

ORIGINAL

DESDE VOLTA AL LITIO Y MÁS ALLÁ: UNA VISIÓN PERSONAL ACERCA DEL DESARROLLO DE LAS TECNOLOGÍAS DE BATERÍAS

FROM VOLTA TO LITHIUM AND BEYOND: A PERSONAL VIEW ON BATTERY TECHNOLOGY DEVELOPMENT

M. Rosa Palacín^{1,2}

1. Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB. Bellaterra (Barcelona)
2. Académica Correspondiente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de España

RESUMEN

Alessandro Volta inventó la pila en 1799 y ésta rápidamente evolucionó para integrarse en las aplicaciones de la época, como el telégrafo eléctrico. Sesenta años más tarde llegó la primera tecnología de baterías recargable (plomo/ácido), aún en uso hoy en día. Las baterías de ion litio, con energías específicas muy superiores a las tecnologías existentes hasta el momento, se desarrollaron gracias al conocimiento derivado del estudio de los compuestos de intercalación, que pueden integrar iones en su estructura cristalina sin que ésta sufra cambios significativos. Este concepto recibió el Premio Nobel de Química en 2019 y ha evolucionado mucho desde su comercialización a principios de los años 90 del siglo XX. Hoy en día, aparte de utilizarse en electrónica portátil también se emplean en vehículos eléctricos y su uso se contempla también para aplicaciones en la red eléctrica. La necesidad de disponer de más baterías y de mayor capacidad conlleva la necesidad de diversificar tecnologías y de que éstas sean cada vez más sostenibles. Uno de los conceptos que más rápidamente ha progresado son las baterías de ion sodio, en parte gracias a la similitud química con el de ion litio. Otras tecnologías que podrían dar lugar a elevadas energías específicas se basan en el uso de electrodos metálicos, pero los avances en prestaciones han sido hasta ahora más limitados.

Palabras clave: Materiales; Almacenamiento de energía; Baterías; Baterías de litio; Baterías de sodio.

ABSTRACT

Alessandro Volta invented the battery in 1799 and the devices soon evolved to power the emerging technologies that were being developed at that time, such as the electric telegraph. Sixty years later, the first rechargeable battery technology (lead/acid) was conceived, which is still in use today. Rechargeable lithium ion batteries, which delivered much higher specific energies than the technologies available, were possible thanks to the knowledge developed in the study of intercalation compounds, which can accept ions without significant changes in their crystal structure. This concept was granted the Nobel in Chemistry in 2019 and has evolved a lot since its commercialization in the early 90s of the 20th century. Today, aside being used in portable electronics, it is also employed in electric vehicles and considered for other larger scale applications in the electric grid. The demand to have more batteries and for them to be larger in size has brought awareness of the need to diversify technologies and to make them more sustainable. One of the concepts that have progressed faster are sodium ion batteries, in part thanks to the chemical similarity with lithium ion. Other technologies that could lead to high specific energies rely on metals as electrode materials, but progress here has been to date more limited.

Keywords: Materials; Energy storage; Batteries; Lithium batteries; Sodium batteries.

Correspondencia

M. Rosa Palacín

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB · 08193 · Bellaterra (Barcelona)

E-mail: rosa.palacin@icmab.es

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías son dispositivos que permiten almacenar energía eléctrica en forma de energía química y consisten en una o más celdas electroquímicas conectadas. Cada celda está formada por dos electrodos que contienen materiales que pueden dar lugar a una **reacción redox** (reacción química que implica una transferencia de electrones entre los reactivos) y un electrolito, conductor de iones y aislante electrónico que está en contacto con ambos. El voltaje de una celda electroquímica viene determinado por la diferencia entre los potenciales de los dos electrodos, y la energía que puede almacenar es el producto del voltaje (en voltios) por la **capacidad electroquímica** de la celda (cantidad de corriente que puede proporcionar en un intervalo de tiempo determinado, habitualmente expresada en Ah o mAh). A veces se expresa como energía específica por unidad de masa o de volumen (Wh/kg o W/l). El funcionamiento de la celda se esquematiza en la figura 1. Durante la descarga

tiene lugar la reacción redox espontánea que involucra los dos electrodos, los electrones se transmiten de un electrodo a otro mediante un circuito externo y la carga se compensa mediante el transporte de iones en electrolito. Cuando uno de los materiales de electrodo se ha agotado, el flujo de electrones (corriente eléctrica) se interrumpe. Si la reacción redox es reversible, la batería puede recargarse aplicando una corriente externa en sentido inverso. Es común emplear los términos “secundaria” o “primaria” para referirse a baterías recargables o no recargables, respectivamente.

Si bien *a priori* podrían considerarse múltiples tecnologías de baterías basadas en diferentes combinaciones de materiales en los electrodos positivo y negativo, solamente algunas de ellas han resultado ser prácticamente viables y han llegado a comercializarse a gran escala. (Linden, 2001) En el presente artículo se describen su desarrollo histórico, el estado actual, y las perspectivas de evolución futura a juicio de la autora.

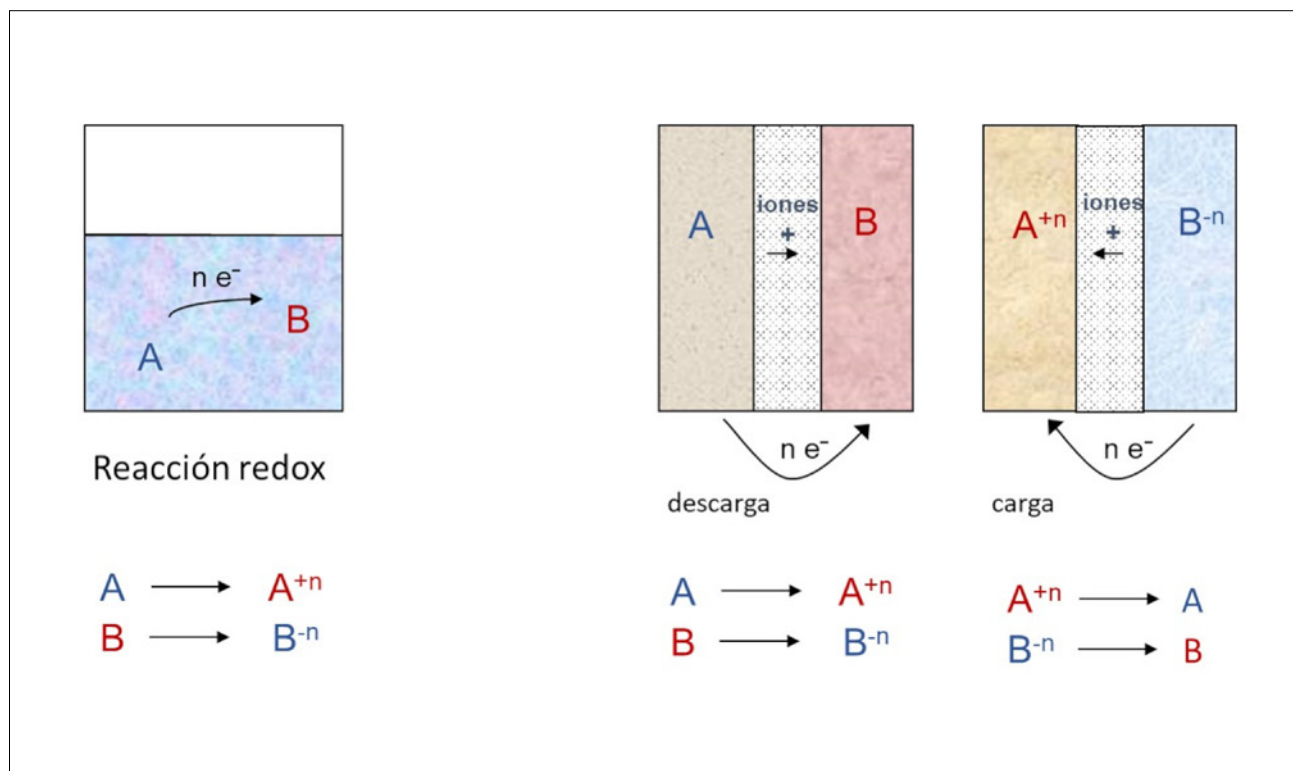


Figura 1. Izquierda: esquema de una reacción redox que involucra la transferencia de n electrones de la especie A (que se oxida resultando en A^{+n}) a la especie B (que se reduce para dar lugar a B^{-n}). A la derecha se muestra una batería basada en la misma reacción redox durante el proceso de descarga, así como el proceso de carga, suponiendo que la reacción sea reversible. El electrodo positivo (el de potencial más elevado) es el que contiene la especie A, mientras que el negativo (de menor potencial) contiene la especie B.

2. LAS PRIMERAS BATERÍAS

En 1799 Alessandro Volta demostró que se podía generar electricidad con un dispositivo fabricado apilando placas de diferentes metales separadas por una lámina de cartón o ropa mojada en agua salada. (Volta, 1800) Además de contribuir a refutar las teorías de Galvani sobre el origen animal de la electricidad, la denominada pila voltaica representó ya en su momento un hecho disruptivo, puesto que aparte del progreso del conocimiento científico, abría la posibilidad de generar electricidad a demanda, donde y cuando fuera menester.

Aunque comprensión del funcionamiento de la pila no llegó hasta 1890 con Nernst, la invención de Volta permitió a Humphry Davy aislar varios metales (sodio, potasio, magnesio, calcio, bario y estroncio) mediante electrólisis de sus sales fundidas utilizando una batería fabricada utilizando placas de Cu y Zn como electrodos.

Las mejoras en el diseño y arquitectura de las pilas resultaron en su aplicación práctica y fueron claves en el desarrollo del telégrafo durante la segunda mitad del siglo XIX (ver Figura 2), contribuyendo también los telegrafistas a su progreso y al desarrollo de nuevos sistemas. (Toca, 2019)

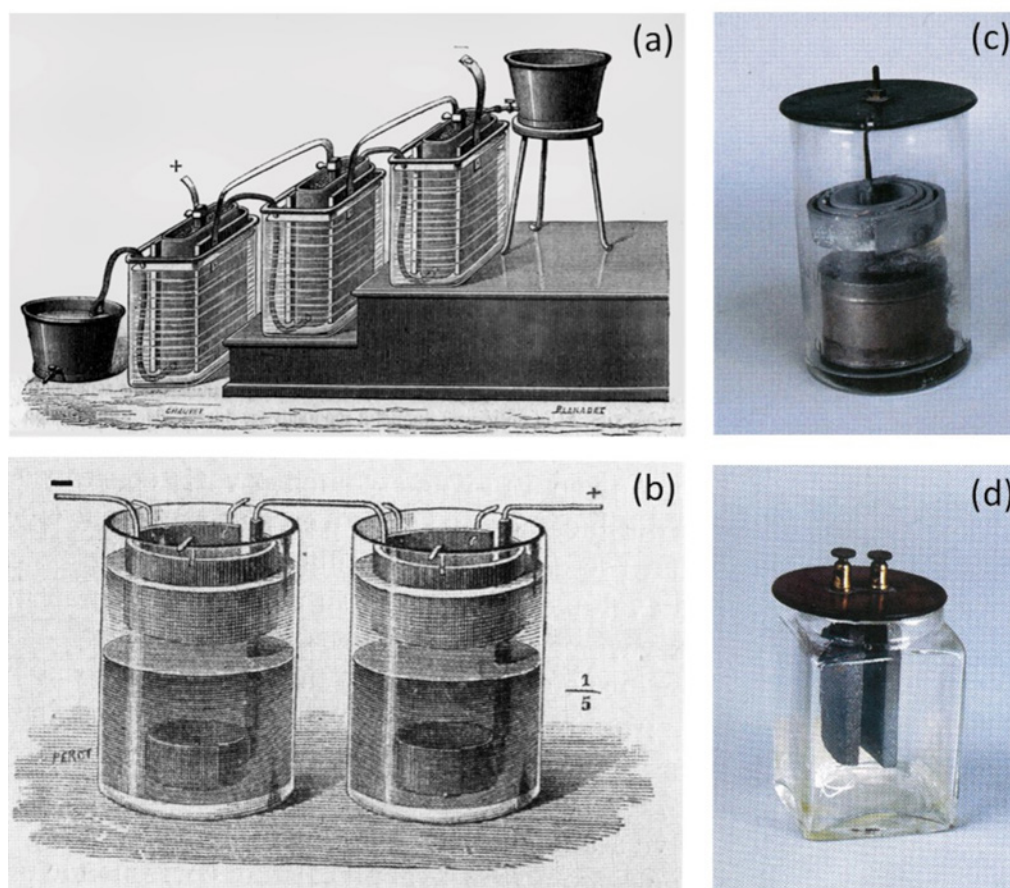


Figura 2. Baterías primarias (no recargables) desarrolladas y utilizadas en telegrafía. (a) Celdas de dicromato potásico, en una disposición diseñada por José Santiago Camacho para mejorar su duración (Engineer 1876, Sánchez-Miñana, 2010) (b) Pila Callaud, modificación de la Pila Daniell que proporcionaba una corriente más elevada (Wikipedia) (c) Pila de “óxido de cobre”, que consta de electrodos de Cu y Zn como la Pila Daniell pero utiliza un electrolito alcalino (d) Pila Fery, con electrodos de zinc y de carbón, siendo el oxígeno del aire la especie activa en el electrodo positivo y el electrolito cloruro amónico. Las pilas de tipo Callaud (Montillot, 1891) y Fery, junto con la Leclanché (con Zn y carbón mezclado con óxido de manganeso como electrodos y cloruro amónico como electrolito) fueron las más utilizadas en España. (Olivé, 2005)



El advenimiento de los sistemas secundarios (recargables) llegó con la batería de plomo/ácido, concebida por Wilhelm Josef Sinsteden en 1854 y desarrollada por Gaston Planté en 1859, que utiliza plomo en los dos electrodos: en uno de ellos el plomo metálico se oxida a Pb(II) y en el otro el Pb(IV) se reduce a Pb(II), siendo el electrolito una disolución de ácido sulfúrico. Una vez mejorada, esta tecnología empezó a emplearse no solamente en el telégrafo sino también en nuevas aplicaciones como la radio. Aún en día todavía se utiliza para el arranque de vehículos con motores de combustión interna, propulsar vehículos como sillas de ruedas, carritos de golf, pequeñas embarcaciones, etc y sistemas de alimentación ininterrumpida.

En paralelo al progreso en la tecnología de plomo, a principios del siglo XX Waldemar Jungner en Suecia y Thomas Edison en EE.UU. desarrollaron nuevos conceptos recargables (Ni/Cd y Ni/Fe respectivamente). Éstos utilizan hidróxido de níquel como electrodo positivo y un electrolito alcalino y tenían la ventaja de presentar una energía específica más alta y una vida útil más larga que los basados en plomo. Las baterías de níquel/cadmio todavía se emplean para algunas aplicaciones específicas, mientras que la tecnología de níquel/hidruro metálico (Ni/MH), que también utiliza hidróxido de níquel como electrodo positivo, se desarrolló en la década de 1990 y está presente en la actualidad en la mayoría de vehículos eléctricos híbridos no enchufables.

3. LA TECNOLOGÍA DE ION LITIO

Durante el siglo XIX, el progreso en el campo de la química fue enorme y el número de elementos descubiertos aumentó significativamente. El litio se descubrió en 1818 y fue aislado en estado metálico tres años más tarde, utilizando los métodos electroquímicos desarrollados por Davy. En 1913 se determinó que era el metal más electropositivo conocido, lo cual representaba un atractivo para su uso en baterías. Existían sin embargo varios inconvenientes prácticos a resolver, siendo el más evidente la necesidad de electrolitos estables en contacto con el litio, que reacciona violentamente con el agua para producir hidrógeno e hidróxido de litio. La disponibilidad generalizada de disolventes orgánicos llegó en los años 50 del siglo XX gracias al progreso de la industria química y en los años 60

tanto la NASA como otros laboratorios del gobierno de EE.UU. tenían ya programas de investigación sobre baterías de litio. Las baterías primarias (no recargables) utilizando litio metálico en el electrodo negativo y diversos materiales como electrodo positivo llegaron al mercado en la década de los 70, (Winter, 2018) primero para aplicaciones muy concretas en el ámbito aeroespacial o médico (marcapasos) y pronto también en pequeños dispositivos electrónicos (calculadoras, relojes, cámaras, etc.).

En la misma época, y en paralelo, se desarrolló el estudio de los denominados “compuestos de intercalación”, que tienen estructuras que son capaces de aceptar iones o moléculas “huéspedes” sin grandes reordenaciones de la red cristalina. Aparte del grafito, que se había estudiado ya con anterioridad, se demostró que varios sulfuros y óxidos con estructuras en capas podían intercalar iones y moléculas polares en su espacio interlaminar. Dado que la intercalación de especies cargadas puede inducirse electroquímicamente, pronto se consideró la posibilidad de utilizar compuestos de intercalación como materiales de electrodo en baterías de litio. Por una parte, los materiales que contienen metales de transición con varios estados de oxidación posibles deberían permitir reacciones redox asociadas a la intercalación reversible de iones de litio en su estructura. Por otro lado, dado que la intercalación/desintercalación de iones no induce modificaciones significativas en la estructura cristalina, estos compuestos deberían ser *a priori* adecuados para ser empleados en electrodos de baterías recargables y tolerar un gran número de ciclos de carga/descarga sin degradarse de forma relevante.

La investigación en esta temática se intensificó en el marco de la búsqueda de medios de propulsión alternativos para los vehículos de combustión interna, impulsada por un lado por la crisis del petróleo y por otro por la necesidad de reducir la contaminación del aire derivada de las emisiones provenientes del transporte, especialmente en Norteamérica. M. Stanley Whittingham y su equipo en los laboratorios de investigación de Exxon desarrollaron un prototipo de batería de 2V utilizando litio metálico en el electrodo negativo y TiS_2 en el positivo mientras que Moli Energy en Canadá desarrolló un concepto análogo utilizando MoS_2 , más barato que el TiS_2 , porque se encuentra en la naturaleza. Por otro lado J. B. Goodenough propuso utilizar óxidos en lugar de sulfuros como

material de electrodo positivo, lo que daría lugar a un voltaje mucho mayor, cercano a los 4V.

El interés en estas tecnologías se intensificó gracias al emergente mercado de la electrónica portátil en Japón que requería baterías con alta energía específica y sin elementos tóxicos como el plomo o el cadmio. A mediados de la década de 1980, las baterías de litio parecían tener un futuro comercial brillante, pero pronto se determinó que durante el proceso de recarga el litio metálico no se depositaba uniformemente sobre el electrodo, sino que lo hacía en forma de filamentos llamados dendritas. Estas dendritas, podían atravesar el separador y crear un cortocircuito en la celda, con la consiguiente generación de calor y riesgo de explosión. Algunos incidentes de seguridad provocaron la retirada de las baterías de litio del mercado en 1989, hecho que propició la investigación para sustituir el litio metálico del electrodo negativo por aleaciones u otros compuestos de intercalación. Akira Yoshino, investigador de la empresa química Asahi Kasei en Japón, patentó en 1986 una batería que utilizaba un material a base de carbón como electrodo negativo y LiCoO_2 en el electrodo positivo, cuya comercialización fue anunciada por Sony en febrero de 1990. Whittingham, Goodenough y Yoshino recibieron el Premio Nobel de Química 2019 por el desarrollo de las baterías de ion litio, que, en palabras del Comité Nobel: "han revolucionado nuestras vidas". (Nobel, 2020)

Los electrodos de las baterías de ion litio que se comercializan hoy en día están formados por láminas metálicas sobre los que se ha depositado una suspensión del material activo y aditivos (un polímero para favorecer la adhesión y mantener las propiedades mecánicas y carbón para mejorar la conductividad electrónica). En el caso del electrodo positivo se utiliza aluminio, en el caso del negativo debe emplearse cobre, más caro y más pesado, debido a que el litio forma aleaciones con el aluminio a bajo potencial. El separador es una lámina de polímero poroso impregnada en el electrolito (habitualmente una disolución 1 M de LiPF_6 en una mezcla de carbonatos de alquilo). La energía específica de estas baterías (tanto gravimétrica como volumétrica) ha ido mejorando constantemente desde su comercialización gracias por un lado a los avances en la ingeniería de producto (desarrollo de separadores más delgados o contenedores más ligeros, entre otros) y por otro al desarrollo de materiales de electrodo con mejores

prestaciones.(Blomgren, 2017) En este sentido se ha explorado la reactividad redox un gran número de compuestos inorgánicos, algunos de las cuales han resultado presentar propiedades interesantes y se utilizan ya comercialmente como por ejemplo LiMn_2O_4 y LiFePO_4 , basados en metales de transición abundantes y de bajo coste; o también derivados de LiCoO_2 donde parte del cobalto ha sido sustituido por níquel y manganeso ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ con $x+y+z=1$, a menudo abreviado NMC). En algunas aplicaciones se utilizan también mezclas de materiales, un concepto desarrollado a nivel empírico con el objetivo de optimizar propiedades "aprovechando sinergias", que está empezando a entenderse desde el punto de vista fundamental gracias a la elucidación de las interacciones entre los materiales que componen la mezcla.(Chatzogiannakis, 2024) En cuanto al electrodo negativo, el grafito sigue siendo el material activo más comúnmente utilizado debido a su bajo potencial de operación y elevada capacidad; en algunos casos se añade silicio para aumentarla aún más, aunque en porcentajes pequeños para no penalizar la vida en número de ciclos.(Obrovac, 2014)

Hoy en día las baterías de ion litio son omnipresentes y en 2021 se comercializaron en una cantidad suficiente para almacenar casi 440.000 MWh de energía y por un valor de unos 76.000 millones de euros. (Pillot, 2022) Su mercado se ha ampliado con la electrificación del transporte y se está considerando también utilizarlas para aplicaciones en la red eléctrica. Esta expansión de su campo de aplicación implica un cambio de escala relevante desde los aproximadamente 10Wh de una única celda o los 50-100Wh de unas pocas celdas conectadas que alimentan un teléfono móvil o dispositivos electrónicos algo mayores respectivamente, a los kWh de los vehículos eléctricos o incluso los MWh de una batería instalada por Tesla en Australia.(Merano, 2023) Las aplicaciones a mayor escala implican la fabricación de módulos y "packs" que contienen un gran número de celdas conectadas y que están controlados por un cerebro electrónico, el sistema de gestión de la batería (Battery Management System, BMS) que recibe información de sensores de corriente, potencial y temperatura. Aparte de estos aspectos técnicos relacionados con el diseño, las nuevas aplicaciones conllevan también la necesidad de satisfacer requisitos más exigentes en términos de coste, duración y también sostenibilidad que representan nuevos retos para los que es necesario desarrollar nuevas soluciones.

4. TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS

El crecimiento del mercado de la tecnología de baterías de ion litio ha promovido la concienciación sobre la gran cantidad de materias primas que se utiliza para fabricarlas y la necesidad de desarrollar procesos de producción eficientes tanto económica como medioambientalmente. Aparte del advenimiento de la economía circular, la diversificación de aplicaciones requerirá conceptos de batería diferentes y que tengan prestaciones adaptadas al uso específico, no sólo en relación a la energía que pueden almacenar y la potencia a la que pueden proveerla sino también en cuanto al coste y la duración en número de ciclos. Si el aspecto clave es la energía específica, la revolución podría venir del desarrollo de una tecnología basada en electrodos negativos metálicos, ya sea litio u otros. En aplicaciones en la red eléctrica, para las que los aspectos cruciales son el coste y la duración, las tecnologías basadas en elementos abundantes y/o de bajo coste parecen el camino a seguir.

La Figura 3 muestra un esquema de posibles conceptos de baterías alternativas al de ion litio. El caso más simple (panel izquierdo) sería una tecnología análoga con otros iones como portadores de carga, siendo el ejemplo más obvio las baterías de ion sodio, que se describen con más detalle en el siguiente apartado. Sin embargo, se podría pensar también en una posible tecnología de ion potasio, u otras basadas en la intercalación de iones con carga superior a +1, lo que haría necesario la intercalación de sólo la mitad o un tercio de los iones (si pensamos en carga +2 o +3) para conseguir la misma capacidad electroquímica. Por otra parte, el uso de electrodos metálicos basados en procesos de electrodeposición podría dar lugar a energías específicas muy elevadas, sobre todo si tienen potenciales estándar de reducción bajos. Éstos podrían emparejarse con materiales de electrodo positivo basados en procesos de intercalación o en mecanismos redox alternativos (panel central o derecho en la Figura 3) como el azufre y el oxígeno, que además presentan capacidades elevadas y bajo coste.

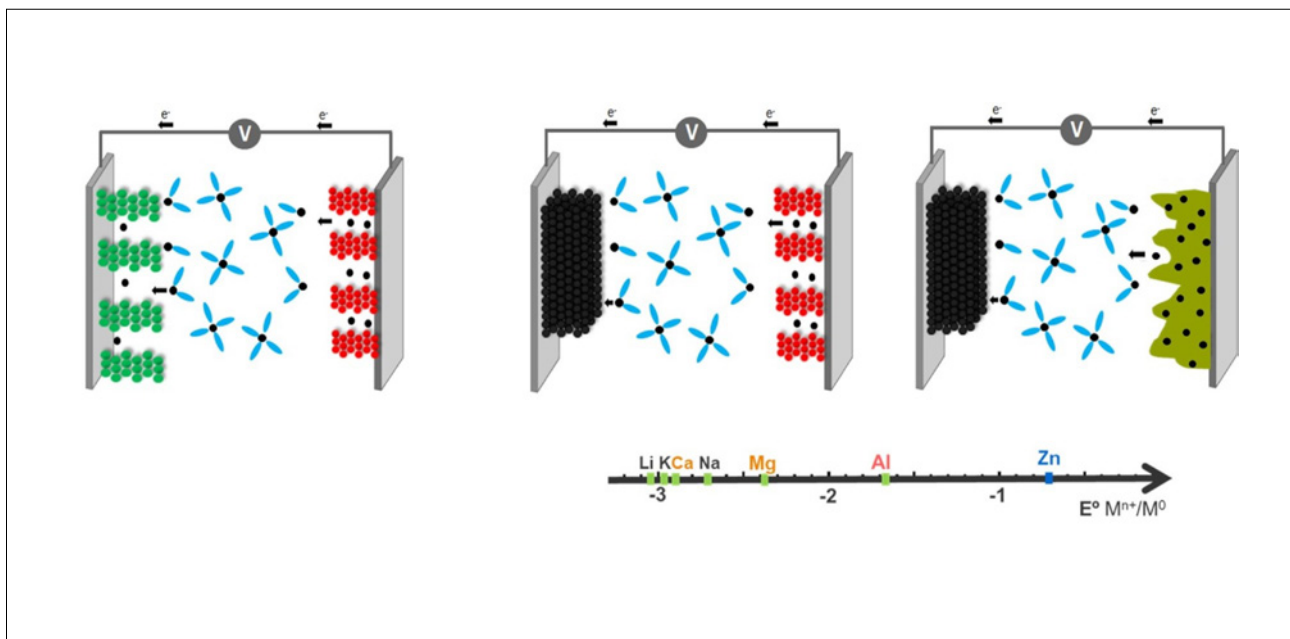


Figura 3. Esquema del funcionamiento de las baterías de ion litio o análogas con otros iones portadores de carga (izquierda) y de posibles tecnologías basadas en electrodos negativos metálicos, ya sea con un compuesto de intercalación como electrodo positivo (centro) como con un material con un mecanismo redox más complejo (derecha, verde oscuro) como por ejemplo el azufre. En rojo y verde se representan compuestos de intercalación que actúan como electrodo positivo y negativo, respectivamente. Los círculos negros representan los iones portadores de carga (por ejemplo Li^+) y los óvalos azules las moléculas del disolvente del electrolito que los coordinan (los iones negativos presentes en el electrolito se han omitido por claridad). En la parte inferior se representa la escala de potenciales estándar de reducción para diversos metales susceptibles de ser utilizados como electrodos.

4.1. La tecnología de ion sodio

Si bien la investigación en compuestos de intercalación abarcó desde sus inicios el estudio de diferentes especies huésped en las redes cristalinas anfitrionas, las perspectivas de desarrollar baterías la fueron focalizando en la intercalación de cationes. En la década de los 80 del siglo XX se logró la prueba de concepto de baterías basadas en la intercalación de iones Na^+ utilizando diversos materiales de electrodo positivo como TiS_2 o Na_xCoO_2 . Sin embargo, la investigación en la temática se abandonó a principios de los años 90 y los esfuerzos se redirigieron a mejorar la tecnología de ion litio, que acababa de llegar al mercado.

Aproximadamente veinte años más tarde, a consecuencia tanto de las perspectivas de extender la aplicación de la tecnología de ion litio a campos más allá de la electrónica portátil, como del incremento de precios de las materias primas necesarias para su fabricación, el interés en las baterías de ion sodio empezó a resurgir. La posibilidad de desarrollarlas a gran escala basadas en elementos abundantes y materias primas de bajo coste (empezando por el propio sodio en sustitución del litio), propició el renacimiento de la actividad investigadora. La similitud química entre el sodio y el litio hizo que esta investigación diera frutos rápidamente, ya que se aprovechó el conocimiento acumulado en el desarrollo de la tecnología de ion litio, químicamente similar. Desde un punto de vista práctico, las baterías de ion sodio podrían fabricarse empleando las líneas de producción de baterías de ion litio existentes y tendrían una ventaja añadida, la posibilidad de utilizar colectores de corriente de aluminio, más ligero y barato que el cobre, tanto para el electrodo positivo como para el negativo (ya que el sodio, a diferencia del litio, no forma aleaciones con el aluminio a bajo potencial). En este contexto se exploraron materiales de electrodo y formulaciones de electrolito diversas, tal y como había sucedido unos años antes en el caso del litio. Los objetivos eran los mismos, encontrar compuestos capaces de reaccionar de forma reversible con la mayor cantidad posible de iones a potenciales adecuados, es decir, lo más bajos posible para el caso del electrodo negativo (el potencial estándar de reducción del metal puro sería el límite), y lo más altos posible para el electrodo positivo; para maximizar el voltaje de las celdas. Así, esta tecnología se ha diversificado en familias que utilizan diferentes materiales en el electrodo positivo y presentan prestaciones complementarias. (Hasa, 2021). Los

compuestos de tipo Na_xMO_2 , con estructura laminar y donde M representa distintos metales de transición (a menudo con un porcentaje elevado de manganeso) tienen una estructura análoga a la de LiCoO_2 y son ampliamente utilizados porque dan lugar a energías específicas más elevadas. El fluorofosfato de vanadio y sodio presenta una cinética de reacción muy rápida que mejora las prestaciones en potencia y los materiales derivados del Azul de Prusia ($\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) han demostrado también dar lugar a prestaciones interesantes ya que su estructura cristalina tridimensional es adecuada para la intercalación de iones de radio relativamente grande, como el Na^+ o el K^+ . En el electrodo negativo se utiliza carbón duro (no grafitizable) puesto que el grafito no intercala iones Na^+ .

El progreso ha sido rápido (Figura 4) y a día de hoy, la tecnología de baterías de ion sodio se está empezando a introducir en el mercado gracias a la actividad no sólo de compañías pequeñas de tipo **start-up** (como por ejemplo Faradion en Reino Unido, Tiamat en Francia o HiNa en China) sino también de grandes corporaciones (CATL en China). Su uso se contempla para aplicaciones muy diversas desde herramientas eléctricas (Leroy-Merlin) a otras a mayor escala como el transporte o la red eléctrica (Hu, 2021, Rudola, 2023) y deben considerarse no una tecnología competidora, sino complementaria a la de ion litio. (Tarascon, 2020).

4.2. Otras tecnologías basadas en compuestos de intercalación

El éxito de las baterías de ion sodio lleva a plantear la posible viabilidad de otras tecnologías de baterías basadas en iones alternativos. En el caso del potasio existe ya una empresa que anuncia su fabricación (Group1, 2024) utilizando grafito (que sí intercala iones K^+) en el electrodo negativo y derivados del Azul de Prusia en el positivo. En este contexto, sería conveniente investigar el comportamiento de nuevos compuestos que contengan potasio y un metal de transición para determinar si presentan actividad redox reversible asociada a la desintercalación de iones K^+ de la red cristalina.

Por otro lado, sería interesante explorar tecnologías análogas basadas en metales que formen iones multivalentes, como el zinc, el aluminio, el magnesio o el calcio. Si además fuera posible utilizar electrodos metálicos, las energías específicas que se obtendrían serían mucho mayores.

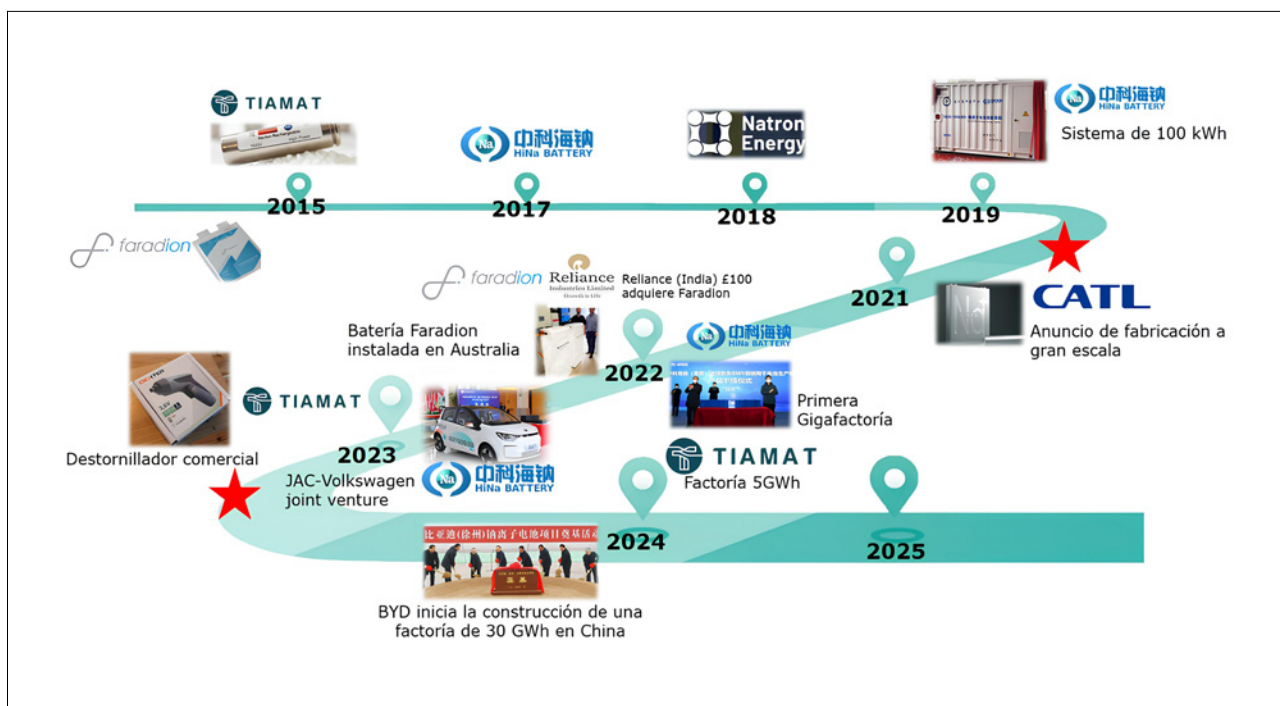


Figura 4. Esquema temporal de la industrialización de la tecnología de baterías de ion sodio con mención de las principales empresas implicadas. En rojo se marcan dos hechos disruptivos: el primer anuncio de fabricación a gran escala por parte de CATL y la disponibilidad de un producto comercial. (Cortesía de Montse Galcerán, CIC Energigune)

4.3. Tecnologías basadas en electrodos metálicos

Aunque desde la pila de Volta se han utilizado diversos metales como materiales de electrodo, en la actualidad casi todas las tecnologías comerciales que los emplean son primarias (como por ejemplo Zn/MnO₂). Los problemas de seguridad relacionados con la formación de dendritas durante la electrodeposición limitaron el desarrollo comercial de las baterías secundarias basadas litio metálico pero la investigación continuó a nivel de laboratorio. Las tecnologías Li/S y Li/aire (o más estrictamente Li/O₂) (Bruce, 2012) son particularmente atractivas ya que los materiales de electrodo positivo son ligeros, abundantes y de bajo coste, y además podrían dar lugar a una capacidad electroquímica muy elevada y energías específicas mucho mayores que las que pueden alcanzarse con la tecnología de ion litio. Sin embargo, su desarrollo presenta, además del problema del crecimiento dendrítico en el electrodo negativo, otros retos ligados al electrodo positivo. En el caso del azufre, y aparte de su carácter aislante que puede mitigarse fabricando electrodos nanocompuestos con grafito u otros tipos de carbón, la reducción implica la formación de especies iónicas (polisulfuros) que son solubles en el

electrolito, lo cual provoca una rápida pérdida de capacidad de la batería. En el caso del oxígeno, no sólo es necesario emplear catalizadores que faciliten su reducción (tal y como ocurre en las pilas de combustible), sino que el proceso de oxidación de los productos formados (como el peróxido de litio) debe también ser eficiente. Las reacciones que tienen lugar en el electrodo de oxígeno son complejas y a menudo se forman radicales que reaccionan con el electrolito, lo que hace que hoy en día la investigación en este concepto se oriente a clarificar los mecanismos de reacción y cómo pueden modularse mediante cambios en el catalizador y la composición del electrolito.

Una tecnología alternativa basada en la electrodeposición de litio son las baterías con electrolito sólido, ya que *a priori*, y teniendo en cuenta aspectos puramente mecánicos, cabría esperar que el crecimiento dendrítico estuviera limitado. En el caso de los electrolitos poliméricos el progreso ha sido más rápido, y la empresa Blue Solutions (Blue) las fabrica y empleó, por ejemplo, en el Autolib, un servicio de *cars-haring* que se implementó en París en 2011 y desapareció en 2023. Algunos fabricantes de vehículos han anunciado la futura implementación de baterías

de estado sólido, en algún caso con electrolitos basados en materiales inorgánicos, pero las fechas se han ido retrasando debido a los retos que todavía no se han superado. Éstos están relacionados con la compatibilidad entre los diferentes componentes de la batería (algunos conductores iónicos se reducen en contacto con el litio metálico) y a la dificultad de mantener un buen transporte iónico a través de las interfases sólido/sólido. Otros requisitos a satisfacer a nivel práctico son el mantenimiento de una cierta presión durante la operación de la batería para asegurar un buen contacto eléctrico, o una temperatura elevada ($\sim 70^{\circ}\text{C}$ para los electrolitos poliméricos) para favorecer la conductividad iónica del electrolito.

Tanto el sodio como el potasio presentan, como en el caso del litio, tendencia a electrodeponerse formando dendritas, lo cual limita su uso como materiales de electrodo. Sin embargo, en el caso del sodio, que funde a 98°C , se ha desarrollado la tecnología Na/S que opera a temperaturas cercanas a los 300°C y emplea electrodos líquidos y un electrolito sólido: la “ β -alúmina” ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 16\text{Al}_2\text{O}_3$), patentada en 1966 por investigadores de la Ford Motor Company. Este concepto se comercializó, sobre todo en Japón de la mano de NGK, y todavía hoy en día se utiliza para

almacenamiento de energía en la red eléctrica.(Hueso, 2013) Existe una tecnología similar, que en lugar de azufre líquido utiliza NiCl_2 sólido como material de electrodo y que se comercializa para aplicaciones alternativas muy específicas.(fzsonick)

La viabilidad de utilizar otros metales como electrodos vendrá determinada por la del proceso de electrodeposición, que deberá ser eficiente no propiciar el crecimiento dendrítico. La Figura 5 muestra algunas propiedades de metales que podrían considerarse como electrodos en tecnologías de baterías recargables.(Bitenc, 2020) El hierro, el zinc, el cadmio y el plomo darían lugar a energías específicas relativamente bajas. Aún así, el zinc y el hierro, que tienen la ventaja de no ser tóxicos como el cadmio o el plomo, son interesantes por su bajo coste. En el caso del zinc, que presenta un potencial estándar de reducción menor y por lo tanto más interesante, se han dedicado muchos esfuerzos a transformar en recargable la tecnología Zn/MnO₂ (Parker, 2018) pero la viabilidad de esta estrategia es aún incierta debido no sólo a la tendencia al crecimiento dendrítico sino también a la corrosión del electrodo de Zn (especialmente si el pH del electrolito no es lo suficientemente alcalino). Por otro lado, el mecanismo redox en el electrodo positivo es todavía controvertido.

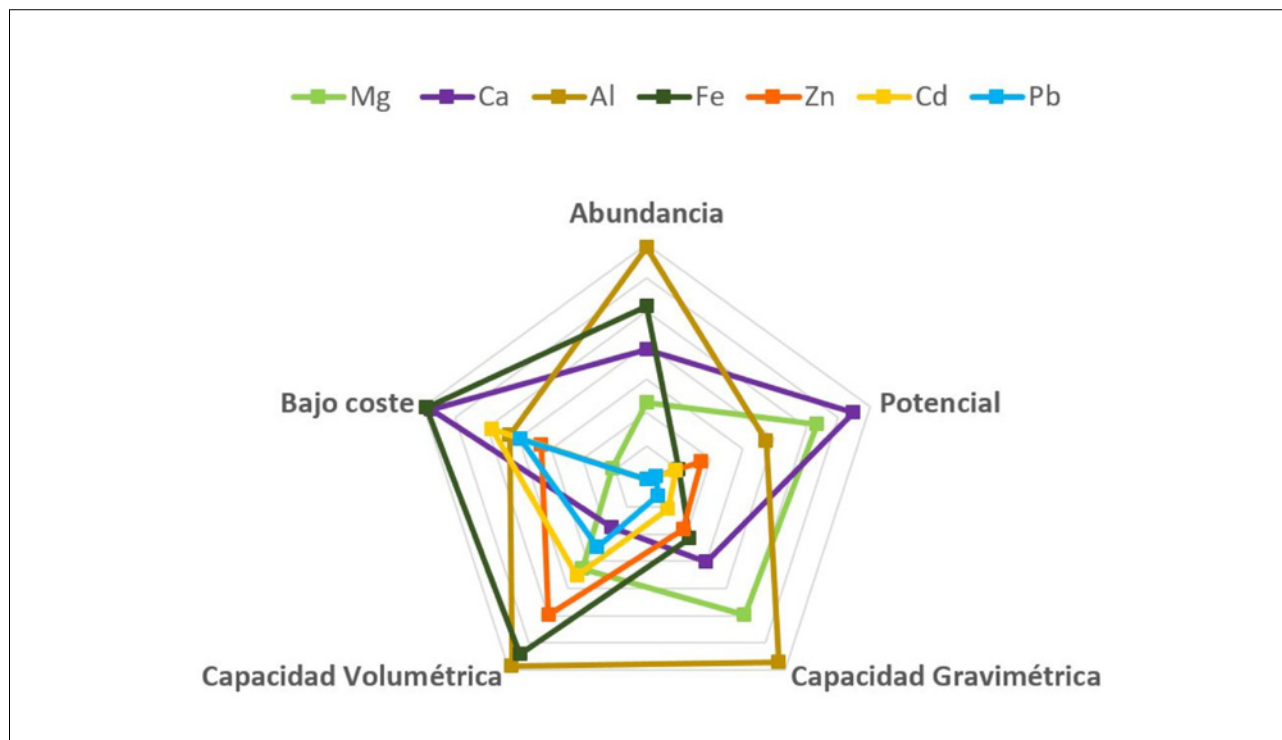


Figura 5. Comparativa de las propiedades de diversos metales que podrían utilizarse como electrodo negativo en baterías recargables.



Otros metales como el magnesio, el calcio, o el aluminio, que son también de bajo coste y muy abundantes en la corteza terrestre, tienen potenciales estándar de reducción demasiado bajos para poder electrodeponerse en electrolitos acuosos y es necesario usar disolventes orgánicos. Si bien algunos de estos metales se han utilizado en baterías primarias (aluminio/aire), el interés en desarrollar tecnologías secundarias es más reciente. La prueba de concepto de una batería recargable basada en magnesio metálico como electrodo negativo se demostró en el año 2000 utilizando un electrolito corrosivo y con una estabilidad limitada, lo cual obligó a emplear un material de electrodo que opera a bajo potencial (Mo_6S_8) y presenta una capacidad relativamente baja. (Aurbach, 2000) Casi 25 años después de este avance, y pese a los progresos realizados, las baterías recargables de magnesio están todavía muy lejos de poder comercializarse. Aunque se han desarrollado tanto electrolitos más estables y menos corrosivos como materiales de electrodo con capacidades interesantes (azufre, otros sulfuros o compuestos orgánicos), los prototipos que se han podido fabricar presentan energías específicas muy bajas. (Blázquez, 2023) En el caso de los conceptos basados en calcio, la electrodeposición en medio orgánico se consiguió en 2015 y, aunque el electrolito es estable a potenciales altos, es necesario todavía mejorar la eficiencia del proceso y desarrollar materiales de electrodo positivo con buenas prestaciones. (Arroyo-de Dompablo, 2020) El mecanismo de las baterías que emplean aluminio en el electrodo negativo es aún más complejo. En 2015 se propuso una tecnología recargable empleando aluminio metálico como electrodo negativo y grafito como electrodo positivo que da lugar a una energía específica muy baja debido a la participación del electrolito, un líquido iónico corrosivo, en la reacción redox. (Lin, 2015)

En resumen, si bien los conceptos descritos en los apartados anteriores son prometedores por su previsible bajo coste y podrían ser una opción para el almacenamiento de energía a gran escala, existen trabas importantes para su desarrollo. A día de hoy, la investigación en tecnologías de baterías basadas en metales multivalentes es de carácter fundamental. El estudio de nuevos electrolitos y materiales de electrodo debería llevar en un futuro próximo a determinar qué conceptos son susceptibles de derivar en productos comerciales porque cumplen los requisitos en cuanto a coste, prestaciones y sostenibilidad (que pueden diferir significativamente en función de la aplicación) y cuáles, a pesar del interés académico, deberán permanecer como curiosidad de laboratorio.

5. CONCLUSIÓN

A lo largo de la historia, el desarrollo de las baterías ha estado guiado por dos criterios principales y complementarios: satisfacer la curiosidad científica de los investigadores y alimentar los nuevos dispositivos que se han ido desarrollando gracias al progreso tecnológico. Más recientemente se ha añadido también la necesidad de diversificar conceptos no solamente para adaptarlos a los requerimientos de cada aplicación específica sino también para evitar el uso de materiales críticos y ampliar el espectro de materias primas empleadas.

La investigación hoy en día se centra en las baterías recargables. Si bien las más tradicionales y de bajo coste como la plomo/ácido siguen en uso, las baterías de ion litio se han convertido en la tecnología dominante y abarcan no solamente el campo de la electrónica portátil sino también el de la electrificación del transporte, y se consideran incluso para almacenamiento en la red eléctrica. Existe sin embargo una gran variedad de conceptos alternativos que se han investigado a nivel de laboratorio. El más relevante en cuanto a madurez es la tecnología de ion sodio, habiendo la analogía con el ion litio impactado muy favorablemente en su desarrollo. Es posible que en un futuro cercano se logren progresos similares para el caso del ion potasio, aunque el abanico de materiales activos adecuados para ser utilizados en el electrodo positivo es por el momento limitado.

El desarrollo de baterías con electrodos metálicos es muy interesante de cara a obtener energías específicas elevadas pero el cuello de botella es lograr un proceso de electrodeposición eficiente y sin crecimiento dendrítico. En el caso del litio el uso de electrolitos sólidos parece el camino a seguir. Existen baterías de sodio con electrolito sólido y electrodos líquidos que se emplean con éxito para aplicaciones en la red eléctrica. Las tecnologías basadas en metales multivalentes son diversas, en el caso del Zn, que puede electrodeponerse en medio acuoso, se ha progresado mucho pero aún no se han comercializado sistemas secundarios, para el Mg, el Ca o el Al el grado de desarrollo es inferior y de momento los esfuerzos se centran en desarrollar pruebas de concepto y prototipos.

En resumen, la investigación actual se orienta por una parte a la mejora de las prestaciones de las tecnologías comerciales, como la de ion litio, y por otra a



la exploración de materiales para desarrollar nuevos conceptos. Si bien es previsible que algunos no lleguen a la comercialización por no poder satisfacer los requisitos necesarios (prestaciones, coste, sostenibilidad, etc.) otros están ya empezando a penetrar en el mercado (ion sodio). La diversificación de aplicaciones propiciada por la transición energética conllevará seguramente un desarrollo *ad hoc* de baterías adaptando las prestaciones a las necesidades específicas de cada caso, de manera que es de esperar que la actividad investigadora se incremente y pueda nutrirse de los avances en ámbitos novedosos, como por ejemplo el de la ciencia de datos y la inteligencia artificial. (Vegge 2021, Carnevali, 2024)

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece encarecidamente a Montse Galceran (CIC Energigune) la provisión y el permiso de reproducción de la Figura 4 y a Ángel Toca, Jesús Sánchez Miñana, y Vicente Rubio (Presidente de la Asociación de Amigos del Telégrafo) la información proporcionada sobre las baterías utilizadas en telegrafía y la autorización para reproducir las imágenes que se muestran en la Figura 2.

CONFLICTO DE INTERESES

La autora de este artículo declara no tener ningún tipo de conflicto de intereses respecto a lo expuesto en el presente trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aurbach, D. et al. (2000) Prototype systems for rechargeable magnesium batteries" *Nature*, 407, 724-727 <https://doi.org/10.1038/35037553>
2. Arroyo-de Dompablo, M.E. et al. (2020) Achievements, Challenges, and Prospects of Calcium Batteries" *Chem. Rev.*120, 14, 6331-6357. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00339>
3. Bitenc, J. et al. (2020) Multivalent charge carriers, Batteries,: Present and Future Energy Storage Challenges (Encyclopedia of Electrochemistry) <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard110020>
4. Blázquez, A. (2023) A practical perspective on the potential of rechargeable Mg batteries" *Energy Environ. Sci.*16, 1964-1981. <https://doi.org/10.1039/D2EE04121A>
5. Blomgren, G.E. (2017) The Development and Future of Lithium Ion Batteries" *J. Electrochem. Soc.*164, 1, A5019-A5025. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>
6. Blue <https://www.blue-solutions.com/en/battery-technology/>
7. Bruce, P.G. et al. (2012) Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage" *Mater.*11, 19-29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
8. Carnevali, A. et al. (2024) VOLTA: A tool for battery screening bridging the gap between virtual electrode materials and practical applications *Energy Storage Mater.* 67, 103254. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103254>
9. Chatzogiannakis, D. et al. (2024) Understanding charge transfer dynamics in blended positive electrodes for Li-ion batteries *Energy Storage Mater.*69, 103414. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103414>
10. The Engineer 22/11/1876, 203.
11. Fzsonick www.fzsonick.com [Consulta: 16 diciembre 2024]
12. Group 1, (2024) <https://www.prnewswire.com/news-releases/group1-unveils-first-potassium-ion-battery-in-18650-format-302211876.html> [Consulta: 16 diciembre 2024]
13. Hasa et al. (2021) Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics" *J. Power Sources.*482, 228872. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228872>
14. Hu, Y.S. & Li, Y. (2021) Unlocking Sustainable Na-ion Batteries into Industry *ACS Energy Lett.*6, 4115-4117. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.1c02292>



15. Hueso et al. (2013) High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends *Energy Environ. Sci.* 6, 734-749. <https://doi.org/10.1039/C3EE24086J>
16. <https://www.leroymerlin.fr/produits/outillage/outillage-electroportatif/visseuse-et-tournevis-electrique/visseuse/tournevis-sans-fil-dexter-sodium-3-6-v-0-7-ah-86650845.html> [Consulta: 16 agosto 2024]
17. Lin, M.C. et al. (2015) An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery" *Nature*. 520, 324-328. <https://doi.org/10.1038/nature14340>
18. Linden & Reddy (2001) *Handbook of batteries*. McGraw-Hill
19. Merano, 2023M. 150MW/300MWh Tesla Megapack system in Australia goes live <https://www.teslarati.com/edify-tesla-megapack-150mw-300mwh-system/> [Consulta: 30 diciembre 2024]
20. Montillot, L. La Telegrafía actual en Francia y en el Extranjero en 1889 p. 58. Editado en Madrid en 1891. https://issuu.com/mnactec/docs/a_621.394_mon
21. NobelPrize.org, 2020 Scientific Background: Lithium-ion batteries. Advanced information.. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/advanced-information/> [Consulta: 11 diciembre 2024]
22. Obrovac, M.N. & Chevrier, V.L (2014) Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chemical reviews* 114 (23) 11444-11502 <https://doi.org/10.1021/cr500207g>
23. Olivé, S. et al. (2005) 150 Aniversario del Telégrafo en España. Catálogo de la exposición celebrada con motivo del 150 aniversario del telégrafo en España organizada por Correos y la Asociación de Amigos del Telégrafo.
24. Parker J.F. et al. (2018) Translating Materials-Level Performance into Device-Relevant Metrics for Zinc-Based Batteries *Joule*. 2, 12, 2519-2527. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.11.007>
25. Pillot, C. (2022) The rechargeable battery market and main trends 2020-2030 Batteries Event 2022 Lyon.
26. Rudola, A. et al. (2023) Opportunities for moderate-range electric vehicles using sustainable sodium-ion batteries" *Nat. Energy*. 8, 215-218. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01215-w>
27. Sánchez Miñana, J. (2010) Los inventos de José Santiago Camacho (1846-1878): noticia de un electricista olvidado, *Quaderns d'història de l'enginyeria*, XI, 221-39. <http://hdl.handle.net/2099/10282>
28. Tarascon, J.M. (2020) Na-ion versus Li-ion Batteries: Complementarity Rather than Competitiveness" *Joule*. 4, 1613-1620. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.003>
29. Toca, A. (2019) Este precioso instrumento que al fin no se ha inventado para adornar escaparates. Las pilas en el Sistema telegráfico español del siglo XIX". *Actes d'història de la Ciència i de la Tècnica (Nova Època)*, 12-13, 51-84. DOI: 10.2436/20.2006.01.215
30. Vegge, T. (2021) Toward Better and Smarter Batteries by Combining AI with Multisensory and Self-Healing approaches. *Adv. Energy. Mat.* 11, 2100362. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100362>
31. Volta, A. (1800) On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different Kinds *Philos. Trans. R. Soc. London* 90, 403-431. <https://doi.org/10.1098/rstl.1800.0018>
32. https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_Daniell#Modificaci%C3%B3n_de_Callaud:_la_celda_de_gravedad [Consulta: 23 diciembre 2024]
33. Winter, M. et al. (2018) Before Li Ion Batteries *Chem. Rev.* 118, 23, 11433-11456. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00422>

Si desea citar nuestro artículo:

Palacín MR. Desde Volta al litio y más allá: una visión personal acerca del desarrollo de las tecnologías de baterías. *RACSG*. 2025;113(01):96-107. [rac.2025.113.1.org07](https://doi.org/10.1002/rac.2025.113.1.org07)