ácido de "alto rendimiento", las cuales presentan pérdidas muy bajas de capacidad durante largos periodos de tiempo, normalmente de 25 a 30 años. Las baterías Ni-Cd también son bastante utilizadas en los sistemas UPS.

La tendencia general en estos sistemas es la de disminuir el tamaño de la batería. Teniendo en cuenta que las interrupciones de energía tienden a ser menos frecuentes y de menor tiempo de duración, se empiezan a desarrollar sistemas UPS con baterías que suministren energías en el rango de 10–20 W·h, lo que permite una reducción significativa del volumen y peso del sistema, haciéndolo más económico y comercial.

4. BATERÍAS LITIO-ION

A pesar del buen resultado que proporcionan los sistemas electroquímicos reversibles más conocidos (Pb-ácido, Ni-Cd), no debe de extrañar que tanto fabricantes como usuarios demanden continuamente baterías capaces de desarrollar más energía con menor peso y volumen, sean económicas e incluso, dada la creciente preocupación por problemas medioambientales, sean más seguras y con menos problemas para su reciclado. Téngase en cuenta que tanto plomo como cadmio son metales pesados y de muy alta toxicidad, y el níquel al igual que el Cd son elementos bastantes caros. En la intensa búsqueda de nuevos materiales surgieron, a principios de la década de los años ochenta, nuevos sistemas electroquímicos basados en reacciones con especies de inserción/intercalación de litio. Estos sistemas son capaces de desarrollar altas energías específicas, lo que ha suscitado un enorme interés tanto en la comunidad científica como en la industria. Los argumentos anteriores y la relativa novedad de estos sistemas, justifican su estudio por separado y en un modo más extenso.

La construcción de *baterías recargables de litio* se basa en el almacenamiento en forma electroquímica de la energía libre de un tipo de reacción denominada de inserción (5-7). De forma general, se puede decir que consiste en una reacción en estado sólido en la que la especie denominada huésped [M], de naturaleza iónica, reacciona ocupando sitios vacantes [□] en la estructura de otra especie a la que se denomina red anfitrión [A]:

$$xM + \square A \Leftrightarrow M_xA$$

Es una reacción topotáctica en la cual, si los cambios estructurales producidos en la red anfitrión no son muy drásticos, la reacción puede ocurrir de forma reversible.

En la batería de litio, Figura 5, el electrodo negativo lo constituye el litio metal, mientras que el positivo está formado por un material que es capaz de actuar como la especie anfitrión durante la reacción de inserción/intercalación. El electrolito suele ser una disolución de una sal de litio en un disolvente no acuoso. Durante el proceso de la descarga, en el electrodo negativo se produce la oxidación del litio metal:

$$Li \Rightarrow Li^+ + 1e^-$$

El electrón producido es conducido a través del circuito externo hasta el electrodo positivo. Al mismo tiempo el ion litio se mueve a través del electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la reducción de la especie anfitrión y la inserción de la especie huésped:

$$xLi + xe^- + A \Rightarrow Li_xA$$

La reacción global producida durante la descarga sería:

$$xLi + A \Rightarrow Li_xA$$

La reacción inversa ocurre durante el proceso de la carga, produciéndose en el electrodo positivo la oxidación de la especie anfitrión, y la consiguiente reacción de desintercalación; al mismo tiempo en el electrodo negativo se produce la deposición de litio metal.

Sistemas del tipo Li-MnO_2, Li-FeS_2, Li-MoS_2, etc. (4), han sido muy utilizados tanto en el diseño de pilas botón como de baterías de mayor tamaño para equipos portátiles. Sin embargo, el desarrollo de este tipo de baterías está limitado por la utilización de litio metal como electrodo negativo. La alta reactividad de este metal plantea inicialmente problemas importantes de seguridad, tanto en la producción como en el uso de estas baterías. Además, durante la etapa de carga, los iones litio se depositan sobre el ánodo metálico creciendo en forma dendrítica (8). Las dendritas formadas durante sucesivas etapas de carga-descarga pueden llegar a poner en contacto, por crecimiento no controlado, los dos electrodos de la celda, produciéndose finalmente el cortocircuito de ésta, y en casos excepcionales la explosión de la batería. En el mejor de los casos la vida media se reduce considerablemente. Para evitar este problema se ha propuesto el desarrollo de las denominadas *Baterías Li-ion.*

El concepto de batería de iones de litio se basa en la utilización de dos compuestos de inserción como electrodos de la batería. Uno de los electrodos debe contener al ion litio de tal forma que durante las sucesivas etapas de carga-descarga sean estos iones los que se desinserten de un electrodo para poder insertarse en el opuesto (Figura 5). Este tipo de baterías utiliza compuestos litiados que son estables al aire, por lo que el ensamblado de estas baterías no requiere unas condiciones de trabajo tan exigentes como las baterías primarias o secundarias de litio en las que actúa el Li metal como electrodo.

Las primeras baterías de este tipo fueron comercializadas a partir de 1990 por la firma Sony Energetics Inc., utilizando el óxido $LiCoO_2$ como cátodo, carbón como ánodo y como electrolito una disolución de $LiPF_6$ en una mezcla de carbonato de etileno y dimetil carbonato (9). No obstante han sido numerosos los compuestos que se han propuesto para ser utilizados

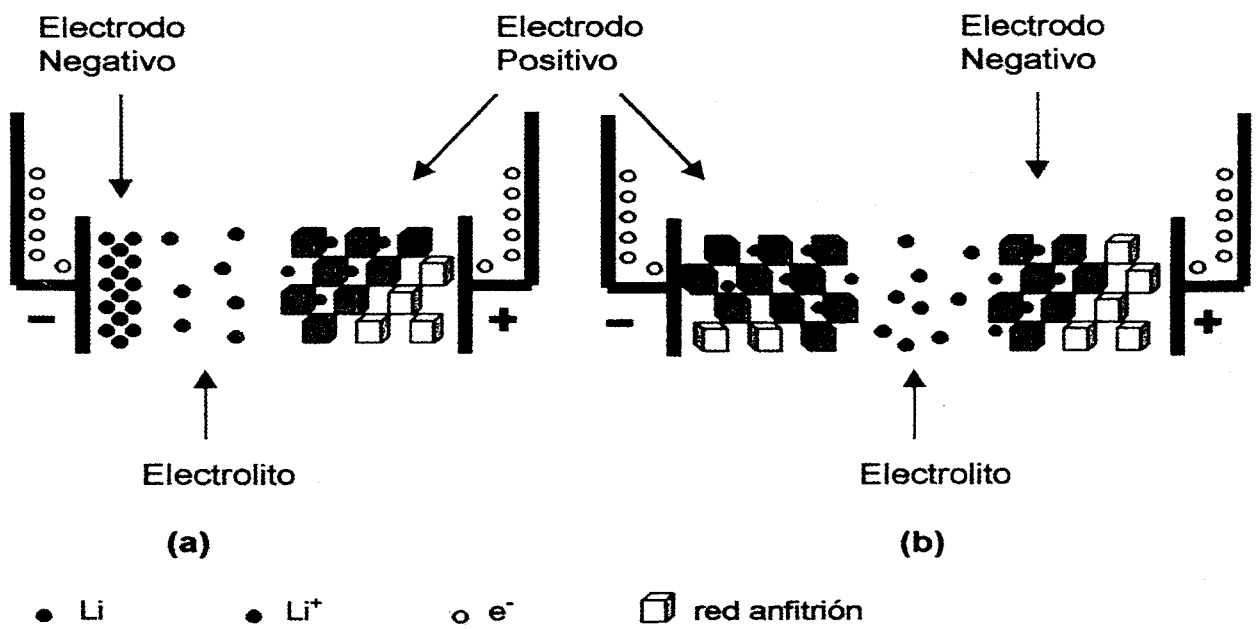

Figura 5.- Dibujo esquemático de (a) una celda de litio, con un electrodo negativo litio metal y un electrodo de inserción positivo, y (b) de una celda Li-ion en la que se intercambia iones litio entre dos electrodos de inserción.

en este tipo de baterías, debiendo satisfacer la condición de poseer un alto y un bajo potencial de trabajo frente al electrodo de litio para actuar como cátodo y ánodo, respectivamente. Además, estos materiales deben poseer estructuras que se mantengan estables a lo largo de los sucesivos ciclos de carga-descarga, de lo contrario las tensiones continuadas acabarían destruyéndolas.

Hasta el presente, cuatro son los materiales usados como electrodos positivos en las baterías Li-ion que presentan los mejores resultados: $LiCoO_2$ (9-12), $LiNiO_2$ (13), $LiMn_2O_4$ (14, 15) y V_2O_5 (16). Tres de ellos son óxidos litiados, que cargados a un voltaje de 4 V, constituyen una fuente de litio cuando se usan como electrodos positivos en celdas electroquímicas frente a un electrodo negativo de carbón. En el caso de V_2O_5, el electrodo negativo deberá estar formado por el carbón y una lámina de litio metal. Cuando éstos reaccionan entre sí se forma Li_xC_6, que actúa como fuente de litio. En este último caso, la presencia de litio metal en la celda electroquímica origina mayores complicaciones a la hora de su ensamblaje, ya que se ha de realizar en una atmósfera ausente de humedad. Esto ha limitado la aplicabilidad de este electrodo en baterías Li-ion.

Los óxidos $LiCoO_2$ y $LiNiO_2$ desarrollan unas capacidades específicas de 130 y 150-160 $A{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$, respectivamente. A pesar de su mayor coste económico, el más utilizado es el $LiCoO_2$ ya que presenta un potencial más elevado, su síntesis resulta ser fácil y conduce a un producto de elevada pureza, y además posee una estructura más flexible hacia la reacción de desinserción/inserción de litio. Por otro lado, los óxidos $LiMn_2O_4$ y espinelas relacionadas (11, 17-19), poseen un armazón estructural tridimensional altamente estable que permite una rápida difusión de los iones Li^+. Estos óxidos desarrollan capacidades en torno a 125 – 150 $A{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$ en baterías de litio de 3 y 4 V. Dos factores hacen atractivo el empleo de estos compuestos: i) Los compuestos de Co son más caros que los de Mn; ii) Los compuestos de Mn son significativamente más benignos desde el punto de vista medioambiental que los de Co o Ni. Estas características del $LiMn_2O_4$ permitieron que en 1996 la firma Nippon Moli Japón anunciara el lanzamiento de la primera batería recargable de litio comercial en la cual el $LiCoO_2$ es sustituido por la espinela Li-Mn-O (20).

El desarrollo de los electrodos positivos se centra en la modificación de los mencionados materiales con el fin de prolongar su vida media y aumentar la energía liberada. A modo de ejemplo, dopando los óxidos tipo $LiMn_2O_4$ con metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu, etc.) (20), se consigue fortalecer el armazón de la estructura espinela, lo que se manifiesta en que el material soporta un mayor número de ciclos de carga/descarga. Actualmente se investigan estos óxidos mixtos dopados como electrodos que pueden suministrar potenciales en el rango de 5 V frente al litio metálico (21), lo cual supone un importante aumento de la energía específica de la reacción de inserción/desinserción y la posibilidad de poseer una nueva generación de baterías de Li.

Como ya se ha comentado anteriormente, el carbón se usa como ánodo en la primera batería de ion litio comercializada. La elección de este material ha sido consecuencia de los numerosos y exhaustivos estudios realizados en diversos sistemas basados en este elemento -grafito, coke, carbones de baja cristalinidad- actuando como ánodos en baterías recargables de litio (8). Estos materiales presentan la capacidad de almacenar iones litio en forma reversible entre láminas de átomos de carbono y desarrollar un potencial lo suficientemente bajo, con relación al par Li/Li^+, adecuado para actuar como el electrodo negativo de la batería. La capacidad teórica máxima que proporciona el grafito se calcula a partir de la inserción de un átomo de litio por cada seis átomos de carbono (LiC_6, 372 Ah/kg).

Si bien estos materiales carbonáceos cumplen los requisitos necesarios para su uso en baterías comerciales, también es cierto que presentan ciertas limitaciones, entre las que cabe destacar: i) la pérdida de material debido a la intercalación de litio la cual origina el consiguiente hinchamiento y aumento significativo del parámetro de red; ii) el deterioro del electrodo como consecuencia de fenómenos de cointercalación del disolvente, por ejemplo carbonato de propileno; y iii) en aquellos materiales carbonáceos menos sensibles a sufrir procesos de cointercalación, pérdida de capacidad después de la primera intercalación de litio.

Estas limitaciones han motivado un interés científico creciente en el desarrollo de materiales de inserción alternativos que puedan actuar como electrodos negativos. Los diversos materiales propuestos se pueden agrupar en: a) nuevos materiales carbonáceos; b) óxidos, calcogenuros y nitruros de metales de transición; c) aleaciones de litio: Al, Si, Sn, Pb, In, Bi, Sb, Ag; d) polímeros: poliacetileno, politiofeno.

Los primeros estudios se centraron en óxidos metálicos de bajos potenciales redox frente al Li, por ejemplo, MoO_2, WO_2, TiO_2, Fe_2O_3, si bien, estos materiales no representan una clara competencia para el carbón (11). En 1994, investigadores de Fuji Photo Film Co. Ltd., anunciaron el desarrollo de una nueva clase de baterías tipo ion litio en las que se utilizan óxidos mixtos de estaño, $Sn_{1.0}B_{0.56}P_{0.4}Al_{0.42}O_{0.36}$ como materiales electródicos negativos, en sustitución del carbón o grafito (22). La relevancia encontrada en estos óxidos radica en su capacidad de poder incorporar hasta 6 átomos de litio por átomo de Sn, que se corresponde con una capacidad específica teórica de unos 1.030 $A{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$, unas tres veces superior a la que exhibe el carbón. Los óxidos puros de estaño, SnO y SnO_2, también muestran resultados destacables con valores de capacidad reversible de almacenaje de litio próximos a 600 $A{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$. En el caso del SnO_2, la reacción de inserción de litio conduce a la formación de Li_2O y aleaciones Li_xSn, las cuales poseen la propiedad de almacenar litio en forma reversible (23).

Las altas profundidades de descarga de estos nuevos ánodos, han suscitado el interés de numerosos grupos de investigación por comprender el origen de sus propiedades electroquímicas. En este sentido, la optimización del rendimiento electroquímico de estos materiales requiere un control y prevención de la formación de agregados de átomos de estaño (Li_ySn; $0.4 \leq y \leq 4.4$) que se forman durante el proceso de inserción/desinserción de litio, y se puede llevar a cabo con diferentes actuaciones: i) mediante la introducción de elementos en la red de los óxidos, que aun siendo inactivos a la inserción de litio, ayuden a la dispersión de los átomos de estaño, (óxidos mixtos Sn-B-Al-P (23, 24), SnO_2/M [M = Mo (25), Si (26), Sb (27)]); ii) disminución del tamaño de partícula mediante el empleo de diferentes métodos de preparación del óxido: por ejemplo en forma de láminas delgadas (28) o muestras nanocristalinas (24); y iii) control del intervalo de potencial en el cual se lleva a cabo el proceso de inserción/desinserción de litio.

Las interesantes propiedades electroquímicas encontradas en estos estudios, han permitido ampliar el campo de investigación, no sólo en óxidos de estaño, sino también en aleaciones metálicas de Sn con diversos elementos (Sb (29), Cu (30), Fe (31)). Recientemente también se ha estudiado la utilización de óxidos de metales de transición (MO, siendo M = Fe, Co, Ni, Cu), con tamaño de partículas nanométricos, como materiales anódicos de altas prestaciones para baterías de Li-ion (32). Estos materiales pueden desarrollar capacidades de 700 $A \cdot h \cdot kg^{-1}$ y muestran una alta ciclabilidad. El mecanismo de inserción propuesto no incluye la formación de aleaciones metálicas, sino la reducción del metal de transición a valencia cero y la formación de Li_2O.

Hasta ahora hemos descrito con brevedad el enorme esfuerzo científico que se está realizando con el objetivo de encontrar materiales anódicos y catódicos alternativos que puedan ser utilizados en las baterías Li-ion. No obstante, la gran mayoría de estos materiales no se han llegado a utilizar en una batería comercial, bien porque suponen elevar el coste de la batería o por que ésta no cumple unos requerimientos energéticos y de vida media mínimos. Hoy en día, sigue siendo el sistema original $LiCoO_2$-C patentado por Sony el más comercializado. Este sistema es capaz de desarrollar una alta energía específica, 100 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$, y alta ciclabilidad, más de 500 ciclos, lo que lo convierte en una batería muy atractiva para multitud de aplicaciones, y por sus altas prestaciones energéticas se ha propuesto para el desarrollo de un futuro vehículo eléctrico (33).

5.- EPÍLOGO

Muchos de los avances tecnológicos de la sociedad en las últimas décadas, desde la miniaturización de instrumentos electrónicos hasta la conquista del espacio, han sido posibles gracias al desarrollo y evolución de las baterías. Estas constituyen por sí mismas la fuente de energía portátil por excelencia, y como tal, una de las formas de energía más utilizadas por la sociedad.

Frente a este tipo de fuente energética no existe hoy en día competencia en un gran número de aplicaciones, a pesar de sus defectos inherentes. Así, las pilas de plata o las de tipo Leclanché son las más utilizadas para instrumentación pequeña de poco requerimiento energético (linternas, radios, etc.), a pesar de ser sistemas electroquímicos irreversibles, y gracias al bajo precio por unidad energética desarrollada. Por otro lado, sistemas electroquímicos de elevado precio, como las baterías Ni-Cd y Li-ion, son las fuentes más utilizadas en sistemas portátiles más sofisticados y que requieren un mayor consumo energético (teléfonos, ordenadores, herramientas, etc.), debido a la alta densidad energética y reversibilidad electroquímica que presentan. En una situación intermedia se sitúa el sistema Pb-ácido, que siendo la batería secundaria que menor densidad de energía proporciona, su carácter reversible y su bajo coste económico la convierten en la batería de mayores aplicaciones.

No obstante, para considerar la energía electroquímica como una verdadera energía alternativa de futuro se ha de avanzar aún más en su implantación en la sociedad. Un primer paso en esta dirección y de gran importancia, consistirá en utilizar las baterías como sustitutivo real y efectivo de los combustibles derivados de petróleo en aplicaciones de gran consumo energético, y más concretamente como se comentó anteriormente, en el desarrollo de vehículos eléctricos.

Hoy en día son cuatro los tipos de baterías que se intentan perfeccionar para conseguir un vehículo eléctrico competitivo: Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-metal hidruro y Li-ion. Entre ellas las baterías Li-ion, y más concretamente el anteriormente comentado sistema $LiCoO_2$-C, están centrando el interés de la industria gracias a sus sobresalientes características (34): i) trabajan a valores de voltaje dos y tres veces superiores a los de las baterías de plomo y níquel, respectivamente; ii) desarrollan valores de potencia específica cercanos a los 300 $W \cdot kg^{-1}$, que son el doble de los suministrados por las baterías de plomo y níquel; iii) ocupan un volumen y tienen un peso un 20 y un 40 % inferior, respectivamente, que las baterías de níquel, lo que permite diseños más compactos; iv) pueden ser cicladas eficientemente durante 1.200 ciclos, mientras que en las baterías Pb-ácido convencionales su ciclabilidad se restringe a los 250 ciclos.

No obstante, el desarrollo de un vehículo eléctrico motorizado con este tipo de baterías Li-ion presenta dos importantes inconvenientes: el alto coste económico de los materiales basados en compuestos de Co, y la inseguridad que representa utilizar ciertas sales orgánicas como electrolitos. La solución a estos problemas pasa por desarrollar sistemas electroquímicos reversibles y económicos, con las mismas prestaciones que el $LiCoO_2$, y trabajar con electrolitos poliméricos.

Ante los inconvenientes encontrados en las baterías Li-ion, las baterías

Pb-ácido surgen con gran fuerza como alternativa al desarrollo de un vehículo eléctrico. La principal ventaja que la industria encuentra en la utilización de esta batería radica en su fácil y bajo coste de fabricación, por ello existe un gran interés en la mejora de sus características energéticas, las cuales han avanzado muy considerablemente en los últimos años. Así en 1992, una batería Pb-ácido de potencia específica de 150 $W \cdot kg^{-1}$, desarrollaba una energía específica de 25 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$ durante 75 ciclos y era necesario un tiempo de ocho horas para su recarga completa, mientras que en 1999, una batería de igual potencia específica desarrolla 45 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$ durante 800 ciclos y se puede recargar en 30 minutos, todo ello a la mitad de coste económico (35).

En definitiva, gracias a los avances en el desarrollo de las baterías, el vehículo eléctrico comienza a ser una alternativa viable, y su uso se comienza a popularizar en la sociedad. Por ejemplo en el estado americano de California, las compañías automovilísticas, impulsadas por el gobierno federal, se afanan en ofrecer vehículos eléctricos cada vez más desarrollados a sus clientes (35). Probablemente nos encontremos ante el comienzo de una nueva era en la que todo tipo de motorización se alimentará con energía electroquímica, lo que repercutirá beneficiosamente en nuestra economía y en el medioambiente en que vivimos.

Agradecimientos

El autor desea agradecer las ayudas económicas concedidas por el Ministerio de Educación y Cultura (CICyT 1FD97-0839-C03-03) y la Junta de Andalucía (Grupo FQM-175).

BIBLIOGRAFÍA

1.- Brett C. M. A., Brett A. M. O., Electrochemistry: Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, 1993.

2.- Vincent C.A., Modern Batteries, Edward Arnold Publishers, Londres 1984.

3.- Rieger P. H. , Electrochemistry, Prentice-Hall International, New Jersey (US), 1987.

4.- Tuck C. D. S., Modern Battery Technology, Ellis Horwood, 1991.

5.- Hannay N. B., Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1976

6.- Whittingham M. S., *Prog. Solid State* **12** (1978) 41.

7.- Whittingham M. S., Jacobson A. J., Intercalation Chemistry, Academic Press, New York, 1982.

8.- Owen, J. R., *Chemical Society Reviews* **26** (1997) 259.

9.- Nagaura T., Tozawa K., *Prog. Batteries Sol. Cells* **9** (1990) 209.

10.- García-Alvarado F., *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **35** (1996) 327.

11.- Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Nóvak P., *Adv. Mater.* **10** (1998) 725.

12.- Ozawa K., *Solid State Ionics* **69** (1994) 273.

13.- Broussely M., Perton F., Biensan P., Bodet J. M., Labat J., Lecerf A., Delmas C., Rourgier A., Peres J. P., *J. Power Sources* **54** (1995) 109.

14.- Guyomard D., Tarascon J. M., US Patent 5 192 629 (1993).

15.- Tarascon J. M., US Patent 5 196 279 (1993).

16.- Lecerf A., Broussely M., Gabano J-P., US Patent 4 980 080 (1990).

17.- Tackeray M. M., David W. I. F., Bruce P. G., Goodenough J. B., *Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 461.

18.- Hernán L., Morales J., Sánchez L., Santos J., *Solid State Ionics* **104** (1997) 205.

19.- Morales J., Sánchez L., *Recent Res. Devel. in Electrochem.* **1** (1998) 139.

20.- Japan Electronics, March 6th (1996).

21.- Kawai H., Nagata M., Takamoto H., West A. R., *Electrochem. Solid State Lett.* **1** (1998) 212.

22.- Idota Y., Nishima M., Miyaki Y., Kuboda T., Misayaki T., Eur. Patent 0651450A1 (1994).

23.- Idota Y., Kuboda T., Matsufuji A., Maekawa Y., *Science* **276** (1997) 1395.

24.- Courtney I. A., Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2943.

25.- Morales J., Sánchez L., *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1640.

26.- Huang H., Kelder E. M., Schoonman J., Chen L., 9th International Meeting on Lithium Batteries, Bruce P. G., The Electrochemical Society (1998).

27.- Santos J., Brousse T., Sánchez L., Morales J., Schleich D., 10th International Meeting on Lithium Batteries, Scrosati B., The Electrochemical Society (2000).

28.- Ayouchi R., Martín F., Ramos-Barrado J. R., Martos M., Morales J., Sánchez L., *J. Power Sources* **87** (2000) 106.

29.- Yang , Wachtler M., Winter M., Besenhard J. O., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 161.

30.- Vaughey J. T., Kepler K. D., Vissers D. R., Tackeray M. M., 9th International Meeting on Lithium Batteries, Bruce P. G., The Electrochemical Society (1998).

31.- Mao O., Turner R. L., Courtney J. A., Fredericksen B. D., Buckett M. I., Krausse L. J., Dahn J. R., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 3.

32.- Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J. M., *Nature* **407** (2000) 496.

33.- Brandt K., 8th International Meeting on Lithium Batteries, Yamamoto O., The Electrochemical Society (1996).

34.- Nishi Y., Katayama K., 8th International Meeting on Lithium Batteries, Yamamoto O., The Electrochemical Society (1996).

35.- Cole J. F., Moseley P. T., *J. Power Sources* **85** (2000) 17.