

¿Por qué se agota una batería?

Juan Segurola · Todos los derechos reservados

QUE · Artículo 008 · Preguntas sencillas, respuestas profundas · Versión 0.1 ES

Una batería puede dejar de alimentar un aparato mientras todavía contiene electrones, átomos y energía química. Lo que ha disminuido es su capacidad para mantener el suministro eléctrico requerido en esas condiciones concretas. «Vacía» es, por tanto, una descripción práctica que puede ocultar varios estados físicos diferentes: descarga reversible, pérdida temporal de voltaje bajo carga o degradación duradera.

La distinción explica por qué dejar reposar una batería puede cambiar a veces el voltaje medido sin restablecer su estado químico original, y por qué recargar una celda recargable no la deja permanentemente como nueva. La pregunta trata de un sistema químico y eléctrico acoplado, no de un recipiente cuyos electrones individuales se van gastando poco a poco.

1. Una reacción organizada en un circuito

Una celda electroquímica separa la oxidación y la reducción para que la transferencia de electrones pueda mantener una corriente por un circuito externo. Los iones se mueven dentro de la celda para mantener el equilibrio de carga necesario. Los materiales y las interfaces hacen posibles esas vías conectadas. Una batería puede contener una celda o un conjunto de celdas [1].

En una celda de iones de litio, por ejemplo, los iones de litio se mueven entre los materiales de los electrodos durante la carga y la descarga [1]. Los electrones siguen la trayectoria conductora externa. Estas vías iónica y electrónica diferenciadas son esenciales para el funcionamiento de la celda.

Los electrones entregados al circuito externo no se destruyen en el aparato. La energía eléctrica se transfiere cuando las cargas se desplazan a través de diferencias de potencial. Si la carga desapareciera en el receptor, surgiría otro problema de conservación. En cambio, el funcionamiento de la batería modifica los estados químicos y físicos que mantienen su voltaje.

2. El voltaje está conectado con el cambio de energía libre

Para una reacción electroquímica reversible que transfiere n moles de electrones por mol de reacción, la relación $\Delta G = -nFE$ conecta el cambio molar de energía libre de Gibbs de la reacción declarada con el potencial de equilibrio de la celda E . F es la constante de Faraday. Los signos se refieren a un sentido especificado de la reacción. Un voltaje de equilibrio positivo para la descarga corresponde a un cambio negativo de energía libre en ese sentido [2].

Los potenciales químicos que intervienen en ΔG dependen de la composición y de las condiciones. A medida que la descarga modifica la celda, puede cambiar el voltaje de equilibrio. La curva exacta depende de la química: el comportamiento de las fases puede producir regiones relativamente planas, y el voltaje no tiene por qué disminuir de forma suave y proporcional a la carga restante. Por tanto, una lectura de voltaje no puede servir universalmente como indicador lineal de carga.

El voltaje de equilibrio tampoco es idéntico al voltaje en los terminales mientras el aparato consume corriente. La cinética de los electrodos, las limitaciones del transporte y la resistencia eléctrica introducen diferencias. Un circuito práctico puede dejar de funcionar

porque el voltaje en los terminales cae por debajo del umbral que necesita, aunque con otra carga externa todavía pudiera continuar la reacción.

3. La capacidad de carga y la energía no son el mismo número

La carga entregada durante la descarga es $q = \int I dt$. El amperio-hora es una unidad de carga: $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$. La energía eléctrica entregada es $W = \int VI dt$, que depende del voltaje variable en los terminales además de la corriente. Por tanto, dos celdas con la misma capacidad de carga pueden entregar cantidades de energía distintas.

En un ejemplo deliberadamente simplificado, supongamos que una celda hipotética entrega 2 Ah a un voltaje constante de 3 V . Su carga entregada es 7200 C y su energía eléctrica entregada es 6 Wh , o $21,6 \text{ kJ}$. Este cálculo supone voltaje constante y no describe una curva de descarga medida. Si el voltaje cambia durante la descarga, la integral debe sustituir a esa multiplicación.

El ejemplo también muestra por qué una capacidad nominal necesita condiciones de ensayo. La corriente, la temperatura, el punto final de descarga y la historia previa influyen en el resultado utilizable. Una etiqueta no establece por sí sola la energía disponible para cualquier aparato imaginable, y un cálculo de energía no puede predecir la temperatura interna sin una descripción térmica aparte.

4. Por qué una carga externa puede hacer que la batería parezca agotada antes

Una aproximación sencilla de circuito escribe $V_{\text{terminal}} = E - IR$, donde R representa una resistencia interna efectiva. Para los valores ilustrativos $E = 3 \text{ V}$ y $R = 0,2 \Omega$, una carga que exige 1 A da $2,8 \text{ V}$, mientras que una de 3 A da $2,4 \text{ V}$. Son valores elegidos para aislar un efecto, no especificaciones de una batería comercial.

Las celdas reales también pueden desarrollar gradientes de concentración y sobrepotenciales cinéticos. Retirar la carga externa permite que se relajen algunos gradientes fuera del equilibrio, por lo que puede recuperarse el voltaje en los terminales. Esa recuperación no significa que la reacción de descarga se haya invertido espontáneamente por completo. Una variable de estado medida después de la relajación y un voltaje de funcionamiento bajo carga son observaciones distintas.

Por eso, identificar la causa de una desconexión requiere más que notar que la pantalla se apagó. Una celda puede alcanzar un límite de funcionamiento permitido, una limitación de reacción o transporte, o un umbral de voltaje fijado por el aparato. La pregunta pertinente es qué suministro sigue disponible en condiciones especificadas, no si ha desaparecido literalmente toda especie reactiva.

5. La descarga difiere de la degradación

Una celda recargable está diseñada para que un aporte eléctrico impuesto pueda impulsar en sentido inverso gran parte del cambio electroquímico útil. Recargar requiere energía. No consiste en reponer electrones consumidos, y no todas las químicas o construcciones de celdas primarias están diseñadas para ciclos reversibles [1].

La degradación modifica la capacidad de la celda para realizar ciclos posteriores. Edge y sus colaboradores distinguen los mecanismos subyacentes de degradación, sus efectos observables a escala de celda y la pérdida resultante de capacidad o potencia. Su revisión destaca las interacciones entre mecanismos [3]. Estos no deben reducirse a una única causa universal. Qué procesos predominan depende de la química, la construcción y la historia de funcionamiento.

Por tanto, una capacidad medida menor puede tener más de una explicación. Una celda puede disponer de menos capacidad de reacción reversible, o puede alcanzar antes el corte de descarga porque ha aumentado la polarización. Distinguir esas posibilidades requiere mediciones controladas. Observar simplemente una menor duración de funcionamiento no identifica un único modo microscópico de fallo.

6. ¿Qué mediciones pueden distinguir las posibilidades?

Un ensayo de descarga puede registrar corriente, voltaje en los terminales, tiempo y temperatura bajo un protocolo definido. Una medición en circuito abierto después de un reposo especificado examina otro estado. Comparar varias cargas externas ayuda a separar algunos efectos dependientes del ritmo de una imagen de simple inventario. Ninguna de esas mediciones debería llamarse resultado de equilibrio sin comprobar los supuestos de relajación pertinentes.

Para investigar la degradación deben mantenerse las mismas condiciones de ensayo entre comparaciones. De otro modo, un cambio de temperatura o del umbral de corte puede imitar un cambio en el estado de la celda. Mediciones electroquímicas o estructurales adicionales pueden restringir los mecanismos, pero un diagnóstico detallado queda fuera de una explicación cotidiana de por qué una batería deja de proporcionar un suministro útil.

La respuesta bien establecida es que una batería se agota a medida que su estado electroquímico y sus pérdidas de funcionamiento limitan el voltaje y la carga que puede entregar. El envejecimiento duradero es un proceso relacionado, pero distinto. La energía útil estaba asociada a una diferencia de energía libre química, no a una reserva finita de electrones desechables. Mantener separadas esas ideas explica tanto la descarga corriente como los límites de la recarga, sin convertir el artículo en una guía de compra o de uso.

Lectura relacionada: PIO-061, sobre la historia de la pila eléctrica; IDE-001, sobre la energía y su disponibilidad.

Referencias

[1] OpenStax. Chemistry 2e, §17.5, Batteries and Fuel Cells.

<https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/17-5-batteries-and-fuel-cells>

[2] OpenStax. Chemistry 2e, §17.4, Potential, Free Energy, and Equilibrium.

<https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/17-4-potential-free-energy-and-equilibrium>

[3] Edge, J. S. et al. Lithium ion battery degradation: what you need to know. Physical Chemistry Chemical Physics 23, 8200–8221 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1CP00359C> (resumen y registro bibliográfico consultados a través del repositorio de la Universidad de Bristol).