

ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA: PRESENTE Y FUTURO DE BATERÍAS DE LITIO

Palabras clave: batería, litio, intercalación, oxígeno, azufre, salmuera, evaporítico, cal sodada.
Key words: battery, lithium, intercalation, oxygen, sulphur, brine, evaporation, lime soda.

Se describe el estado del arte de las baterías de litio, tanto primarias como secundarias o recargables en relación al almacenamiento de energía renovable intermitente. También se discuten las aplicaciones de las baterías de litio fundamentalmente en electrónica portátil, en electrificación remota y en vehículos eléctricos. Se hace referencia a las fuentes de obtención del metal más liviano a partir de roca y de salmueras continentales y, en particular, a los diferentes métodos de extracción de litio.

Se describe el método desarrollado en Argentina para la extracción sustentable de litio por medio de un reactor electroquímico combinando la selectividad de electrodos de tipo batería con energía solar.

The present status of the lithium batteries is described, primary and secondary or re-chargeable batteries with respect to intermittent renewable energy storage and the different applications of lithium batteries in portable electronics, remote electrification, and electric vehicles. Reference is made to the sources of the lightest metal from hard rock and continental brines, in particular to the different lithium extraction methods.

The method developed in Argentina to extract lithium in a sustainable manner by means of an electrochemical reactor is described, which combines the selectivity of battery electrodes with solar energy.

■ **Ernesto Julio Calvo**

INQUIMAE. DQIAyQF
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

E-mail: calvo@qi.fcen.uba.ar

Las energías renovables (solar, eólica, mareo-motriz, etc.) son intermitentes: Cuando no hay sol, cuando no sopla el viento es necesario almacenar la energía en forma química en baterías. La batería de ion-litio comercializada por Sony en 1991 cambió la forma en la que nos comunicamos con teléfonos celulares entre otros dispositivos de electrónica portátil. En los próximos 25 años, las baterías de litio probablemente cambien radicalmente la forma en que nos movilizamos en vehículos eléctricos.

Entre los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía encontramos las baterías primarias y secundarias (recargables) y los super-capacitores. Las baterías al-

macenan energía química transformando energía eléctrica en energía química en la carga y viceversa en la descarga. Mientras que en las baterías las reacciones electroquímicas convierten una energía en otra, los supercapacitores por su parte almacenan carga electrostáticamente en la doble capa eléctrica que se establece entre dos conductores de diferente conductividad eléctrica: electrónica (metal, carbón, semiconductor) y conductividad iónica en un electrolito (sal disuelta en un solvente polar). (Winter and Brodd 2004).

Es importante señalar algunas magnitudes relevantes en los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica: voltaje, capacidad eléctri-

ca, energía, potencia, etc. La capacidad de una batería es la cantidad de carga eléctrica que puede almacenar, p.ej. 1320 miliampère hora (1320 mAh) en una batería de ion litio de un teléfono celular de 3,7 V (Volt) y 4,9 Wh (Watt.hora) de energía se refiere a la carga almacenada 1.320 mAh (4752 Coulombios, recordando que un mol de electrones es un Faradio ó 96.485 Coulombios, ó 26,8 Ah), 3,7 V el voltaje de la batería a circuito abierto o sea sin aplicar una carga o resistencia a la misma y 4,9 Wh la energía disponible (17,64 kJoul). La carga almacenada se relaciona con la masa del elemento activo a través de la ley de Faraday, p.ej. 1.320 mAh corresponden a 345 mg de litio metálico que cuando se transforman en iones li-

tio y pasan al electrolito liberan esa cantidad de carga. Una batería para una computadora portátil de 10 Ah, en cambio, requiere 26 g de litio, y para un auto eléctrico necesitamos unos 5 kg de litio en las baterías para 85 kWh con una autonomía de 160 kilómetros.

En 1869, 30 años antes del descubrimiento del electrón, Planté inventó el acumulador de plomo (con electrodos de plomo/sulfato de plomo y plomo/óxido de plomo) que permitió el éxito del automóvil a combustión interna con combustibles fósiles gracias a la ignición electrónica. Sin embargo, el acumulador de plomo tiene muy baja densidad de energía, otro concepto importante en baterías para vehículos eléctricos: La cantidad de energía por kilogramo de batería. El plomo es casi 30 veces más pesado que el litio. La energía disponible en una batería viene dada por la carga y el voltaje de la misma, p.ej. $1,32 \text{ Ah} \times 3,7 \text{ V} = 4,9 \text{ Wh}$.

Además, en el caso de un vehículo eléctrico se requiere potencia (medida en Watt) instantánea en el arranque, o sea el consumo del motor para alcanzar velocidad en un dado tiempo.

Podemos comparar la densidad volumétrica de energía (tamaño) y la densidad gravimétrica de energía (peso) (Tarascon and Armand 2001). Como se aprecia en la Figura 1 la evolución de las baterías (plomo ácido, níquel cadmio, níquel hidruro y diversas baterías de litio) cada vez más pequeñas y más livianas impulsadas por el desarrollo vertiginoso de la electrónica portátil (teléfonos celulares, tabletas, herramientas eléctricas, etc.).

Por ser el metal más liviano y por ser el elemento más electropositivo el litio es ideal para almacenar elec-

tricidad en forma química, tanto en baterías primarias como secundarias o recargables. En solventes no acuosos la ventana de potencial disponible es mayor que en medio acuoso por lo que la energía acumulada, (la capacidad de carga de la batería multiplicada por el valor medio del potencial) es muy alta y dada la baja densidad del litio la densidad de energía es muy alta. El desarrollo de baterías de ion litio comercializada en 1991 por Sony ha impactado fuertemente en la sociedad por el enorme desarrollo de la electrónica móvil (celulares, tabletas, etc.) y la posibilidad de vehículos eléctricos de gran autonomía dependerá del desarrollo de baterías de ion litio, y baterías avanzadas de litio-aire, litio-azufre, aún en etapa experimental.

El litio metálico reacciona con oxígeno formando diversos óxidos, con nitrógeno formando nitruro de litio y descompone el agua formando hidrógeno e hidróxido de litio. Dada la alta reactividad de litio en agua, no se puede medir su poten-

cial electroquímico en soluciones acuosas y debe obtenerse indirectamente, siendo $-3,040 \text{ V}$ vs. el electrodo normal de hidrógeno. Debe señalarse que el potencial del electrodo de litio depende fuertemente del solvente debido a la estabilización del ion litio por solvatación. (Brodd 2009). Así en la escala del electrodo normal de hidrógeno el potencial de Li^+/Li varía en solventes no acuosos utilizados en baterías de litio entre -2.906 en carbonato de propileno, $-3,237$ en dimetil sulfóxido, $-3,163 \text{ V}$ en dimetil formamida, etc. dependiendo de las propiedades donadoras del solvente como base de Lewis.

■ BATERIAS DE LITIO PRIMARIAS

El litio se utiliza como electrodo negativo en varias baterías de alta energía por su capacidad y alto voltaje. En electrolitos no acuosos orgánicos el litio metálico reacciona con el solvente y la sal para formar una capa delgada que impide que prosiga la reacción, la interfaz sólida

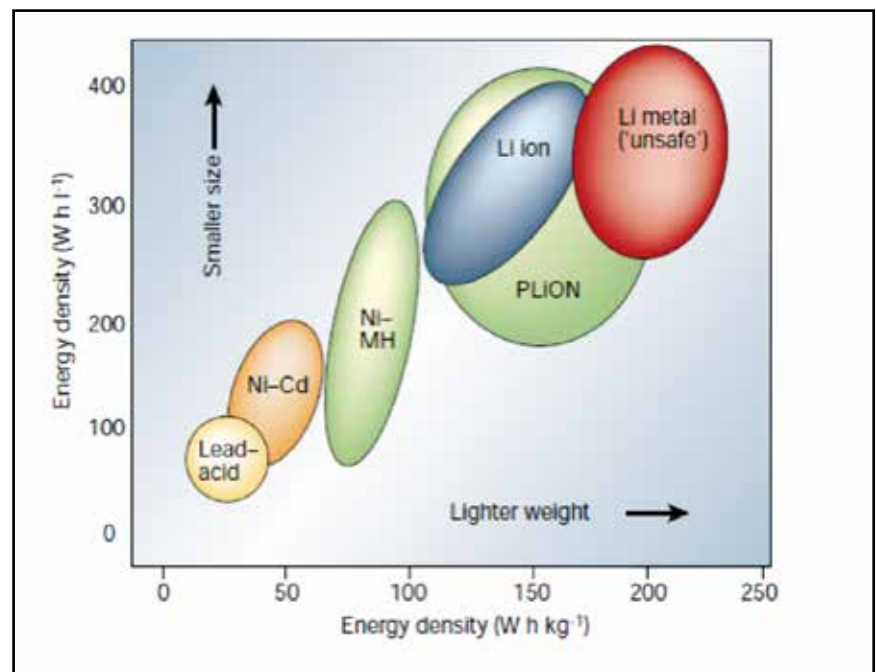


Figura 1: Densidad de energía volumétrica vs. densidad de energía gravimétrica para distintos sistemas de baterías. (Tarascon and Armand 2001).

de electrolito (SEI del inglés "solid electrolyte interface"), que es permeable a los iones litio pero no es conductora de electrones. (Etacheri, Marom et al. 2011). La formación de esta película protectora del litio en carbonatos de alquilo es la razón del éxito y seguridad de las baterías de ion litio.

Otra característica que influyó en el éxito de las baterías de litio es la capacidad del ion litio de entrar en estructuras cristalinas de diversos materiales dando lugar a la inserción o intercalación de iones en materiales en capas. Así, la intercalación de iones litio en grafito, LiC_6 , (Yazami and Touzain 1983) ha permitido contar con ánodos de litio seguros

y la inserción de iones litio en óxidos metálicos como V_2O_5 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , etc. introducida en 1980 por John Goodenough (Mizushima, Jones et al. 1980) condujeron a la invención de la batería de ion litio comercializada por Sony a partir de 1991. Esta batería ha permitido un vertiginoso desarrollo de la electrónica móvil con dispositivos cada vez más pequeños, de mayor capacidad y velocidad de carga como teléfonos celulares, cámaras, tabletas, computadoras portátiles, herramientas eléctricas, etc.

Las baterías primarias de litio se utilizan en nuestra vida diaria dado que el litio metálico tiene baja densidad ($0,535 \text{ g.cm}^{-3}$), alto potencial,

buna conductividad y facilidad para formar aleaciones. El litio metálico se utiliza como electrodo negativo (ánodo) en varias baterías de alta energía y alta densidad volumétrica y gravimétrica de energía.

En la Tabla I se comparan varias baterías primarias de litio con diferentes componentes, electrolitos, solventes, reacciones químicas, y potenciales. Las baterías primarias entregan corriente hasta que se consumen los materiales activos que en principio se encuentran con alto contenido energético y entregan la diferencia de energía libre con los productos finales en forma de trabajo eléctrico y calor.

Tabla I: Características de diferentes baterías de litio

Batería	Potencial	Cátodo	Ánodo	Solvente	Electrolito	Reacción
Li-S	1,7 V	FeS_2	Li	1.3-dioxalano, 1,2-dimetoxi-etano	LiI	$2\text{Li} + \text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{Li}_2\text{S}$ $2\text{Li} + \text{FeS} = \text{Fe} + \text{Li}_2\text{S}$
Li- MnO_2	2,8 V	MnO_2	Li	PC, DME	LiClO_4 , LiCF_3SO_3	$\text{Li} + \text{MnO}_2 = \text{LiMnO}_2$
Li- CF_x	2,7 V	CF_x	Li	γ -butiro-lactona PC-DME	LiAsF_6 LiPF_6	$n\text{Li} + (\text{CF})_n = n\text{C} + n\text{LiF}$
Li- SO_2	2,8 v	C	Li	SO_2 , CH_3CN	LiBR	$\text{Li} + 2\text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Li- SOCl_2	3,6 V	polímero	Li	SOCl_2	LiAlCl_4	$\text{Li} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 4\text{LiCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$
Li- I_2	2,8 V	I_2 , Poly-2-vinil piridina	Li	Electrolito sólido	P2VPy	$2\text{Li} + \text{I}_2 = 2\text{LiI}$
Li- Li_7 $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	3.2 V		Li	PC. DME	LiAsF_6	$7\text{Li} + \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11} = \text{Li} - \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$

En las baterías primarias se utilizan solventes no acuosos con muy bajo contenido en agua (< 20 ppm): p.ej. carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonatos alifáticos, butirolactona entre otros. Los electrolitos ionógenos más utilizados son LiPF_6 , LiClO_4 , bis(trifluorometan-sulfonil)imida de litio, (TFSI), LiAsF_6 , LiBF_4 en solventes no acuosos con conductividades específicas en el intervalo 10^{-2} a 10^{-3} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los parámetros importantes en los pares solvente orgánico-electrolito son la constante dieléctrica, viscosidad y el número donador electrónico del solvente definido por Gutmann en 1976 (Gutmann 1976). La conductividad de los electrolitos no acuosos es significativamente menor que la de los electrolitos acuosos por la formación de pares iónicos en solventes de baja constante dieléctrica por lo que disminuye el número de cargas eléctricas móviles en el electrolito. En la selección de los electrolitos deben tenerse en cuenta la estabilidad en un amplio intervalo de potenciales y temperaturas, alta conductividad iónica, baja o nula reactividad con el litio metálico en el electrodo negativo y los materiales del electrodo positivo como también los colectores de corriente (cobre y aluminio).

Entre las baterías que utilizan un electrodo positivo soluble, la batería de litio y cloruro de tionilo, SOCl_2 tiene un potencial más alto y tiene aplicaciones militares junto con la batería Li-SO_2 que funciona presurizada. La batería Li-I_2 en formato batería moneda es muy estable con una vida de más de 10 años y se utiliza en marcapasos. En la medida que se consume la batería una delgada película de LiI crece sobre el ánodo de litio aumentando la resistencia interna de la batería. La batería Li-FeS_2 tiene bajo potencial y compite con las baterías de Zn-C y las baterías alcalinas, tiene gran estabilidad

durante su almacenamiento y puede descargarse a mayor velocidad que las baterías alcalinas.

Las baterías de litio y dióxido de manganeso tiene un potencial a circuito abierto de 3.1-3.0 V y un potencial de descarga de 2.8 V entre -40°C y $+70^\circ\text{C}$ y tienen menor costo que las baterías de Li-CF_x . Las baterías de $\text{Li}_7\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ se utilizan en desfibriladores cardíacos y puede entregar 1-2 Amperes en pulsos de 10 segundos.

■ BATERIAS DE LITIO SECUNDARIAS O RECARGABLES

Con el desarrollo de las baterías de ion-litio desapareció el problema de la recarga de electrodos de litio metálico (formación de dendritas, etc.). Estas baterías no usan litio metálico dado que tanto el electrodo negativo como el positivo son materiales de intercalación de litio (Scrosatti 2013). El electrodo negativo de grafito intercala iones litio tiene un potencial de 0.05 V vs. Li/Li^+ . El electrodo positivo es un óxido metálico que también intercala iones litio y su potencial depende del nivel de Fermi del material que viene determinado por la cupla redox del metal de transición.(Goodenough and Kim 2010).

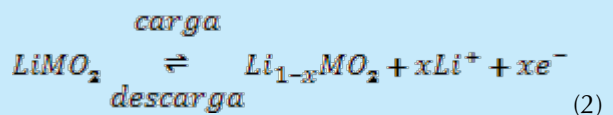
La primera batería de ion-Li fue desarrollada en Japón e introducida al mercado comercial por Sony en 1991 para teléfonos celulares y computadoras portátiles. La introducción de fuentes de poder peque-

ñas, livianas, compactas con alta energía reemplazó en pocos años las baterías recargables de Ni-Cd y Ni-MH de mayor tamaño y peso produciendo una revolución en la electrónica portátil que cambió hábitos de la población en los últimos 25 años. Estas baterías de ion Li son versátiles y prometen aplicaciones en el almacenamiento de energía y los vehículos eléctricos.

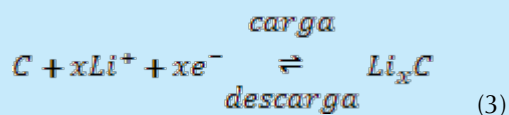
Los iones litio se intercambian entre ánodo y cátodo en un mecanismo conocido como mecedora "rocking chair" no existiendo litio metálico en la batería, lo que la hace más segura que las baterías que utilizan litio metálico.

Las reacciones de electrodo que ocurren en estas baterías son las siguientes,

Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



donde, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$.

Herold (Guerard and Herold 1975) demostró que el litio tiene la propiedad de intercalar en la estructura laminar del grafito, incorporando al ion litio que comparte electrones del material como átomo de litio eliminando la posibilidad del crecimiento de dendritas que pueden cortocircuitar la batería. El grafito es un material relativamente inerte compuesto por placas paralelas de grafeno con carbono sp^2 que interactúan entre sí por fuerzas de van der Waals y cada átomo de litio intercalado entre planos se

asocia con un anillo bencénico de seis carbonos. Cuando la estructura de grafito está totalmente cargada con litio, LiC_6 , el electrodo alcanza una capacidad de 372 mAhg^{-1} o 837 mAh.cm^{-3} .

La inserción reversible de litio en la estructura de grafito se conoce como intercalación y el grafito retiene su estructura en el proceso de intercalación/ desintercalación con una pequeña expansión/contracción de la estructura.

El litio se incorpora en el electrodo de grafito desde iones litio durante la primera carga de la batería con una capacidad inicial de $20\text{-}90 \text{ mAh.g}^{-1}$, durante ese proceso se forma la capa de electrolito conductora de iones litio o SEI sobre la superficie del grafito. (Etacheri, Marom et al. 2011)

Los iones litio se intercalan reversiblemente en el electrodo positivo en estructuras de ciertos óxidos de metales de transición, como la espinela cúbica LiMn_2O_4 , o los óxidos de estructura laminar LiCoO_2 y

LiNiO_2 . El primer material de electrodo positivo fue el LiCoO_2 por su alto potencial y capacidad aunque el cobalto es un metal escaso y costoso. Reemplazando parcialmente el cobalto con níquel ha permitido obtener materiales de electrodo positivo con mayor capacidad y menor costo.

La intercalación de iones Li^+ en la estructura cúbica espinela del LiMn_2O_4 se evidencia por el corrimiento de las reflexiones en un difractograma de rayos X. (Thurston, Jisrawi et al. 1996)

En 1997 Goodenough introdujo un nuevo material de electrodo positivo con la estructura olivina FePO_4 que permite la inserción de iones litio en canales unidimensionales con una leve variación de la estructura, un potencial de $3,45 \text{ V vs. Li/Li}^+$ para Li_xFePO_4 con $0 \leq x \leq 1$. (Padhi, Nanjundaswamy et al. 1997). Este material con componentes abundantes y de bajo costo es más estable respecto a los óxidos frente a los solventes orgánicos y dado que tiene un menor potencial de descarga

de $3, 2 \text{ V}$ es más seguro en baterías de ion-litio por su estabilidad química y térmica. Sin embargo dada su baja conductividad eléctrica debe utilizarse en forma de nano partículas recubiertas por una delgada capa porosa de carbón conductor, o dopando el fosfato de hierro con niobio o magnesio para disminuir su alta resistividad.

En los materiales de cátodo el litio no tiene ninguna actividad de oxidación o reducción, siendo el metal de transición quien cambia su estado de oxidación durante la intercalación/desintercalación de los iones litio que compensan carga en la red cristalina (Goodenough and Kim 2010). De modo tal, que el potencial de estos materiales en la escala de litio viene dado por la estructura electrónica del material.

Los electrolitos utilizados en las baterías de ion litio en solventes no acuosos incluyen carbonato de etileno (EC) combinado con carbonatos de alquilo tales como dimetil carbonato, dietil carbonato (DEC) y etilmetil carbonato (EMC) con sales

Tabla II: Producción de Litio en los países mayores productores en el período 2010-2015 en miles de toneladas métricas. Fuente: (Aranda Garóz 2016).

País/año	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Australia	49.205	66.530	68.127	67.594	70.708	71.320 (40%)
Chile	55.938	68.659	70.256	59.611	61.208	67.594 (38%)
China	21.023	22.035	23-951	25.015	12.242	11.709 (6,6%)
Argentina	15.701	15.701	14.370	13.306	17.032	20.225 (11,4%)

como LiPF_6 o LiBF_4 para aumentar la conductividad. También se utiliza LiBF_4 con LiBOB y aditivos específicos para secuestrar trazas de agua, o facilitar la formación de la película SEI. El uso de carbonatos es fundamental porque forman películas pasivantes en el electrodo negativo que son buenos conductores de iones litio y evitan la formación de dendritas dado que no conducen electrones. (Etacheri, Marom et al. 2011).

Las baterías de ion litio se arman en estado descargado y en la primera carga o formación de la batería el litio del electrodo positivo migra en el campo eléctrico al ánodo donde se intercala en el grafito y se forma la película superficial SEI al reaccionar el litio metálico con los carbonatos de alquilo. La reacción global de la batería es:



La película protectora SEI consiste en una mezcla compleja de productos insolubles de descomposición del electrolito. LiF , Li_2CO_3 , carbonatos de alquilo y litio, oxalato de litio, especies poliméricas oxigenadas y carbonato de etileno y litio.

■ BATERIAS DE LITIO AVANZADAS

La energía específica de una batería está dada por el producto de su capacidad específica en Ah/g multiplicada por el voltaje medio de operación; entonces la combinación del elemento más electropositivo, litio, con alguno de los elementos livianos más electronegativos como flúor, cloro, oxígeno o azufre permite obtener celdas de mayor densidad de energía. .Podría lograrse una mayor densidad de energía con el sistema Li-F_2 con un potencial de 6 V, un peso equivalente de aproximadamente 19 g/eq. y una energía específica de aproximadamente 6.200 Wh/kg en base al peso de LiF . Sin embargo, los sistemas Li-F_2 y Li-Cl_2

son difíciles de implementar debido a la toxicidad y alta reactividad de los halógenos. En cambio, el oxígeno es abundante en la atmósfera (21%) lo que motivó el desarrollo de baterías de Li-O_2 tanto en medio acuoso como no acuoso, cuya química en medio no acuoso está dada por la reducción de oxígeno molecular y oxidación del litio metálico para dar peróxido de litio u óxido de litio insolubles en solventes orgánicos: (Choi, Chen et al. 2012, Bruce 2014, Burke, Pande et al. 2015) Las reacciones ideales de este sistema son la reducción de oxígeno en la descarga (ORR en inglés) y la evolución de oxígeno en la recarga (OER en inglés). El oxígeno no está presente en la batería cargada y la batería de Li-O_2 “respira” oxígeno de la atmósfera que se incorpora en el proceso de descarga como átomos de oxígeno que aumentan la masa de la batería en 32 g por mol de electrones (Faraday de carga) y por ende disminuye su densidad de energía progresivamente. En este sentido la batería de Li-O_2 se parece a una celda de combustible pero, en lugar de eliminar agua, el producto de la reacción es insoluble.

La densidad de energía teórica de esta batería, considerando sólo la masa de litio es asombrosa, 11.000 Wh/kg en base a las reacciones anteriores casi tan grande como la densidad de energía de un combustible fósil como la gasolina (13.200 Wh/kg). Si en cambio tenemos en cuenta la masa del cátodo al final de la descarga la densidad de energía es aproximadamente 5.200 Wh/kg en base a la formación de Li_2O . Sin embargo, el peróxido de litio, Li_2O_2 es el producto que se forma predo-

minantemente en el cátodo con una densidad de energía para la batería de Li-O_2 de aproximadamente 3.500 Wh/kg, que aún es alto para una batería recargable. (Christensen, Albertus et al. 2012).

La batería de Li-O_2 en medio aprótico fue introducida por Abraham y Jiang (Abraham and Jiang 1996) en 1996 y su descubrimiento fue casual como lo describe en “A brief history of non-aqueous metal air batteries”(Abraham 2008). Consiste en un electrodo negativo de litio metálico, un electrolito de sal de litio disuelta en solvente aprótico e impregnada en un separador (p. ej. Celgard) y un electrodo positivo poroso de carbón que “respira” oxígeno que difunde del aire en la estructura porosa (Fig. 2). Es extremadamente importante impedir que agua y nitrógeno y dióxido de carbono del aire ingresen al cátodo por su reactividad con el litio metálico y con los iones litio. De igual modo la formación de peróxido de litio insoluble y aislador electrónico puede taponar los poros de la estructura de carbón tridimensional impidiendo el intercambio de oxígeno en la carga y descarga.

En el ánodo de litio la formación de la interfaz de electrolito sólido (SEI) protege al metal activo litio de ulterior reacción con el solvente y sal del electrolito a la vez que debe tener buena conductividad de iones litio y ser un buen aislador electrónico. Cuando el solvente es carbonato de propileno o carbonatos de alquilo espontáneamente se forma esta película protectora; sin embargo los carbonatos de alquilo son susceptibles al ataque por intermediarios de la reducción de oxígeno como superóxido y peróxido de litio. (Bruce 2014).

En el esquema de la Figura 2 se muestra una batería de Li-O_2 don-

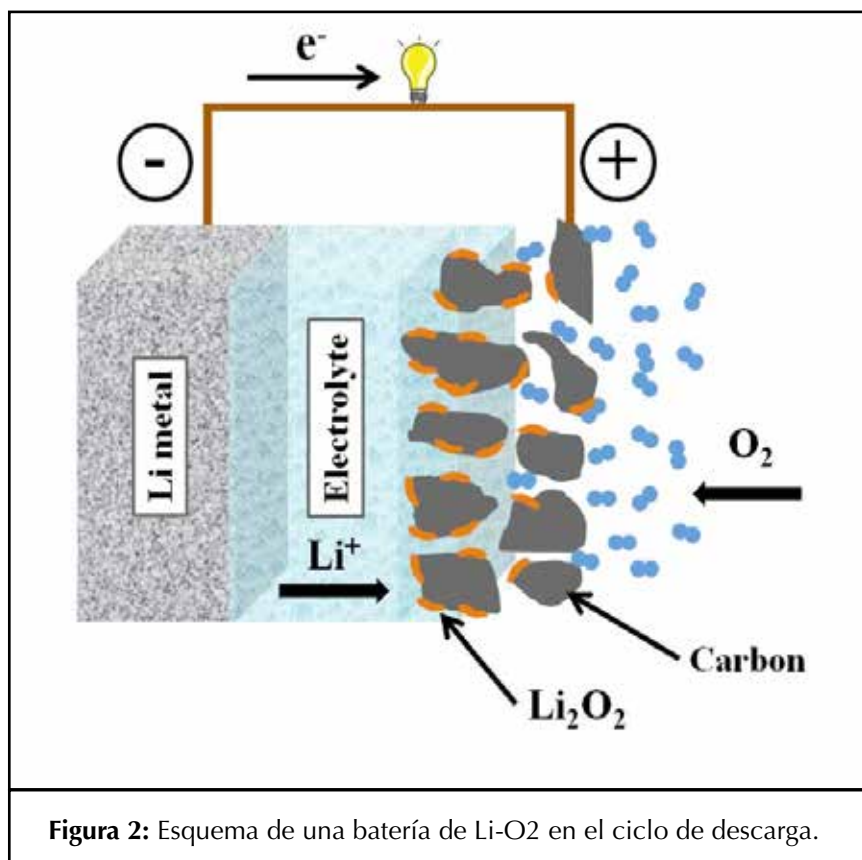


Figura 2: Esquema de una batería de Li-O₂ en el ciclo de descarga.

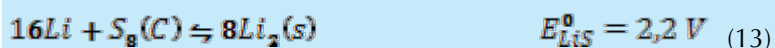
de el oxígeno del aire entra en la estructura carbonácea porosa del electrodo positivo donde toma electrones y se reduce a superóxido y peróxido con iones litio que migran desde el electrodo negativo a través del electrolito.

Las características del carbón poroso, área superficial, porosidad y estructura de poros, determinan la capacidad del cátodo carbón en mAh/g.

Hay dos aspectos que aún no han podido resolverse en las baterías Li-aire: La pérdida de capacidad en ciclos sucesivos de carga-descarga y el alto sobrepotencial de recarga debido a limitaciones cinéticas en el cátodo de oxígeno.(Bruce, Freunberger et al. 2012) El primer problema de pérdida de capacidad de carga se debe a reacciones espúreas que tienen lugar en el cátodo por la alta reactividad de las especies formadas en la reducción de

oxígeno, el radical anión superóxido y el peróxido de litio que pueden producir un ataque nucleofílico a los solventes y electrolitos y a la oxidación del carbón. A diferencia de las ecuaciones de la batería ideal, en la práctica se detecta evolución de CO₂ a partir de descomposición del electrolito y solventes y formación en el cátodo de Li₂CO₃, sales de litio de oxoácidos carbonados, LiF, etc. Esto es particularmente importante

Como alternativa a las baterías Li-O₂, se han propuesto baterías formadas por un ánodo de litio y un cátodo de carbono y azufre, con moléculas de S₈ que pueden reducirse a sulfuro de litio, Li₂S según la reacción global (Bruce, Freunberger et al. 2012):



en baterías donde la relación área de electrodo a volumen de electrolito es muy alta.

Otra consecuencia de la descomposición del depósito insoluble de

Li₂O₂ por reacción con el solvente es la formación de productos indeseados en el cátodo como Li₂CO₃ que aumentan el potencial de descomposición en la recarga a más de 4 V vs. Li/Li⁺ donde prácticamente ningún solvente es estable.(Marchini, Herrera et al. 2015) Se han examinado una variedad de solventes, carbonatos de alquilo, dimetilsulfóxido, éteres y ésteres que coordinan bien al ion Li⁺ por átomos de oxígeno de alta capacidad donadora de electrones, y todos ellos se descomponen siendo los éteres o glicimas los más estables. También se han ensayado líquidos iónicos cuyos cationes son también susceptibles de oxidación (Mozhzhukhina, Tesio et al. 2017) y además poseen alta viscosidad y baja conductividad eléctrica.

El desafío del desarrollo de baterías de Li-O₂ es la posibilidad de contar con fuentes de energía recargables para vehículos totalmente eléctricos con una autonomía que supere la de las baterías de ion-litio de 160 km. IBM ha iniciado un proyecto 500 para alcanzar una autonomía de 500 millas o sea 800 kilómetros entre cargas de la batería pero aún ningún sistema Li-O₂ ha alcanzado un número de ciclos de carga y descarga suficiente para hacerlo práctico y comercializable.(Girishkumar, McCloskey et al. 2010).

Con una densidad de energía de 2.567 Wh/Kg y 2.800 Wh/L y una capacidad de 1.167 mAh. El azufre es un material de bajo costo y abundante. Sin embargo el uso práctico de esta batería está aún limitado por

varios motivos, entre ellos la formación de polisulfuros que pueden difundir hacia el ánodo de litio reduciendo la capacidad y energía y el hecho que el azufre es un aislador eléctrico (conductividad electrónica 5×10^{-30} S/cm) que requiere contacto íntimo partículas de carbón (25-30% en peso) en el cátodo reduciendo la densidad de energía. Además, se destaca la inestabilidad del litio metálico en la interfaz electrodo-electrolito en esta batería.

Los polisulfuros que se forman en el cátodo, S_3^- , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , etc. son solubles en los solventes usuales como glicinas (éteres glicólicos como 1,2-dimetoxietano), 1,3-dioxolano y también en óxido de polietileno sólido. Estos polisulfuros tienden a difundir desde el cátodo durante la descarga resultando en pérdida de capacidad, disminuyen la movilidad iónica en el electrolito por aumento de la viscosidad y se reducen en el ánodo de litio. (Liang, Hart et al.

2015).

Recientemente se ha propuesto una estrategia para evitar la formación de polisulfuros utilizando partículas de Li_2S recubiertas de carbón preparadas por reducción carbotérmica de Li_2SO_4 sin prácticamente formación de polisulfuros a potenciales por encima de 2,5 V vs. Li/Li^+ . (Vizintin, Chabanne et al. 2017)

Un área en la que se prevé un gran desarrollo es el de las baterías totalmente orgánicas en particular para integrarlas en circuitos electrónicos con una vida útil tan larga como la del circuito mismo. El uso de materiales poliméricos conductores eléctricos permite además baterías de película delgada que pueden ser curvas.

Un ejemplo muy reciente de estas baterías avanzadas totalmente sólidas es la propuesta del grupo de J. Goodenough. (M. H. Braga, N. S.

Grundisha et al. 2017). Con el advenimiento de vidrios conductores de Li^+ o Na^+ como electrolito con conductividad catiónica $\sigma_i > 10^{-2}$ S cm^{-1} a 25°C y una entalpía de movilidad $\Delta H_m = 0.06$ eV, se ha diseñado una batería en la que ánodos de litio ó sodio metálicos mojan el vidrio conductor iónico que actúa como electrolito en una batería recargable totalmente de estado sólido. Durante la descarga, la celda deposita el metal de un ánodo de alta energía de Fermi en un cátodo colector de corriente de baja energía de Fermi. Como resultado se tiene una batería segura, de bajo costo, alta densidad de energía y largo ciclo de vida.

Se han informado serios accidentes con las baterías de ion-litio. (M. R. Palacín and Guibert 2016) Una batería es potencialmente una pequeña bomba porque almacena mucha energía en poco espacio y debe drenar altas corrientes muy rápido. Debido a que los materiales

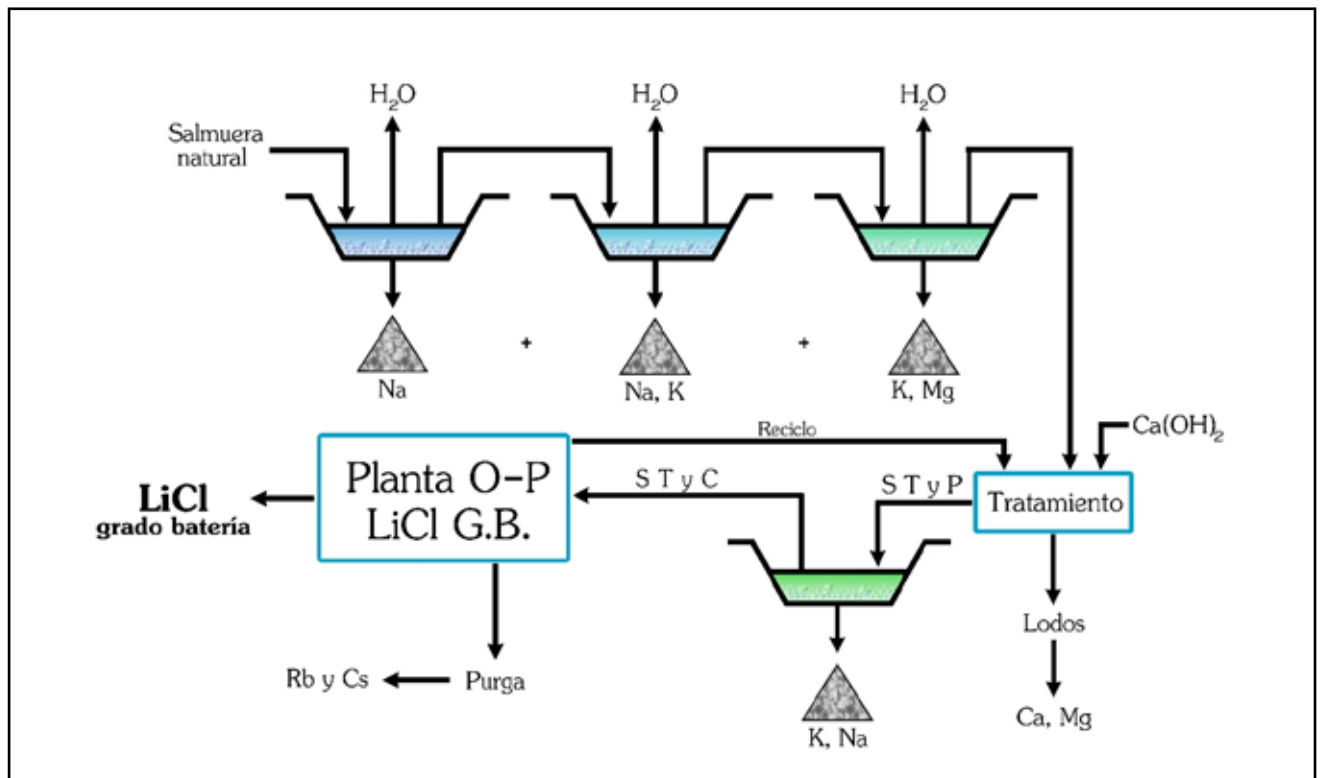


Figura 3: Esquema de pozas en el proceso evaporítico. Fuente Dr. D. Galli (Galli 2015).

orgánicos utilizados son inflamables si la batería no tiene una disipación adecuada de calor puede entrar en ignición. Para ello las baterías de ion litio cuentan con un circuito limitador de potencial y corrientes con control de temperatura.

■ EXTRACCIÓN SUSTENTABLE DE LITIO DE SOLUCIONES ACUOSAS.

Existe una gran expectativa que las baterías de litio van a posibilitar el almacenamiento de las energías limpias renovables por su alta densidad de energía. Sin embargo, dada la magnitud en la demanda de litio impulsada por los vehículos eléctricos la extracción de litio también debiera ser sustentable. Dada su alta reactividad el litio se encuentra en la naturaleza combinado con otros elementos en rocas como aluminosilicatos o como cloruro en salmueras. La extracción de litio en salares de altura en el "triángulo del litio" en Argentina, Bolivia y Chile se lleva a cabo por un método evaporítico que consiste en la recristalización fraccionada de diversos cloruros bajo la radiación solar y ulterior precipitación de carbonato de litio. Por ser un método lento con efectos sobre el frágil medio ambiente por pérdida de agua y generación de residuos químicos se han propuesto alternativas basadas en absorción ó extracción selectiva por métodos químicos y electroquímicos.

Desde su descubrimiento en 1817 por Arfvedson en Suecia en espodumeno y lepidolita en una mina de petalita, $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$, se ha extraído litio de rocas mediante minería convencional: molienda, flotación, separación visual y magnética para llegar a concentrados de alrededor de 4-6% de Li_2O que luego se tratan en horno y extraen por química húmeda con ácidos seguida de purificación por precipitación

para eliminar impurezas de calcio, magnesio, aluminio, hierro, etc. y concentración mediante resinas de intercambio iónico, evaporación, cristalización, carbonatación, electrodiálisis, etc. a fin de producir Li_2CO_3 , LiCl , LiOH y litio metálico (Tran and Luong 2015). (Fig. 3)

Por otro lado, gran parte de las reservas mundiales de litio (> 70%) se encuentran en el "Triángulo del Litio", una región en la cordillera de los Andes que abarca salares de altura en la Puna (Argentina), Uyuni (Bolivia) y Antofagasta (Chile) (Christmann, Eric Gloaguen et al. 2015). En la puna Argentina se destacan los salares de Hombre Muerto (Catamarca), Olaroz-Cauchari (Jujuy) y Rincón (Salta) entre otros. Más del 78% de las reservas mundiales de litio en salmueras de alto contenido en litio se encuentra en esta región.

Los compuestos de litio de alta calidad se procesan de salmueras de salares de altura debido a su bajo costo. Sociedad Química y Minera de Chile (SQM). Foote Metal Corporation (FMC) y Albemarle (ex Rockwood Lithium) y Lithium Americas, operan en Sud América. Talison Lithium Ltd. en Australia procesa la mayor mina de concentrados de mineral litio de la mina Greenbushes en el oeste de Australia que corresponde al 70% de la producción global de litio a partir de rocas en 2012. Zimbabwe Bikita Minerals y compañías en China producen 10-15% del mercado de litio (Winter and Brodd 2004).

Una comparación de la producción de litio en miles de toneladas métricas de los mayores productores mundiales: Australia, Chile, China y Argentina se aprecia en la Tabla II para los años 2010 a 2015 según datos del Roskill Company Report 2016, donde Argentina ha pasado

al tercer lugar en 2014 superando la producción de China. De estos datos se proyecta hacia 2018 que la demanda no satisfecha comienza a crecer a partir de 2016 con el consecuente aumento del precio internacional de la tonelada de carbonato de litio de 6.000 a 15-20.000 dólares. Tabla III.

El libro "ABC del Litio Latinoamericano", recientemente publicado, compara el panorama del litio en Argentina, Bolivia y Chile desde el punto de vista socio-económico (Nacif and Lacabana 2015). Debe destacarse otro ensayo reciente "Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina" (Fornillo 2015) y el informe tecno-productivo de CIECTI "Industrialización del Litio y Agregado de Valor Local" (5).

En 1964 el entonces Subsecretario de Minería del gobierno del Dr. Arturo Illia, el Dr. Luciano Catalano publicó el libro "Boro, Berilio y Litio, una nueva fuente de energía" (Catalano 1964) en el que describió en detalle la distribución de estos elementos en todo el territorio de la República Argentina. En particular describió los salares de Hombre Muerto, Cauchari, Olaroz, Rincón, Centenario, etc. y las reservas de espodumeno en Córdoba.

En el prólogo dice Catalano "... Otorgamos al cuidado sagrado del pueblo de nuestra patria (...) todos sus inmensos recursos energéticos naturales (...) que poseemos en grandes reservas, propendiendo a su movilización económica industrial a total beneficio del engrandecimiento de la patria, propiciando la organización de empresas fiscales, porque la energía es el fundamento de la liberación política y económica de los pueblos soberanos si así los usan y defienden..."

Los salares de altura que contienen litio son depósitos continentales en cuencas endorreicas que no drenan al mar y son el receptáculo de aportes de sales que provienen de actividad volcánica y se acumularon como sedimentos evaporíticos y clásticos insolubles. El núcleo cristalino está impregnado de salmuera intersticial portadora de gran cantidad de sales de litio, sodio, potasio, magnesio, etc.

Es importante resaltar que cada salar tiene una química diferente y por lo tanto los métodos de extracción de litio deben adaptarse a la composición de las diferentes salmueras. En la tabla IV se compara la composición química de salmueras de varios salares en la región de la Puna, Atacama (Chile), Uyuni (Bolivia), Hombre Muerto (Catamarca), Cauchari y Olaroz (Jujuy), y Rincón (Salta). Aún, en un mismo salar difiere el contenido en litio en diferentes puntos donde se hacen perforaciones. Es importante señalar el alto contenido de magnesio en los salares de Atacama y Uyuni que dificulta la extracción por precipitación de carbonato de magnesio por lo que debe separarse por tratamiento previo de la salmuera con cal.

Existen dos caminos alternativos para extraer litio a partir de salmueras por evaporación solar o a

partir de rocas como espodumeno por molienda y lixiviado químico respectivamente. El primer método se aplica en Sudamérica en salares de altura en valles internos de la Cordillera de los Andes mientras que el Segundo se aplica en Talison Lithium Greenbushes en Australia Occidental, actualmente la mayor productora de litio. El proceso evaporítico es más lento pero tiene menor costo que la explotación de rocas conteniendo litio. Debe tenerse en cuenta que la química involucrada en estos procesos es relativamente simple, sin embargo tiene lugar en zonas desérticas a 3000-4000 metros de altura donde los ecosistemas son frágiles e involucran el procesamiento de miles de toneladas por año.

La extracción de litio de salares de altura se realiza actualmente por evaporación de salmueras por radiación solar y recristalización fraccionada de diferentes sales de Li, Na, K y Mg. Para ello se bombea la salmuera que se encuentra por debajo de la capa de sal en los salares de altura y se opera la evaporación en enormes piletas de baja profundidad llamadas pozas, p.ej. 30 cm de profundidad y centenas de metros de lado construidas al costado del salar y recubiertas por una lámina plástica unida por termo fusión. La velocidad de evaporación desde la superficie del líquido, 1,5 a 6 L/m²

por día depende de la composición química de la salmuera, en particular del contenido de magnesio, de la estación del año debido a las lluvias de verano y de las condiciones meteorológicas.

La superficie de evaporación es extremadamente extensa, p.ej. las pozas en Atacama, Chile cubren una superficie equivalente a 3000 estadios de fútbol. Tomando una concentración de litio de 1 g/L, cada tonelada de litio extraída representa la evaporación un millón de litros de salmuera, por lo que la pérdida de agua por evaporación no es despreciable más aún por tratarse de zonas desérticas. La operación para la extracción de 20.000 toneladas métricas de litio por año afecta la evaporación de la cuenca significativamente, por lo que es necesario desarrollar métodos alternativos.

A fin de obtener un líquido rico en litio de alta pureza se deben eliminar Ca, Mg, B, Fe, Al y trazas de otros metales (Rb, Cs, etc.) provenientes de las salmueras. Para ello, la primera etapa es la evaporación de la salmuera bajo radiación solar con la precipitación de sales simples como halita (NaCl), silvita (KCl) o bischofita (MgCl₂ · 6H₂O) y dobles como carnalita (KMgCl₃ · H₂O), silvinita (NaCl · KCl), etc. En una foto aérea del salar de Hombre Muerto se aprecian las pozas de variados co-

Tabla III: Proyección de la oferta y demanda mundial de litio entre 2012 y 2018 en miles de toneladas métricas. Fuente: (Aranda Garóz 2016).

103 x Ton	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Oferta	171	166	184	189	201	205	207
Demanda	164	171	180	188	204	229	258
Demanda no satisfecha	+7	-5	+4	+1	-3	-24	-51

lores que corresponden a diferentes etapas de la evaporación donde la coloración está determinada por coloides de diferentes cloruros dobles.

En una sucesión de pozas de evaporación secuenciales como se indica en el diagrama de la Figura 3 precipitan cloruros de sodio, sodio y potasio, potasio y magnesio debido a la solubilidad diferencial. Una vez alcanzada una concentración aproximada de 6% de LiCl se agrega cal para precipitar el magnesio y se puede eliminar el boro como éster de alcohol isopropílico por extracción por solventes con recuperación de los mismos por destilación. D. Galli ha descrito estos procesos en detalle en la patente de la empresa ADY que corresponde a la explotación del salar de Rincón en Salta (Galli, Humana et al. 2014, Galli 2015).

Luego del agregado de cal se separan Mg, Ca y B y el proceso puede seguir diversas alternativas según el compuesto de litio que se desee obtener: mediante el agregado de soda Solvay se precipita el carbonato de litio impuro que luego por inyección de CO₂ se convierte en bicarbonato de litio, que luego de filtración y calentamiento se obtiene Li₂CO₃ grado batería. Alternativamente por electrodiálisis de la solución concentrada de cloruro de litio se puede obtener LiOH·H₂O y LiCl de alta pureza. La empresa Simbol ha desarrollado un método que ha patentado para la purificación de LiOH por electrodiálisis de LiCl para obtener grado batería.

Alternativamente al proceso anterior puede tratarse la salmuera en columnas de resinas de intercambio que separan los contaminantes para luego agregar soda Solvay para obtener carbonato de litio de alta pureza. Debe señalarse que la elución y regeneración de las columnas conlleva a la formación de grandes

volúmenes de residuos líquidos.

El proceso de evaporación llamado cal-sodada (soda-lime) permite la eliminación del Mg y SO₄²⁻ por precipitación de sulfato de Mg y Ca que constituyen lodos contaminantes si bien pueden utilizarse para consolidar caminos en el desarrollo del salar o bien como material ignífugo de relleno para construcciones. El boro debe eliminarse por su efecto negativo en la obtención de litio metálico para lo cual se procede a extracción con solventes como 2-propanol que forma ésteres.

Con el método cal-sodada se obtiene Li₂CO₃ grado técnico (> 99,5%) que puede re-disolverse como bicarbonato soluble LiHCO₃ burbujeando CO₂, filtrar y por aumento de la temperatura eliminar CO₂ y precipitar el carbonato de litio grado batería (> 99,9%), con reciclado de CO₂. El cloruro de litio puede llevarse a alta pureza por re-disolución en isopropanol que debe destilarse para recuperar el solvente. También el carbonato de litio puede disolverse en HCl y tratarse en columnas de intercambio iónico para obtener LiCl de alta pureza. Finalmente el litio metálico se obtiene por electrólisis de una mezcla eutéctica fundida de KCl-LiCl a unos 400 °C bajo atmósfera de argón.

El uso de solventes más caros que el agua es costoso por lo que deben recuperarse por destilación que aumenta los costos en energía por lo que debe evaluarse cuidadosamente su incidencia en el costo del producto final.

Salares de alto contenido en Mg como Atacama y Uyuni presentan un problema por la floculación del hidróxido de magnesio durante la precipitación con cal. En esos casos es conveniente la remoción inicial del magnesio por precipitación con Ca(OH)₂ antes de la etapa de concentración por evaporación bajo radiación solar. En salares de alto contenido en magnesio se prefiere la ruta por sulfatos en lugar de cloruros.

Se ha considerado el efecto de la devolución de salmuera agotada al salar con modificación de la relación de ion litio a otros iones que puede comprometer la recuperación futura por ejemplo por variación de la relación Mg/Li cuando se procesan grandes volúmenes. Además, dada la complejidad del sistema hidrológico es difícil predecir el efecto de la devolución de salmuera agotada sobre el equilibrio hídrico y los ecosistemas. Entre los procesos evaporíticos algunos no tienen salmuera residual.

La recuperación selectiva de litio a partir de salmueras con un contenido menor al 1% en presencia de altas concentraciones de otros iones alcalinos y alcalino térreos es actualmente un objetivo industrial. Los procesos por evaporación se basan en solubilidad diferencial de sales de litio en soluciones concentradas de las salmueras, o sea recristalización fraccionada. Alternativamente se han diseñado procesos químicos y electroquímicos selectivos a la re-

Recientemente se ha propuesto un método rápido basado en la precipitación de fosfato de litio, Li₃PO₄ poco soluble (0,39 g/l) por tratamiento de salmueras con ácido fosfórico; luego se trata el fosfato de litio insoluble con cal para formar hidroxiapatita muy insoluble y recuperar hidróxido de litio soluble.



cuperación de cloruro, hidróxido o carbonato de litio de alta pureza que buscan reducir los tiempos de proceso y disminuir el impacto ambiental por pérdida de agua y formación de residuos ambientalmente nocivos.

que los métodos evaporíticos, sin embargo debido a que utiliza ácido fosfórico, que si bien se recupera, puede dejar residuos de fosfatos de magnesio y calcio en forma de lodos contaminantes.

Se ha estudiado extensamente

En este proceso el ácido fosfórico se recupera por tratamiento de la hidroxiapatita con ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio hidratado (yeso) que tiene aplicaciones en construcción:



Este método ha sido patentado por la empresa siderúrgica coreana Posco (Chon, Chang Lee i. et al. 2015) quienes han instalado una planta piloto en Cauchari, Jujuy en 2015. El método no procesa salmueras por evaporación por lo que es significativamente más rápido

ppm) y agua de mar (0.125 ppm) utilizando adsorbentes como MnO_2 , TiO_2 , hidróxido de aluminio, etc. La captación de litio en estos sistemas depende de la intercalación de iones litio en redes no estequiométricas de estos óxidos con una capacidad que varía con el tipo de adsorbentes

en 3-35 mg/g. Cuando se extrae de soluciones ricas en iones litio como las salmueras (> 5 mg/L) se pueden lograr captaciones de > 20 mg/g. En ciertos casos existe co-inserción de otros iones presentes en las salmueras como Mg, Na, K, Ca, etc.

la adsorción selectiva del litio contenido en salmueras (300-1000

El óxido de manganeso se ha estudiado como adsorbente en variadas matrices como tamices iónicos de MnO_x con posterior recuperación de litio por lixiviación con ácido para dar por ejemplo $Li_{0.15}H_{0.76}Mg_{0.40}Mn^{III}_{0.08}Mn^{IV}_{1.59}O_4$. El óxido de estructura cúbica espinela $LiMn_2O_4$ puede incorporar 38 mg/g para dar $LiMn_2O_4$ por intercalación en la red cúbica. Esta alternativa ha sido evaluada por investigadores coreanos en Uyuni (Bolivia), sin embargo la estabilidad del óxido en columnas de lixiviado no fue suficiente para el proceso en escala industrial. Por tratamiento ácido que reemplaza al

Tabla IV: Composición química media de distintos salares argentinos comparados con los salares de Atacama en Chile y Uyuni en Bolivia, en g%. Fuente: (Bravo 2016).

	Atacama	Uyuni	Hombre Muerto	Cauchari	Olaroz	Rincón
Na	7,60	8,75	9,79	9,55	9,46	9,46
K	1,85	2,72	0,617	0,47	0,656	0,66
Li	0,150	0,035	0,062	0,082	0,033	0,033
Mg	0,98	0,65	0,085	0,131	0,323	0,303
Ca	0,031	0,046	0,053	0,034	0,059	0,059
Cl	16,04	15,69	15,80	14,86	18,06	16,06
SO ₄	1,65	0,85	0,853	1,62	1,015	1,015
B	0,064	0,020	0,035	0,076	0,040	0,040
K/Li	12,33	20,57	9,95	9,04	20,12	1,220
Na/Li	50,6	250	158	116	286	286
Mg/Li	6,53	18,6	1,37	2,52	9,78	9,29

ion litio por protones en la estructura cristalina durante la elución se produce la disolución del óxido mixto y se eluyen otros iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

Se ha prestado atención a rocas que pueden captar litio en la corteza terrestre como sistemas modelo para la adsorción y absorción de litio en sus estructuras. Por ejemplo la gibsita, un mineral de hidróxido de aluminio se ha estudiado en detalle para la captación de litio (Prodromou 2016). Varias empresas han patentado métodos de recuperación de litio utilizando varias formas de hidróxido de aluminio amorfo, entre ellas Dow Chemical Co. (Lee and Bauman 1978), FMC (Foot Mineral Company) (Alurralde and Mehte 2012), Simbol Inc. (Burba, Steward et al. 2014, Harrison, Krishnamohan et al. 2014), Posco, etc.

La corporación minera internacional FMC, con operaciones en Argentina en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) por medio de su subsidiaria Minera del Altiplano S.A. utiliza un método de tecnología propietaria que se basa en intercambio iónico con zeolitas, probablemente de tipo gibsita controlado por temperatura (Brown, Jacob et al. 1981, Alurralde and Mehte 2012).

En estos métodos se extraen los iones litio de salmueras concentradas que contienen LiCl luego de una pre-concentración a 9 g/L generalmente por evaporación solar. Luego se circula el líquido por una columna de hidróxido de aluminio hidratado policristalino soportadas en material aglomerado hasta saturación de litio. En una segunda etapa se desplaza el LiCl del intercambiador iónico con una solución concentrada de NaCl repetitivamente y finalmente con solución diluida de LiOH.

Resinas de intercambio iónico tales como Zeo-karb 225, Dia-ion, SK, AG50W-X8 con grupos sulfonatos y agentes quelantes se han utilizado para captar litio de salmueras sintéticas. También la extracción con solventes orgánicos de litio atrapado con secuestrantes orgánicos ha sido propuesta. En estos casos es crítico el costo de las resinas, la energía involucrada en su regeneración y el costo de solventes y su posible impacto ambiental por los efluentes.

Entre los métodos extractivos de litio de salmueras que tengan bajo impacto en pérdida de agua por evaporación ni alteren el ambiente con residuos químicos como NaCl o MgSO_4 y a su vez no tengan un costo excesivo se encuentran los métodos electroquímicos. Kanoh (Kanoh, Ooi et al. 1991, Kanoh, Feng et al. 1993, Kanoh, Ooi et al. 1993, Kanoh, Feng et al. 1996, Kanoh, Tang et al. 1998) informó la intercalación de iones litio en cátodos de $\lambda\text{-MnO}_2$ utilizando una celda electroquímica con ánodo de platino y estudió la cinética de inserción/extracción iónica $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en contacto con soluciones de LiCl. El inconveniente de esta celda es la reacción en el ánodo que modifica el pH de la salmuera por descomposición del agua y evoluciona cloro gas.

La Mantia (Pasta, Battistel et al. 2012, Trocoli, Battistel et al. 2014) y colaboradores utilizaron celdas entrópicas para extraer litio utilizando electrodos de tipo batería cátodo de LiFePO_4 y ánodo Ag/AgCl , sin cambios de pH en la salmuera pero con un alto costo de la plata y la disolución en soluciones muy concentradas de cloruro. Más recientemente estos autores introdujeron un ánodo de hexaciano-ferrato de nickel que intercambia cationes como alternativa al electrodo de Ag/AgCl . Una celda electroquímica similar combinando $\lambda\text{-MnO}_2$ con ánodo de Ag

reportado por Lee para extraer litio de salmueras artificiales (Kim, Lee et al. 2015). Kim (Kim, Lee et al. 2015) a su vez, utilizó el mismo cátodo de óxido de manganeso combinado con un electrodo capacitivo de carbono en una configuración de supercapacitor. Estas configuraciones han sido analizadas recientemente por Missoni (Missoni, Marchini et al. 2016). Métodos similares altamente selectivos a litio respecto de sodio emplean un proceso electroquímico con un cátodo tipo batería de la estructura olivina LiFePO_4 recubierto de dopamina con I^-/I_3^- . Hoshino propuso electrodiálisis con una membrana de líquido iónico pero de muy baja velocidad de extracción (Hoshino 2013, Hoshino 2013).

Merece un comentario el método propuesto por Liu (Liu, Chen et al. 2014) con dos electrodos de LiFePO_4 y FePO_4 separados por una membrana permeable a los aniones para la extracción de litio de salmueras. Los iones litios producidos en el LiFePO_4 se combinan con aniones X aumentando la concentración de LiX, mientras que en el electrodo FePO_4 se intercalan iones litio disminuyendo la concentración de LiX en ese compartimento. Similar a esto es el método recientemente informado con dos electrodos de LiMn_2O_4 uno delitiado en contacto con salmuera, y otro litiado en contacto con solución diluida de LiCl en compartimentos separados por una membrana semi-permeable aniónica son sometidos al pasaje de una corriente eléctrica que extrae litio de la salmuera y libera cloruro de litio en la solución diluida de recuperación (Zhao, Ji et al. 2017).

Investigadores argentinos en INQUIMAE han desarrollado un método alternativo de extracción de litio a partir de salmueras naturales de la Puna, que ha sido patentado por CONICET (Calvo and Marchini

2014). Este método electroquímico es rápido, tiene bajo impacto ambiental por no agregar sustancias químicas ni producir desechos, bajo costo energético y es altamente selectivo a la extracción de LiCl. Se ha realizado la prueba de concepto y actualmente se desarrolla la ingeniería para el desarrollo y escalado de reactores (Missoni, Marchini et al. 2016).

La salmuera circula por una celda electroquímica no dividida por membrana que utiliza como cátodo un óxido de litio y manganeso del tipo batería $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) ($0 \leq x \leq 1$) que capta selectivamente Li^+ por intercalación en el sólido y el polímero conductor polipirrol (PPy) como ánodo que capta selectivamente iones Cl^- por compensación de carga al oxidar este electrodo pseudocapacitivo. El método puede aplicarse también con dos electrodos de LiMn_2O_4 , uno totalmente litiado y otro deficiente en litio $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ separados por una membrana semipermeable a los iones cloruro.

Se trata de un proceso de dos etapas que se muestra esquemáticamente en la Fig. 4: En primer lugar se expone la salmuera a los electrodos de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ reducido y PPy oxidado y espontáneamente se capta el LiCl con generación de energía. Luego de enjuagar los electrodos se reemplaza la salmuera por un electrolito diluido y se invierte la polaridad de la celda con lo que se recupera el LiCl en solución. Bajo una di-

ferencia de potencial menor a 1 V, los iones Li^+ se intercalan en el $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ y los iones Cl^- se adsorben en el PPy oxidado. La energía necesaria para el segundo proceso y para las bombas de extracción y circulación se puede obtener de paneles solares en la región de la Puna con radiación solar de más de 2.600 kWh/m² durante todo el año, lo que la hace de las mejores regiones del planeta para la cosecha de energía solar. Se ha evaluado que la inversión de capital en paneles solares con una vida útil de 30 años es de sólo 10 dólares por tonelada de cloruro de litio extraída.

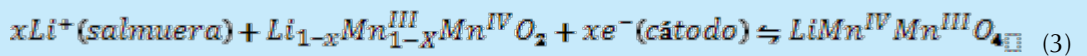
Durante la captación de LiCl, sólo los iones Li^+ se intercalan selectivamente en el óxido de manganeso en contacto con salmuera altamente concentrada que contiene sodio, potasio, magnesio, etc. La espinela LiMn_2O_4 es una fase estable con la mitad del contenido de litio en la descarga desde $\lambda\text{-MnO}_2$ a $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. El LiMn_2O_4 tiene la estructura cúbica espinela (grupo espacial Fd3m) y celda cristalina unitaria conteniendo 56 átomos: Una estructura empaquetada de iones oxígeno en 32 sitios con 16 Mn en sitios octaédricos (MnO_6) y 6 litios en sitios tetraédricos 8a. La inserción y extracción de iones Li^+ tiene lugar por un proceso

topotáctico dentro de la estructura cúbica con expansión isotrópica como se revela por el corrimiento de reflexiones en difracción de rayos X. (Thurston, Jisrawi et al. 1996, Mukerjee, Thurston et al. 1998).

Mediante un electrodo selectivo a iones cloruros es posible extraer cloruro de litio de las salmueras con alta selectividad ajustando el potencial redox del sistema $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ en la estructura cristalina. Debido a la existencia de dos tipos de sitios tetraédricos no equivalentes para el Li^+ en la espinela, debido a interacciones, se observan dos procesos de oxidación-reducción en este material de electrodo positivo en baterías.

El proceso de extracción de cloruro de litio de la salmuera es altamente selectivo y eficiente dentro de la estequiometría $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ con alta reproducibilidad por más de 200 ciclos de carga y descarga, bajo consumo de agua, y bajo consumo energético 5 Wh/mol basado en carga y 10 Wh/mol basado en la concentración de litio recuperado (Missoni, Marchini et al. 2016). No se ha observado co-inserción de iones sodio o magnesio en el óxido de manganeso por evidencia de difracción de rayos X (Marchini, Rubi et al. 2016). Actualmente se desarrolla

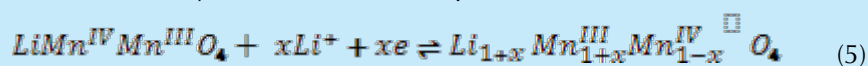
Las reacciones de electrodo en la interfaz $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /salmuera son:

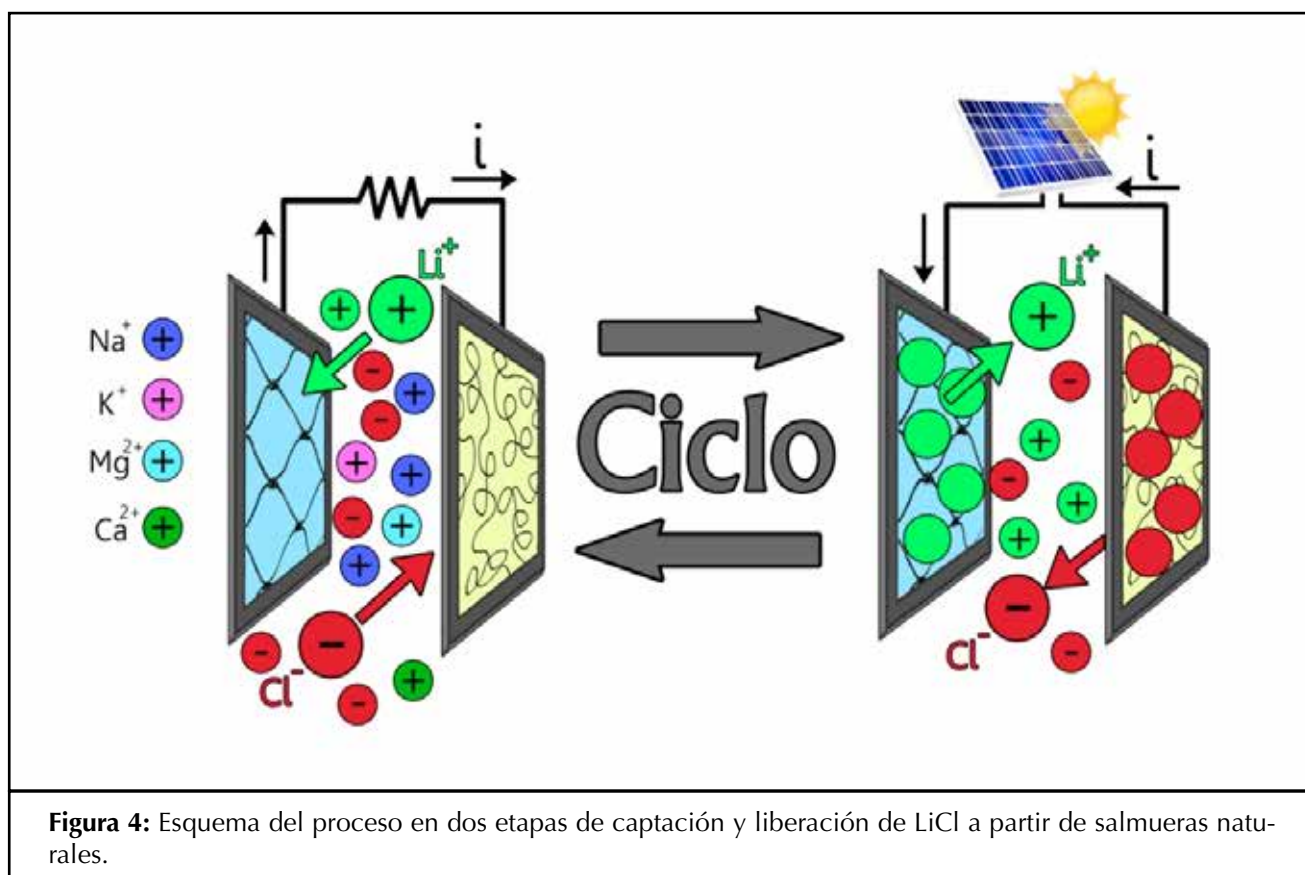


Durante la inserción de iones litio, mientras que, tiene lugar durante la oxidación del ánodo de polipirrol:



con la adsorción simultánea de iones cloruro. Debe evitarse la reducción más allá de la estequiometría LiMn_2O_4 ya que se conoce que por distorsión Jahn-Teller se forma en el ambiente octaédrico la fase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ con distorsión de simetría cúbica a tetragonal y formación de Mn^{III} que dismuta a Mn^{II} y Mn^{IV} con disolución parcial del óxido mixto:





la ingeniería de detalle y escalado de reactores electroquímicos para la extracción de litio a partir de salmueras naturales mediante este método (Romero, Flexer et al. 2017). El LiMn_2O_4 tiene una capacidad de captación de litio de 38 mg/g. Por ser el metal más liviano el litio puede almacenar mucha carga por unidad de masa; sin embargo cuando se lo recupera electroquímicamente se requiere mucha carga: Cada 7 g de litio requieren una carga de 1 Faraday o sea 26,8 Ah, lo que ha dado lugar a la "paradoja del litio" por lo que es clave el cuidadoso diseño del reactor con electrodos tridimensionales de gran área específica.

■ BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, K. M. (2008). A brief history of non-aqueous metal-air batteries. ECS Transactions.
- Abraham, K. M., Jiang Z. (1996). A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/ oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society* 143: 1-5.
- Alurralde, P. Mehte, V. (2012). Recovery of Li values from sodium saturate brine. *WO 2012978282 A1*. Argentina, FMC Corporation. **WO 2012978282 A1**: WO 2012978282 A2012978281.
- Aranda Garóz, I. (2016). Dimensiones y atributos estratégicos de la industrialización del litio en Bolivia. *XIII Congreso internacional de metalurgia y ciencia de los materiales*. La Paz, Bolivia.
- Bravo, M. (2016). Proceso Convencional para la Producción de Li_2CO_3 desde Salmueras. *Jornada Minería del Litio, 6-Oct-2016*. C. A. d. Ingenieros. Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
- Brodd, R. J. (2009). Lithium. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Garche, C. K. D. J., Moseley, P.T., Ogumi, Z., Rand, D.A. J., Scrosati B. **NEW YORK**: 772-783.
- Brown, P. M., et al. (1981). Production of highly pure lithium chloride from impure brines. 4271131. USA, Foote Mineral Company.
- Bruce, P. (2014). *The lithium air battery: Fundamentals*. Heidelberg, Germany, Springer.
- Bruce, P. G., et al. (2012). "LiO₂ and LiS batteries with high energy storage." *Nature Materials* 11: 19-29.
- Burba, J. I., et al. (2014). Sorbent for lithium extraction. USPO US 8, 594 B1. USA, Simbol, Inc. US 8,753,594 B1.

- Burke, C. M., et al. (2015). "Enhancing electrochemical intermediate solvation through electrolyte anion selection to increase nonaqueous Li-O₂ battery capacity." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 112: 9293-9298.
- Calvo, E. J., Marchini, F. (2014). Low impact Lithium recovery from aqueous solutions. PCT/US2013/060713. PCT/US2013/060713. Argentina, CONICET.
- Catalano, L. (1964). Boro, Berilio y Litio (Una nueva fuente de energía. Buenos Aires, Argentina, Ministerio de Economía de la Nación- Secretaría de Industria y Minería. Subsecretaría de Minería.
- Choi, N. S., et al. (2012). "Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors." Angewandte Chemie - International Edition 51: 9994-10024.
- Chon, U., et al. (2015). Method and manufacturing lithium hydroxide and method using same for manufacturing lithium carbonate. Corea, Posco, RIIST. **US 2015/0071837 A1**.
- Christensen, J., et al. (2012). "A critical review of Li/air batteries." Journal of the Electrochemical Society 159(2).
- Christmann, P., et al. (2015). Global Lithium Resources and Sustainability Issues Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries and Recycling. A. Chagnes and J. Swiatowska, Elsevier: 1-40.
- Etacheri, V., et al. (2011). "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review." Energy and Environmental Science 4: 3243-3262.
- Fornillo, B. (2015). Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina. Buenos Aires, Argentina, Ed. El Colectivo. Clacso.
- Galli, D. E. (2015). Procesos para la extracción del litio contenido en las salmueras que embeben el núcleo cristalino de los salares. Escuela de Litio. Univ. Nacional de Jujuy. San Salvador de Jujuy.
- Galli, D. E., et al. (2014). Process for Recovering Lithium from a brine. USPO. Argentina, ADY Resources Limited. US 2014/8641992.
- Girishkumar, G., et al. (2010). "Lithium-air battery: Promise and challenges. Journal of Physical Chemistry Letters 1: 2193-2203.
- Goodenough, J. B. Kim, Y. (2010). "Challenges for rechargeable Li batteries" Chemistry of Materials 22: 587-603.
- Guerard, D. Herold, A. (1975). "Intercalation of lithium into graphite and other carbons." Carbon 13: 337-345.
- Gutmann, V. (1976). Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. Electrochimica Acta 21: 661-670.
- Harrison, S., Peykova, D. et al. (2014). Lithium extraction composition and method of preparation thereof. USPO US 8, 428 B1. USA, Simbol Inc. **US 8,637,428 B1**.
- Hoshino, T. (2013). Development of technology for recovering lithium from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane. Fusion Engineering and Design 88: 2956-2959.
- Hoshino, T. (2013). Lithium recovery from seawater by electro dialysis using ionic liquid-based membrane technology. ECS Transactions.
- Kanoh, H., et al. (1996). AC impedance analysis for Li⁺ insertion of a Pt/λ-MnO₂ electrode in an aqueous phase. Journal of the Electrochemical Society 143: 2610-2615.
- Kanoh, H., et al. (1993). Equilibrium Potentials of Spinel-Type Manganese Oxide in Aqueous Solutions. Journal of the Electrochemical Society 140: 3162-3166.
- Kanoh, H., et al. (1991). Selective electroinsertion of lithium ions into a Pt/λ-MnO₂ electrode in the aqueous phase." Langmuir 7: 1841-1842.
- Kanoh, H., et al. (1993). Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase. Separation Science and Technology 28: 643-651.
- Kanoh, H., et al. (1998). In situ raman spectroscopic study on electroinsertion of Li⁺ into a Pt/λ-MnO₂ electrode in aqueous solution. Electrochemical and Solid-State Letters 1: 17-19.
- Kim, S., et al. (2015). Lithium recovery from brine using a λ-MnO₂/activated carbon hybrid supercapacitor system. Chemosphere 125: 50-56.

- Lee, J. M., Bauman, W.C. (1978). Recovery of lithium from brines. USPO 4, 856. USA, The Dow Chemical Company. 4,116,856.
- Liang, X., et al. (2015). A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. Nature Communications, 6: 5682.
- Liu, X., et al. (2014). Effect of Na+ on Li extraction from brine using LiFePO₄/FePO₄ electrodes. Hydrometallurgy, 146: 24-28.
- Braga, M. H. et al. (2017). Alternative Strategy for a Safe Rechargeable Battery. Energy and Environmental Science en prensa 2017.
- Palacín, M. R. and Guibert, A.D. (2016). Why do batteries fail? Science 351(6273): 574-581.
- Marchini, F., et al. (2015). Surface Study of Lithium-Air Battery Oxygen Cathodes in Different Solvent-Electrolyte pairs. Langmuir 31: 9236-9245.
- Marchini, F., et al. (2016). Surface Chemistry and Lithium-Ion Exchange in LiMn₂O₄ for the Electrochemical Selective Extraction of LiCl from Natural Salt Lake Brines. Journal of Physical Chemistry C 120: 15875–15883.
- Missoni, L. L., et al. (2016). A LiMn₂O₄-Polypyrrole system for the extraction of LiCl from natural brine. Journal of the Electrochemical Society 163: A1898-A1902.
- Mizushima, K., et al. (1980). Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. Materials Research Bulletin 15: 783-789.
- Mozhzhukhina, N., et al. (2017). In Situ Infrared Spectroscopy Study of PYR14TFSI Ionic Liquid Stability for Li₂O₂ Battery. Journal of the Electrochemical Society 162: 518-523.
- Mukerjee, S., et al. (1998). Structural evolution of Li_xMn₂O₄ in lithium-ion battery cells measured in situ using synchrotron x-ray diffraction techniques. Journal of the Electrochemical Society 145: 466-472.
- Nacif, F. Lacabana, M. (2015). ABC del litio sudamericano. Sobertanía, ambiente, tecnología e industria. Buenos Aires, Argentina, Universidad de Quilmes, Centro Cultural de la Cooperación.
- Padhi, A. K., et al. (1997). "Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates." Journal of the Electrochemical Society 144: 1609-1613.
- Pasta, M., et al. (2012). Batteries for lithium recovery from brines. Energy and Environmental Science 5: 9487-9491.
- Prodromou, K.P. (2016). Lithium adsorption on amorphous aluminum hydroxides and gibbsite." Eurasian J Soil Sci, 5: 13-16.
- Romero, V. C. E., et al. (2017). Electrochemical reactor modeling and simulation for electrochemical extraction process of lithium chloride from brine. ISE 20th Topical Meeting. Buenos Aires, Argentina.
- Scrosatti, B. (2013). Lithium batteries. Advanced Technologies and Applications. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Tarascon, J. M., Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature 414: 359-367.
- Thurston, T. R., et al. (1996). "Synchrotron x-ray diffraction studies of the structural properties of electrode materials in operating battery cells." Applied Physics Letters 69: 194-196.
- Tran, T., Luong, V. T. (2015). Lithium Production Processes. Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries, and Recycling. A. Chagnes and J. Swiatowska. New York, Elsevier: 81-124.
- Trocoli, R., et al. (2014). Selectivity of a lithium-recovery process based on LiFePO₄. Chemistry - A European Journal 20: 9888-9891.
- Vizintin, A., et al. (2017). The mechanism of Li₂S activation in lithium-sulfur batteries: Can we avoid the polysulfide formation?" Journal of Power Sources 344: 208-217.
- Winter, M., Brodd R. J. (2004). "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?" Chemical Reviews 104: 4245-4269.
- Yazami, R., Touzain, P. (1983). A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. Journal of Power Sources 9: 365-371.
- Zhao, M.-Y., et al. (2017). "Study on lithium extraction from brines based on LiMn₂O₄/Li_{1-x}Mn₂O₄ by electrochemical method." Electrochimica Acta 252: 350-361.

El artículo 41 de la Constitución Nacional expresa:

Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano, y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes, sin comprometer las de las generaciones futuras.

Para ello, trabajamos en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) en docencia, investigación y desarrollo tecnológico.

3iA



UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL
www.unsam.edu.ar