

INGENIERÍA INDUSTRIAL Y QUÍMICA



AVANCES ACTUALES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO EN TORNO A LAS TECNOLOGÍAS DE LITIO EN ARGENTINA

ARNALDO VISINTIN¹

¹ DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS (FCE: FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS - UNLP: UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA) INVESTIGADOR (INIFTA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES FÍSICOQUÍMICAS TEÓRICAS Y APLICADAS / CCT: CENTRO CIENTÍFICO TECNOLÓGICO CONICET: CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS - LA PLATA) PROFESOR TITULAR REGULAR (FCE-UNLP)

INTRODUCCIÓN

En el presente artículo, se realizará una sucinta mirada técnico-económica de las tecnologías de litio (Li) en Argentina y la importancia de su desarrollo para la economía del país. Tomando como referencia que el precio de la tonelada de carbonato de litio grado batería en 2013 era de U\$S 4.000 y actualmente es de U\$S 10.000 en los mercados extranjeros y considerando que para 2022 se prevé que la producción de carbonato de litio en Argentina será de 145.000 Tn. El incremento de los ingresos resultaría insignificante comparado con el valor agregado que podría aportar el desarrollo local de nuevas tecnologías que utilicen este mineral. Por ejemplo, el precio de una batería de ion litio para un coche eléctrico ronda en este momento en los U\$S 20.000 mientras que el precio del litio metálico, obtenido en el país a nivel planta piloto, es de 120.000 U\$S/Tn.

Un gran incentivo para el desarrollo de las tecnologías de litio son las energías renovables (energía eólica y solar fotovoltaica) ya que los acumuladores de litio son uno de los dispositivos con mayor capacidad para al-

macenar esa energía. Aunque las energías renovables se usan desde hace décadas, han alcanzado su madurez plena y, además, han experimentado una caída de costo muy grande. Entre 2009 y 2019, el costo de generar electricidad con energía solar fotovoltaica cayó un 82% mientras que, en el caso de la energía eólica, el descenso fue del 39%. Esta tendencia se mantiene por lo que sería válido asumir que se convertirán en las fuentes de generación eléctrica más baratas para dos tercios de la población mundial, y en poco tiempo, lo serán prácticamente para todo el mundo. Actualmente, el costo de 1Kwh de baterías de Li en el puerto de Buenos Aires es del orden de U\$S 150 y sigue disminuyendo.

IMPORTANCIA PARA NUESTRO PAÍS

El Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) ha determinado que existen reservas de litio en 17 países. De acuerdo a su informe anual 2020, los mayores recursos se concentran en Bolivia, con 21 millones de toneladas métricas certificadas, seguido por

Argentina, con 19 millones y Chile, con 9 millones. Su distribución en el llamado Triángulo del Litio en Sudamérica se visualiza en la Fig. 1. El reporte añade que los recursos de litio en Estados Unidos son de 6,8 millones de toneladas, seguido por Australia, en el quinto lugar con 6,3 millones, y China en el sexto con 4,5 millones (1).

Otra fuente de litio son las pegmatitas que, por lo general, están presentes en el mineral espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$] y también puede encontrarse en los minerales petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), lepidolita [$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$], ambligonita [$\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$] y eucryptita [LiAlSiO_4]. Nuestro país posee importantes yacimientos en San Luis y Córdoba, pero también está distribuido en muchos países del mundo. El más abundante de estos minerales es el espodumeno (piroxeno de litio) con contenido teórico de Li de 3,73% (8,03% como Li_2O), y es la fuente mineral de Li más explotada.

El procesamiento de estos materiales comienza generalmente con la concentración a través de las operaciones de trituración, molienda y flotación por espuma, seguido de una operación de secado en un secador rotativo para producir un concentrado de espodumeno seco. Se han sugerido muchos métodos diferentes para recuperar el litio de sus minerales, pero el más utilizado es el proceso de digestión ácida.

El espodumeno natural (α -espodumeno) tiene una estructura monoclinica que no está químicamente disponible para el ataque ácido. Por lo tanto, se requiere una primera etapa de conversión a β -espodumeno para asegurar la disponibilidad del litio; este proceso consiste en la calcinación del producto natural en un horno a 1050 °C durante aproximadamente 15 minutos para provocar la transformación de fase. El tratamiento térmico hace que la red cristalina se expanda, disminuyendo la densidad del mineral y po-

sibilitando la extracción del litio por vía química.

En nuestro país se propuso un método alternativo para superar las desventajas que presenta el método hidrometalúrgico. El mismo consiste en el tratamiento pirometalúrgico de cloración de β -espodumeno usando como agente clorante el cloruro de calcio (CaCl_2). Además, se ha encontrado que el CaCl_2 es el agente clorante más eficaz en presencia de sílice. Así, el CaCl_2 se evaluó como un agente clorante en la cloración β -espodumeno para extraer litio como cloruro de litio (LiCl) (2).

¿POR QUÉ TECNOLOGÍAS DE LITIO?

La finalidad de este artículo no es establecer la necesidad imperiosa de desarrollar las tecnologías de litio en Argentina, aunque los adelantos realizados en los últimos años en Ciencia y Técnica en el país lo permitirían, sino dar cuenta de la importante explotación de sales de litio que se produce en algunas provincias del país. A partir de ella, Jujuy, Salta y Catamarca, actualmente generan algunas ganancias, las que podrían incrementarse mejorando la negociación con las compañías multinacionales que explotan esos recursos.

La otra alternativa a explorar sería fomentar que, a semejanza de lo que históricamente se hace con la industria agrícola-ganadera en el país, las empresas argentinas inviertan en este importante rubro generando tecnologías que permitan incrementar en un orden de magnitud el valor agregado del producto extraído, desarrollando productos que, con las condiciones técnicas-profesionales existentes, estaríamos en condiciones de realizar.

NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LOS POSIBLES USOS DEL LITIO DEL NOA

Entre las nuevas tecnologías del litio proveniente de la explotación en el Noroeste Argentino pueden mencionarse: a) la producción de litio metálico, b) el almacenamiento

de hidrógeno, c) su aplicación en el área nuclear y d) el desarrollo de baterías para almacenamiento de electricidad. Un breve detalle de cada una de ellas se explicita a continuación:

Producción de litio metálico: su obtención se logra mediante electrólisis, a partir de sales fundidas de cloruro de litio y cloruro de potasio, con un consumo teórico de electricidad de 28-32 kWh/kgLi, temperaturas de 400-460° C y un voltaje teórico de 3,68 V. Con esta tecnología, 100 % nacional, se pueden obtener hasta 200-300 kgLi/día y, además, como producto anódico de la electrólisis cloro gaseoso para producir hipoclorito.

Almacenamiento de hidrógeno: el litio en forma de complejos, permite el almacenamiento de hidrógeno en un porcentaje mucho mayor que el alcanzado como hidruro metálico. El boro hidruro de litio es uno de ellos y tiene la capacidad de almacenar más del 10 % en peso de hidrógeno, es decir cuatro veces más que los hidruros convencionales. Sin embargo, por el momento, no está resuelto el problema de la irreversibilidad de la reacción.

Aplicación en el área nuclear: la separación de isótopos de litio es una tecnología de futuro donde tanto el Li-6 como el Li-7 juegan un rol muy importante en la fusión atómica. Sin embargo, un factor limitante para llevar a cabo la fusión nuclear es la disponibilidad del isótopo ^6Li . Si bien ^6Li y ^7Li se encuentra naturalmente en la Tierra, el ^6Li representa sólo el 7,5% del total. En consecuencia, para obtener el combustible adecuado para los reactores nucleares del futuro se requieren procesos optimizados de separación isotópica a escala industrial.

Baterías para almacenamiento de electricidad: hay un futuro promisorio para el almacenamiento de energía con baterías ya que el número de proyectos en el mundo continúa creciendo; a principios de 2019 se alcanzó una capacidad de almacenamiento de 15,2



Fig. 1 - Distribución de los salares en América del Sur denominado Triángulo del Litio

GW. La región de Asia y el Pacífico encabeza la producción.

De lo anterior surge que la energía es un recurso estratégico para el desarrollo socio-productivo de un país. En particular, las baterías de ion Li representan un sistema importante de almacenamiento de energía eléctrica, creando así grandes expectativas sobre su utilización como fuente de potencia para las energías alternativas intermitentes como la solar y la eólica. Su capacidad de almacenamiento de energía, tanto gravimétrica como volumétrica, es superior a la de los sistemas convencionales, tales como las baterías de Plomo y/o Níquel/metal hidruro, entre otras. Estas características han impulsado su utilización como fuente de energía de artefactos portátiles y automóviles eléctricos, lo que supone una apertura mucho mayor en el mercado.

En el campo de las baterías de ion litio las investigaciones actuales se centran en el diseño y preparación de compuestos que permitan desarrollar materiales activos que presenten curvas características con mayor capacidad a altas y bajas corrientes de carga y descarga, lo que daría mayor estabilidad y vida útil a estos dispositivos.

Las baterías de ion Li se caracterizan por tener: a) alta energía específica, alcanzan 180 Wh/Kg, y consecuentemente, alta densidad de energía volumétrica (350 Wh/L), b) larga vida útil bajo ciclado de carga–descarga y c) pocos problemas de seguridad, ya que no poseen litio metálico en su composición. Lo que las convierte en un excelente complemento para las tecnologías de hidrógeno, dando lugar a los sistemas híbridos en los que se combinan celdas de combustible (poseen mayor energía) y baterías de litio (presentan mayores densidades de potencia).

Por otra parte, en el desarrollo de baterías a ser utilizadas como fuente de potencia de automóviles eléctricos, los nuevos estudios se centran en la generación de materiales de electrodo que presenten buena respuesta a altas corrientes de descarga y al uso de fosfatos de hierro y litio que poseen estructuras de olivinas que le conferirían la capa-

cidad de drenar energía a altos valores de corriente.

El desarrollo de estas tecnologías constituye una gran oportunidad para nuestro país debido a que, como ya se mencionara, el 85 % de las reservas mundiales de litio proveniente de salinas se encuentran en Bolivia, Chile y Argentina.

Con el fin de usufructuar localmente los grandes reservorios de litio que existen en el territorio nacional, para dar valor agregado a nuestras materias primas y poder realizar la sustitución de importaciones, es fundamental profundizar en la investigación tecnológica de las baterías de litio. En este sentido, se considera muy importante continuar con la caracterización física y electroquímica de diferentes materiales activos que podrían ser usados como cátodo y ánodo de estas baterías, tales como compuestos de LiFePO_4 y carbón.

NUEVAS TECNOLOGÍAS EN BATERÍAS Y ELECTRODOS EN ARGENTINA Y EN EL MUNDO

Para el desarrollo de tecnologías avanzadas de almacenamiento electroquímico de energía, particularmente baterías de ion litio, se requiere el desarrollo de materiales de electrodo de alto rendimiento. Para ello, se utilizarán diversas técnicas que permiten optimizar la microestructura de los materiales y abordar aspectos concretos de desarrollo, tales como la optimización de su potencia específica, velocidad de recarga y durabilidad.

Las baterías de Litio son sistemas electroquímicos basados en el uso de materiales de intercalación. Estas baterías operan por intercalación de cationes Li^+ en el cátodo constituido por compuestos del tipo Li_xMO_2 , siendo MO_2 óxidos de metales de transición (MnO_2 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , V_6O_{16}). Estos materiales se caracterizan por tener una pequeña fuerza de enlace y no presentar modificaciones estructurales apreciables durante la reacción de carga/descarga.

Últimamente, por su excelente comporta-

miento en servicio, también han alcanzado gran auge, los materiales basados en fosfatos de hierro, litio y espinelas de manganeso, por su alto potencial y gran densidad de energía de las baterías. Particularmente, el LiNiCoMnO_2 rico en níquel (NCM) dio lugar a las familias de NCM, tales como NCM 333 y NCM 523 que permitieron desarrollar los NCM 622 y NCM 81, que son los elegidos por la industria automotriz para los vehículos eléctricos.

En la Fig. 2 se presenta la relación entre el potencial electroquímico, representativo de la densidad de potencia de la celda, versus su capacidad (energía) para los diversos materiales en uso en las baterías de Li. Como puede observarse, el espectro de comportamientos es amplio. A la izquierda se ubican los materiales de baja energía, que son utilizados en las baterías convencionales de uso común en el transporte y, hacia la derecha, se ubica un sinnúmero de nuevos desarrollos que claramente presentan mayor densidad de potencia y energía. Las baterías convencionales de Li son capaces

de conferir al transporte que alimentan una autonomía menor a 200 km por carga. Vale mencionar que los esfuerzos realizados para mejorar la performance de este tipo de baterías no sólo se orientaron al desarrollo de nuevos materiales, capaces de aportar alta potencia y capacidad, sino también a la optimización del diseño y el ensamblado de los nuevos dispositivos.

Otro aspecto no menor a considerar en el caso de las baterías de Li está relacionado con el reciclado de las mismas. Cuando luego de un determinado número de ciclos de carga y descarga su capacidad se reduce a menos del 80% de su carga inicial, deja de ser apta para su uso original, pero podría ser usada como reserva en domicilios o instalaciones que cuenten con instalaciones de energía alternativa primaria, solares, eólicas e hidráulicas, lo que permitiría incrementar su vida útil y reducir el impacto ambiental que generaría su temprano desecho.

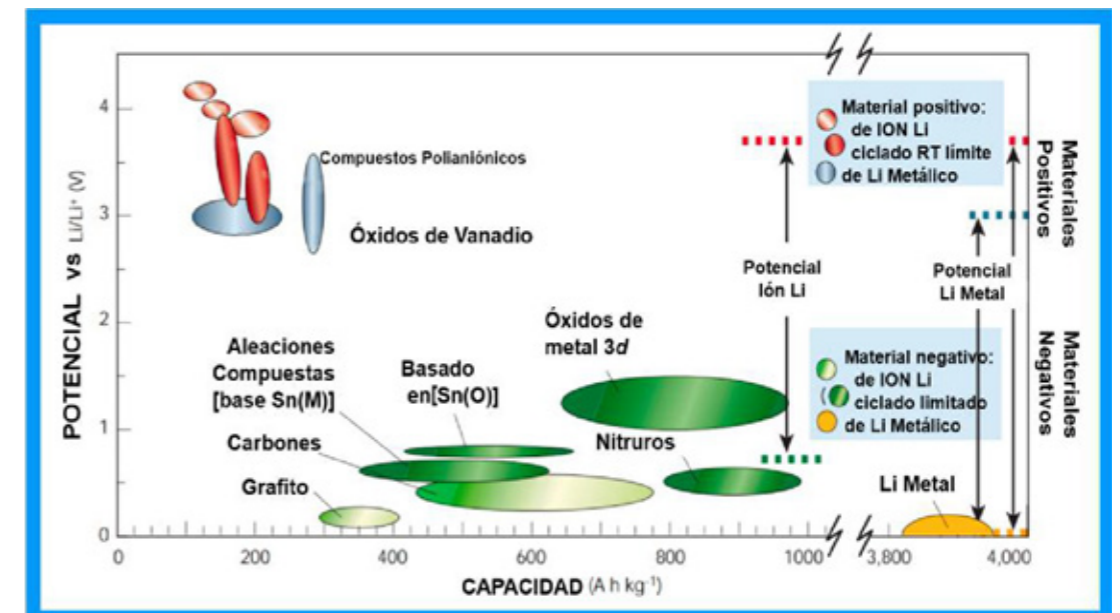


Fig. 2 - Capacidad versus potencial para las distintas composiciones de las baterías de litio (2).

BATERÍA DE IONES DE LITIO DE ESTADO SÓLIDO

Este nuevo tipo de baterías, que aún está en desarrollo, tiene como objetivo fundamental aumentar la energía específica, la densidad de energía, la potencia específica, la eficiencia energética y la retención de energía del almacenamiento electroquímico de estos dispositivos. Su estructura geométrica es muy simple, ánodo de metal Li – electrolito sólido ($\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) – cátodo de metal activo tipo $\text{Ni}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2$. Al no tener separadores ni electrolitos líquidos es posible conseguir alrededor del 95% de la densidad de energía teórica de los materiales activos.

El reciente descubrimiento de nuevos tipos materiales, particularmente a base de tiofosfato, permitió el desarrollo de electrolitos sólidos con alta conductividad iónica, lo que ha incrementado el interés en el desarrollo de la batería de estado sólido. Respecto a este tipo de baterías John B. Goodenough (premio nobel de química 2019) y su equipo de la Universidad de Texas, publicaron un artículo en la Revista Energy and Environmental Science (2017, 10, 331) donde presentaron el desarrollaron de una batería de

estado sólido de bajo costo, no inflamable, con una larga vida en ciclos de carga, alta densidad energética y con altas velocidades de carga y descarga. Goodenough y su colega portuguesa María H. Braga tienen la patente de los electrolitos de estado sólido.

BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE

La batería de litio-azufre, esquematizada en la Fig. 3, presenta ventajas con respecto a la actual tecnología de ion litio, particularmente por tener una capacidad teórica de 2.600 Wh/kg, lo que ha suscitado un gran interés en esta línea de investigación. Se espera que estas baterías alcancen una capacidad operativa de 600 Wh/kg, casi tres veces superior a los aproximadamente 200 Wh/kg que en promedio entregan las baterías de ion-litio.

Sin embargo, por el momento no todo está resuelto para este tipo de baterías, la química del sistema es compleja y es aún necesario resolver sus desventajas. En el funcionamiento normal de esta batería se generan polisulfuros complejos que ocasionan pérdida de material al migrar al otro electrodo. Como el azufre es un aislante, el cátodo

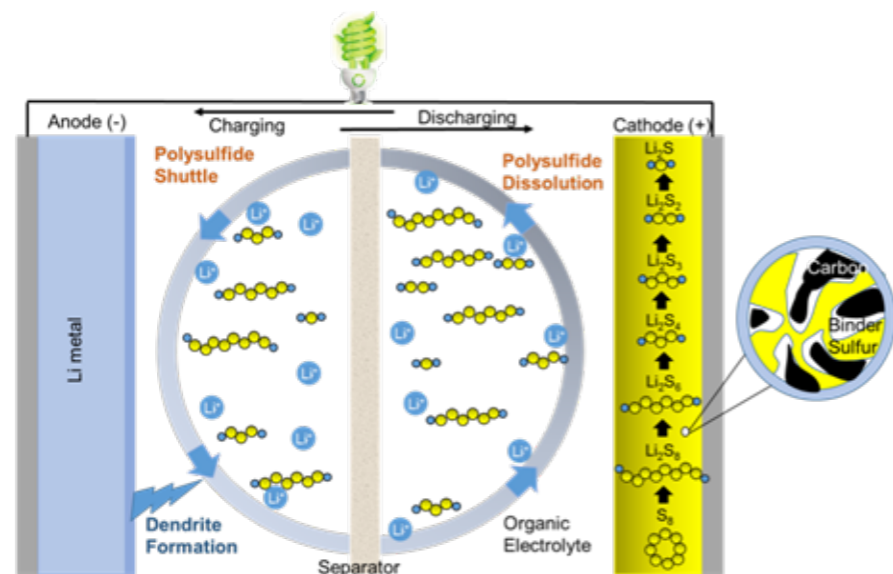


Fig. 3 - Esquema de funcionamiento de una celda de litio azufre.

debe contener un aditivo conductor para mantener el contacto eléctrico del azufre con el colector de corriente. Por otro lado, si bien el ánodo de litio metálico tiene la ventaja de tener una alta densidad de energía, tiene problemas en su funcionamiento debido a la formación de dendritas que perforan los separadores y producen cortocircuitos. El abordaje de la resolución de estos problemas involucra varios campos de la ciencia, razón por la cual el desarrollo de este tipo de baterías se encuentra todavía a escala piloto. (5)

No obstante ello y considerando que el cátodo de azufre es de bajo costo, este dispositivo se presenta como la batería del futuro para autos eléctricos y Wi-Fi.

TRANSPORTE ELÉCTRICO

Los vehículos eléctricos, que hace unos años solo eran sofisticaciones para la movilidad urbana, en la actualidad se venden por millones. En 2020, se matricularon más de tres millones de vehículos eléctricos en el mundo, 1.300.000 de ellos en Europa, donde han alcanzado una cuota de mercado cercana al 10%. Ya hay grandes ciudades en China donde todos los autobuses son eléctricos, mientras que en muchas ciudades de Europa se tiende a que en un futuro próximo todo el transporte público sea eléctrico.

En la última década, el precio del 'pack' de baterías de litio, fuente de energía de los vehículos eléctricos, ha caído un 89% y se prevé que esta tendencia se acelere en el futuro cercano, lo que permitirá que esta tecnología sea competitiva.

Una prueba del éxito que está teniendo la movilidad eléctrica la da el propio mercado: a modo de ejemplo se menciona el reciente desarrollo realizado por Elon Musk, director general y máximo accionista de Tesla, que tiene autonomía de más de 500 Km con una sola carga (equivalente a la alcanzada con un tanque de nafta) y está siendo vendido en forma masiva en EEUU.

Las fotos presentadas en la Fig. 4 muestran el Tesla Model 3 Performance, modelo 2020 utilizado masivamente en Seattle, EEUU, zona del país donde la población está muy comprometida con los temas de conservación del medio ambiente. Cuenta con dos motores, 252 HP (188 kW), 197 HP (147 kW), la carga de la batería en condiciones normales insueme entre 6-7 h pero, alternativamente, podría usarse un "supercargador" (Fig. 5) que permitiría completar la operación en 40 minutos. El costo del kWh en ese Estado es de 10 centavos de dólar, por lo que la carga completa de una batería de 75 kWh cuesta U\$S 7,50 y permitiría una autonomía de 518 km. Lo que resulta muy ventajoso respecto a los U\$S 65 que implicaría cargar un tanque



Fig. 4 - Tesla Model 3 Performance



Fig.5 - Supercargadores para carga rápida, que se encuentran esparcidos por todo el país.

de nafta de un coche a combustión, como por ejemplo un Jeep.

La batería de litio se ofrece con una garantía de 8 años y cuando su capacidad se reduce al 80 % puede ser reciclada para otros usos domiciliarios, por ejemplo, ser UPS domiciliario; su costo de reposición es de U\$S 5000.

CONCLUSIONES

Si bien las importantes reservas de Litio con que cuenta Argentina permiten generar recursos a partir de la explotación de dichos yacimientos, un tema a debatir es si no resultaría significativo para la economía del país hacer uso de los recursos científico-tecnológicos de alto nivel con los que cuenta para desarrollar tecnologías avanzadas que permitan conferir a estas riquezas un alto valor agregado. Si bien esto no resulta una necesidad imperiosa sería de interés que se analizaran los posibles beneficios a obtener como resultado de estas actividades.

La pregunta en debate sería ¿podríamos competir con los precios de Asia?, lógico que no, ya que ellos han invertido miles de millones de dólares en desarrollo en los últimos 20 años. Sin embargo, nos enfrentaremos al gran reto de ser además de un país agroexportador y exportador de minerales

con mínimo tratamiento, un país exportador de productos manufacturados con alto valor agregado.

REFERENCIAS

1. PANORAMA ACERCA DEL MERCADO DEL LITIO, R. ET-CHEVERRY Y OTROS CARACTERIZACIÓN GEOLÓGICA DE LAS FUENTES ACTUALES Y POTENCIALES DE OBTENCIÓN DE LITIO EN LA REPÚBLICA ARGENTINA. EL LITIO EN LA ARGENTINA: VISIONES Y APORTES MULTIDISCIPLINARIOS DESDE LA UNLP, F. J. DÍAZ (COORDINADOR), ISBN 978-987-8348-83-4, 2021.
2. EXTRACCIÓN DE LITIO DE β -ESPODUMENO MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO CON CLORURO DE CALCIO, LUCÍA BARBOSA Y OTROS, EL LITIO EN LA ARGENTINA: VISIONES Y APORTES MULTIDISCIPLINARIOS DESDE LA UNLP, F. J. DÍAZ (COORDINADOR), ISBN 978-987-8348-83-4, 2021.
3. ISSUES AND CHALLENGES FACING RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES ARTICLE, J.-M. TARASCON, M. ARMAND, NATURE, 2001.
4. QU Y OTROS, ADV. MAT. TECHNOLOGIES, 2018, 3, 9, DOI: 10.1002/ADMT.201700233.
5. RESEÑA TECNOLÓGICA DE LAS BATERÍAS LITIO/AZUFRE, ESTUDIOS EN CURSO PARA SATISFACER LAS DEMANDAS FUTURAS, N. HOFFMAN Y OTROS, EL LITIO EN LA ARGENTINA: VISIONES Y APORTES MULTIDISCIPLINARIOS DESDE LA UNLP, F. J. DÍAZ (COORDINADOR), ISBN 978-987-8348-83-4, 2021.