

1 DE JULIO
2021

ESTRATEGIAS para DESARROLLAR UNA INDUSTRIA NACIONAL PARA BATERÍAS DE LITIO Y SU COMPLEMENTACIÓN CON EL HIDRÓGENO

Arnaldo Visintin



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

CONICET



INIFTA



CONICET

U N L P

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POSIBILIDADES QUE TIENEN EL HIDROGENO Y EL LITIO DE OFRECER A NUESTROS PAÍSES CRECIMIENTO



¿Es posible que el hidrógeno y el litio sean una fuente impulsora para mejorar la sociedad y economía de nuestros países?



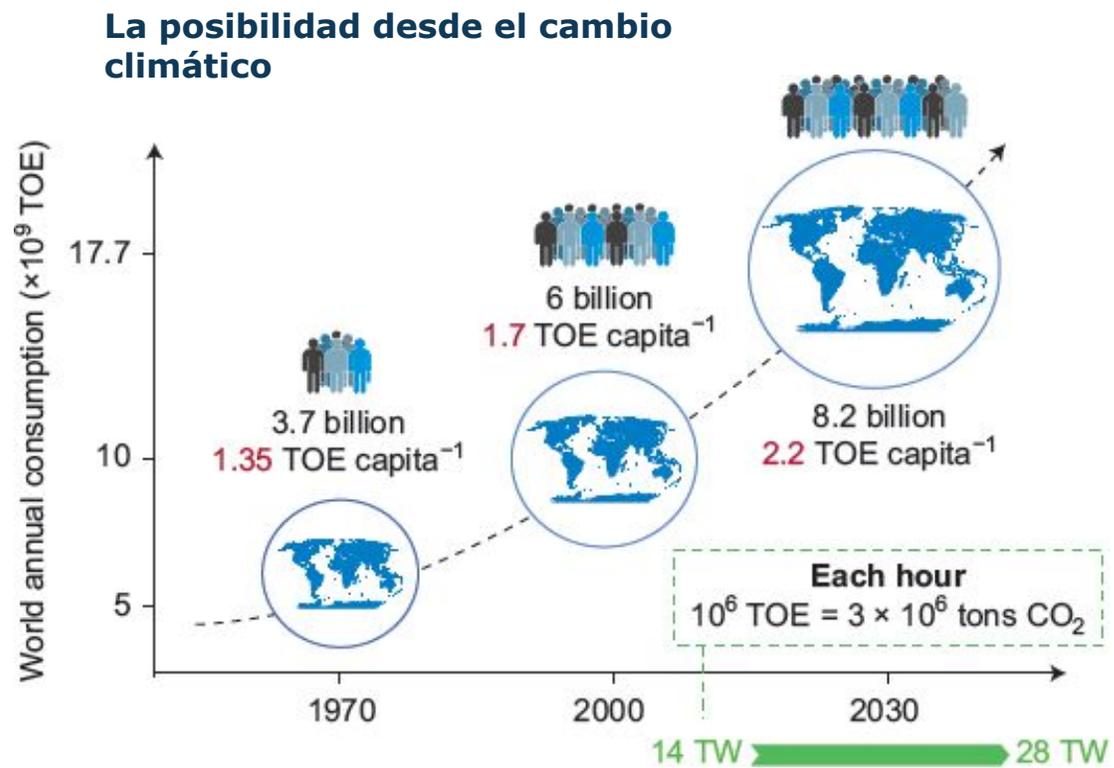
¿Cuáles son las capacidades y dificultades de llegar a producir nuestra propia tecnología?



¿Nuestro atraso respecto a los países desarrollados es una limitación grande para tener nuestro mercado?

¿POR QUÉ NOS IMPORTA EL HIDRÓGENO?

Figure 1 | Past, present and forecast of the world's energy needs up to 2050. With the changing lifestyles of an increasing number of inhabitants, our energy rate demand will double from 14 TW (2010) to 28 TW (2050). TOE = ton of oil equivalent. Map: © Macmillan Mexico/Haide Ortiz Ortiz, Mario Enrique Ramírez Ruiz.



Hidrógeno Como Combustible Sintético Ideal

- Fácilmente transportable por cañerías y uso directo en quemadores o motores produciendo calor por combustión limpia, o conversión directa de su energía química en electricidad en celdas de combustible
- El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza. Se debe gastar energía para producirlo.
- No es una fuente energética, sino un intermediario entre la fuente primaria y el dispositivo de conversión de energía donde se lo utilice, i.e., es un almacenador y transportador de energía.
- Intermediación del hidrógeno: se requiere su producción a bajo costo.

Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, Cómo y Dónde?

Por qué: se considera al hidrógeno el combustible del futuro.

Cómo: es que se llega a él, y principalmente se dará énfasis a los posibles métodos actuales que indican.

Dónde: se lo puede acondicionar ya sea para su almacenamiento o transporte en forma segura, práctica y eficiente.

Respondiendo al por qué

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino sólo un portador de energía, tal como lo es la nafta o cualquiera de los combustibles a los que estamos acostumbrados, por ejemplo, nafta, kerosén, carbón, leña.

combustible limpio, no contaminante, no deja subproductos

combustible renovable y abundante: puede ser obtenido por electrólisis del agua

máxima relación energía/peso

Tabla I. Densidades de energía de varios combustibles

	Combustible	Energía específica (kWh/kg)	Densidad de Energía (kWh/l)
	Hidrógeno (l) (20 K)	33,33	2,359
	Hidrógeno (g) (150 atm)	33,33	0.4490
Gases (CNPT)	Hidrógeno	33,33	0,002993
	Metano	11,39	0,00997
	Gas Natural (82 - 93 % CH₄)	10,6 - 13,1	0,0088 – 0,0104
	Etano	14,42	0,02024
	Propano	12,88	0,02589
	Butano	12,7	0,03439
Líquidos	Gasolina	≈ 12,0	≈ 8,8
	Benceno	11.75	10,33
	Etanol	8,251	6,510
	Metanol	5,47	4,44
	Amoniaco (l)	5,706	3,41
Sólidos	Carbón	8,717	≈ (15 - 20)
	Madera	4,756	≈ (2,8 - 5,6)

Respondiendo al cómo

Nos preguntamos ahora acerca de cómo es y será la producción el hidrógeno. A partir del agua, con lo cual al ser usado como combustible, se recorre un ciclo cerrado que comienza y termina con el agua. Es previsible que en algún momento, teniendo en cuenta los actuales esfuerzos puestos en el desarrollo de los electrolizadores y la futura declinación del petróleo (aumento del precio), ha de tener lugar a la producción masiva de hidrógeno por métodos electrolíticos.

Metodos De Producción

Reformado
 CH_4 , CH_3OH , Etc.

Electrólisis De Agua

Metodos
Fotobiologicos

CO_2

Métodos
Fotoquimicos

Termólisis
De Agua

CO_2

Hidrógeno

Almacenamiento Y Transporte

Aplicaciones

Celdas De
Combustible

Reformado de Hidrocarburos con Vapor de Agua



- * Gas Natural
- * Abundante
- * Barato



T ≈ 1000 K

$$N^\circ(\text{H}_2\text{O})/N^\circ(\text{CH}_4) = 3$$

65.7 % H₂

16.1 % CO₂

17.6 % H₂O

0.4 % CO



- * Gas Natural
- * Abundante
- * Barato



T ≈ 300 K

$$N^\circ(\text{H}_2\text{O})/N^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = 1,6$$

64.4 % H₂

21.1 % CO₂

13.8 % H₂O

0.8 % CO

↓

Otros

- * Etanol
- * Naftas
- * Etc.

Mejorar Rendimiento Y Estabilidad De Los Catalizadores

Métodos de Producción a Partir de Fuentes Renovables de Energía

Radiación Solar

Eólica

Fotovoltaica

Térmica

Fotoelectro
Catalítica

Hidraulica

Biológica

Electricidad

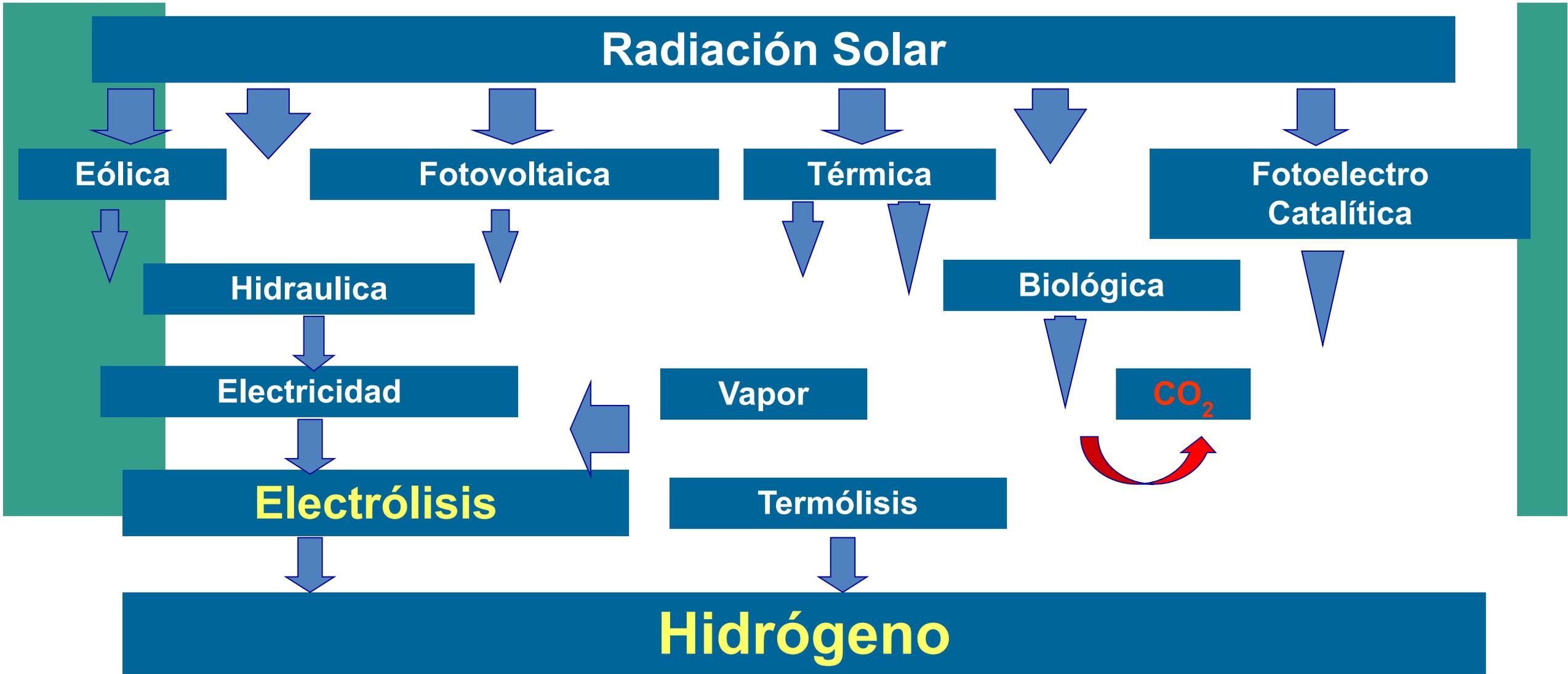
Vapor

CO₂

Electrólisis

Termólisis

Hidrógeno



ELECTROLISIS



BAJA TEMP.



$$T \cong 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{rev}} \cong 1.2 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} \cong 1.5 - 1.8 \text{ V}$$

Cinética de reacción lenta

Efectos óhmicos



ALTA TEMP.



$$T \cong 1000 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{rev}} \cong 0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} \cong 1.0 - 1.3 \text{ V}$$

Cinética de reacción rápida

Efectos óhmicos

Respondiendo al DÓNDE

Es razonable entonces pensar DÓNDE lo tendremos almacenado y qué tipos de contenedores serán apropiados para su transporte y para llevar como tanques de combustible en los vehículos.

Respondiendo al DÓNDE

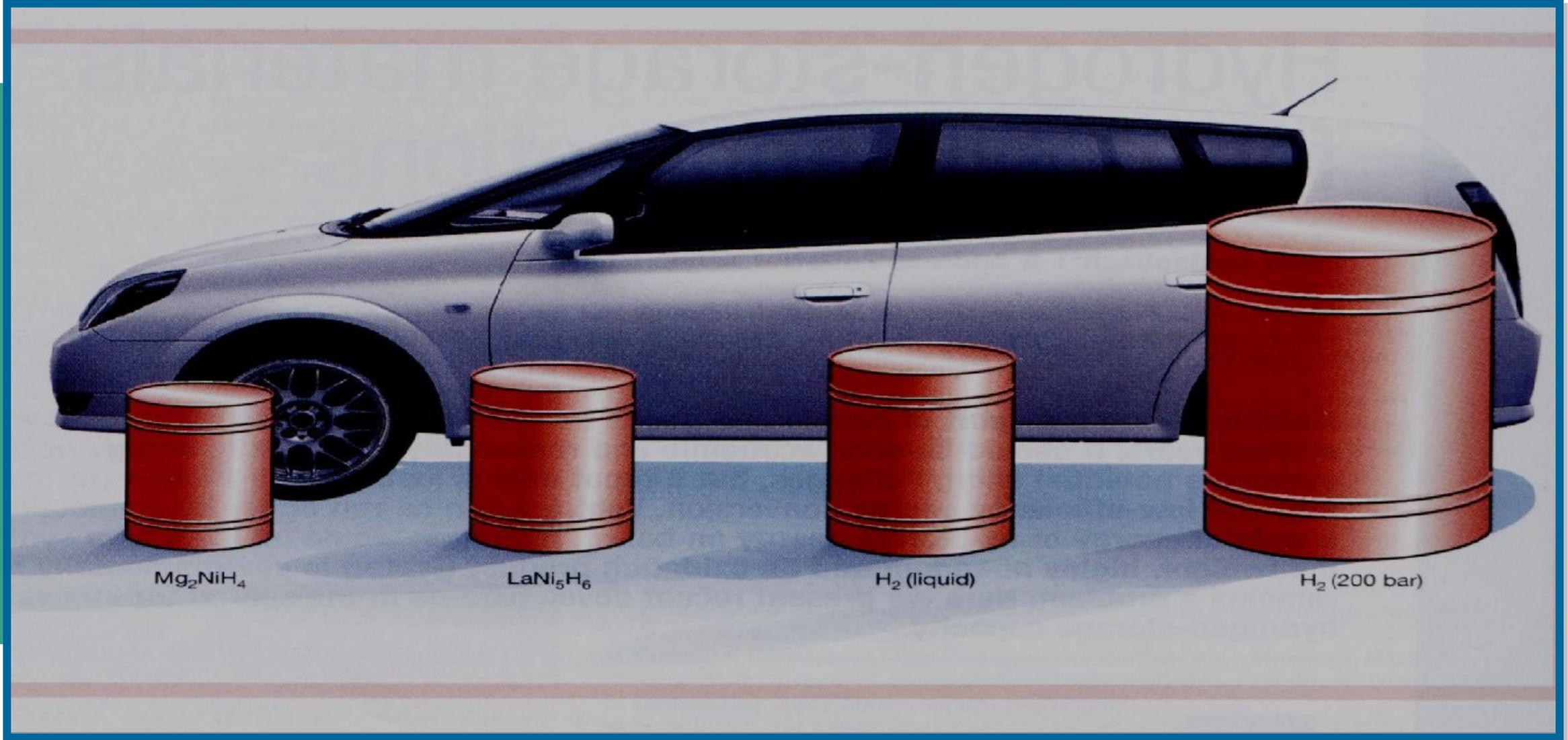
La densidad del hidrógeno (CNPT = 1 bar y 0 °C) es $\delta^{\text{CNPT}}(\text{H}_2) = 0.0898 \text{ g/l}$, lo cual significa que 1 Kg de hidrógeno en las condiciones ambientales normales ocupa $11,135 \text{ m}^3$. Resulta entonces que el hidrógeno, con relación al volumen, almacena la menor cantidad de energía comparado con los demás portadores de energía, como por ejemplo, el gas natural o la nafta . El metano, una densidad de $\delta^{\text{CNPT}}(\text{CH}_4) = 0,7167 \text{ g/l}$, por lo cual el volumen ocupado por 1 Kg se reduce a $1,40\text{m}^3$.

Los seis métodos y fenómenos básicos de almacenamiento de hidrógeno (ρ_m = densidad gravimétrica; ρ_v = densidad volumétrica).

Método de almacenamiento	ρ_m [H% masa]	ρ_v [kg H/m³]	T [°C]	P [bar]	Fenómeno y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 á 10	10 á <40	25	130 á 800	Gas comprimido (H ₂ molecular) en cilindros de acero o material compuesto (de resistencia a tracción 2000 Mpa)
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	depende del tamaño	70,8	-252	1	Hidrógeno líquido (H ₂ molecular), pérdida continua de pocos % de hidrógeno a T _{amb.}
Hidrógeno Adsorbido	≈ 2	20	-80	100	Fisorción (H ₂ molecular) sobre materiales de gran área específica (p. ej. carbón), totalmente reversible
Absorbido en sitios intersticiales de un metal (Hidruro metálico)	≈ 2	150	25	1	Hidrógeno (H atómico) intercalado en metal anfitrión, los hidruros metálicos trabajando a T _{amb.} son totalmente reversibles
Compuestos complejos	<18	150	>100	1	Compuestos complejos ([AlH ₄] o [BH ₄]), Desorción a temperatura elevada, absorción a altas presiones.
Metales y complejos junto con agua	<40	150	25	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible

Algunos importantes compuestos intermetálicos formadores de hidruros

Familia	Metal	Hidruro	H % masa	kgr H ₂ m ⁻³	P _{eq.} , T
Elemental	Mg	MgH ₂	7,6	110	1 bar, 573 K
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6.5}	1,37	115	2 bar, 298 K
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5.5}	3.01		10 ⁻⁸ bar, 323 K
AB	FeTi	FeTiH _{1.9}	1,89	112	5 bar, 303 K
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	97	1 bar, 555 K
AB ₂ (b.c.c.)	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2,6		10 bar, 313



Mg_2NiH_4

$LaNi_5H_6$

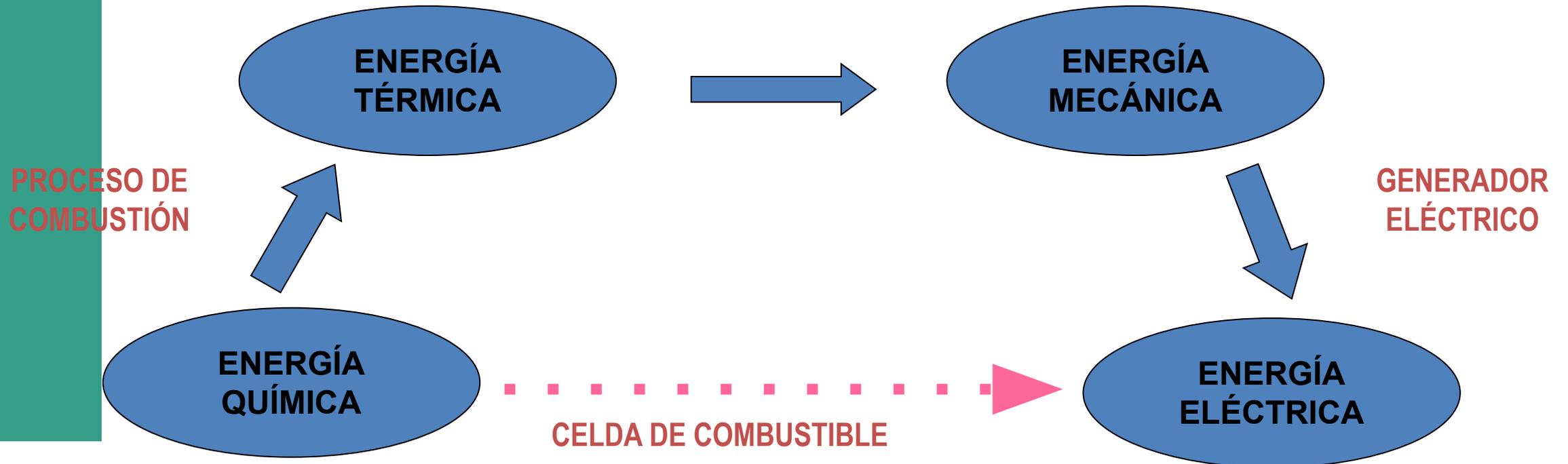
H_2 (liquid)

H_2 (200 bar)

Celdas de Combustible

Principios de su Funcionamiento Aplicaciones

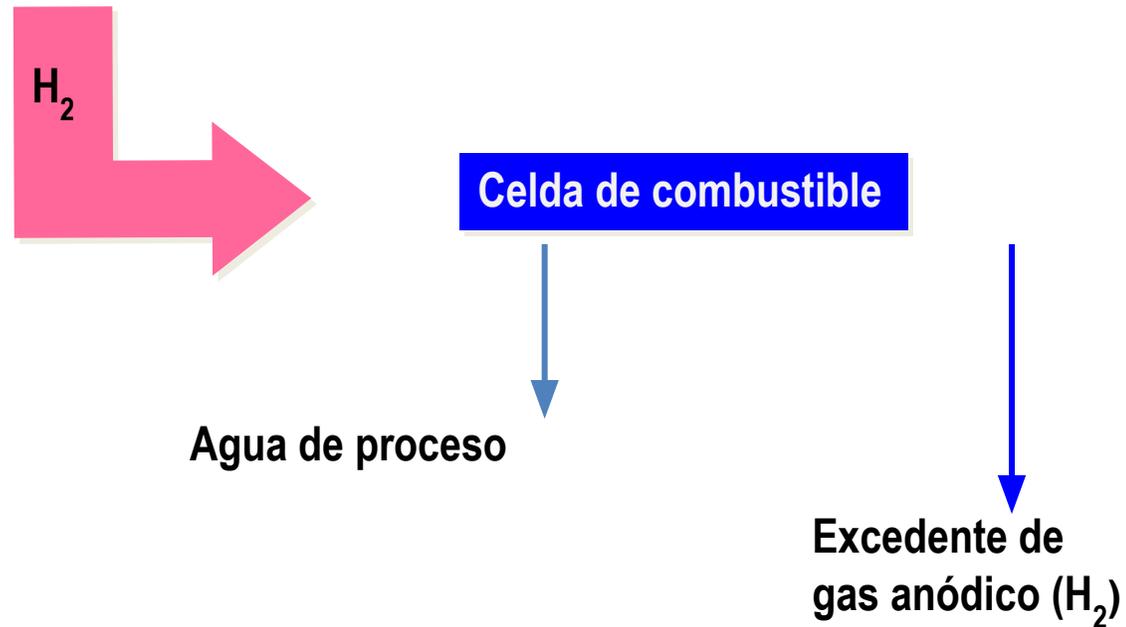
GENERACIÓN ELÉCTRICA A PARTIR DE COMBUSTIBLES FOSILES



LA COGENERACIÓN ELÉCTRICA Y TÉRMICA

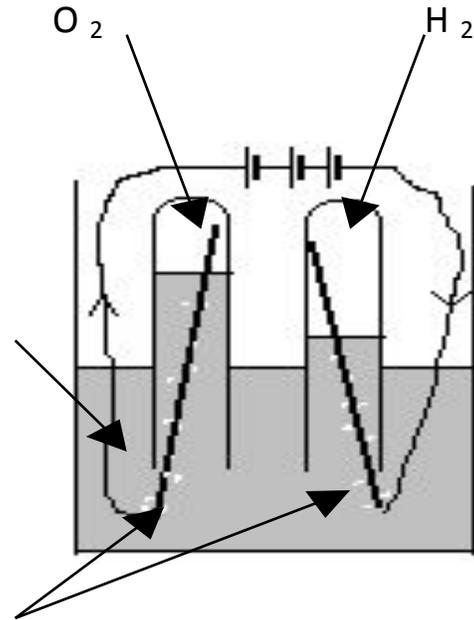
Utilización directa de hidrógeno

El esquema se simplifica notablemente, en comparación con el gráfico anterior



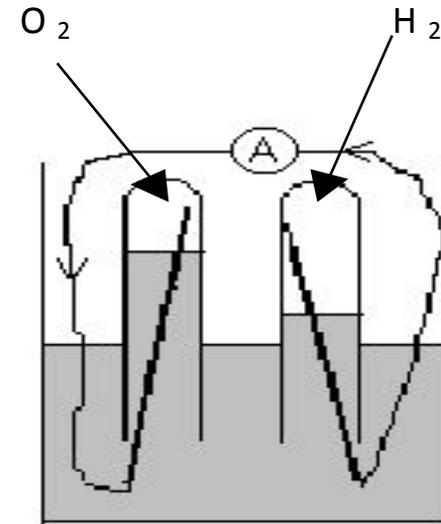
Celdas de Combustible

Electrolito de ácido diluido



Electrodos de platino

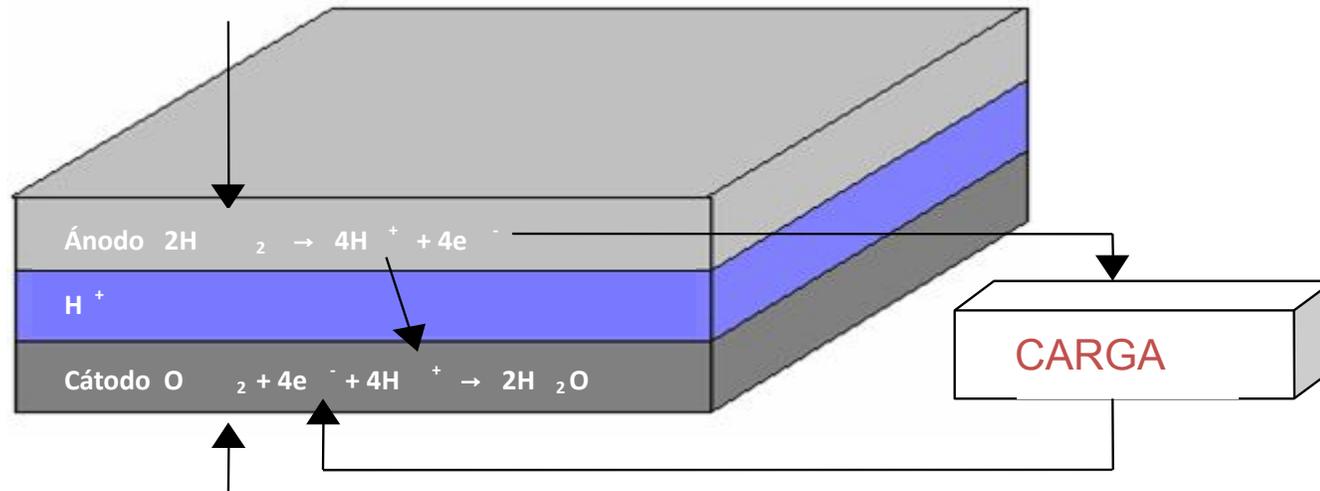
Electrólisis del agua. El agua es separada en hidrógeno y oxígeno por el pasaje de una corriente eléctrica



Una pequeña corriente fluye. El oxígeno y el hidrógeno se recombinan.

Celdas de Combustible

Hidrógeno combustible

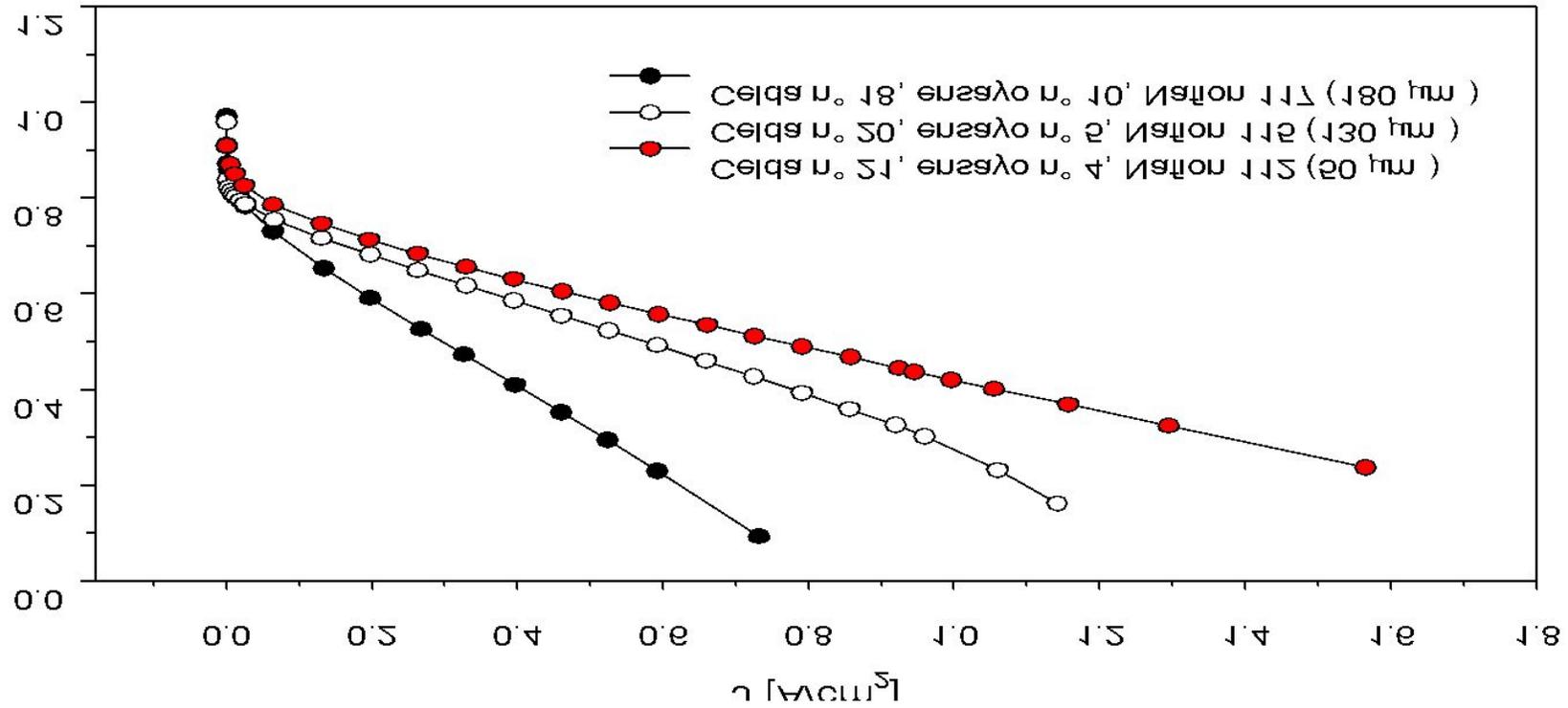


Oxígeno, usualmente del aire.

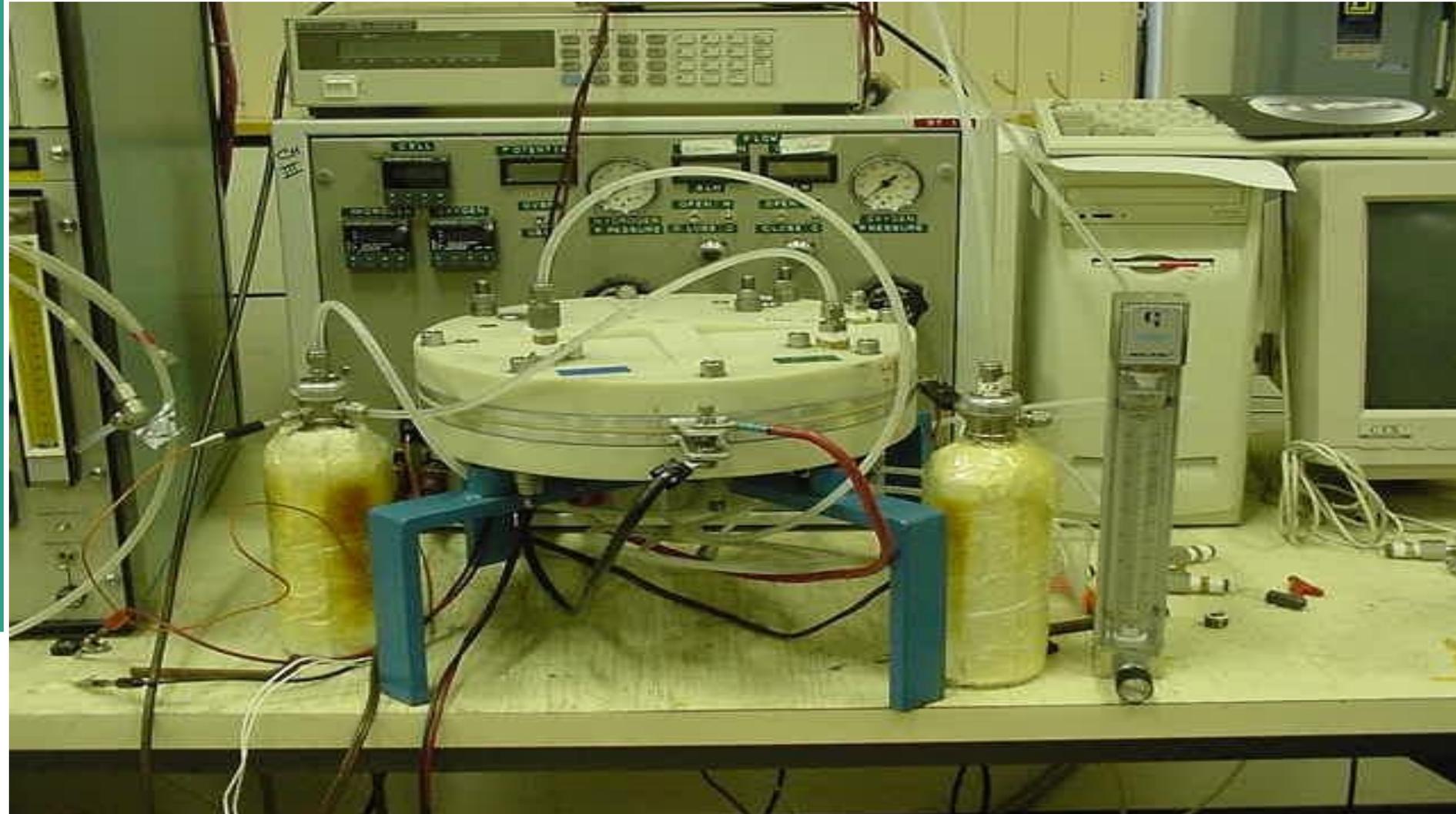
Los electrones fluyen por el circuito externo.

Reacciones de electrodo y flujo de carga para una celda de combustible con electrolito ácido

Estudio comparativo de diferentes ensambles en los que se utilizaron tres membranas de distinto espesor



INVESTIGACION Y DESARROLLO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

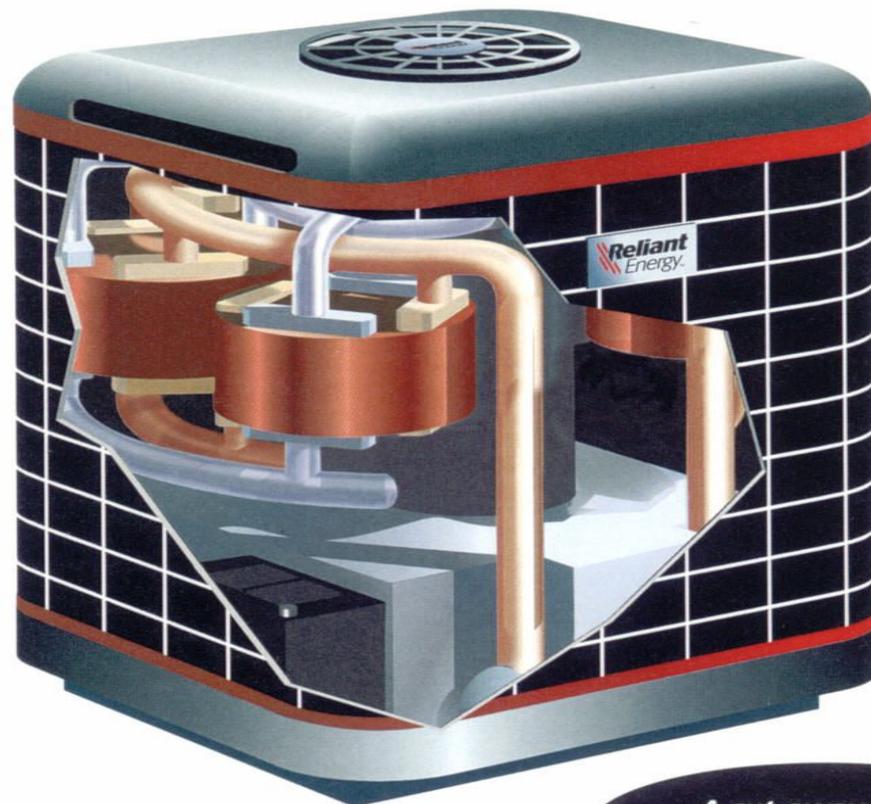




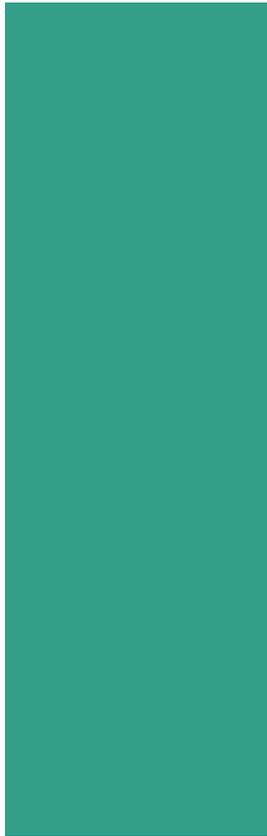
Reformador de gas natural

INVESTIGACION Y DESARROLLO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

Celda de combustible PEM para edificios desarrollada por:
Reliant Energy y Texas A&M University.



*A cut-away view
of our residential fuel cell*



El litio la otra «oportunidad» para Argentina

¿POR QUÉ NOS IMPORTA EL HIDRÓGENO Y EL LITIO ?



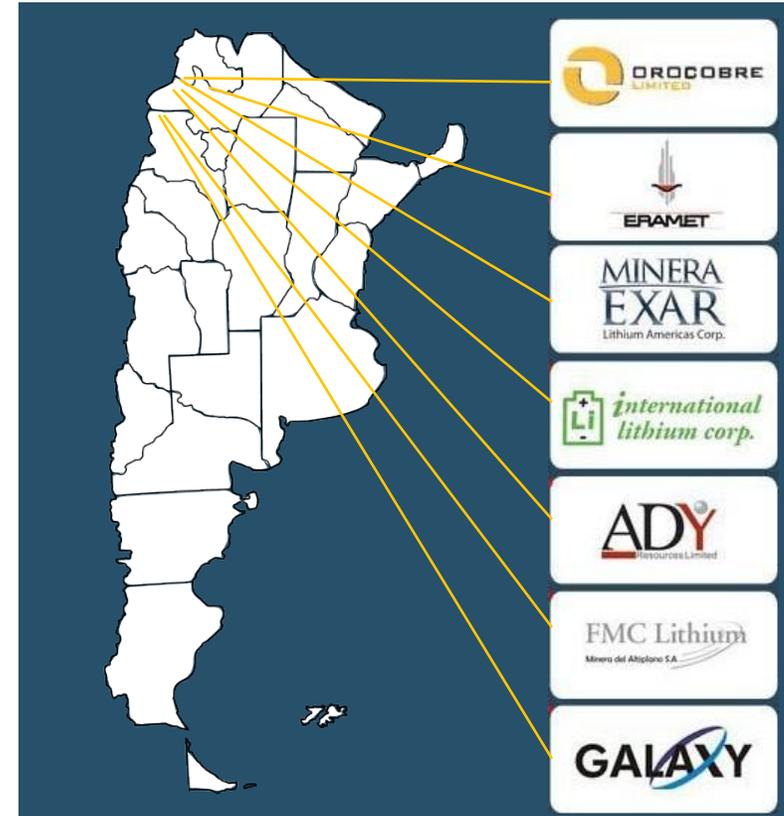
Y EL RESTO DE LOS MATERIALES PARA LA BATERÍA DE ION-LI??



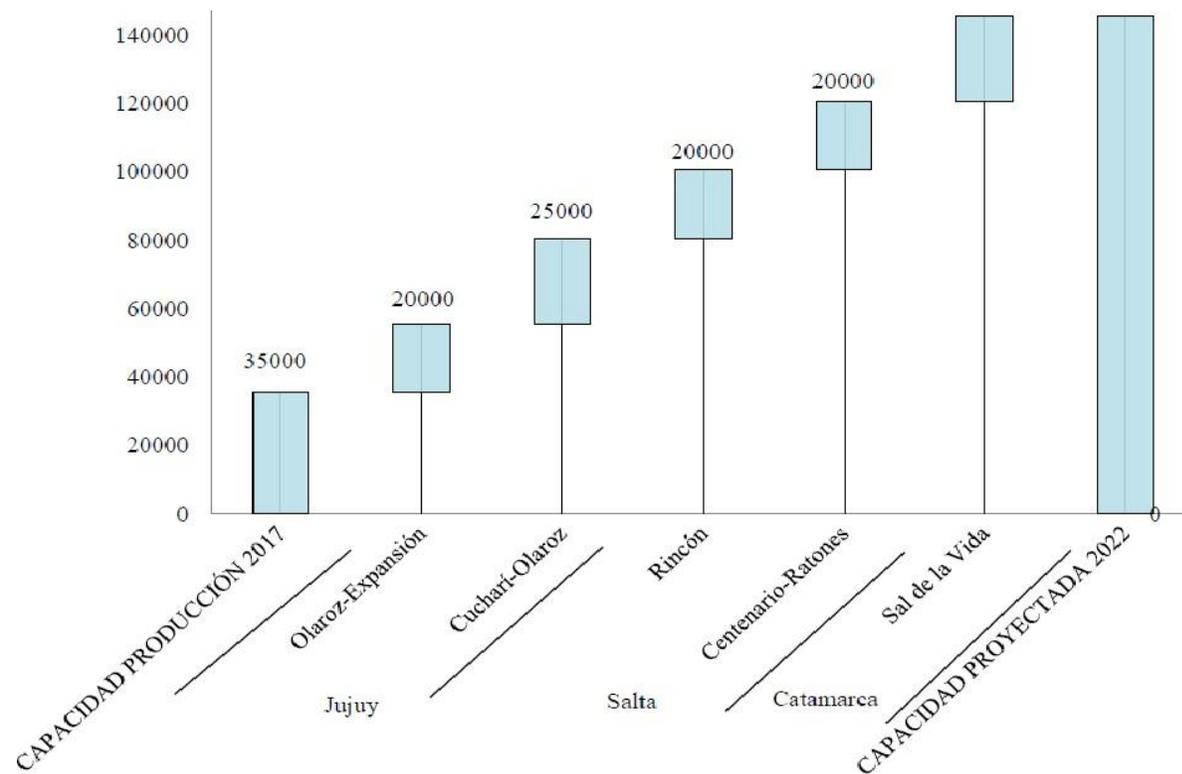
Y EL RESTO DE LOS MATERIALES ION-LI? PARA LA BATERÍA DE

MATERIAL DE CÁTODO





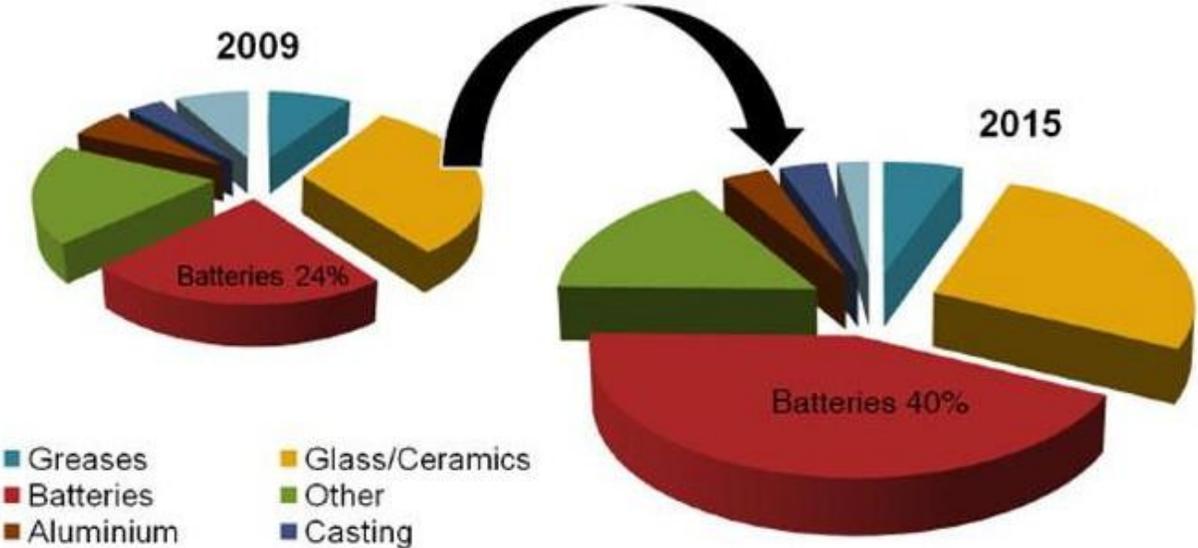
PROYECCIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE CARBONATO DE LITIO EN MILES DE TONELADAS EN ARGENTINA 1.000.000 DE TN EN LA REGIÓN



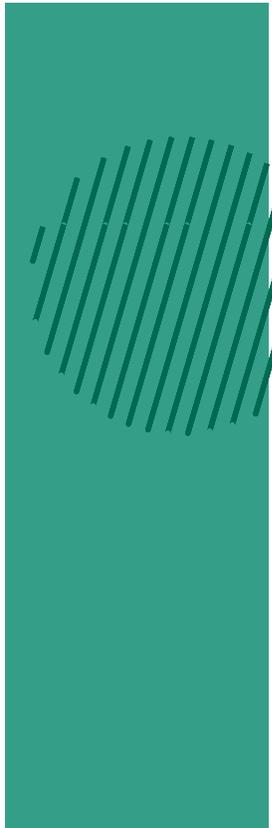
Fuente: Delbuono et al. (2017) en base en información de las propias compañías.

CRECIMIENTO DEL MERCADO DEL LITIO

LITHIUM GROWTH 2009 TO 2015



(*Roskill information services Ltd., May, 2010)



RESUME N



Laboratorios de investigación en Argentina que desarrollan trabajo de investigación.



Desarrollo de materiales activos para baterías en el mundo y cuales son las más prometedoras.



Nuevas tecnologías para dar valor agregado al litio: litio metálico, separación isotópica y almacenamiento de hidrógeno en complejos de litio.

POTENCIAL UTILIDAD DE LA TECNOLOGÍAS DE LITIO EN ARGENTINA

Purificación
del
Carbonato
de Litio

por arriba del **90 % de pureza**
cuesta 5000-6000 dolares la Tn. y
10000 dólares
POR LOS PRÓXIMOS 20 AÑOS

Producción
de Litio
metálico

Producción de Litio metálico
por electrólisis a partir
de sales fundidas.

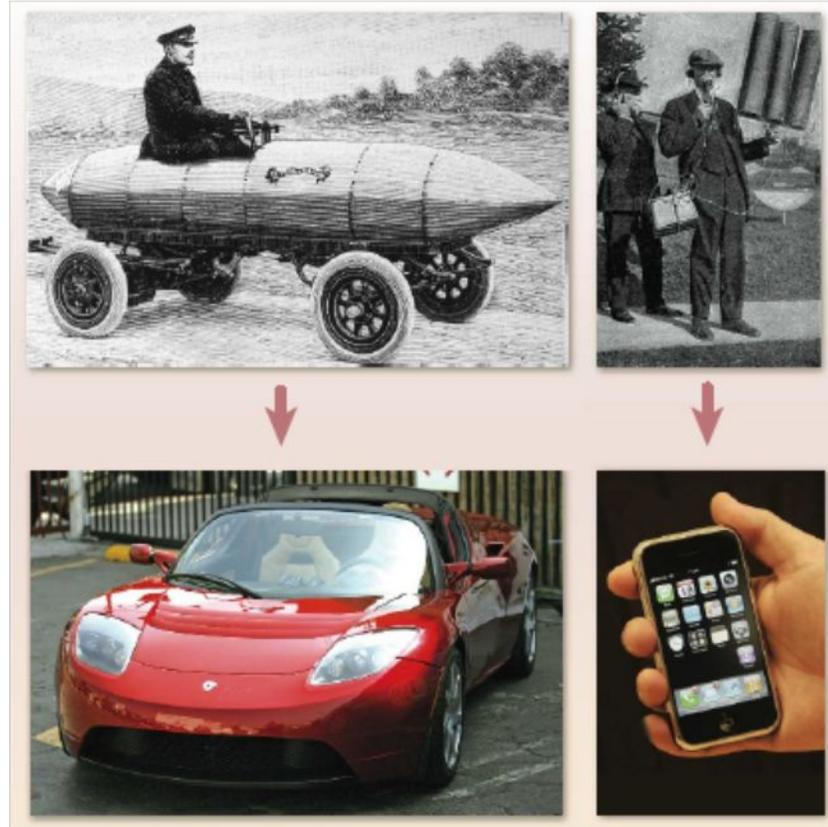
Producción
de
baterías

de ion litio.

Li6/Li7

Separación isotópica

Progresos de los autos eléctricos y el wireless:
La lentitud de los avances han sido por no encontrar una adecuado material de electrodo y electrolito y el manejo de las interfaces.



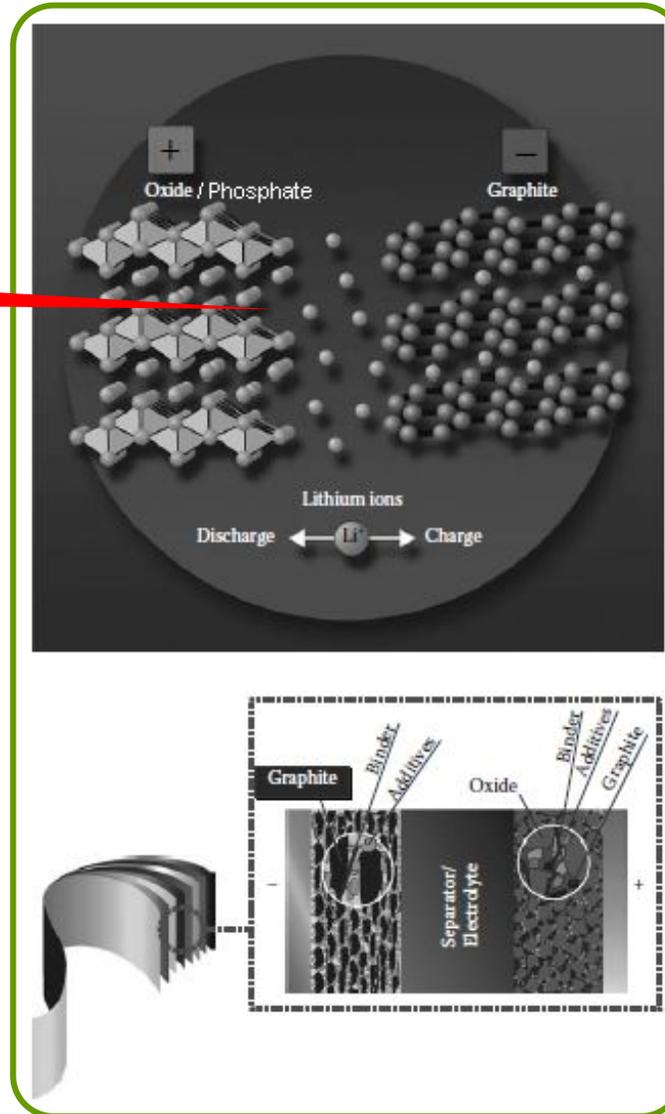
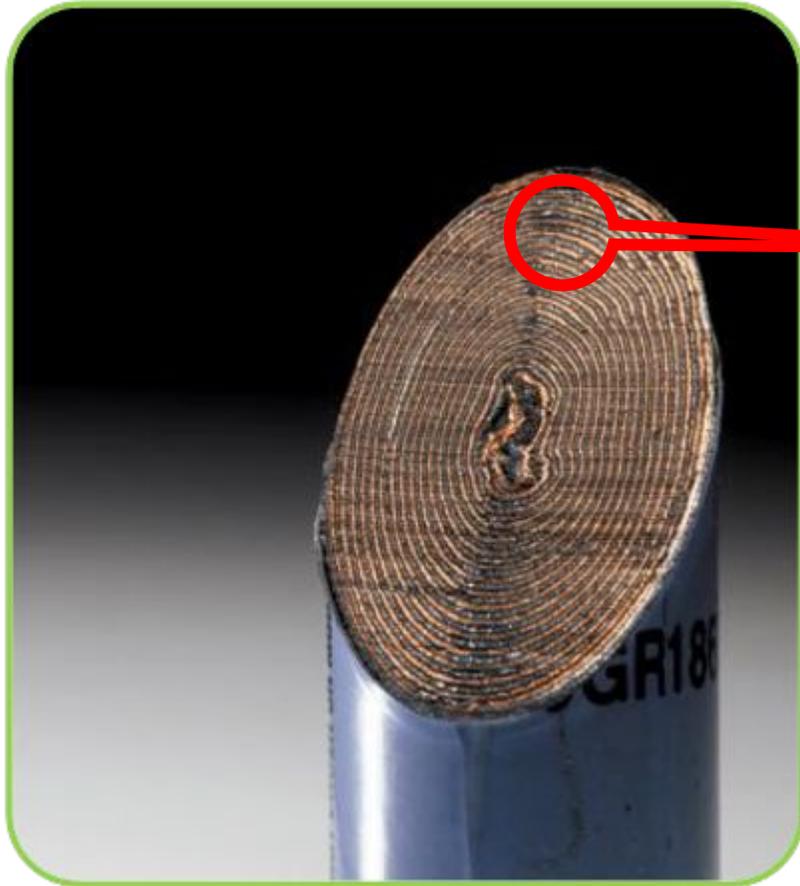
*1899 Coche Belga con baterías de Pb ácido
con velocidades de 30 m/s*

100 años después el Tesla roadster

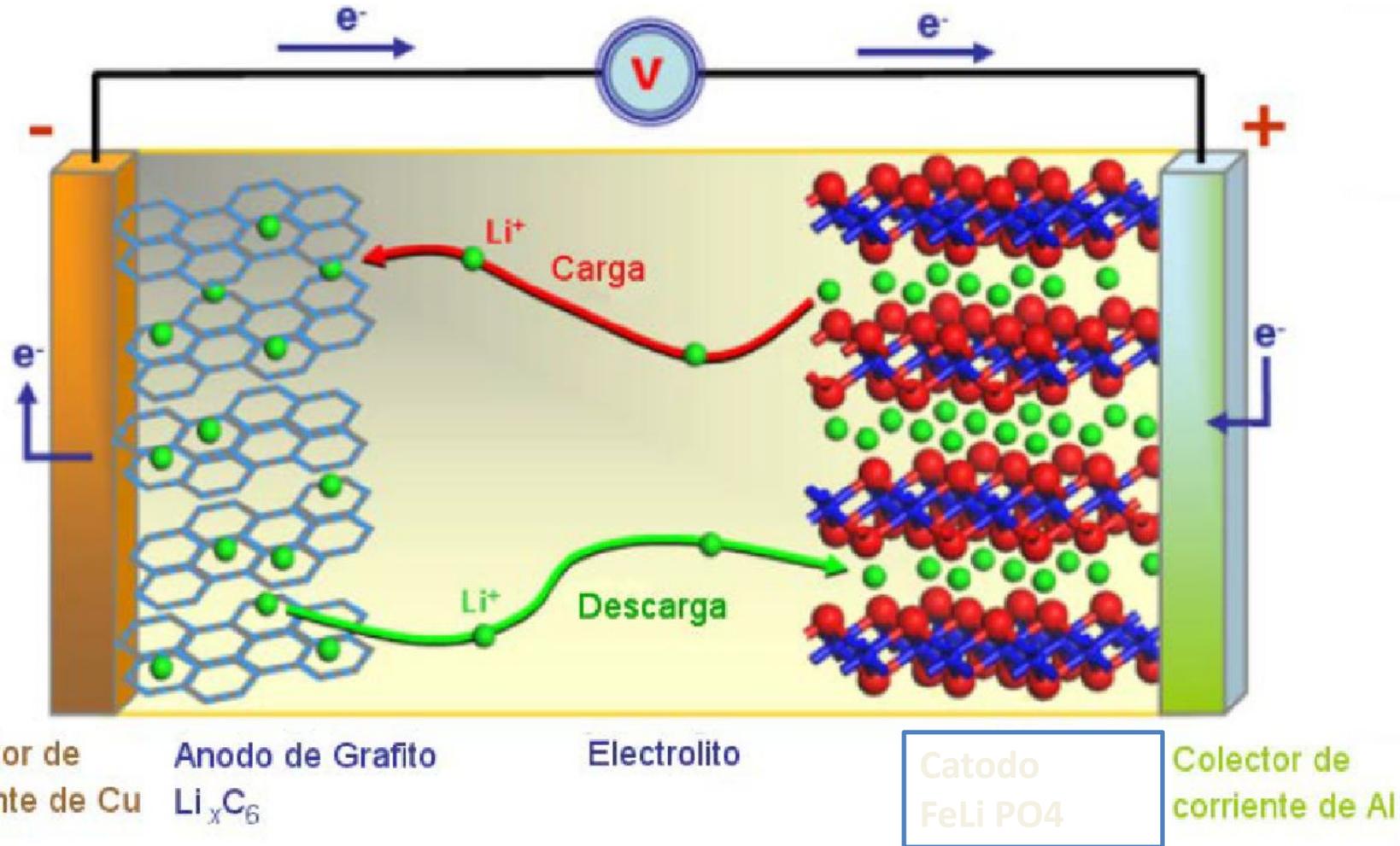
*Primera comunicación wireless en
Pennsylvania en 1920.*

100 años después nuestros celulares

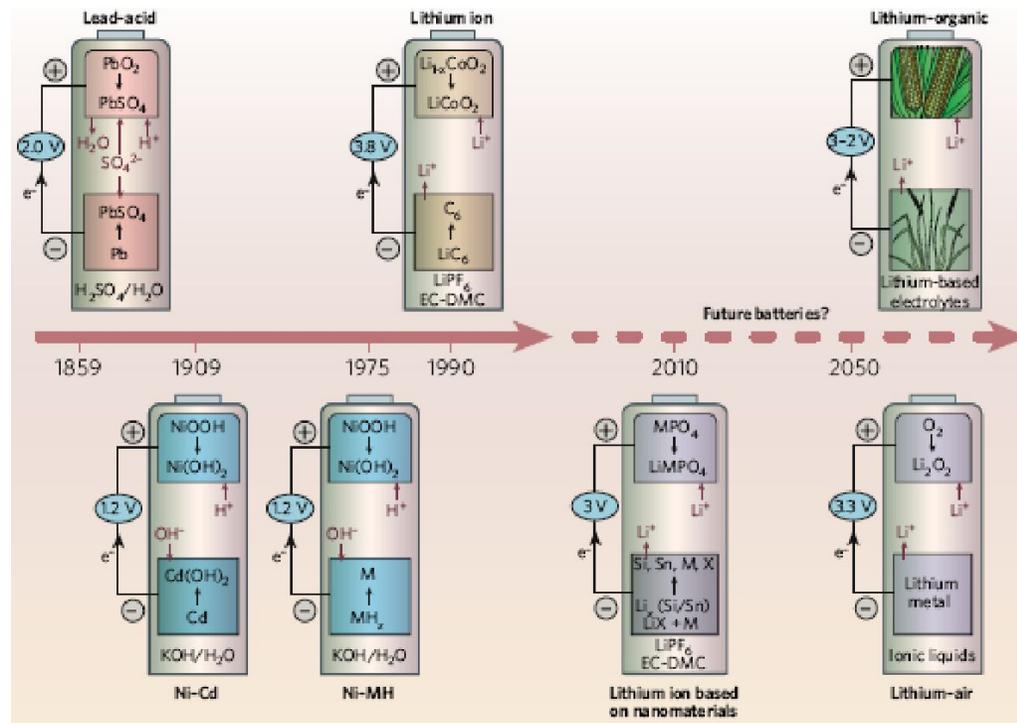
Batería de ion litio



Esquema de una batería de litio « rocking chair»

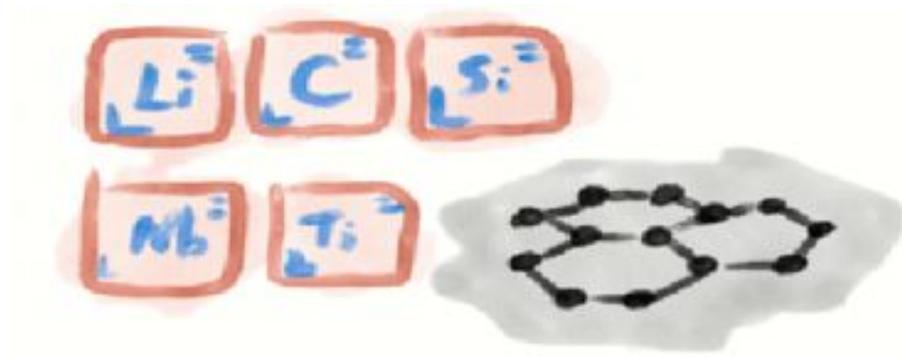


Las baterías de Litio – ión fueron comercializadas por primera vez por Sony en 1991 lleva el nombre porque el intercambio del Li^+ entre el ánodo de grafito (Li_xC_6) y las capas del cátodo de óxido ($\text{Li}_{1-x}\text{TO}_2$). La energía que almacena es $120\text{-}180 \text{ WhKg}^{-1}$ y $3,8 \text{ V}$ cinco veces mas que las baterías de Pd ácido.



Building better Batteries, M. Armand, J.M. Tarascon, Nature 451, 2008





- **MATERIALES ACTIVOS CON DIFUSIÓN RÁPIDA DE IONES DE LITIO**

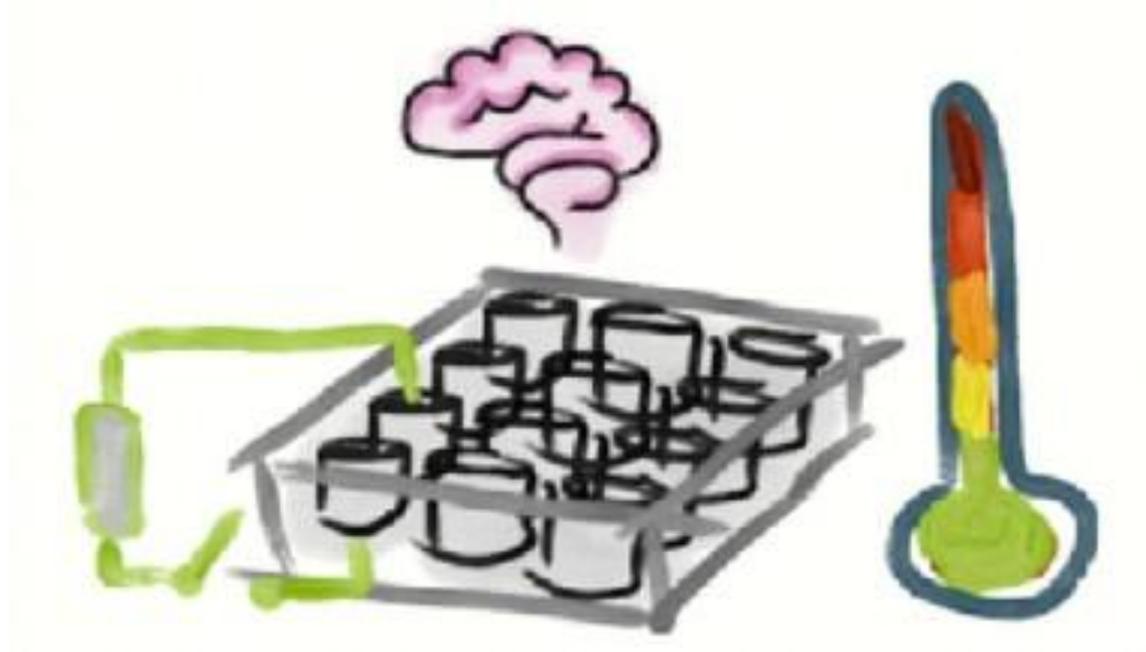
- **MEJORES ELECTROLITOS PARA EL TRANSPORTE DE ION LITIO**

- **MEJORES MATERIALES PARA DEPOSICIÓN DE LITIO METÁLICO**

- **MICROESTRUCTURA DE ELECTRODO:**

Más poros y microporos
Colectores de corrientes 3D
Estructura de
panal/revestimiento

DISEÑO DE LA CELDA:



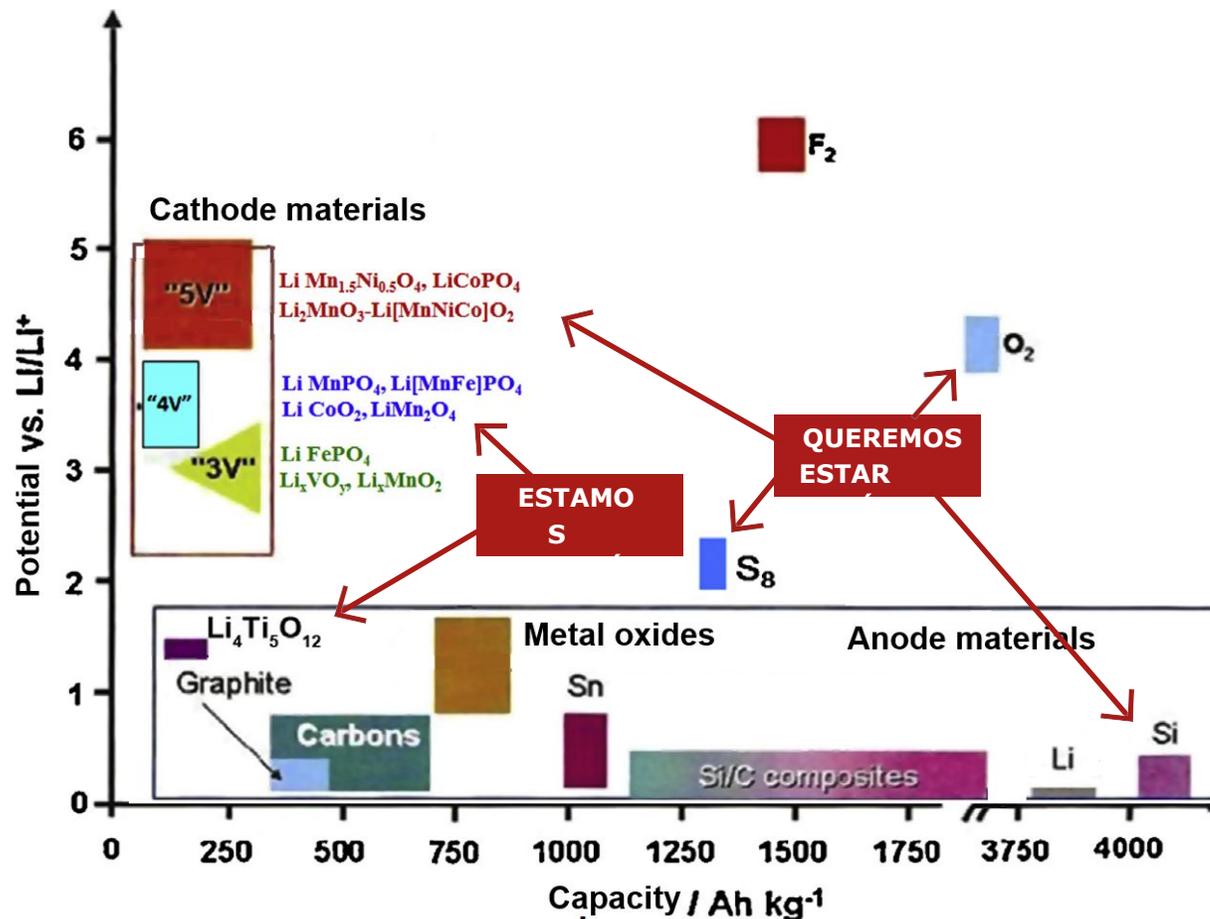
MANEJO DE BATERÍAS

Cargas inteligentes
Pulsos de cargas

INFRAESTRUCTURA

Supercargadores
Carga inalámbrica

MATERIALES PRESENTES Y FUTUROS PARA BATERÍAS DE ION LITIO





INIFTA

Universidad Nacional
de La Plata



Temas de trabajo:

Baterías de ion litio y azufre litio



CITCA
Universidad de
Catamarca

Dr. Gabriel Correa
Dra. Rita Humana



LABORATORIO DE ENERGÍAS SUSTENTABLE



BATERÍAS DE



SEPARADOR

MODIFICACIÓN DEL CELGARD CON DIFERENTES MATERIALES

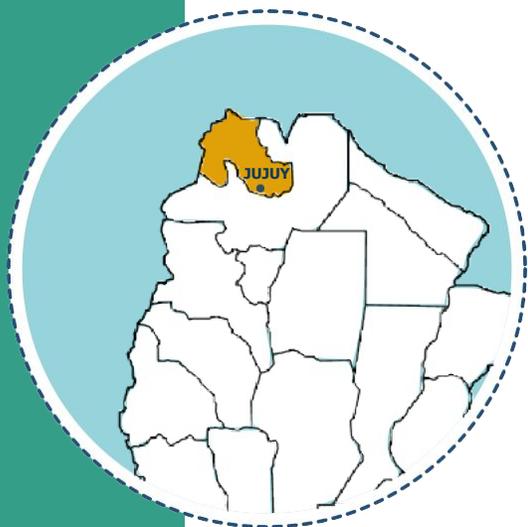
VENTAJA: procedimiento sencillo, evita el transporte de polisulfuros y la pérdida de material activo.





LAB. YTEC
(
CONICET-YPF
)





CIDMEJU

Centro de Investigaciones
en Materiales y Energía de
Jujuy

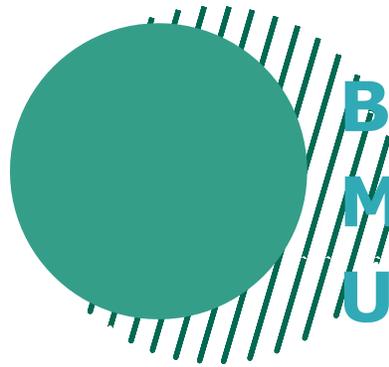




Centro Atómico Bariloche

INVAP

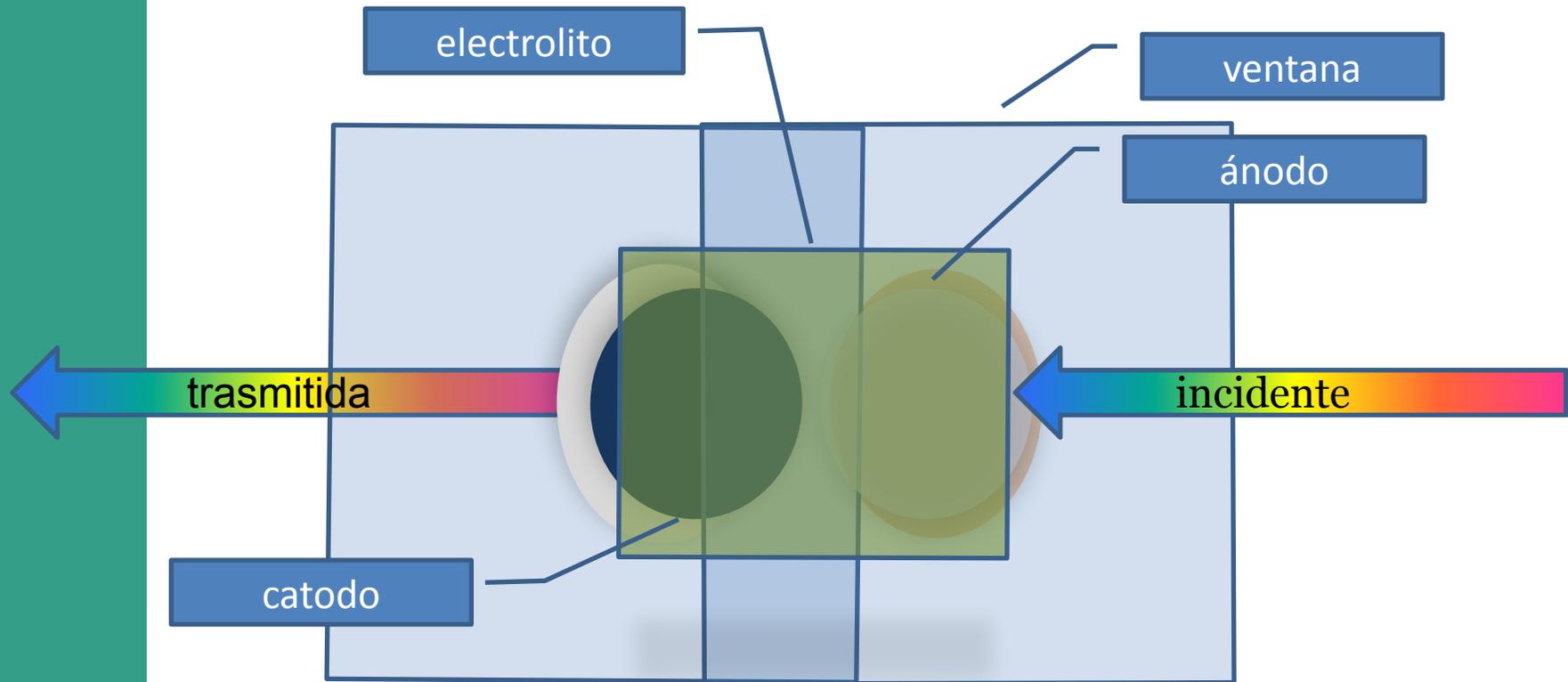
Planta de Soda Solvay (San Antonio Oeste)



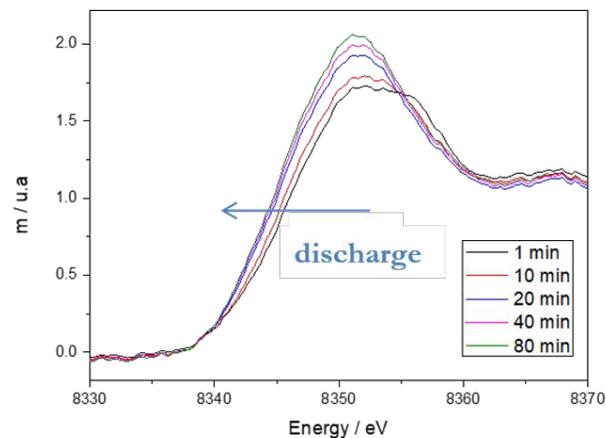
BATERÍAS DE ION LITIO: MATERIALES ACTIVOS UTILIZADOS EN LA ACTUALIDAD

In-operando XAS

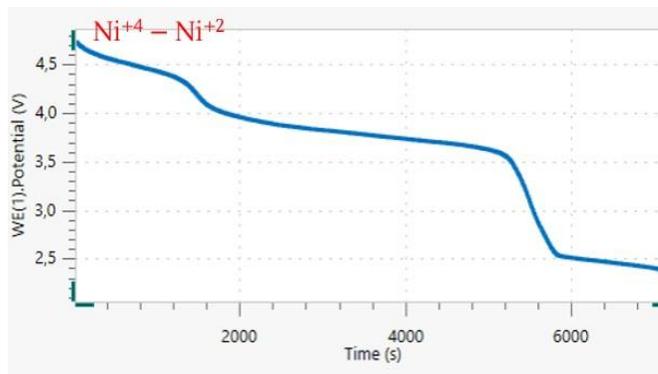
celda



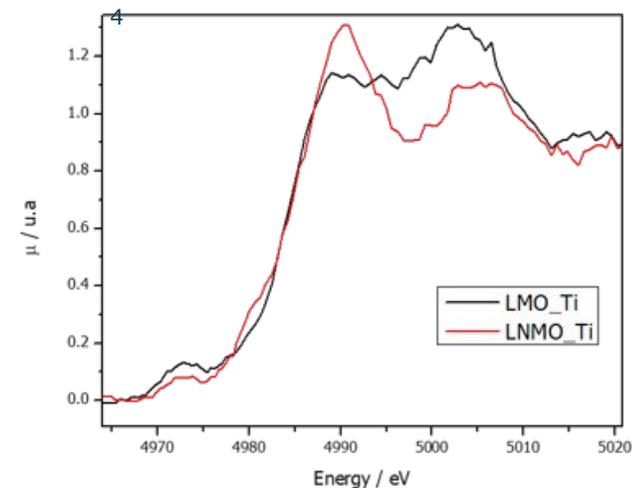
IN-OPERANDO XAS: K-EDGE NI



Correlación entre XAS y resultados electroquímicos



K-edge Ti:
 LiMn_2O_4
 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$



↓
Ti se encuentra en diferente posición

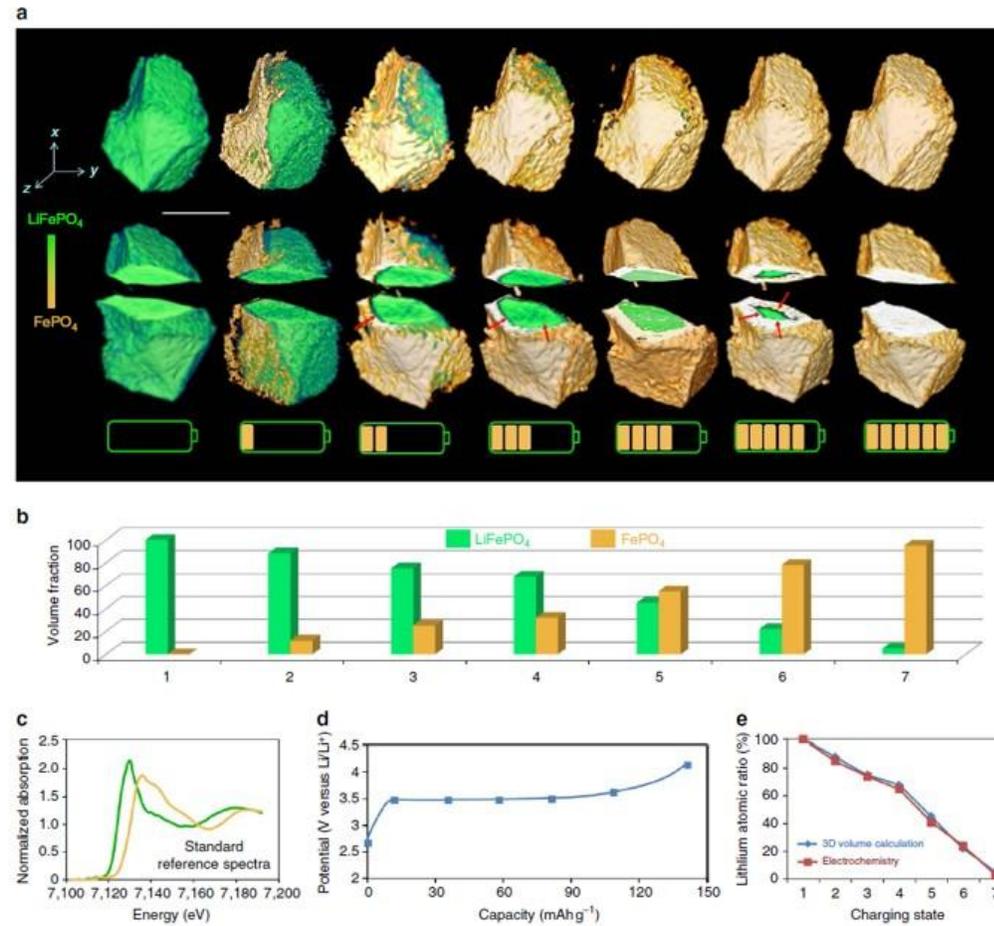
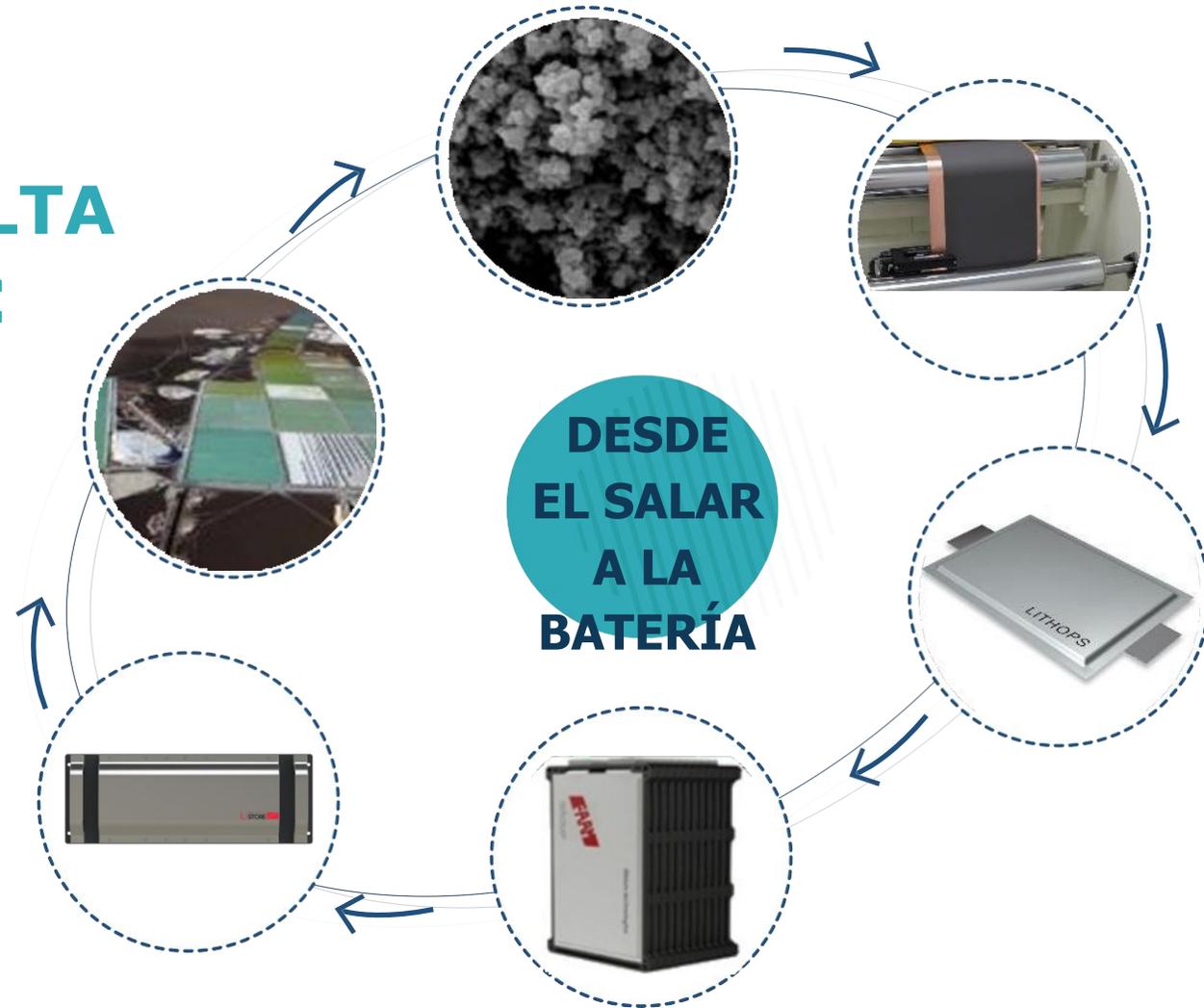


Figure 2 | Chemical phase evolution. (a) Phase distribution as a function of charging time. The cut-away views reveal a change from anisotropic to isotropic phase boundary motion. (b) Phase volume fraction obtained from 3D quantitative analysis. (c) Standard XANES spectra for LiFePO₄ and FePO₄, showing clear energy shift of Fe K-edge. (d) The charging profile of LiFePO₄ battery. XANES tomographic data sets were collected at the points indicated by the blue rectangles. (e) Agreement between lithium atomic ratio obtained from electrochemical measurement and from 3D volume analysis. Scale bar, 10 μm .

CREACIÓN DE NEGOCIOS CON ALTA TECNOLOGÍA YTEC (CONICET-YPF)



Confidential - Property of Lithops S.r.l.

FUTURO DE LAS BATERÍAS E HIDRÓGENO

Mientras que las baterías de ion-Litio tienen una densidad de energía de 100-200 Wh/kg, la nafta tiene una densidad práctica de 1700 Wh/kg.

Un kg de litio produce 11680 Wh/kg, casi como la nafta teórica.

- Es necesario encontrar nuevas químicas para que ocurra.

Precio del hidrógeno por electrolisis : 4.9 - 5.6 kW-h por cada m³ de hidrógeno producido o 5 dólares el Kg (se necesita 1 Kg para un autonomía d e 100 Km del móvil)

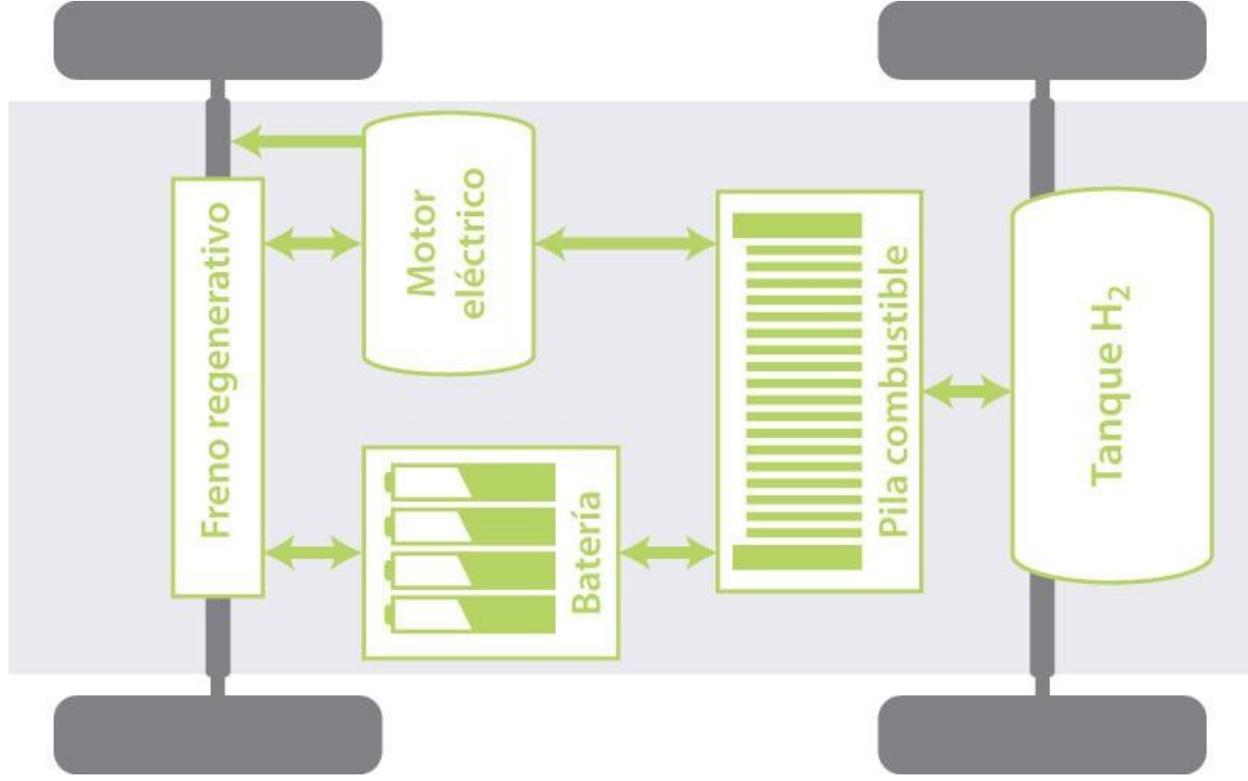
\$ 2.0- \$ 2.5/kg para 2030 para hacer el hidrógeno una alternativa viable a los combustibles convencionales.

El costo de la energía renovable que representa hasta el 60% de los costos del hidrógeno verde, una disminución de \$ 10/MWh en el precio de la energía reduciría el costo del hidrógeno en \$ 0.4- \$ 0.5/kg.

Una caída de \$ 250/kW en el costo de capital del electrolizador reduciría el costo del hidrógeno en otros \$ 0.3- \$ 0.4/kg.

Finalmente, un aumento en los factores de capacidad del 40% al 50% reduciría el costo del hidrógeno en otros \$ 0.2- \$ 0.3 / kg.







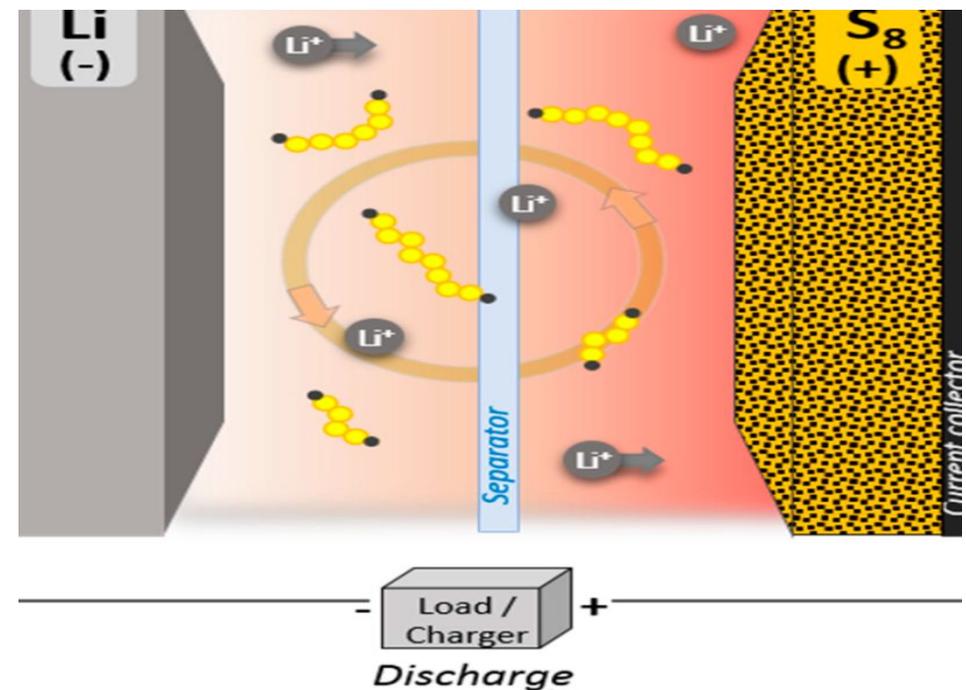
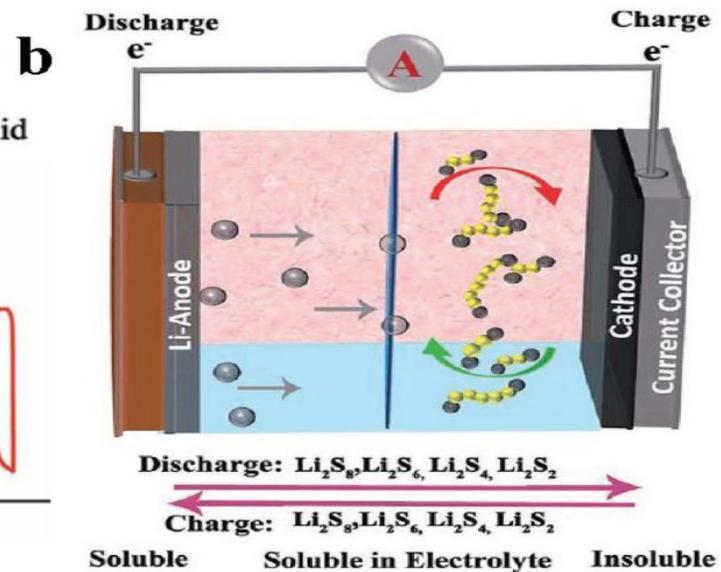
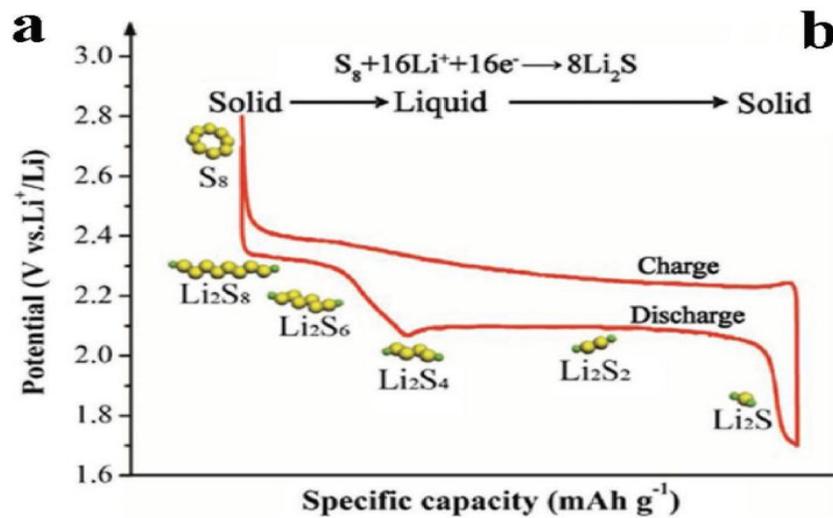
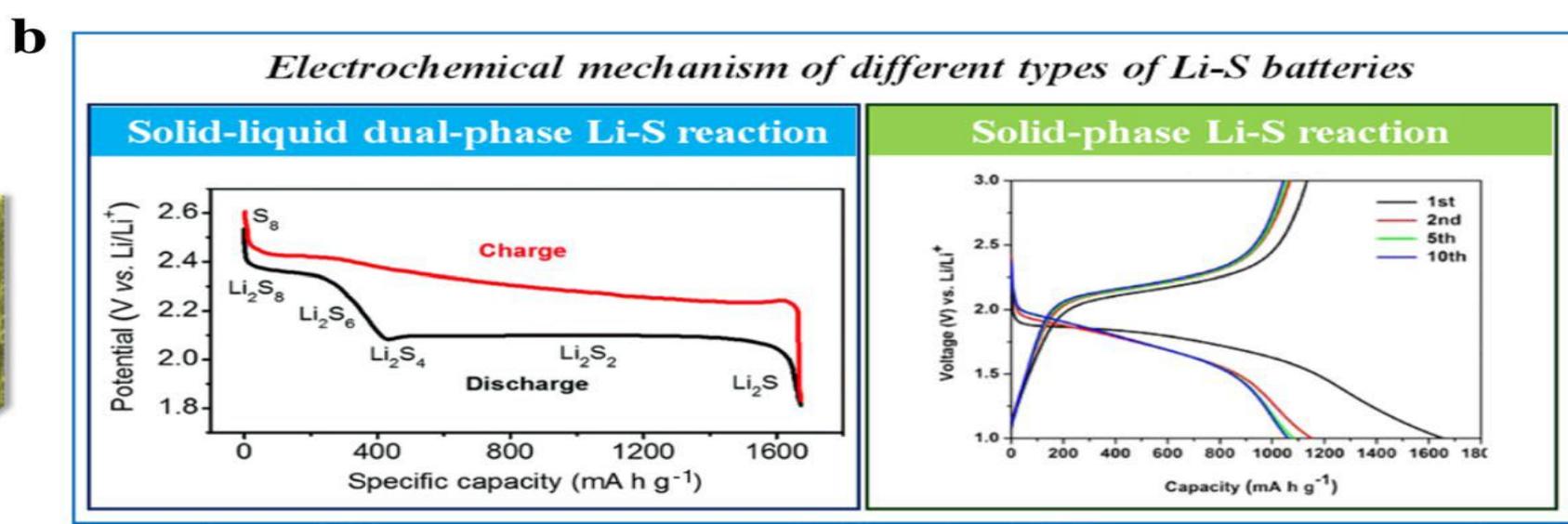
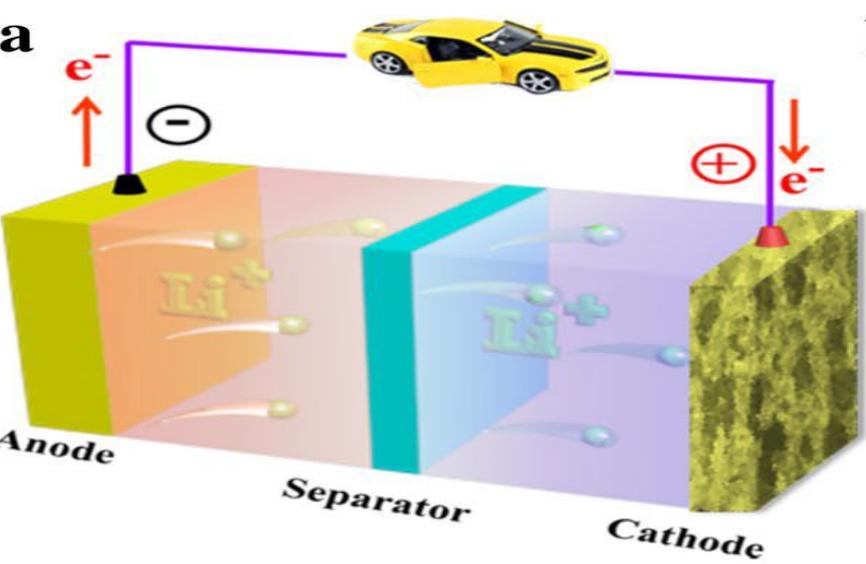
Tecnología El viejo sueño de contar con un auto que funcione con sólo enchufarlo y se hizo realidad. Y antes de lo pensado, estos vehículos que contaminan poco y nada estarán rodando por las rutas argentinas.

Foto: Mariana Alencar (@marianalencar) Fotos: Tesla Motors, Ruben Dajio y Andrés Carlin





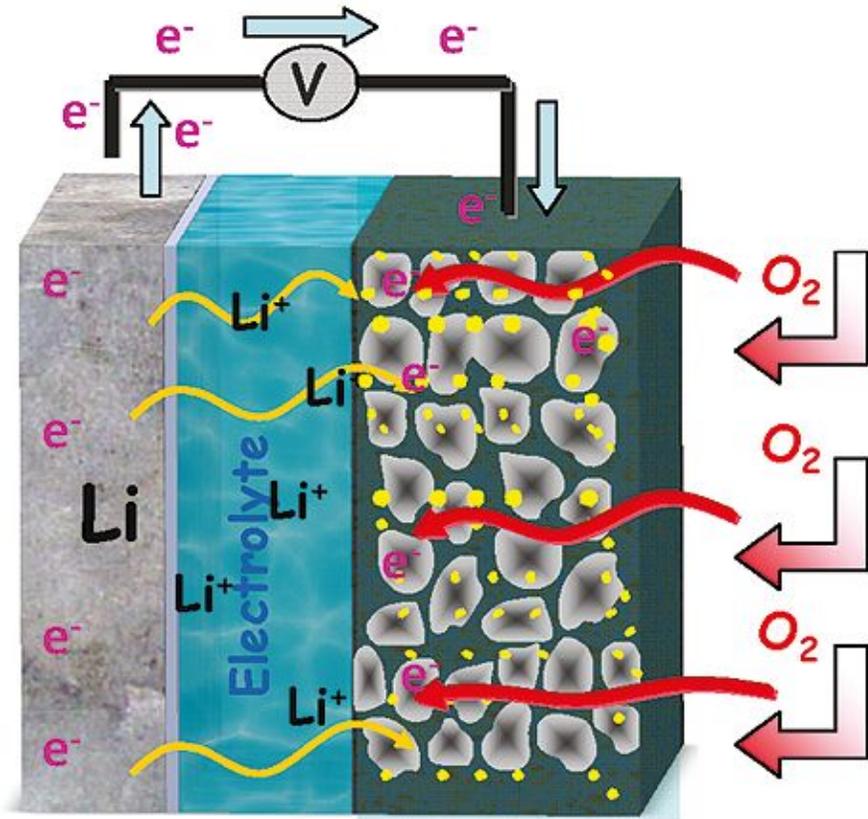
- **BAERIAS DE LITIO AZUFRE**
- Capacidad teórica de 2600 Wh/kg
 - Ideal para automóvil, dron
- Propiedades del azufre:
 - 1675 mAh/g
 - Biocompatible; 0.1% de la corteza terrestre
 - Subproducto de la industria petrolera
 - 125 USD/ton(S) – 16500 USD/ton(Li)
 - **1.7% del precio del Li anódico**



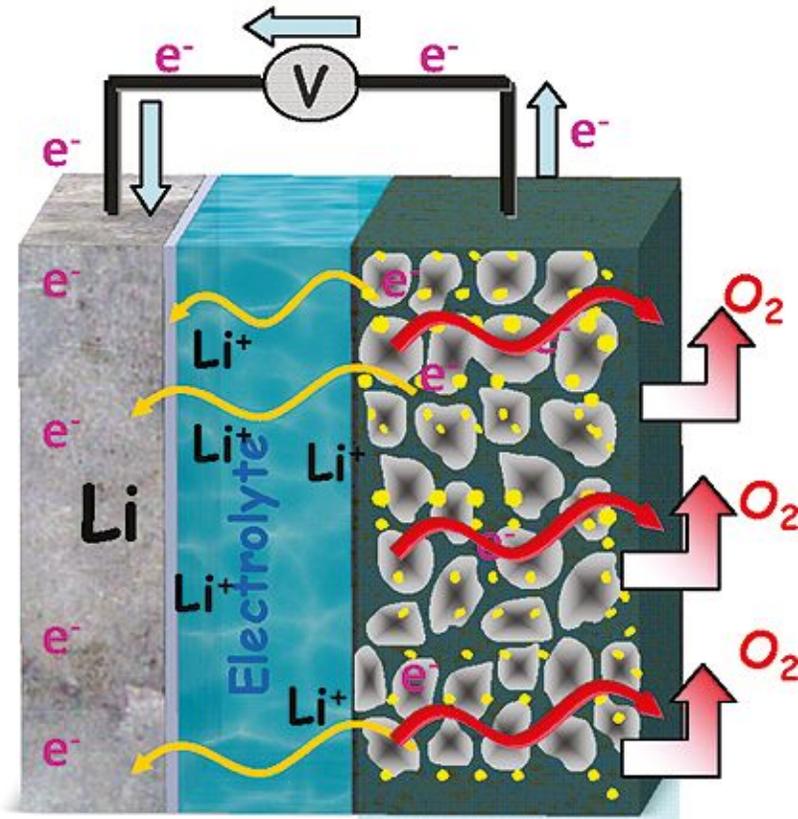
Futuro de dichas baterías

Baterías de litio-aire

Discharge



Charge



LO URGENTE

- Necesidad que el país defina una estrategia de trabajo donde el litio sea una FUNCIÓN DE ESTADO
- Estudios económicos serios donde las tecnologías de litio encuentre nichos de colocación y sean más que un mineral de exportación

**El litio en la
Argentina: visiones
y aportes
multidisciplinarios desde la
UNLP**

Francisco Javier Díaz (Coordinador)

Comité editorial:

**Arnaldo Visintin, Ricardo
Etcheverry,
Nicolás Rendtorff**

ISBN 978-987-8348-83-4

https://unlp.edu.ar/vinculacion_tecnologica/el-litio-en-la-agentina-visiones-y-aportes-multidisciplinarios-desde-la-unlp-19728



Gracias