

Clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio

Rosana M. Romano y Carlos O. Della Védova

Resumen

La literatura científica que involucra compuestos formados por el elemento litio y sus aplicaciones alcanza a más de doscientas mil publicaciones.

Una clasificación aproximada puede apreciarse en el siguiente cuadro. Allí se observa que el enfoque saliente se orienta al estudio de las sustancias que contienen litio desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, seguida de la fisicoquímica, electroquímica, diferentes enfoques químicos, combustibles y energía, física aplicada y física de la materia condensada. Esa misma clasificación se empleará en el presente capítulo para, arbitrariamente, clasificar temáticamente los datos publicados más relevantes. En el capítulo se incluirán también datos vinculados con especies conteniendo sodio, fundamentalmente en lo que respecta a los estudios de la aplicación tecnológica tendiente a la fabricación alternativa de baterías que emplean este átomo en sus compuestos.

Palabras clave: Litio; Bibliografía; Clasificación de propiedades; Impacto

Abstract

The scientific literature involving compounds formed by the element lithium and its applications reaches more than two hundred thousand publications.

An approximate classification can be seen in the following table. There it is observed that the outgoing approach is oriented to the study of substances that contain lithium from the perspective of materials science, followed by physical chemistry, electrochemistry, different chemical approaches, fuels and energy, applied physics and condensed matter physics. This same classification will be used in this chapter to arbitrarily classify thematically the most relevant published data. The chapter will also include data related to species containing sodium, mainly with regard to studies of the technological application for the alternative manufacture of batteries that use this atom in their compounds.

Keywords: Lithium; Bibliography; Properties classification; Impact

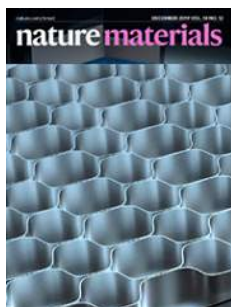
1. Introducción

El presente capítulo tiene como objetivo el de reseñar los avances científicos de la temática que involucra al elemento litio, y en menor medida sodio, fundamentalmente en referencia al diseño y elaboración de celdas de combustible amalgamando conocimientos existentes en disciplinas arbitrariamente definidas. El cuadro anterior servirá para establecer la literatura científica empleada como base. En los casos de superposición de las palabras claves definidas en el cuadro, los trabajos se listarán en la correspondiente a la de mayor número de citas.

56699 Ciencia de los materiales	30392 Química multidisciplinaria	15716 Nanociencia y nanotecnología	7799 Ciencia de los materiales, films de recubrimiento	7172 Óptica	6855 Física y química atómica y molecular	6257 Metalurgia e Ingeniería metalúrgica
49493 Fisicoquímica	21378 Combustibles, energía	12911 Química orgánica	6230 Neurociencias	5328 Ciencia Nuclear y Tecnología	4636 Polímeros	4252 Física multidisciplinaria
32474 Electroquímica	20747 Física aplicada	10785 Psiquiatría	6146 Farmacología Farmacia	4243 Ciencia de los materiales, cerámica	4146 Neurología clínica	
	18346 Física de la materia condensada	10639 Química nuclear e inorgánica	5796 Ingeniería química	4203 Ingeniería eléctrica y electrónica	3674 Química analítica	

2. Clasificación de los trabajos reseñados

2.1. Ciencia de los materiales, fisicoquímica, electroquímica, física aplicada, física de la materia condensada, nanociencia y nanotecnología



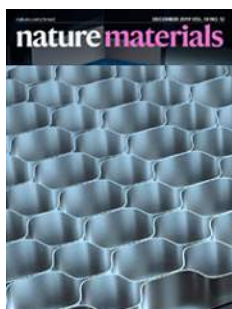
2.1.1. Materiales para capacitores electroquímicos

El artículo de mayor número de citas, más de 10500, es el que trata sobre materiales para capacitores electroquímicos [1].

En este trabajo los autores indican que los capacitores electroquímicos, también llamados supercapacitores, almacenan energía mediante adsorción de iones (capacitores electroquímicos de doble capa) o reacciones redox superficiales rápidas (pseudocapacitores). Los mismos pueden complementar o reemplazar las baterías en aplicaciones de almacenamiento y recolección de energía eléctrica, cuando se necesita una entrega o absorción de alta potencia. Se describe que se ha logrado una mejora notable en el rendimiento a través de los avances recientes en la comprensión de los mecanismos de almacenamiento de carga y el desarrollo de materiales nanoestructurados avanzados. El descubrimiento de que la desolvatación de iones ocurre en poros más pequeños que los iones solvatados ha llevado a alcanzar una mayor capacidad para capacitores electroquímicos de doble capa que emplean electrodos de carbono con poros subnanométricos, abriéndose así la posibilidad para diseñar dispositivos de alta densidad de energía utilizando una variedad de electrolitos. La combinación de nanomateriales pseudo-capacitivos, incluidos óxidos, nitruros y polímeros, con la última generación de

electrodos de litio nanoestructurados ha acercado la densidad de energía de los capacitores electroquímicos al de las baterías. La utilización de nanotubos de carbono con capacitores micro-electroquímicos más avanzados permite fabricar dispositivos flexibles y adaptables.

El modelado matemático y la simulación serán la clave del éxito en el diseño de los dispositivos de alta energía y potencia del futuro.



2.1.2. Materiales nanoestructurados para la conversión avanzada de energía y los diseños de almacenamiento

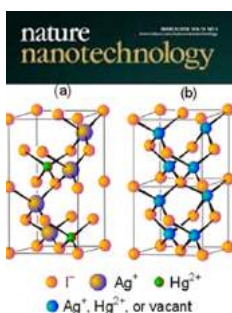
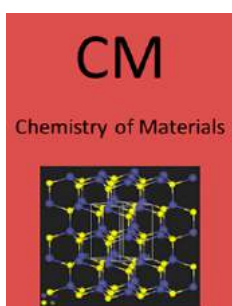
Otro trabajo relacionado, incluso publicado en la misma revista que el trabajo anterior, trata sobre el estudio de materiales nanoestructurados para dispositivos avanzados de conversión y almacenamiento de energía [2].

Los autores basan al trabajo argumentando que los nuevos materiales son la clave de los avances fundamentales en la conversión y almacenamiento de energía, los cuales son vitales para enfrentar el desafío del calentamiento global y la naturaleza finita de los combustibles fósiles. Los nanomateriales, en particular, ofrecen propiedades únicas o combinaciones de propiedades como electrodos y electrolitos en una gama de dispositivos de energía. La revisión describe algunos desarrollos en el descubrimiento de nanoelectrolitos y nanoelectrodos para baterías de litio, pilas de combustible y supercapacitores. Se destacan las ventajas y desventajas de la nanoescala en el diseño de materiales para dichos dispositivos.

2.1.3. Desafío para la construcción de baterías de litio recargables

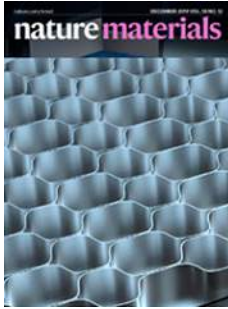
En el trabajo que trata sobre los desafíos para las baterías recargables de Li los autores enfocan la temática hacia el empleo de vehículos eléctricos [3].

Se requiere entonces del desarrollo de un electrolito no inflamable con una diferencia de energía mayor entre su orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y el último orbital molecular ocupado (HOMO) o un constituyente (o aditivo) que puede desarrollar rápidamente una capa interfacial sólido/electrolito para evitar el recubrimiento de Li sobre un ánodo de carbono durante una carga rápida de la batería. Para construir una batería de potencia se necesita una alta conductividad de iones Li^+ ($\sigma(\text{Li}) > 10^{-4} \text{ S/cm}$) en el electrolito y a través de la interface electrodo/electrolito. También resulta importante un aumento en la densidad de la energía almacenada. Seguramente diseñar un ánodo mejor que el carbono puede ser poco probable, pero el carbono requiere la formación de una interface sólido/electrolito, lo que implica una pérdida irreversible de capacidad. El diseño de un cátodo compuesto de materiales ambientalmente aptos y de bajo costo que tenga su potencial electroquímico bien adaptado al nivel HOMO del electrolito y que permita el acceso a dos átomos de Li por catión de metal de transición aumentaría la densidad de energía, pero representa un desafío complicado. La compatibilidad química de la batería debe permitir una larga vida útil.



2.1.4. Baterías de Li-O-2 y Li-S con alta capacidad de almacenamiento

También relacionado es el trabajo que sobre sistemas de baterías Li-O-2 y Li-S con alto almacenamiento de energía se publicó durante el



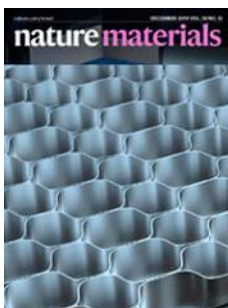
año 2012.

A esa altura de los conocimientos las baterías de iones de litio habían transformado la electrónica y se avizoraba un papel clave en la electrificación del transporte [4].

Sin embargo, el mayor almacenamiento de energía posible para las baterías de iones de litio resultaba insuficiente para las necesidades a largo plazo de la sociedad, por ejemplo, los vehículos eléctricos de largo alcance. Sobrepasar el horizonte de las baterías de iones de litio resultaba un desafío formidable. Los autores del trabajo mencionan que habrían pocas opciones. Se consideraron dos: Li-aire (O₂) y Li-S. La energía que puede almacenarse en la batería Li-aire (a base de electrolitos acuosos o no acuosos) y de Li-S se discuten en profundidad en el trabajo, al igual que los obstáculos importantes a superarse para que esas baterías tengan éxito. Los avances científicos fundamentales en la comprensión de las reacciones que ocurren en las celdas, así como los nuevos materiales, son claves para superar estos obstáculos. Los beneficios potenciales de los sistemas Li-aire y Li-S justifican el esfuerzo continuo de investigación que será necesario.

2.1.5. Ánodos de baterías de litio de alto rendimiento con nano-cables de silicio

Los autores puntualizan sobre el gran interés existente en el desarrollo de baterías de litio recargables con mayor capacidad de energía y una vida útil más larga para aplicaciones en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y dispositivos médicos implantables [5]. El silicio es un material anódico atractivo para las baterías de litio porque tiene un bajo potencial de descarga y la mayor capacidad de carga teórica conocida. Aunque el valor sea más de diez veces mayor que los ánodos de grafito existentes, y mucho más grande que varios materiales de nitruros y óxidos, los ánodos de silicio tienen aplicaciones limitadas porque el volumen de silicio cambia en un 400 % con la inserción y extracción de litio, dando como resultado su pulverización. En el trabajo se demuestra que los electrodos de batería de nanocables de silicio evitan estos problemas, ya que pueden soportar grandes deformaciones sin pulverización, proporcionan un buen contacto electrónico y conducción, y muestran distancias cortas de inserción de litio. Se alcanzó así la capacidad de carga teórica para los ánodos de silicio manteniendo una capacidad de descarga cercana al 75 % de este máximo, con poco deterioro durante el ciclo.



2.1.6. Un cátodos nanoestructurado altamente ordenado de carbono-azufre para ser empleado en baterías de litio-azufre

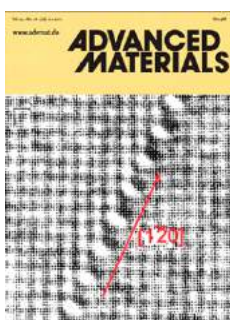
La batería de Li-S ha estado bajo un intenso estudio durante más de dos décadas, ya que ofrece la posibilidad de altas capacidades y densidades teóricas de energía que alcanzan hasta un factor cinco más allá de los sistemas convencionales de iones litio [6]. Los autores informan sobre la factibilidad de abordar tales capacidades mediante la preparación de compuestos entrelazados altamente ordenados. La estructura de carbono mesoporosa conductora restringe con precisión el crecimiento de nanofilas de azufre dentro de sus canales y genera un contacto eléctrico esencial con el azufre aislante. La estructura proporciona acceso a la entrada/salida de Li⁺ para la reactividad con el azufre, y la hipótesis es que la inhibición cinética de la difusión dentro de la estructura y las propiedades de sorción del carbono ayudan a atrapar

los polisulfuros formados durante la reacción redox. La modificación polimérica de la superficie de carbono proporciona además un gradiente químico que retarda la difusión de estos aniones grandes fuera del electrodo, lo que facilita una reacción más completa. Se alcanzan capacidades reversibles significativas. El proceso de ensamblaje es simple y de amplia aplicación, y ofrece conceptualmente nuevas oportunidades para que los investigadores de materiales encuentren un diseño personalizado que se pueda extender a muchos materiales de electrodos diferentes.



2.1.7. Materiales de carbono para el almacenamiento electroquímico de energía en capacitores

En esta investigación se considera el almacenamiento electroquímico de energía en diversos materiales de carbono (carbonos activados, aerogeles, xerogeles, nanoestructuras) utilizados como electrodos condensadores [7]. Se presentan diferentes tipos de condensadores con una atracción electrostática pura y/o efectos de pseudocapacidad. El rendimiento en varios electrolitos se estudia teniendo en cuenta el diferente rango de voltaje de funcionamiento (1 V para soluciones acuosas y 3 V para soluciones apróticas). Se realizan ensayos para estimar el papel de los micro y mesoporos durante la carga de la doble capa eléctrica en ambos tipos de soluciones electrolíticas para las cuales la conductividad eléctrica y el tamaño de los iones solvatados son diferentes. El efecto de la pseudocapacidad, para maximizar la capacidad total, está especialmente documentado. Los carbonos modificados químicamente por un tratamiento de oxidación fuerte representan una región muy bien definida de propiedades de pseudocapacidad debido a las reacciones redox faradaicas de rica funcionalidad superficial. Los polímeros conductores (polianilina, polipirrol, derivados de politiofeno) y partículas metálicas oxidadas (Ru, Mn, Co,...) depositadas sobre los carbonos también generan la mejora de la capacidad final a través de efectos de pseudocapacidad faradaica. También se discute la evaluación del rendimiento del capacitor mediante diferentes técnicas, por ejemplo, voltamperometría, espectroscopia de impedancia y características de carga/descarga.



2.1.8. Materiales avanzados para el almacenamiento de energía

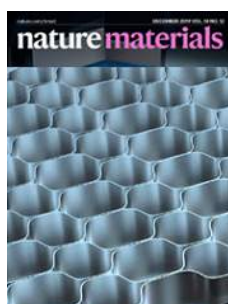
El estudio indica que la popularización de la electrónica portátil y de los vehículos eléctricos en todo el mundo estimula el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías y supercondensadores, tendientes a generar una mayor densidad de potencia y densidad de energía, que dependen significativamente del avance de los nuevos materiales utilizados en estos dispositivos [8]. Además, los materiales de almacenamiento de energía desempeñan un papel clave en el uso eficiente, limpio y versátil de la misma, y son cruciales para el aprovechamiento de las energías renovables. Por lo tanto, los materiales de almacenamiento de energía cubren una amplia gama de especies y han recibido mucha atención desde la investigación y el desarrollo hasta la industrialización. En esta revisión, en primer lugar, se ofrece una introducción general a varios sistemas típicos de almacenamiento de energía, incluidos el almacenamiento de energía térmica, mecánica, electromagnética, de hidrógeno y electroquímica. Luego se presenta en detalle el estado actual de los materiales de almacenamiento de hidrógeno, de alto rendimiento para aplicaciones a bordo y los materiales de almacenamiento de energía electroquímica para baterías de iones de litio y supercondensadores. Se discuten las

estrategias para desarrollar estos materiales avanzados de almacenamiento de energía, incluida la nanoestructuración, la microcombinación, la hibridación, el control de la estructura de los poros, el diseño de la configuración, la modificación de la superficie y la optimización de la composición. Finalmente, se destacan las tendencias y perspectivas futuras en el desarrollo de materiales avanzados de almacenamiento de energía.



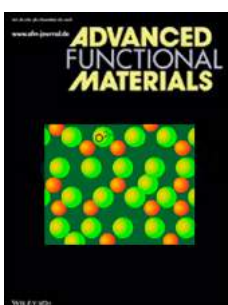
2.1.9. Baterías de litio: estatus, prospectiva y futuro

Las baterías de litio, aportan los autores, se caracterizan por una alta energía específica, alta eficiencia y larga vida. Estas propiedades únicas han hecho que las baterías de litio sean las fuentes de energía elegidas para el mercado de productos electrónicos de consumo con una producción del orden de miles de millones de unidades por año [9]. También se espera que estas baterías desempeñen un papel destacado como sistemas ideales de almacenamiento electroquímico en plantas de energía renovable, así como sistemas de energía para vehículos sostenibles, como vehículos híbridos y eléctricos. Sin embargo, ampliar la tecnología de la batería de litio para estas aplicaciones sigue siendo problemático ya que problemas como la seguridad, los costos, la amplia franja de temperaturas operativas y la disponibilidad de materiales aún no se han resuelto. Esta revisión se centra primero en el estado actual de la tecnología de baterías de litio, luego en su desarrollo futuro cercano y finalmente examina nuevas direcciones importantes destinadas a lograr saltos cuánticos en el contenido de energía y potencia.



2.1.10. Fosfato olivinas electrónicamente conductoras como electrodos de almacenamiento de litio

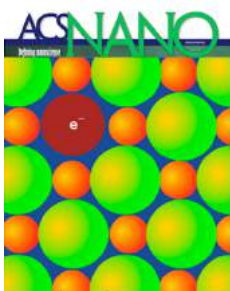
Los fosfatos de metales de transición y litio han ganado un gran interés como cátodos de almacenamiento para baterías de litio recargables debido a su alta densidad de energía, bajo costo de materias primas, respeto al medio ambiente y seguridad [10]. Su principal limitación ha sido el valor extremadamente bajo de la conductividad eléctrica que, hasta la publicación del trabajo, se cree que es intrínseca a esta familia de compuestos. En este trabajo se demuestra que la ausencia controlada de estequiometría definida de cationes combinada con un dopaje de la solución sólida por metales supervalentes al Li^+ aumenta la conductividad eléctrica de LiFePO_4 en un factor del orden de 10^8 . Los materiales resultantes muestran una densidad de energía casi teórica a bajos valores carga/descarga, y retienen una capacidad significativa con poca polarización a valores muy altos. En un diseño de celda convencional, se pudieron desarrollar baterías de litio con la mayor densidad de potencia hasta la fecha de la publicación.



2.1.11. Baterías de ion sodio

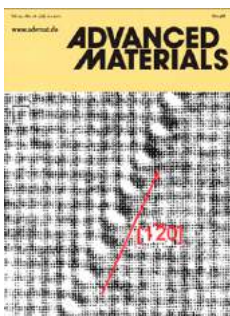
En este trabajo se revisa el estado de las baterías de iones de sodio a temperatura ambiente, a la luz de los desarrollos recientes en materiales de ánodos, electrolitos y cátodos [11]. Estos dispositivos, aunque se encontraban en una etapa temprana de desarrollo, resultaban prometedores para aplicaciones de almacenamiento en red a gran escala debido a la abundancia y al muy bajo costo de los precursores que contienen sodio utilizado para fabricar los componentes. El conocimiento de la ingeniería desarrollado recientemente para baterías de iones de litio de gran suceso se puede aprovechar para garantizar un rápido progreso en el área, aunque se

necesitarán diferentes materiales de electrodos y electrolitos para los sistemas de intercalación dual basados en sodio. En particular, deben identificarse nuevos materiales anódicos, ya que el ánodo de grafito, comúnmente utilizado en los sistemas de litio, no intercala al sodio en un grado apreciable. Se encuentra disponible una gama más amplia de opciones para cátodos, que incluyen óxidos de metales de transición en capas y compuestos polianiónicos. Los desarrollos recientes de electrodos son alentadores, pero se necesita, agregan los autores, mucha investigación, particularmente en electrolitos nuevos, y en la comprensión de la naturaleza de las películas formadas. Los cálculos de modelado de ingeniería de la densidad de energía de la batería de iones de Na^+ proyectan valores interesantes.



2.1.12. Progreso, desafíos y oportunidades en materiales bidimensionales más allá del grafeno

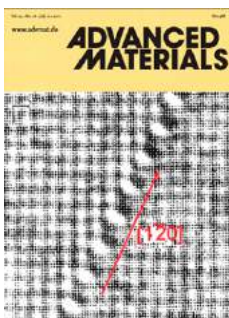
El éxito del grafeno ha demostrado que es posible crear capas estables, de un solo átomo o de pocos átomos de espesor de materiales de van der Waals, y también que estos materiales pueden exhibir propiedades interesantes y tecnológicamente útiles [12]. Se revisa en el trabajo el estado del arte de los materiales 2D que van más allá del grafeno. Inicialmente, se describen las diferentes clases químicas de materiales 2D y se discuten las diversas estrategias para preparar materiales de ensamblaje de una capa, pocas capas y capas múltiples en solución, en sustratos y a mayor escala. Además, los autores presentan una guía experimental para identificar y caracterizar materiales de una sola capa, así como también esbozan técnicas emergentes que producen información tanto local como global. Describen las diferencias que ocurren en la estructura electrónica entre varias capas y la capa única y discuten varios métodos para ajustar las propiedades electrónicas mediante la manipulación de la superficie. Finalmente, destacan las propiedades y ventajas de los materiales 2D de una, pocas y muchas capas en transistores de efecto de campo, troncales de espín, termoeléctricos y aislantes topológicos, entre otras muchas aplicaciones.



2.1.13. Micro-/nanoestructuras huecas: síntesis y aplicaciones

Quizás el ejemplo más conocido de las micro-/nanoestructuras sea el empleo de partículas huecas de cenizas generadas a partir de centrales eléctricas de carbón como reemplazo parcial del cemento Portland, para producir concreto con mayor resistencia y durabilidad [13]. Esta revisión está dedicada al progreso realizado en la última década en la síntesis y aplicaciones de huecos del tipo micro/nano estructuras. En el trabajo se describe una descripción completa de las estrategias sintéticas para estructuras huecas. Estas se clasifican en términos generales en cuatro ítems, que incluyen enfoques bien establecidos, como los métodos convencionales de modelación, así como los nuevos métodos emergentes basados en una plantilla de sacrificio y la síntesis sin plantilla. El éxito en cada uno de ellos ha inspirado múltiples variaciones que continúan impulsando la rápida evolución de la disciplina. Por lo tanto, la revisión se enfoca en los fundamentos de cada proceso, señalando ventajas y desventajas cuando sea apropiado.

También se discuten las estrategias para generar estructuras huecas más complejas, como las estructuras huecas de tipo sonajero y no esféricas. Se revisan las aplicaciones de estructuras huecas en baterías de litio, catálisis y detección, y aplicaciones biomédicas.



2.1.14. Materiales de inserción de electrodos para baterías de litio recargables

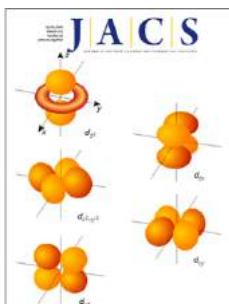
Esta contribución es un Review escrito sobre la temática del título [14]. El rendimiento y la seguridad de las baterías recargables dependen en gran medida de los materiales utilizados. Se revisan los materiales de inserción de litio adecuados para generar electrodos de inserción negativos y positivos. Se discuten las tendencias futuras, como materiales alternativos, para lograr cargas específicas altas.



2.1.15. Importante almacenamiento reversible de Li de familias de nanoesferas de grafeno para su uso en baterías recargables de iones de litio

En este trabajo se investigaron las propiedades de almacenamiento de litio en los materiales de nanoesferas de grafeno (GNS) como materiales anódicos de alta capacidad para baterías secundarias de litio recargables (LIB) [15]. El grafito es un material anódico práctico utilizado para LIB debido a su capacidad para la intercalación reversible de iones de litio en los cristales en capas. Las similitudes estructurales de GNS con el grafito pueden proporcionar otro tipo de compuestos anódicos de intercalación. Si bien la adaptación de litio en estos compuestos en capas está influenciada por la separación de capas entre las nanohojas de grafeno, el control de la distancia entre láminas de intergrafeno a través de moléculas interactivas como los nanotubos de carbono (CNT) o los fullerenos (C-60) podría resultar crucial para la mejora de capacidad de almacenamiento. Se descubrió que la capacidad específica de GNS era mucho mayor que la del grafito, y esta se incrementó aún más mediante la incorporación de macromoléculas de CNT y C-60 a las GNS.

2.2. Química multidisciplinaria

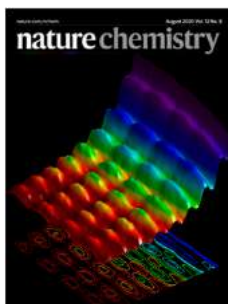


2.2.1 Conversión de luz en electricidad mediante complejos sensibilizadores de transferencia de carga cis-X₂Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ y SCN⁻) sobre electrodos nanocristalinos de TiO₂

El estudio asevera que los complejos cis-X₂Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio(II) (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ y SCN⁻) fueron preparados y caracterizados con respecto a su absorción, luminiscencia y comportamiento redox [16]. Estas especies actúan como sensibilizadores eficientes de transferencia de carga para películas de TiO₂ nanocristalinas de área superficial interna muy alta (factor de rugosidad aproximado de 1000), preparadas por sinterización de partículas de titanio coloidal de 15-30 nm en un soporte de vidrio conductor. Se encontró que el rendimiento del cis-di(tiocianato) Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) es sobresaliente y no tiene comparación con ningún otro sensibilizador conocido. Las películas de TiO₂ nanocristalinas recubiertas con una monocapa del complejo atrapan la luz visible de manera muy eficiente, su umbral de absorción está en la cercanía de los 800 nm.

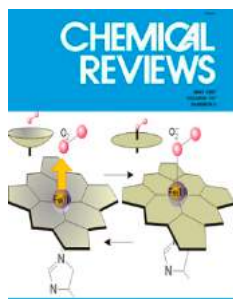
La conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica es casi cuantitativa en un amplio rango espectral. Estas películas se incorporaron en una celda solar regenerativa de capa delgada equipada con un contra electrodo reflector de luz. Se obtuvieron fotocorrientes de cortocircuito relativamente altas simulando luz solar con yoduro de

litio/triyoduro en acetonitrilo o acetonitrilo / 3-metil-2-oxazolidinona como electrolito redox. El fotovoltaje de circuito abierto fue de 0,38 V y aumentó a 0,72 V al tratar la película cubierta con el colorante 4-terc-butilpiridina. Con este sistema se logró una eficiencia del 10 % para la conversión de energía solar en eléctrica. Por primera vez, un dispositivo basado en un simple absorbente de luz molecular alcanza una eficiencia de conversión proporcional al de las celdas fotovoltaicas convencionales basadas en silicio.



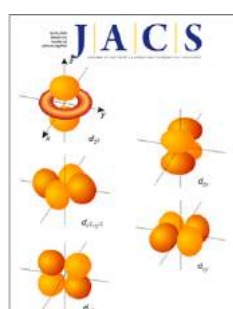
2.2.2. La química de las nanocapas de dicalcogenuros de metales de transición en capas bidimensionales

Los arreglos bidimensionales ultradelgados de dicalcogenuros de metales de transición (TMD) en capas son fundamentales y tecnológicamente interesantes [17]. Los investigadores manifiestan que a diferencia de las láminas de grafeno, estos arreglos son químicamente versátiles. Los TMD, ya sean mono o de pocas capas, obtenidos a través de la exfoliación de materiales a granel o de síntesis, son semiconductores directos cuya banda de energía prohibida, así como el tipo de portador (tipo n o p), varía entre los compuestos dependiendo de su composición, estructura y dimensionalidad. En esta revisión, los autores describen cómo la estructura electrónica ajustable de los TMD los convierte en atractivos para una variedad de aplicaciones. Los mismos han sido investigados como electrocatalizadores químicamente activos para la evolución de hidrógeno e hidrosulfuración, así también como materiales eléctricamente activos en optoelectrónica. Sus morfologías y propiedades también son ventajosas para aplicaciones de almacenamiento de energía, como electrodos para baterías de iones de litio y como supercondensadores.



2.2.3. Baterías de litio y materiales catódicos

En este review el autor describe en detalle diferentes clases de baterías de litio [18]. Ya en la época de su publicación la industria de producción observaba un crecimiento dinámico, habiendo ingresado en áreas como la computación, la telefonía celular y cámaras fotográficas. El paso a considerar era entonces el escalado hacia la utilización de vehículos híbridos. El presente es un trabajo que abarca desde un enfoque básico y explicativo hasta la profundidad de la temática.



2.2.4. La batería recargable de ion litio: una perspectiva

Cada celda de una batería almacena energía eléctrica como energía química en dos electrodos, uno reductor y otro oxidante, separados por un electrolito que transfiere el componente iónico de la reacción química dentro de la celda e impulsa al componente electrónico fuera de la batería [19]. Continúan los investigadores relatando que la salida de descarga es una corriente eléctrica externa I a un voltaje V durante un tiempo Δt . La reacción química de una batería recargable debe ser reversible en la aplicación de una corriente I y un voltaje V . Los parámetros críticos de una batería recargable son la seguridad, la densidad de energía que puede almacenarse en una entrada de energía específica y recuperarse en su salida, el ciclo y la vida útil, la eficiencia de almacenamiento y el costo de fabricación. Las baterías recargables convencionales a temperatura ambiente tienen electrodos sólidos y un electrolito líquido. El electrodo positivo consiste de una estructura en la cual el catión móvil de trabajo se inserta de forma reversible sobre un rango finito de solución sólida. El rango de solución sólida, que se reduce a una corriente más alta por la velocidad de

transferencia del ion de trabajo a través de las interfaces electrodo / electrolito y dentro del huésped, limita la cantidad de carga por unidad de fórmula de electrodo que se puede transferir a lo largo del tiempo $\Delta t = \Delta t (I)$. Además, la diferencia entre las energías LUMO y HOMO del electrolito, es decir, la ventana energética del electrolito, determina el voltaje máximo para una larga vida útil y muchos ciclos de vida. El voltaje estable máximo con un electrolito acuoso es de 1,5 V. La batería recargable de iones de litio utiliza un electrolito orgánico con una ventana más grande, que aumenta la densidad de la energía almacenada para un Δt determinado. Los potenciales electroquímicos de ánodo o cátodo fuera de la ventana del electrolito pueden aumentar, pero requieren la formación de una capa superficial pasivante que debe ser permeable al catión Li^+ y capaz de adaptarse rápidamente al área de superficie del electrodo variable a medida que el electrodo cambia de volumen durante el ciclo. Una capa superficial pasivante se suma a la impedancia de la transferencia de Li^+ a través de la interfaz electrodo / electrolito y reduce la vida útil del ciclo de una celda de batería. Además, la formación de una capa de pasivación en el ánodo sustrae Li del cátodo irreversiblemente en una carga inicial, disminuyendo aún más el valor Δt reversible. Estos problemas más el costo del control de calidad del desarrollo constituyen la parte limitante para la fabricación de baterías recargables de iones litio que pueden competir con el motor de combustión interna para alimentar automóviles eléctricos y que pueden proporcionar el almacenamiento de bajo costo necesario de la energía eléctrica generada por fuentes renovables como el viento y/o energía solar. Los químicos están contribuyendo a las mejoras incrementales de la estrategia convencional al investigar y controlar las capas de pasivación de los electrodos, mejorando la velocidad de transferencia de Li^+ a través de las interfaces de electrodos / electrolitos, identificando electrolitos más versátiles mientras conservan una conductividad de Li^+ $\sigma_{\text{Li}} > 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, sintetizando morfologías de electrodos que reducen el tamaño de las partículas activas al tiempo que las fijan en colectores de corriente de gran superficie accesible por el electrolito, reducen el costo de fabricación de celdas, diseñan ánodos de reacción de desplazamiento de mayor capacidad que permiten una carga segura y rápida, y diseñando cátodos alternativos. Sin embargo, se necesitan nuevas estrategias para las baterías que van más allá de la alimentación de dispositivos portátiles, como el uso de electrodos con centros redox de dos electrones; reemplazar los hospedadores catódicos por materiales que experimentan reacciones de desplazamiento (por ejemplo, azufre) por cátodos líquidos que pueden contener moléculas redox de flujo, o por catalizadores para cátodos de aire; y desarrollar una membrana separadora de electrolito sólido / Li^+ que permita el empleo de un electrolito líquido orgánico y otro acuoso en los lados del ánodo y el cátodo, respectivamente. Existen oportunidades para que el químico reúna la química de los óxidos y de los polímeros o el grafeno en morfologías imaginativas.



2.2.5. Desafíos en el desarrollo de baterías de ion litio avanzadas: una revisión

La tecnología de baterías de iones de litio se ha vuelto muy importante en los últimos años, ya que estas baterías son muy prometedoras como fuentes de energía que nos pueden llevar a la revolución del vehículo eléctrico (EV), aseveraban los autores de esta obra al momento de escribir este trabajo [20]. El desarrollo de nuevos materiales para baterías de iones de litio es el foco de investigación en grupos

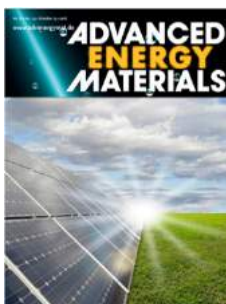
prominentes en el campo de la ciencia de materiales en todo el mundo. El desarrollo de las baterías de iones litio pueden considerarse como el éxito más impresionante de la electroquímica moderna en las últimas dos décadas. Alimentan la mayoría de los dispositivos portátiles de la actualidad y parecen superar las barreras psicológicas contra el uso de dispositivos de alta densidad de energía de mayor escala para aplicaciones más exigentes, como el EV. Dado que este campo avanza rápidamente y atrae a un número creciente de investigadores, es importante proporcionar actualizaciones periódicas y oportunas de esta tecnología en constante cambio. En esta revisión, los autores describen los aspectos clave de las baterías de iones de litio: la ciencia básica detrás de su funcionamiento, los componentes más relevantes, los ánodos, los cátodos, las soluciones de electrolitos, así como las direcciones futuras importantes para la I + D de las baterías de iones litio avanzadas para los usos más exigentes como EV y aplicaciones de nivelación de carga.

2.3. Combustibles, energía



2.3.1. Baterías de iones Na⁺, avances recientes y desafíos actuales para convertirlas en sistemas de almacenamiento de energía de bajo costo

Los autores del presente trabajo expresan que la producción y el almacenamiento de energía se han convertido en cuestiones clave relacionadas con nuestro bienestar cotidiano [21]. Los desafíos actuales para las baterías son dobles. En primer lugar, la demanda creciente de sistemas de alimentación de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos sin emisiones estimula la investigación hacia sistemas de alta energía y alto voltaje. En segundo lugar, se requieren baterías de bajo costo para avanzar hacia las redes eléctricas inteligentes que integran el flujo de energía discontinua de fuentes renovables, optimizando el rendimiento de las fuentes de energía limpia. Las baterías de iones Na pueden ser la clave para el segundo punto, debido a la gran disponibilidad de sodio, su bajo precio y la similitud referente a la química de inserción de Li y Na. A pesar de la menor densidad de energía y voltaje que proporcionan las tecnologías basadas en iones Na, pueden enfocarse en aplicaciones donde el requisito de peso y naturaleza sea menos drástico, como el almacenamiento de la red eléctrica. Se debe realizar mucho trabajo en el campo del ion Na para ponerse al día con la tecnología del ion Li. Los materiales catódicos y anódicos deben ser optimizados y los nuevos electrolitos serán el punto clave para el éxito del ion Na. Esta revisión reúne los conocimientos actualizados sobre los materiales de las baterías de iones Na, con el objetivo de proporcionar una visión amplia de los sistemas que ya se han explorado y un punto de partida para la nueva investigación sobre esta tecnología de baterías.



2.3.2. Materiales de electrodos para baterías de iones de sodio recargables: posibles alternativas a las baterías actuales de iones de litio

Los autores consignan que las baterías de iones litio (Li) (LIB) han gobernado el mercado actual mundial de baterías recargables debido a su excelente capacidad de energía y potencia [22]. En particular, se destacó el papel de la LIB en la habilitación de vehículos eléctricos (VE) para reemplazar los vehículos actuales propulsados por derivados de

petróleo a fin de reducir el uso de los recursos petroleros y la generación de gases como CO₂. A diferencia del Li, el Na es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y exhibe propiedades químicas similares al Li, lo que indica que la química del Na podría aplicarse a un sistema de batería similar. En las décadas de 1970 y 1980 se investigaron los electrodos de iones de litio y sodio, pero la mayor densidad de energía de las celdas de iones litio los hizo más aplicables a dispositivos electrónicos portátiles pequeños, y los esfuerzos de investigación para baterías recargables se han concentrado principalmente en LIB desde entonces. Recientemente, el interés de la investigación en las baterías de iones Na (NIB) ha emergido nuevamente, impulsado por nuevas aplicaciones con requisitos diferentes a los de la electrónica portátil y para abordar la preocupación existente sobre la abundancia de Li. En este artículo, se revisa brevemente los materiales de electrodo negativo y positivo en NIB. Si bien el voltaje es generalmente más bajo y el cambio de volumen después de la extracción o inserción de Na es mayor para los electrodos de intercalación de Na, en comparación con sus equivalentes de Li, la capacidad de potencia puede variar según las estructuras cristalinas. Se concluye que la NIB rentable puede reemplazar parcialmente a LIB, pero requiere mayor investigación y mejoras.



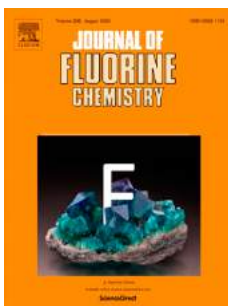
2.3.3. Baterías estacionarias de iones sodio a temperatura ambiente para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala

En este trabajo se reporta que las baterías estacionarias de iones sodio a temperatura ambiente han atraído una gran atención, particularmente en aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala para generar energía renovable y ser empleadas en redes inteligentes debido a los enormes recursos existentes de sodio y su bajo costo [23]. En este artículo, se revisan brevemente una variedad de materiales de electrodos, incluidos cátodos y ánodos, así como electrolitos para baterías estacionarias de iones sodio a temperatura ambiente. Se comparan la diferencia en el comportamiento de almacenamiento entre Na y Li en sus electrodos análogos y se resumen los mecanismos de almacenamiento de sodio en los materiales de electrodo disponibles. Esta revisión también incluye algunos resultados nuevos del grupo y nuevas ideas sobre el desarrollo de materiales novedosos. Se señalan también algunas perspectivas y direccionamientos sobre el diseño de mejores materiales para aplicaciones prácticas en base al conocimiento de la literatura y experiencia del grupo autor de la publicación. A través de esta extensa revisión de la literatura, la búsqueda de electrodos y materiales electrolíticos adecuados para baterías estacionarias de iones sodio continúa siendo un desafío. Sin embargo, después de intensos esfuerzos de investigación, los responsables del trabajo aseguran que las baterías de iones sodio de bajo costo, larga duración y temperatura ambiente serán prometedoras para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía a gran escala en un futuro próximo.

2.4. Química orgánica

2.4.1. Materiales de electrodos a base de flúor para dispositivos avanzados de almacenamiento de energía

Los autores expresan que el almacenamiento y la conversión de energía



se han convertido en un área principal de investigación para abordar tanto las preocupaciones sociales con respecto al medio ambiente y las aplicaciones tecnológicas, como el alcance de un conjunto cada vez mayor de dispositivos electrónicos portátiles [24]. Este artículo revisa el empleo de materiales de electrodos a base de flúor en dispositivos de almacenamiento de energía. La mayoría de las aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía para materiales a base de flúor reside en la química actual y futura de las baterías de litio. El uso de fluoruros, ya sea como recubrimientos o en la formación de oxifluoruros, ha representado un marcado aumento de la estabilidad y el desarrollo morfológico de los electrodos para su uso en baterías de iones de litio. Los fluoruros puros, a pesar de sus propiedades aislantes intrínsecas, han demostrado la capacidad de exhibir densidades de energía excepcionales y presentan el potencial de abrir perspectivas a la futura tecnología de baterías de litio de alta energía.

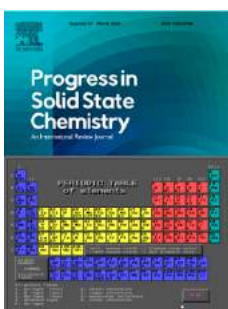
2.5. Psiquiatría



2.5.1 Un estudio doble ciego controlado con placebo de lamotrigina en monoterapia de pacientes ambulatorios con depresión bipolar I. Grupo de estudio Lamictal 602

Los compuestos de litio se emplean también en psiquiatría. Los autores del presente trabajo abogan por la necesidad de contar con más opciones para el tratamiento de la depresión bipolar [25]. Manifiestan que los antidepresivos disponibles actualmente pueden aumentar riesgos maniáticos mientras que los estabilizadores del estado de ánimo parecen ser menos efectivos en el tratamiento de la depresión que en el de la manía. Los datos preliminares sugieren que la lamotrigina, un establecido medicamento antiepiléptico, puede ser efectivo tanto para la depresión como para la manía asociada con el trastorno bipolar. Este es el primer estudio multicéntrico controlado.

2.6. Química nuclear e inorgánica



2.6.1. Óxidos de manganeso para baterías de litio

Los óxidos de manganeso han sido revisados por los autores en el contexto de su aplicación como electrodos para baterías de litio recargables [26]. El trabajo destaca la diversidad de tipos de estructuras que se encuentran en la familia de óxidos de manganeso y cómo las diferencias en la estructura afectan los perfiles electroquímicos de las celdas $\text{Li}/\text{Li}_x\text{MnO}_2$.

Los problemas asociados con la inestabilidad de los dióxidos de manganeso para la inserción y extracción de litio, que limitan el rendimiento de las celdas, particularmente referente al ciclo de vida, son discutidos así como también los métodos que se han utilizado para estabilizar varias estructuras de MnO_2 .

2.6.2. Diseño de MOF para el almacenamiento de energía: baterías y supercapacitores

Los marcos organometálicos (MOF) son una clase de materiales porosos que han atraído una enorme atención durante las últimas décadas debido a su áreas superficiales altas, estructuras controlables

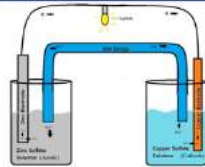


y tamaños de poro adaptables [27]. Los autores puntualizan que los MOF presentan aplicaciones variadas en el almacenamiento y separación de gases, catálisis, sensores y suministro de medicamentos. Los MOF también están recibiendo un creciente interés en la investigación en el campo del almacenamiento de energía electroquímica. Al centrarse en los avances recientes, esta revisión proporciona una amplia descripción general de las baterías recargables de iones litio basadas en MOF o derivadas de MOF y supercondensadores.

2.7. Ciencias de los materiales, películas de recubrimiento



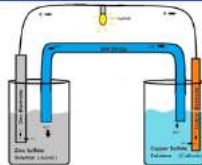
2.7.1. Fosfato olivinas como materiales positivos de electrode electrodo para baterías de litio recargables



Los investigadores autores de este trabajo revelan que la extracción reversible de litio desde LiFePO_4 (trifilita) y la inserción de litio en FePO_4 define este material como un excelente candidato para ser empleado como cátodo de una batería de litio recargable de baja potencia que sea económica, no tóxica y ecológicamente apta [28]. La extracción electroquímica se limitó a un valor de 0,6 Li/fórmula, pero incluso con esta restricción, la capacidad específica alcanzó valores interesantes. La extracción completa de litio se realizó químicamente dando una nueva fase, FePO_4 , isoestructural con la heterosita, $\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{0,35}\text{PO}_4$. Se retiene el arreglo de FePO_4 estructuralmente ordenado como olivino, LiFePO_4 , con pequeños ajustes de desplazamiento. Sin embargo, la reacción de inserción/extracción no procede a través de un proceso de dos fases. La pérdida reversible de capacidad con el aumento de la densidad de corriente parece estar asociada con una transferencia de litio limitada por difusión a través de la interfaz de dos fases. No fue posible la extracción electroquímica de litio desde LiMPO_4 isoestructural ($M = \text{Mn}, \text{Co}$ o Ni) con un electrolito LiClO_4 , pero la extracción exitosa de litio a partir de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ se logró con la oxidación máxima de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ con $x = 0,5$. La cupla $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ fue oxidada primero a 3,5 V seguido de la oxidación de la cupla $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ a 4,1 V vs. litio. Las interacciones $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Mn}^{2+}$ parecen desestabilizar el nivel de Mn^{2+} y estabilizar el nivel de Fe^{3+} para que la energía de la cupla $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ sea accesible.

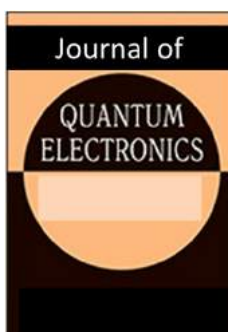


2.7.2. LiFePO_4 optimizado para la producción de cátodos de baterías de litio



LiFePO_4 en polvo fue sintetizado en diversas condiciones evaluándose el rendimiento de los cátodos usando celdas circulares [29]. Los autores indican que las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, mediante observaciones de microscopio electrónico de barrido, mediciones de área de superficie de Brunauer, Emmett y Teller, mediciones de distribución del tamaño de partículas y espectroscopía de Mössbauer. El cálculo ab initio se utilizó para reproducir los potenciales redox experimentales y los parámetros de Mössbauer. La elección de una temperatura de sinterización moderada, entre 500 y 600 °C, y el empleo de un precursor homogéneo permitieron una utilización casi perfecta, mayor al 95%, de la capacidad teórica de 170 mAh/g a temperatura ambiente. Existen dos obstáculos principales para lograr un rendimiento óptimo de la relación carga/descarga de LiFePO_4 : (i) un crecimiento indeseable de partículas a T superior a 600 °C; (ii) la presencia de una fase residual Fe^{3+} no cristalina a T inferiores a 500 °C.

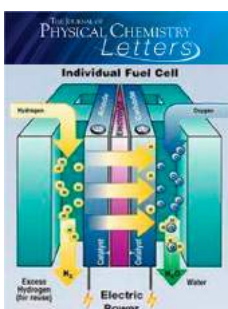
2.8. Óptica



2.8.1. Coincidencia cercana de fases de interacciones ópticas no lineales

Los autores argumentan que la coincidencia cuasi-fásica es una técnica tendiente a lograr la coincidencia de fases de interacciones ópticas no lineales en la que la fase relativa se corrige a intervalos regulares utilizando una periodicidad estructural integrada en el medio no lineal [30]. La teoría de la segunda generación de armónicos cuasi-fásica se presenta tanto en dominio espacial como en el dominio de desajuste del vector de onda. Se examina el apartamiento de la coincidencia ideal de cuasi-fase en periodicidad, la longitud de onda, el ángulo de propagación y la temperatura para determinar las propiedades de ajuste y los anchos de banda de aceptación para la generación de un segundo armónico en estructuras periódicas. Los ejemplos se tabulan para el niobato de litio periódicamente polarizado. Luego se analizan varios tipos de errores en la periodicidad de estas estructuras para encontrar su efecto en la eficiencia de conversión y en la forma de la curva de sintonización. Este análisis es útil para establecer tolerancias de fabricación para dispositivos de fase coincidente. También se describe un método para diseñar estructuras que tienen formas de curva de sintonización de adaptación de fase deseadas que hace uso de diferentes longitudes de dominio para establecer un coeficiente no lineal efectivo variable a lo largo de la longitud de interacción.

2.9. Física y química atómica y molecular



2.9.1. Batería de litio-aire: perspectivas y desafíos

El sistema litio-aire captó la atención mundial en 2009 como para generar una posible batería para aplicaciones de propulsión de vehículos eléctricos [31]. Los autores expresan allí que un desarrollo con éxito implicaría que esta batería podría proporcionar una fuente de energía para vehículos eléctricos que rivaliza con la gasolina en términos de densidad de energía utilizable. Sin embargo, puntualizan numerosos desafíos científicos y técnicos a superarse para que esta atractiva se materialice. Se cree que la química fundamental de la batería durante la descarga es la oxidación electroquímica del metal de litio en el ánodo y la reducción del oxígeno del aire en el cátodo. Con electrolitos apróticos, como se utilizan en las baterías de iones de litio, existe cierta evidencia de que el proceso puede revertirse aplicando un potencial externo, es decir, que dicha batería puede recargarse eléctricamente. Este trabajo resume la opinión de los autores sobre la promesa y los desafíos que enfrenta el desarrollo de baterías prácticas de Li-aire y la comprensión de su química. Sin embargo, debe apreciarse que esta perspectiva representa sólo una instantánea en una imagen que evoluciona muy rápidamente.



2.10. Metalurgia e Ingeniería Metalúrgica

2.10.1 Hidruros de aluminio y sodio dopados con metales como potenciales nuevos materiales de almacenamiento de hidrógeno

La termodinámica y la cinética de la disociación reversible de NaAlH_4 dopado con un metal como un sistema de almacenamiento de hidrógeno (o calor) han sido investigados con cierto detalle por los

autores [32]. Las entalpías determinadas experimentalmente para la primera (3,7 % en peso de H) y la segunda etapa de disociación de NaAlH_4 dopado con Ti (3,0% en peso de H) de 37 y 47 kJ/mol están de acuerdo con los sistemas de hidruros metálicos reversibles de baja y media temperatura, respectivamente. Mediante la variación de los tamaños de partícula de NaAlH_4 , de catalizadores (dopantes) y procedimientos de dopaje, la cinética, así también como la estabilidad de la ciclación dentro de las pruebas de ciclo, han mejorado sustancialmente con respecto al estado anterior [B. Bogdanović, M. Schwickardi, J. Aleaciones Comp. vol. 1, pp. 253-254, 1997]. En particular, el uso de combinaciones de compuestos de Ti y Fe como dopantes genera un efecto catalítico cooperativo (sinérgico) de los metales Ti y Fe y mejora las tasas de deshidratación y deshidrogenación de NaAlH_4 dopado con Ti/Fe dentro de las pruebas de ciclo, alcanzando un almacenamiento constante. Se ha demostrado una capacidad de 4% en peso de H_2 . Mediante la espectroscopia de ^{57}Fe Mössbauer del NaAlH_4 dopado con Ti/Fe antes y a lo largo de una prueba de ciclo, se ha comprobado que (1) durante el procedimiento de dopaje, se forman partículas metálicas de Fe de nano tamaño a partir del agente de dopaje $\text{Fe}(\text{OEt})_2$ y (2) luego de la primera deshidrogenación, las partículas de Fe de tamaño nanométrico con presencia probable de NaAlH_4 se transforman en una aleación de Fe-Al que durante todo el ciclo de prueba permanece prácticamente sin cambios.

Conclusiones

Este aporte genera un rico acervo bibliográfico que además está potencialmente enriquecido con los cientos de trabajos bibliográficos que aparecen sumados en el citado de referencias de cada trabajo. En pocos años un nuevo tema, su desarrollo y sus aplicaciones tecnológicas fueron plasmados. La dinámica indica que ahora el esfuerzo se concentrará en reemplazar al litio por sodio. Otro cúmulo de desafíos se presenta visible en la temática abordada.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), a la UNLP, al CONICET-La Plata, al CONICET, a la ANPCyT, al MINCyT nuestra gratitud de siempre.

Referencias

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors", *Nat. Mater.* vol. 7, no. 11, pp. 845-854, 2008. DOI: 10.1038/nmat2297. Veces citado hasta junio de 2020: 10791.
- [2] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nat. Mater.* vol. 4, no. 5, pp. 366-377, 2005. DOI: 10.1038 / nmat1368. Veces citado hasta junio de 2020: 6743.
- [3] J.B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for Rechargeable Li Batteries", *Chem. Mater.* vol. 22, no. 3, pp. 587-603, 2010. DOI: 10.1021 / cm901452z . Veces citado hasta junio de 2020: 5427.
- [4] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick and J.M. Tarascon, "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage", *Nat. Mater.* vol. 11, no. 1, pp.19-29, 2012. DOI: 10.1038 / nmat3191. Veces citado hasta junio de 2020: 5389.
- [5] C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, G. K. Mc llwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggings and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nat. Nanotechnol.* vol. 3, no. 1, pp. 31-35, 2008, DOI: 10.1038/nnano.2007.41. Veces citado hasta junio de 2020: 4499.
- [6] X.L. Ji, K.T. Lee and L.F. Nazar, "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries", *Nat. Mater.* vol. 8, no. 6, pp. 500-506, 2009, DOI: 10.1038/NMAT2460, Veces citado hasta junio de 2020: 3483.
- [7] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon* vol. 39, no.6, pp.937-950, 2001. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4 Veces citado hasta junio de 2020: 3337.
- [8] C. Liu, F. Li, L.P. Ma and H.M. Cheng, "Advanced Materials for Energy Storage", *Adv. Mater.* vol. 22, no. 8, pp. E28-E62, 2010. DOI: 10.1002/adma.200903328. Veces citado hasta junio de 2020: 3104.
- [9] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources* vol. 195, no. 9, pp. 2419-2430, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048. Veces citado hasta junio de 2020: 3005.
- [10] S.Y. Chung, J.T. Bloking and Y.M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes", *Nat. Mater.* vol. 1, no. 2, pp. 123-128, 2002. DOI: 10.1038/nmat732. Veces citado hasta junio de 2020: 2633.
- [11] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee and C.S. Johnson, "Sodium-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* vol. 23, no. 8, pp. 947-958, 2013. DOI: 10.1002/adfm.20120069. Veces citado hasta junio de 2020: 2613.
- [12] S.Z. Butler et al., "Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene", *ACS Nano* vol. 7, no. 4, pp. 2898-2926, 2013. DOI: 10.1021/nn400280c. Veces citado hasta junio de 2020: 2590.
- [13] X.W. Lou, L.A. Archer and Z.C. Yang, "Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications", *Adv. Mater.* vol. 20, no. 9, pp. 3987-4019, 2008. DOI: 10.1002/adma.200800854. Veces citado hasta junio de 2020: 2434.
- [14] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr and P. Novak, "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Adv. Mater.* vol. 10, no. 10, pp. 725-763, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z. Veces citado hasta junio de 2020: 2284.
- [15] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo and I. Honma, "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries", *Nano Let.* vol. 8, no. 8, pp. 2277-2282, 2008. DOI: 10.1021/nl800957b. Veces citado hasta junio de 2020: 2266.
- [16] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Graetzel "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 115, no. 14, pp. 6382-6390, 1993. DOI: 10.1021/ja00067a063. Veces citado hasta junio de 2020: 5609.
- [17] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh and H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nature Chem.* vol.5, no.4, pp.263-275, 2013. DOI: https://doi.org/10.1038/nchem.1589. Veces citado hasta junio de 2020: 4812.
- [18] M. Stanley Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chem. Rev.* vol. 104, no. 10, pp. 4271-4302, 2004. DOI:

<https://doi.org/10.1021/cr020731c>. Veces citado hasta junio de 2020: 3962.

[19] J.B. Goodenough and K.-S. Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>. Veces citado hasta junio de 2020: 3699.

[20] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energ. Environ. Sci.* vol. 4, no. 9, pp. 3243-3262, 2011. DOI: 10.1039/c1ee01598b. Veces citado hasta junio de 2020: 3492.

[21] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González and T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems", *Energ. Environ. Sci.* vol. 5, no. 3, pp. 5884-5901, 2012. DOI: 10.1039/c2ee02781j. Veces citado hasta junio de 2020: 2190.

[22] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder and K. Kang, "Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.* vol. 2, no. 7, pp. 710-721, 2012. DOI: 10.1002/aenm.201200026. Veces citado hasta junio de 2020: 2070.

[23] H. Pan, Y.-S. Hu and L. Chen, "Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage", *Energ. Environ. Sci.* vol. 6, no. 6, pp. 2338-2360, 2013. DOI: 10.1039/c3ee40847g. Veces citado hasta junio de 2020: 1866.

[24] G. G. Amatucci and N. Pereira, "Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices", *J. Fluorine Chem.* vol. 120, no. 4, pp. 243-262, 2007. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.11.016. Veces citado hasta junio de 2020: 281.

[25] J.R. Calabrese, C.L. Bowden, G.S. Sachs, J.A. Ascher, E. Monaghan and G.D. Rudd, "A double-blind placebo-controlled study of lamotrigine monotherapy in outpatients with bipolar I depression. Lamictal 602 Study Group", *J. Clin. Psychiat.* vol. 60, no. 2, pp. 79-88, 1999. DOI: 10.4088/jcp.v60n0203. Veces citado hasta junio de 2020: 746.

[26] M.M. Thackeray, "Manganese oxides for lithium batteries", *Prog. Sol. State Chem.* vol. 25, no. 1-2, pp. 1-71, 1997. DOI: 10.1016/S0079-6786(97)81003-5. Veces citado hasta junio de 2020: 1225.

[27] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors", *Coord. Chem. Rev.* vol.

307, no. especial, pp. 361-381, 2016. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.09.002. Veces citado hasta junio de 2020: 554.

[28] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* vol. 144, no. 4, pp. 1188-1194, 1997. DOI: 10.1149/1.1837571. Veces citado hasta junio de 2020: 6194.

[29] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, "Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes", *J. Electrochem. Soc.* vol. 148, no. 3, pp. A224-A229, 2001. DOI: 10.1149/1.1348257. Veces citado hasta junio de 2020: 1680.

[30] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt and R.L. Byer, "Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances", *IEEE J. Quantum Electron.* vol. 28, no. 11, pp. 2631-2654, 1992. DOI: 10.1109/3.161322. Veces citado hasta junio de 2020: 1688.

[31] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, "Lithium-Air Battery: Promise and Challenges", *J. Phys. Chem. Lett.* vol. 1, no. 14, pp. 2193-2203, 2010. DOI: doi.org/10.1021/jz1005384. Veces citado hasta junio de 2020: 1750.

[32] A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi and J. Tölle, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials", *J. Alloy. Compd.* vol. 302, no. 1-2, pp. 36-58, 2000. DOI: [doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00663-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00663-5). Veces citado hasta junio de 2020: 615.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+ + + + + + + + + + + + + + + + + + + + + + + + +

Rosana M. Romano

Boulevard 120 Nro. 1465
La Plata - Argentina
romano@quimica.unlp.edu.ar

Doctora en Química, Profesora Titular de la Asignatura Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, Investigadora Principal del CONICET, Vicedirectora del CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica, dependiente del CONICET, UNLP y asociado con CIC)

Carlos O. Della Védova

Boulevard 120 Nro. 1465
La Plata - Argentina
carlosv@quimica.unlp.edu.ar

Doctor en Química (orientación Físicoquímica) en Argentina y Doctor en Ciencias Naturales, Dr. rer. nat., en Alemania. Profesor Titular de la Asignatura Química Inorgánica II de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, Investigador Superior del CONICET, Director del CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica, dependiente del CONICET, UNLP y asociado con CIC), Vicedirector del CONICET-La Plata.