

Vida científica

SEMBLANZAS DE LOS PREMIOS NOBEL 2019

EN QUÍMICA

La Real Academia Sueca de Ciencias ha concedido el Premio Nobel en Química de 2019 de modo conjunto a tres investigadores: el estadounidense John B. Goodenough, el británico Stanley Whittingham y el japonés Akira Yoshino, por haber desarrollado la batería recargable de iones de litio (Figura 1). Los ganadores comparten un premio de 9 millones de coronas suecas, del que les corresponde a cada uno la cantidad equivalente de unos 280.000 euros.

No parece que sea necesario resaltar la gran importancia de sus contribuciones. Aunque sea cono-

cido por todos, la comisión de los Premios Nobel nos ha recordado que este tipo de batería, por su capacidad de energía, ligereza y posibilidad de múltiples recargas, ha llegado a adquirir una presencia universal en una amplísima variedad de dispositivos de la vida cotidiana, que abarcan desde teléfonos móviles hasta marcapasos o vehículos eléctricos. Además ha posibilitado almacenar en una cantidad significativa la energía procedente de fuentes solares y eólicas, iniciando una nueva revolución industrial que abre el paso a una sociedad cada vez más liberada de combustibles fósiles [1-3].

Como en años anteriores, el Premio actual constituye también como un reconocimiento a los valores científicos tradicionales. Todos los galardonados han alcanzado la plena madurez de sus vidas tras una prolongada dedicación a la labor científica.

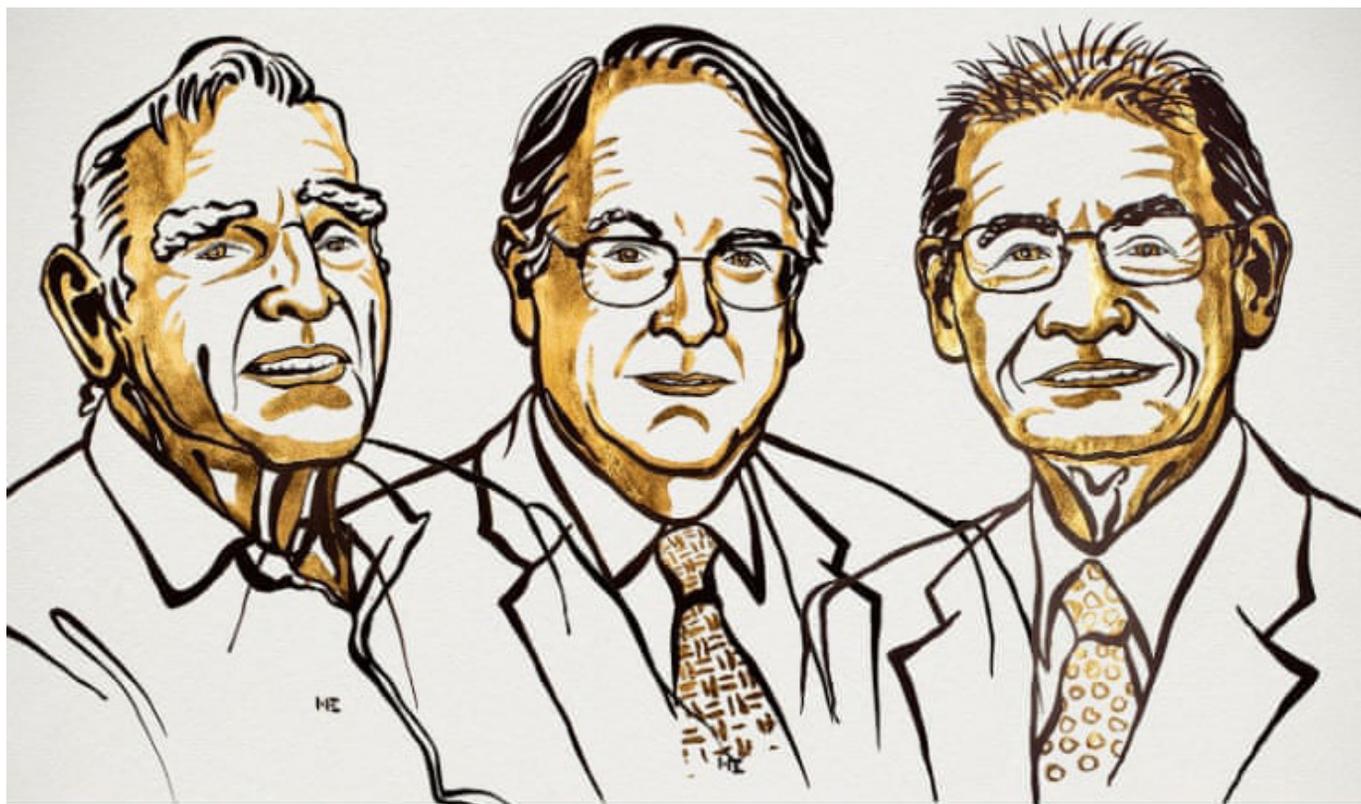


Figura 1. Izquierda: John B. Goodenough. Centro: Stanley Whittingham. Derecha: Akira Yoshino. Según Niklas Elmehed, Nobel Media.

Como nota curiosa, a sus 97 años, el Prof. Goodenough destaca como el más veterano de toda la historia de los Premios Nobel, superando entre los laureados masculinos a Leonid Hurwicz, que obtuvo el Nobel de Economía en 2007 a la edad de 90 años, y entre las laureadas femeninas a Doris Lessing, que recibió el Nobel de Literatura también en 2007 a la edad de 88 años.

Resulta instructivo que en esta ocasión no se ha cumplido la trayectoria tónica de una invención científica, la cual se supone que parte de unas tentativas iniciales más o menos afortunadas, va consiguiendo la aprobación de expertos hasta alcanzar el máximo nivel, y ya mucho después recibe unos tratamientos tecnológicos que facilitan a la larga unas aplicaciones útiles para el gran público. Las baterías de litio han llegado a todos nuestros hogares, y a no pocos garajes, para quedarse por mucho tiempo, de modo inesperado y bastante antes de que el equipo de sus descubridores haya recibido este merecido reconocimiento mundial.

La batería de iones de litio o de Li-ion, al igual que todas las baterías utilizadas hasta ahora, es un dispositivo que permite almacenar la energía eléctrica que se genera por medios químicos. Se caracteriza por usar como electrolito una sal de litio, que proporciona los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre un polo negativo o ánodo, y un polo positivo o cátodo. La naturaleza química de los electrodos puede ser muy variada.

El litio es el elemento químico sólido más ligero que existe. Presenta un valor grande y negativo del potencial redox tipo y una capacidad específica muy alta, debido a su baja masa atómica, por lo que en principio resulta una elección excelente para constituir el ánodo de una batería recargable. Por otra parte, sus átomos, y los iones a que dan lugar, tienen un carácter singular dentro de la Química por su pequeño tamaño, el cual favorece su movilidad, que va a desempeñar un papel esencial en el funcionamiento de las baterías de litio (Figura 2).

El descubrimiento de la batería de litio ha seguido una evolución particularmente ilustrativa de la naturaleza colectiva del conocimiento científico. Su relato lógico requiere alterar ligeramente el orden de proclamación de los personajes galardonados con el Premio que nos ocupa.

1	H	
3	Li	4
11	Na	12
19	K	20
37	Rb	38
		21
		Ca
		Sr
		Y

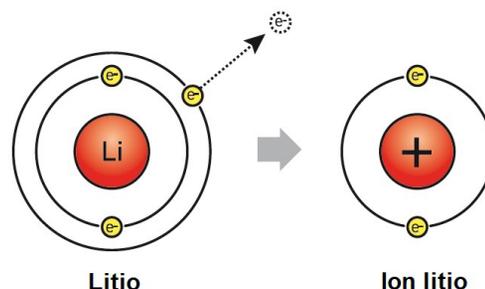


Figura 2. Esquema de la posición del elemento Li en la Tabla periódica y de la formación del ion litio mediante la cesión de un electrón por el átomo de litio. Según Johan Jarnestad, Real Academia Sueca de Ciencias.

Los personajes y sus contribuciones

Michael (M.) Stanley Whittingham (nacido en Nottingham, Reino Unido, en 1941) es Distinguished Professor, categoría que reconoce sus sobresalientes contribuciones científicas, en la Universidad de Binghamton, la cual forma parte de la Universidad Estatal de Nueva York, en Estados Unidos. En la actualidad es profesor de química y director del Instituto de Investigación de Materiales, y también del programa de Ciencia e Ingeniería de Materiales de dicha Universidad (Figura 3).



Figura 3. M. Stanley Whittingham, que desarrolló la primera batería de litio funcional en la década de los años 1970, en su laboratorio actual de la Universidad de Binghamton. Fotografía de Jonathan Cohen.

El profesor Whittingham recibió su doctorado en 1968 en la Universidad de Oxford y a continuación, en plena crisis del petróleo en los años 1970, se dedicó a la investigación de tecnologías energéticas que no utilizaran combustibles fósiles, del tipo de las que ahora están de tanta actualidad, trabajando para la firma Exxon. En aquel entonces comenzó a desarrollar una nueva batería, cuyos electrodos eran un ánodo de litio metálico, que como polo negativo proporcionaba electrones durante la descarga, y un cátodo de disulfuro de titanio TiS_2 , que como polo positivo los recibía. Quedaba así establecido un circuito eléctrico capaz de aportar una tensión de 2 voltios, superior a la de las mejores baterías recargables disponibles en ese momento, tales como la de níquel – cadmio, que es de 1,25 voltios, o la de níquel – hidruro metálico, que es de 1,2 voltios (Figura 4).

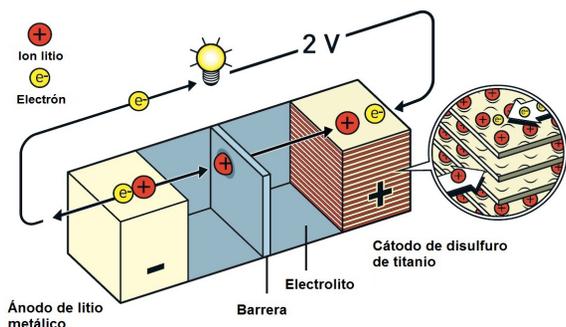


Figura 4. Esquema de la batería de iones litio desarrollada por M. Stanley Whittingham. Según Johan Jarnestad, Real Academia Sueca de Ciencias.

Pero el detalle más interesante del dispositivo era que el cátodo no sólo albergaba los electrones de carga negativa que producían la corriente eléctrica, sino también iones litio de carga positiva procedentes del ánodo, que daban lugar a la formación de un compuesto de intercalación [4, 5]. En el proceso inverso de recarga, los iones litio migraban del cátodo para intercalarse en la red cristalina del ánodo, regenerando la situación inicial.

Las ventajas eran evidentes, pues los electrodos no sufrían una degradación tan intensa como en las baterías convencionales, incrementándose el número de ciclos de recarga que podía soportar el dispositivo, sin que se produjera tampoco el “efecto memoria” que afectaba a otras baterías. Fue de este modo como se inició el desarrollo de las baterías de iones litio.

La continuación de esta historia fue obra de otro de los galardonados. John Bannister (B.) Goodenough (nacido en Jena, Alemania, en 1922) ostenta la cátedra “Virginia H. Cockrell” de Ingeniería de la Universidad de Texas en Austin, Estados Unidos (Figura 5).



Figura 5. John B. Goodenough en la Royal Society en Londres, feliz tras recibir la noticia de su Premio Nobel. Fotografía de Alastair Grant.

El profesor Goodenough recibió su doctorado en 1952 en la Universidad de Chicago. Durante largos años se dedicó al estudio de los materiales cerámicos, principalmente de los óxidos de metales de transición. Su investigación en los años 1980 consistió en poner a punto una batería que sustituía el disulfuro de titanio del cátodo por un óxido mixto de litio y cobalto, de fórmula general Li_xCoO_2 , con valores de x comprendidos entre 0 y 1 [6]. El rendimiento energético que se obtenía era mucho mayor, ya que se alcanzaba una tensión fantástica, de hasta 4 voltios (Figura 6). El de-

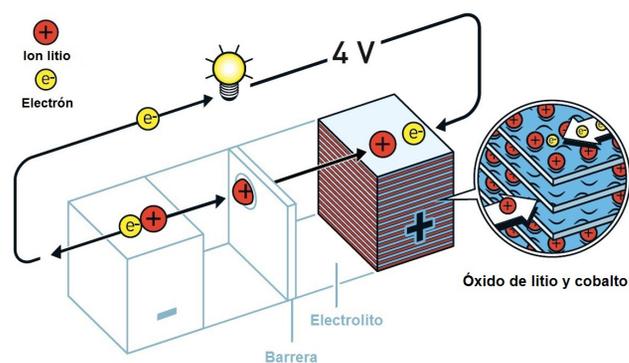


Figura 6. Esquema de la batería de iones litio desarrollada por John B. Goodenough, que modificaba el diseño de Whittingham al incorporar un cátodo formado por un óxido mixto de litio y cobalto. Los elementos que se conservan del diseño precedente están representados en color atenuado. Según Johan Jarnestad, Real Academia Sueca de Ciencias.

sarrollo de su proyecto original ha ocupado sus esfuerzos hasta tiempos recientes [7].

Aun así, el diseño básico del dispositivo presentaba un problema importante. Al funcionar la batería con el ánodo de litio metálico, los iones litio se van aglomerando al azar, formando un núcleo de litio sólido que va creciendo poco a poco, mientras se desarrollan unas pequeñas ramificaciones o dendritas con unas protuberancias en forma de aguja, las cuales reciben el nombre de “whiskers” en el argot original (Figura 7). La formación de este subproducto es muy perjudicial para el dispositivo, ya que favorece reacciones indeseables en el electrolito y acelera la degradación de la batería. Peor aún, cuando las agujas se hacen suficientemente grandes pueden llegar a atravesar la barrera que separa ambos electrodos, provocando un cortocircuito que da lugar a efectos tan perniciosos como un aumento de la temperatura, un incendio, y hasta una explosión [8]. Este serio inconveniente impedía la utilización práctica de una batería cuyas excelentes cualidades se encontraban ya al alcance de la mano.

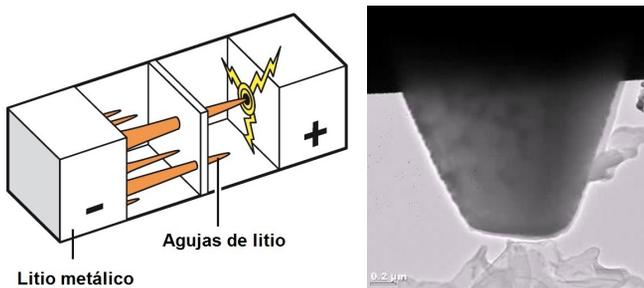


Figura 7. Izquierda: Esquema de la formación de agujas de litio en la batería que utiliza un ánodo de litio metálico. Según Johan Jarnestad, Real Academia Sueca de Ciencias.

Derecha: Vista microscópica de una aguja de litio. Según Wang y col., *Nature Nanotechnology*, 14, 1042-1047 (2019).

La solución práctica a este problema se le debe al tercer galardonado, que no pertenece al ámbito angloamericano como los otros dos, ni tampoco al mundo académico propiamente dicho, sino a otros muy diferentes. Akira Yoshino (nacido en Suita, Japón, en 1948) es actualmente Miembro Honorario de la firma Asahi Kasei Corporation, una empresa radicada en Tokio y dedicada a la química y a la industria de materiales, y profesor de la Universidad Meijo de Nagoya, también en Japón (Figura 8). Desde que finalizó sus estudios,

prácticamente toda su vida profesional se ha desarrollado en la empresa citada, y como detalle anecdótico se puede indicar que su doctorado en Ingeniería lo obtuvo en 2005 en la Universidad de Osaka.



Figura 8. Akira Yoshino sostiene una maqueta de la batería de iones de litio desarrollada por él, mientras celebra su premio Nobel en Tokio con un espléndido ramo de flores en la otra mano. Fotografía de Kimimasa Mayama.

En 1985, el profesor Yoshino ensambló un prototipo de batería usando coque de petróleo como ánodo. Se trata de un material con la estructura interna del grafito que se obtiene en las refinерías de petróleo como un producto final del proceso de craqueo. Para el cátodo mantuvo el óxido mixto de litio y cobalto propuesto por Goodenough. Ambos electrodos son estables en el aire y no presentan problemas de seguridad (Figura 9).

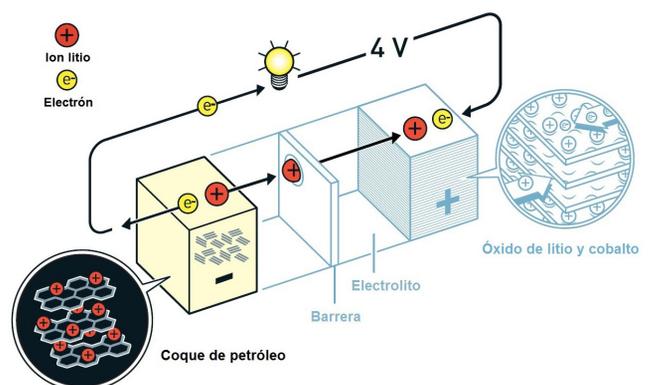


Figura 9. Esquema de la batería de iones litio desarrollada por Akira Yoshino, cuyo nuevo diseño incorporaba a la vez un ánodo carbonoso de coque de petróleo y un cátodo de óxido de litio y cobalto. Los elementos que se conservan del diseño precedente están representados en color atenuado. Según Johan Jarnestad, Real Academia Sueca de Ciencias.

El resultado fue una batería eficiente e inocua [9, 10]. En efecto, con este nuevo diseño se conseguía mantener la tensión tan favorable de 4 voltios, pero al utilizar materiales sin litio metálico, se incrementó espectacularmente la seguridad con respecto a las baterías que utilizaban dicho elemento. Tal como muestra la Figura 10, los iones litio necesarios para el electrolito migran desde el ánodo hacia el cátodo de óxido de litio y cobalto durante el proceso de descarga, que es el de funcionamiento práctico de la batería, y retornan al ánodo durante la recarga [11].

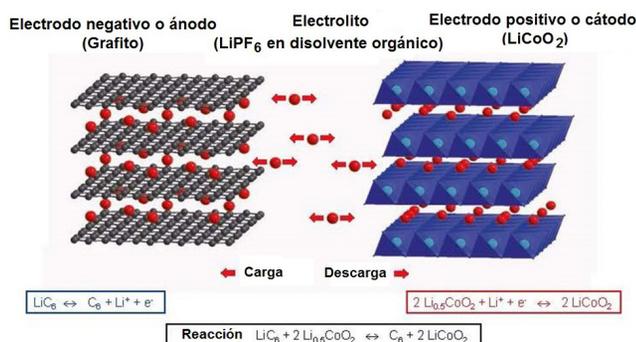


Figura 10. Esquema de la batería de iones litio en el que se representa la migración reversible de dichos iones para intercalarse en cada electrodo, dependiendo de que el proceso sea de carga o de descarga. Se indican las semirreacciones redox y la reacción total. Según Woehrle [11], pág. 103.

El uso de óxido de litio y cobalto, cuyo precio es moderado (unos 70 euros el kilogramo), y de coque de petróleo, más barato aún por tratarse de un residuo de la industria petrolífera (unos 500 euros la tonelada), posibilitó que se pudiera alcanzar fácilmente la producción a escala industrial de la primera batería de Li-ion comercialmente viable, que acometió la firma japonesa Sony en 1991. Este fue el logro que marcó el nacimiento de la actual batería de litio, tan difundida hoy en día a escala mundial [12].

Perspectivas actuales

Bien se puede afirmar que la tecnología de la batería de iones de litio, aun disfrutando de un continuo desarrollo, no ha alcanzado todavía la madurez. Las investigaciones recientes se orientan preferentemente hacia nuevas propuestas para los materiales utilizados en el cátodo y en el ánodo, tal como hicieron los pioneros al ensayar sus propios diseños. Para el cátodo existen muchas posibilidades de materiales

cerámicos, a condición de que funcionen bien con el ánodo y que contengan vacantes en su estructura cristalina capaces de albergar los iones de litio [13]. Para el ánodo se están estudiando varios materiales tales como el carbono amorfo o el grafito sintético, sin que se haya renunciado totalmente al uso de litio metálico, dadas sus excelentes cualidades electroquímicas [14].

Cabe destacar una utilidad de las baterías de iones de litio que podría revolucionar el mercado del suministro de energía eléctrica para usos domésticos e industriales, y quién sabe si el rumbo de nuestra sociedad actual en un futuro próximo. En 2015 se presentaron al público unos sistemas de almacenamiento de energía mediante baterías recargables de litio, que podían ser utilizados tanto en los hogares como en las industrias. Para la primera opción se trataba de un paquete de baterías que podía almacenar energía eléctrica procedente de la generación de energía renovable en instalaciones solares o eólicas, así como almacenar electricidad en horario nocturno, cuando la tarifa es más barata. Se destinaba al respaldo de la red eléctrica de uso doméstico y de pequeñas industrias. Un modelo más perfeccionado es capaz de un rendimiento de 14 kWh y dispone de una programación que adapta el consumo según las necesidades de cada casa. En cuanto a la opción industrial, el equipo presentado podía graduarse de forma indefinida hasta alcanzar capacidades del orden de GWh, suficiente para abastecer a instalaciones más grandes.

Si estas promesas llegasen a convertirse en una realidad cotidiana, no estaría de más recordar que todo empezó con los modestos ensayos de unos inquietos descubridores, que tras muchos años de ardua labor han recibido una merecida recompensa a sus fatigas en forma del Premio Nobel que hemos comentado en esta reseña.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Real Academia Sueca de Ciencias: *The Nobel Prize in Chemistry 2019*. Informe para la prensa, 9 de octubre de 2019.
- [2] Real Academia Sueca de Ciencias: *The Nobel Prize in Chemistry 2019*. Fundamento científico a nivel popular.
- [3] Real Academia Sueca de Ciencias: *Lithium-ion*

- batteries. Fundamento científico del Premio Nobel de Química 2019, 9 de octubre de 2019.
- [4] Whittingham, M.S.: *Science*, **192**, 1126-1127 (1976).
- [5] Whittingham, M.S.: *Chem. Rev.*, **104**, 4271-4301 (2004).
- [6] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J. y Goodenough, J.B.: *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783-789 (1980).
- [7] Braga, M.H., Grundish, N.S., Murchison, A.J. y Goodenough, J.B.: *Energy Environ. Sci.*, **10**, 331-336 (2017).
- [8] Mikolajczak, C., Kahn, M., White, K. y Long, R.T.: *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*. Springer, New York, 2011.
- [9] Yoshino, A., Sanechika, K. y Nakajima, T.: *Secondary battery*. Patente US 4668595 asignada a Asahi Kasei Corporation, 1987.
- [10] Yoshino, A., Nakanishi, K. y Ono, A.: *Explosion - proof secondary battery*. Patente JP 2642206 asignada a Asahi Kasei Corporation, 1991.
- [11] Woehrle, T.: *Lithium-ion cell*, en Korthauer, R., ed.: *Lithium-ion batteries: Basics and applications*. Springer - Verlag GmbH, Berlin, 2018, pp. 101-111.
- [12] Yoshino, A.: *Development of the lithium - ion battery and recent technological trends*, en Pistoia, G., ed.: *Lithium - ion batteries. Advances and applications*. Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 1-20.
- [13] Graf, C.: *Cathode materials for lithium-ion batteries*, en Korthauer, R., ed.: *Lithium-ion batteries: Basics and applications*. Springer - Verlag GmbH, Berlin, 2018, pp. 29-41.
- [14] Wurm, C, Oettinger, O., Wittkaemper, S., Zauter, R. y Vuorilehto, K.: *Anode materials for lithium-ion batteries*, en Korthauer, R., ed.: *Lithium-ion batteries: Basics and applications*. Springer - Verlag GmbH, Berlin, 2018, pp. 43-58.

Fernando Peral Fernández
Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas