

BATERÍAS DE IONES DE LITIO – UN DESCUBRIMIENTO LLENO DE ENERGÍA

LITHIUM ION BATTERIES - A DISCOVERY FULL OF ENERGY

Kira Welter: Dr. rer. nat.

(Fisicoquímica y Electroquímica, Universidad Heinrich-Heine Düsseldorf, Alemania),
Licenciada en Química (Universidad de los Andes, Venezuela), miembro del personal
editorial de John Wiley & Sons.

Wiley-VCH, Alemania

kwelter@wiley.com

Recibido: 17-10-19

Aceptado: 28-10-19

Resumen

El Premio Nobel de Química del 2019 ha sido otorgado a los científicos John Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino por sus aportes al desarrollo de las baterías de iones de litio. Estos dispositivos se han convertido en acompañantes indispensables para el trabajo, las comunicaciones y el transporte, permitiendo la fabricación de computadoras portátiles, tabletas electrónicas, teléfonos inteligentes y vehículos eléctricos. Además, gracias a su capacidad de almacenamiento de energía limpia (procedente de fuentes eólicas, fotovoltaicas o hidráulicas), las baterías de iones de litio y sus sucesoras podrían jugar un papel importante en nuestra carrera contra el cambio climático, acercándonos un poco más hacia una sociedad libre de combustibles fósiles. Los tres galardonados hicieron contribuciones fundamentales a este descubrimiento lleno de energía.

Palabras clave: Premio Nobel, Baterías de Litio, John Goodenough, Stanley Whittingham, Akira Yoshino

Abstract

The 2019 Nobel Prize in Chemistry has been awarded to scientists John Goodenough, Stanley Whittingham and Akira Yoshino for their contributions to the development of lithium-ion batteries. These devices have become indispensable companions for work, communications and transport, allowing the manufacture of laptops, electronic tablets, smart phones and electric vehicles. In addition, thanks to their clean energy storage capacity (from wind, photovoltaic or hydraulic sources), lithium-ion batteries and their successors could play an important role in our race against climate change, approaching a little closer to a fossil fuel-free society. The three winners made fundamental contributions to this energetic discovery.

Key words: Nobel Prize, Lithium batteries, John Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino

Kira Welter: Dr. rer. nat. (Fisicoquímica y Electroquímica, Universidad Heinrich-Heine Düsseldorf, Alemania), licenciada en Química (Universidad de los Andes, Venezuela), miembro del personal editorial de John Wiley & Sons. e-mail: kwelter@wiley.com

Premio Nobel 2019 – Baterías de Litio

¿Quién no las conoce? Son ligeras, recargables y poderosas. Las usamos diariamente en nuestros teléfonos móviles y computadoras portátiles y recientemente han ganado popularidad por su capacidad de impulsar equipos mucho más grandes, incluyendo vehículos eléctricos de largo alcance (Fig. 1).



Figura. 1 El Tesla 3 funciona con una batería de iones de litio y tiene un alcance de hasta 523 km [Foto (no modificada): Mario Roberto Durán Ortiz, Copyright: CC BY-SA 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>].

Las baterías de iones de litio pueden almacenar una gran cantidad de energía proveniente de fuentes renovables limpias como el sol, el viento y el agua y por eso prometen acercarnos—junto con baterías sucesoras a base de elementos más comunes como el aluminio, el hierro o el sodio y otras tecnologías como las celdas de combustible y las celdas solares—a una sociedad libre de combustibles fósiles. Este año, el Premio Nobel de Química ha sido otorgado a tres investigadores que jugaron un papel decisivo en el desarrollo de este tipo de baterías. John Goodenough, Stanley Whittingham y Akira Yoshino (Fig. 2) recibirán su bien merecido reconocimiento el 10 de Diciembre en Estocolmo (Suecia).



Fig. 2 John Goodenough [The University of Texas at Austin, USA], Stanley Whittingham [Stony Brook University, USA] y Akira Yoshino [Meijo University, Japón] son los ganadores del Premio Nobel en Química 2019.

Stanley Whittingham dice que se siente "emocionado" por haberse ganado este premio—el más importante en química. "Esto no es solo estupendo para nosotros tres y nuestros grupos, sino también para toda la comunidad dedicada a las baterías así como para mi universidad." La trayectoria del científico británico—estadounidense hacia el Premio Nobel comenzó a finales de los años 70 mientras intentaba desarrollar métodos que pudiesen conducir a tecnologías libres de combustibles fósiles.

Un comienzo explosivo

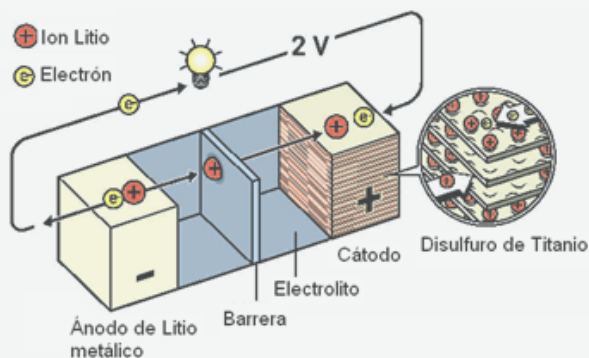
El número de vehículos funcionando con gasolina o diesel había aumentado considerablemente a mediados del siglo XX, creando problemas ambientales en las ciudades grandes así como un crecimiento drástico en el consumo de petróleo. Varias compañías internacionales—includingo la Exxon—decidieron diversificar sus operaciones en respuesta a esas grandes demandas energéticas y a las limitadas reservas de gas, carbón y petróleo. Como parte de esa iniciativa, la Exxon contrató a Whittingham en 1972 y le dio todas las libertades para investigar. La única limitación que tenía era que cualquier tecnología que desarrollara debería ser libre de combustibles fósiles.

El joven investigador comenzó a estudiar materiales superconductores y descubrió uno capaz de almacenar mucha energía, el cual utilizó como cátodo en su batería. Este nuevo

electrodo estaba compuesto de disulfuro de Titanio[1] que contiene—a nivel molecular—espacios que pueden almacenar iones intercalados. Como electrolito, Whittingham utilizó LiPF_6 en carbonato de propileno (CPP) y como ánodo litio metálico, el cual tiene una gran tendencia a liberar electrones. Litio es además el elemento sólido más liviano de la tabla periódica, lo cual le daba una ventaja adicional al dispositivo nuevo con respecto a las pesadas baterías existentes en esa época (plomo-ácido y níquel-cadmio).

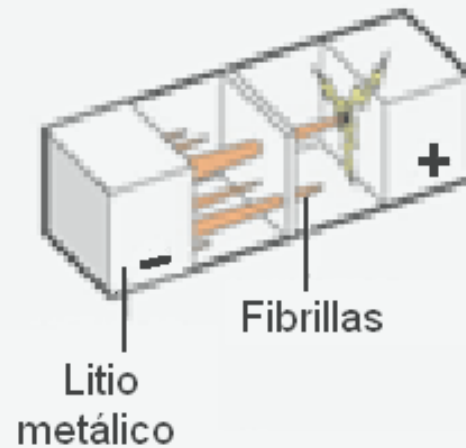
El resultado de los experimentos fue una batería ligera y recargable capaz de generar más de 2 voltios (Fig. 3a),[2,3] pero los dispositivos nuevos también tenían una desventaja importante: durante el proceso de carga y descarga se iban formando dendritas de litio que al llegar al otro electrodo causaban corto circuitos y explosiones (Fig. 3b).

Para resolver este problema, Whittingham decidió agregarle aluminio al ánodo de litio y sustituir el electrolito por otro. En 1976, Exxon comenzó a producir la nueva batería a pequeña escala para vendérsela a una compañía Suiza de relojes, pero al caer los precios petroleros, la compañía se ve obligada a hacer recortes económicos y decide suspender la investigación en el área de baterías



(a)

Fuente: Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences



(b)

Fuente: Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

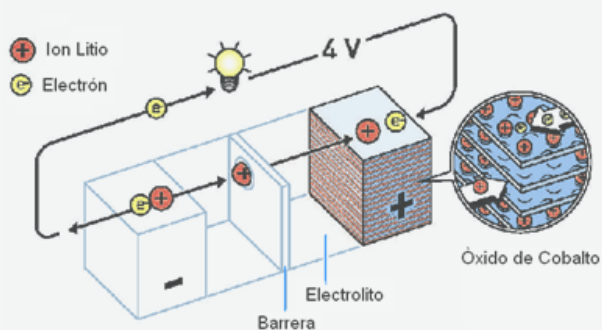
Fig. 3a En la batería de Whittingham los iones de litio eran almacenados en el cátodo de disulfuro de titanio. Al usar la batería, los iones se desplazaban desde el ánodo de litio hacia el cátodo. Al cargarla, ocurría lo contrario. 3b Durante el proceso de carga y descarga de baterías hechas con ánodos de litio puro se forman dendritas de litio que al crecer y alcanzar el otro electrodo pueden causar corto circuitos, fuego y hasta explosiones.

Óxido en lugar de sulfuro

Aquí es cuando entra en juego John Goodenough, quien con sus 97 años es el Premio Nobel de mayor edad en la historia. El científico alemán-estadounidense nació en Jena (Alemania) en 1922 y siempre estuvo fascinado por las matemáticas y la física. En su infancia tuvo problemas para aprender a leer, lo cual lo impulsó aún más hacia el mundo de los números y las ciencias naturales. Goodenough trabajó por muchos años en el Lincoln Laboratory del Massachusetts Institute of Technology (MIT) en los Estados Unidos y estando allí formó parte del equipo que desarrolló la memoria RAM (random access memory), la cual sigue siendo un componente fundamental en nuestras computadoras.

En los años 70, John Goodenough acepta el cargo de Profesor de Química Inorgánica en la Universidad de Oxford en Inglaterra donde comienza su trabajo en baterías.

El físico había escuchado del exitoso dispositivo desarrollado por Whittingham y gracias a su profundo conocimiento en el área de materiales ya tenía algunas ideas de cómo mejorarlo. Goodenough estaba seguro que el potencial del cátodo podría aumentarse aún más utilizando un óxido metálico en lugar de un sulfuro. Su grupo comenzó a buscar un material apropiado y pronto lo consiguió. La nueva batería (Fig. 4), la cual contenía un cátodo de óxido de cobalto y LiBF_4 en CPP como electrolito,[4,5] resultó ser dos veces más poderosa que la batería creada por Whittingham. Una de las claves del éxito de Goodenough fue descubrir que no era necesario fabricar las baterías cargadas, como se había hecho hasta ese entonces, sino que éstas podían ser cargadas posteriormente.



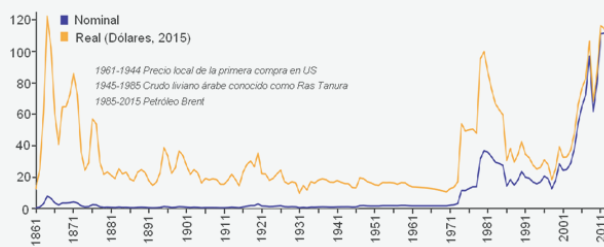
Fuente: Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

Fig. 4 Goodenough utilizó óxido de cobalto (en lugar de disulfuro de titanio) para el cátodo. Su batería resultó ser dos veces más poderosa que la de Whittingham, generando alrededor de 4 voltios

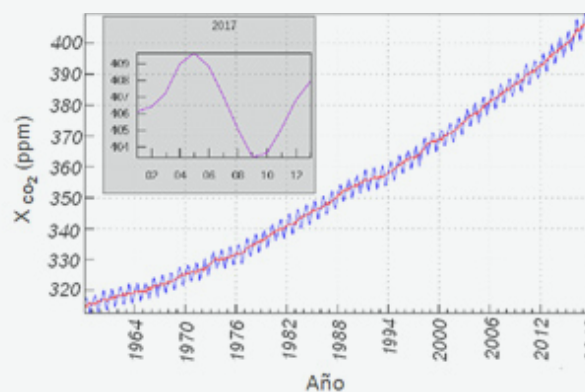
El petróleo y las baterías

Al caer los precios del petróleo en los años 80 (Fig. 5a), el interés por las fuentes de energía alternativas decreció y las inversiones en baterías y vehículos eléctricos bajaron considerablemente. La facilidad

de extraer petróleo de la tierra y venderlo sin proporcionar ningún valor agregado se revela una vez más como un obstáculo para el desarrollo tecnológico sostenible. Lamentablemente, esta actitud cómoda sigue vigente en muchas mentes, a pesar de los problemas ambientales que ya estamos viviendo a consecuencia del aumento en la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera (Fig. 5b), el cual es provocado en gran parte por la quema de combustibles fósiles.



(a)



(b)

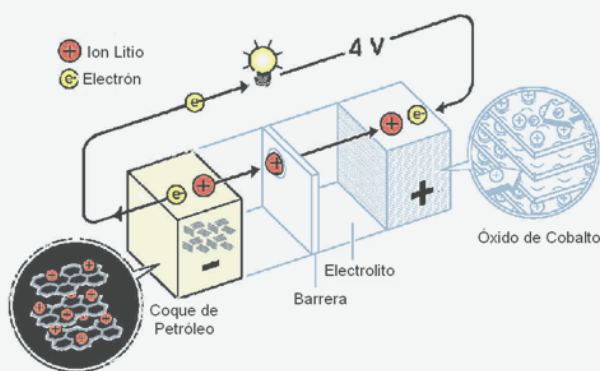
Fuente: Energy Information Administration

Fig. 5a Precios del petróleo (nominal y real) entre 1861 y 2013 de acuerdo a la Energy Information Administration (USA) [Gráfica: TomTheHand, Copyright:CC-BY-SA3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>]. 5b Concentración de CO_2 en la atmósfera (en ppm) medidos en la estación meteorológica del volcán Mauna Loa en Hawaii entre 1958 y 2018. Datos obtenidos por la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, USA) [Gráfica: StefanPohl].

Pero afortunadamente en Japón las empresas de equipos electrónicos seguían interesadas

en el desarrollo de baterías recargables livianas para sus productos (teléfonos inalámbricos, videocámaras, etc). Akira Yoshino, quien en esa época trabajaba en la Asahi Kasei Corporation, fue uno de los investigadores que decidió seguir mejorando el funcionamiento de las baterías de iones de litio. Utilizando el cátodo de litio-óxido de cobalto (LiCoO_2) desarrollado por Goodenough y su equipo en Oxford, Yoshino comenzó a probar varios ánodos a base de carbono. Estudios anteriores habían demostrado que era posible intercalar iones de litio en las capas moleculares del grafito pero que el material era afectado por el electrolito. Al científico japonés se le ocurrió una idea genial. Yoshino decidió utilizar coque de petróleo—un sólido carbonoso generado como producto secundario en las refinerías de crudo—en lugar de grafito

Esta modificación condujo a baterías mucho más estables (Fig. 6), las cuales contenían LiClO_4 o LiPF_6 en CPP como electrolito.[6–8]. Un poco más tarde se demostró que sí es posible utilizar grafito como ánodo si se escoge un solvente apropiado para el electrolito.[9] Al usar carbonato de etileno en lugar de CPP se forma una interfaz electrolítica sólida (solid electrolyte interphase, SEI) en la superficie del electrodo de grafito, la cual lo protege y evita que sea deteriorado por el electrolito. A pesar de sus importantes contribuciones, Yoshino no esperaba este reconocimiento. "Estoy muy sorprendido de haber recibido el Premio Nobel y al mismo tiempo me siento profundamente honrado," dice. "Me doy cuenta de cómo la tecnología de baterías de litio ha sido valorada globalmente."



Fuente: Johan Jarnestad, The Royal Swedish Academy of Sciences

Fig. 6 Yoshino desarrolló la primera batería de iones de litio comercialmente viable utilizando el cátodo de óxido de cobalto creado por Goodenough y coque de petróleo para el ánodo. El nuevo dispositivo era estable y seguro pues no contenía litio puro.

Del laboratorio a las tiendas

La mayoría de las baterías convencionales están basadas en reacciones químicas, las cuales lentamente van modificando y degradando los electrodos. La ventaja principal de las baterías de iones de litio es que los iones están intercalados en los electrodos y cuando los dispositivos son cargados o utilizados, esos iones simplemente fluyen de un lado al otro sin reaccionar con su entorno. Eso significa que las baterías de iones de litio tienen una vida más larga y pueden ser recargadas muchas veces sin deteriorarse.

La batería creada por Yoshino no contenía litio puro, lo cual la hacía mucho más segura que las versiones anteriores. El investigador japonés realizó varias pruebas para verificarlo y observó que cuando dejaba caer un pedazo grande de hierro sobre su dispositivo nada pasaba, mientras que cuando arrojaba el trozo de metal sobre una batería que contenía litio puro ocurría una explosión violenta.^[10]

El haber pasado estas pruebas de seguridad fue lo que finalmente le abrió las puertas a las baterías de iones de litio hacia el mercado de consumo masivo. En 1991 una importante compañía japonesa sacó a la venta los primeros ejemplares, lo cual causó un verdadero giro tecnológico. "Todo el mundo tiene hoy por lo menos una batería de iones de litio," dice Whittingham. "Ha hecho posible la revolución electrónica, con teléfonos inteligentes, computadoras portátiles, instrumentos médicos y más."

Hacia una sociedad libre de combustibles fósiles

Y la revolución continúa. Durante los últimos años han seguido los avances en el área de baterías, lo cual ha conducido

a nuevos materiales para electrodos y diferentes tipos de electrolitos. La meta es lograr baterías más económicas y sustentables que puedan ser producidas a gran escala con el menor impacto ambiental posible. Uno de los avances realizados en el grupo de Goodenough consistió en reemplazar el electrodo de óxido de cobalto con fosfato de hierro, el cual es más ecológico.^[11]

El litio—que se ha ganado el nombre de petróleo blanco—es un elemento moderadamente abundante y su extracción lógicamente tiene un impacto ambiental (al igual que sucede con otros minerales), afectando principalmente los niveles de aguas subterráneas. Por eso hay un interés inmenso en sustituir el litio por otros elementos más comunes, económicos y fácilmente accesibles como el sodio, el aluminio o el hierro.

Estos avances continuarán, y también habrán nuevos descubrimientos en las áreas de celdas solares, celdas de combustible o la fotosíntesis artificial, los cuales nos acercarán cada día un poco más hacia una sociedad libre de combustibles fósiles. Las baterías de iones de litio han jugado y seguirán jugando un papel importante en este desarrollo. "En el futuro cercano las baterías de iones de litio serán una gran ayuda para resolver los problemas ambientales que estamos enfrentando," dice Akira Yoshino. Su compañero, Stanley Whittingham, está de acuerdo: "Estas baterías están permitiendo un transporte más limpio y el almacenamiento de energía renovable proveniente del viento o el sol. Estoy totalmente convencido que su continua expansión ayudará al mundo a combatir el cambio climático."

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Artículos originales

1. M. S. Whittingham, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 328.
2. M. S. Whittingham, Patente no. 819672, Bélgica, 1975.
3. M. S. Whittingham, Science, 1976, 192, 1126.
- 4- K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 1980, 15, 783.
- 5- J. B. Goodenough, K. Mizushima, Patente no. 4357215, USA, 1982.
- 6- A. Yoshino, K. Sanekika, T. Nakajima, Patente no. 1989293, Japón, 1985.
- 7- A. Yoshino K. Sanekika, T. Nakajima, Patente no. 4668595, USA, 1987.
- 8- Y. Nishi, Chem. Rec. 2001, 1, 406.
- 9- R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 2009.
- 10- A. Yoshino, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5798.
- 11- A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswami, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 1188.

Artículos generales:

1. "They developed the world's most powerful battery," Ann Fernholm et al., The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.

2. "Lithium-Ion Batteries," Olof Ramström, The Royal Swedish Academy of Sciences, 2019.

Internet:

1. The Nobel Foundation (<https://www.nobelprize.org>)

2. Texto original de las entrevistas:

- **Stanley Whittingham:**

"I feel elated. This is not only great for the three of us and our teams, but also for the entire battery community and for my university."

"Everyone now has at least one lithium-ion battery. It has enabled the electronics revolution with smart phones, computers, medical devices etc."

"These batteries are enabling cleaner transportation, and renewable energy such as wind and solar. I fully anticipate that the continuing expansion of their use will help the world combat climate change."

- **Akira Yoshino:**

"I am very surprised that I got the Nobel Prize. At the same time, I feel deeply honored. I realize how much the lithium-ion battery technology has been valued globally."

"In the near future, lithium-ion batteries will be a big help to solve the environmental issues we are facing today."