



Universidad de Jaén
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

SITUACIÓN ACTUAL DE LAS BATERIAS DE ION- LITIO PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Alumno/a: Francisco José Gómez Zafra.

Julio, 2021



Trabajo Fin de Grado

SITUACIÓN ACTUAL DE LAS BATERIAS DE ION-LITIO PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

Alumno: Francisco José Gómez Zafra

Jaén, Julio, 2021

OBJETIVOS

El presente Proyecto Fin de Carrera tiene como objetivo recabar información sobre las baterías de iones de litio debido a que se trata de sistemas para el almacenamiento y la obtención de energía eléctrica los cuales actualmente han supuesto una revolución prácticamente en casi todos los ámbitos del desarrollo de la sociedad.

La principal motivación que persigue este proyecto, es la búsqueda de documentación sobre las tecnologías de baterías actuales, así como comparar el funcionamiento de los distintos tipos de baterías que se encuentran actualmente en el mercado.

Dentro de las motivaciones de este proyecto también se encuentra el establecer la situación del panorama energético en el que la sociedad se encuentra actualmente para proponer soluciones con vistas al futuro, para un desarrollo sostenible de la misma, así como a nivel económico para el mercado.

Otro de los puntos clave de este trabajo está en el desarrollo de los distintos materiales que componen las baterías de iones de litio para ayudar a entender mejor el funcionamiento y las motivaciones que se presentan actualmente respecto a la investigación de nuevos materiales.

Por último, se ha de mencionar que los medios por los cuales se ha captado información para la realización de este proyecto ha sido a través de la red, de artículos científicos ya existentes por la vasta información existente, así como libros dedicados al estudio de este tipo de sistemas de almacenamiento y obtención de energía eléctrica.

Estructura del Proyecto

A continuación, se detalla la estructura que se ha seguido para la descripción del trabajo realizado.

En el **capítulo 1**, se describe el panorama energético actual, así como una breve historia del desarrollo que han tenido los dispositivos de almacenamiento de energía desde su creación hasta día de hoy.

En el **capítulo 2** se estudian los principios del funcionamiento de las baterías y se hace un breve inciso en los parámetros que caracterizan a estos sistemas.

En el **capítulo 3** se hace un breve resumen de los distintos tipos de baterías que existen actualmente y se compara el funcionamiento de éstas.

En el **capítulo 4**, el más denso de este trabajo, se explica el funcionamiento de la batería de iones de litio, los diferentes procesos que sufre durante su utilización y mantenimiento, y se hace un desarrollo sobre las distintas partes de las que está compuesta, explicando una por una los materiales que se utilizan en su fabricación.

Por último, el **capítulo 5** está centrado en el Premio Nobel de Química de 2019, que fue entregado a un grupo de investigadores debido a su papel en el desarrollo de estas baterías.

Resumen

Debido a las altas emisiones de CO₂ que se han ido produciendo a lo largo del S.XX y durante el siglo XXI, se hace necesario un cambio en el panorama energético. Uno de los mayores avances se encuentra en las baterías recargables de Litio debido a que almacenan y proporcionan energía eléctrica reduciendo el uso de agentes contaminantes. Con el avance de la ciencia y la tecnología se han ido cada vez más perfeccionando el uso y la calidad de este tipo de baterías, hasta el punto de convertirse en las más utilizadas actualmente para todo tipo de sistemas electrónicos portátiles, vehículos eléctricos, etc. También se galardonó en 2019 con el premio Nobel de Química a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino por sus descubrimientos en este campo.

Abstract

Due to the high CO₂ emissions that have been produced throughout the 20th century and during the 21st century, a change in the energy landscape is necessary. One of the greatest advances is found in rechargeable lithium batteries because they store and provide electrical energy, reducing the use of pollutants. With the advance of science and technology, the use and quality of this type of batteries have been increasingly perfected, to the point of becoming the most widely used nowadays for all types of portable electronic systems, electric vehicles, etc. The Nobel Prize in Chemistry was also awarded in 2019 to John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham and Akira Yoshino for their discoveries in this field.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Panorama energético actual.	6
1.2 Dispositivos de almacenamiento de energía.	8
1.3 Baterías de litio en el contexto mundial.	9
2. BATERÍAS.	11
2.1 Principios del funcionamiento de una batería.....	13
2.2 Parámetros que caracterizan una batería.....	16
3. CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS.....	20
3.1 Baterías primarias.....	20
3.2 Baterías secundarias (recargables).	22
3.3 Compuestos de intercalación.	24
3.4 Baterías recargables de litio metálico.	25
4. LA BATERÍA DE ION LITIO.	26
4.1 Funcionamiento general de una batería recargable de ion litio.	27
4.2 Procesos de carga y descarga.....	28
4.3 Partes de una batería de iones litio.....	31
4.3.1 Cátodo.....	31
4.3.2 Ánodo.....	33
4.3.3 Electrolito.....	36
4.3.4 Aditivos.....	40
5. PREMIO NOBEL DE QUÍMICA 2010.....	41
REFERENCIAS.....	44

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Panorama energético actual

Una de las necesidades del siglo XXI es un cambio radical en el panorama energético mundial. El siglo XX se caracterizó por la abundancia creciente de fuentes de energías baratas y progresivamente se está pasando a una situación de energía más cara y escasa. La primera fuente de energía en dar signos de escasez es el petróleo y en concordancia con lo que dice la Agencia Internacional de la Energía (AIE), el periodo expansivo de 130 años de producción de petróleo crudo en el que cada año se producía más que el anterior ha finalizado y a partir de ahora se espera solamente una reducción progresiva. Existen alternativas para sustituir esta fuente de energía, pero presentan un menor contenido energético, sus métodos de producción suelen ser más costosos y no sustituyen en su totalidad los usos del petróleo. Otros recursos que siguen el mismo camino de caída son el carbón, el gas natural y el uranio. Por otra parte, relacionada con el uso de energías renovables, actualmente se depende mucho de los combustibles fósiles para su instalación y mantenimiento, por lo que no pueden hacerse cargo de la demanda energética actual en su totalidad. El cambio en el punto de vista de la oferta y demanda del petróleo, su creciente explotación y la exigencia de un uso eficiente de la energía caracterizan el panorama energético del futuro [48].

Actualmente el panorama energético europeo presenta una tendencia insostenible, con una dependencia cada vez mayor de combustibles fósiles importados y un aumento de emisiones de gases de efecto invernadero [2]. El nivel de CO₂ se ha duplicado entre 1970 y 2005 debido a un incremento constante de sus emisiones dando como resultado un ascenso global de la temperatura y que lleva asociados importantes cambios climáticos [35]. Se aprecia que la demanda energética mundial aumentará hasta 2035 un tercio más o menos, del cual un 60% provendrá de China, India y del Cercano Oriente. De igual forma, la demanda energética en el sector del transporte también se ha incrementado de manera global, debido a una urbanización acelerada y cambios que se asocian al estilo de vida de ciudades emergentes con alta densidad de población, como podrían ser India, China y Brasil. Se estima que en el mundo hay unos 600 millones de coches, implicando un uso excesivo de combustibles fósiles provocando un impacto directo sobre el medio ambiente. Una solución sería mejorar la eficiencia energética por una parte y por la otra, dar un giro hacia el uso de otras energías alternativas, que exijan un menor consumo de recursos naturales y mejorando las condiciones medioambientales. En un futuro no muy lejano, los hidrocarburos seguirán dominando el panorama energético, pero las energías renovables ascenderán a la segunda mayor fuente de recursos (Figura 1.1).

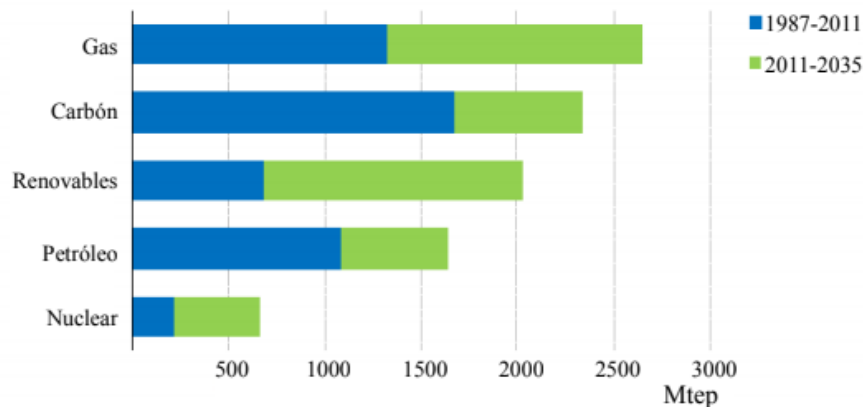


Figura 1.1. Datos históricos y proyecciones de la demanda de energía mundial. (Mtep: Millones de toneladas equivalentes de petróleo) [26]

Se están planteando ciertas iniciativas como las de la Unión Europea, China y Estados Unidos que pueden limitar de manera potencial el incremento de las emisiones de CO₂ relacionadas con la producción de energía. Centrándose en este escenario, y teniendo en cuenta el efecto de las medidas ya anunciadas por los gobiernos para mejorar la eficiencia energética, son necesarios tres puntos clave:

- 1) Apoyar las energías renovables.
- 2) Reducir subvenciones a los combustibles fósiles.
- 3) Fijar un precio a las emisiones de CO₂.

Con esto se prevé que hasta 2035 suban alrededor de un 20% las emisiones de CO₂ que provienen del panorama energético. Si esto no se logra la temperatura media del planeta sufrirá un incremento de 3,6°C a largo plazo, un valor muy superior al 2% acordado internacionalmente [26].

Hasta 2035 las energías renovables representan casi la mitad del incremento de energía eléctrica mundial y las fuentes variables (solar, fotovoltaica y eólica) constituyen cerca del 45% de dicha expansión en renovables. Se estima que China sea protagonista del mayor incremento absoluto de la generación de energía procedente de estas fuentes, más que Estados Unidos, la Unión Europea y Japón juntos. En algunos mercados, la creciente proporción de las energías renovables variables en el sector eléctrico presenta algunos interrogantes relacionados con el diseño del mercado y la aptitud del mismo para garantizar una inversión adecuada y la fiabilidad del suministro a largo plazo. La creciente generación de electricidad por parte de fuentes renovables llevará hasta el 30% la proporción de las mismas en el panorama eléctrico mundial, adelantando al gas natural y casi alcanzando el carbón como primera fuente para la producción de electricidad en el 2035. Pese a la desaceleración actualmente en el ritmo

de construcción de centrales nucleares, debido a la revisión de las normas de seguridad en gran parte, la producción nuclear terminará creciendo dos tercios encabezada por Rusia, Corea, India y China. Un amplio despliegue de la tecnología de captura y almacenamiento de carbono (CAC) podría ser una forma de acelerar la reducción prevista de la intensidad de las emisiones de CO₂ provenientes del sector eléctrico, pero según la OCDE para el 2035 solo un 1% de las centrales eléctricas alimentadas por combustibles fósiles harán uso de dicha tecnología [26].

Por tanto, se hace necesario una intervención por parte de los gobiernos que ayude a esta transición desde los combustibles fósiles a las energías alternativas, aunque para diseñar políticas efectivas hay que asumir el papel potencial que presentan las tecnologías alternativas involucradas en dicha transición [10]. La política energética española debería de seguir las directrices europeas, involucrando a la seguridad del suministro, la eficiencia económica y la conservación medioambiental para alcanzar un modelo sostenible a largo plazo. Para lograr esto, la Comisión Europea ha promovido políticas en estas direcciones que ofrecen la estabilidad necesaria en el sector energético como son: el fomento de las energías renovables y las medidas de ahorro y eficiencia energética. Sin embargo, el monopolio energético presente en España está interrumpiendo el desarrollo de las energías renovables.

A escala global, la correcta combinación de políticas y tecnologías podría debilitar la estrecha conexión que existe entre el crecimiento económico, la demanda de combustibles fósiles y las emisiones de CO₂ [26, 31]. Es urgente que se implante una política nacional energética enfocada en los avances tecnológicos como un vector que incide en el desarrollo económico y social, y una mayor inversión en la investigación y desarrollo de las tecnologías energéticas, coordinado con el plan energético europeo de I+D, con dotación económica e implicación de las empresas, estableciendo medidas que favorezcan la integración y la puesta en valor del aprendizaje, coordinando la alta especialización de las Universidades y numerosos centros tecnológicos que trabajan en energía [27].

1.2. Dispositivos de almacenamiento de energía

A día de hoy se consideran a los sistemas electroquímicos de almacenamiento y producción de energía dispositivos capaces de obtener una mejora energética y a la vez contribuir con la reducción de la emisión de contaminantes producidos por los combustibles fósiles [30].

Una celda galvánica posee la capacidad de transformar la energía química en energía eléctrica. En los últimos años la demanda de dispositivos avanzados de

almacenamiento de energía ha aumentado considerablemente. Existe la necesidad de desarrollar o mejorar sistemas de almacenamiento lo suficientemente convenientes para alcanzar un uso eficiente de las energías alternativas [31]. En este ámbito las baterías de litio destacan como el sistema más eficiente para su aplicación tanto en dispositivos electrónicos como en vehículos eléctricos. Por tanto, este desarrollo de la ciencia y la tecnología en el campo de los dispositivos de almacenamiento es uno de los puntos clave para una transición en el uso de energía proveniente de combustibles fósiles a fuentes de energías alternativas [2].

1.3. Baterías de litio en el contexto mundial

Las baterías de litio aparecieron por primera vez en el mercado en 1991 y han mantenido un desarrollo constante hasta día de hoy donde se han convertido en el sistema de almacenamiento de energía más adecuado. Han ido desplazando al resto de tipos de baterías como las de Ni-Cd, las de Ni-metal hidruro o las alcalinas. La siguiente figura muestra el mercado actual de baterías (año 2009), donde las de tecnología ion litio representan aproximadamente el 37%.

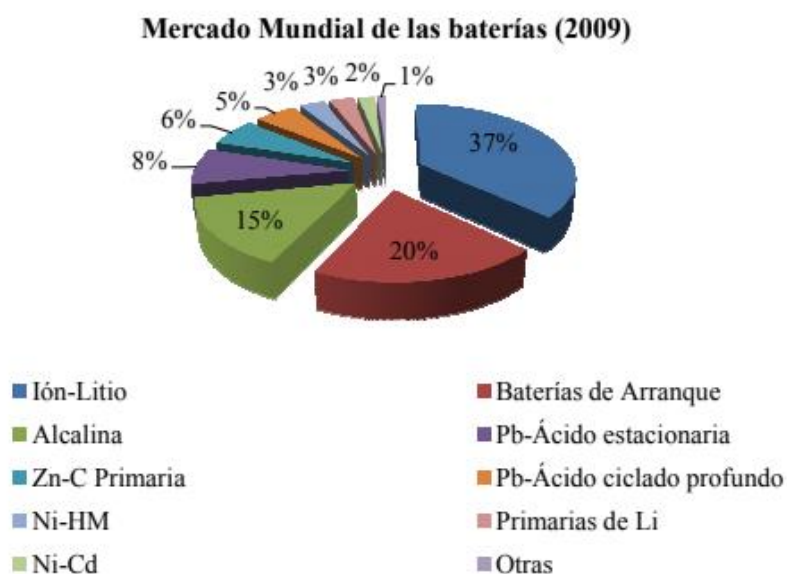


Figura 1.3. Mercado mundial de baterías (2009). Adaptado de Battery University [54]

Durante las dos últimas décadas se ha llevado a cabo un continuo trabajo en la mejora de las baterías recargables de litio, pero actualmente no se ha desarrollado todavía una batería recargable adecuada. A día de hoy por ejemplo los ordenadores portátiles no son autónomos durante una jornada laboral, las cámaras digitales necesitan recargarse constantemente y los teléfonos móviles suelen descargarse rápidamente debido a la demanda de nuevas aplicaciones y

usos energéticos que requieren [22]. Por tanto, todavía el trabajo de investigación en este campo es intenso y como objetivo se trata de obtener el máximo de calidad combinado con el mínimo tamaño y peso de la batería.

De entre todas las baterías recargables existentes las baterías de ion litio son las que poseen mayor densidad de energía, pudiendo ser fabricadas de manera que sean ligeras y compactas, factores imprescindibles a la hora de fabricar baterías recargables portátiles [22]. Otras ventajas que poseen son los altos valores de voltaje (3,6V) y la posibilidad de ser almacenadas durante largos periodos con un bajo nivel de auto descarga (menos del 2% al año). Además, la tecnología relacionada con el litio es una de las más versátiles, por lo que se han posicionado dominando el mercado de equipos portátiles [1].

Las baterías de litio recargables se encuentran como la mejor opción tecnológica para ser implementada en el uso del vehículo híbrido, con un mercado creciente de 10 billones de dólares por año [9] y también están vistas como una solución parcial a los problemas de contaminación. Todavía queda mucho desarrollo por delante ligado a los vehículos eléctricos debido a que la utilización de baterías de litio en los mismos exige elevadas velocidades de carga-descarga y vida útiles mucho mayores que las requeridas en dispositivos electrónicos convencionales. Esto es posible lograrlo mediante el rediseño de la batería, pero el aumento exponencial de su capacidad sólo puede conseguirse a través del desarrollo de nuevos materiales [4].

Una herramienta muy prometedora para afrontar estos desafíos y conseguir potentes mejoras en los materiales del electrodo y electrolito es la nanotecnología [16] procurando de igual manera la miniaturización de estos dispositivos. Otra característica es el desarrollo todos los componentes de este tipo de baterías en estado sólido, ya que ofrecen ventajas respecto a las que usan electrolitos líquidos, haciendo no necesario el uso de separadores para impedir el contacto entre ánodo y cátodo, y no produciendo contaminación de los electrodos causada por el electrolito líquido, ni tampoco presentan peligro de explosión.

Las baterías de litio recargables pueden ayudar a mejorar las condiciones ambientales a nivel global y de igual manera solucionar problemas que están

relacionados con la demanda energética. Igualmente existen diferentes obstáculos que deben ser resueltos para alcanzar una reducción en el uso de combustibles fósiles e implementar el uso de baterías como una alternativa viable:

- Sustitución de baterías primarias por recargables.
- Mejorar la eficiencia en los procesos de carga/descarga de las baterías.
- Desarrollo de las tecnologías de reciclado.
- Reducción en la cantidad de energía requerida para su fabricación y eliminación de residuos.

Es necesario también el desarrollo de infraestructuras que sean compatibles con los avances en las baterías que permitan la conexión de los dispositivos directa o indirectamente a la red de generación eléctrica. Es otra manera para la diversificación de las fuentes de energía (fotovoltaica, eólica o solar) y reducir el uso de combustibles fósiles [52].

2. BATERÍAS

Una batería es un dispositivo que a través de ciertos procesos electroquímicos tiene la capacidad de almacenar energía y devolver dicha energía posteriormente casi en su totalidad. A esta acción se le denomina ciclo y puede repetirse un número determinado de veces. Una batería es un dispositivo el cual consiste en dos o más celdas electroquímicas que almacena energía eléctrica y la convierte en energía química. Si bien el término “batería” se utiliza a menudo, se hace referencia a la unidad electroquímica básica que es la “celda”. Una batería consta de una o más de estas celdas, conectadas en serie o en paralelo, o ambos para conseguir la capacidad y tensión deseada.

La celda consta de tres componentes principales:

1. El **ánodo** o electrodo negativo, también llamado electrodo reductor o combustible, el cual cede la electricidad al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica. La sustancia química en su forma reducida (Red1) se oxida (Ox1) de acuerdo a la siguiente expresión:



2. El **cátodo** o electrodo positivo, el electrodo oxidante, que acepta electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica. La sustancia pasa de su estado oxidado (Ox2) a su forma reducida (Red2):



3. El **electrolito**, el conductor iónico, que proporciona el medio para que se produzca la transferencia de carga, el intercambio de iones, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es normalmente un líquido, como agua u otros disolventes, con sales, ácidos o alcalinos disueltos para impartir conductividad iónica. Existen baterías que utilizan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos en la temperatura de funcionamiento de la celda.

Por tanto, una batería se compone de dos electrodos conectados por medio de un material conductor iónico denominado electrolito.

El ánodo se selecciona teniendo en cuenta las siguientes propiedades: eficiencia como agente reductor, alto rendimiento culombico, buena conductividad, estabilidad, facilidad de fabricación y bajo costo. El Hidrógeno es atractivo como material para el ánodo, pero obviamente, debe ser contenido por algún medio, lo que reduce efectivamente su equivalencia electroquímica. Prácticamente se utilizan principalmente los metales como material de ánodo. El Zinc ha sido el ánodo predominante por tener estas propiedades favorables. Actualmente, el Litio, el metal más ligero, con un alto valor de equivalencia electroquímica, se ha convertido en un ánodo muy atractivo, adecuado y compatible. Se han desarrollado electrolitos y diseños de celdas para controlar su actividad.

El cátodo debe ser un agente oxidante eficiente, ser estable en contacto con el electrolito, y tener un voltaje de trabajo útil. El oxígeno podría ser utilizado directamente del ambiente del aire que entra en la celda, sin embargo, la mayoría de los materiales del cátodo son óxidos metálicos (existen otros materiales como halógenos o azufre y sus óxidos que se utilizan para sistemas de baterías especiales).

Por último, el electrolito debe tener una buena conductividad iónica pero no ser eléctricamente conductor, ya que esto provocaría un cortocircuito interno. Otras características importantes son la no reactividad con los materiales de los electrodos, que no afecte apenas el cambio de temperatura en sus propiedades, seguridad en manejo y bajo costo. La mayoría de los electrolitos son soluciones acuosas, pero hay importantes excepciones como, por ejemplo, en baterías de ánodo térmico y de litio, donde la sal fundida y otros electrolitos no acuosos son utilizados para evitar la reacción del ánodo con el electrolito.

Físicamente, los electrodos (ánodo y cátodo) están aislados electrónicamente en la celda para prevenir cortocircuitos internos, pero están rodeados por el electrolito. En la práctica para el diseño de la celda se utiliza un material separador para separar mecánicamente los electrodos del ánodo y del cátodo. El separador, sin embargo, es permeable al electrolito para mantener la conductividad iónica deseada. En algunos casos, el electrolito se inmoviliza para un diseño sin derrames. Eléctricamente también se pueden agregar estructuras o materiales de rejilla conductora a los electrodos para reducir resistencia.

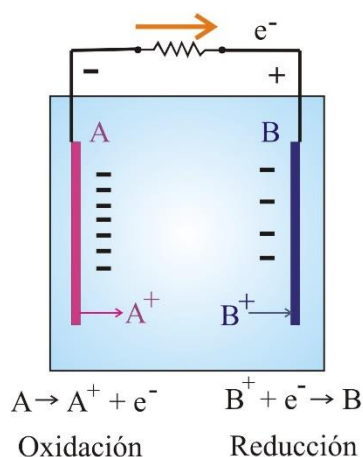


Figura 2.1 Esquema de una batería [64]

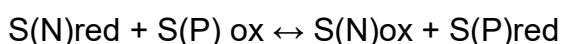
2.1 Principios de funcionamiento de una batería

Una batería está formada por dos electrodos, uno positivo y otro negativo, conectados a través de un material conductor de iones denominado electrolito. Al poner en contacto uno de los electrodos con el electrolito, pasan iones de una fase a otra, y éste se carga eléctricamente de manera que se genera un potencial

eléctrico llamado potencial de electrodo o *potencial estándar de reducción*. Cada uno de los electrodos posee diferente potencial estándar de reducción, que viene determinado por la química de cada uno. El electrodo negativo o ánodo, es aquel que tiene el potencial estándar de reducción más bajo y el electrodo positivo o cátodo es el que posee el potencial estándar de reducción más alto. Al conectar ambos electrodos a un circuito externo el cual demanda energía, se produce una transferencia de electrones de manera espontánea del electrodo negativo hacia el más positivo. Los iones por su parte se transportan a través de un conductor iónico, el electrolito, de forma que se mantiene el balance de carga durante el proceso.

La batería está caracterizada por una reacción global del tipo oxidación-reducción que se produce dentro de la celda que es la combinación de las reacciones electroquímicas que se originan en cada uno de los electrodos denominadas reacciones de electrodos o de media celda. Este tipo de reacciones son espontáneas de forma que la energía libre de Gibbs es negativa, ($\Delta G < 0$) y ocurre al poner en contacto dos materiales con distinto potencial estándar de reducción (E). En el ánodo el material con el menor potencial estándar de reducción se somete a una reacción de oxidación y proporciona electrones que se transfieren a través de un circuito eléctrico hacia el material con el potencial estándar de reducción más alto donde se produce la reacción de reducción. Gracias a estas reacciones se permite la conversión de energía química en energía eléctrica mediante la transferencia de electrones por un circuito externo.

La reacción global de la celda electroquímica es:



Potencial estándar de reducción

El potencial estándar de reducción (E^0) es una magnitud que mide la tendencia a reducirse de cualquier especie química. Su unidad básica es el voltio. Esta magnitud se mide por comparación con el potencial que tiene el Hidrógeno, el elemento usado como referencia. No se conocen los potenciales de reducción absolutos, sino los que son relativos al hidrógeno. Todos los

potenciales están medidos respecto a un mismo elemento y por tanto se pueden comparar entre ellos. La siguiente tabla muestra los valores de E^0 para diferentes pares redox, o el conjunto de la forma oxidada y reducida de una especie química.

Par redox	E^0	Par redox	E^0
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.06	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.36
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.34
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.28
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$HgBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4Br^-$	0.21
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.15
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61	$CuCl + e \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0.14
$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.59	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.10
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$CuBr + e \rightleftharpoons Cu + Br^-$	0.03
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36	$HgI_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4I^-$	-0.04
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.15
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19	$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0.19
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Br_2(liq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.26
$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$	1.05	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.27
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.00	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.00	$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.28
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.37
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.92	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.87	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.85	$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)$	-0.49
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.80	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.79	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	$H_2O + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0.83
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0.91
$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$	0.70	$Mn^{3+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.68	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
$PtBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Br^-$	0.58	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_3 + 2H_2O$	0.56	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.54	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.54	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2.93
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0.51	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.05

Tabla 2.1 Potencial estándar de reducción de distintos elementos y moléculas. [60]

Si una especie tiene potencial E^0 es que su potencial es mayor que el hidrógeno y, por el contrario, si este potencial E^0 es negativo, significa que es menor que el hidrógeno. Cuanto mayor sea el potencial estándar de reducción mayor es la tendencia de esa especie química a reducirse.

Los potenciales estándar de reducción por tanto están relacionados con la variación de la energía libre del sistema y no permiten conocer la espontaneidad de la reacción electroquímica de la celda. La ecuación que nos relaciona la energía libre de Gibbs y el potencial de electrodo es:

$$\Delta G = - nFE$$

donde n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday, (F=96500 C/mol). Por tanto, a partir del potencial de la celda se puede deducir la espontaneidad de la reacción electroquímica. Para que la energía liberada sea grande se persigue el valor más elevado posible de potencial.

El potencial estándar de reducción E de una celda es por tanto la suma de los potenciales de los dos electrodos o semiceldas:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}}$$

2.2 Parámetros que caracterizan a una batería.

- **Celda:** El elemento más básico que forma una batería, se pueden asociar en serie o paralelo para obtener los valores de tensión o corrientes deseados.
- **Estado de carga (SOC)%:** Expresión en porcentaje que indica el estado de carga de una batería siendo el 100% cuando la batería está completamente cargada.
- **Profundidad de descarga (DOD)%:** Método alternativo para indicar el estado de carga SOC de una batería, es el porcentaje de la capacidad total de una batería al someterse a un ciclo de carga o descarga.
- **Tensión en vacío (E_0):** La tensión de una batería entre sus terminales cuando hay un ciclo abierto entre los mismos. El valor depende de la naturaleza química de los materiales que se utilicen.
- **Tensión en circuito cerrado (E):** Tensión que aparece en los terminales de una batería al ponerla en una carga. Cuando mayor sea la corriente de descarga se producirá una mayor disminución de la tensión a la hora de que la batería suministre energía.
- **Resistencia interna:** Este concepto se introduce para modelar las consecuencias eléctricas de las reacciones químicas que se producen dentro de una batería. No es posible medirla directamente, pero si puede ser calculada mediante datos de corriente y voltaje que se midan en la

propia batería. Al aplicarle carga a una batería, la resistencia interna puede ser calculada mediante las ecuaciones:

$$R_B = \left(\frac{V_S - V}{I} \right) \quad R_B = \left(\frac{V_S}{I} \right) - R_L$$

R_B : Resistencia interna de la batería.

V_S : Voltaje de la batería en vacío.

V : Voltaje de la batería con la carga.

R_L : Resistencia de la carga.

I : Intensidad suministrada por la batería.

- **Capacidad (C):** Cantidad medida de amperios hora (Ah) capaz de aceptar o suministrar una batería. Su valor se calcula como la integral de la corriente a lo largo de un periodo de tiempo determinado, según la ecuación:

$$C_{Ah} = \int_0^t I(t) dt = I \Delta t$$

Se aplica tanto para la carga (capacidad suministrada) como para la descarga (capacidad extraída)

- **Capacidad nominal:** Capacidad que es capaz de entregar una batería desde plena carga, hasta alcanzar una tensión en descarga determinada. Para ello se fija una temperatura ambiente determinada y se hace uso de una razón de descarga específica.
- **Capacidad retenida:** Capacidad conservada por la batería tras un determinado periodo de reposo o inactividad.
- **Máxima corriente de descarga continua:** La corriente máxima que puede descargar una batería de manera continuada. Este parámetro siempre viene indicado por el fabricante ya que es importante de conocer para evitar daños en la batería sobre todo en una posible reducción de su capacidad.

- **Máxima corriente en intervalos:** Corriente máxima a la que la batería puede ser descargada en intervalos de tiempo (sobre 10ms). Su valor suele ser más alto que el de la máxima descarga continua y además viene indicado por el fabricante para evitar daños y pérdidas de prestaciones.
- **Índice C:** El culombio o Coulomb (símbolo C), es la unidad que se deriva del Sistema Internacional de unidades (SI) y es usada para la medida de la magnitud física “cantidad de electricidad” o lo que se conoce como carga eléctrica. Es la razón de carga o descarga expresada en amperios y hora. Se usan frecuentemente múltiplos y submúltiplos de este índice. Se define como la cantidad de carga que es transportada en un segundo por una corriente de carga de intensidad un amperio.

$$1\text{ C} = 1\text{ A}\cdot\text{s}$$
- **Autodescarga:** Pérdida de capacidad de una batería cuando mientras permanece en circuito abierto. Se suele expresar en términos de pérdida de porcentaje de capacidad, con respecto a la capacidad nominal en un periodo de un mes.
- **Sobrecarga:** Proceso que ocurre cuando se continúa cargando una batería, después de que se pierda la eficiencia de las reacciones electroquímicas al cargarla.
- **Densidad de energía:** Energía por unidad de volumen que es capaz de almacenar una batería (Wh/l).
- **Densidad de potencia:** Potencia que es capaz de entregar una batería por unidad de volumen (W/l).
- **Energía Específica:** Energía que puede almacenar una batería por unidad de peso (W/Kg).
- **Potencia Específica:** Potencia que puede entregar una batería por unidad de peso (W/Kg).
- **Vida útil:** Tiempo en el cual la batería es capaz de mantener sus prestaciones por encima de ciertos límites que vienen predeterminados. También se le puede definir como el número de veces que puede ser recargada completamente una batería para recobrar su capacidad completa después de utilizarse.

- **Eficacia (%):** Fracción de energía eléctrica que devuelve la batería en proporción a la energía que ha sido necesaria suministrarle para cargarla. Cuanto más alta sea esta, mayor será el rendimiento.
- **Tiempo de recarga normal (h):** Tiempo necesario para recargar de forma completa una batería.
- **Tiempo de recarga rápida:** Tiempo necesario para que una batería se recargue al 50% o al 90% de su capacidad. No está enfocado a las baterías de litio ya que éstas tienen un tiempo de carga de 60 minutos o menos.
- **Curvas de carga y descarga:** Gráfica que se utiliza para expresar las prestaciones y el funcionamiento de una batería. Se suele representar cómo se comporta el voltaje de una batería con respecto al tiempo en horas de carga y descarga.

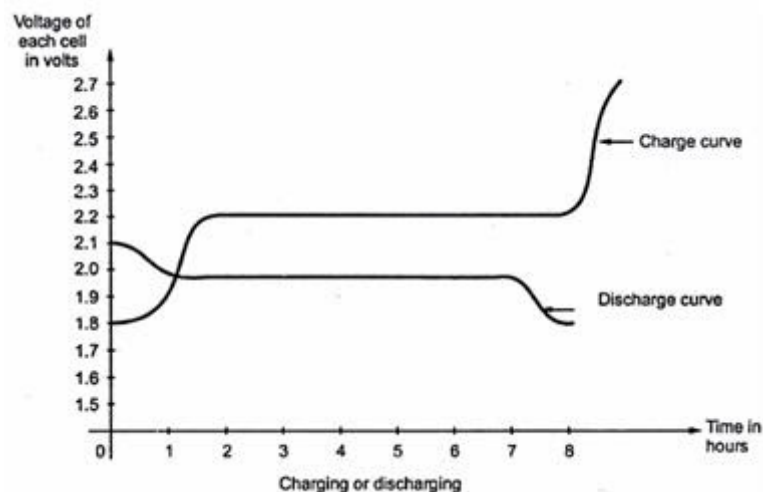


Figura 2.2. Curva de carga y descarga de una batería. [66]

- **Descargas anormales:** Son aquellas descargas que se desvían al menos un 10% de la curva teórica normal estimada para su descarga (depende de cada fabricante).
- **Potencia máxima de un elemento (en tecnología de litio):** Es aquella en la que la batería es capaz de ofrecer al menos un 80% de su capacidad nominal, sin superar 50°C su superficie y sin bajar más de 3V en el menor tiempo posible (depende de cada fabricante).

- **Coste (€/kWh):** Coste de una batería por unidad de energía almacenada y es un parámetro imprescindible en el ámbito económico. El precio medio de la electricidad en Europa está alrededor de 0,10€/kWh.
- **Toxicidad:** Difícil de cuantificar, pero importante debido al uso de productos tóxicos empleados en los materiales de las baterías. Actualmente se desechan ciertos metales como el mercurio que han demostrado ser muy contaminantes para el medio ambiente o la salud humana.

3. CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS

Las baterías se clasifican principalmente en dos grupos, dependiendo de la reversibilidad en el proceso electroquímico. Pueden ser clasificadas como primarias (no recargables) en donde las reacciones químicas que se producen son irreversibles o secundarias (recargables) donde las reacciones si son reversibles o altamente reversibles. Las baterías primarias por tanto están diseñadas para convertir la energía química en eléctrica una sola vez y luego se desechan, mientras que las baterías secundarias sí que pueden ser cargadas y descargadas varias veces siendo por tanto dispositivos de almacenamiento de energía.

3.1 Baterías primarias

En este tipo de baterías la reacción electroquímica para producir energía se trata de un proceso irreversible, por lo tanto, solo puede ocurrir una sola vez debido a que los materiales de partida reaccionan y se agotan, y por consecuente no pueden ser recargadas. Son conocidas como pilas.

En el año 1800 Alessandro Volta, químico y físico italiano, desarrolló la primera batería real (primaria), que se convirtió en la primera fuente de corriente eléctrica continua y se establecieron así los fundamentos que han permitido desarrollar la ciencia y la tecnología moderna de las baterías. La batería de Volta estaba formada por dos electrodos de zinc en forma de disco sumergidos en agua con sal (salmuera) y utilizaba una tela como separador entre los electrodos.

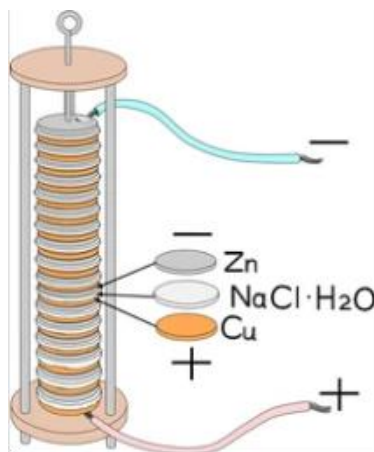
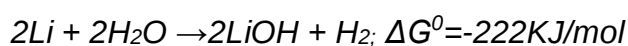


Figura 3.1 Esquema de una batería de Volta [61]

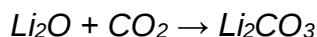
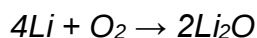
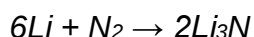
Con el paso del tiempo y ya a finales del siglo XIX se desarrollaron otros sistemas similares como la celda de Grove, la pila de Leclanché, la pila de zinc-carbón o la celda de Daniel. También con el paso de los años se comercializaron baterías primarias de litio, de zinc-aire, baterías alcalinas y baterías de dióxido de manganeso (Zn/MnO₂). Actualmente las baterías primarias que existen en el mercado combinan un electrodo de zinc enfrentado a un electrodo de dióxido de manganeso (MnO₂), óxido de plata (Ag₂O), óxido de mercurio (HgO) o aire (O₂ del ambiente). Son conocidas como pilas alcalinas debido a que emplean como electrolito una disolución acuosa de hidróxido sódico (NaOH) y por tanto disponen de un medio básico o alcalino.

Baterías primarias de Litio

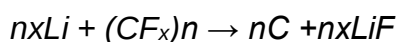
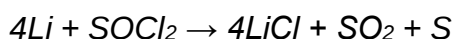
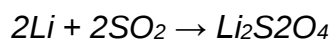
Se caracterizan principalmente porque su electrodo positivo (ánodo) se compone de litio metálico. La principal motivación para el uso de litio metálico fue por el elevado potencial estándar de reducción del litio ($E^0 = -3,04 \text{ V}$ vs *Electrodo Normal de Hidrógeno*) y además se trata de un metal ligero ($M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$ y densidad específica $\rho = 0,53 \text{ g cm}^{-3}$). Otros factores que hacen al litio tan buen material para fabricar baterías son su baja densidad, alta conductividad eléctrica y elevada capacidad específica. El principal inconveniente es que el litio metálico produce una reacción muy exotérmica con el agua donde se forma hidrógeno gaseoso:



También se oxida muy fácilmente al contacto con la atmósfera:



El electrolito se compone de sales de litio disueltas en disolventes apróticos y el cátodo se compone de materiales sólidos que pueden ser parcialmente solubles en el electrolito (CuO, MnO₂, FeS, Ag₂MoO₄, CuMoO₄, (CF_x)_n, Ag₂WO₄ y CUWO₄) o solubles en su totalidad (SO₂, SOCl₂ y SO₂Cl₂). Algunas de estas reacciones son:



Las principales aplicaciones donde se emplean este tipo de baterías de litio como fuente de energía son en relojes de mano, calculadoras y medicina (implantes médicos). En todas las baterías primarias el electrodo limitante es el ánodo.

3.2 Baterías secundarias (recargables)

Se refiere a todos los conjuntos de baterías y pilas recargables. Si se componen de una única celda se les conoce como acumuladores, y al conectarse con varias celdas entre sí, se tratan de baterías secundarias. Su principal característica es que pueden ser recargadas, restaurando así la energía reversible que pierden tras su uso al someterse a una fuente de electricidad externa. Según la dirección en que se muevan los electrones a través del circuito, se produce una carga o una descarga.

En la descarga se produce una liberación de energía provocada por una reacción espontánea y los electrodos (ánodo y cátodo) son los mismos que en una celda de una batería primaria equivalente.

En el proceso de carga o almacenamiento se invierte el papel de los electrodos por lo que no tiene sentido clasificar celdas secundarias en función de su ánodo o cátodo.

La primera batería secundaria recargable se creó en 1859 y su inventor fue Gaston Planté, un físico francés. Una de las más empleadas se trata de la batería plomo-ácido utilizada en vehículos convencionales. Otras baterías secundarias son las de níquel-cadmio (utilizadas en mercado de consumo, teléfonos móviles, ordenadores y videocámaras), níquel-hierro, níquel-zinc, plata-zinc, plata-cadmio, níquel-hidruro metálico, recargables alcalinas, baterías de ion litio y baterías avanzadas. De todas estas la batería de ion litio es superior en cuanto a la densidad energética en peso, seguida por la batería de Ni-HM (es 1,5 veces superior). [41]

La siguiente figura muestra un esquema donde se comparan distintas tecnologías utilizadas en la construcción de baterías. Se comparan los sistemas en cuanto a su densidad gravimétrica y volumétrica.

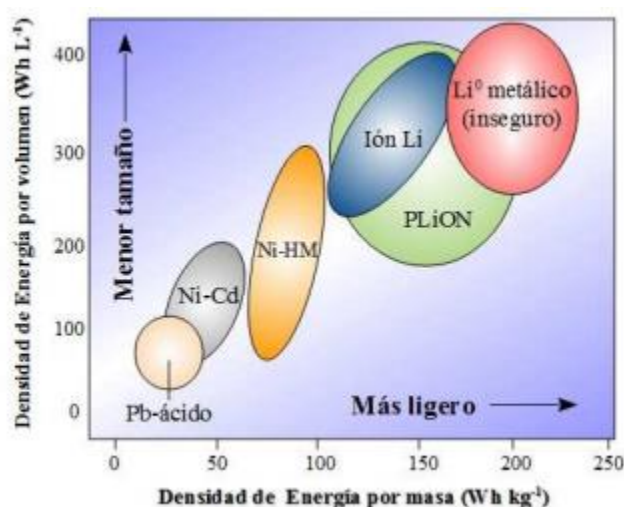


Figura 3.2 Comparación de la densidad de energía volumétrica y gravimétrica en diferentes tecnologías para baterías [41]

Las baterías de ion litio presentan buenas características en cuanto a su funcionamiento con valores de energía de unos 210 W h kg⁻¹ y 650 W h L⁻¹.

3.3 Compuestos de intercalación

Para el desarrollo de baterías recargables de Li de alta densidad energética el descubrimiento de este tipo de compuestos fue crucial. Su conocimiento se remonta hacia 1841. A partir de 1972 se descubrió su potencial y ya en 1980 la empresa Exxon comercializó este tipo de baterías (y también se dieron cuenta de los problemas de seguridad que suponían). [45]

Los compuestos de intercalación (o de inserción) se forman a partir de una inserción, más o menos reversible de un “huésped” que pueden ser iones, átomos o moléculas, en una red cristalina sólida a la que se le denomina matriz anfitriona (host). [55]

La red anfitriona debe reunir los siguientes requisitos:

- Estabilidad termodinámica y cinética del sólido a la temperatura de reacción.
- Debe contener posiciones vacantes que puedan ser ocupadas por la especie huésped.
- Alta movilidad de la especie huésped dentro a la temperatura de reacción dentro del anfitrión.
- Propiedades conductoras para permitir la movilidad de los electrones a través del circuito externo. [13]

Esta red conserva su integridad en el curso del proceso de intercalación y desintercalación (proceso topotáctico). Estas reacciones ocurren a temperatura ambiente, por lo que ya es una mejora respecto a otras rutas de síntesis del estado sólido que requieren unas temperaturas más altas.

Los tipos de redes se pueden clasificar según su dimensionalidad en estructuras tridimensionales (3-D), bidimensionales o laminares (2-D), cadenas lineales (1-D) y redes moleculares (cerodimensionales o 0-D). Pueden ser redes conductoras (la concentración de especies huéspedes puede alterarse por oxidación o reducción de la red) o aislantes (la concentración de las especies iónicas huésped no varía durante la reacción). El proceso de intercalación implica distintas etapas: adsorción del agente intercalante (huésped) sobre los cristales de la red, intercambio o inserción en la superficie de la red, formación de estadios

intermedios en el caso de los compuestos laminares (las reacciones más estudiadas) y, por último, transporte dentro de la estructura de la red.

En los compuestos laminares la intercalación ocurre a través de un proceso denominado *staging* (estadios) en el cual se forman compuestos con secuencias alternas de sitios interlaminares y vacíos y llenos.

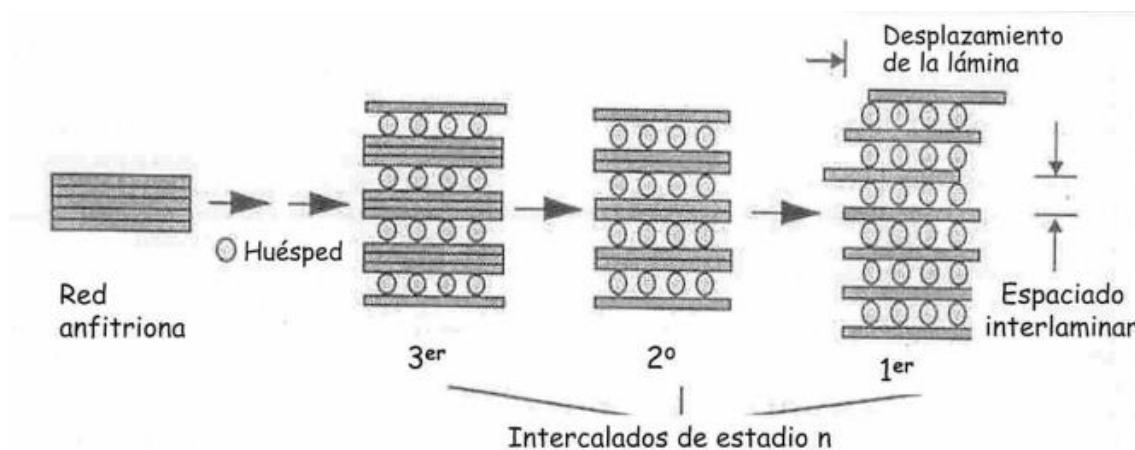


Figura 3.3 Mecanismo de *staging* en la formación de compuestos de intercalación en estructuras laminares. [55]

El grado o número de *staging* indica el número de cada cuántas láminas de la red se intercalan las especies huéspedes. Es decir, un compuesto de intercalación con *staging* 3 significa que cada 3 láminas de la red anfitriona se intercalan una de especies huéspedes (o sea, 3 láminas de red, 1 de huésped, 3 de red, 1 de huésped, y así sucesivamente). Se forma una especie de andamiaje que es favorable desde el punto de vista energético. El grafito es uno de los mejores ejemplos de este tipo de compuestos ya que según las condiciones de intercalación puede presentar diferente número de *staging*. [55]

3.4 Baterías recargables de litio metálico (MLRB)

La empresa “Moly Energy” fue la responsable de comercializar la primera batería secundaria que empleaba litio metálico en el electrodo negativo. En su electrodo positivo se usó TiS_2 , un compuesto de intercalación de estructura laminar. Como electrolito una disolución de perclorato de litio en dioxilano. A pesar del buen funcionamiento de sus electrodos el sistema resultó inviable debido a una serie de defectos en la interfase Li-metal/electrolito líquido que

aparecían durante el proceso de carga. Se formaban una especie de dendritas que iban acumulándose con cada ciclo de carga/descarga y esto suponía un sobrecalentamiento de la batería pudiendo ésta a incendiarse e incluso a explotar. [8, 34]

4. LA BATERÍA DE ION LITIO

La aparición de esta batería supuso una revolución en esta área de investigación. A principios de los 90 los vehículos eléctricos sufrían de la necesidad de una batería con mejores prestaciones que la que usaban los vehículos de combustión. La creciente demanda social de energías limpias para no contaminar el medio ambiente hizo especialmente deseable el desarrollo de la utilización de estos vehículos y fue así como surgieron nuevos sistemas basados en reacciones de especies de litio.

En pocos años este tipo de baterías se convirtieron en la principal fuente de energía de diferentes dispositivos electrónicos portátiles. Estas baterías son capaces de almacenar más energía por unidad de volumen o peso que las de Ni-Cd o las baterías ácidas de plomo.

La batería de ion-litio surgió con la necesidad de sustituir el litio metálico que se empleaban en las baterías recargables ya que formaba dendritas en los electrodos [28] y además se podía quedar aislado si no reaccionaba con el electrolito [53], lo que generaba que se usase un exceso de litio metálico respecto a la cantidad estequiométrica. Para solucionar estos dos problemas se propusieron dos alternativas:

- Baterías de litio con electrolito sólido: evita el crecimiento dendrítico, pero posee una baja conductividad iónica por su estado sólido.
- Baterías de ion-litio: Se sustituye el litio metálico por un electrodo donde se intercala o inserta el litio.

En la actualidad, el desarrollo tecnológico de las baterías de ion litio es muy grande, así como sus aplicaciones, las cuales algunas son:

- Información tecnológica: teléfonos móviles, videocámaras, cámaras digitales, ordenadores portátiles, etc.

- Herramientas y máquinas portátiles: taladros, sierras eléctricas, lijadoras, etc.
- Vehículos: Desde pequeños como carros de golf, hasta coches híbridos, autobuses eléctricos, etc. [28]

Las baterías de ion-litio presentan una estabilidad de unos 500 ciclos y se fabrican de distintos modelos y tamaños.

Japón fue el primer país en desarrollarlas en 1991 y actualmente, el país líder de fabricación de estas baterías es China, principal productor también de vehículos eléctricos, y se prevé que para 2025 aglutine la mitad de las ventas mundiales de éstos vehículos. Las baterías de iones de litio (Li-ion) representan más del 85% del mercado mundial.

Este tipo de mercado se espera que crezca a un ritmo de un 20% anual hasta alcanzar los 90.000 millones de euros en 2025, sobre todo por la demanda del vehículo eléctrico en China. China actualmente tiene una capacidad de producción de baterías tres veces mayor a la del resto del mundo. [17]

4.1 Funcionamiento General de una batería recargable de ion-litio

Como cualquier batería, esta se compone de un conjunto de celdas dispuestas en serie generalmente, y cada una de las celdas está formada por un electrodo positivo, un electrodo negativo, un circuito externo que pone los dos electrodos en contacto y el electrolito.

Una de las características de este tipo de baterías es que sus electrodos están formados por compuestos de intercalación que permiten que las reacciones que se producen sean reversibles.

La siguiente reacción muestra el proceso electroquímico redox que se produce en una batería de ion-litio:



Se trata de una reacción topotáctica y si los cambios estructurales que se producen por la inserción del huésped (iones Li^+) en el host no son muy drásticos, la reacción ocurre de manera reversible.

El litio está caracterizado por ser el metal más ligero ($P_m = 6,939 \text{ g/mol}$) y por poseer un elevado potencial estándar de reducción ($-3,050 \text{ V}$). Las sumas de estas dos características hacen que el elemento tenga unas propiedades energéticas muy favorables. [11, 13, 44]

El potencial tan negativo que posee el Litio hace que éste sea desfavorable termodinámicamente en disolventes protónicos, como por ejemplo en el agua, y esto hace que el diseño de las baterías de ion-litio haga uso de electrolitos no acuosos.

Por lo tanto, y a diferencia de las baterías de litio, el uso de compuestos de intercalación litiados en lugar de utilizar litio metálico como electrodo, aumenta la estabilidad en aire de estas baterías, haciendo así más fácil su diseño y ensamblado. [33, 28].

El funcionamiento está basado en la inserción y deserción de iones Li^+ utilizando como electrodos compuestos de intercalación. El potencial de salida de la batería corresponde a la diferencia de potencial entre los dos compuestos de intercalación, el cual puede ser estimado a partir de la diferencia de potencial de cada uno de ellos por separado respecto al par Li/Li^+ . Para que el potencial de la batería sea lo más alto posible como electrodo positivo se utilizan materiales con un alto potencial de intercalación respecto al litio y como electrodo negativo uno que lo tenga lo más bajo posible.

Uno de los dos electrodos debe contener previamente el litio en su estructura de modo que durante las sucesivas etapas de carga y descarga sean los iones Li^+ los que salgan de un electrodo para poder insertarse en el otro. [3, 18].

4.2 Procesos de carga y descarga

Durante el funcionamiento de una batería tienen lugar dos procesos químicos:

- Proceso de carga:

En este proceso se le suministra energía a la batería en forma de corriente eléctrica de forma que los iones Li^+ fluyen desde el electrodo positivo al electrolito, y de éste al electrodo negativo donde se produce la reducción de la

especie anfitrión y la inserción del ion huésped (Li^+). En el electrodo positivo se oxida el material de inserción.

El electrolito no permite el paso de electrones, pero si permite el de iones. Durante este proceso de carga, los electrones fluyen también del electrodo positivo al electrodo negativo, pero a través del circuito externo. De esta manera se incrementa el potencial entre ellos, aumentando así el voltaje de la celda (el electrodo positivo se hace más positivo y el negativo más negativo).

- Proceso de descarga:

En este proceso la batería suministra energía eléctrica. Es el proceso contrario al de carga. Los iones Li^+ esta vez fluyen del electrodo negativo al electrolito, y de este al electrodo positivo. Los electrones salen desde el electrodo negativo y a través del circuito externo viajan hasta el positivo. De esta forma se fuerza a los iones litio a salir del electrodo negativo y se produce la oxidación del mismo, y produciéndose la reducción del electrodo positivo. Se origina una disminución del voltaje de salida de la batería debido a que se modifica el potencial (E) suministrado por cada electrodo a medida que el proceso de descarga avanza.

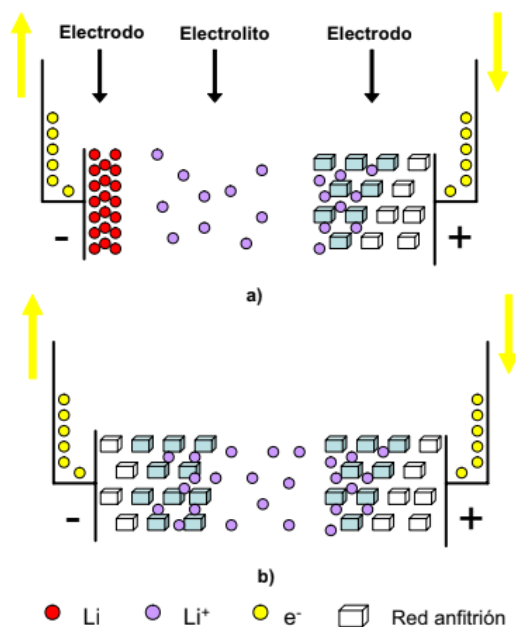


Figura 4.2 Esquema de a) Una batería de litio y b) Una batería de ion-litio [7]

La movilidad de los iones Li^+ es posible debido a que los dos electrodos están en contacto por electrolito el cual está formado por una sal de litio disuelta en un disolvente no acuoso. Las sales de litio más utilizadas son el perclorato de litio (LiClO_4) y hexafluorofosfato de litio (LiPF_6). Los disolventes más comunes son el carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), dimetoxietano (DME), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de dimetilo (DMC).

La siguiente figura muestra la estructura general de una batería de ion-litio:



Figura 4.2.1 Estructura de una batería de ion-litio [7]

Como colector de corriente del cátodo se utiliza una lámina de aluminio y una de cobre para el ánodo, ya que el cobre es un metal que no reacciona con los iones litio a bajos voltajes. Entre las láminas se dispone un separador el cual está constituido por finas películas porosas de propileno empapado del electrolito orgánico.

Generalmente, en el diseño de una batería de ion-litio, los compuestos utilizados como electrodos deben ser capaces de insertar litio a través de un proceso reversible, en donde se debe mantener una alta capacidad específica (energía liberada por unidad de masa de material activo, Ah/kg) durante los ciclos de carga y descarga. Sus estructuras, además, deben ser estables durante los ciclos sucesivos o de lo contrario las tensiones continuadas terminarían por destruirlos. [7]

4.3 Partes de una batería de iones litio

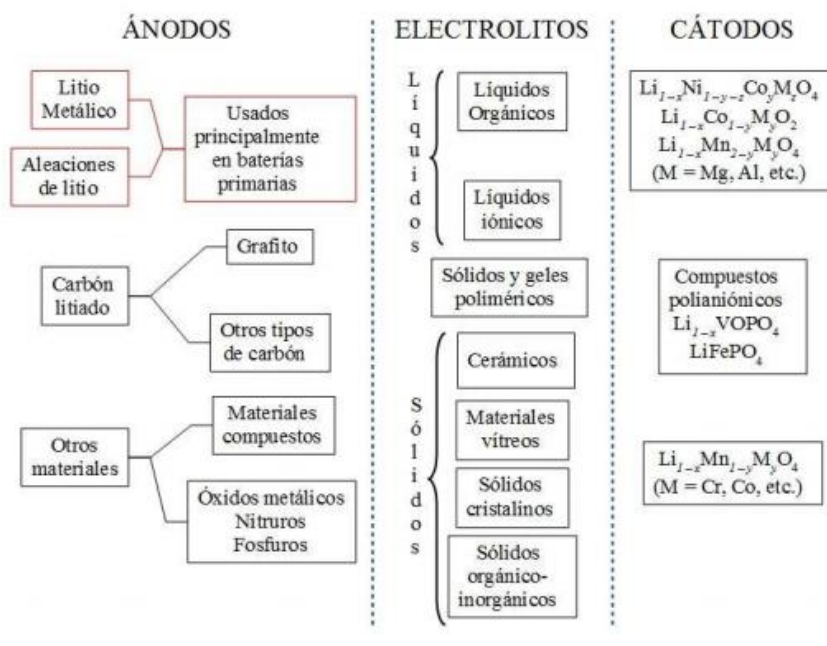


Figura 4.3 Tipos de materiales empleados en los componentes de las baterías de litio. [7]

4.3.1 Cátodo

Composición Química

Se utilizan materiales de elevada energía potencial de intercalación. Los materiales del electrodo positivo disponibles en el mercado para las baterías de ion litio utilizan un óxido de metal litiado como material activo del cátodo. Los primeros productos comercializados por Sony usaban LiCoO_2 . Recientemente, las celdas son diseñadas de manera que se utilicen materiales de bajo costo, como LiMn_2O_4 (espinela) o materiales con una alta capacidad culómbica, como $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. El interés comercial en LiNiO_2 ha disminuido a medida que se ha demostrado que es inestable, por la formación energética de NiO y oxígeno, y esto contribuye a importantes problemas de seguridad.

Para que los materiales del electrodo sean viables deben satisfacer un número de requisitos:

- Alta energía de reacción con el litio.
- Pueden incorporar grandes cantidades de litio.

- Incorporan litio de manera reversible sin cambios en la estructura.
- Alta difusión de iones litio
- Buena conductividad eléctrica.
- Insolubles en el electrolito.
- Bajo coste de síntesis

Estos factores se usan de guía a la hora de seleccionar y desarrollar los materiales para el electrodo positivo. Para permitir una gran capacidad, los materiales deben incorporar una gran cantidad de litio. Además, los materiales deben intercambiar reversiblemente ese litio con pequeños cambios estructurales que permitan un ciclo de vida largo y una alta eficiencia coulombica y energética. Para lograr un alto voltaje de celda y una alta densidad de energía, la reacción de intercambio de litio debe ocurrir a un alto potencial relativo del litio. Cuando una celda se carga o descarga, un electrón se retira o se devuelve al material positivo. Para que este proceso pueda ocurrir a un ritmo elevado, la conductividad electrónica y la movilidad de Li en el material debe ser alta. Además, el material debe ser compatible con el resto de materiales en la celda; en particular, no debe ser soluble en el electrolito. Finalmente, el material debe tener un costo aceptable.

Características de los materiales del electrodo positivo

Se han desarrollado una gran variedad de materiales para los electrodos positivos y muchos de estos están disponibles en el mercado. Los materiales que se utilizan tienen una de los dos tipos de estructuras. LiCoO_2 , LiNiO_2 y otros materiales relacionados como $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, tienen estructuras en capas, mientras que los materiales LiMn_2O_4 o “espinela” tienen una estructura de “marco” tridimensional. El término espinela se refiere al mineral (MgAl_2O_4), aunque también es usado para materiales con una estructura equivalente.

En el caso de LiCoO_2 o $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, los átomos de cobalto o níquel residen dentro de los octaedros de oxígeno, y los átomos de litio residirían en el espacio entre las capas de oxígeno. Los materiales LiMn_2O_4 (espinela), sin embargo, tienen un marco tridimensional o estructura de túnel basada en $\lambda - \text{MnO}_2$, como se ilustra en la siguiente figura:

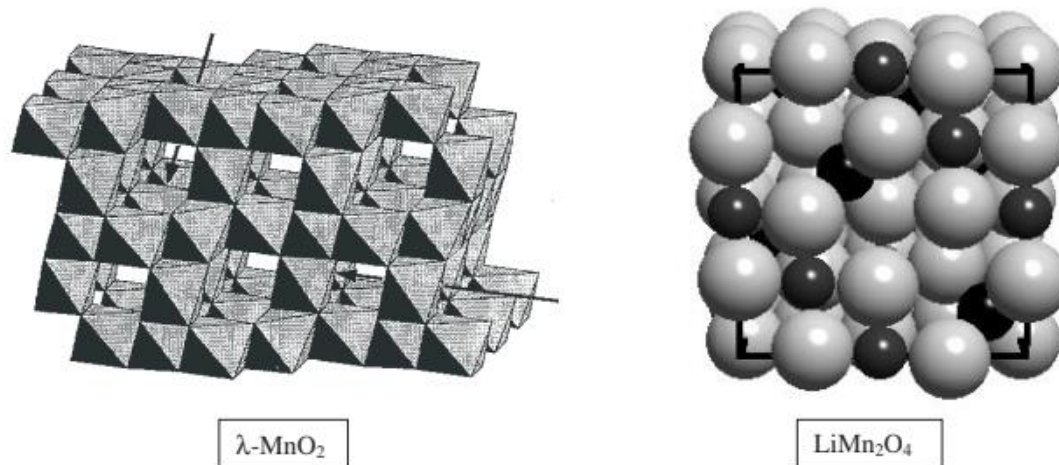


Figura 4.3.1 Estructura ideal de una espinela $\lambda\text{-MnO}_2$ y LiMn_2O_4 . El modelo de la izquierda muestra el manganeso centrado en octaedros de oxígeno de $\lambda\text{-MnO}_2$. En el modelo de la izquierda se muestra el oxígeno en gris y el litio en negro. (Cortesía de CISR y Michael Tucker) [19]

En la espinela, el litio rellena una octava parte de los huecos tetraédricos dentro de la estructura $\lambda\text{-MnO}_2$ en la cual octaedros de oxígeno centrados en manganeso rellenan la mitad de los huecos octaédricos.

El material más utilizado para la fabricación de estos electrodos es LiCoO_2 .

4.3.2 Ánodo

Se utilizan materiales de baja energía potencial de intercalación.

Las primeras baterías usaban grafito como material para el electrodo negativo [23]. La elección de carbón fue debido a los numerosos estudios que se realizaron en diferentes sistemas basados en el elemento carbono, como grafito y otros carbonos de baja cristalinidad [28]. Estos materiales tienen la capacidad de almacenar iones litio de forma reversible entre las láminas de átomos de carbono y desarrollar un potencial lo suficientemente bajo, en relación al par Li/Li^+ . La capacidad teórica máxima que proporciona el grafito se calcula

a partir de la inserción de un litio por cada seis átomos de carbono (LiC_6 , 372A·h/kg).

Aunque estos materiales cumplan los requisitos necesarios para su uso en las baterías actuales, presentan ciertas limitaciones como:

- 1) Pérdida de material debido a la intercalación de litio con el consiguiente hinchamiento y aumento significativo del parámetro de red.
- 2) Deterioro del electrodo como consecuencia de fenómenos de co-intercalación del disolvente.
- 3) En materiales menos sensibles a sufrir procesos de co-intercalación, se pierde capacidad después de la primera intercalación del litio.

Tipos de Carbono

Existen distintos tipos de materiales de carbono disponibles industrialmente y la estructura del carbón está muy influenciada en sus propiedades electroquímicas, como en su capacidad de intercalación de litio y potencial. La estructura básica para los materiales de carbón es una lámina plana de átomos de carbono dispuestos en una matriz hexagonal como se muestra en la siguiente figura:

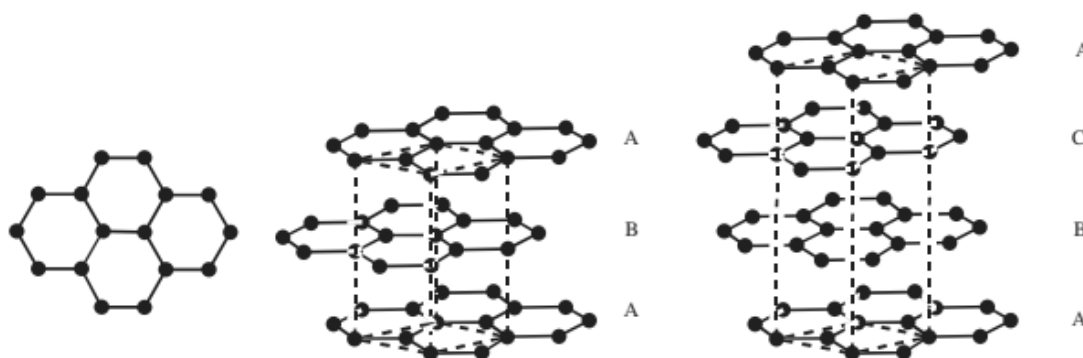


Figura 4.3.2 Estructura hexagonal de láminas de carbono y estructuras de hexágonos (2H) y romboédrica (3R) de grafito. [19]

Estas láminas se apilan de forma periódica en el grafito. En el grafito Bernal, el tipo más común de apilamiento es de la forma ABABAB que resulta en grafito hexagonal o también llamado grafito 2H. También existe otro tipo de apilamiento menos común de forma ABCABCABC, denominado romboédrico o grafito 3R.

En la mayoría de los materiales reales se produce un desorden, incluyendo también el orden de apilamiento 2H y 3R y otros apilamientos aleatorios. La forma más precisa de identificar un grafito es especificar las fracciones relativas de 2H,3R o apilamientos aleatorios. Se han desarrollado una gran gama de formas de carbono con un rango de aleatoriedad en sus apilamientos y distintas morfologías. Esta aleatoriedad en los apilamientos corresponde a planos de grafito que son paralelos pero se encuentran desplazados o rotados (denominados trastorno turboestrático) o aquellos planos que no son paralelos (carbonos no organizados). El rango de estas morfologías puede ir desde platos planos en grafito natural, hasta fibras de carbono o esferas.

Los materiales de carbono pueden considerarse como diferentes agregados de una unidad estructural básica (BSU) consistente en dos o tres planos paralelos con un diámetro de 2nm. Estas unidades pueden orientarse de manera aleatoria, que resulta en carbón negro, o orientarse en un plano, eje o punto, que da como resultado un grafito plano o alargado. [HandBook of Batteries]

Intercalación electrolítica y por etapas en carbono

Cuando el litio es intercalado en el grafito, la estructura ABAB se transforma en una estructura del tipo AAAA y se pueden observar variaciones en el voltaje.

El voltaje de una celda de Li/grafito varía a medida que se va intercalando litio entre sus capas formando una especie de "islas" que se distribuyen de forma homogénea. La etapa más rica en litio se denomina etapa 1 y se forma en el voltaje más bajo. A medida que se elimina el litio se van formando fases superiores.

Se ha demostrado que en el primer ciclo se forman capas de pasivación en las superficies de los electrodos. Estas capas se forman como resultado de la reacción del electrolito con la superficie del electrodo. Estas capas contienen litio que no es electroquímicamente activo, y da como resultado una formación irreversible, que es una propiedad indeseable para la mayoría de los materiales y ocurre en su primer ciclo. Esto resulta en una pérdida de capacidad irreversible. Las celdas que utilizan grafito como material en vez de coque de carbón

presentan una curva de descarga mucho más plana, lo que se traduce en una reducción de esta pérdida de capacidad irreversible.

Nuevos materiales empleados como electrodos negativos

Las limitaciones nombradas anteriormente han motivado un creciente interés en el desarrollo de materiales inorgánicos alternativos capaces de actuar como electrodos negativos y de suministrar mayores capacidades que permitan la fabricación de baterías de altas prestaciones energéticas. Se han propuesto nuevos materiales que se pueden agrupar en:

- a) Óxidos, calcogenuros y nitruros de metales de transición.
- b) Metales que formen aleaciones reversibles de litio, como Al, Sn, Si, In, Pb, Sb y Ag.

Estos nuevos materiales tienen la característica de que pueden reaccionar con el litio de manera electroquímicamente reversible sin que ocurran reacciones de inserción. Hay dos tipos de reacciones que cumplen estas condiciones:

- Reacciones donde el compuesto sufre una descomposición reversible al reaccionar con el litio.
- Reacciones en las que el litio forma aleaciones reversibles.

Estas nuevas propuestas han supuesto una revolución en el ámbito de las baterías ion-litio ya que además de descubrirse nuevos mecanismos de reacción, se han desarrollado también nuevos materiales con mayores densidades energéticas comparadas con el grafito y que permiten el diseño de baterías de altas prestaciones energéticas.

Como materiales alternativos de este tipo destacan los carbones, los óxidos de metales de transición 3d que están teniendo hoy día un gran desarrollo como electrodos en las baterías ion-litio.

4.3.3 Electrolito

Tradicionalmente se usaban como electrolitos soluciones de sales de litio no acuosas de elevada conductividad del ión litio. El problema era su elevada inflamabilidad por lo que es importante su sustitución por electrolitos sólidos. El uso de este tipo de electrolitos puede evitar el cortocircuito de las celdas

bloqueando el crecimiento dendrítico de litio hacia el electrodo positivo. Aunque su uso parezca una buena solución a los inconvenientes que causan los electrolitos líquidos también cuentan con importantes limitaciones en algunos de los parámetros característicos para su uso. Poseen baja conductividad iónica comparada con electrolitos líquidos reduciendo la potencia específica de la celda. Aún así estas baterías pueden llegar a ser útiles en aplicaciones que no requieren una potencia específica muy alta. Se pueden evitar problemas de co-intercalación del disolvente y de disolución o degradación del material activo. Desde el punto de vista mecánico, el uso de materiales con buenas propiedades plásticas obtenidas tras la fabricación del electrolito permite el diseño de baterías de formas muy diversas y adaptables [14]. El uso de electrolitos sólidos evita el riesgo de fugas del electrolito en caso de que se produzca la ruptura de la batería, factor importante para la conservación del medioambiente [36].

Entre los materiales estudiados destacan los electrolitos poliméricos sólidos, como los óxidos de polietileno, y los electrolitos sólidos inorgánicos [20]. La principal diferencia reside en el mecanismo de transporte de iones. Los electrolitos poliméricos presentan una conductividad iónica relativamente alta a temperatura ambiente y una alta ductilidad para fáciles diseños de fabricación. Los inorgánicos muestran una mayor estabilidad térmica y química y un mayor intervalo de voltaje útil. La principal desventaja de ambos es que no alcanzan los valores de conductividad obtenidos con las soluciones orgánicas de litio [20, 38, 43]. La combinación de ambos componentes orgánicos e inorgánicos en electrolitos híbridos resulta interesante ya que presentan un conjunto de propiedades con mayores posibilidades de sustituir a los electrolitos líquidos [41].

Los electrolitos empleados deben cumplir ciertos requisitos como [16]:

- Conservación de la interfase electrodo/electrolito cuando hay cambios en el volumen del electrodo.
- Conductividad iónica del ión litio superior a 10^{-4} Scm^{-1} , en el rango de temperatura de operación de la batería.
- Conductividad eléctrica inferior a 10^{-1} Scm^{-1} .
- Estabilidad química a temperaturas cercanas al ambiente y bajo temperaturas de funcionamiento a alta potencia.

- Cumplir condiciones de seguridad: Electrolito no inflamable, no explosivo y no tóxico.

Electrolitos líquidos (comerciales)

Los electrolitos líquidos no acuosos son el tipo de electrolito más empleado en la fabricación de baterías recargables de litio. En comparación con los sólidos presentan ventajas como un mayor intervalo de temperaturas de trabajo, contacto interfacial permanente entre los electrodos, permite pequeños cambios de volumen y su conductividad suele ser mayor. Los sólidos tienen la ventaja de no necesitar separadores donde impregnar el líquido y son resistentes a tensiones mecánicas y facilitan el montaje de la batería. Los electrolitos líquidos empleados consisten en una mezcla de disolventes orgánicos con sales de litio procurando una mayor difusión y migración de los iones litio en el fluido. Un electrolito líquido no acuoso ideal debe tener las siguientes propiedades:

- Alta conductividad ($3 \cdot 10^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$) en un amplio intervalo de temperaturas.
- Un amplio intervalo de potencial, desde 1,5 V hasta voltajes superiores a 4,5 V para cátodos de alto potencial.
- Baja presión de vapor.
- Buenas propiedades de solvatación para los iones.
- Buena estabilidad química y térmica.
- Baja toxicidad, biodegradable y bajo costo.

Entre los disolventes empleados se encuentran los carbonatos: ésteres cíclicos como Propilen-carbonato (PC), etilen-carbonato (EC), ésteres de cadena abierta dietil-carbonato (DC), dimetil-carbonato (DMC) y etil-metil-carbonato (EMC), éteres (DIOX, DME, THF), compuestos orgánicos de azufre (SO_2 , SOCl_2 , cloruro de sulfonil metano (MSC), sulfito de etileno (ES) y metilpropil carbonato (MPC).

Los primeros electrolitos utilizados estaban basados en sales de litio con aniones tipo ClO_4^- , así como en aniones de ácidos de Lewis tipo XF_n , como por ejemplo BF_4 o AsF_6 y PF_6 . Estas sales no se oxidan ni se reducen de forma fácil en las proximidades de los electrodos, por eso son los aniones preferidos en las

baterías recargables de litio. El hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) es una alternativa más estable en un amplio intervalo de temperaturas [32]. Debido a su estabilidad frente a la oxidación y alta conductividad, estas soluciones de LiPF_6 en carbonatos orgánicos son los electrolitos más empleados en la fabricación de baterías recargables de ion litio.

El hecho de que muchos sistemas requieren electrolitos con una ventana de potencial amplia se ha desarrollado la sal de bis-oxalato borato de litio (LiBOB), que trabaja a mayores potenciales y no produce HF como en el caso de la sal de LiPF_6 . El inconveniente es que el gran peso molecular del anión le resta movilidad empeorando así su cinética [9].

Otras sales de litio que podemos encontrar son el carbonato de litio (Li_2CO_3), oxalato de litio [$(\text{LiCO}_2)_2$], fluoruro de litio (LiF), hidróxido de litio (LiOH), litio metil-carbonato ($\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$) y litio etil-carbonato ($\text{LiOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$). Para la caracterización de baterías de ión litio así como los electrodos por separado se emplea el electrolito líquido de sal de hexafluorofosfato de litio en etilen-carbonato y dimetil-carbonato en relación 1:1 en peso (LiPF_6 EC/DMC 1:1 en peso) [16,42].

En la actualidad se investigan otros posibles candidatos basados en grandes aniones moleculares con carga aniónica deslocalizada ya que estos muestran una buena estabilidad frente a la oxidación electroquímica y ofrecen una excelente estabilidad térmica frente a los basados en ácidos de Lewis. Entre los más destacados podemos destacar el triflato (CF_3SO_3), alquilboratos (BMe_4), el litio bis(trifluorometano-sulfonil)imida ($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$), la imida cíclica $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_4(\text{SO}_2)]$ [37] o la sal $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ [12].

En lo referido al electrolito líquido, se han realizado variaciones en su formulación para incluir nuevas sales que presentan ventajas en cuanto a estabilidad térmica o disolventes alternativos con más rango de estabilidad electroquímica. Se ha barajado la posibilidad de usar líquidos iónicos como disolventes ya que aportarían ventajas importantes respecto a la seguridad de la batería. También se ha probado a usar líquidos inorgánicos como LiAlCl_4 y SO_2 , ya que tienen buena conductividad iónica y no son inflamables. Los principales

inconvenientes para su implementación son su elevado precio y su limitada resistencia en condiciones muy reductoras [15,42,43].

Electrolitos sólidos

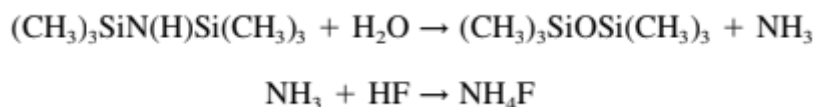
Este tipo de electrolitos poseen excelentes propiedades mecánicas por lo que permiten muy buen control de la nanoestructura. La conductividad iónica es más baja que para los electrolitos líquidos. Principales tipos de electrolitos sólidos para baterías [15]:

- *Electrolitos sólidos poliméricos:* Actúan como un separador de los electrodos y presentan una amplia flexibilidad en cuanto a su procesamiento y diseño. Son capaces de mantener el contacto entre la interfase electrodo/electrolito durante pequeños cambios en el volumen del electrodo en estado de carga. Destacan los óxidos de polietileno (PEO) que contienen una sal de litio en su estructura (LiPF_6 , LiAsF_6). También destacan polímeros basados en poliacrilonitrilo (PAN), polimetilmetacrilato (PMMA), fluoruros de poli-vinilideno (PVdF), fluoruros de poli-vinilideno, éteres de poliamida y polifosfacenos [33]
- *Electrolitos sólidos inorgánicos:* Tienen conductividades cercanas a 10^{-4} Scm^{-1} . Su problema es que no conserva fácilmente la interfase electrodo/electrolito durante el ciclado de la batería lo que conlleva a tener problemas de operación cuando se desarrollan las baterías a gran escala, debido a que se producen significativos cambios de volumen en estas estructuras. Se emplean actualmente en baterías de lámina delgada. [15]
- *Electrolitos Sólidos Híbridos:* Formados por compuestos de naturaleza netamente orgánica con compuestos de naturaleza inorgánica unidos a nivel molecular. Este campo de la ciencia ha tomado gran relevancia en investigación en los últimos años [46].

4.3.4 Aditivos

Para mejorar aún más el rendimiento de una batería, se han desarrollado aditivos de electrolito. Algunos como el BF_3 , y complejos relacionados, han sido diseñados para pasivar (formar una película inerte con función protectora) la superficie del electrodo, reduciendo así su propensión a degradarse. Otros, como el hexametildisilazano (HDMS), se han utilizado para reducir la resistencia

interfacial y reaccionar e inmovilizar agua y HF, mejorando así el rendimiento de la celda.



Para ilustrar la utilidad de estos aditivos, la siguiente figura muestra la capacidad específica de una batería Li/LiMn₂O₄ ciclada a 55°C usando un electrolito con y sin el aditivo HMDS. Como se puede observar, la celda con el aditivo HMDS presenta una disminución de la capacidad, debido a que remueve el agua y las impurezas de HF que contribuyen a la degradación de los materiales del electrodo.

5. Premio Nobel de Química 2019

La Real Academia Sueca de Ciencias otorgó el pasado año 2019 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.

Cada uno de los galardonados ha jugado un papel crítico en la creación de estas baterías.

El efecto de intercalación de litio fue demostrado por Jean Rouxel y colaboradores [5] y por M. Stanley Whittingham y Fred Gamble [49], los cuales demostraron que el litio puede ser químicamente intercalado en el material Li_xTiS₂ en todo el rango estequiométrico (0 < x ≤ 1) con un pequeño efecto de expansión. El material era análogo a CdI₂-NiAs, y los iones de litio ocupan de manera progresiva los huecos octaédricos de los espacios interlaminares (huecos de Van der Waals).

Estos prometedores estudios inspiraron a Whittingham a explorar la intercalación electrolítica en tales materiales [49] y ya en 1973 proponen materiales como electrodos en baterías. Posteriormente se instaló una batería recargable en 1976 [49].

De forma paralela al desarrollo del ánodo, también se buscaron mejores materiales de cátodo para adquirir una fuerza electromotriz-de celda más alta en combinación con ánodos de mayor potencial que el litio metálico. Un gran avance

se produjo en 1979/1980 cuando John B. Goodenough y sus compañeros de trabajo en la Universidad de Oxford, Reino Unido, descubrieron que Li_xCoO_2 , otro calcogenuro metálico intercalado de tipo MX_2 , podría servir como material de cátodo [15]. Goodenough razonó que cuando X en MX_2 es un pequeño elemento electronegativo, un proceso de absorción de cationes resultante estaría asociado con un gran cambio negativo de energía libre y un alto voltaje de celda. Con una X de oxígeno, la situación fue considerada especialmente prometedora, también dado que se propuso que los iones de litio fueran lo suficientemente móviles en matrices de oxígeno compactas. El razonamiento resultó ser correcto y el material de CoO_2 mostró un potencial muy alto de aproximadamente 4-5 V en relación con Li^+/Li y una constante de difusión aproximada para iones de litio de aproximadamente $5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ a temperatura ambiente. John Goodenough entonces predijo que el cátodo podría tener un potencial aún mayor si estuviera hecho de óxido metálico en lugar de sulfuro metálico. Es la persona con más edad que gana un Premio Nobel, a la edad de 97 años.

En 1985 se produjo otro gran avance cuando un grupo liderado por Akira Yoshino en AsahiKasei Corporation, Japón, identificó que ciertas calidades de coque de petróleo eran estables bajo las condiciones electroquímicas requeridas. Yoshino había hecho inicialmente intentos con el recientemente descubierto polímero conductor de poliacetileno como material de ánodo, pero pronto fihó su atención en las fibras de carbono cultivadas en fase de vapor (VGCF) y, finalmente, el coque de petróleo tratado térmicamente. Este último material contenía una mezcla de dominios cristalinos y no cristalinos y los investigadores pudieron identificar cualidades particularmente estables, de alto rendimiento y con grados específicos de cristalinidad. Se asumió que las regiones circundantes protegían los dominios cristalinos de la exfoliación, y los iones de litio podían ser eficiente y repetidamente intercalados en los materiales. Además, los materiales mostraron un potencial suficientemente bajo en relación con Li^+/Li (0,5V aprox.), al mismo tiempo que puede acomodar una gran cantidad de iones de litio.

Con estos materiales efectivos para el ánodo, Yoshino pudo desarrollar una batería de ion-litio eficiente y funcional basada en una celda de transferencia de iones.

Los descubrimientos de John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino podría decirse que han tenido un impacto tremendo en nuestro mundo. Por tanto, la batería de iones de litio ha sido una parte importante en la revolución de la electrónica móvil, así como el cambio continuo de vehículos impulsados por combustibles fósiles al transporte impulsado por electricidad. Durante las últimas décadas, éste desarrollo ha progresado rápidamente, y podemos esperar que se produzcan muchos más descubrimientos importantes en la tecnología de las baterías. Estos avances futuros indudablemente conducirán a nuevas mejoras en nuestras vidas, no solo para nuestra conveniencia, sino también con respecto a los entornos globales y locales y, en última instancia, la sostenibilidad de todo nuestro planeta.

REFERENCIAS:

- [1] Aguado-Monsonet, M.A., Bontoux, L., Nuevas Tecnologías para Baterías: Desarrollos Prometedores, The IPTS Report, 36 (1999) 366-375.
- [2] Aifantis, K.E., Hackney, S., Vasant Kumar, R., High Energy Density Lithium Batteries, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [3] Armand M. In: "Materials for advanced batteries", Murphy, D.W., Broadhead, J., Steele, B.C., Ed. Plenum Press, New York, 1980.
- [4] Besenhard, J.O., ed. Handbook of battery materials, WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1999.
- [5] Bichon, J., Danot, M., Rouxel, J. Systematique Structurale Pour Les Series d'intercalaires Mxtis2 (M= Li, Na, K, Rb, Cs). ComptesRendus Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chim., 276 (1973) 1283–1286.
- [6] Bijani Chiquero, S., Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu₂O. Aplicación como Electroodos de Baterías de Ión-Litio, Tesis doctoral, Universidad de Málaga, 2007, 7, 8 y 9
- [7] Bijani Chiquero, S., Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu₂O. Aplicación como Electroodos de Baterías de Ión-Litio, Tesis doctoral, Universidad de Málaga, 2007, 10,11.
- [8] Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1990, San Diego, Estados Unidos: Academic Press Inc.
- [9] Bruce, P.G., Scrosati, B., Tarascon, J.M., Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. Angew. Chem. Int. Ed., 47 (2008) 2930-2946.
- [10] Contestabile, M., et al., Battery electric vehicles, hydrogen fuel cells and biofuels. Which will be the winner? Energy&Environ. Sci., 2011.
- [11] Dell, R.M., Solid State Ionics, 134 (2000) 139.
- [12] Dominey, L.A., Koch, V.R., Blakley, T.J., Thermally Stable Lithium Salts for Polymer Electrolytes, Electrochimica Acta, 37(9) (1992) 1551-1554.
- [13] Fischer, L., Winkler, G., Jander, G., Z. Elektrochem., 62 (1958) 1.

- [14] García-Alvarado, F., Baterías Recargables de Litio: Fundamentos y Materiales, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 35(5) (1996) 327-336.
- [15] Goodenough, J. B., Mizushima, K. Fast Ion Conductors. US patent no. 4.357, 215, 1982.
- [16] Goodenough, J.B. and Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries, Chem. Mater., 22 (2010) 587-603.
- [17] Innocenzi, P., Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a
- [18] Lazzari, M., Scrosati, B., J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 773.
- [19] Linden, D., Reddy, T.B., Handbook of Batteries, 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 2011, cap. 35. P.1080-1090
- [20] Liu, Y., Lee, J.Y., Hong, L., Morphology, Crystallinity, and Electrochemical Properties of In Situ Formed Poly(ethylene oxide)/TiO₂ Nanocomposite Polymer Electrolytes, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 2815-2822.
- [21] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0<x<-1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. Mater. Res. Bull. 15 (6) (1980), 783–789.
- [22] Nagamedianova, Z., Sánchez Cervantes, E.M., Nuevos Materiales con Potencial Aplicación en Microbaterías de Litio. Ciencia UANL, X(4) (2007) 443-450.
- [23] Nagaura, T., Tozawa, K., Prog. Batteries Sol. Cell., 9 (1990) 209.
- [24] Nakajima, T. and Groult, H., Fluorinated Materials for Energy Conversion, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [25] Niitani, T. et al., Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure, Journal of Power Sources, 146 (2005) 386-390.
- [26] OCDE/AIE, World Energy Outlook, Edición 2013, 2013, International Energy
- [27] Ormazabal, J.M., Política Energética y Desarrollo, in Doc. 902011, Fundación Ciudadanía y Valores, Madrid, p. 7.
- [28] Owen, J.R., Chem. Soc. Rev., 26 (1997) 259. 262

- [29] Quartarone, E., Mustarelli, P., Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 2525-2540.
- [30] Rieger, P.H., *Electrochemistry*. 2nd. Ed., New York: Chapman & Hall, 1994.
- [31] Rueter, G., Romero-Castillo, E., Hacia el Cambio del Modelo Energético, in *Deutsche Welle* 2012: Alemania.
- [32] Salomon, M. and Scrosati, B., Lithium Batteries: Present Trends and Prospects, *Gazzetta Chimica Italiana*, 126(7) (1996) 415.
- [33] Sánchez, L., *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 97 (2001) 12.
- [34] Schraml-Marth, M., et al., Porous silica gels and TiO₂/SiO₂ mixed oxides prepared via the sol-gel process: characterization by spectroscopic techniques, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 143 (1992) 93-111.
- [35] Scrosati, B., Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [36] Shokoohi, F.K., et al., Low Temperature LiMn₂ O₄ Spinel Films for Secondary Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(7) (1992) 1845-1849.
- [37] Song, J.Y., Wang, Y.Y., Wan, C.C., Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 77 (1999) 183-197.
- [38] Souza, F.L., et al., Sol-Gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices. *Solid State Ionics*, 166 (2004) 83-88.
- [39] spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316 (2003) 309-319.
- [40] Tarascon, J.M., Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [41] Tarascon, J.M., Key Challenges in Future Li-Battery Research. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 368 (2010) 3227-3241.

- [42] Tasaki, K. et al., Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12) (2009) A1019-A1027.
- [43] Tigelaar, D.M., M.A.B. Meador, and W.R. Bennett, Composite Electrolytes for Lithium Batteries: Ionic Liquids in APTES Cross-Linked Polymers, *Macromolecules*, 40 (2007) 4159-4164.
- [44] Venugopal, G., Moore, J., Howard, J., Pendalwar, S., *J. Power Sources*, 77
- [45] Vong, M.S.W., Bazin, N., Sermon, P.A. Chemical modification of silica gels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8 (1997) 499-505.
- [46] Walcarius, A., Electrochemical applications of silica-based organic-inorganic hybrid materials. *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1589-1592.
- [47] Webber, A., Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and Their Mixtures, *Journal of The Electrochemical Society*, 138(9) (1991) 2586-2590.
- [48] Wenkel, R., Papale, C., Cambios de Rumbo en el Panorama Energético, in *Deutsche Welle* 2012, Alemania.
- [49] Whittingham, M. S., Electrointercalation in Transition-Metal Disulphides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 328–329.363-371.1126-1127.
- [50] Yao, N.P., Heredy, L.A., Saunders, R.C., *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1039.
- [51] Yeager, E. and White, R.E. In: Bockris, J.O'M, Conway, B.E., "Comprehensive treatise of Electrochemistry", Vol. 3, Ed. Plenum Press, New York, 1981.
- [52] Yoda, S., Ishihara, K., The Advent of Battery-Based Societies and the Global Environment in the 21st Century. *Journal of Power Sources*, 81–82(0) (1999) 162-169.
- [53] Yoshimatsu, I., Hirai, T., Yamaki, J., *J. Electrochem. Soc*, 126 (1979) 349.

Páginas webs

[54] Battery-University. Global Battery Markets.
http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets.

[55] http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:revista100cias-2004-numero7-5060/Compuestos_intercalacion.pdf

[56] http://www.robotcombat.com/products/images/bp_configs/pdf/ANR26650M1.pdf

[57] https://docs.google.com/document/d/1oki-xrm_SdGnCp8sGnE-gbioTOymP35Uo9A4wzR_1XY/edit

[58] <https://murciaeconomia.com/art/63636/china-y-las-baterias-de-ion-litio-para-vehiculos-electricos>

[59] <https://quimica.fandom.com/wiki/Litio>

[60] <https://www.liceoagb.es/quimigen/redox3.html>

[61] <https://www.shutterstock.com/es/g/Sergey+Merkulov?searchterm=pila%20de%20voltaAutor:SergeyMerkulov>