

## Trabajos

# Premio Nobel de Química 2019 y las baterías de ión-litio

Por Osvaldo Cámara

Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC – Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba, INFIQC – CONICET/UNC.

Fuentes: *The Royal Swedish Academy of Science*

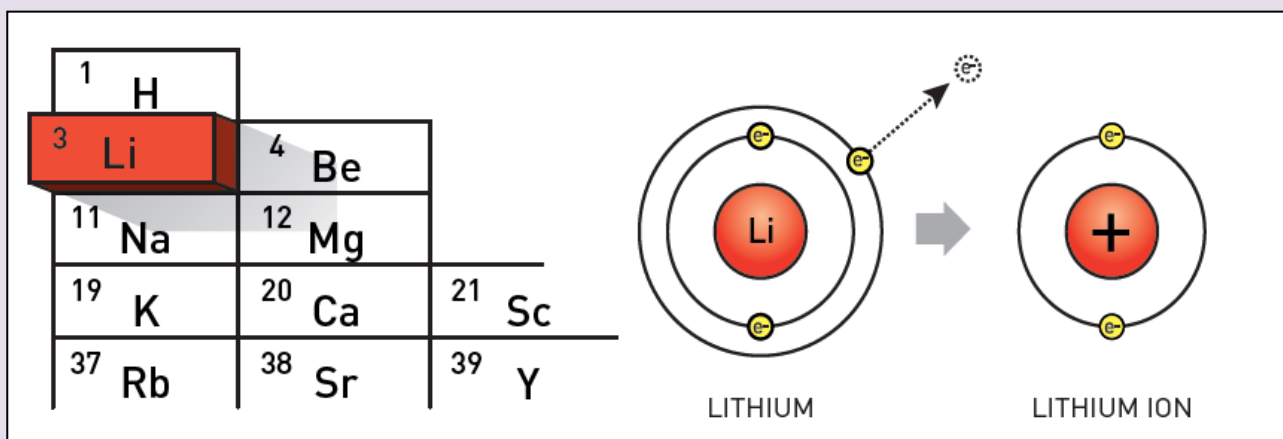
El pasado 9 de Octubre de 2019 la Real Academia de Ciencias de Suecia decidió otorgar a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino el Premio Nobel de Química 2019, por “el desarrollo de baterías de iones de litio”. En su comunicado, expresó: “El Premio Nobel de Química 2019 se otorga a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino por sus contribuciones al desarrollo de la batería de iones de litio. Esta batería recargable sentó las bases de la electrónica inalámbrica, como teléfonos móviles y computadoras portátiles. También hace posible un mundo libre de combustibles fósiles, ya que se utiliza para todo, desde alimentar automóviles eléctricos hasta almacenar energía de fuentes renovables”.

Si se observan las temáticas que fueron reconocidas y premiadas en los últimos años, podemos ver que este aspecto es bastante novedoso en cuanto a las decisiones de la Real Academia para otorgar el premio (ver al final de este artículo algunos ejemplos de las temáticas premiadas en los últimos años), y resalta la importancia de muchos aspectos que se entrecruzan en la ciencia moderna: la investigación básica, la investigación aplicada, los desarrollos tecnológicos y los problemas concretos que enfrentan las sociedades desarrolladas y la humanidad toda. La temática premiada en esta oportunidad, el desarrollo de las baterías de ión-litio, seguramente no le evitará al mundo de sus problemas y conflictos, tan solo podrán ser una herramienta tecnológica (y comercial) que puede contribuir a alcanzar un desarrollo futuro más sustentable.

Pero en esta oportunidad, además de los tres científicos galardonados, existe un cuarto protagonista relevante: el litio, y es interesante dar alguna explicación de esta afirmación.

El elemento litio se creó en el universo en los primeros minutos del Big Bang, aquel instante ocurrido hace 15 mil millones de años donde nuestro universo se formó, de acuerdo a las teorías físicas actualmente aceptadas, y la ciencia de los seres humanos lo identificó recién en el año 1817, cuando J. A. Arfwedson y J. J. Berzelius lo purificaron a partir de una muestra de mineral obtenida en una mina de Suecia. Le dieron el nombre en griego para piedra, es el tercer elemento de la tabla periódica, después del Hidrógeno y el Helio, y es el elemento sólido con carácter metálico más liviano. En la naturaleza no se lo encuentra en su estado elemental de sólido metálico, sino formado sales y en minerales formando rocas, es por ello que para obtenerlo en forma pura se lo debe fabricar artificialmente. Pero una vez en contacto con el oxígeno del aire o con agua, reacciona inmediatamente para formar su compuesto de óxido o hidróxido, por lo que es muy inestable y se lo debe almacenar en atmósfera de gases inertes o en solventes orgánicos apróticos.

Esta “debilidad” del litio para existir como metal en nuestro ambiente es también el origen de su importante papel en esta historia. A principios de la década de 1970, Stanley Whittingham utilizó la fuerte tendencia termodinámica del litio para perder su electrón externo (único electrón ubicado en el segundo nivel de energía principal) cuando desarrolló la primera batería funcional recargable utilizando un ánodo de litio metálico y un cátodo de disulfuro de titanio. Más tarde, en 1980, John Goodenough duplicó el voltaje de la batería de Whittingham, empleando al óxido de cobalto como material del cátodo, creando así las condiciones adecuadas para una batería mucho más potente y útil que las existentes hasta ese momento. Estas nuevas baterías se denominaron “baterías de litio”. Pero el uso del litio metálico tenía serios inconvenientes de seguridad, ya que cuando estas baterías se recargaban muchas veces se podían producir cortocircuitos internos y la combustión, o directamente la explosión, de toda la batería. Finalmente, en 1985, Akira Yoshino logró eliminar el litio puro como material del ánodo, empleando un material de carbono que incorporaba iones de litio en la operación de recarga, y que tenía prácticamente el mismo comportamiento que el litio puro pero sin sus riesgos e inconvenientes. Esto hizo que la batería, ahora denominada “de iones de litio”, o directamente “de ión-litio”, funcionara en la práctica y pudieran desarrollarse en escala comercial una batería recargable de alto voltaje y alta capacidad de carga, pero también con una característica de suma importancia: pequeñas y livianas. Desde ese momento, las baterías de iones de litio han brindado un enorme beneficio para la sociedad, ya que han permitido el desarrollo de computadoras portátiles, teléfonos móviles, una nueva generación de vehículos eléctricos y el almacenamiento más eficiente de la energía generada desde las fuentes de energía solar y eólica.



Fuente: The Royal Swedish Academy of Science

Litio es el primer elemento con carácter metálico en la tabla periódica. Su número atómico es 3 y su masa atómica es 6,941. Su único electrón en el segundo nivel de energía tiende a escapar del átomo hacia alguna especie química aceptora, dejando un catión  $\text{Li}^+$ , lo que determina la muy alta reactividad química de este metal en estado puro.

Para comprender mejor el alcance de la temática premiada por la Real Academia, debemos repasar brevemente algunos aspectos relevantes ocurridos en las últimas décadas y que marcaron el camino que condujo a este premio.

### Reinicios de las investigaciones sobre baterías

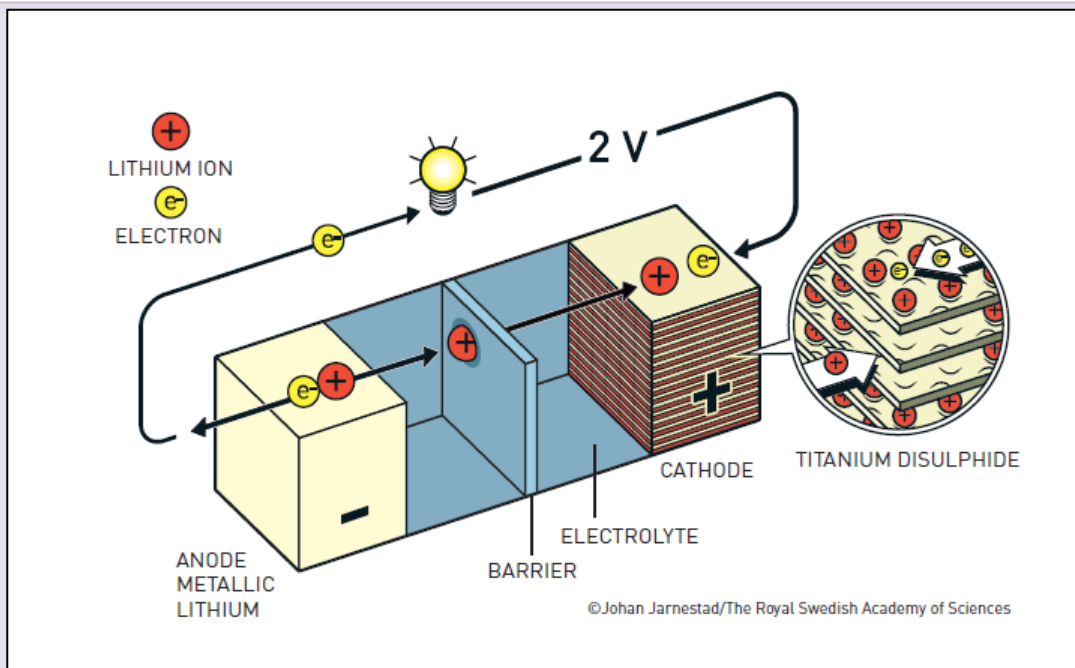
Cuando el mundo occidental comenzó a recuperarse de los efectos desastrosos de la Segunda Guerra mundial, el número de automóviles (con motores de combustión interna a nafta) comenzó a aumentar anualmente en forma significativa, y también los problemas de contaminación ambiental en las grandes ciudades por el humo y smog derivados de los gases de escape producidos en estos motores. Junto con esto, se comenzó a visualizar que el petróleo era un recurso finito, y que tarde o temprano, comenzaría a escasear. De este modo, las preocupaciones por el medio ambiente y las preocupaciones por la posible escasez de petróleo, llevaron a algunas compañías petroleras y automotrices a pensar en diversificar sus objetivos de negocios para las siguientes décadas, ampliándose hacia fuentes de energías alternativas (las primeras) y hacia vehículos eléctricos (las segundas). Para el desarrollo de estas dos líneas se necesitaba disponer de mejores baterías recargables que las existentes al momento, las antiguas de plomo-ácido y las más modernas de níquel-cadmio. La primera, desarrollada en 1859, resultaba muy útil en ciertas aplicaciones tales como el arranque del motor de combustión pero resultaba sumamente pesada para un automóvil eléctrico, mientras que la segunda, desarrollada hacia finales de los años 1940, era de bajo voltaje.

### **Descubrimientos de Stanley Whittingham**

Todo este panorama llevó a que la compañía petrolera líder Exxon decidiera comenzar a invertir en investigación básica dentro del campo de la energía. Para ello contrató a investigadores de primer nivel y les dio total libertad para decidir sus líneas de trabajo. De ese modo, Stanley Whittingham llegó a Exxon en 1972 desde la Universidad Stanford, donde había trabajado en materiales sólidos que podía incorporar por intercalación dentro de su estructura a iones pequeños. En Exxon comenzó a estudiar materiales superconductores, y entre ellos se encontraba el disulfuro de tantalio ( $TaS_2$ ), observando que al intercalarle iones su conductividad eléctrica cambiaba. Cuando probó de intercalar iones de potasio se encontró con que este material producía alrededor de dos voltios de potencial eléctrico, lo que resultaba en un material de electrodo para batería mejor que muchos de los que se usaban en ese momento. Entonces cambió de rumbo en sus investigaciones hacia sistemas de almacenamiento de energía eléctrica para vehículos eléctricos. Sin embargo el tántalo era un elemento muy pesado para fabricar una batería que debía ser liviana, y cambió a estudiar el disulfuro de titanio ( $TiS_2$ ), de propiedades similares pero de más bajo peso.

### **Uso de Litio como electrodo negativo**

La incorporación del litio en esta historia no fue casual, ya que Whittingham advirtió que podía emplear un electrodo de este metal como ánodo (electrodo negativo), aprovechando su fuerte tendencia a oxidarse y a entregar electrones a un circuito externo. Estos electrones podía ser recibidos por su materia de disulfuro de titanio, actuando como cátodo (electrodo positivo), donde el catión  $Ti^{4+}$  era reducido a  $Ti^{3+}$  al mismo tiempo que un ión  $Li^+$  se intercalaba dentro de la estructura, para compensar el cambio de carga y mantener la electroneutralidad global. El resultado final fue una batería recargable con ánodo de litio metálico y cátodo de  $TiS_2$ , que funcionaba a temperatura ambiente. La decisión de la compañía Exxon fue inmediata, intentarían desarrollar comercialmente la batería de Whittingham.

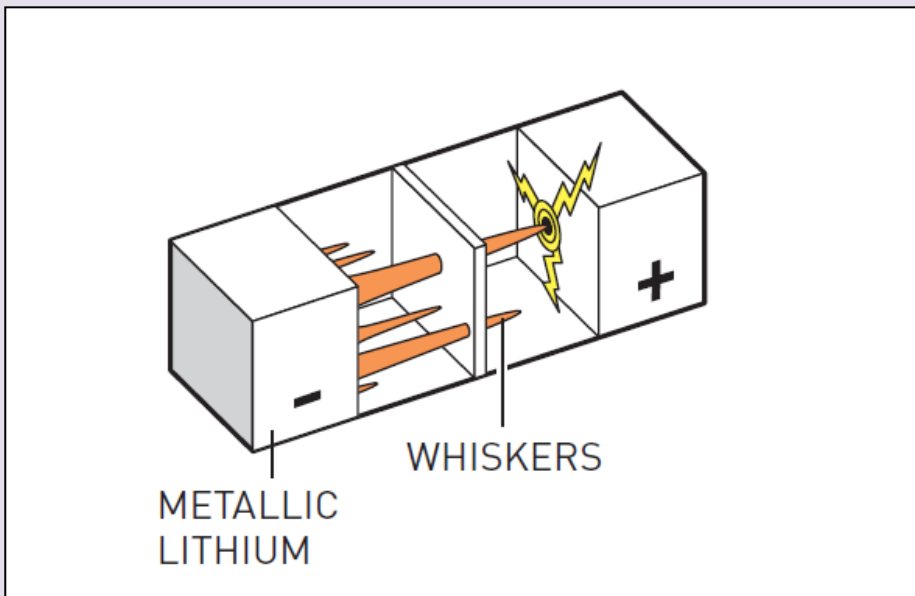


Fuente: The Royal Swedish Academy of Science

La batería de litio recargable de Whittingham estaba formada por un ánodo de litio metálico y un cátodo de disulfuro de titanio,  $TiS_2$ . Su ventaja era que el  $TiS_2$  podía almacenar iones de litio,  $Li^+$ , intercalados entre las capas de la estructura cristalina del material cuando la especie  $Ti^{4+}$  era reducida a  $Ti^{3+}$ . Al usarse la batería, el litio metálico del ánodo se oxida a iones de litio, que pasan al electrolito y finalmente se intercalan dentro del cátodo de disulfuro de litio, mientras que la corriente de electrones circula por el circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo. Al recargarse la batería, los procesos que ocurren son los inversos.

Sin embargo, al iniciar las etapas de desarrollo de esta batería, comenzaron a surgir problemas en su funcionamiento. Cuando la batería era continuamente ciclada, esto es, descargada y recargada muchas veces, sobre el electrodo de litio comenzaban a formarse depósitos de litio en forma de agujas o dendritas. En este punto es importante mencionar que esta batería era sellada y aislada del medio ambiente (para evitar todo contacto con oxígeno o agua), utilizaba un solvente orgánico con una sal de litio disuelta y tenía un material de polímero muy delgado (unas pocas decenas de micrómetros) como separador para evitar el contacto directo con el otro electrodo. Estos crecimientos de litio metálico en forma de agujas, que ocurrían durante la etapa de recarga, podían ser lo suficientemente largos como para perforar el separador y llegar hasta el cátodo, provocando de este modo un cortocircuito interno de la batería, con resultados catastróficos: muy fuerte aumento local de la temperatura y vaporización del solvente, lo que conducía a un aumento de presión interna y del volumen. Si la carcasa se agrietaba, el ingreso de aire y humedad provocaban la combustión del solvente orgánico o directamente la explosión de toda la batería si el litio metálico quedaba directamente expuesto al ambiente. En los ensayos de prototipos se produjeron numerosos accidentes de este tipo. Para superar este inconveniente se agregó aluminio como aditivo al litio metálico y se cambió el tipo de electrolito utilizado, en 1976 Stanley Whittingham anunció su descubrimiento y Exxon comenzó a fabricar la batería en pequeña escala para un fabricante suizo de relojes, en particular para relojes alimentados con energía solar. El siguiente objetivo era la batería para impulsar un vehículo eléctrico, pero a comienzos de los años 1980 el precio del petróleo cayó fuertemente,

por lo que Exxon inició recortes de gastos y el proyecto fue suspendido y la licencia del desarrollo tecnológico de Whittingham fue entregada a tres compañías diferentes.



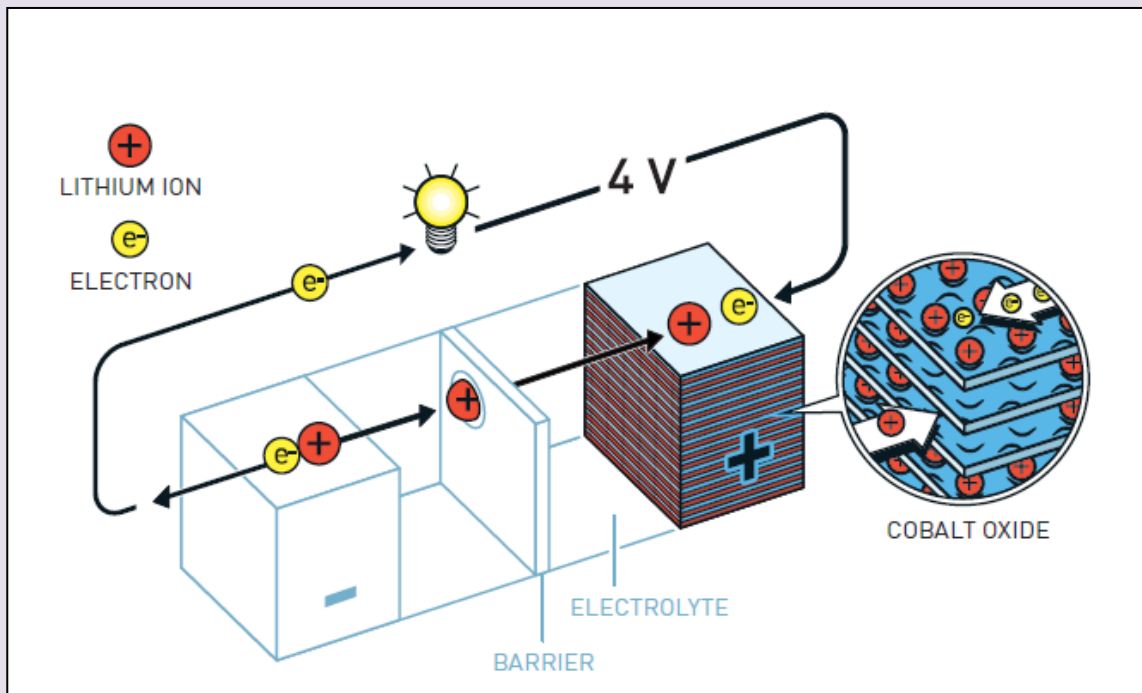
Fuente: The Royal Swedish Academy of Science

Cuando la batería es cargada, los iones de litio  $\text{Li}^+$  se reducen a átomos de litio metálico, pudiendo formar agujas o dendritas que alcanzaban a perforar el separador ubicado entre los electrodos. Esto provocaba cortocircuitos internos que resultaban en la combustión y eventualmente la explosión de la batería.

Aquí es donde entra a la escena John Goodenough, quien trabajó en el Laboratorio Lincoln del Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) de los Estados Unidos, participando en el desarrollo de la memoria RAM para las computadoras. A Goodenough le interesaba contribuir en el desarrollo de las fuentes alternativas de energía, pero no tenía demasiada libertad para elegir sus temas de investigación. Más tarde, cuando se mudó a la Universidad de Oxford en Gran Bretaña, pudo finalmente entrar en el área de trabajos relacionados con energía.

### Uso de un cátodo de óxido de cobalto de alto voltaje

Goodenough conocía acerca de la batería novedosa de Whittingham y pensaba que podía lograrse un mayor voltaje si su cátodo era construido de un material a base de óxidos de elementos de transición, en lugar de sulfuros, y que funcionara intercalando iones de litio durante su reducción. En su grupo de investigación se ensayaron muchos materiales diferentes, hasta que descubrieron que un cátodo a base de óxido de cobalto  $\text{CoO}_2$  producía casi el doble de voltaje, llegando a los 4 voltios. Uno de los aspectos claves en el desarrollo de Goodenough fue comprender que la batería no tenía que ser construida necesariamente con los materiales de electrodos en el estado adecuado para entregar directamente la energía eléctrica (como era lo usual hasta ese momento), sino que podían ser construidas en estado “descargado” y luego cargarse con una fuente externa para comenzar a utilizarse. En 1980 publicó sus descubrimientos sobre este nuevo tipo de baterías de alto voltaje, alta capacidad y bajo peso. En resumen, la batería de Goodenough tenía un ánodo de litio metálico y un cátodo de óxido de cobalto, y fue decisiva en el camino hacia las baterías actuales.



Fuente: The Royal Swedish Academy of Science

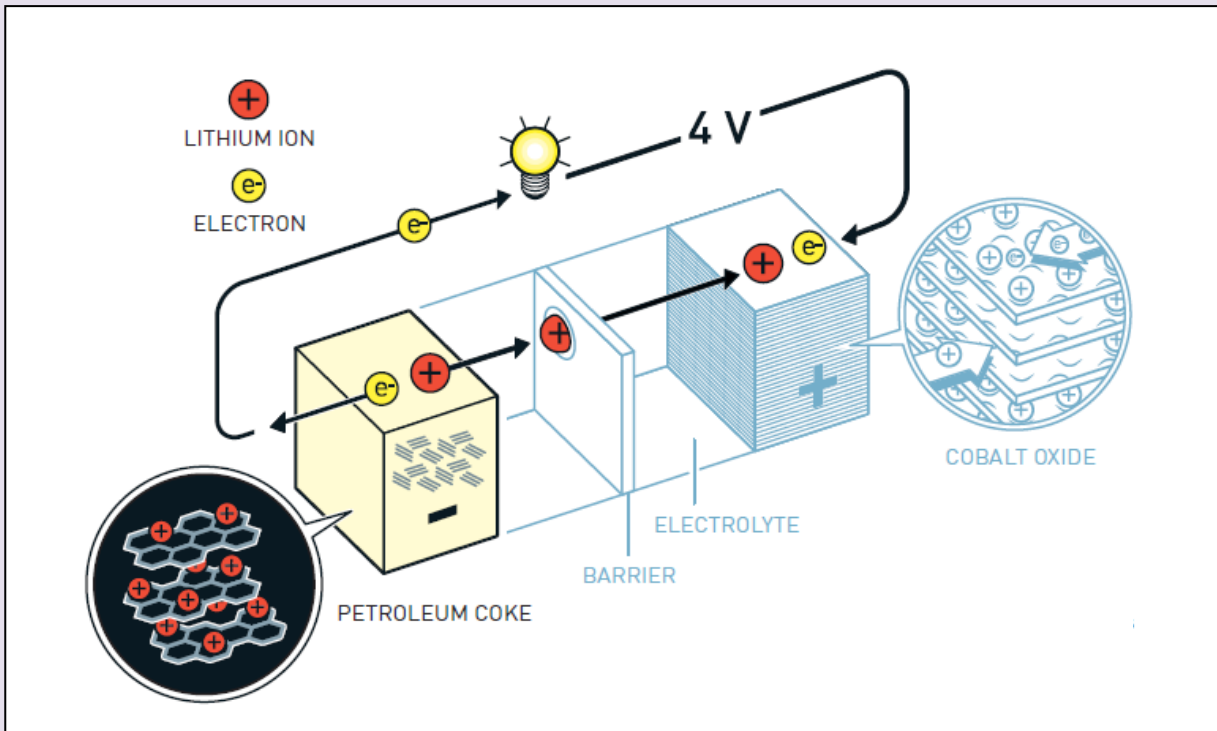
La batería de Goodenough utilizaba óxido de cobalto,  $\text{CoO}_2$ , como material del cátodo, lo que permitía prácticamente duplicar el voltaje que podía entregar.

Por ese momento, en occidente el precio del petróleo había bajado y el interés de las compañías en inversiones en el sector de las energías alternativas y los vehículos eléctricos había declinado. Sin embargo en Japón existían compañías de dispositivos electrónicos muy interesadas en baterías recargables pequeñas y livianas capaces de alimentar cámaras filmadoras, teléfonos y computadoras portátiles.

### Primera batería de iones de litio de Yoshino, con posibilidades de desarrollo comercial

Akira Yoshino, trabajando para Asahi Kasei Corporation, se dio cuenta de esta situación y de las ventajas de la batería recargable de Goodenough, pero decidió intentar reemplazar el ánodo de litio metálico, reemplazándolo por materiales a base de carbono. Conocía de investigaciones que mostraban que los iones de litio podían ser intercalados entre las láminas moleculares del carbono grafito, cuando éste era sometido a un potencial negativo, pero el grafito no era compatible con el electrolito utilizado. Yoshino probó con coque de petróleo, un carbón que era sub-producto de la industria de refinería del petróleo, y encontró que cuando era conectado a una fuente de potencial negativo, el carbono se cargaba con electrones y los iones  $\text{Li}^+$  entraban en la estructura. Cuando este material era conectado en una batería, los electrones (por el circuito externo) y los iones de litio (por el electrolito) se movían hacia el óxido de cobalto del cátodo. La batería de Yoshino era estable en el ciclado prolongado, segura, de bajo peso, de alta capacidad y producía un voltaje de alrededor de cuatro voltios. La mayor ventaja de la batería de Yoshino era que no había transformaciones químicas de los materiales de ambos electrodos, un aspecto que a la larga siempre conducía a deterioros en su vida útil. Cuando la batería era cargada los iones de litio se intercalaban en la estructura del carbón y cuando era descargada (o usada en forma normal) los iones de litio se movían por el electrolito desde el carbón para intercalarse dentro del óxido de cobalto, sin

reaccionar con los restantes materiales. Esto aseguraba una larga vida de cientos de ciclos de carga/descarga antes de que la batería se deteriore. Otra de las muy importantes ventajas de la batería de Yoshino era que no utilizaba litio metálico pero sin embargo tenía todas las ventajas de este metal. Cuando se la sometía a ensayos de prueba de destrucción bajo estado de carga completa, por ejemplo, golpeándola con una carga pesada, la batería no explotaba como lo hacía cuando el ánodo era de litio metálico. Al superar estas pruebas, Yoshino expresó que fue “el momento en que nació la batería de ión-litio”.



Fuente: The Royal Swedish Academy of Science

Akira Yoshino desarrolló la primera batería de ión-litio recargable y comercialmente viable. Utilizó el cátodo de óxido de cobalto de Goodenough pero como ánodo utilizó un material carbonoso, el coque de petróleo, que también podía intercalar iones de litio dentro de su estructura. Durante la carga de la batería, los iones  $\text{Li}^+$  se almacenan dentro del carbón, y al descargarse, los iones salen del carbono para intercalarse dentro del óxido de cobalto en el cátodo, mientras que la corriente eléctrica fluye por el circuito externo.

### Ingreso en el mercado comercial

En el año 1991, la compañía japonesa Sony comenzó a vender la primera batería de ión-litio, generando una revolución en el desarrollo de los dispositivos electrónicos portátiles, los teléfonos móviles se hicieron más pequeños, las computadoras se hicieron portátiles y surgieron los reproductores de música MP3 y las “tablets”.

Luego de esto, investigadores en todo el mundo se lanzaron en la búsqueda de otros materiales a través de toda la tabla periódica para obtener mejores baterías, pero hasta el momento no se ha conseguido nada que supere el alto voltaje y alta capacidad de la batería de ión-litio. Sin embargo, posteriormente se produjeron algunos cambios y mejoras. A mediados de los años 1990, Goodenough desarrolló un material de cátodo a base de fosfato de hierro para reemplazar al óxido de cobalto, que resultaba más seguro y menos contaminante a la hora de la disposición final de estas baterías como residuo.

### Consideraciones finales

El desarrollo de la nueva tecnología de baterías basadas en litio tiene sus consecuencias para el ambiente, esto es innegable y se aplica del mismo modo que para cualquier otra tecnología. Los cuestionamientos que surgen son muchos y muy variados: ¿habrá suficientes recursos de litio en el mundo para lo que se pretende utilizar?, ¿qué impactos tendrán las explotaciones mineras del litio?, ¿qué residuos se generarán en los procesos de purificación de los compuestos de litio?, ¿qué perjuicios provocarán las baterías desechadas?, para mencionar algunos pocos. Todas estas preguntas son legítimas y debemos tenerlas presentes para no cometer los errores que ocurrieron con otros desarrollos tecnológicos.

Sin embargo, las esperanzas están puestas en los muchos beneficios que traerá la utilización de este tipo de baterías de alta densidad de energía y de potencia, y muy especialmente si lo consideramos como un sistema de almacenamiento adecuado para la energía obtenida desde fuentes renovables y sustentables. Este último aspecto simbiótico será lo que nos permitirá desarrollar finalmente una sociedad que deje de lado el uso de combustibles fósiles para satisfacer sus cada vez crecientes necesidades de energía y que conduzca particularmente al desarrollo de una movilidad sin emisiones de gases contaminantes y de efecto invernadero.



### Algunos Premios Nobel de Química otorgados desde el año 1990.

- 1990- Elias James Corey, por su desarrollo de la teoría y metodología de la síntesis orgánica
- 1992- R. A. Marcus por sus contribuciones en la teoría de reacciones de transferencia de electrones en sistemas químicos.
- 1995- Paul J. Crutzen, Mario J. Molina y F. Sherwood Rowland por su trabajo en la química de la atmósfera, particularmente en lo que respecta a la formación y desintegración del ozono.
- 1996- Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto y Richard E. Smalley, por el descubrimiento de los fullerenos.
- 1998- Walter Kohn por su desarrollo de la teoría del funcional de densidades y John A. Pople por su desarrollo de métodos computacionales en química cuántica (GAUSSIAN).
- 1999- Ahmed H. Zewail por sus estudios de los estados de transición de reacciones químicas, usando espectroscopía de femtosegundos.
- 2000- Alan J. Heeger, Alan G MacDiarmid y Hideki Shirakawa por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores.
- 2003- Peter Agre por sus descubrimientos acerca de los canales en las membranas celulares [...] por el descubrimiento de los canales de agua» (acuaporina) y Roderick MacKinnon por sus descubrimientos acerca de los canales en las membranas celulares [...] por sus estudios estructurales y mecánicos de los canales iónicos.
- 2007- Gerhard Ertl por sus estudios de los procesos químicos en superficies. principalmente, por sus investigaciones relativas al proceso Haber-Bosch, en el cual se extrae el nitrógeno del aire para su inclusión en fertilizantes artificiales.
- 2009- Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz y Ada E. Yonath por sus estudios en la estructura y función del ribosoma.
- 2010- Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki por las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio en síntesis orgánica.
- 2014- Eric Betzig, Stefan W. Hell y William E. Moerner por el desarrollo de la microscopía de fluorescencia de alta resolución.
- 2016- Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart y Ben Feringa, por el diseño y síntesis de máquinas moleculares.
- 2018- Frances H. Arnold, por la evolución dirigida (aplicada a la ingeniería) de enzimas, y Gregory P. Winter por la técnica *phage display*, "basada en la expresión de péptidos exógenos en la superficie de las partículas de virus bacteriófagos para estudiar, posteriormente, las interacciones de los péptidos mostrados.