



## Uso de cerámicos de litio para la producción de energía:

### I) Las baterías de litio

**Heriberto Pfeiffer Perea**

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México*

*Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510, México DF, México.*

*Correo electrónico: [pfeiffer@iim.unam.mx](mailto:pfeiffer@iim.unam.mx)*

### RESUMEN

Las demandas energéticas, a nivel mundial, se incrementan día a día. Por lo tanto, la generación de nuevas fuentes de energía es una rama de la ciencia de gran importancia en la actualidad. En este sentido, los materiales cerámicos de litio son parte importante en diferentes procesos de producción de energía: 1) La energía generada a partir de las llamadas baterías de litio y la posible generación de energía en los reactores de fusión nuclear. A continuación se presentan un par de artículos de difusión, en donde se explican los fundamentos y tipos de cerámicos de litio empleados en cada caso. Inicialmente, el presente trabajo a la generación de energía mediante las llamadas baterías de litio, en donde se desarrolla descriptivamente los diferentes materiales anódicos, catódicos y electrolitos, así como sus características, propiedades y perspectivas.

*PALABRAS CLAVE: Baterías; Cerámicos; Energía; Litio*

En los próximos años, se requerirá en el mundo de una mayor cantidad de energía ambientalmente limpia y a un costo económico razonable. Además, en pocos años las fuentes



tradicionales de energía, como el petróleo, se volverán cada vez más caras y escasas: Por lo tanto, se requerirá que las nuevas tecnologías se vuelvan más accesibles y de costo razonable.

Por otro lado, los cerámicos de litio son un conjunto muy amplio de materiales que se aplican en muy diferentes campos de la ciencia. Tan sólo por mencionar algunos de estos campos: En la generación de vidrios refractarios; en sistemas eléctricos y electrónicos y en los últimos diez años como posibles materiales captadores de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Alcérreca-Corte, 2008; Lu, 2000; Mosqueda, 2006; Palacios-Romero, 2008; Yang, 1999). Sin embargo, existen otros dos campos de investigación de estos materiales cerámicos de litio que están íntimamente relacionados con la producción de energía. Por un lado, algunos cerámicos de litio como el cobaltato de litio ( $\text{LiCoO}_2$ ) y el manganato de litio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), se emplean como cátodos en la fabricación de baterías de litio. Por el contrario, otros cerámicos de litio, tales como, el óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), el aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ), los silicatos de litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), y los zirconatos de litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ), se han propuesto como posibles materiales generadores de tritio para el funcionamiento de los reactores de fusión nuclear. En este trabajo se describen únicamente los materiales de interés para las baterías de litio, ya que los materiales de interés nuclear se describirán en un segundo artículo (*Uso de cerámicos de litio para la producción de energía: II) Los reactores de fusión nuclear*).

Dentro del desarrollo de nuevas tecnologías, la generación de energía para sistemas portátiles adquiere cada día más importancia. Así, en los últimos años, se ha intensificado el estudio de materiales para baterías recargables, particularmente de litio, debido al desarrollo de aparatos electrónicos portátiles. En este tipo de acumulador, los materiales de los electrodos deben respetar un cierto número de condiciones, tanto para el buen funcionamiento de la batería como para su comercialización. Desde el punto de vista económico, el material debe ser lo más barato posible, lo que



implica a la vez una materia prima y un proceso de fabricación poco costosos; además debe ser un material no contaminante.

Actualmente, las baterías de litio son uno de los componentes clave para equipos como los teléfonos celulares, los equipos de foto y video, las computadoras portátiles y otros equipos de telecomunicación. Una de las ventajas de este tipo de baterías es que son más ligeras y de menor tamaño, en comparación con otras baterías (figura 1). La investigación en el estudio de las baterías de litio está fundamentada en el hecho de que el litio es el metal más electropositivo ( $-3.04\text{ V}$  vs electrodo estándar de hidrógeno), además de también ser el metal más ligero,  $6.94\text{ gr/mol}$  (Tarascon, 2001; Broussely, 1999; Vincent, 1999; Dell, 2000). La combinación de estas dos características favorece al estudio de las baterías de litio, las cuales presentan una capacidad específica teórica de  $3860\text{ Ah/Kg}$ , en comparación con los  $820$  y  $260\text{ Ah/Kg}$  para las baterías de zinc y plomo. Sin embargo, el potencial estándar de reducción de litio es menor a  $-3.0\text{ V}$ , por lo que el metal es termodinámicamente inestable en solventes protónicos, como el agua. Por lo tanto, las baterías de litio deben de trabajar con electrolitos no acuosos o sólidos.

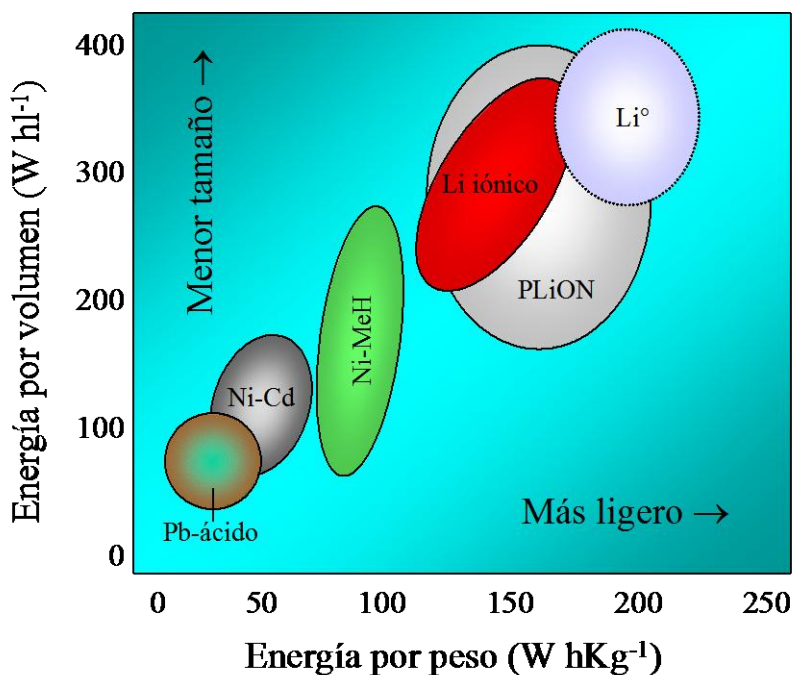
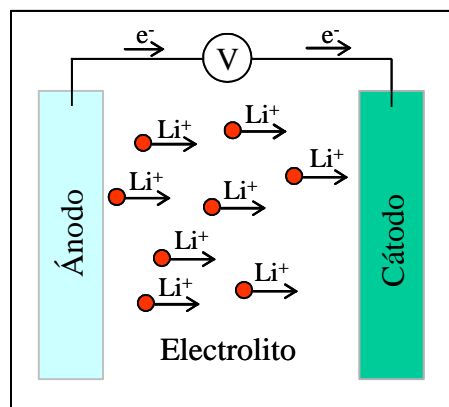


Figura 1. Comparación de los diferentes tipos de baterías en función de la densidad de energía por volumen y por peso (Tarascon, 2001).

Los tipos de acumuladores comerciales más comunes actualmente son las baterías de plomo, las de níquel-cadmio y más recientemente, níquel-metal-hidruro y litio-ión. El sistema más antiguo, el acumulador de plomo, se encuentra en desventaja debido a la toxicidad del plomo y su baja capacidad másica ( $< 30 \text{ Wh/Kg}$ ), que lo limita a las aplicaciones “pesadas”. El acumulador níquel-cadmio presenta una capacidad másica más elevada ( $\approx 50 \text{ Wh/Kg}$ ), pero contiene también elementos tóxicos, por lo que se le ha remplazado progresivamente por el sistema níquel metal-hidruro. En comparación, las baterías litio-ión proporcionan una ganancia importante en capacidad ( $100\text{-}130 \text{ Wh/Kg}$ ), desafortunadamente, el compuesto con el mejor desempeño (utilizado actualmente en las baterías comerciales) el óxido  $\text{LiCoO}_2$ , presenta inconvenientes en cuanto al precio y toxicidad del cobalto. Es por ello que actualmente están en curso numerosas investigaciones para desarrollar nuevos materiales que puedan emplearse como electrodos, a la vez con mejores características en su comportamiento electroquímico y no contaminante.



En los últimos 20-25 años se han reportado gran cantidad de estudios sobre las baterías de litio, primarias y secundarias. Entendamos por baterías de litio primarias aquellas baterías que no se pueden recargar, y por baterías de litio secundarias aquellas que son recargables. En la figura 2 se presenta un esquema general de una batería de litio. El principio general del funcionamiento de las baterías de litio, esta basado en la difusión de los átomos de litio, del ánodo al cátodo. Para que esto se pueda realizar, el electrolito debe presentar buenas propiedades como conductor iónico, pero no debe de conducir los electrones, en otras palabras, debe de ser un mal conductor electrónico. Por lo tanto, los electrones se moverán a través de la conexión establecida, produciéndose la electricidad.

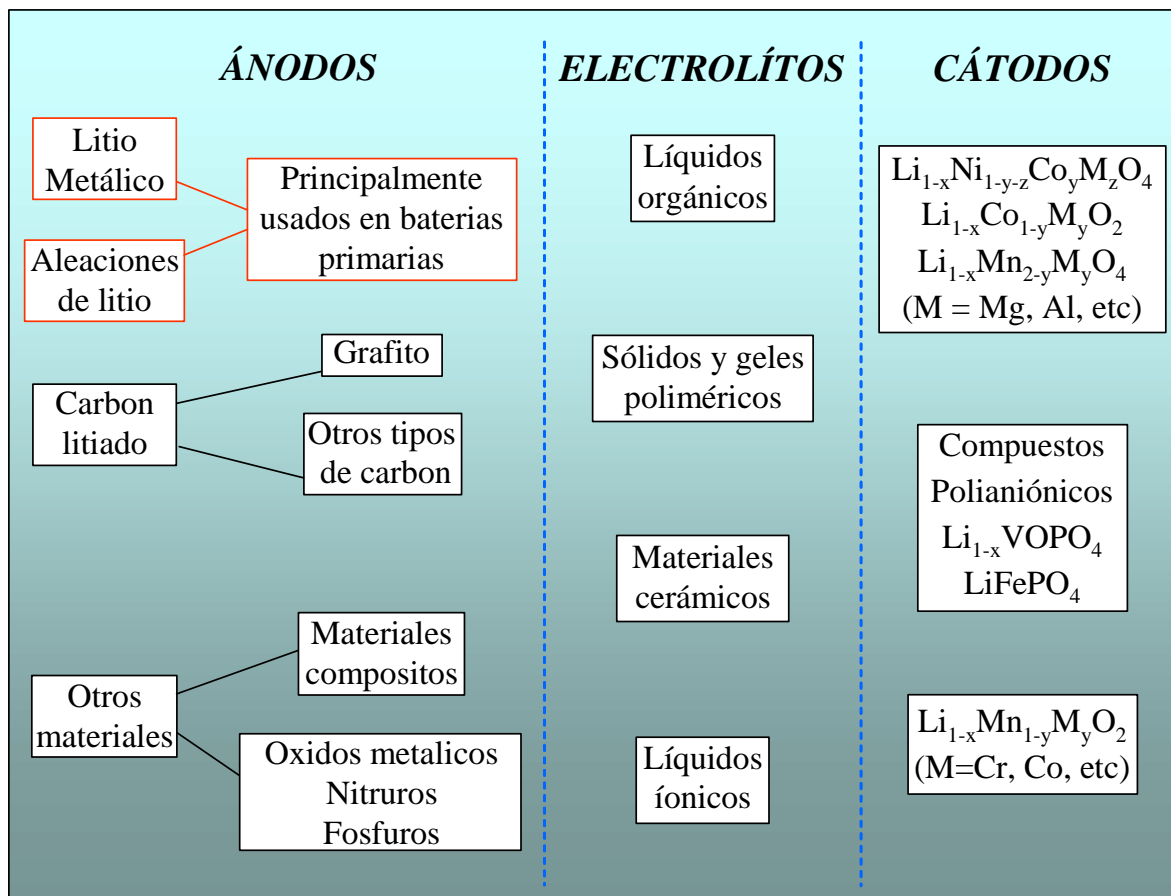


**Figura 2.** Esquema general y principios básicos de operación de una batería de litio.

Los primeros estudios dentro de la producción de baterías de litio estuvieron basados en el empleo de litio metálico, mediante la utilización de un par electroquímico  $Li/MnO_2$  (Dell, 2000). Este sistema se comercializo para la fabricación de baterías primarias de litio. Sin embargo, a partir de 1990, se empezaron a estudiar diferentes fuentes de litio para la producción de baterías. Desde entonces, algunos sólidos inorgánicos que contienen “litio iónico” dentro de sus estructuras han sido de gran importancia para el desarrollo de nuevas baterías de litio (Tarascon, 2001; Litty, 2000).



El estudio de materiales dentro de las baterías de litio está dividido en tres grandes campos; los materiales anódicos, los materiales catódicos y los electrolitos. La figura 3 representa algunos de los diferentes tipos de materiales empleados en cada caso.

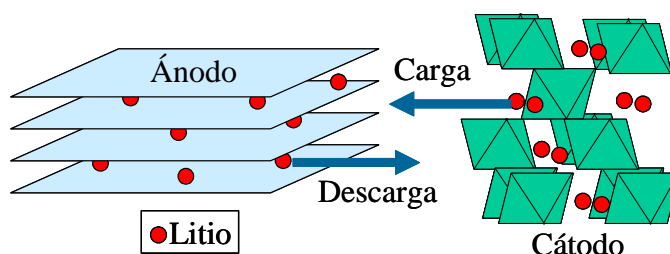


**Figura 3.** Tipos de materiales empleados en las diferentes secciones de las baterías de litio.

En las baterías de litio secundarias, en el ánodo generalmente se usan materiales dentro de los cuales los átomos de litio se pueden intercalar. Mientras que en el cátodo, se usan cerámicos de litio, los cuales permiten la extracción y posterior reinsertión del litio, sin que estos materiales presenten cambios estructurales. Por lo tanto, cuando una batería de litio se carga, los iones de  $Li^+$  son extraídos



del material cerámico (cátodo), intercalándose en la estructura del ánodo. Posteriormente, cuando la batería se descarga, en otras palabras, cuando la batería es usada, el proceso que ocurre es la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  del ánodo al cátodo. Aquí, los átomos de litio regresan a sus posiciones originales dentro de la estructura cristalina del cerámico de litio (figura 4).



**Figura 4.** Representación esquemática de los procesos de carga y descarga de una batería de litio. Las flechas indican la dirección del desplazamiento de los átomos de litio en los procesos de carga y descarga.

Dentro del estudio de los materiales anódicos, en la actualidad, los ánodos fabricados a base de carbón, son los que presentan mejores cualidades y se usan comercialmente (Dell, 2000; Takada, 2003; Pan, 2002). Un claro ejemplo es el grafito, el cual presenta una estructura laminar, la cual permite que los átomos de litio se intercalen dentro de su estructura. Sin embargo, en los últimos años, se han realizado estudios para la fabricación de materiales anódicos alternativos a base óxidos, nitruros o fosfuros metálicos, entre otros (Bichat, 2004; Pfeiffer, 2004; Pfeiffer, 2005; Schalkwijk, 2002).

En el caso de los materiales catódicos, los materiales más utilizados comercialmente son el cobaltato de litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), el manganato de litio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) y el niquelato de litio ( $\text{LiNiO}_2$ ), así como mezclas de ellos (por ejemplo,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ) (Gille, 2002; Choi, 2002). De igual forma, dentro del estudio de estos materiales catódicos, en años recientes se han propuesto nuevos materiales, tales como



el  $\text{LiFePO}_4$ , el cual presenta igual o mejores características, en cuanto a la difusión de litio, que los materiales antes mencionados (Thackeray, 2002; Cheng, 2002).

Finalmente, en el caso de los electrolitos existen diferentes tipos de materiales. Por un lado, se estudian líquidos orgánicos o iónicos, tales como, soluciones de  $\text{LiPF}_6$  en una mezcla de etilen- y dietil-carbonato. De hecho, este tipo de soluciones son las que se emplean actualmente en las baterías de litio comerciales. Sin embargo, en la actualidad se realizan estudios en diferentes sólidos poliméricos y algunos cerámicos de litio. Este tipo de materiales, por si solos o mezclados con sales de litio, presentan buenas propiedades para la difusión de litio y al mismo tiempo, presentan conductividades eléctricas muy bajas. Un ejemplo de estos electrolitos sólidos es el titanato de lantano y litio ( $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ). Se ha demostrado que este material es capaz de difundir rápidamente el litio a través de las vacancias presentes en su estructura cristalina, además de presentar una conductividad eléctrica muy baja (Chen, 2001).

En el caso de las baterías primarias o no recargables, generalmente se usa litio metálico o una aleación de litio como fuente de litio. En estos sistemas, el litio se difunde hacia un contra-electrodo, que por lo regular son óxidos metálicos tales como el  $\text{MnO}_2$ . Este tipo de baterías no es recargable ya que se ha comprobado que cuando el litio se reinserta en un electrodo de litio metálico, existe la formación de dendritas que pueden causar interconexiones entre en ánodo y el cátodo, produciendo un corto circuito. Además, durante el proceso de extracción/reinserción del litio el electrodo de litio se vuelve muy poroso, lo cual implica un cambio considerable en el volumen. Este crecimiento de volumen, en algunos casos, puede presentar un riesgo de explosión. De manera general, estas son las principales causas por lo que este tipo de sistemas no son recargables.

Como se puede ver, existe, en la literatura científica, una gran cantidad de estudios enfocados a la síntesis, caracterización y prueba de diversos materiales para su posible empleo como ánodos,





cátodos y/o electrolitos dentro de las baterías de litio. Sin embargo, aún existen grandes problemas por resolver en los próximos años: La creación de baterías que sean más ligeras, que ocupen menos espacio y/o que presenten tiempos de recarga mucho más cortos. Otro de los retos actuales es la creación de nuevos electrodos y electrolitos sólidos que puedan ofrecer mayores capacidades, o ser usados en condiciones bajo las cuales las baterías de litio existentes no pueden ser empleadas. Para lograr todo esto, la producción de materiales que faciliten la difusión del litio es muy importante. Por lo tanto, el estudio de materiales con tamaño de partícula sub-micrométrico, podría ayudar a una mejor y más eficiente difusión del litio. De la misma manera, se puede estudiar la síntesis de materiales con orientaciones preferenciales y/o con superficies químicamente modificadas para facilitar la extracción del litio.

#### REFERENCIAS

- Alcérreca-Corte, I., Fregoso-Israel, E. and Pfeiffer, H. (2008). CO<sub>2</sub> absorption on Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes, *J. Phys. Chem. C* 112: 6520-6525.
- Bichat, M. P., Politova, T., Pfeiffer, H., Tancret, F., Monconduit, L., Pascal, J. L., Brousse, T. and Favier, F. (2004). Cu<sub>3</sub>P as anode material for lithium ion battery: powder morphology and electrochemical performances *J. Power Sources*, 136: 80-87.
- Broussely, M., Biensan, P. and Simon, B. (1999). Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries. *Electrochem. Acta* 45: 3-22.
- Chen, C. H. and Amine, K. (2001). Ionic conductivity, lithium insertion and extraction of lanthanum lithium titanate. *Solid State Ion.* 144: 51-57.
- Choi, S. and Manthiram, A. (2002). Synthesis and electrochemical properties of LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel cathodes. *J. Electrochem. Soc.* 149: 162-166.



- Dell, R. M. (2000). Batteries: fifty years of materials development. *Solid State Ion.* 134: 139-158.
- Gille, G., Abrecht, S., Meese-Marktscheffe, J., Olbrich A. and Schruppf, F. (2002). Cathode materials for rechargeable batteries—preparation, structure–property relationships and performance. *Solid State Ion.* 148: 269-282.
- Litty, S. and Gopalakrishnan, J. (2003). Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective *J. Mater. Chem.* 13: 433-441.
- Lu, C.-H. and Wei-Cheng, L. (2000). Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction. *J. Mater. Chem.* 10: 1403–1407.
- Mosqueda, H. A., Vazquez, C., Bosch P. and Pfeiffer H. (2006). Chemical sorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on lithium oxide (Li<sub>2</sub>O), *Chem. Mater.* 18: 2307-2310.
- Palacios-Romero, L. M. and Pfeiffer H. (2008). Lithium cuprate (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>): A new possible ceramic material for CO<sub>2</sub> chemisorption, *Chem. Lett.* 37: 862-863.
- Pan, Q., Guo, K., Wang L. and Fang, S. (2002). Ionic conductive copolymer encapsulated graphite as an anode material for lithium ion batteries. *Solid State Ion.* 149: 193-200.
- Pfeiffer, H., Tancret, F., Bichat, M. P., Monconduit, L., Favier F. and Brousse, T. (2004). Air stable copper phosphide (Cu<sub>3</sub>P): a possible negative electrode material for lithium batteries. *Electrochem. Commun.* 6: 263-267.
- Pfeiffer, H., Tancret, F. and Brousse, T. (2005). Synthesis, characterization and electrochemical properties of copper phosphide thick films prepared by solid-state reaction at low temperature: A probable anode for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 50: 4763-4770.
- Takada, K., Inada, T., Kajiyama, A., Sasaki, H., Kondo, S., Watanabe, M., Murayama M. and Kanno, R. (2003). Solid-state lithium battery with graphite anode. *Solid State Ion.* 158: 269-274.



- Tarascon, J. M. and Armand, M. (2004). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414: 359-367.
- Thackeray, M. (2002). Lithium-ion batteries - An unexpected conductor. *Nat. Mater.* 1: 81-82.
- Schalkwijk, W.A. and Scrosati, B. (2002) *Advances in Lithium Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Vincent, C. A. (2000). Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009. *Solid State Ion.* 134: 159-167.
- Yang, X., Tang, W., Kanoh, H. and Ooi, K. (1999). Synthesis of lithium manganese oxide in different lithium-containing fluxes. *J. Mater. Chem.*, 9: 2683–2690.