CIENCIA

launion.com.mx

@uniondemorelos

Almacenamiento se escribe con C de carbono

Agustín Baron-Jaimes y Oscar Andrés Jaramillo-Quintero

El Dr. Agustín Baron-Jaimes obtuvo el Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en el año 2017. Ha tenido dos años de experiencia posdoctoral en investigación de materiales para celdas solares planas en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM.

El Dr. Oscar Andrés Jaramillo-Quintero funge como Cátedra CONACYT e investigador adscrito al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México y es miembro activo de la Academia de Ciencias de Morelos. Dentro de sus líneas de investigación se encuentra la síntesis y caracterización de materiales funcionales para dispositivos de conversión y almacenamiento de energía.

Esta publicación fue revisada por el comité editorial de la Academia de Ciencias de Morelos

El almacenamiento y el carbono

Para nadie es un secreto que actualmente dependemos de la electricidad para realizar gran parte de nuestras tareas diarias. Basta con caer en la cuenta de que seguramente estamos leyendo desde un dispositivo electrónico, ya sea una computadora, tableta, celular u otro aparato moderno. La electricidad se define como el movimiento o flujo de una carga eléctrica a través de un material. Esta electricidad puede ser generada a partir de fuentes no renovables y renovables, donde las primeras comprenden fuentes de energía extraídas de combustibles fósiles como carbón, gas natural y petróleo, mientras las segundas se pueden obtener del sol, viento y agua. Algunas veces, la electricidad generada no puede ser utilizada de inmediato, y para no ser desperdiciada, es necesario almacenarla para su posterior uso.

Existen muchas formas de almacenar la energía dependiendo de la cantidad y espacio disponible para dicho fin, por ejemplo, de manera mecánica, térmica y electroquímica. La forma mecánica incluye el volante de inercia, la compresión de un gas a altas presiones en tanques o estructuras subterráneas y sistema hidráulico por bombeo. Para el caso térmico, se encuentran sistemas que utilizan sales fundidas, acuíferos y colectores e intercambiadores de calor. Estas dos formas de almacenamiento de energía son muy favorables para aplicaciones estacionarias que dispongan de mucho espacio, donde no importe el peso de los componentes y se requieran grandes cantidades de energía almacenada, en concreto brindando soporte a la red eléctrica. Cuando hablamos de la necesidad de contar con electricidad en situaciones que involucren movilidad, el almacenamiento electroquímico con sus celdas de combustible y baterías recargables es el más prometedor para cubrir estas aplicaciones móviles. Por ejemplo, las baterías recargables de ion de litio permiten almacenar cantidades grandes de electricidad en un espacio muy pequeño, reduciendo considerablemente el peso de estas, entregando densidades de energía gravimétrica altas y mostrando una ciclabilidad y estabilidad robusta. Cuando decimos energía gravimétrica, hablamos de la cantidad de energía almacenada en una batería en comparación con su masa. La ciclabilidad se refiere a la frecuencia con la que uno puede cargar o descargar una batería antes de que ya no pueda entregar su energía deseada. Y la estabilidad relaciona la habilidad de la batería para soportar el abuso antes que se incendie. Todas estas son características importantes para tener en cuenta en distintos medios de transporte impulsados por energía eléctrica.

Ahora es importante introducir de manera somera a nuestro segundo gran invitado, el carbono. La mayoría de nosotros conocemos al carbono como aquel elemento que compone a la resbaladiza punta de un lápiz o que está presente en la dualidad energética actual, siendo la base de los hidrocarburos que transformamos en electricidad, pero que a su vez es un subproducto de la combustión de fósiles que están produciendo el calentamiento de la atmósfera de la Tierra. El carbono también está presente en todos los organismos vivos que conocemos y que hace que los compuestos sean orgánicos. Sin embargo, más adelante durante esta lectura exploraremos otra de sus facetas.

De la "electricidad animal" a las baterías recargables de ion de litio

A finales del siglo XVIII, el científico italiano llamado Luigi Galvani creyó haber descubierto una fuente de electricidad mientras diseccionaba ranas. En uno de sus experimentos publicados en su tratado titulado: *Commentary on the Effect of Electricity on Muscular Motion*, Galvani observó que cuando uno de sus asistentes tocaba con un escalpelo metálico a una rana disecada ubicada sobre una tabla de madera cercana a una máquina eléctrica, se originaba una contracción en el músculo del anca que causaba un movimiento convulsivo en la extremidad. En otro de sus experimentos, notó dicha contracción muscular al colocar dos metales diferentes de hierro y latón a lo largo del músculo. Con base en estos y otros experimentos realizados por Galvani, decidió nombrar a la electricidad proveniente de los músculos de las ranas como "electricidad animal". Este descubrimiento llamó la atención de inmediato de su colega Alessandro Volta, a quién le generó muchas dudas acerca de dicha fuente de energía. Replicando los experimentos de Galvani bajo condiciones similares, tal y como se realiza en el método científico actual, Volta demostró que la electricidad no era generada por los miembros de la rana, sino que era debida al contacto entre los dos metales diferentes y el músculo. Gracias a este descubrimiento y años de experimentación, Volta inventó lo que se conocería como la primera pila en 1799 [1]. Acá es importante mencionar la diferencia entre los términos de pila y batería, que en el argot popular manejamos indistintamente. Sin embargo, la pila se refiere a dispositivos de almacenamiento que no son recargables, es decir, aquellos que solo tienen un ciclo de vida y se desechan, mientras que el término de batería se usa cuando el dispositivo es recargable.

Después de 220 años de investigación, pasando por la celda Daniell, la celda de Planté o batería de plomo ácido, y las baterías de níquel-cadmio, por nombrar algunas; Stanley Wittingham, John Goodenough y Akira Yoshino eran reconocidos en el año 2019 por la Real Academia de las Ciencias de Suecia con el premio Nobel de química por sus contribuciones científicas que dieron lugar a la creación de la primera batería recargable de ion de litio viable de manera comercial. Estos avances dieron lugar a la aparición de la primera videograbadora portátil por parte de la empresa japonesa Sony en 1991, la cual utilizaba baterías de ion de litio para su funcionamiento y que supuso el comienzo de la tecnología móvil, sin la que no tendríamos dispositivos como celulares, tabletas y laptops.

Los componentes principales de una batería recargable de litio se muestran en la Figura 1, de donde se observan dos electrodos, conocidos como ánodo y cátodo, un electrolito y un separador. La denominación de ánodo y cátodo viene desde el inicio del desarrollo de las primeras baterías, cuando Faraday los acuñó para referirse a electrodos con carga negativa y carga positiva. Estos electrodos son los encargados de conducir los electrones desde circuito externo hacia la batería o viceversa, y están fabricados con materiales conductores, semiconductores o mezcla de ambos. Dado que los electrones no pueden desplazarse dentro de una solución, el movimiento de manera interna entre los dos electrodos de la batería ocurre mediante átomos o moléculas cargadas, también llamados iones, presentes en el electrolito. En la mayoría de las baterías recargables actuales, el electrolito es un medio líquido compuesto de una sal de litio disuelta en un solvente orgánico que facilita el paso de iones de litio dentro de la batería.

Cuando la batería es cargada enchufándola a una fuente de poder eléctrica externa, los iones de litio -que no son que más átomos de litio que carecen de un electrón- viajan desde el cátodo hacia el ánodo a través del electrolito. Por otro lado, cuando una carga es conectada a la batería, tal como un motor o una bombilla, esta descarga la batería aceptando electrones desde el ánodo a través del circuito externo, mientras los iones de litio se mueven en la misma dirección por el electrolito hasta encontrarse con los electrones en el cátodo.

Y, ¿de qué materiales están hechos los electrodos?

Si estamos generando, transmitiendo o consumiendo electricidad, básicamente estamos haciendo uso de un conjunto de conocimientos y técnicas, que abarcan muchos materiales, así como la física y química de sus interacciones. Dependiendo de qué elementos componen el material, del tipo de enlaces que se forman para mantener unidos los átomos y de cómo estén distribuidos espacialmente, cada material tendrá su propia energía conocida como energía interna. A través de las interacciones con otros materiales, esta energía puede ser liberada y convertida en otra manifestación de la energía: *térmica, eléctrica, cinética, etc.* Por ejemplo, en la interacción del litio metálico con el agua, se libera una gran cantidad de calor y hay una formación de nuevos enlaces y compuestos. En una batería recargable, el trabajo eléctrico, también conocido como potencial de batería, es el trabajo que realiza por unidad de electricidad de que transporta entre sus electrodos y que son producto de las interacciones. Esto da lugar a la variación de la energía libre y que a su vez es equivalente a la variación de energía interna si no se consideran los cambios en volumen.

Lo que realmente interesa es que la composición del cátodo y ánodo, es decir, qué material se use, es la salsa secreta esencial que imparte la química característica de las baterías recargables. En el caso de los materiales del cátodo en baterías de ion de litio, los compuestos más utilizados son: litio ferrofosfato (LFP) -todas las nomenclaturas provienen del nombre en inglés-, níquel, manganeso y cobalto (NMC), níquel, cobalto y aluminio (NCA), y óxido de cobalto y litio (LCO). La Tabla I enlista las principales características de almacenamiento cuando se usan estos materiales como cátodos en una batería de ion de litio. Actualmente, los primeros dos materiales son los más predominantes en el sector del transporte eléctrico, o electromovilidad, y en el respaldo de redes eléctricas para hogares e industrias. Aunque los cátodos de LFP presenta una densidad de energía y voltaje menores que las otras químicas que emplean litio, poseen un ciclo de vida relativamente alto, cercano a los 5000 ciclos, y buena estabilidad térmica, aguantando temperaturas de operación de hasta 270 °C. Estas características las convierte en una química idónea para aplicaciones de almacenamiento estacionario. Por otra parte, las baterías que contienen cátodos fabricados de NMC también muestran densidades de energía grandes y son usadas en la mayoría de los carros eléctricos, como el Chevrolet Bolt, BMW i3 y Nissan Leaf. Estas baterías presentan una vida útil para aplicaciones en electromovilidad de aproximadamente 1000 a 2000 ciclos hasta que alcanzan el 80% de su capacidad de almacenamiento, con temperaturas de operación de hasta 210 °C. Sin embargo, uno de los principales problemas con estos materiales radica en el hecho de que el 60% del cobalto, cuya función es la de estabilizar la química del electrodo, proviene de la República Democrática del Congo donde se utiliza mano de obra infantil para la extracción del mineral. Para contrarrestar estas y otras problemáticas presentes en las químicas comerciales actuales, la compañía Duracell ha estado trabajando de la mano con distintos investigadores en la identificación de más de 200 compuestos de entre 100000 con la ayuda de programas computacionales, que reúnan las características apropiadas para obtener baterías con densidades de energía altas [2] y que no usen cobalto. Recientemente, los frutos de esta búsqueda condujeron a la comercialización de sus baterías Optimum.

Material del cátodo	Capacidad específica (mA h/g)	Voltaje nominal (V)
LFP	140	3.3
LCO	160	3.7
NMC	180	3.6
NCA	185	3.6

TABLA I. CARACTERÍSTICAS principales de las químicas de baterías de ion de litio comerciales (Adaptada de https://forocoheselectricos.com/2013/04/vida-y-muerte-de-una-bateria-de-ion.html).

A pesar de todos los avances realizados en la química del cátodo, el ánodo ha permanecido invariable desde que en el año de 1985 Akira Yoshino propuso al grafito como ánodo. Este descubrimiento dio origen a la producción masiva de baterías de ion de litio gracias a que mostraba una seguridad mayor comparado con el primer ánodo propuesto, el litio metálico. A pesar de este hallazgo, la capacidad de almacenamiento teórica del grafito ya fue alcanzada de manera experimental [3], creando la necesidad de la búsqueda de nuevas estrategias y/o modificaciones al carbono para seguir aumentando su capacidad de almacenamiento, conservando su seguridad.

Ahora hablemos del carbono en el almacenamiento de energía

El carbono es el decimoquinto elemento más abundante en la corteza terrestre y el cuarto elemento más abundante en el universo por unidad de masa después del hidrógeno, helio y oxígeno. El carbono puede existir en formas amorfas y cristalinas, donde a su vez estas últimas pueden presentarse en tres formas distintas conocidas como diamante, grafito y fulerenos. Sin embargo, desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Sumio Iijima en 1991 y del grafeno por los ganadores del premio Nobel en física Andre Geim y Kostya Novoselov en 2004, se ha abierto una nueva era en la ciencia e ingeniería de materiales basados en carbono. Fueron Geim y Novoselov quienes por primera vez lograron aislar el grafeno de manera experimental usando el método de exfoliación mecánica como se muestra en la Figura 2, donde básicamente usando una cinta adhesiva comercial se despegan las sábanas de grafeno a partir de una fuente de grafito. Es así como los nanomateriales de carbono (cabe aclarar que un material en escala nanométrica es aquel que tiene un tamaño entre 1 y 100 nm en alguna de sus dimensiones) poseen propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y térmicas únicas conferidas por su relación entre tamaño y superficie que han demostrado ser útiles en el desarrollo de dispositivos de conversión y almacenamiento de energía de alto desempeño.

Para el caso que nos compete, el almacenamiento de energía, las dos formas más utilizadas en los estudios científicos actuales son los nanotubos de carbono y el grafeno. Como se observa en la Figura 3, el grafeno tiene una estructura geométrica en dos dimensiones (2D) en forma de sábanas, mientras que los nanotubos de carbono son estructuras en una dimensión (1D) que consta de una o varias nanosábanas de grafeno enrolladas en forma cilíndrica. De hecho, una de las posibilidades de obtener el grafeno es mediante el corte químico de los nanotubos, seguido por su apertura. Esta geometría tiene implicaciones en las propiedades físicas y químicas de cada una de estas estructuras de carbono. Por ejemplo, la geometría 1D dota de una conductividad eléctrica mayor a los nanotubos de carbono ya que restringe el movimiento de electrones en una sola dirección, como si fuera una autopista de alta velocidad sin semáforos ni cruces. Por otro lado, la geometría 2D provee de una resistencia mecánica alta y área superficial grande.

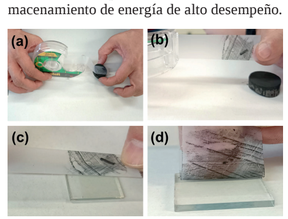


FIGURA 2. EXFOLIACIÓN micromecánica de grafeno a partir de una fuente de grafito. (a) La cinta adhesiva es presionada contra una plaqueta de grafito. (b) Las capas de grafeno se adhieren a la cinta. (c) La cinta es ahora presionada con fuerza sobre un sustrato donde se quieren transferir las sábanas de grafeno. (d) Después de despegar la cinta del sustrato, capas finas de grafeno quedan depositadas.

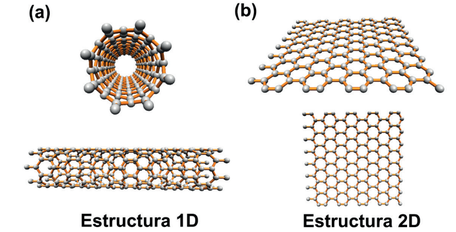
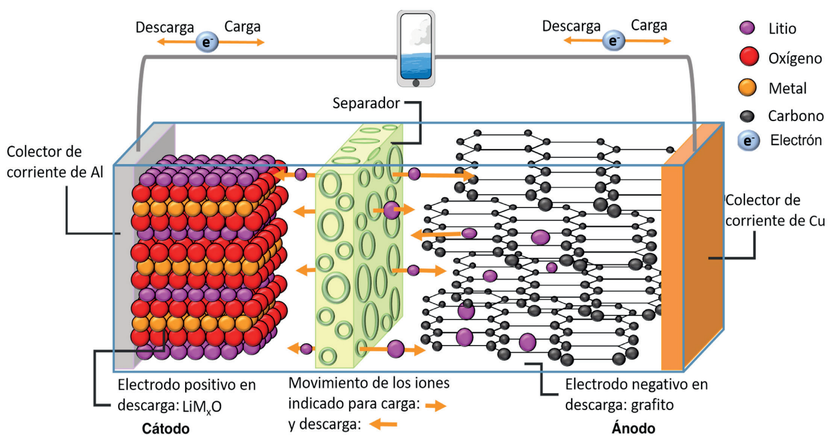


FIGURA 3. PRINCIPALES nanoestructuras de carbono empleadas el almacenamiento de energía. (a) Nanotubos de carbono y (b) grafeno.

Intuitivamente, la aplicación inmediata de los nanotubos de carbono y el grafeno en baterías recargables de ion de litio es la de reemplazar el grafito típico. Así de manera teórica, el carbono del grafeno puede interactuar con dos iones de litio a diferencia del carbono del grafito que solo puede interactuar con un ion de litio, lo que permite doblar la capacidad de almacenamiento. Otra forma de aumentar la cantidad de energía que podemos almacenar con dispositivos fabricados con nanotubos de carbono y grafeno, se debe a la reactividad alta de estos en presencia de los iones de litio. En química, la reactividad está definida como la capacidad que tiene una sustancia para llevar a cabo una reacción química. Este fenómeno es atribuido a la presencia de grupos funcionales, impurezas y defectos en la superficie. Tengan en cuenta que los términos impurezas y defectos no tienen una connotación negativa en el campo de la ciencia e ingeniería de los materiales, como si ocurre en la vida diaria. La presencia o ausencia de los grupos funcionales e impurezas puede ser controlada durante las distintas etapas de obtención y optimización de los materiales de carbono. En particular, distintos grupos de investigación han demostrado que se puede incrementar las propiedades de almacenamiento de energía si se reemplaza algunos átomos de carbono por impurezas como átomos de azufre, nitrógeno y boro, ya que su incorporación en la estructura de los materiales de carbono no solo facilita el movimiento de electrones y iones, sino que también incrementa el número de sitios activos donde los iones de litio interactúan en mayor proporción con todo el material.

Actualmente ha crecido el interés en la investigación y aplicación de materiales híbridos como electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía dentro de la comunidad científica. Un material híbrido está compuesto por un material orgánico, como lo son los distintos materiales de carbono, y un material inorgánico, que para el almacenamiento llaman la atención aquellos que contenga elementos como antimonio, estaño o silicio. Esta sinergia permite obtener lo mejor de los dos mundos. Específicamente, dentro de nuestro grupo de investigación estamos interesados en estudiar los diferentes fenómenos que gobiernan a los electrodos fabricados con la combinación de matrices de carbono tridimensional -mezcla de nanomateriales 1D y 2D- y nanoestructuras basadas en antimonio. Dentro de los principales motivos de usar materiales con antimonio dentro de nuestras investigaciones, se encuentra el hecho de que es un metal con baja toxicidad que permite alojar grandes cantidades de iones de litio dentro su estructura, y, por ende, aumentar la capacidad de almacenamiento de los dispositivos que se fabriquen con antimonio. Además, de aprovechar la abundancia del antimonio en el territorio mexicano, el cual se encuentra ubicado dentro de los primeros diez países productores de este metal.

Con base en lo anteriormente explicado, es de vital importancia la búsqueda continua de materiales abundantes, de bajo costo y de baja toxicidad que permitan almacenar la mayor densidad de energía con la menor cantidad de materiales para fabricar dispositivos de almacenamiento más duraderos, seguros y ligeros.



▲ **FIGURA 1. REPRESENTACIÓN** esquemática de una batería de ion de litio, donde se muestran los principales componentes: ánodo, cátodo, separador, electrolito y colectores de corriente.

Referencias

[1] M. Garzón Barrios, L. Tarazona Vargas, S. Sandoval Osorio, J. F. Malagón Sánchez, M. M. Ayala Manrique. Producción de efectos sensibles y los procesos de teorización en ciencias. Pesquisa em Educação em Ciências 22, e14862, 2020.

[2] B. Meredig, episode 007: Prof. Kristin Persson of the materials project – building a global materials informatics platform, https://citrine.io/episode-007-prof-kristin-persson-of-the-materials-project-building-a-global-materials-informatics-platform/

[3] R. C. Massé, C. Liu, Y. Li, L. Mai, G. Cao. Energy storage through intercalation reactions: electrodes for rechargeable batteries. National Science Review 4, 26-53, 2017.

Esta columna se prepara y edita semana con semana, en conjunto con investigadores morelenses convencidos del valor del conocimiento científico para el desarrollo social y económico de Morelos. Desde la Academia de Ciencias de Morelos externamos nuestra preocupación por el vacío que genera la extinción de la Secretaría de Innovación, Ciencia y Tecnología dentro del ecosistema de innovación estatal que se debilita sin la participación del Gobierno del Estado.

ACADEMIA DE CIENCIAS DE MORELOS, A.C.

ESTA PUBLICACIÓN FUE REVISADA POR EL COMITÉ EDITORIAL DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS DE MORELOS

Para actividades recientes de la academia y artículos anteriores puede consultar: **www.acmor.org.mx**

¿Comentarios y sugerencias?, ¿Preguntas sobre temas científicos? CONTÁCTANOS: editorial@acmor.org.mx