



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

LITIO EN LA ARGENTINA AMBIENTE, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN PARA LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA DESDE LA **UNLP**

Aportes sobre biodiversidad,
gobernanza, materiales, baterías y
aplicaciones avanzadas

Francisco Javier Díaz
Coordinador



Litio en la Argentina: ambiente, tecnología e innovación para la transición energética desde la UNLP

Aportes sobre biodiversidad, gobernanza, materiales, baterías y aplicaciones avanzadas

Coordinadores de edición: Marina Semper, Claudia Guidone, Florencia Zelaya,
Melany De Juana y Juan Franco Ricciardi

Diseño: Nancy Vara

Derechos de autor: Universidad Nacional de La Plata

ISBN: 978-950-34-2753-8

Fecha: La Plata, Diciembre 2025

Contacto: jdiaz@unlp.edu.ar

ÍNDICE

Prólogo ----- 05
Dr. Arq. Fernando Tauber.

Introducción
Litio en la Argentina: ambiente, tecnología e innovación para la transición energética desde la UNLP. Aportes sobre biodiversidad, gobernanza, materiales, baterías y aplicaciones avanzadas. ----- 07
Lic. Francisco Javier Díaz.

Artículos

La biodiversidad en las regiones de extracción de litio. ----- 10
Santiago Julián Kelly, Gonzalo Javier Marquez, Nora Gomez.

Clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio. Parte II (2020-2024). ----- 27
Rosana M. Romano, Agustin Spaltro, Carlos. O Della Vedova.

Impacto de la industria del litio sobre el ambiente y la salud humana (trabajadores y población vecina). ----- 66
Dr. Andrés Porta y Dr. Víctor Monópoli.

El Litio en la fabricación de chapas para la industria aeronáutica. ----- 81
Daniel Oscar Tovio, Ana Laura Cozzarin, Lucas Feloy, Fernando Ruiz Díaz, Juan León Lacoste, Cecilia Álvarez, Ernesto Gustavo Maffia.

Desarrollo tecnológico de las baterías litio-oxígeno: fundamentos, desafíos y proyecciones. ----- 91
Sofía Tsunoda, Leticia Anahí Azpeitia, Mariela Gisela Ortiz.

La necesaria mejora en la gobernanza ambiental para el impulso de la minería del litio en Argentina. ----- 106
Homero M. Bibiloni, Guillermo Piovano.

Reutilización de materiales recuperados desde baterías de ion-litio en nuevas tecnologías. ----- 115
Agustín Vergalito, Micaela S. Alvarez, Pablo N. Mendoza, Mariela G. Ortiz.

Primer avión eléctrico de Argentina, AVIEM AV100 EPOWER. ----- 131
Guillermo Garaventta, Pascual Santiago Garaventta, Claudio Rimoldi, León Guacheta Neyder, Ernesto Acerbo, Marcos Actis.

Estudio y caracterización fisicoquímica del mineral espodumeno a partir de roca dura (pegmatitas). -----	144
Vicente Barone, Lucía Barbosa, Ana Jové, Miguel Sanservino, Arnaldo Visintin.	
Avances y aplicaciones del litio en baterías de próxima generación: enfoque en la tecnología Li/S. -----	153
Nicolás Hoffmann, Mariela G. Ortiz, Arnaldo Visintin.	
Baterías de ion-Litio para almacenamiento de energía: avances recientes en la química de los materiales. -----	168
Augusto Rodríguez, Arnaldo Visintin, Mariela Ortiz.	

Prólogo

La Universidad Nacional de La Plata entiende que su misión no se limita a la formación de profesionales ni a la producción de conocimiento académico. Su compromiso es también con el desarrollo del país, con la generación de capacidades propias y con la posibilidad de aportar, desde la educación, la ciencia y la tecnología, a los grandes temas de nuestro tiempo.

Esa mirada forma parte de nuestro proyecto institucional. Una universidad pública debe estar atenta a las necesidades de su comunidad y a los desafíos estratégicos de la Nación. Debe poner en valor el conocimiento de sus investigadores, promover el trabajo colectivo y contribuir a construir respuestas con una mirada de futuro.

En ese marco se inscribe este nuevo libro de la Mesa de Litio de la UNLP. La publicación reúne aportes de distintos equipos de nuestra Universidad sobre un tema que hoy ocupa un lugar central en la agenda internacional y que tiene una importancia creciente para la Argentina.

El litio se ha convertido en un recurso estratégico, asociado a la transición energética, al almacenamiento de energía, a la movilidad eléctrica y al desarrollo de nuevas tecnologías. Pero su verdadero valor no está solo en su disponibilidad, sino en la capacidad de generar conocimiento, agregar valor, promover innovación y transformar ese potencial en desarrollo para el país.

Ese es el gran desafío. Porque los recursos naturales, por sí solos, no alcanzan. Hace falta ciencia, tecnología, formación, articulación institucional y una decisión clara de construir capacidades nacionales. Hace falta, en definitiva, una estrategia de desarrollo.

La Universidad Nacional de La Plata ha querido ser parte de ese camino. Lo ha hecho convocando a sus investigadores, promoviendo una mirada multidisciplinaria y generando espacios de trabajo para aportar en un tema complejo y estratégico. Este libro es una muestra concreta de esa decisión.

Los trabajos aquí reunidos abordan el litio desde distintas perspectivas. Presentan aportes vinculados con el ambiente, la biodiversidad, la salud, la gobernanza, los materiales, las baterías, la recuperación de componentes y las aplicaciones tecnológicas. Esa diversidad refleja la riqueza de capacidades de nuestra comunidad universitaria y la posibilidad de abordar un tema de gran relevancia desde una visión amplia e integral.

Pero además, la UNLP no solo acompañó este tema desde la reflexión académica. También hizo propio el desafío del agregado de valor. En ese sentido, la experiencia de UniLiB representa un antecedente muy importante, porque expresa la voluntad de participar en un proyecto que articula conocimiento, desarrollo tecnológico y producción nacional en una cadena estratégica.

Ese es el papel que debe cumplir una universidad pública comprometida con su tiempo: poner su capacidad científica y tecnológica al servicio del desarrollo, ayudar a pensar los grandes temas nacionales y contribuir a generar más conocimiento, más valor agregado y más oportunidades para nuestra sociedad.

Este libro es parte de ese compromiso. Pone en valor el trabajo de investigadores y equipos de la UNLP, muestra la importancia del litio como tema estratégico y reafirma la vocación de nuestra Universidad de aportar al crecimiento del país con conocimiento, innovación y responsabilidad.

Dr. Arq. Fernando Tauber

Presidente

Universidad Nacional de La Plata

Introducción

Este volumen constituye una nueva contribución de la Universidad Nacional de La Plata al abordaje de los recursos estratégicos vinculados con la transición energética, en el marco de la serie de libros impulsados a partir de las Mesas de Energía coordinadas por la Secretaría de Vinculación e Innovación Tecnológica de la UNLP.

En 2020, la publicación *El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP* permitió reunir por primera vez un conjunto de trabajos, trayectorias y perspectivas sobre la importancia científica, tecnológica, económica, ambiental y social del litio para nuestro país. Aquel libro expresó una decisión institucional: reconocer que la Universidad contaba con capacidades distribuidas en distintas facultades, centros, institutos y laboratorios, y que esas capacidades podían articularse para pensar un tema estratégico desde una mirada pública, multidisciplinaria y orientada al desarrollo nacional.

A varios años de aquella primera publicación, el litio ocupa un lugar aún más relevante en la agenda científica, productiva y geopolítica. Su papel en los sistemas de almacenamiento de energía, en la electromovilidad, en las baterías de nueva generación y en distintas aplicaciones industriales lo ha convertido en un componente central de las discusiones sobre transición energética. Al mismo tiempo, su extracción, procesamiento, uso y disposición final plantean interrogantes ambientales, sociales, sanitarios, tecnológicos y regulatorios que requieren conocimiento riguroso, capacidades locales y una mirada integral.

Este nuevo libro retoma aquella línea de trabajo, pero desde una etapa distinta. Ya no se trata solamente de mostrar la diversidad de enfoques existentes en la UNLP en torno al litio, sino de profundizar en los problemas, avances y desafíos que se han consolidado en los últimos años. Los trabajos reunidos dan cuenta de una agenda más amplia y compleja, que vincula biodiversidad, salud ambiental, gobernanza, ciencia de materiales, recuperación de componentes, baterías de nueva generación y aplicaciones tecnológicas avanzadas.

El libro reúne once artículos elaborados por investigadores, docentes, profesionales y equipos de trabajo vinculados con distintas unidades académicas, centros e institutos de investigación. En conjunto, los capítulos permiten recorrer el tema del litio desde el territorio y el ambiente hasta las tecnologías de almacenamiento y sus aplicaciones, mostrando la amplitud de capacidades que existen en la Universidad y en su red de colaboración científica y tecnológica.

Un primer conjunto de trabajos aborda los impactos y condiciones ambientales asociados a las regiones de extracción de litio. La biodiversidad de los salares y de los territorios vinculados al llamado Triángulo del Litio aparece como un aspecto central para comprender que el litio no puede pensarse únicamente como recurso mineral. Su aprovechamiento se inscribe en ecosistemas frágiles, con especies adaptadas a condiciones extremas y con dinámicas ambientales que deben ser estudiadas y protegidas. En la misma línea, el análisis de los impactos de la industria del litio sobre el ambiente y la salud humana permite incorporar una dimensión indispensable: la necesidad de evaluar riesgos, exposiciones y efectos sobre trabajadores y poblaciones cercanas.

Estos enfoques se complementan con una reflexión sobre la gobernanza ambiental de la minería del litio en Argentina. La transición energética no puede sostenerse solamente en la sustitución de fuentes fósiles por tecnologías limpias. Requiere también mejores instrumentos de planificación, evaluación ambiental estratégica, articulación regional, participación del sistema científico y fortalecimiento de las capacidades estatales para orientar procesos productivos complejos. En este sentido, el litio obliga a pensar simultáneamente desarrollo, ambiente, territorio e institucionalidad.

Un segundo eje del volumen se vincula con el conocimiento científico y tecnológico sobre materiales, minerales y compuestos de litio. La actualización del relevamiento bibliográfico sobre propiedades y aplicaciones de compuestos de litio permite observar el crecimiento sostenido de la producción científica internacional, especialmente en áreas como energía, combustibles, nanociencia y nanotecnología. Este tipo de análisis resulta relevante porque muestra no solo la evolución del tema, sino también la velocidad con la que se expanden sus aplicaciones y líneas de investigación.

En esta misma dirección, el estudio y caracterización fisicoquímica del espodumeno permite ampliar la mirada sobre las fuentes de litio más allá de los salares. El análisis de minerales provenientes de roca dura, sus procesos de transformación y las condiciones necesarias para su aprovechamiento tecnológico contribuyen a diversificar el conocimiento sobre los recursos disponibles y sobre los desafíos asociados a su procesamiento. Para un país con potencialidades geológicas diversas, este tipo de aporte resulta especialmente significativo.

Un tercer grupo de capítulos se concentra en las tecnologías de almacenamiento de energía, uno de los campos donde el litio adquiere mayor relevancia estratégica. Las baterías de ion-litio, ampliamente utilizadas en aplicaciones móviles y estacionarias, constituyen una tecnología central para acompañar el crecimiento de las energías renovables y la electromovilidad. Sin embargo, su desarrollo plantea nuevos desafíos vinculados con la seguridad, la densidad energética, la disponibilidad de materiales, la vida útil de los dispositivos y la recuperación de componentes.

En ese marco, los trabajos sobre baterías de ion-litio, baterías litio-oxígeno y baterías litio-azufre permiten presentar un panorama actualizado de las tecnologías actuales y de próxima generación. Estos capítulos abordan fundamentos electroquímicos, avances recientes, limitaciones técnicas y posibles proyecciones. La presencia de estos temas en el volumen muestra que la UNLP no solo analiza el litio como recurso, sino también como parte de sistemas tecnológicos complejos donde intervienen materiales, diseño de celdas, rendimiento, estabilidad, eficiencia y posibilidades de transferencia.

La reutilización de materiales recuperados desde baterías agotadas incorpora, además, una dimensión clave para cualquier estrategia de desarrollo sostenible. El crecimiento de la demanda de baterías exige pensar no solo en la extracción y procesamiento del litio, sino también en su recuperación, reciclado y valorización. La economía circular, la reducción de residuos tecnológicos y la reutilización de materiales críticos deben formar parte de una política integral sobre almacenamiento energético.

El volumen incluye también aplicaciones tecnológicas que permiten observar cómo el litio se proyecta sobre sectores productivos concretos. El estudio del uso del litio en la fabricación de chapas para la industria aeronáutica muestra su aporte a materiales livianos, con ventajas para reducir peso y mejorar prestaciones en aplicaciones aeroespaciales. A su vez, el desarrollo del primer avión eléctrico de Argentina, el AVIEM AV100 ePower, permite vincular las capacidades universitarias con la innovación tecnológica, la electromovilidad aérea y la articulación con el sector productivo.

De esta manera, los trabajos reunidos en este libro permiten recorrer una cadena amplia: desde la biodiversidad y los territorios de extracción hasta los materiales, las baterías, el reciclado y las aplicaciones avanzadas. Esa amplitud expresa precisamente el valor de una universidad pública, compleja y multidisciplinaria. La UNLP cuenta con equipos capaces de estudiar los aspectos ambientales, jurídicos, químicos, físicos, tecnológicos, industriales y productivos del litio, y de poner ese conocimiento al servicio de una discusión estratégica para el país.

El litio representa una oportunidad, pero también una responsabilidad. Su aprovechamiento requiere ciencia, tecnología, planificación, regulación, inversión, formación de recursos humanos y vinculación con el entramado productivo. También exige una mirada crítica sobre los impactos ambientales y sociales, de modo que la transición energética no reproduzca viejas formas de extractivismo ni traslade costos a territorios y comunidades.

Este libro busca aportar a esa discusión desde la Universidad Nacional de La Plata. No pretende agotar el tema, sino ofrecer una muestra concreta de capacidades, avances y preguntas abiertas. Como ocurrió con los volúmenes dedicados al litio, al hidrógeno y al gas y petróleo, la publicación de estos trabajos reafirma una convicción institucional: la energía debe pensarse desde el conocimiento público, con mirada federal, con responsabilidad ambiental y con vocación de contribuir al desarrollo soberano del país.

En ese sentido, este volumen vuelve sobre el litio desde una perspectiva renovada. Lo hace reconociendo su centralidad en la transición energética, pero también la complejidad de sus dimensiones ambientales, tecnológicas y sociales. Y lo hace, fundamentalmente, mostrando que la Universidad Nacional de La Plata tiene mucho para aportar en la construcción de una agenda nacional que combine investigación, innovación, sustentabilidad y desarrollo.

Francisco Javier Díaz

Secretario de Vinculación e Innovación Tecnológica

Universidad Nacional de La Plata

La biodiversidad en las regiones de extracción de litio

Santiago Julián Kelly, Gonzalo Javier Marquez y Nora Gomez

Resumen

En las últimas décadas se ha producido un significativo aumento en la demanda internacional de litio debido a la transición hacia energías más verdes. Aproximadamente el 80% de las reservas de litio a nivel mundial se encuentran en el denominado Triángulo del Litio, región comprendida por los salares del suroeste de Bolivia y el noroeste de Argentina y Chile. Este contexto particular de mayor demanda y la abundancia de este elemento, han contribuido a un incremento de la minería de litio en dicha región. Sin embargo, esta zona no es solamente una importante reserva de litio, sino que tiene asociada una gran biodiversidad, singular y con numerosos endemismos de microorganismos, plantas y animales. Esta biodiversidad se ha podido establecer a partir de las adaptaciones morfológicas, fisiológicas y bioquímicas que exhiben las especies que habitan allí, que les permiten sobrevivir a la elevada salinidad, temperaturas extremas, alta irradiancia y baja disponibilidad hídrica de la región. El aumento de la presión humana sobre los recursos naturales, sumado a los cambios climáticos locales (modificación de patrones de precipitación y temperatura), tiene un impacto significativo en los hábitats y en las especies que allí residen, afectando la integridad ecológica de estas áreas de interés económico.

Palabras clave: Biodiversidad; Litio; Salares; Adaptaciones; Impactos ambientales.

Abstract

In recent decades, international demand for lithium has increased markedly as a result of the global transition toward cleaner energy sources. Approximately 80% of the world's lithium reserves are located within the so-called Lithium Triangle, a region encompassing the salt flats of southwestern Bolivia and north-western Argentina and Chile. This growing demand, combined with the abundance of lithium in the region, has led to a rapid expansion of mining activities. However, the Lithium Triangle is not only a major global lithium reserve but also a region of remarkable and unique biodiversity, hosting numerous endemic species of microorganisms, plants, and animals. This biodiversity has developed through a range of morphological, physiological, and biochemical adaptations that enable organisms to survive under conditions of high salinity, extreme temperatures, intense solar radiation, and limited water availability. Increasing anthropogenic pressure on natural resources, together with the effects of regional climate change—particularly shifts in precipitation and temperature regimes—is exerting significant stress on these fragile ecosystems. As a result, the habitats and species that inhabit the region are being affected, compromising the ecological integrity of these environmentally sensitive yet economically strategic areas.

Keywords: Biodiversity; Lithium; Salt flats; Adaptations; Environmental impacts.

1. Introducción

La explotación del litio se concentra principalmente en ambientes naturales específicos, como lagos salinos y salares. Dentro de estos últimos los más extensos del mundo se encuentran ubicados en la altiplanicie sudamericana, repartidos entre el noroeste argentino, el suroeste de Bolivia y el noreste de Chile [1]. La formación de estos humedales resultó de la acumulación y concentración de sales, con componentes químicos de relevancia económica [2]. De ellos se extraen principalmente sustancias como salitre o nitrato natural, yodo, cloruro de sodio o sal común, siendo estas prácticas parte de las explotaciones más tradicionales. Entre los elementos de mayor valor económico, resaltan el litio y el boro, los cuales representan reservas estratégicas de insumos para industrias en la actualidad [1].

En las últimas décadas, la minería del litio ha alcanzado gran relevancia debido a su aplicación en la fabricación de baterías para dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos, generando un significativo aumento en la demanda internacional de litio [2]. Aproximadamente el 80% del litio mundial, extraído principalmente de salmueras, se encuentra en el denominado Triángulo del Litio, que abarca los salares de Atacama (Chile), Hombre Muerto (Argentina) y Uyuni (Bolivia) [2]. La creciente demanda, junto con la abundancia de litio en la región y los bajos costos de extracción de salmueras, ha contribuido a este fenómeno extractivo [3]. Los ecosistemas de salmueras ricas en litio, que se ubican en ambientes de altura, están asociados principalmente a climas áridos (con bajas precipitaciones y muy alta tasa de evaporación), ubicados en cuencas endorreicas en las cuales la escasez de agua superficial y subterránea tienen como nivel de base a una laguna o salares [4].

El proceso productivo tradicional del litio implica extraer salmuera natural desde el núcleo del salar y permitir su evaporación en pozas de evaporación solar, aumentando así la concentración de litio [5]. La cantidad de agua evaporada en el proceso varía según la concentración de litio en la salmuera; algunos estudios sugieren que para concentraciones promedio de 600 partes por millón, se evaporan aproximadamente 2 millones de litros de agua [6]. Estas intervenciones hidráulicas pueden tener consecuencias, como la disminución del nivel de base del agua subterránea en la cuenca, lo que podría afectar el flujo de agua dulce fuera de los bordes del salar, impactando potencialmente en el funcionamiento y la biodiversidad de lagunas y vegas asociadas [6].

En este contexto particular, los salares del noroeste argentino resultan ecosistemas singulares y únicos, sobre los que es necesario reparar para preservar los beneficios ecosistémicos primordiales que ofrecen para la salud del planeta y el bienestar humano. Entre ellos se destacan ser importantes reguladores del ciclo del agua al influir en la evaporación, condensación y precipitación [7]. Estos procesos contribuyen a la distribución equitativa del agua en el entorno circundante, además de ser los salares depósitos naturales de agua que participan en la recarga de acuíferos subterráneos (característica esencial para el suministro de agua en regiones áridas) [7]. Es interesante destacar que durante la filtración del agua a través de los sedimentos presentes en los salares, los mismos pueden actuar como filtros naturales ayudando en la purificación del agua al eliminar impurezas y contaminantes a medida que el agua fluye a través de ellos [7].

Por otra parte, la vegetación y los microorganismos en los salares pueden influir a su vez en los patrones de evaporación y condensación, lo que afecta al ciclo del agua. Esto tiene implicaciones en la distribución de las precipitaciones y en la disponibilidad de agua en las regiones circundantes [3]. Algunas algas y plantas adaptadas a condiciones salinas contribuyen a la fijación de carbono atmosférico a través del proceso de fotosíntesis [8]. Este proceso ayuda a reducir la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, un gas de efecto invernadero asociado al cambio climático [9]. También es de destacar el rol en la filtración del agua a través de los sedimentos presentes en los salares, los cuales pueden actuar como filtros naturales, ayudando en la purificación del agua al eliminar impurezas y contaminantes a medida que el agua fluye a través de ellos [3]. Cabe destacar también la influencia en la reflexión de la luz solar por las superficies salinas, conocida como albedo,

que puede influir en el clima local y regional [10]. Además, algunos salares pueden tener efectos moderadores sobre las temperaturas extremas [3]. No menor es el valor cultural y espiritual para poblaciones locales, por lo tanto, su preservación contribuye a la conservación del patrimonio cultural y natural [11].

Si bien la extracción de minerales como el litio se ha vuelto una actividad importante en algunos salares, estos ecosistemas también pueden actuar como depósitos naturales de otros minerales esenciales para diversos procesos biogeoquímicos [2]. Estos pueden encontrarse en forma de sales en los suelos, y su presencia puede influir en la composición química del agua, como también en la flora y la fauna adaptadas a estas condiciones [2]. La extracción de estos minerales no solo tiene aplicaciones industriales, sino que también puede tener implicaciones para la biodiversidad y la ecología de la región [12].

En este capítulo se pretende exponer los principales rasgos de la biodiversidad que albergan estos humedales, y alertar sobre la vulnerabilidad de estos ecosistemas frente a la explotación de los recursos naturales por la sociedad.

2. Factores ambientales de los salares que influyen la biota y su adaptabilidad

Los factores que influyen en la biodiversidad de los salares pueden agruparse en diversas categorías, que incluyen tanto factores climáticos como otros componentes ambientales. Entre los factores climáticos se encuentran la temperatura, la humedad y la radiación solar. Por otro lado, hay factores ambientales como la salinidad del agua y del suelo, la disponibilidad de nutrientes, la geología del área circundante, y las interacciones bióticas. Estos diversos elementos interactúan de manera compleja para dar forma al ecosistema único de los salares y determinar qué especies pueden habitar en ellos [13] (Fig. 1).

A pesar de las condiciones extremas que impone el ambiente de un salar, ciertos organismos han evolucionado desarrollando adaptaciones especializadas que les permiten prosperar bajo estos escenarios desafiantes. Algunas de las adaptaciones al ambiente más extendidas entre los organismos que habitan los salares se mencionan a continuación.

Tolerancia a la salinidad: los organismos en los salares han evolucionado para tolerar niveles extremadamente altos de salinidad, esto implica mecanismos fisiológicos que les permiten regular la cantidad de sales en sus tejidos, mantener el equilibrio osmótico, evitar daños por deshidratación y toxicidad por sal. A modo de ejemplo, algunas plantas y microorganismos tienen la capacidad de acumular sales en sus tejidos o excretarlas a través de glándulas salinas para contrarrestar la salinidad del entorno. Esto les permite mantener un equilibrio osmótico y evitar la toxicidad por sal [8].

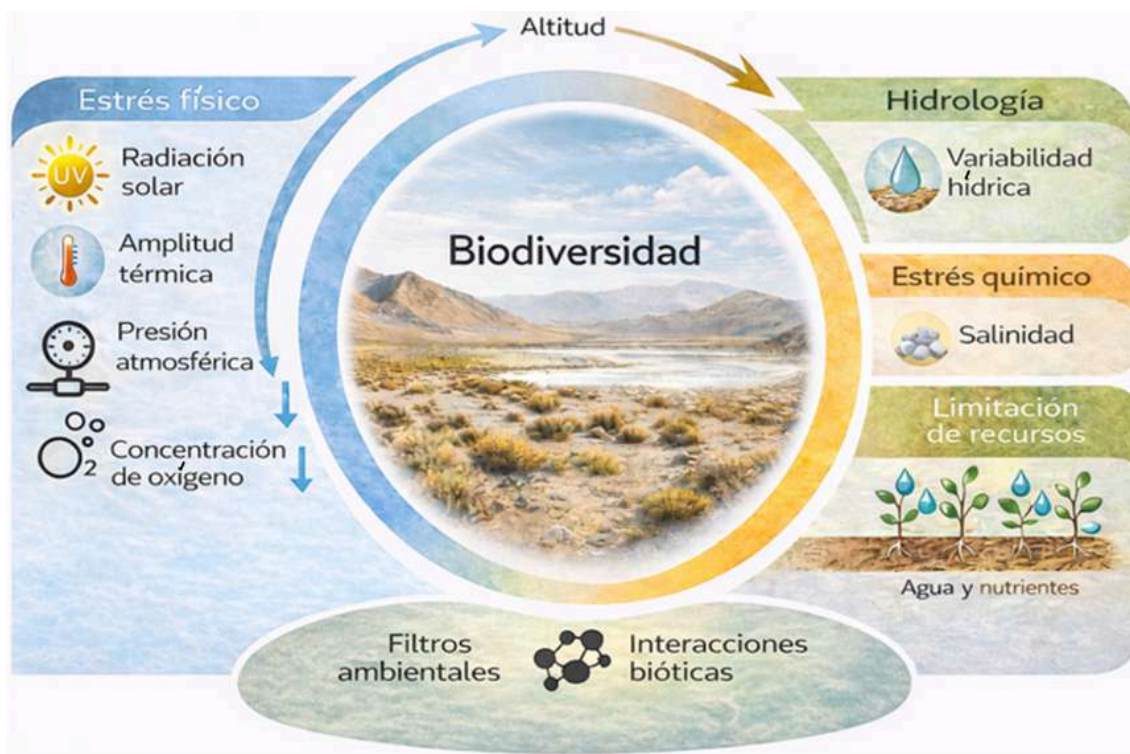


Figura 1. Factores climáticos predominantes y otros componentes ambientales que modelan la biodiversidad de los salares.

Por otra parte, la biota de los salares debe enfrentar cambios bruscos en la salinidad, especialmente durante las estaciones de lluvias que pueden diluir la concentración de sales. Para superar estas circunstancias, algunas especies, como por ejemplo los peces, desarrollan mecanismos de osmorregulación que les permiten ajustar el equilibrio osmótico en respuesta a estos cambios [13].

Tolerancia al estrés hídrico: los salares a menudo se encuentran en regiones áridas, por lo cual los organismos han desarrollado adaptaciones para resistir las condiciones de baja disponibilidad de agua. Las plantas han enfrentado esta restricción al desarrollar un sistema radical muy amplio que les permite extraer agua en estratos muy profundos del suelo [8]. Otra adaptación a la restricción hídrica es contar con mecanismos de almacenamiento de agua, tanto en tallos carnosos como en raíces, y la presencia de hojas con tricomas epidérmicos y estomas en criptas que disminuyen la pérdida de agua por transpiración [8].

Comportamientos migratorios: algunos animales que utilizan los salares como áreas de alimentación pueden mostrar comportamientos migratorios estacionales, moviéndose hacia otros humedales cuando las condiciones en los salares son menos favorables [12].

Estrategias reproductivas específicas: algunas plantas y microorganismos han desarrollado estrategias reproductivas que les permiten prosperar en condiciones adversas. Esto puede incluir la producción de semillas o esporas que ingresan en una fase de reposo durante el período de sequía y sólo germinan en el periodo de disponibilidad hídrica [14]. También, muchas plantas de estos ambientes están adaptadas a ciclos de vida muy cortos, por lo que en momentos de lluvia germinan muy rápidamente y pasan del estadio vegetativo al reproductivo. De esta manera, forman rápidamente las semillas que sirven como estructuras de resistencia y propagación hasta la próxima lluvia o estación húmeda [8].

Adaptaciones protectoras: los organismos que habitan en los salares y sus entornos, especialmente en regiones de gran altitud, a menudo están expuestos a niveles elevados de radiación ultravioleta (UV). Esta radiación puede tener efectos perjudiciales sobre estos, ya que daña el ADN produciendo mutaciones y también deteriorando otros componentes celulares [8]. Para contrarrestar este efecto, muchos organismos producen pigmentos protectores que absorben, reflejan y reducen la penetración de la radiación ultravioleta en los tejidos. En las plantas, algunos de estos pigmentos son los flavonoides y las antocianinas, que confieren los colores rojos, violetas o marrones característicos en especies de estos ambientes [15]. También algunas plantas pueden desarrollar estructuras reflectantes, como son los tricomas epidérmicos que disminuyen la absorción de la radiación ultravioleta [16]. Por otro lado, en algunos microorganismos y animales, la producción de melanina puede proporcionar protección contra la radiación ultravioleta [17].

3. La biodiversidad de los salares

La representación de la biodiversidad en las zonas de extracción de litio del noroeste de Argentina es variable y depende de las características específicas de cada salar y su entorno. A continuación, se presentarán algunos de los principales representantes de la biota en estos ambientes.

3.1 Microorganismos extremófilos

Los ecosistemas microbianos andinos asociados a minerales están conformados principalmente por bacterias, cianobacterias, haloarqueas y diatomeas que influyen o inducen a la precipitación de minerales en lagunas, fuentes hidrotermales, fumarolas de volcanes y salares de la Puna. Estos incluyen microbialitos (estromatolitos, trombolitos, oncolitos y leiolitos), biopelículas y endoevaporitas que se desarrollan asociados a estos humedales [18] (Fig. 2). Estas comunidades toleran grandes fluctuaciones de factores ambientales, además de constantes condiciones extremas, motivo por el cual los organismos que las conforman son denominados extremófilos. La relevancia de estas comunidades no se limita al interés científico o patrimonial, sino que también desempeñan un papel crucial en el mantenimiento del equilibrio ecológico. En primer lugar, actúan como productores de oxígeno y sumideros de dióxido de carbono en áreas con vegetación escasa, siendo a menudo los principales generadores de oxígeno. Además, tienen la capacidad de retener la humedad del suelo durante la temporada seca, favoreciendo la recuperación del sistema en épocas húmedas [18]. Estas microcomunidades también desempeñan un papel en la prevención de la salinización de áreas agrícolas al mantener el suelo húmedo y evitar que el viento transporte la sal de los salares a zonas aptas para la agricultura. Asimismo, constituyen la base de la cadena alimentaria, albergando el desarrollo de invertebrados que son fundamentales como fuente de alimento para vertebrados, especialmente aves [19]. Por otra parte, los ecosistemas microbianos pueden tener un impacto significativo en el desarrollo económico de la región [18].



Figura 2. Estromatolitos.

Fotografía libre del sitio web pixabay.com

3.2 Vegetación

La vegetación en las zonas de explotación del litio y en el área circundante vinculada a las mismas son particulares. Ésta se encuentra condicionada por las condiciones climáticas extremas, la dinámica hídrica y la heterogeneidad del paisaje de la región geográfica donde se encuentran. En el caso de las salinas, las mismas se desarrollan en cuencas endorreicas, con distintas características edáficas, hidrológicas y orográficas que condicionan el desarrollo de una vegetación diversa y adaptada a estas condiciones (Fig. 3) [20]. A modo de ejemplo, en estudios florísticos realizados en sistemas puneños se hallaron 12 especies de *Asteraceae*, 12 de *Poaceae*, 4 de *Fabaceae*, 2 de *Juncaceae*, 2 de *Rosaceae*, 2 de *Solanaceae*, 1 de *Cactaceae*, 1 de *Cyperaceae*, 1 de *Ephedraceae* y 1 de *Verbenaceae* [20; 21; 22]. Asimismo, en la transición entre la provincia fitogeográfica Altoandina y la Puna, se identificaron 30 familias, 72 géneros y 116 especies, siendo las *Poaceae* (26 especies), *Asteraceae* (18 spp.) y *Cyperaceae* (9 spp.) [23] las familias mejor representadas.

La distribución de la vegetación como previamente se señaló responde a particularidades del paisaje. En las vegas (con presencia permanente de agua), que ocupan las planicies aluviales, pedemonte, laderas y franjas lacustres, se observan las *Cyperaceae* rizomatosas *Zameioscirpus atacamensis* y *Carex maritima*, junto a la juncácea *Oxychloë andina*, que forma cojines muy apretados empapados de agua. En la perivega suele crecer un césped formado por halófitas, arbustales de *Parastrephia lucida* y alta frecuencia de matas gramíneas dominadas por *Poaceae* y *Cyperaceae* [20]. En las estepas gramíneas, predominan las especies compuestas *Parastrephia quadrangularis* "tola" y *Parastrephia lucida* "tola de agua", y las gramíneas *Cinnagrostis curvula* "paja amarilla", *Cinnagrostis cabreræ*, *Festuca argentinensi* "chillagua" y *F. orthophylla* "iro". En estepas arbustivas se observan matorrales de las leguminosas *Adesmia spinosissima* "añagua" y *A. horrida*, así como las gramíneas *Pappostipa frigida* y *F. argentinensis*. En los arbustales de ladera se reconocen especímenes de *A. horrida*, *A. erinacea*, *Chuquiraga atacamensis* y *Acantholippia deserticola*, que cubren las laderas rocosas y húmedas de los alrededores. También se observan matas de *Cortaderia speciosa* donde no corre el agua en temporada de inundaciones [23].

Por otra parte, en los llanos se observa un mosaico de ambientes con dominancia de las especies de arbustos con tallo u hojas carnosas conocidas como "jumes" (*Heterostachys ritteriana* y *Allenrolfea patagonica*), que pueden estar acompañados de la *Maytenus vitis-idaea* y gramíneas "pastos" como *Leptochloa crinita*, *Sporobolus pyramidatus* y *Distichlis acerosa* en los lugares más salinos [24] (Fig. 3). En tanto en los Bordos, se halla una vegetación dominada por las leguminosas como *Mimozyanthus carinatus* "lata", *Strombocarpa torquata* "tentitaco", *Neltuma nigra* "algarrobo negro", y las "jarillas" (*Larrea divaricata* y *L. cuneifolia*) como dominantes. En las áreas peridomésticas se reconoce un estrato arbóreo caracterizado por "algarrobos negros" y "chañar" (*Geoffroea decorticans*); entre los

arbustos dominan el *Lycium* sp., *Deinacanthion urbanianum* “chaguar de tierra” y diversas cactáceas, principalmente *Opuntia sulphurea*, *Opuntia quimilo* y *Stetsonia coryne* [24].



Figura 3. Vegetación de la región altoandina. Vegetación típica de las Salinas Grandes, Catamarca (imagen izquierda). *Maytenus vitis-idaea* donde se observan las hojas carnosas y la presencia de flores (imagen derecha). Fotografías cortesía de Dr. G. J. Marquez.

La importante diversidad vegetal que se halla en la región altoandina es producto, en parte, de adaptaciones tanto al estrés hídrico (*i.e.*, baja disponibilidad de agua) como al estrés salino (*i.e.*, alta concentración de sales como cloruro de sodio, sulfato de sodio, cloruro de calcio). En relación al estrés hídrico, las plantas de estas zonas han desarrollado una variedad de estrategias para conservar el agua [8]. Hay especies (p. ej., *N. nigra*) que tienen como estrategia la capacidad de desarrollar un gran sistema radicular, de esa forma exploran un área muy grande de suelo maximizando la posibilidad de encontrar fuentes de agua [8;25]. Otras especies (p. ej., *L. divaricata*, *A. deserticola*) en lugar de explorar nuevas fuentes de agua posibles, conservan el agua en sus órganos, lo que disminuye la transpiración en las hojas (*i.e.*, intercambio gaseoso del agua entre planta y atmósfera) [17]; esto lo consiguen al tener hojas pequeñas (*i.e.*, baja superficie transpiratoria), con pigmentos (*i.e.*, disminuyen la temperatura y consecuentemente la transpiración), anexos epidérmicos y estomas en criptas (*i.e.*, aumenta la barrera de difusión entre hoja-ambiente) [15;17]. Una de las adaptaciones más llamativas para conservar el agua en estas regiones se registra en cactáceas, donde la apertura de los estomas y asimilación de dióxido de carbono se realiza durante las horas de la noche, evitando la apertura estomática durante las calurosas horas del día donde es máxima la transpiración [26]. Por otro lado, una de las adaptaciones al estrés salino se da en las llamadas plantas halófitas (p. ej., *H. ritteriana* y *A. patagónica*) que presentan glándulas salinas especializadas en secretar el exceso de iones en la superficie de los tallos y hojas aéreas [27].

Es importante destacar que las particulares características del ambiente altoandino dieron lugar a una gran cantidad de endemismos, entre las que se encuentran *Adesmia minor* var. *riojana*, *A. nanolignea*, *A. trijuga*, *Arenaria catamarcensis*, *Arenaria pycnophylloides*, *Aristida subulata*, *Astragalus fabrisii*, *Atriplex argentina*, *Baccharis polifolia*, *Cardenanthus Venturi*, *Cinnagrostis cabreræ*, *Ephedra ochreatea*, *Euphorbia catamarcensis*, *Fabiana friesii*, *F. punensis*, *Festuca argentinensis*, *Nitrophila australis*, *Pappostipa hieronymusii*, *Pentaphorus glutinosus*, *Larrea cuneifolia*, *Maihueiopsis ovata*, *Panicum*

chloroleucum, *Senecio argophylloides*, *S. punae*, *S. subulatus*, *Viola flosidae*, entre otros. Es importante comparar esta información con resultados obtenidos por Godoy-Bürki [28] respecto a la existencia de “hotspots” de plantas vasculares para el Noroeste argentino (NOA). En este sentido, se puede mencionar que las zonas de salares entre Salta-Jujuy y Salta-Catamarca presenta altos niveles de endemismo, por lo que las actividades extractivas en la región deberían tener en cuenta el efecto de las mismas en la diversidad biológica.

Por último, cabe resaltar que estos ambientes están directamente ligados al sostenimiento de algunas economías regionales, sobre todo las relacionadas con el forrajeo de ganado doméstico, tanto de especies autóctonas como exóticas, y la agricultura de zonas áridas. Por esto, cualquier alteración importante del régimen hídrico puede generar un desbalance en el uso de este recurso fundamental para muchos pequeños productores del NOA.

3.3 Invertebrados acuáticos

Los invertebrados desempeñan un papel crucial en la dinámica de los ecosistemas de estos ambientes, ya que no solo son elementos clave en la cadena trófica, sino que también ejercen una influencia significativa en una variedad de procesos ecológicos. Estos organismos son responsables de importantes funciones, como la descomposición de la materia orgánica, lo que contribuye al reciclaje de nutrientes esenciales para la comunidad biológica, y su participación activa en el ciclo de nutrientes asegura un flujo constante de elementos esenciales para la vida en estos hábitats únicos [29; 30]. Su presencia y actividades contribuyen a la salud y equilibrio general de estos ecosistemas acuáticos. Entre la fauna de invertebrados representativa, reportada en cursos de agua vinculados a los salares, se encuentran nematodos, ostrácodos (*Limnocythere sp.*) y oligoquetos (*Paranais litoralis*); también se identificaron tardígrados, rotíferos, ácaros, cladóceros, copépodos harpacticóideos y cyclopóideos anfípodos [29; 30]. Entre los dípteros son frecuentes los quironómidos, efíridos, ceratopogónidos, sírfidos y psicódidos. La presencia de algunos de los taxa mencionados están vinculadas a la vegetación acuática representada principalmente por *Potamogeton conf. pusillus* y *Salicornia sp.* [29; 30].

3.4 Peces

Con relación a los peces, vinculados a los entornos de los salares, la familia *Trichomycteridae* conocidas vulgarmente como “bagres” o “peces gatos” habitan una gran variedad de sistemas acuáticos de altura, tales como arroyos temporales y permanentes, drenajes subterráneos y aguas geotermales [31; 32]. Estas especies son bentónicas por lo tanto su alimentación es mayormente de macroinvertebrados (p. ej. Insectos, crustáceos) y algas [32; 33]. En la región altoandina los cursos de agua tienen características fisicoquímicas particulares que obligan a los bagres de esta región a tener caracteres adaptativos que le permitan habitar estas zonas [13]. El aumento de la altitud está acompañado con una disminución en la temperatura del agua, que algunas especies de bagres soportan al migrar hacia aguas más profundas donde la temperatura está por encima del punto de congelación producto del aumento de presión a mayores profundidades [13]. En el otro extremo de las temperaturas se encuentran las aguas termales, donde el aumento de temperatura disminuye la disponibilidad de oxígeno en el agua [13]. Particularmente la especie de bagre *T. corduvensis* ha sido reportada en la región altoandina de Catamarca habitando en aguas con temperaturas de 29°C [34], donde el déficit de oxígeno se soportaría por un aumento de los filamentos branquiales que maximizan el intercambio gaseoso acompañado de un aumento de la respiración cutánea [13]. La alta concentración de sales en las cuencas hídricas de la región altoandina son producto de afluentes con alto contenido de minerales sumado a la alta evaporación del agua en esta región [13]. Adaptados a estas condiciones de salinidad extrema los bagres tienen la capacidad de excretar el exceso de sal a través de la orina, y también a partir de células clorídeas especializadas en la excreción de sal al medio ubicadas en las branquias [13]. La alta evaporación en la región altoandina provoca que las cuencas hídricas temporalmente se sequen y los bagres deban migrar a agua subterránea (*i.e.*, acuíferos bajo la superficie) [13]. La forma de vida estigófila (*i.e.*, vivir alternadamente en aguas superficiales y subterráneas) estaría dada por adaptaciones morfológicas como las barbillas cortas ramificadas (órganos sensores en la oscuridad) y abundante grasa en la

cabeza en *T. ramosus*, y la ausencia de cintura pélvica con reducción del canal sensorial supraorbital de la cabeza en *T. catamarcensis* [35].

En la actualidad cuatro de las siete especies endémicas de la región altoandina (*T. minus*, *T. ramosus*, *T. belensis* y *T. varii*) se encuentran clasificadas como especies en “peligro crítico” según la Lista Roja de Especies Amenazadas [36]; las otras 3 especies endémicas está clasificada como de “preocupación menor” (*T. catamarcensis*) o “no existe información” (*T. yuska* y *T. puna*) [36]. Las dos mayores amenazas que afectan la supervivencia de estos peces son la extracción de minerales que deterioran la calidad del agua y modifican el ambiente donde viven los bagres altoandinos [35; 36], y la introducción de especies introducidas para la pesca como lo son la “trucha arcoíris” o “trucha marrón” [32; 36]. Dichas especies amenazan tanto de forma directa a los bagres altoandinos al depredarlos, como también de forma indirecta al competir con su nicho trófico, obligando a los bagres a ascender a la naciente de los ríos [32].

3.5 Anfibios

Entre los anfibios se encuentran los anuros conocidos coloquialmente como sapos y ranas [37]. En la región altoandinas se encuentran 3 géneros de anuros [38]. Uno de ellos es el género *Pleurodema* representado por las especies *P. cinereum* vulgarmente conocida como “ranita cuatro ojos puneña”, por la presencia de un par de macroglándulas lumbares muy conspicuas que se asemejan a ojos, y la especie *P. marmoratum* que se diferencia de la anterior por no poseer las macroglándulas lumbares [38]; Otro de los géneros es *Rhinella* representado por la especie *Rhinella spinulosa* conocido vulgarmente como “sapo espinoso andino” por tener la piel dorsal con verrugas y espinas queratinizadas [38]. Por último, el género con un mayor número de especies es *Telmatobius*, ranas tanto de hábitos acuáticos como semiacuáticos. Dentro de este género se pueden citar las especies *T. atacamensis* “ranita atacameña”, *T. hypselocephalus* “ranita de torrente jujeña”, *T. platycephalus* “ranita de montaña”, *T. marmoratus* “ranita de torrente marmolada”; *T. rubigo* “ranita andina herrumbrada” y *T. hauthali* “sapito termal” [38; 39; 40].

Los sapos y ranas no poseen mecanismos fisiológicos para mantener la temperatura de sus cuerpos (*i.e.*, ectotermos), por lo que son muy vulnerables al cambio de temperatura ambiental [37]. En este sentido la región altoandina es un medio hostil para los anuros ya que la altitud y aridez generan una fluctuación de temperatura diaria y estacional muy marcada incrementando la posibilidad de daños o muerte de los mismos [41; 42]. En consecuencia, los anuros han adquirido diferentes adaptaciones para estos cambios de temperatura. Por ejemplo, el “sapo espinoso andino” tiene un interesante comportamiento de termorregulación [43]. Durante las mañanas, se exponen al sol durante 3 a 5 horas, lo que aumenta su temperatura corporal, este incremento les permite acelerar la tasa de digestión y promover su crecimiento. Luego, buscan la sombra, donde disminuyen su temperatura corporal por debajo de la del aire. Durante la noche, mantienen su temperatura corporal por encima de la temperatura del aire gracias a su actividad locomotora, lo que les permite prolongar su período de alimentación [43]. Otra adaptación para sobrevivir a muy bajas temperaturas, es el incremento del nivel de glucosa en sangre durante los meses más fríos. Estas macromoléculas actúan como crioprotectores, evitando la formación de hielo en sus órganos [42]. Otro desafío ambiental para los anuros en la región altoandina es la poca disponibilidad de agua, para salvar este escollo durante los meses menos lluviosos, la “ranita de cuatro ojos” se entierra, esperando la llegada de las lluvias [38]. Además, ponen los huevos dentro de los cuerpos de agua en los llamados “nidos espumosos”, que son conformados por la puesta conjunta de varias parejas. Estos nidos evitan la desecación de los huevos y las larvas [38; 46].

En la actualidad los sapos y ranas de la región altoandina han disminuido su distribución a partir de la fragmentación de su hábitat, producto de la gestión del agua que se ha dado en esta región y la introducción de animales exóticos que además de actuar como predadores son vectores de enfermedades [39; 44; 46]. Las especies del género *Telmatobius* son las más amenazadas en la región altoandina y están clasificadas en la Lista Roja de Especies Amenazadas de la UICN bajo el estado

“peligro”, en tanto que *P. marmoratum* se encuentra en estado “vulnerable”, mientras que *P. cinereum* y *R. spinulosa* en estado de “menor preocupación” [45].

3.6 Reptiles

Los reptiles en la Puna se encuentran representados por 25 especies de lagartijas y 2 especies de serpientes (*Tachymenis peruviana* y *Bothrops ammodytoides*). Las lagartijas se incluyen en los géneros *Liolaemus*, *Phymaturus* y *Pristidactylus* representados por 20, 4 y 1 especies respectivamente [38]. Las lagartijas, al igual que los anfibios, son animales ectotermos, que se adaptan a las fluctuaciones de temperaturas mediante comportamientos de termorregulación, los que incluyen la ubicación en refugios para evitar el sobrecalentamiento durante los días calurosos o permanecen inactivos durante los meses fríos [47], cambios posturales en la orientación del cuerpo para maximizar o minimizar la exposición a los rayos solares en bajas y altas temperaturas respectivamente [48] y aumentar su temperatura por conducción por sustrato al reposar en rocas [47]. Por otra parte, son vivíparas, esta característica le permite a la hembra proteger las futuras crías frente a las temperaturas fluctuantes, adaptación que no poseen las especies ovíparas donde los huevos depositados en nidos quedan expuestas al cambio de temperatura ambiental [49]. La pérdida de agua determinada por evaporación respiratoria y cutánea en estas lagartijas es menor en especies adaptadas a climas secos en comparación de aquellas que viven en ambientes más húmedos [50; 51; 52]. Esta optimización en el uso del agua es producto de una menor tasa metabólica y de una piel más impermeable [51].

Si bien las lagartijas citadas para la región altoandina están catalogadas como de “menor preocupación” en la Lista Roja de Especies Amenazadas de la UICN [45], esto no implica que en el actual escenario de cambio climático no tenga importantes efectos negativos particularmente en los animales ectotermos [53].

3.7 Aves

Si bien la región altoandina impone condiciones ambientales rigurosas para la vida, presenta una importante riqueza de aves, reflejada en un endemismo relativamente alto y en la presencia de numerosas especies que utilizan sus humedales como sitios transitorios en sus rutas migratorias [54]. Para la Puna argentina y sus áreas circundantes se han registrado 152 especies de aves, cuyo valor de conservación se asocia a ocho especies endémicas (p. ej., *Phoenicoparrus andinus* “flamenco andino”, *P. jamesi* “flamenco de la Puna o de James”, *Spatula puna* “pato puna”), veintiún especies migratorias (p. ej., *Hirundo rustica* “golondrina tijereta”, *Leucophaeus pipixcan* “gaviota chica”) y diecinueve especies amenazadas (p. ej., *P. andinus*, *P. jamesi*, *Vultur gryphus* “cóndor andino”, *Asio flammeus* “lechuzón de campo”) [54].

Entre estas especies, los flamencos adquieren especial relevancia. A nivel mundial existen únicamente seis especies, de las cuales tres habitan la región altoandina [12] (Fig. 4): *P. chilensis* “flamenco chileno”, *P. andinus* y *P. jamesi*, siendo las dos últimas endémicas de la región de la Puna [12; 54]. Estas especies se han adaptado a los paisajes acuáticos altoandinos gracias a su capacidad de migrar entre humedales en función de la disponibilidad de recursos (p. ej., alimento y sitios de anidación), por lo que la conectividad entre humedales constituye un componente esencial de su hábitat natural [12]. Durante el verano se reproducen en lagos salados situados entre los 3000 y 4800 m s.n.m. en los humedales del altiplano de Argentina, Bolivia, Chile y Perú; en invierno se desplazan hacia humedales de menor altitud a lo largo de los Andes y hacia la zona central de las llanuras de Argentina [12; 55].

Actualmente, el “flamenco chileno” y el “flamenco de la Puna” están categorizados como “casi amenazados” en la Lista Roja de Especies Amenazadas, mientras que el “flamenco andino” posee el estatus de “vulnerable” [45]. La disminución poblacional de estas especies se atribuye principalmente al saqueo de huevos, la caza directa, la pérdida de hábitat asociada a la actividad minera, la escasez de alimento (particularmente diatomeas), el cambio climático y el turismo [12; 56].



Figura 4. Flamencos de la región altoandina. *Phoenicopterus chilensis* “flamenco chileno” (imagen izquierda) y *Phoenicoparrus jamesi* “flamenco de la Puna” (imagen derecha). Fotografías cortesía de Dr. M. Colombo y Dr. A. Jauregui.

3.8 Mamíferos

En la Puna argentina, donde se concentra una buena parte de actividad minera referida a la extracción de litio se han reportado 54 especies de mamíferos, pertenecientes a 15 familias y 6 órdenes [57]. El orden *Rodentia* con 37 especies (p. ej., *Eligmodontia puerulus* “Laucha colilarga puneña”, *Ctenomys pimus* “Tuco-tuco andino”, *Lagidium viscacia* “chinchillón”) es ampliamente el de mayor representación; le siguen los órdenes carnívora (p. ej., *Lycalopex culpaeus andinus* “zorro culpeo del altiplano”, *Leopardus jacobita* “gato andino”, *Puma concolor* “puma”), *Chiroptera* (p. ej., *Desmodus rotundus* “vampiro común”, *Histiotus macrotus* “Murciélago orejón oscuro”) y *Artiodactyla* (p. ej., *Vicugna vicugna* “vicuñas”, *Lama guanicoe* “guanaco”) representado por 8, 5 y 4 especies respectivamente. Por último, los órdenes *Cingulata* (*Chaetophractus vellerus* “Quirquincho chico”) y *Marsupialia* (*Thylamys pallidior* “Marmosa pálida”) representados por una única especie [57].

En orden *Artiodactyla* en la Puna está representado tanto por los camélidos Sudamericanos salvajes (vicuñas y guanacos) como por los domesticados (llama y la alpaca) [58] (Fig. 5). Dentro de estas especies las vicuñas son herbívoros especializados en las herbáceas de bajo crecimiento y gramíneas perennes características de esta región [59; 60]. Además, ante la ausencia de agua dulce, esta especie tiene la capacidad de beber agua salada [61]. Actualmente las vicuñas son consideradas como especie “moderadamente agotada” en la Lista Roja de Especies Amenazadas de la UICN [45]. La caza de vicuñas para la comercialización de su lana, la fragmentación de su ambiente por la minería y la aparición de enfermedades por contacto con especies domesticadas son los factores que ponen en riesgo su existencia [62].

En la región altoandina también son frecuentes los “zorros Sudamericanos” (género *Lycalopex*), específicamente *Lycalopex culpaeus andinus* y *Lycalopex gymnocercus* [63; 64]. Una de las características ambientales de la región altoandina es la disminución de la disponibilidad de oxígeno al aumentar la altitud [65]. En relación con esta singularidad se ha reportado que *L. culpaeus* pueden generar glóbulos rojos con una hemoglobina de mayor afinidad por el oxígeno, lo que constituye una adaptación a la baja disponibilidad del mismo en las regiones de altura [66]. Las dos especies citadas de zorro de la región altoandina están catalogadas como de “menor preocupación” en la Lista Roja de Especies Amenazadas de la UICN [45]. Sin embargo, estas especies actualmente están sometidas a amenazas debido a la pérdida del ambiente natural sumado a la disminución de sus presas, lo que provoca que migren en busca de alimento entrando en contacto y conflicto con las actividades de los humanos [63; 64].



Figura 5. *Vicugna vicugna* “Vicuñas” en Laguna de Guayatayoc, localidad de San Francisco de Alfarcito, Jujuy. Esta laguna de agua salada está ubicada a 3400 m.s.n.m. y es aledaña al Salar de Salinas Grandes. Fotografía cortesía de la Dra. A. Molina.

4. Amenazas de la explotación minera sobre la biodiversidad de los salares

A través de la ajustada síntesis realizada hasta aquí, sobre las principales características de la biodiversidad y su vulnerabilidad en áreas de explotación de litio, es posible advertir que las formas de vida que prosperan en estos entornos son especializadas y adaptadas a condiciones ambientales específicas. Por lo tanto, cualquier alteración del entorno en que viven puede impactar negativamente a la flora y fauna residentes en estos ecosistemas. Las actividades humanas, entre ellas la explotación de litio, pueden afectar directamente a la biota, así como a los ciclos biogeoquímicos locales.

Entre los principales impactos de este tipo de actividad se reconocen la destrucción de ambientes sensibles, como los salares y las áreas circundantes, afectando particularmente a especies endémicas. La contaminación del agua y del suelo, a través del uso de productos químicos y la generación de pasivos ambientales, también representa una amenaza para la biota residente. La fragmentación del hábitat, causada por la construcción de infraestructuras asociadas a carreteras o instalaciones, conlleva al aislamiento de poblaciones de especies. Por otra parte, el aumento de la presión humana sobre los recursos naturales, sumado a los cambios climáticos locales (modificación de patrones de precipitación y temperatura), tiene un impacto significativo en los hábitats y las especies, afectando la integridad ecológica de estas áreas de interés económico.

Conclusiones

Los ecosistemas de salares y las áreas asociadas albergan una biodiversidad singular, caracterizada por elevados niveles de especialización y endemismo, que desempeña un rol decisivo como proveedora de servicios ecosistémicos fundamentales. Estos ambientes sostienen la productividad primaria, contribuyen a la regulación hídrica y participan activamente en procesos biogeoquímicos esenciales, funciones particularmente relevantes en una región donde el agua constituye un recurso escaso y estratégico. Asimismo, su importancia trasciende el plano ecológico, ya que representan escenarios clave para la investigación científica y el desarrollo de innovaciones biotecnológicas. Los microorganismos y las plantas adaptados a condiciones extremas ofrecen oportunidades para la obtención de enzimas especializadas, compuestos bioactivos y herramientas potenciales de biorremediación, mientras que el estudio de sus adaptaciones morfológicas, fisiológicas y genéticas aporta conocimiento relevante para la biología y la ecología contemporáneas.

Históricamente, los ecosistemas de la Puna han experimentado presiones antrópicas, como el pastoreo; en la actualidad enfrentan amenazas crecientes asociadas a las alteraciones hidrológicas derivadas del cambio climático y de la intensificación de actividades productivas, entre ellas la minería y el turismo. Si bien estas actividades pueden constituir oportunidades para el desarrollo regional, su implementación requiere planificación y gestión ambiental compatibles con la conservación de los humedales y los beneficios ecosistémicos que proveen. En este contexto, resulta prioritario comprender el funcionamiento hidrológico de las cuencas y los mecanismos de retroalimentación entre la dinámica del agua, la estructura del hábitat y la biota, mediante estudios integrales a escala de cuenca y bajo un enfoque de integridad ecológica.

Finalmente, la transición hacia tecnologías verdes, en reemplazo de las energías fósiles, representa un desafío relevante para la sociedad, en tanto requiere asegurar que los procesos de descarbonización se desarrollen bajo criterios de sostenibilidad integral. En este sentido, resulta necesario articular los principios de sostenibilidad ambiental, soberanía nacional e inclusión social a lo largo de toda la cadena de valor del litio. Asimismo, los desarrollos tecnológicos asociados deberían contemplar no solo métodos de extracción responsables, sino también estrategias adecuadas para su procesamiento, uso y disposición final, garantizando estándares ambientales y sociales consistentes en cada etapa del ciclo productivo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los doctores M. Colombo, A. Jauregui y A. Molina por facilitar algunas de las imágenes que ilustran este trabajo.

Referencias

- [1] Izquierdo, A. E., Foguet, J. & Grau, H. R. "Hidroecosistemas de la Puna y Altos Andes de Argentina". *Acta geológica lilloana*, 28(2), 1-15. 2016.
- [2] Lopez Steinmetz, R. L. & Salvi, S. "Brine grades in Andean salars: When basin size matters A review of the Lithium Triangle". *Earth-Science Reviews*, 217, 103615. 2021.
- [3] Izquierdo, A. E., Aragón R., Navarro J.C. & Casagrande E. "Humedales de la Puna: principales proveedores de servicios ecosistémicos". En *Serie Conservación de la Naturaleza 24: La Puna argentina: naturaleza y cultura de la región*, Grau, H.R., Babot, M.J., Izquierdo, A.E. & Grau, A., Eds. Editorial Fundación Miguel Lillo. pp. 96-111. 2018.
- [4] García, R., Kruse, E., Etcheverry, E., Tessone, M. & Pilar, M. "Características hidrogeológicas de los salares en la Puna Argentina". En *El Litio en la Argentina: Visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP*, Visintin, A., Etcheverry, R. & Rendtorff, N., Eds. Editorial Universidad Nacional de La Plata, Argentina. pp. 49-58. 2020.
- [5] Macmillen Voskoboynik, D. & Andreucci, D. "Greening extractivism: Environmental discourses and resource governance in the 'Lithium Triangle'". *Environment and planning E: Nature and space*, 5(2), 787-809. 2022.

- [6] Gallardo S. "Extracción de litio en el norte argentino. La fiebre comienza". *Exactamente*, 48: pp. 26-29. 2011.
- [7] Sticco, M., Guerra, G., Kwaterka, V. & Valdés, S. Impactos ambientales de la explotación de litio en los humedales y recursos hídricos del Altiplano 1ª ed. Editorial Fundación para la Conservación y el Uso Sustentable de los Humedales, Argentina. pp. 39.2021.
- [8] Blumwald, E. & Mittler, R. "Abiotic Stress". En *Plant physiology and development* 6 ed. Taiz, L., Zeigel, E., Moller, I.M. & Murphy, A. Eds. Oxford University Press, Reino Unido, pp. 731- 761.2015.
- [9] Kuramochi, T., den Elzen, M. & Peters, G.P. "Introduction". En *Emissions Gap Report 2020*, United Nations Environment Programme Ed. Editorial United Nations. pp. 3-24. 2020.
- [10] Andrade, M. F. & Zaratti, F. "Medidas de albedo en el Salar de Uyuni". *Revista Boliviana de Física*, 13(13), 11-17. 2007.
- [11] Teves, L.S. & Pasarin, L. "Comunidades locales, manejo del medio ambiente y recursos minerales. Contextos etnográficos y la exploración del litio en el noroeste argentino (NOA)". En *El Litio en la Argentina: Visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP*, Visintin, A., Etcheverry, R. & Rendtorff N., Eds. Editorial Universidad Nacional de La Plata, Argentina. pp. 70-80. 2020.
- [12] Marconi, P., Arengo, F. & Clark, A. "The arid Andean plateau waterscapes and the lithium triangle: flamingos as flagships for conservation of high-altitude wetlands under pressure from mining development". *Wetlands Ecology and Management*, 30(4), 827-852. 2022.
- [13] Monasterio de Gonzo, G. A. M., Martínez, V. & Fernández, L. A. "Peces de ambientes extremos del Noroeste argentino". *Temas de Biología y Geología del NOA*, 1, (3), 129-130. 2011.
- [14] Taiz, L., Peer, W. & Murphy, A. "Seed Dormancy, Germination, and Seedling Establishment". En *Plant physiology and development* 6 ed. Taiz, L., Zeigel, E., Moller, I.M. & Murphy, A. Eds. Oxford University Press, Reino Unido, pp. 513- 552. 2015.
- [15] Ehleringer, J. & Sandquist, D.R. "Photosynthesis: Physiological and Ecological Considerations". En *Plant physiology and development* 6 ed. Taiz, L., Zeigel, E., Moller, I.M. & Murphy, A. Eds. Oxford University Press, Reino Unido, pp. 245- 268.2015.
- [16] Holbrook, N.M. "Water balance of plants". En *Plant physiology and development* 6 ed. Taiz, L., Zeigel, E., Moller, I.M. & Murphy, A. Eds. Oxford University Press, Reino Unido, pp. 100- 118. 2015.
- [17] Riley, P. A. "Melanin". *The international journal of biochemistry & cell biology*, 29(11), 1235-1239. 1997.
- [18] Farias, M. E., Rasuk, M. C., Gallagher, K. L., Contreras, M., Kurth, D., Fernandez, A. B., Poire, D., Novoa, F. & Visscher, P. T. "Prokaryotic diversity and biogeochemical characteristics of benthic microbial ecosystems at La Brava, a hypersaline lake at Salar de Atacama, Chile". *PLoS One*, 12(11), e0186867. 2017.
- [19] Wyss, F. & Wenker, C. "Phoenicopteriformes". En *Fowler's Zoo and Wild Animal Medicine*, Vol. 8. Miller, E. & Fowler M. eds. Elsevier press. pp. 105-112. 2004
- [20] Arzamendia Y., Solis N., Baldo J., De Paul M., Carabajal O., Rojo V. & Lamas H. Sitio Piloto Provincia de Jujuy: Cuenca Endorreica Olaroz – Cauchari (Dptos. Rinconada y Susques) Relevamiento Subcuenca Río Rosario, Nivel 3. Informe Técnico. Editorial Universidad Nacional de Jujuy. pp. 275. 2018.
- [21] Izquierdo A. E., Foguet, J. & Carilla J. "Informe de Inventario de Humedales de la Cuenca Olaroz – Cauchari en la provincia de Jujuy – Nivel 2". Instituto de Ecología Regional, CONICET. Editorial de Universidad Nacional de Tucumán. pp. 38. 2018.
- [22] Rojo V., Arzamendia Y., Baldo J. L., Solís N., de Paul M. A. & Lamas, H. E. "La distribución espacial de comunidades vegetales del humedal a escala detallada en una subcuenca de la Puna Seca de Argentina". *Actas de la XXVII Reunión Argentina de Ecología*, Mar del Plata, Buenos Aires. p. 507. 2018.
- [23] Fabbroni M. "Flora de Tocomar y Campo Amarillo (Salta, Argentina)". *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*, 50(2), 171-192. 2015.
- [24] Ruiz Posse E., Karlin U. O., Buffa E., Karlin M., GaiLevra C. & Castro G. "Ambientes de las salinas grandes de Catamarca, Argentina". *Multequina*, 16(2), 123-137. 2007.
- [25] Martí, J. T. Cultivo de El algarrobo. Hojas Divulgadoras del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Núm. 10. Editorial Mundi-Prensa pp.16.1984.
- [26] Buchanan, B.B. & Wolosiuk, R.A. "Fotosíntesis: reacciones de carboxilación". En *Plant physiology and development* 6 ed. Taiz, L., Zeigel, E., Moller, I. M. & Murphy, A. Eds. Oxford University Press, Reino Unido. pp. 203-243.2015.
- [27] Flowers T. J., Galal H. K. & L. Bromham. "Evolution of halophytes: multiple origins of salt tolerance in land plants". *Functional Plant Biology*, 37(7), 604-612. 2010.
- [28] Godoy – Burki, A. C. "Diversidad de plantas vasculares en zonas áridas del Noroeste de Argentina (NOA): Patrones de Distribución, Prioridades de

Conservación y Cambio climático." Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata. Pp. 147. 2015.

[29] Rodrigues Capítulo, A., Spaccesi, F. & Armendáriz, L. "Stream zoobenthos under extreme conditions in the high Andean plateau of Argentina (South America)". *Journal of Arid Environments*, 108, 38-42. 2014.

[30] Nieto, C., Romero, F., Reynaga, C. & Manzo, V. "Macroinvertebrados acuáticos de las vegas de la Puna argentina". En *Serie Conservación de la Naturaleza 24: La Puna argentina: naturaleza y cultura de la región*, Grau, H.R., Babot, M. J., Izquierdo, A. E. & Grau, A., Eds. Editorial Fundación Miguel Lillo. pp. 231-243.2018.

[31] Fernandez, L. A. & Andreoli Bize, J. "*Trichomycterus alterus* (Marini, Nichols & la Monte, 1933) and *T. corduensis* Weyenberg 1877 (*Siluriformes: Trichomycteridae*): New records from the high andean plateau". *Check List* 13(2): 2068. 2017.

[32] Andreoli Bize, J., Fernandez, L. A. & Contreras, G. "Peces de la Puna: Primer registro de *Trichomycterus rivulatus* Valenciennes 1846 para la Argentina y nuevas localidades para el género (*Siluriformes, Trichomycteridae*).". *Biología Acuática* no. 37. pp 1-10. 2021.

[33] Fernandez, L.A. & Andreoli Bize, J. "New species of *Trichomycterus* (*Siluriformes: Trichomycteridae*) from the High Andean Plateau of Argentina". *Zootaxa*, 4504 (3), 359-370.2018.

[34] Fernández, L.A., & Vari, R. P. "New species of *Trichomycterus* (*Teleostei: Siluriformes*) from the Andean Cordillera of Argentina and the second record of the genus in thermal waters". *Copeia*, 2012 (4), 631-636. 2012.

[35] Fernandez, L. A. "Diversidad y endemismos de peces de la Cordillera Argentina. Amenazas". *Temas de Biología y Geología del NOA*, 3 (3), 77-84. 2014.

[36] Fernandez, L. A., Contreras, S. G., & Andreoli Bize, J. M. "The influence of human activity on endemic freshwater fishes in the High Andean Plateau of Argentina". *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 31 (8), 2300-2301. 2021

[37] Vitt, L. J., & Caldwell, J. P. "Tetrapod Relationships and Evolutionary Systematics". En *Herpetology: an introductory biology of amphibians and reptiles* 4 ed. Vitt, L. J., & Caldwell, J. P. (eds.). Academic press. pp. 3-34. 2013.

[38] Barrionuevo, J. S. & Abdala, C. S. "Herpetofauna de la Puna: una síntesis". En *Serie Conservación de la Naturaleza 24: La Puna argentina: naturaleza y cultura de la región*, Grau, H.R., Babot, M.J., Izquierdo, A.E. & Grau, A. Eds. Editorial Fundación Miguel Lillo, Argentina. pp. 209-228. 2018.

[39] Lavilla, E.O. & Barrionuevo S.J. "El género *Telmatobius* en la República Argentina: una síntesis". En *Estudios sobre las ranas andinas de los géneros Telmatobius y Batrachophrynus* (Anura: *Leptodactylidae*), Asociación Herpetológica Española (AHE) Monografías de Herpetología Vol. 7, Lavilla, E.O. & De la Riva, I. (eds.). Editorial AHE. pp 115-165. 2005.

[40] Chebez, J. C, Gasparri, B., Hansen Cier, M., Nigro, N.A. & Rodríguez L. "Estado de conservación de los tetrápodos de la Argentina". En *Manejo de Fauna Silvestre en Argentina. Conservación de especies amenazadas*, Porini, G. & D Ramadori, D. Eds. Editorial Fundación de Historia Natural "Félix de Azara". 2011.

[41] Sistema de Información de Biodiversidad de la Administración de Parques Nacionales, Argentina (SIB).2024. Disponible en <https://sib.gob.ar/> [último acceso 14/2/2024].

[42] Casagrande, E., Navarro, C., Grau, H. R. & Izquierdo, A. E. "Interannual lake fluctuations in the Argentine Puna: relationships with its associated peatlands and climate change". *Regional environmental change*, 19, 1737-1750. 2019.

[43] Rodríguez, C. Y., Bustos, D. A., & Sanabria, E. A. "Adaptation of the Andean toad *Rhinella spinulosa* (Anura: *Bufonidae*) at low temperatures: The role of glucose as cryoprotectant". *Physiological and Biochemical Zoology*, 92(5), 473-480. 2019.

[44] Sinsch, U. "Behavioural thermoregulation of the Andean toad (*Bufo spinulosus*) at high altitudes". *Oecologia*, 80, 32-38. 1989.

[45] Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN). "The IUCN Red List of Threatened Species". Versión 2023-1. 2024.Disponible en <https://www.iucnredlist.org>. [último acceso 7/2/2024].

[46] Szumik, C., Molina, A., Rajmil, J.; Aagesen, L., Correa, C., Pereyra, V. V. & Scrocchi, G. J. El maravilloso mundo de los animales y plantas de la Puna. Alfarcito, Laguna de Guayatayoc, Jujuy, Argentina. Editorial Fundación Miguel Lillo, Argentina. pp.173. 2016.

[47] Vicenzi, N. P., Ibarguengoytía, N. & Corbalán, V. E. "Activity Patterns and Thermoregulatory Behavior of the Viviparous Lizard *Phymaturus palluma* in Aconcagua Provincial Park, Argentine Andes; Herpetological Conservation and Biology". *Herpetological Conservation and Biology*; 14; 2; 2019.

[48] Black, I. R. & Tattersall, G. J. "Thermoregulatory behavior and orientation preference in bearded dragons". *Journal of Thermal Biology*, 69, 171-177. 2017.

[49] Vitt, L. J., & Caldwell, J. P. "Reproduction modes". En *Herpetology: an introductory biology of amphibians*

and reptiles 4 ed. Vitt, L. J., & Caldwell, J. P. (eds.). Academic press. 157-178. 2013.

[50] Cox, C. L. & Cox, R. M. "Evolutionary shifts in habitat aridity predict evaporative water loss across squamate reptiles". *Evolution*, 69(9), 2507-2516. 2015.

[51] Dupoué, A., Rutschmann, A., Le Galliard, J. F., Miles, D. B., Clobert, J., DeNardo, D. F., George A. B. & Meylan, S. "Water availability and environmental temperature correlate with geographic variation in water balance in common lizards". *Oecologia*, 185, 561-571. 2017.

[52] Araya-Donoso, R., San Juan, E., Tamburrino, Í., Lamborot, M., Veloso, C. & Véliz, D. "Integrating genetics, physiology and morphology to study desert adaptation in a lizard species". *Journal of Animal Ecology*, 91(6), 1148-1162. 2022.

[53] Clusella-Trullas, S., & Chown, S. L. "Lizard thermal trait variation at multiple scales: a review". *Journal of Comparative Physiology B*, 184, 5-21. 2014.

[54] Oriana Osinaga Acosta, O. & Martín, E. "Estado actual de conocimiento de las aves de la Puna argentina". En *Serie Conservación de la Naturaleza 24: La Puna argentina: naturaleza y cultura de la región*, Grau, H.R., Babot, M.J., Izquierdo, A.E. & Grau, A., Eds. Editorial Fundación Miguel Lillo pp. 161-179. 2018.

[55] Caziani, S. M., Rocha Olivio, O., Rodríguez Ramírez, E., Romano, M., Derlindati, E. J., Talamo, A., Ricalde, D., Quiroga, C., Contreras, J.C., Valqui, M. & Sosa, H. "Seasonal distribution, abundance, and nesting of Puna, Andean, and Chilean flamingos". *The Condor*, 109(2), 276-287. 2007.

[56] Rodríguez Ramirez, E. *Conservación de Flamencos altoandinos en el Norte de Chile*. Antofagasta, Chile. Editorial Gráfica Escorpio Ltda, Chile. pp 91. 2005

[57] Perovic, P. G., Trucco, C.E., Tellaeché, C., Bracamonte, C., Cuello, P., Novillo, A. & Lizárraga, L. "Mamíferos puneños y altoandinos". En *Serie Conservación de la Naturaleza 24: La Puna argentina: naturaleza y cultura de la región*, Grau, H.R., Babot, M.J., Izquierdo, A.E. & Grau, A., Eds. Editorial Fundación Miguel Lillo pp. 182-206. 2018.

[58] Franklin, W.L. "Biology, ecology, and relationship to man of the South American camelids". Special Publication Pymatuning Laboratory of Ecology 6:457-489. 1982.

[59] Borgnia, M., Vilá, B. L. & Cassini, M. H. "Foraging ecology of Vicuña, *Vicugna vicugna*, in dry Puna of Argentina." *Small Ruminant Research*, 88(1), 44-53. 2010.

[60] Jiménez, C. E. P., Espada, C. M. & Dolores, C. V. M. "Camelidos sudamericanos: clasificación, origen y características". *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 4(1), 23-37. 2010.

[61] López Steinmetz, R. L., Fong, S. B., Boyer, E., López Steinmetz, L. C., Tejerina, N. E. & Meuric, V. "Lithium and Boron in Calcified Tissues of Vicuna and Their Relation to Chronic Exposure by Water Ingestion in The Andean Lithium Triangle". *Environmental toxicology and chemistry*, 39(1), 200-209. 2020.

[62] Acebes, P., Wheeler, J., Baldo, J., Tuppia, P., Lichtenstein, G., Hoces, D. & Franklin, W.L. "*Vicugna vicugna*". The IUCN Red List of Threatened Species 2018: e. T22956A18540534. 2018.

[63] Lucherini, M., & Luengos Vidal, E. M. "*Lycalopex gymnocercus* (carnivora: canidae)". *Mammalian species*, (820), 1-9. 2008.

[64] Guntiñas, M., Lozano, J., Cisneros, R., Llorente, E. & Malo, A. F. "Ecology of the culpeo (*Lycalopex culpaeus*): a synthesis of existing knowledge". *Hystrix*, 32(1). 2021.

[65] Rupert, J. L., & Hochachka, P. W. "The evidence for hereditary factors contributing to high altitude adaptation in Andean natives: a review". *High Altitude Medicine & Biology*, 2(2), 235-256. 2001. torial Gráfica Escorpio Ltda, Chile. pp 91. 2005

[66] León Velarde, F., De Muizon, C., Palacios, J. A., Clark, D. & Monge-C, C. "Hemoglobin affinity and structure in high-altitude and sea-level carnivores from Peru". *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*, 113(4), 407-411. 1996

Autores

+++++

Santiago Julián Kelly

santiago.kelly@agro.unlp.edu.ar

Doctor en Ciencias Naturales por la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata. Se desempeña como docente e investigador en la cátedra de Fisiología Vegetal de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP) y es integrante de la Secretaría de Ambiente y Conservación de Recursos Naturales de la UNLP.

Gonzalo Javier Marquez

cosme@fcnym.unlp.edu.ar

Doctor en Ciencias Naturales por la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata (Orientación Ecología). Docente en la cátedra de Morfología Vegetal (FCNyM, UNLP). Se desempeña como

Prosecretario de Vinculación Tecnológica de la UNLP. Investigador Independiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Presidente de la Federación Argentina de Profesionales de la Biología (FAPBio).

Nora Gomez

nora@ilpla.edu.ar

Doctora en Ciencias Naturales por la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata (Orientación Ecología). Profesora titular de la cátedra de Protección y Conservación de la Naturaleza (FCNyM, UNLP). Se desempeña como Secretaria de la Secretaría de Ambiente y Conservación de los Recursos Naturales de la UNLP. Investigadora Superior del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio. Parte II (2020-2024)

Rosana M. Romano, Agustín Spaltro y Carlos O. Della Védova

Resumen

La literatura científica, a través de sus publicaciones, constituye un método inequívoco para evaluar la importancia de un tema y su evolución en el tiempo.

Nuestro primer aporte sobre este tema, realizado hace cuatro años, se centró en la clasificación y estudio de los distintos trabajos que vinculaban al litio con la ciencia de los materiales, fisicoquímica, electroquímica, diferentes enfoques químicos, combustibles y energía, física aplicada y física de la materia condensada. Ahora, tras cuatro años, el desarrollo y el interés por la disciplina analizada desde varias dimensiones pueden fundamentarse en la presente actualización.

La mención del litio vinculada a combustibles y energía prácticamente duplicó en este período de cuatro años el número total de publicaciones presentadas hasta esa fecha.

Lo mismo ocurre con el subtema de la nanociencia y nanotecnología. Como podrá observarse, estos son los incrementos más destacados que ejemplifican el gran impulso general experimentado recientemente.

En este capítulo se separarán los trabajos publicados desde 2020 que tienen el mayor número de citas bibliográficas, cuyo impacto también es sorprendente. ¿Importante o no?, las cifras actuales presentan su veredicto.

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

Abstract

Scientific literature, through its publications, constitutes an unequivocal method for evaluating the importance of a topic and its evolution over time. Our first contribution on the content of this work, four years ago, was focused on the classification and study of various contributions linking lithium with materials science, physical chemistry, electrochemistry, different chemical approaches, fuels and energy, applied physics, and condensed matter physics. Now, after four years, the development and interest in the discipline analyzed from various dimensions can be verified in the present update. The mention of lithium linked to fuels and energy practically doubled in this four-year period the total number of publications that had been presented up to that date. The same occurs with the subtopic of nanoscience and nanotechnology. As can be observed, these are the most prominent increases that exemplify a significant general enhancement that has occurred recently. In this chapter, papers published since 2020 with the highest number of bibliographic citations will be separated, and their impact is also remarkable.

Important or not?, the current statistics present their verdict.

Keywords: Lithium; Bibliography; classification; Impact, Patents

Introducción

El presente capítulo tiene como objetivo clasificar, por año, desde 2020 hasta la actualidad, los avances científicos relacionados con el elemento litio y, en menor medida, el sodio, fundamentalmente en referencia al diseño y elaboración de celdas de combustible. Este análisis amalgama conocimientos existentes en disciplinas definidas de manera arbitraria. El cuadro comparativo presentado servirá para establecer la literatura científica publicada recientemente y para analizar, en términos comparativos, la notable evolución del tema, que actualmente consta de un total de 315790 contribuciones. En el lapso de 4 años y medio hubo un aumento del 45,26 %, es decir, una considerable evolución. Hasta el año 2020 exclusive el número era de 217403 contribuciones. Siguiendo la categoría del cuadro comparativo, cada publicación irá acompañada (en color rojo) por la o las disciplinas asociadas al trabajo. No necesariamente las especificaciones coincidirán con una de las categorías del cuadro presentado, en el mismo se detallan solamente las 25 más citadas de acuerdo a la clasificación arbitrariamente definida.

Publicaciones vinculadas a las baterías de litio (julio de 2024) y comparación (paréntesis) con las de julio de 2020

92051 (56699) Ciencia de los materiales multidisciplinaria	44510 (30392) Química multidisciplinaria	28978 (15716) Nanociencia y nanotecnología	10782 (7799) Ciencia de los materiales, films de recubrimiento	9000 (7172) Óptica	8365 (6855) Física y química atómica y molecular	10599 (6257) Metalurgia e Ingeniería metalúrgica
75973 (49493) Fisicoquímica	41283 (21378) Combustibles, energía	14078 (12911) Química orgánica	7212 (6230) Neurociencias	6723 (5328) Ciencia Nuclear, Tecnología	6170 (4636) Polímeros	4893 (4252) Física multidisciplinaria
43954 (32474) Electroquímica	33352 (20747) Física aplicada	12208 (10785) Psiquiatría	7084 (6146) Farmacología Farmacia	5693 (4243) Ciencia de los materiales, cerámica	7212 (4146) Neurología clínica	4983 (3674) Química analítica
	27727 (18346) Física de la materia condensada	12313 (10639) Química nuclear e inorgánica	13437 (5796) Ingeniería química	7399 (4203) Ingeniería eléctrica y electrónica		

1. Trabajos más citados publicados durante el año 2020

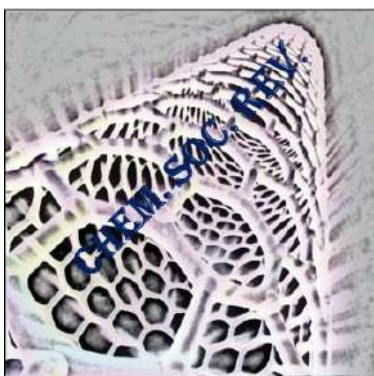


1.1 A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, Manthiram A, Nature Commun. 11, 1550 (2020). Multidisciplinar Sciences

Las baterías de iones litio han contribuido a la revolución de la electrónica portátil durante casi tres décadas. Están posibilitando la electrificación de vehículos y han comenzado a ingresar en la industria de los servicios públicos. La aparición y supremacía de las baterías de iones litio se deben a su mayor densidad de energía en comparación con otros sistemas de baterías recargables, habilitada por el diseño y desarrollo de electrodos de alta densidad energética. La investigación en ciencia básica, que involucra la química y la física del estado sólido, ha estado en el centro de este esfuerzo, particularmente durante las décadas de 1970 y 1980. Con el otorgamiento

del Premio Nobel de Química 2019 al desarrollo de las baterías de iones litio, es esclarecedor mirar hacia atrás en la evolución de la química del cátodo que hizo factible la tecnología moderna de iones litio. Este artículo de revisión proporciona una reflexión sobre cómo los estudios fundamentales han facilitado el descubrimiento, la optimización y el diseño racional de tres categorías principales de cátodos de óxido para baterías de iones litio, y una perspectiva personal sobre el futuro de esta importante área. El Premio Nobel de Química 2019 ha sido otorgado a un trío de pioneros de la batería de iones litio moderna. Aquí, el profesor Arumugam Manthiram analiza la evolución de la química del cátodo, discutiendo las tres principales categorías de materiales de cátodo de óxido con énfasis en la química del estado sólido fundamental que ha permitido estos avances.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 1414 veces.

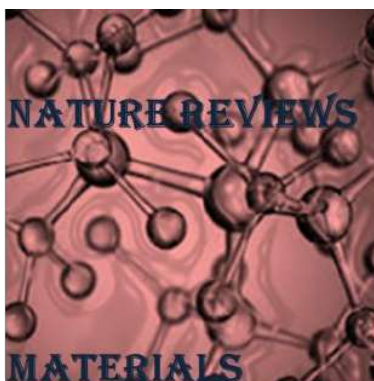


1.2 Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, Wu, FX; Maier, J and Yu, Y, Chem. Soc. Rev. 49 (5), 1569 (2020). Chemistry Multidisciplinary

Las baterías comerciales de iones litio (Li-ion) sufren de baja densidad de energía y no satisfacen las crecientes demandas del mercado de almacenamiento de energía. Por lo tanto, construir baterías recargables de Li y Li-ion de una nueva generación con mayores densidades de energía, mejores características de seguridad, menor costo y una vida útil más larga es de suma importancia. Para lograr baterías recargables de Li y Li-ion de una nueva generación que sean más pequeñas y ligeras y que puedan superar a las baterías comerciales de iones litio, se están

estudiando extensamente nuevas y diferentes reacciones químicas tendientes a conseguir el almacenamiento de energía. En esta revisión, se resumen las tendencias actuales y se proporcionan directrices para lograr este objetivo, abordando baterías que utilizan cátodos de alto voltaje, electrodos de fluoruro de metal, electrodos de calcógeno, ánodos de metal de litio, ánodos de alta capacidad, así como soluciones de electrolitos útiles. Se discute la elección de materiales activos, densidades de energía alcanzables prácticamente y los desafíos que enfrentan los respectivos sistemas de baterías. Además, se abordan estrategias para superar los desafíos restantes para lograr características energéticas, con la esperanza de proporcionar una evaluación útil y equilibrada del estado actual y las perspectivas de las baterías recargables de Li y Li-ion.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 1336 veces.



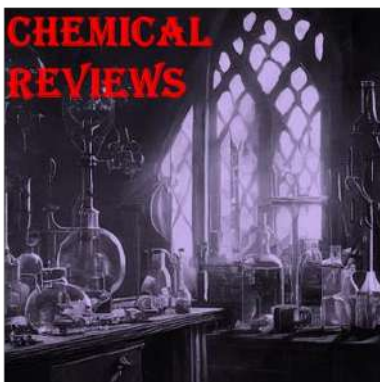
1.3 Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries, Zhao, Q; Stalin, S; (...); Archer, LA, Nature Rev. Mat. 5 (3), 229 (2020). Nanoscience & Nanotechnology Materials Science Multidisciplinary

Los electrolitos de estado sólido (SSE, por sus siglas en inglés) han surgido como materiales de alta prioridad para el almacenamiento seguro, denso en energía y reversible de energía electroquímica en baterías. En esta revisión, se evalúan los avances recientes en el diseño, la síntesis y el análisis de los SSE, y se identifican los modos causales de desperfectos, las limitaciones de rendimiento y los conceptos de diseño para crear SSE que cumplan con los requisitos para aplicaciones prácticas.

Se proporciona una visión general del desarrollo y las características de los SSE, seguida de un análisis del transporte de iones en el volumen y en las interfaces basados en diferentes portadores catiónicos monovalentes (Li^+ , Na^+ , K^+) y multivalentes (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) de interés actual. Se analiza el progreso en la superación de problemas asociados con la baja conductividad iónica y la alta

resistencia interfacial de los SSE inorgánicos, así también como la baja estabilidad oxidativa y los números de transferencia catiónica de los SSE poliméricos. Se presentan perspectivas sobre los requisitos de diseño para futuras generaciones de SSE, con un enfoque en las características químicas, geométricas, mecánicas, electroquímicas y de transporte interfacial necesarias para acelerar el progreso hacia baterías de estado sólido prácticas, en las que los metales se nivelen con químicas de cátodos energéticos, incluyendo materiales de intercalación ricos en níquel y litio, materiales orgánicos sostenibles, S₈, O₂ y CO₂. Las baterías de estado sólido basadas en electrolitos con presión de vapor baja o nula ofrecen un camino prometedor hacia el almacenamiento seguro y denso de energía eléctrica. En esta revisión, se consideran los requisitos y las reglas de diseño para electrolitos de estado sólido basados en materiales inorgánicos, polímeros orgánicos e híbridos orgánico-inorgánicos.

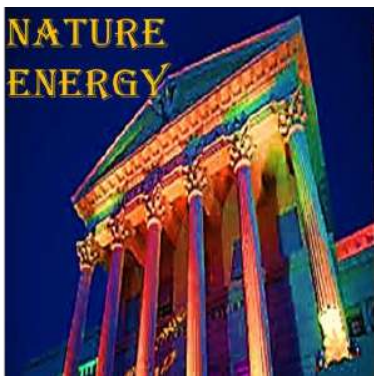
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 1182 veces.



1.4 Active Materials for Aqueous Zinc Ion Batteries: Synthesis, Crystal Structure, Morphology, and Electrochemistry, Jia, XX; Liu, CF; (...); Cao, GZ, Chem. Rev. 120 (15), 7795 (2020). Chemistry, Multidisciplinary

Las baterías de iones de zinc en medio acuoso (ZIB, por sus siglas en inglés) son verdaderamente prometedoras para aplicaciones futuras de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala debido a su rentabilidad, respeto al medio ambiente, seguridad intrínseca y competitiva densidad energética gravimétrica. En vista de esto, se han dedicado grandes esfuerzos de investigación al diseño y desarrollo de ZIB de alto rendimiento; sin embargo, aún existen obstáculos que superar antes de analizar su potencial completo. En la publicación, se cubren y evalúan exhaustivamente los avances actuales, las limitaciones existentes y las posibles soluciones en la búsqueda de materiales de cátodo con alto voltaje, cinética rápida y estabilidad de ciclo prolongada, junto con un análisis de sus estructuras, rendimiento electroquímico y mecanismos de almacenamiento de iones de zinc. También se discuten los problemas claves y las direcciones de investigación relacionadas con el diseño de ánodos de zinc altamente reversibles, la exploración de electrolitos que satisfagan tanto el bajo costo como el buen rendimiento, así como la selección de colectores de corriente compatibles, para guiar el diseño futuro de ZIB acuosas con una combinación de alta densidad energética gravimétrica, buena reversibilidad y una larga vida útil del ciclo.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 974 veces.

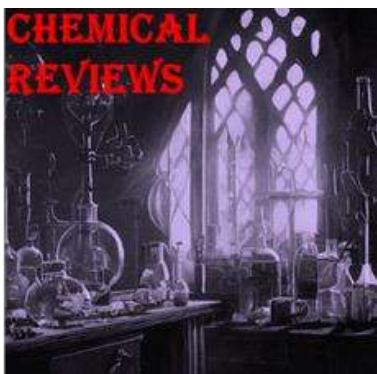


1.5 High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes, Lee, YG; Fujiki, S; (...); Han, IT, Nature Energy, 5 (4), 299 (2020). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

Una batería totalmente de estado sólido con un ánodo de metal de litio es una fuerte candidata para superar las capacidades de las baterías de iones litio convencionales. Sin embargo, el crecimiento indeseado de dendritas de Li y la baja eficiencia coulombica impiden su aplicación práctica. Los autores informan que la generación de una batería de metal de litio totalmente de estado sólido de alto rendimiento con un electrolito de sulfuro es posible de obtener mediante un ánodo compuesto de Ag-C sin exceso de Li. Demuestran que la delgada capa de Ag-C puede regular eficazmente la deposición de Li, lo que conduce a una ciclabilidad electroquímica genuinamente prolongada. Durante las

demostraciones de celdas completas, se emplea un cátodo de óxido de capas con alto contenido de Ni con una alta capacidad específica ($>210 \text{ mAh g}^{-1}$) y alta capacidad de superficie ($>6,8 \text{ mAh cm}^{-2}$) y un electrolito de sulfuro tipo argirodita. También se introdujo una técnica de prensado isostático en caliente para mejorar el contacto entre el electrodo y el electrolito. Una celda tipo bolsa prototipo (0,6 Ah) así preparada exhibió una alta densidad energética ($>900 \text{ Wh l}^{-1}$), eficiencia coulombica estable superior al 99,8% y una larga vida útil del ciclo (1000 veces). Las baterías de metal de litio de estado sólido representan una de las tecnologías de baterías recargables más prometedoras. Los autores informan sobre una celda tipo bolsa prototipo excepcional de alto rendimiento, hecha de un electrolito de sulfuro, un cátodo de óxido de capas con alto contenido de Ni y, en particular, un ánodo compuesto de plata-carbono sin exceso de Li.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 962 veces.

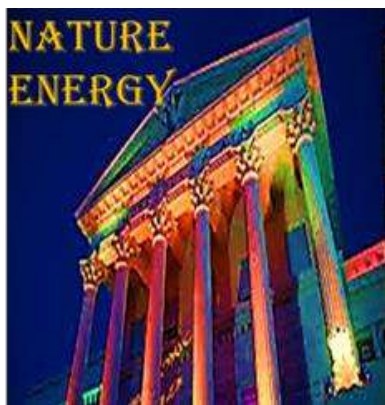


1.6 Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, Fan, ES; Li, L; (...); Wu, F, Chem. Rev. 120 (14), 7020 (2020). Chemistry, Multidisciplinary

Se están realizando enormes esfuerzos para desarrollar materiales de electrodos, electrolitos y separadores para dispositivos de almacenamiento de energía para satisfacer las necesidades de tecnologías emergentes como los vehículos eléctricos, la electricidad descarbonizada y el almacenamiento de energía electroquímica. Sin embargo, las preocupaciones sobre la sostenibilidad de las baterías de iones litio (LIB) y las baterías recargables de próxima generación han recibido poca atención. El

reciclaje juega un papel importante en la sostenibilidad general de las baterías futuras y está influenciado por atributos de las baterías, incluyendo peligros ambientales y el valor de sus recursos constituyentes. Por lo tanto, el reciclaje debe considerarse al desarrollar sistemas de baterías. Aquí, se proporciona una visión sistemática de la sostenibilidad de las baterías recargables. Con un enfoque particular en los vehículos eléctricos, se analiza la competitividad del mercado de las baterías en términos de economía, medio ambiente y políticas. Considerando los grandes volúmenes de baterías que pronto serán descartadas, se evalúa exhaustivamente la utilización y el reciclaje de baterías desde las perspectivas de viabilidad económica, impacto ambiental, tecnología y seguridad. La sostenibilidad de las baterías se discute con respecto a la evaluación del ciclo de vida y se analiza desde las perspectivas de recursos estratégicos y demanda económica. Finalmente, se propone una estrategia 4H para el reciclaje de baterías con los objetivos de alta eficiencia, alto retorno económico, alto beneficio ambiental y alta seguridad. También se destacan nuevos desafíos y perspectivas futuras para la sostenibilidad de las baterías.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 948 veces.

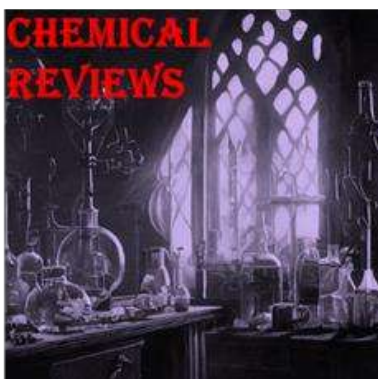


1.7 High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes, Lee, YG; Fujiki, S; (...); Han, IT, Nature Energy, 5 (4), 299 (2020). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

El desarrollo de cátodos de óxido en capas con alto contenido de níquel representa una oportunidad para aprovechar el potencial completo de las baterías de iones litio para vehículos eléctricos. Manthiram y sus colegas revisan las estrategias de diseño de materiales y discuten los desafíos y soluciones para cátodos de alta densidad energética y bajo contenido de cobalto. Los materiales de cátodos de óxido en capas con alto

contenido de níquel estarán a la vanguardia para permitir vehículos eléctricos con mayor autonomía a costos más asequibles con baterías basadas en litio. Un impulso continuo hacia un mayor contenido energético y un menor uso de materias primas costosas, como el cobalto, mientras se preservan métricas aceptables de potencia, vida útil y seguridad, requiere un conjunto de diseños estratégicos composicionales, morfológicos y microestructurales, así como procesos eficientes de producción de materiales. En esta Perspectiva, se discuten varias consideraciones importantes de diseño para cátodos de óxido en capas con alto contenido de níquel que se implementarán en el mercado automotriz en la próxima década. Se trazan diversas restricciones intrínsecas para maximizar su salida de energía y se comparan las hojas de ruta de desarrollo actuales/emergentes que se acercan a la química con bajo o cero contenido de cobalto. La producción de materiales es otro enfoque, relevante para reducir costos y abordar los desafíos prácticos de los óxidos en capas con alto contenido de níquel para aplicaciones exigentes en vehículos. Además, se estudia una serie de técnicas de estabilización en sus perspectivas para cumplir con los agresivos objetivos de electrificación de vehículos.

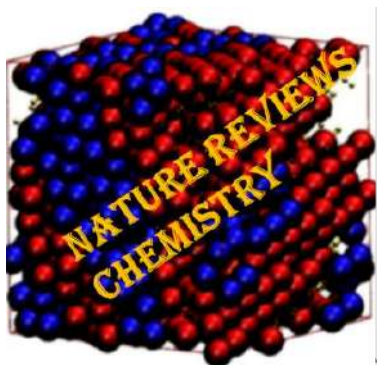
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 945 veces.



1.8 Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces, Chen, RS; Li, QH; (...); Li, H, Chem. Rev. 120 (14), 6820 (2020). Chemistry, Multidisciplinary

Las baterías de estado sólido han estado atrayendo una amplia atención para dispositivos de almacenamiento de energía de próxima generación debido a la posibilidad de lograr una mayor densidad de energía y un rendimiento de seguridad superior en comparación con las baterías de iones de litio de última generación. Sin embargo, aún existen grandes desafíos para desarrollar baterías de estado sólido de bajo costo y escalables industrialmente, que presenten alta densidad de energía y una vida útil de ciclo estable para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala y vehículos eléctricos. Esta revisión presenta una visión general sobre los desafíos científicos, los mecanismos fundamentales y las estrategias de diseño para las baterías de estado sólido, centrándose específicamente en los problemas de estabilidad de los electrolitos de estado sólido y las interfaces asociadas con los electrodos del cátodo y el ánodo. Primero, se ofrece una breve descripción de la historia de las tecnologías de baterías de estado sólido, seguida de una introducción y discusión sobre los diferentes tipos de electrolitos de estado sólido. Luego, se discuten intensamente los problemas de estabilidad asociados, desde los fenómenos hasta la comprensión fundamental, incluyendo problemas de estabilidad química, electroquímica, mecánica y térmica; también se resumen estrategias de optimización efectivas. Las técnicas de caracterización de última generación y los métodos de medición in situ y operando desplegados y desarrollados para estudiar los problemas mencionados también se resumen. Siguiendo los conocimientos obtenidos, se ofrecen perspectivas sobre cómo diseñar baterías de estado sólido accesibles prácticamente en el futuro.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 915 veces.

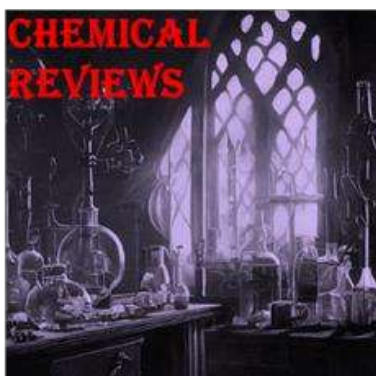


1.9 Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries, Lu, Y and Chen, J, Nature Rev. Chem. 4 (3), 127 (2020). Chemistry, Multidisciplinary

Los materiales orgánicos han atraído mucha atención por su utilidad como electrodos para baterías de litio debido a que sus estructuras ajustables se pueden preparar de manera sostenible a partir de precursores abundantes de manera amigable con el

medio ambiente. La mayoría de las investigaciones sobre electrodos orgánicos se ha centrado en el nivel de material en lugar de evaluar el rendimiento en baterías prácticas. Esta revisión aborda esto proporcionando primero una visión general de la historia y las reacciones redox de los materiales de electrodos orgánicos y luego evaluando las perspectivas y los desafíos restantes de los materiales de electrodos orgánicos para baterías de litio prácticas. Las evaluaciones se realizan de acuerdo con la densidad de energía, la densidad de potencia, la vida útil del ciclo, la densidad gravimétrica, la conductividad electrónica y otros parámetros relevantes, como la eficiencia energética, el costo y la disponibilidad de recursos. Se afirma que la investigación en este campo debe centrarse más en la conductividad electrónica intrínseca y la densidad de los materiales de electrodos orgánicos, y subsecuentemente se debe realizar una optimización integral de las baterías completas bajo condiciones prácticas relevantes. Los autores afirman que se espera así estimular la investigación aplicada de alta calidad que pueda llevar a la futura comercialización de materiales de electrodos orgánicos.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 771 veces.



1.10 Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes, Banerjee, A; Wang, XF; (...); Meng, YS, Chem. Rev. 120 (14), 6878 (2020). Chemistry, Multidisciplinary

Las baterías de estado sólido (ASSB, por sus siglas en inglés) han captado una enorme atención como una de las tecnologías futuras críticas para baterías seguras y de alta energía. Con la aparición de varios electrolitos sólidos de alta conductividad en los últimos años, el cuello de botella ya no es la difusión de Li-ion dentro del electrolito. En cambio, muchas ASSBs están limitadas por su baja eficiencia coulombica, bajo rendimiento de potencia y

corta vida de ciclado debido a la alta resistencia en las interfaces dentro de las ASSBs. Debido a las diversas propiedades químicas/físicas/mecánicas de los diversos componentes sólidos en las ASSBs, así como la naturaleza del contacto sólido-sólido, se presentan muchos tipos de interfaces en las ASSBs. Estas incluyen contacto físico y reacciones químicas y electroquímicas, entre otras. Todos estos factores contribuyen a aumentar la resistencia en la interface. Aquí se presentan las características distintivas de las interfaces e interfases típicas en las ASSBs y se resume el trabajo reciente sobre su identificación, exploración, comprensión e ingeniería. Se destacan las características complicadas, pero importantes, de las interfases, como la composición, distribución y propiedades electrónicas e iónicas de las interfaces cátodo-electrolito y electrolito-ánodo; entender estas propiedades es clave para diseñar una interface estable. Además, se revisan los recubrimientos para prevenir reacciones secundarias y sus criterios de selección. Se remarca el papel significativo del comportamiento mecánico de las interfaces, así como las propiedades mecánicas de todos los componentes de las ASSBs, especialmente cuando se utiliza un ánodo de metal de Li blando bajo presión constante del apilamiento. Finalmente, se proporcionan métodos de caracterización a escala completa (energética, espacial y temporal) para explorar, diagnosticar y comprender las interfaces e interfases. Comprender a fondo y en profundidad las interfaces e interfases complejas es esencial para desarrollar una ASSB práctica de alta energía.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 771 veces.

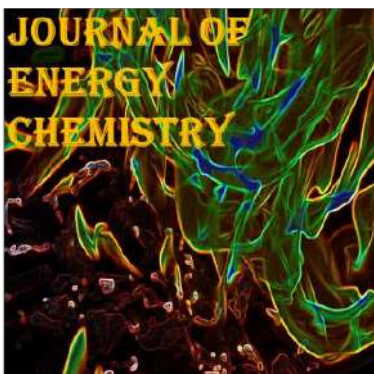
2. Trabajos más citados publicados durante el año 2021



2.1 Promises and Challenges of Next-Generation "Beyond Li-ion" Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization, Tian, YS; Zeng, GB; (...); Ceder, G, Chem. Rev. 121 (3), 1623 (2021). *Chemistry, Multidisciplinary*

La tremenda mejora en el rendimiento y costo de las baterías de ion litio (LIBs) las han convertido en la tecnología preferida para el almacenamiento de energía eléctrica. Si bien la química establecida y las arquitecturas de las celdas para las baterías de Li-ion logran buena densidad de potencia y energía, es poco probable que las LIBs cumplan con todos los objetivos de rendimiento, costo y escala necesarios para el almacenamiento de energía, especialmente en aplicaciones a gran escala como el transporte electrificado y las redes eléctricas. La demanda de reducir aún más los costos y/o aumentar la densidad energética, junto con la creciente preocupación por las necesidades de recursos naturales para el ion litio, ha acelerado la investigación de las llamadas tecnologías "más allá del ion litio". En esta revisión, los autores discuten los logros recientes, los desafíos y las oportunidades de cuatro tecnologías importantes "más allá del ion litio": baterías de sodio-ion, baterías de potasio-ion, baterías sólidas y baterías multivalentes. Se discute en detalle la ciencia fundamental detrás de los desafíos y las posibles soluciones hacia los objetivos de un futuro de bajo costo y/o alta densidad energética para cada tecnología. Si bien es poco probable que alguna nueva tecnología reemplace completamente al ion litio en el futuro cercano, las tecnologías "más allá del ion litio" deberían considerarse como oportunidades para que el almacenamiento de energía se expanda hacia aplicaciones de mediana y gran escala.

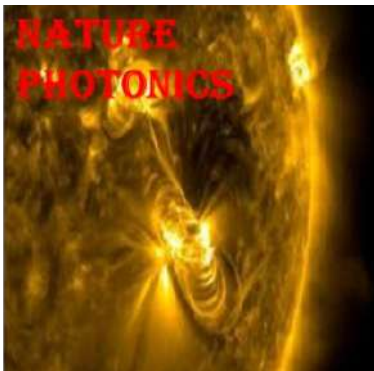
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 792 veces.



2.2 A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards, Chen, YQ; Kang, YQ; (...); Li, BH, J. Energy Chem. 59, 83 (2021). *Chemistry, Applied Chemistry, Physical Energy & Fuels Engineering, Chemical*

Los sistemas de almacenamiento de energía eficientes y confiables son cruciales para nuestra sociedad moderna. Las baterías de ion litio (LIBs) con excelente rendimiento se utilizan ampliamente en dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos (EVs), pero los frecuentes incendios y explosiones limitan sus aplicaciones más amplias y generalizadas. Esta revisión resume aspectos de la seguridad de las LIBs y discute los problemas relacionados, las estrategias y los estándares de prueba. Específicamente, el trabajo comienza con una breve introducción a los principios de funcionamiento y las estructuras de las celdas de las LIBs, y luego proporciona una visión general del notorio escape térmico, con énfasis en los efectos del abuso mecánico, eléctrico y térmico. Las secciones siguientes examinan estrategias para mejorar la seguridad de las celdas, incluyendo enfoques a través de la química de la misma, la refrigeración y el equilibrio, describiendo posteriormente los estándares de seguridad actuales y las pruebas oportunas. La revisión concluye con ideas sobre desarrollos futuros potenciales y las perspectivas de LIBs más seguras.

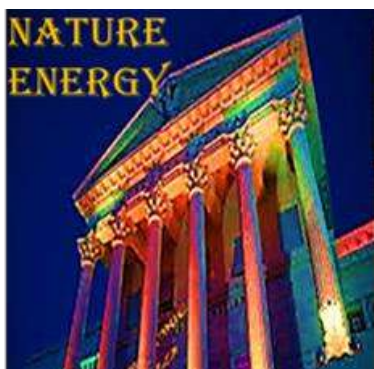
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 780 veces.



2.3 Photonics for artificial intelligence and neuromorphic computing, Shastri, BJ; Tait, AN; (...); Prucnal, PR, Nature Photonics, 15 (2), 102 (2021). Optics Physics, Applied

La investigación en computación fotónica ha prosperado debido a la proliferación de componentes opto-electrónicos en plataformas de integración fotónica. Los circuitos integrados fotónicos han permitido redes neuronales artificiales ultrarrápidas, proporcionando un marco para una nueva clase de máquinas de procesamiento de información. Los algoritmos que se ejecutan en dicho hardware tienen el potencial de abordar la creciente demanda de aprendizaje automático e inteligencia artificial en áreas como el diagnóstico médico, las telecomunicaciones y la computación de alto rendimiento y científica. En paralelo, el desarrollo de la electrónica neuromórfica ha destacado desafíos en ese dominio, particularmente relacionados con la latencia del procesador. La fotónica neuromórfica ofrece latencias de subnanosegundos, proporcionando una oportunidad complementaria para extender el dominio de la inteligencia artificial. Aquí, se revisan los avances recientes en sistemas neuromórficos fotónicos integrados, se discuten los desafíos actuales y futuros, y se esbozan los avances en ciencia y tecnología necesarios para enfrentar esos desafíos.

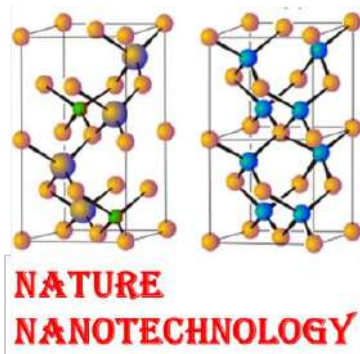
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 704 veces.



2.4 Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure, Duffner, F; Kronmeyer, N; (...); Schmich, R, Nature Energy, 6 (2), 123 (2021). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

Se han logrado grandes avances en la investigación y desarrollo de baterías post-ion litio (PLIBs), sin embargo, hay poca discusión sobre la fabricación de estas tecnologías emergentes. En esta revisión, los autores examinan el estado actual de producción de varias PLIBs representativas y ofrecen una perspectiva de fabricación a escala industrial. Las baterías de ion litio son actualmente la tecnología de almacenamiento de energía electroquímica más avanzada debido a un equilibrio favorable entre rendimiento y costo. Impulsada por el crecimiento previsto del mercado de vehículos eléctricos, la capacidad de producción de celdas para esta tecnología se está incrementando continuamente. Sin embargo, la demanda de un mejor rendimiento, en particular densidades de energía más altas y/o costos más bajos, ha desencadenado investigaciones en tecnologías post-ion litio como baterías de metal de litio en estado sólido, baterías de litio-azufre y baterías de litio-aire, así como tecnologías post-litio como las baterías de sodio-ion. Actualmente, estas tecnologías están siendo intensamente estudiadas en cuanto a la química de materiales y el diseño de celdas. En esta revisión, los autores amplían el conocimiento actual en este campo. Comenzando con una perspectiva de mercado y un análisis de las diferencias tecnológicas, discuten los procesos de fabricación de estas tecnologías. Para cada tecnología, se detalla la producción de ánodos, de cátodos, el ensamblaje de celdas y el acondicionamiento subsecuente. Luego los autores evalúan la compatibilidad de fabricación de cada tecnología con la infraestructura de producción de baterías de ion litio y discuten las implicancias para los costos de procesamiento.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 635 veces.

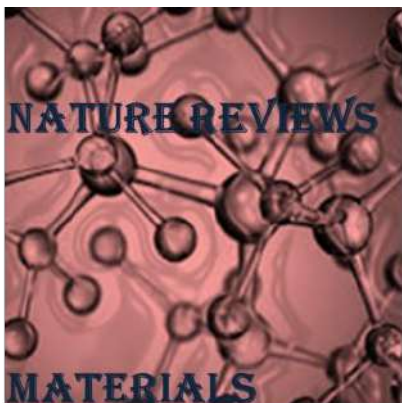


2.5 Fluorinated interphase enables reversible aqueous zinc battery chemistries, Cao, LS; Li, D; (...); Wang, CS, *Nature Nanotechnology*, 16 (8), 902 (2021). *Nanoscience & Nanotechnology Materials Science, Multidisciplinary*

Se forma una interface de electrolito sólido que es permeable a los iones $Zn(II)$ pero impermeable al agua utilizando una composición definida de electrolito acuoso. Los rendimientos de ciclo en una celda tipo bolsa acuosa sin ánodo muestran un gran potencial para aplicaciones de almacenamiento de energía intrínsecamente seguras. El zinc metálico es un ánodo ideal debido a su alta capacidad teórica (820 mAh g^{-1}), su bajo potencial redox ($-0,762 \text{ V}$ frente al electrodo estándar de

hidrógeno), alta abundancia y baja toxicidad. Cuando se usa en electrolito acuoso, también aporta seguridad intrínseca, pero sufre de una grave irreversibilidad. Esto se ejemplifica mejor con una baja eficiencia coulombica, el crecimiento de dendritas y el consumo de agua. Se cree que esto se debe a la importante evolución de hidrógeno durante la deposición y extracción de zinc, lo que hasta ahora hacía imposible la formación in situ de una interface de electrolito sólido (SEI). Así, los autores informan sobre una batería de zinc acuosa en la cual un electrolito acuoso diluido y ácido con un aditivo de sal de alquilamonio ayuda a la formación de un SEI robusto, conductor de Zn^{2+} e impermeable al agua. La presencia de este SEI permite un rendimiento excelente: deposición/extracción de zinc sin dendritas con una eficiencia coulombica del 99,9% en una celda asimétrica $Ti || Zn$ durante 1000 ciclos; carga-descarga constante en una celda simétrica $Zn || Zn$ durante 6000 ciclos (6000 horas); y altas densidades de energía (136 Wh kg^{-1} en una batería completa $Zn || VOPO_4$ con una retención del 88,7% por más de 6000 ciclos, 325 Wh kg^{-1} en una batería completa $Zn || O-2$ por más de 300 ciclos y 218 Wh kg^{-1} en una batería completa $Zn || MnO_2$ con una retención del 88,5% por 1000 ciclos) utilizando zinc limitado. El electrolito formador de SEI también permite la operación reversible de una celda tipo sobre sin ánodo de $Ti || Zn_xVOPO_4$ al 100% de profundidad de descarga durante 100 ciclos, estableciendo así las baterías de zinc acuoso como sistemas de celdas viables para aplicaciones prácticas.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 571 veces.

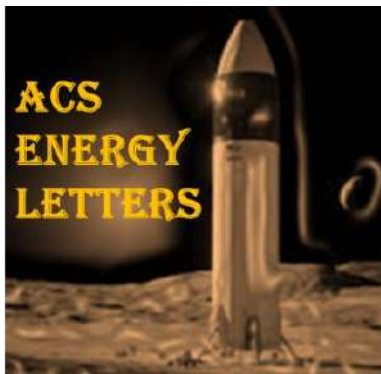


2.6 Fundamentals, status and promise of sodium-based batteries, Usiskin, R; Lu, YX; (...); Maier, J, *Nature Rev. Materials*, 6 (11), 1020 (2021). *Nanoscience & Nanotechnology Materials Science, Multidisciplinary*

Las baterías basadas en sodio han mostrado un progreso sustancial en los últimos años y son candidatas prometedoras para mitigar los riesgos de suministro asociados con las baterías basadas en el elemento litio. En esta revisión, se comparan las baterías de Na y Li en términos de principios fundamentales y materiales específicos. Se discuten los principios para el diseño racional de una arquitectura de batería de Na. Se examinan los prototipos recientes para demostrar que las celdas de Na ofrecen alternativas realistas

que son competitivas con algunas celdas de Li en términos de rendimiento. Las baterías de sodio son candidatas prometedoras para mitigar los riesgos de suministro asociados con las baterías de litio. Esta revisión compara las dos tecnologías en términos de principios fundamentales y materiales específicos, y evalúa el rendimiento de los prototipos comerciales de celdas de sodio.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 547 veces.

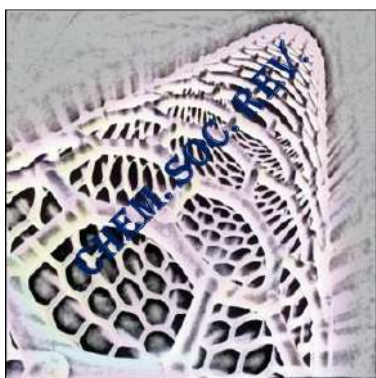


2.7 Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications, Masias, A; Marcicki, J and Paxton, WA, ACS Energy Lett., 6 (2), 621 (2021). Chemistry, Physical Electrochemistry Energy & Fuels Nanoscience & Nanotechnology Materials Science, Multidisciplinary

Las baterías de ion litio (LIBs) han transformado el sector de la electrónica de consumo (CE) y están comenzando a impulsar la electrificación del sector automotriz. Los únicos requisitos para la aplicación en vehículos han requerido consideraciones de diseño más allá de las LIBs adecuadas para CE. Se compara el progreso histórico de las LIBs desde su comercialización con los objetivos y requisitos de las aplicaciones automotrices. Los

objetivos de las baterías que impulsan vehículos fueron discutidos y son informados por un conjunto de grupos de investigación internacionales y el rendimiento de vehículos eléctricos de producción existentes. Las oportunidades y desafíos restantes para la transición de las LIBs adecuadas para CE al sector automotriz se evalúan en términos de energía, vida útil, costo, seguridad y capacidad de carga rápida.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 494 veces.

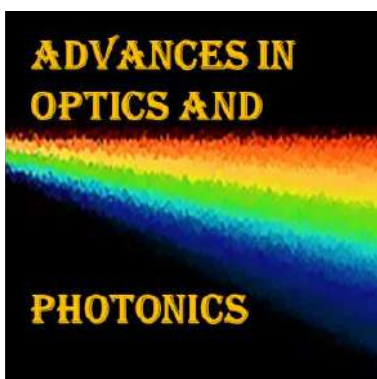


2.8 Covalent organic frameworks (COFs) for electrochemical applications, Zhao, XJ; Pachfule, P and Thomas, A, Chem. Soc. Rev. 50 (12), 6871 (2021). Chemistry, Multidisciplinary

Los marcos orgánicos covalentes (covalent organic frameworks, COFs) son una clase de materiales orgánicos cristalinos extendidos que poseen arquitecturas únicas con altas áreas de superficie y tamaños de poro ajustables. Desde el primer descubrimiento de los marcos topológicos en 2005, los COFs se han aplicado como materiales prometedores en diversas áreas como la separación y purificación, detección o catálisis. Considerando la necesidad de producción de energía renovable y limpia, muchos esfuerzos de investigación se han centrado

recientemente en la aplicación de materiales porosos para el almacenamiento y conversión de energía electroquímica. En este sentido, se han dedicado esfuerzos considerables al diseño y síntesis de materiales basados en COFs para aplicaciones electroquímicas, incluidos electrodos y membranas para celdas de combustible, supercondensadores y baterías. Este artículo de revisión destaca los principios de diseño y las estrategias para la síntesis de COFs con un enfoque especial en su potencial para aplicaciones electroquímicas. Se discuten materiales híbridos de COF sugeridos recientemente o COFs con porosidad jerárquica, que pueden aliviar el desafío más importante de los COFs para estas aplicaciones. Finalmente, se describen los principales desafíos y tendencias futuras de los materiales COF en aplicaciones electroquímicas.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 297 veces.



2.9 Integrated photonics on thin-film lithium niobate, Zhu, D; Shao, LB; (...); Loncar, M, Adv. Optics and Photonics, 13 (2), 242 (2021). *Optics*

El niobato de litio (LN), un material destacado y versátil, ha influido en nuestra vida diaria durante décadas, desde habilitar comunicaciones ópticas de alta velocidad que forman la columna vertebral de Internet hasta realizar el filtrado de radiofrecuencia utilizado en nuestros teléfonos móviles. Este material, que tiene medio siglo de antigüedad, está actualmente generando una revolución en la fotónica integrada de películas delgadas de LN. Los éxitos en la fabricación de películas delgadas de alta calidad a escala de oblea de LN sobre aislante (LNOI) y los avances en técnicas de nanofabricación han hecho posibles componentes

nanofotónicos integrados de alto rendimiento. Con el rápido desarrollo en los últimos años, algunos de estos dispositivos de LN de película delgada, como los moduladores ópticos y los convertidores de longitud de onda no lineales, ya han superado a sus contrapartes tradicionales realizados en cristales de LN a granel. Además, la integración nanofotónica ha permitido resonadores de ultra baja pérdida en LN, lo que ha desbloqueado muchas aplicaciones novedosas, como los peines de frecuencia óptica y los transductores cuánticos. En esta revisión, los autores tratan desde los principios básicos hasta el estado del arte, los diversos aspectos de la fotónica integrada de películas delgadas de LN, incluyendo los materiales, los componentes pasivos básicos y los diversos dispositivos activos basados en electro-óptica, no linealidades totalmente ópticas y acústica óptica. También se identifican los desafíos que esta plataforma enfrenta actualmente y se señalan futuras oportunidades. El campo de la fotónica integrada de LNOI está avanzando rápidamente y se encuentra en posición de hacer impactos críticos en una amplia gama de aplicaciones en comunicación, procesamiento de señales e información cuántica.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 277 veces.



2.10 A Growing Appreciation for the Role of LiF in the Solid Electrolyte Interphase, Tan, J; Matz, J; (...); Ye, MX, Adv. Energy Mat., 11 (16), 2021. *Chemistry, Physical Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary Physics, Applied Physics, Condensed Matter*

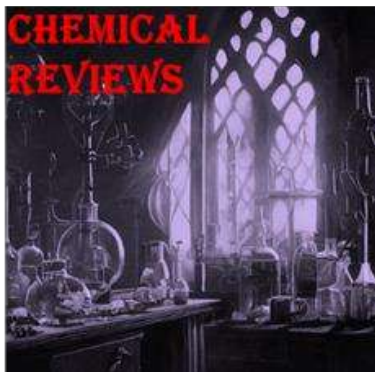
Las baterías recargables de litio (RLBs) han revolucionado la tecnología de almacenamiento de energía. Sin embargo, su corta vida útil y problemas de seguridad han obstaculizado su mayor comercialización, lo cual se atribuye principalmente a la inestabilidad de la interface de electrolito sólido (SEI) y al crecimiento incontrolado de dendritas de litio. En los últimos años, la investigación sobre la SEI se ha llevado a cabo con

determinación en todo el mundo. No obstante, la estructura y composición de la SEI han sido objeto de debate durante mucho tiempo. En especial, el papel del componente principal, LiF, sigue siendo enigmático. En esta revisión, se analiza la estructura y composición de las SEI y se profundiza en el papel del LiF en la SEI. Con este fin, primero se relata la historia del desarrollo del modelo de SEI. En segundo lugar, se recuerda la comprensión fundamental de la SEI. En tercer lugar, se categorizan y discuten los materiales del ánodo que pueden generar LiF en la SEI. En cuarto lugar, se introducen las técnicas de caracterización de las capas de SEI. En quinto lugar, se discute el mecanismo de transporte de los iones Li^+ dentro de la SEI. En sexto lugar, se revisan las propiedades físicas del LiF. En séptimo lugar, se analiza profundamente la fuente del LiF.

Finalmente, se presentan conclusiones generales y una perspectiva sobre las futuras direcciones de investigación para la SEI que podrían promover las aplicaciones a gran escala de las baterías de metal litio.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 195 veces.

3. Trabajos más citados publicados durante el año 2022



3.1 Rechargeable Batteries for Grid Scale Energy Storage, Zhu, ZX; Jiang, TL; (...); Chen, W, Chem. Rev. 122 (22), 16610 (2022). Chemistry, Multidisciplinary

El consumo global de energía en constante aumento ha impulsado el desarrollo de tecnologías de energía renovable para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la contaminación del aire. Los sistemas de almacenamiento de energía en baterías (BESS) con un alto rendimiento electroquímico son críticos para habilitar fuentes de energía renovables pero intermitentes, como la solar y la eólica. En los últimos años, se han logrado numerosas nuevas tecnologías de baterías que muestran un gran potencial para aplicaciones de almacenamiento de energía a escala de red (GSES). Sin embargo, sus aplicaciones prácticas han sido enormemente obstaculizadas debido a la brecha entre los avances logrados en laboratorios de investigación y las aplicaciones industriales. Además, las diversas y complejas aplicaciones requieren diferentes rendimientos de las baterías. La correspondencia de diversas baterías con varias aplicaciones es necesaria para promover el logro de la investigación práctica en almacenamiento de energía. Esta revisión proporciona una discusión profunda y una consideración exhaustiva en el campo de la investigación de baterías para GSES. Los requisitos generales de las tecnologías de baterías para aplicaciones prácticas con parámetros clave se analizan sistemáticamente generando estándares y medidas para GSES. También se discuten los avances recientes y los desafíos existentes para algunas tecnologías de baterías representativas con gran promesa para GSES, incluyendo baterías de metal-ion, baterías de plomo-ácido, baterías de sal fundida, baterías alcalinas, baterías de flujo redox, baterías de metal-aire y baterías de hidrógeno-gas. Además, el estudio enfatiza la importancia de llevar las tecnologías emergentes de baterías desde la academia hasta la industria. Se proporcionan perspectivas sobre el desarrollo futuro de baterías para aplicaciones de GSES.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 416 veces.

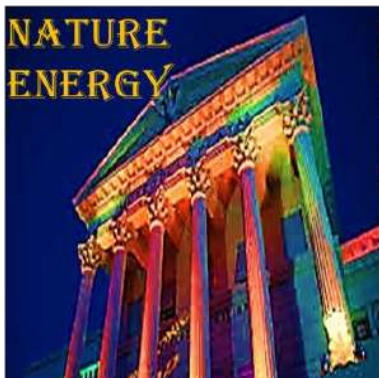


3.2 Self-assembled monolayers direct a LiF-rich interphase toward long-life lithium metal batteries, Liu, YJ; Tao, XY; (...); Lou, XW, Science, 375 (6582), 739 (2022). Multidisciplinary Sciences

Las baterías de metal litio (LMBs) de alta densidad energética son prometedoras para aplicaciones de almacenamiento de energía, pero sufren la degradación incontrolable del electrolito y la consiguiente formación de una interface de electrolito sólido (SEI) inestable. En este estudio, se diseñan monocapas autoensambladas (SAMs) con grupos carboxilo polares de alta densidad y ordenados a largo alcance, enlazados a un separador recubierto de óxido de aluminio para proporcionar momentos dipolares altos, ofreciendo así electrones en exceso para acelerar la dinámica de degradación de la ruptura del enlace carbono- flúor en el bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio. De este modo, se genera una SEI con nanocristales enriquecidos de fluoruro de litio (LiF), facilitando la rápida transferencia de Li⁺ y suprimiendo el crecimiento dendrítico del litio. En particular, las SAMs dotan a las celdas completas con una capacidad de ciclo sustancialmente mejorada bajo alta carga de cátodo, exceso limitado de litio y condiciones de electrolito reducido. Así, el trabajo extiende la tecnología de

SAMs, establecida desde hace mucho tiempo, hacia una plataforma para controlar la degradación del electrolito y la formación de SEI, logrando LMBs con duraciones de vida ultra largas.

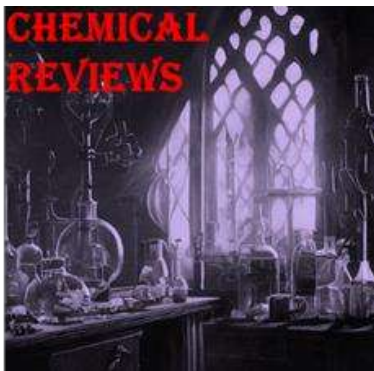
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 389 veces.



3.3 Formulating energy density for designing practical lithium-sulfur batteries, Zhou, GM; Chen, H and Cui, Y, Nature Energy 7 (4), 312 (2022). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

Las baterías de litio-azufre (Li-S) representan una tecnología de almacenamiento de próxima generación promisoría siendo la evaluación de su rendimiento crucial para su desarrollo. Aquí, los autores analizan los parámetros clave de las celdas de Li-S, formulan el cálculo de la densidad energética y discuten los objetivos de diseño para aplicaciones prácticas. La batería de litio-azufre (Li-S) es uno de los sistemas de baterías más prometedores debido a su alta densidad energética teórica y bajo costo. A pesar del impresionante progreso en su desarrollo, ha habido una falta de análisis exhaustivos de los parámetros clave de rendimiento que afectan la densidad energética de las baterías Li-S. Aquí, los autores analizan las posibles causas de la pérdida de energía durante las operaciones de la batería. Se identifican dos descriptores clave (R-peso y R-energía) que representan el compromiso de masa y nivel de energía de la densidad energética de la celda completa, respectivamente. Se propone una formulación para los cálculos de densidad energética basada en parámetros críticos, incluyendo la carga de masa de azufre, la proporción de masa de azufre, la relación electrolito/azufre y la relación de material del electrodo negativo a positivo. Finalmente, se proponen direcciones de investigación futuras, objetivos y perspectivas para diseñar baterías Li-S de alto rendimiento prácticas.

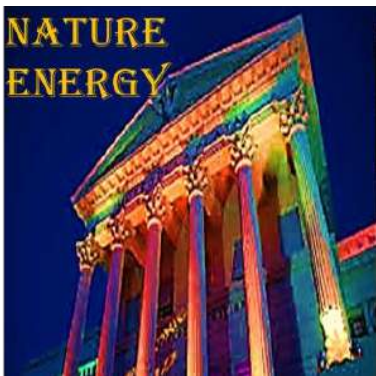
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 373 veces.



3.4 From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing, Li, JL; Fleetwood, J; (...); Kays, W, Chem. Rev. 122 (1), 903 (2022). Green & Sustainable Science & Technology; Energy & Fuels

El procesamiento de electrodos juega un papel importante en el avance de las tecnologías de baterías de ion-litio y tiene un impacto significativo en la densidad energética de las celdas, el costo de fabricación y el rendimiento. Sin embargo, en comparación con la extensa investigación sobre el desarrollo de materiales, ha habido mucho menos esfuerzo en esta área. En esta revisión, se describe cada paso en el procesamiento de electrodos de las baterías de ion-litio desde los materiales hasta el ensamblaje de celdas, se resumen los avances recientes en los pasos individuales, se desentrañan las interacciones entre esos pasos, se discuten las limitaciones subyacentes y se comparten algunas tecnologías prospectivas. Esta revisión, consideran los autores, tiene como objetivo proporcionar una visión general de todo el proceso de fabricación de baterías de ion-litio desde el polvo hasta la formación de celdas y cerrar la brecha entre el desarrollo académico y la fabricación industrial.

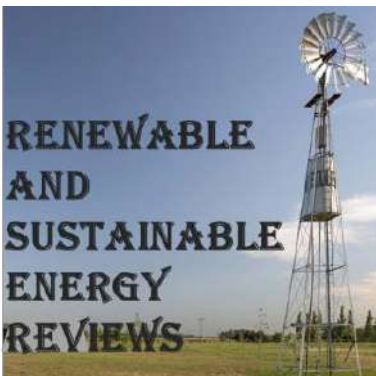
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 373 veces.



3.5 Rational solvent molecule tuning for high-performance lithium metal battery electrolytes, Yu, Z; Rudnicki, PE; (...); Bao, ZN, *Nature Energy* 7 (1), 94 (2022). *Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary*

La ingeniería de electrolitos ha mejorado el ciclo de las baterías de metal de litio y las celdas sin ánodo a bajas densidades de corriente; sin embargo, la capacidad de alta velocidad y la sintonización de la conducción iónica en los electrolitos son deseables pero menos estudiadas. Aquí, se diseña y sintetiza una familia de 1,2-dietoxietanos fluorados como solventes de electrolitos. Se encontró que la posición y la cantidad de átomos de F funcionalizados en 1,2-dietoxietano afectan en gran medida el rendimiento del electrolito. El grupo $-\text{CHF}_2$ parcialmente fluorado y localmente polar se identifica como el grupo óptimo en lugar del totalmente fluorado, el $-\text{CF}_3$, en diseños comunes. Combinados con una solución 1,2 M de bis(fluorosulfonil)imida de litio, estos electrolitos de sal única y solvente único permiten simultáneamente poseer alta conductividad, y un sobrepotencial bajo y estable, eficiencia de media celda $\text{Li}||\text{Cu}$ superior al 99,5% (hasta 99,9%, 0,1% de fluctuación) y activación rápida (eficiencia de Li superior al 99,3% en dos ciclos). Combinados con alta estabilidad de voltaje, estos electrolitos logran aproximadamente 270 ciclos en baterías completas $\text{Li}||\text{NMC811}$ de alta carga y 50 μm de espesor y más de 140 ciclos en celdas tipo bolsa industriales $\text{Cu}||\text{LiFePO}_4$ de micropartículas con ciclado rápido bajo condiciones de prueba realistas. Se investiga la correlación entre la coordinación Li^+ -solvente, los entornos de solvatación y el rendimiento de la batería para comprender las relaciones estructura-propiedad. La capacidad de ciclado, especialmente a altas tasas, es limitada para las baterías de metal litio. Aquí, los autores informan sobre el diseño de solventes de electrolitos mediante el ajuste fino de estructuras moleculares para abordar el problema de la ciclabilidad y desentrañar la relación estructura-propiedad del electrolito para aplicaciones de baterías.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 352 veces.



3.6 A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration, Kebede, AA; Kalogiannis, T; (...); Berecibar, M, *Renewable & Sustainable Energy Rev.* 159, (2022). *Green & Sustainable Science & Technology; Energy & Fuels*

Actualmente, la red energética está cambiando para adaptarse a las crecientes demandas de energía y también para apoyar la rápida inserción de fuentes de energía renovable. Como resultado, emergen dispositivos de almacenamiento de energía para añadir capacidad de reserva y reforzar el uso residencial y comercial, con el objetivo de mejorar la utilización general de la energía verde disponible. Aunque se han realizado numerosas investigaciones en este campo, incluidas aplicaciones fotovoltaicas y eólicas, aún se observa una brecha en la identificación de la idoneidad de diferentes dispositivos de almacenamiento para varios tipos de aplicaciones estacionarias, la cual necesita más estudio y verificación. La revisión realizada completa estos vacíos investigando el estado actual y la aplicabilidad de los dispositivos de almacenamiento de energía, y se identifican los tipos de tecnologías de almacenamiento más adecuadas para aplicaciones de soporte a la red. Además, se toman en consideración diversos criterios de evaluación técnica, económica y de impacto ambiental para identificar sus características y potenciales. La revisión integral muestra que, de la categoría de almacenamiento electroquímico, las baterías de ion-litio son adecuadas tanto para aplicaciones de tamaño pequeño como mediano, con altos requisitos de potencia y densidad energética. De las categorías de almacenamiento

eléctrico, los capacitores, supercapacitores y los dispositivos de almacenamiento de energía magnética superconductora son identificados como apropiados para aplicaciones de alta potencia. Además, el almacenamiento de energía térmica se identifica como adecuado en áreas de aplicaciones estacionales y de energía a granel. Con la adecuada identificación de los requisitos de la aplicación y basándose en las investigaciones tecnoeconómicas y de impacto ambiental de los dispositivos de almacenamiento de energía, se encuentra que el uso de soluciones híbridas con una combinación de varios dispositivos de almacenamiento es una solución viable en el sector.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 349 veces.



3.7 Elastomeric electrolytes for high-energy solid-state lithium batteries, Lee, MJ; Han, J; (...); Lee, SW, Nature 601 (7892), 217 (2022). Multidisciplinary Sciences

El uso de ánodos de metal litio en baterías de estado sólido ha surgido como una de las tecnologías más prometedoras para reemplazar las baterías convencionales de ion-litio. Los electrolitos de estado sólido representan una tecnología clave para la operación segura de las baterías de metal litio, ya que suprimen el crecimiento incontrolado de dendritas de litio. Sin embargo, las propiedades mecánicas y el rendimiento electroquímico de los electrolitos de estado sólido actuales no cumplen con los requisitos para aplicaciones prácticas de

baterías de metal litio. Aquí se reporta una clase de electrolitos de estado sólido elastoméricos con una fase de cristal plástico tridimensional interconectada. Los electrolitos elastoméricos muestran una combinación de robustez mecánica, alta conductividad iónica, baja resistencia interfacial y un alto número de transferencia de iones litio. El electrolito elastomérico formado in situ sobre láminas de cobre acomoda los cambios de volumen paraprocesos prolongados de deposición y descomposición de litio con una eficiencia coulombica del 100%. Además, los electrolitos elastoméricos permiten la operación estable de las celdas completas bajo condiciones restringidas de una fuente limitada de litio, un electrolito delgado y un cátodo de $\text{LiNi}_{0,83}\text{Mn}_{0,06}\text{Co}_{0,11}\text{O}_2$ de alta carga a un alto voltaje de 4,5 voltios a temperatura ambiente, entregando una alta energía específica que excede los 410 vatios-hora por kilogramo de electrodo más electrolito. El sistema de electrolitos elastoméricos presenta una estrategia poderosa para permitir la operación estable de baterías de litio de estado sólido de alta energía.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 312 veces.



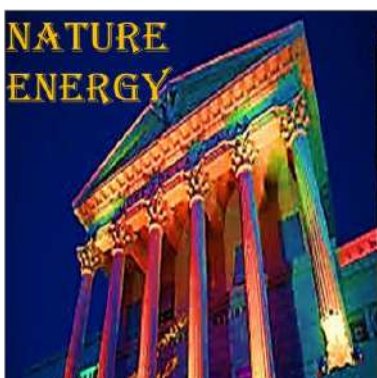
3.8 Challenges for Λ CDM: An update, Perivolaropoulos, L and Skara, F, New Astronomy Rev. 95 (2022). Astronomy & Astrophysics

En este trabajo sobre cosmología se menciona que en los últimos años han surgido varios desafíos al modelo estándar Λ CDM a medida que mejora la precisión de las observaciones cosmológicas. En esta revisión, se discuten de manera unificada muchas señales existentes en los datos cosmológicos y astrofísicos que parecen estar en cierta tensión (2σ o mayor) con el modelo estándar Λ CDM tal como lo especifican el Principio Cosmológico, la Relatividad General y los valores de los parámetros de Planck18. Además del bien estudiado desafío de

5σ de Λ CDM (la tensión de la constante de Hubble, H_0) y otras tensiones bien conocidas (la tensión de crecimiento y la anomalía de la amplitud de lentes, S_8), se analizan una amplia gama de otras señales menos discutidas y menos estándares que aparecen a un nivel de significancia estadística

menor que la tensión H_0 (algunas de ellas conocidas como "curiosidades" en los datos) que también pueden constituir indicios de nueva física. Por ejemplo, estas señales incluyen dipolos cósmicos (la constante de estructura fina, α , velocidad y dipolos de cuásares), asimetrías en el CMB, tensión BAO L y α , problemas con la edad del Universo, el problema del litio, curiosidades a pequeña escala como los problemas del núcleo-cúspide y los satélites faltantes, el diagrama de Hubble de cuásares, señales gravitatorias de corto alcance oscilantes, etc. El objetivo de esta revisión pedagógica es presentar colectivamente el estado actual (actualización 2022) de estas señales y su nivel de significancia, con énfasis en la tensión de Hubble, y referirse a recursos recientes donde se pueden encontrar más detalles para cada señal. También se discute brevemente enfoques teóricos que potencialmente pueden explicar algunas de estas señales.

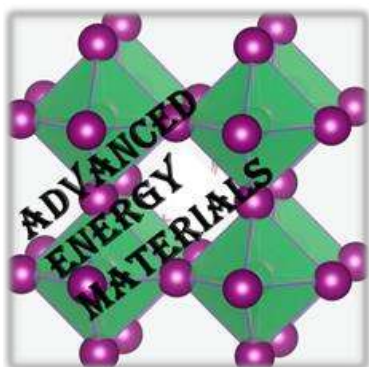
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 276 veces.



3.9 High areal capacity, long cycle life 4 V ceramic all-solid-state Li-ion batteries enabled by chloride solid electrolytes, Zhou, LD; Zuo, TT; (...); Nazar, LF, Nature Energy 7 (1), 83 (2022). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

Las baterías de litio de estado sólido (ASSBs) que emplean electrolitos sólidos orgánicos ofrecen una mayor seguridad y son candidatas remarcables para el almacenamiento de energía de próxima generación. En este trabajo, los autores presentan una familia de cloroespínelas mixtas de litio y metales, $\text{Li}_2\text{In}_x\text{Sc}_{0,666-x}\text{Cl}_4$ ($0 < x < 0,666$), con alta conductividad iónica (hasta $2,0 \text{ mS cm}^{-1}$) debido a una distribución altamente desordenada de iones litio, y baja conductividad electrónica ($4,7 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$), que se implementan en ASSBs de alto rendimiento. Debido a la excelente estabilidad interfacial del SE frente a materiales de cátodo de alto voltaje sin recubrir, las ASSBs que utilizan LiCoO_2 o $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ muestran una capacidad superior de carga y ciclado a largo plazo (hasta 4,8 V versus Li^+/Li) en comparación con las ASSBs de última generación. En particular, la ASSB con $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ muestra una larga vida útil de más de 3,000 ciclos con retención del 80% de la capacidad a temperatura ambiente. También se demuestran altas cargas de cátodo en ASSBs con retención estable de capacidad de más de 4 mAh cm^{-2} (aproximadamente 190 mAh g^{-1}).

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 276 veces.



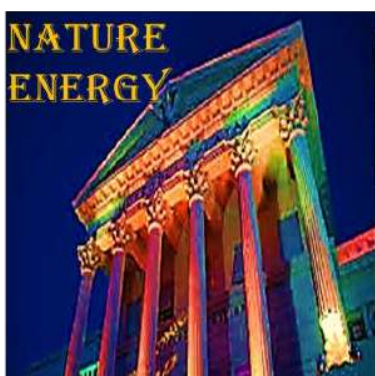
3.10 Recycling of Lithium-Ion Batteries-Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling, Neumann, J; Petranikova, M; (...); Nowak, S, Adv. Energy Mat. 12 (17), (2022). Chemistry, Physical Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary Physics, Applied Physics, Condensed Matter

Hace apenas 30 años que las baterías de ion litio fueron introducidas con éxito en el mercado, convirtiéndose rápidamente en fuentes de energía de vanguardia para dispositivos electrónicos portátiles y, en la opción más prometedora, para el almacenamiento de energía en aplicaciones estacionarias o vehículos eléctricos. Su uso generalizado en una multiplicidad de aplicaciones industriales y particulares genera la necesidad de reciclar y reutilizar sus componentes constituyentes. Mejorar la "tecnología de reciclaje" de las baterías de ion litio es un esfuerzo continuo y actualmente el reciclaje está lejos de alcanzar la madurez. La complejidad de las baterías de ion litio, con diversas alternativas de materiales activos e inactivos, dificulta el

establecimiento de un procedimiento robusto de reciclaje único para todos los tipos de baterías de ion litio. Por lo tanto, el estado actual de la técnica debe ser analizado, mejorado y adaptado para los materiales futuros y componentes de las celdas. Este artículo proporciona una visión general de las regulaciones y las nuevas demandas de necesidades de baterías. Cubre las prácticas actuales en la recolección, clasificación, transporte, manejo y reciclaje de materiales. Las generaciones futuras de baterías aumentarán aún más la diversidad de compuestos químicos y componentes de celdas. Por lo tanto, este artículo presenta pronósticos relacionados con los desafíos futuros del reciclaje de baterías en cuanto a materiales y composición química de las baterías, y discute enfoques futuros para el reciclaje de baterías.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 274 veces.

4. Trabajos más citados publicados durante el año 2023



4.1 Challenges in speeding up solid-state battery development, Janek, J and Zeier, WG, Nature Energy 8 (3), 230 (2023). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

Los esfuerzos recientes a nivel mundial para establecer las baterías de estado sólido como una tecnología potencialmente segura y estable para el almacenamiento electroquímico de alta energía y alta eficiencia todavía enfrentan problemas con el rendimiento a largo plazo, la potencia específica y la viabilidad económica. Aquí se revisan los desafíos claves que aún implican la necesidad de electrolitos sólidos de rápida conducción para proporcionar suficiente transporte en cátodos compuestos. Además, se demuestra que los ánodos de alto rendimiento junto

con conceptos de protección son fundamentales para establecer baterías de estado sólido densas de alta energía, y que las baterías de estado sólido basadas en litio y los ánodos metálicos pueden no ser la solución definitiva. También en el trabajo se discute que la diversidad en términos de materiales, equipos de investigación y enfoques es clave para establecer baterías de estado sólido a largo plazo. Aproximadamente diez años después de la primera publicación innovadora de electrolitos sólidos de

litio con una conductividad iónica superior a la de los electrolitos líquidos, es momento de abordar de manera realista los desafíos clave restantes para la comercialización a gran escala, el rendimiento de las celdas y la implementación. Las baterías de estado sólido son ampliamente consideradas como una de las próximas tecnologías prometedoras para el almacenamiento de energía. Aquí, Wolfgang Zeier y Jürgen Janek revisan las direcciones recientes de investigación y los avances en el desarrollo de baterías de estado sólido, y discuten formas de abordar los desafíos restantes para la comercialización.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 295 veces.

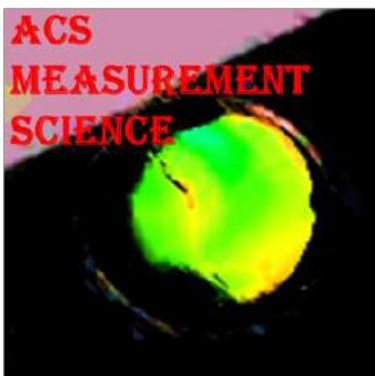


4.2 Electrolyte design for Li-ion batteries under extreme operating conditions, Xu, JJ; Zhang, JX; (...); Wang, CS, Nature 614 (7949), 694 (2023). Multidisciplinary Sciences

El electrolito ideal para las baterías de ion litio $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (NMC811)|grafito, es ampliamente utilizado y se espera que tenga la capacidad de soportar voltajes más altos (4,5 voltios), carga rápida (15 minutos), carga/descarga en un amplio rango de temperatura (60 grados Celsius) sin formación de dendritas de litio, y no ser inflamable. No existe un electrolito que cumpla simultáneamente todos estos requisitos y

el diseño de electrolitos se ve obstaculizado por la falta de un principio guía efectivo que aborde las relaciones entre el rendimiento de la batería, la estructura de solvatación y la química de la interfase sólido-electrolito. En este trabajo se informa y valida una estrategia de diseño de electrolitos basada en un grupo de solventes no agresivos que logra un equilibrio entre interacciones débiles Li⁺-solvente, suficiente disociación de sal y comportamiento electroquímico deseado para cumplir con todos los requisitos mencionados anteriormente. Notablemente, las celdas monedas NMC811 || grafito de 4,5 voltios con capacidades de superficie de más de 2,5 miliamperios-hora por centímetro cuadrado retienen el 75 por ciento (54 por ciento) de su capacidad a temperatura ambiente cuando se cargan y descargan a -50 grados Celsius (-60 grados Celsius) a una velocidad C de 0,1 C, y las celdas Pouch NMC811 || grafito con electrolito reducido (2,5 gramos por amperio-hora) logran un ciclaje estable con una eficiencia coulombica promedio de más del 99,9 por ciento a -30 grados Celsius. El análisis exhaustivo revela además una coincidencia de impedancias entre el cátodo NMC811 y el ánodo de grafito debido a la formación de interfases ricas en fluoruro de litio similares, evitando eficazmente la formación de dendritas de litio a bajas temperaturas. Este principio de diseño de electrolitos puede ser extendido a otras baterías de iones de metales alcalinos que operan en condiciones extremas.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 241 veces.

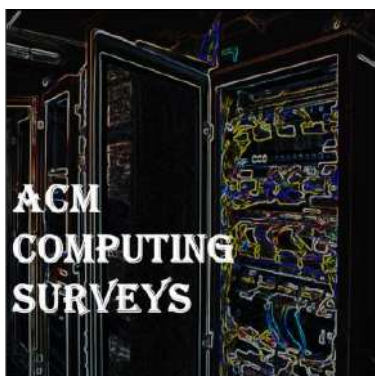


4.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial, Lazanas, AC and Prodromidis, MI, ACS Meas. Sci. Au, 3 (3), 162 (2023). Chemistry, Analytical

Este tutorial proporciona el soporte teórico, los principios y las aplicaciones de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en diversos sectores de investigación y tecnológicos. El texto está organizado en 17 secciones que comienzan con conocimientos básicos sobre señales sinusoidales, números complejos, notación fasorial y funciones de transferencia. Continúa con la definición de la impedancia en circuitos eléctricos, los principios de la EIS, la validación de los datos experimentales, su simulación en circuitos eléctricos

equivalentes y finaliza con consideraciones prácticas y ejemplos seleccionados sobre la utilidad de la EIS en corrosión, aplicaciones relacionadas con la energía y biosensores. Se proporciona un archivo interactivo de Excel que muestra las gráficas de Nyquist y Bode de algunos circuitos modelo. Este tutorial tiene como objetivo proporcionar el fondo esencial a estudiantes de posgrado que trabajan en EIS, así como enriquecer el conocimiento de investigadores en varios campos donde la EIS está involucrada. Además, propone el contenido de este tutorial como una herramienta educativa útil para instructores de EIS.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 225 veces.

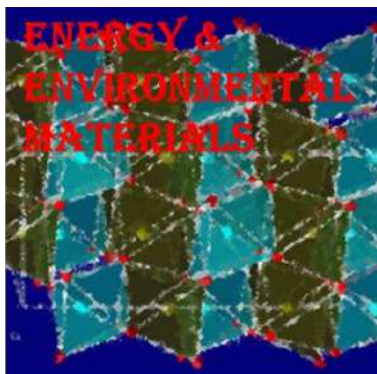


4.4 Tackling Climate Change with Machine Learning, Rolnick, D; Donti, PL; (...); Bengio, Y, ACM Comp. Surveys 55 (2), (2023). Computer Science, Theory & Methods

El cambio climático es uno de los desafíos más grandes que enfrenta la humanidad, por lo que subyace la pregunta de introducir el aprendizaje automático (Machine Learning, ML). Aquí se describe cómo el ML puede ser una herramienta poderosa para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y ayudar a la sociedad a adaptarse a un clima cambiante. Desde redes inteligentes hasta gestión de desastres, se identifican problemas de alto impacto donde el ML puede llenar vacíos existentes en colaboración con otros campos. Las

recomendaciones aquí vertidas abarcan profundas preguntas de investigación, así como prometedoras oportunidades de negocio. Se llama a la comunidad de ML a unirse al esfuerzo global contra el cambio climático.

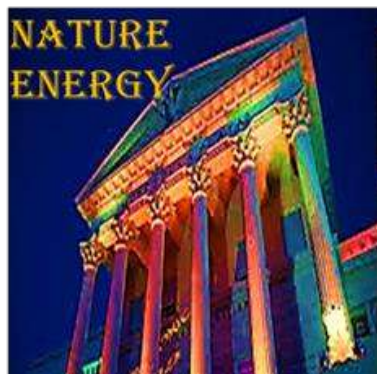
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 167 veces.



4.5 High-Energy Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and a Promising Future in Applications, Xu, JJ; Cai, XY; (...); Ding, SJ, Energy & Environmental Mat. 6 (5), (2023). *Materials Science, Multidisciplinary*

Es de gran importancia desarrollar fuentes de energía limpia y nuevas tecnologías de almacenamiento de energía altamente eficientes, debido al uso excesivo de energía fósil que ha causado graves daños ambientales. Existe un gran interés en explorar baterías de litio recargables avanzadas con capacidades deseables de energía y potencia para aplicaciones en electrónica portátil, redes inteligentes y vehículos eléctricos. En la práctica, los materiales de electrodo de alta capacidad y bajo costo desempeñan un papel importante en el avance de las baterías de ion litio. Esta revisión tiene como objetivo dar cuenta de los recientes avances en los materiales de electrodo de alta capacidad emergentes y resumir las principales barreras y estrategias correspondientes para la viabilidad práctica de estos materiales de electrodo. Los enfoques efectivos para aumentar la densidad de energía de las baterías de ion litio incluyen incrementar la capacidad de los materiales de electrodo y el voltaje de operación de salida. Ante los principales cuellos de botella en la potencia de las baterías de ion litio, los autores proponen el concepto de sistemas de baterías integradas, que prometen ser el futuro prometedor para las baterías de litio de alta energía, mejorando la densidad de energía y aliviando las preocupaciones en aplicaciones de vehículos eléctricos.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 166 veces.



4.6 Lithiated metallic molybdenum disulfide nanosheets for high- performance lithium-sulfur batteries, Li, ZN; Sami, I; (...); Chhowalla, M, Nature Energy 8 (1), pp.84 (2023).

Las baterías basadas en reacciones redox que pueden almacenar más energía que los sistemas de iones litio de última generación jugarán un papel importante en la transición energética hacia emisiones netas cero de carbono. Las baterías de litio-azufre (Li-S) han mostrado un prometedor potencial, donde el azufre eléctricamente aislante debe ser cargado en un anfitrión conductor. Aquí se informa sobre el uso de disulfuro de molibdeno bidimensional (2D) metálico de fase 1T previamente litiado (LixMoS2) como material anfitrión de azufre para baterías de Li-S de alto rendimiento en condiciones de electrolito escaso. La litización de las nanoláminas de MoS2 en fase 1T conductoras y leofilicas conduce a una mejor adsorción de los polisulfuros de litio, un transporte Li + mejorado, una cinética de reacción electroquímica acelerada y una actividad electrocatalítica superior para la conversión de polisulfuros. Estas características permiten que las baterías de celdas tipo Pouch entreguen una densidad de energía de 441 Wh kg⁻¹ y 735 Wh l⁻¹, junto con una retención de capacidad del 85,2% después de 200 ciclos. Los resultados proporcionan información sobre el diseño de cátodos de Li-S prácticos basados en materiales 2D electrocatalíticamente activos y conductores.

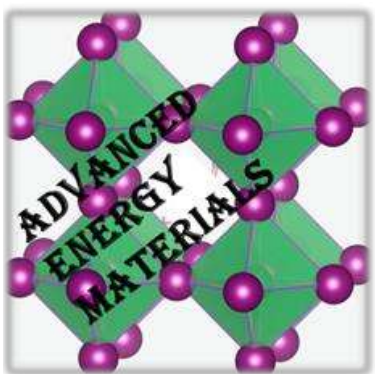
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 165 veces.



4.7 A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries, Frith, JT; Lacey, MJ and Ulissi, U, Nature Comm. 14 (1), (2023). Multidisciplinary Sciences

En el campo de las baterías de litio, a menudo existe una división significativa entre la investigación académica y las necesidades del mercado industrial. Esto se debe en parte a la falta de publicaciones revisadas por pares provenientes de la industria. Aquí se presenta un enfoque no académico sobre la investigación aplicada en baterías de litio para aclarar el enfoque y ayudar a cerrar la brecha entre la investigación académica básica e industrial. El trabajo se centra en métricas clave y desafíos a tener en cuenta al desarrollar nuevas tecnologías en esta industria. También se explora la necesidad de considerar diversos aspectos de rendimiento de forma conjunta al desarrollar un nuevo material/tecnología. Además, se investiga la idoneidad de las cadenas de suministro, la sostenibilidad de los materiales y el impacto en el costo a nivel de sistema como factores que deben tenerse en cuenta al trabajar en nuevas tecnologías. Con estas consideraciones en mente, se evalúan los últimos avances en la industria de las baterías de litio, que derivan una opinión sobre los desafíos y perspectivas de varias tecnologías.

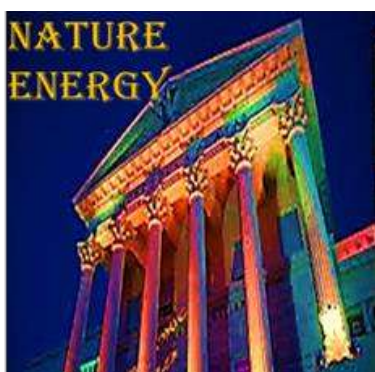
Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 160 veces.



4.9 Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes, Wang, D; Zhou, CK; (...); Talapin, DV, Science 379 (6638), 1242 (2023). Multidisciplinary Sciences

Los carburos y nitruros de metales de transición bidimensionales (MXenes) representan una gran familia de materiales que se estudian activamente para diversas aplicaciones, especialmente en el campo del almacenamiento de energía. Los MXenes se sintetizan comúnmente mediante la grabación de compuestos ternarios en capas, llamados fases MAX. En este trabajo, se demuestra una ruta sintética directa para la síntesis escalable y económica de MXenes, incluyendo compuestos que no se han sintetizado a partir de fases MAX, mediante las reacciones de metales y haluros metálicos con grafito, metano o nitrógeno. La síntesis directa permite el crecimiento por deposición química de vapor en capas de MXene y morfologías complejas similares a esferulitas que se forman a través de la flexión y la liberación de la capa de MXene para exponer una superficie fresca para una reacción posterior. Los MXenes sintetizados directamente mostraron una excelente capacidad de almacenamiento de energía para la intercalación de iones litio.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 156 veces.



4.10 Homogeneous and mechanically stable solid-electrolyte interphase enabled by trioxane- modulated electrolytes for lithium metal batteries, Zhang, QK; Zhang, XQ; (...); Huang, JQ, Nature Energy 8 (7), 725 (2023). Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary

La interfase de electrolito sólido (SEI) en las baterías de metal litio (Li) es a menudo heterogénea, contiene una amplia gama de especies y tiene una pobre estabilidad mecánica. La SEI sufre constantes fisuras y reconstrucciones durante el ciclo electroquímico, lo que va acompañado del agotamiento del Li

activo y los electrolitos, obstaculizando las aplicaciones prácticas de las baterías. Aquí se propone un diseño estructural in situ de la SEI para promover su homogeneidad y mejorar su estabilidad mecánica. Una estructura de SEI en forma de bicapas se adapta mediante electrolitos modulados por trioxano: la capa interna está dominada por LiF para mejorar la homogeneidad, mientras que la capa externa contiene Li polioximetileno para mejorar la estabilidad mecánica, lo que sinérgicamente conduce al amortiguamiento de la reconstrucción de la SEI y una deposición/extracción reversible de Li. La celda de moneda que consiste en un ánodo de metal de Li ultradelgado (50 μm) y un cátodo de alta carga (3.0 mAh cm^{-2}) con la SEI bicapa adaptada logra 430 ciclos probados a 1,2 mA cm^{-2} , mientras que la celda con una SEI derivada de aniones solo alcanza 200 ciclos bajo las mismas condiciones. Una celda tipo bolsa prototipo de 440 Wh kg^{-1} (5,3 Ah), con una baja relación de capacidad negativa/positiva de 1,8 y electrolitos escasos de 2,1 g.A h $^{-1}$, alcanza 130 ciclos.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 132 veces.

5. Trabajos más citados publicados durante el año 2024

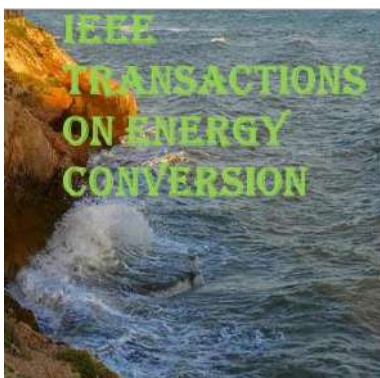


1.5 Improving battery safety by utilizing composite phase change material to delay the occurrence of thermal runaway event, Talele, V; Morali, U; (...); Fowler, M, Int. Comm. Heat Mass Transf. 155, (2024). *Thermodynamics, Mechanics*

La gestión térmica es un parámetro crucial en las baterías de iones litio para mantener la temperatura de las baterías dentro de límites de trabajo más seguros. Si no se mantiene la temperatura óptima de funcionamiento, se desencadenan condiciones de fuga térmica y se provoca la propagación del calor de una celda a otra dentro de configuraciones de nivel de paquete. En el embalaje térmico de baterías, varias normas

gubernamentales como GB 38031/32 han sugerido que, para un embalaje térmico óptimo, debe haber un retraso significativo en el punto de disparo de la fuga térmica, lo que puede evitar que un vehículo sufra una falla catastrófica, ya que el conductor recibe una alerta preventiva por el aumento de temperatura de una celda en una etapa temprana. Retrasar la ocurrencia de la fuga térmica se puede lograr de manera efectiva mediante el uso de una capa integrada de material de cambio de fase (PCM). Sin embargo, los PCMs convencionales actuales tienen una conductividad térmica más baja, lo que plantea inestabilidad en el retraso del punto de disparo de la fuga térmica. Esto se puede mejorar mediante el uso de material compuesto de cambio de fase mejorado con grafeno, en el cual el porcentaje de grafeno extendido (EG) añadido determina la mejora en la propiedad termofísica, específicamente la conductividad térmica del CPCM. Este estudio examina la fuga térmica en materiales de cátodo ampliamente utilizados, LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ (NMC) y LiFePO₄ (LFP), dentro de un perfil típico de celda prismática de gran formato con una prueba asistida por calentador comúnmente utilizada. Se monitorea el punto de disparo de la fuga térmica en los casos de celda sin CPCM y con CPCM para encontrar una posible mejora en el punto de retraso. El modelado de la fuga térmica y la respuesta estadística del régimen de seguridad muestran que sumergir baterías en un CPCM puede retrasar el inicio de la fuga térmica en 20 minutos. Al escalar a un nivel de módulo de batería 7S1P, se concluye que la adición más pequeña de EG en CPCM puede retrasar el punto de disparo de la fuga térmica y reducir las temperaturas máximas en el módulo de batería de 66 a 113,2 minutos, lo que cumple estratégicamente con las normas de seguridad de la batería.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 39 veces.



5.2 CEEMD-Fuzzy Control Energy Management of Hybrid Energy Storage Systems in Electric Vehicles, Shen, YP; Xie, JC; (...); Xiao, YQ, IEEE Trans. Energy Conv. 39 (1), 555 (2024). *Energy & Fuels Engineering, Electrical & Electronic*

Para mejorar el rendimiento del sistema de almacenamiento de energía de los vehículos eléctricos, se propone una estrategia de gestión de energía basada en una descomposición empírica en modo conjunto completo y un control difuso para atenuar el envejecimiento de las baterías de iones litio causado por la demanda de energía de alta frecuencia. En primer lugar, la demanda de energía del vehículo eléctrico se descompone en un número finito de componentes de funciones de modo intrínseco,

y cada componente se reconstruye en componentes de baja o alta frecuencia según su entropía de permutación. Luego, los componentes de baja y alta frecuencia de la demanda de energía del vehículo eléctrico se asignan a baterías de iones litio y ultracapacitores, respectivamente. Finalmente, se diseña un controlador de bucle cerrado basado en lógica difusa para mantener el estado de carga de los ultracapacitores en el nivel deseado. Se realizan experimentos bajo los ciclos de conducción HWFET, UDDS, US06 y combinados, y los resultados experimentales muestran que, en comparación con el métodos de última generación, la estrategia propuesta puede reducir eficazmente la corriente de descarga máxima de las baterías de iones litio y mantener el equilibrio del estado de carga del ultracapacitor.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 30 veces.



5.3 PEO/Li_{1.25}Al_{0.25}Zr_{1.75}(PO₄)₃ composite solid electrolytes for high- rate and ultra-stable all-solid-state lithium metal batteries with impregnated cathode modification, Zhang, YQ; Gao, HC; (...); Zhu, K, Inorg. Chem. Frontiers, 11 (4), 1289 (2024). *Chemistry, Inorganic & Nuclear*



Las baterías de metal de litio de estado sólido (ASSLMBs) son consideradas las baterías de almacenamiento de energía de próxima generación más competitivas debido a su alta densidad de energía y alta seguridad. El óxido de polietileno (PEO) es un electrolito de estado sólido ideal debido a su alta flexibilidad de cadena, alta constante dieléctrica y fuerte capacidad de disociación hacia las sales de litio. Sin embargo, la aplicación de PEO se ve severamente obstaculizada por inconvenientes como

la baja conductividad iónica a temperatura ambiente y la baja ventana electroquímica. En este trabajo, se prepara un electrolito sólido compuesto (CSSE) de Li_{1,25}Al_{0,25}Zr_{1,75}(PO₄)₃ (LAZP)/PEO con mejorada conductividad iónica, ventana electroquímica ampliada y un rendimiento estable en el ciclo de carga-descarga. El CSSE conduce a la formación evidente de una capa de LiF y Li₂CO₃ en la interface del metal de litio. Al mismo tiempo, la adición de LAZP reduce significativamente la reacción secundaria entre el PEO y el metal de litio, y suprime el deterioro de la conductividad iónica. Además, se modifica la cantidad de LiFePO₄ (M-LFP), la hoja de cátodo de las ASSLMBs, añadiendo una proporción adecuada de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs), PEO y bis (trifluorometanosulfonimida) de litio (LiTFSI) para mejorar la conductividad iónica y electrónica dentro del cátodo de las ASSLMBs. La celda completa Li/CSSE/M-LFP exhibe una capacidad de descarga específica de 152 mAh g⁻¹ a 60 °C y una tasa de 2 C, y una eficiencia de retención de capacidad del 93,5% después de 200 ciclos a 1 C. Este trabajo demuestra una estrategia efectiva para aumentar la capacidad específica, la eficiencia y el rendimiento a largo plazo de las ASSLMBs.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 26 veces.



5.4 Binary anion and cation co-doping enhance sulfide solid electrolyte performance for all-solid-state lithium batteries, Li, C; Wu, YQ; (...); Yang, Y, *Energy Mat.* 4 (1), (2024). *Energy & Fuels Materials Science, Multidisciplinary*

Los electrolitos sólidos de sulfuro son considerados un componente crucial para las baterías de litio de estado sólido (ASSLBs) debido a sus ventajas inherentes, como alta conductividad iónica y propiedades mecánicas favorables. Sin embargo, los desafíos persistentes relacionados con la estabilidad electroquímica y la compatibilidad interfacial han seguido siendo obstáculos significativos en su aplicación práctica. Para abordar estos problemas, se propone una estrategia de codopaje anión-catión para la optimización de

Li₇P₃S₁₁ (LPS) mediante una modificación química y estructural. Se investigaron sistemáticamente los efectos del codopaje en las propiedades estructurales y electroquímicas de los electrolitos de sulfuro dopados con SiO₂, GeO₂ y SnO₂. Se encontró que los cationes prefieren sustituir al P⁵⁺ de la unidad P₂S₇4⁻ dentro del LPS. Concurrentemente, los iones de oxígeno sustituyen parcialmente a los iones de azufre, lo que lleva a una mejora de la estabilidad electroquímica y un rendimiento interfacial mejorado del electrolito de sulfuro. Los efectos sinérgicos resultantes de la incorporación de óxidos ofrecen varias ventajas, incluyendo una conductividad iónica superior, mejor estabilidad interfacial y supresión efectiva de la formación de dendritas de litio. En consecuencia, la aplicación de electrolitos sólidos de sulfuro dopados con óxidos en ASSLBs ofrece rendimientos electroquímicos prometedores. Las celdas con electrolitos dopados exhiben una mayor eficiencia coulombica inicial, una eficiencia superior y una estabilidad en el ciclo en comparación con el LPS original. En general, esta investigación destaca el potencial de los electrolitos sólidos de sulfuro dopados con óxidos en el desarrollo de ASSLBs avanzadas.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 25 veces.

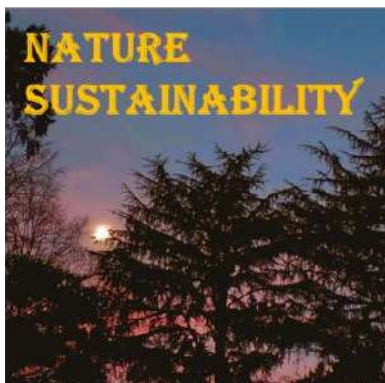


5.5 Materials challenges for aluminum ion based aqueous energy storage devices: Progress and prospects, Zheng, X; Han, CP; (...); Tang, YB, *Progress Mat. Science*, 143, (2024). *Materials Science, Multidisciplinary*

Debido a la escasez de recursos de litio, las baterías de iones litio actuales tienen dificultades para satisfacer la creciente demanda de almacenamiento de energía a largo plazo. La electroquímica recargable de iones de aluminio (Al³⁺) en medio acuoso tiene las ventajas de recursos abundantes, alta seguridad, respeto al medio ambiente y alta densidad de energía/potencia. Por lo tanto, es una opción ideal para dispositivos de almacenamiento de energía alternativos. Sin embargo, la tecnología basada en

Al³⁺ aún se encuentra en una etapa preliminar y enfrenta varios desafíos. En realidad, su cinética y reversibilidad han sido perturbadas durante mucho tiempo por el fuerte campo electrostático del Al³⁺ y las reacciones secundarias parasitarias de los electrolitos acuosos. Este artículo resume primero la historia de las baterías/capacitores de iones de aluminio acuoso (AAIBs/AAlCs) y analiza los desafíos enfrentados por el cátodo, el ánodo y el electrolito. Luego, se introducen de manera integral los avances de investigación de vanguardia, las estrategias de diseño y las limitaciones del cátodo, el ánodo, el electrolito y los dispositivos de almacenamiento de energía basados en Al³⁺, y se discuten su estructura, rendimiento y mecanismos de reacción. Finalmente, se anticipa el futuro diseño de AAIBs/AAlCs con larga vida útil, alta reversibilidad y alta densidad de energía/potencia, y se señalan direcciones de investigación prometedoras.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 24 veces.



5.6 Safe electrolyte for long-cycling alkali-ion batteries, Yi, XH; Fu, HW; (...); Lu, BG, Nature Sustainability, 7 (3), (2024). Green & Sustainable Science & Technology; Environmental Sciences; Environmental Studies

La seguridad es esencial para la sostenibilidad de las baterías, especialmente considerando que las moléculas orgánicas inflamables aún dominan la formulación del electrolito. Para un electrolito seleccionado, mejorar su seguridad a menudo es a expensas del costo y del rendimiento electroquímico de la batería. Aquí se presenta un electrolito que rompe este compromiso con una combinación de retardo a la llama, ventaja de costo y excelente rendimiento de ciclo tanto en baterías de

iones de potasio como en baterías de iones litio. El diseño racional es moderar la inflamabilidad de un solvente de glicol comúnmente utilizado introduciendo un líquido fluorado y un solvente no polar, conocidos en el mercado como Novec 7300 coolant fluid y Daikin-T5216, respectivamente. El electrolito formulado con excelente estabilidad química y térmica resulta no inflamable y funciona en un amplio rango de temperatura de trabajo de -75 a 80 °C. Cuando se ensamblan en baterías de metal de potasio, la celda $K||K$ sostiene el ciclo durante más de 12 meses, y la celda $K||$ grafito retiene el 93% de su capacidad inicial después de 2400 ciclos. Incluso en una celda de iones litio 18650 bajo condiciones adversas ($N/P = 1,08$, $E/C = 3.0$ gA h $^{-1}$), la retención de capacidad es tan alta como 96,7% después de más de 200 ciclos. Junto con un bajo costo, esta formulación sugiere un nuevo espacio en el diseño de electrolitos donde casi todos los factores que importan para la sostenibilidad de las baterías pueden estar bien equilibrados.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 24 veces.



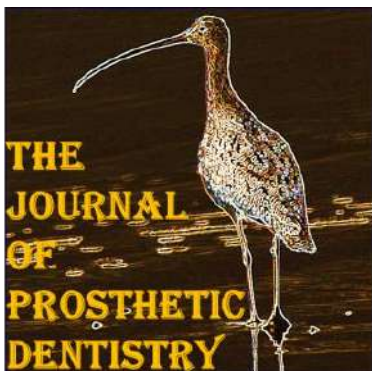
5.7 Establishing reaction networks in the 16-electron sulfur reduction reaction, Liu, RL; Wei, ZY; (...); Duan, XF, Nature, 626 (7997), (2024). Multidisciplinary Sciences

La reacción de reducción de azufre (SRR) desempeña un papel central en las baterías de azufre y litio (Li-S) de alta capacidad. La SRR implica un proceso de conversión intrincado de 16 electrones que presenta múltiples intermediarios de polisulfuro de litio y ramificaciones reactivas. Establecer la red de reacción compleja es esencial para adaptar racionalmente la SRR y mejorar las baterías Li-S, pero representa un desafío formidable. En este trabajo se investiga sistemáticamente la SRR electrocatalítica para descifrar su red utilizando un marco de grafeno poroso dopado

con nitrógeno y azufre como electrodo modelo, para entender el papel de los electrocatalizadores en la aceleración de la cinética de conversión. Combinando voltametría cíclica, espectroscopía Raman in situ y cálculos de teoría funcional de densidad, se identifican y perfilan directamente los intermediarios clave (S_8 , Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 y Li_2S) a diferentes potenciales, y se esclarecen sus vías de conversión. Se observan predominantemente Li_2S_4 y Li_2S_6 , donde Li_2S_4 representa el intermediario electroquímico clave que dicta la cinética general de la SRR. Li_2S_6 , generado (consumido) a través de una reacción de proporcionación (desproporcionación), no participa directamente en reacciones electroquímicas pero contribuye significativamente al proceso de transporte de polisulfuros. Se encuentra que el catalizador de grafeno poroso dopado con nitrógeno y azufre podría ayudar a acelerar la cinética de conversión de polisulfuros, lo que conduce a una mayor reducción de polisulfuros de litiosolubles a potenciales más altos y que, por lo tanto, mitiga el efecto de transporte de polisulfuros y aumenta el potencial de salida. Estos resultados destacan el

enfoque electrocatalítico como una estrategia prometedora para abordar los desafíos fundamentales en las baterías Li-S.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 24 veces.

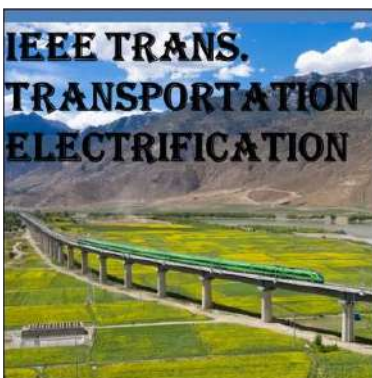


5.8 Efficiency of 3D printed composite resin restorations compared with subtractive materials: Evaluation of fatigue behavior, cost, and time of production, Daher, R; Ardu, S; (...); Duc, O, J. Prosthetic Dentistry, 131 (5), 943 (2024). Dentistry, Oral Surgery & Medicine

Los compuestos resinosos impresos en tres dimensiones (3D) se han comercializado como materiales para restauraciones definitivas. Sin embargo, hay información limitada sobre la estabilidad de la interface adhesiva y la eficiencia de estos compuestos resinosos impresos en 3D. El propósito de este estudio in vitro fue evaluar la integridad de la interface adhesiva marginal antes y después de la fatiga térmica y mecánica de una

formulación inicial de un compuesto resinoso impreso en 3D, así como evaluar la eficiencia de este método de fabricación. Molares recién extraídos fueron preparados para incrustaciones y restaurados adhesivamente con resina compuesta impresa en 3D, resina compuesta fresada, metacrilato de polimetilo fresado y disilicato de litio fresado. Se realizó un análisis marginal bajo un microscopio electrónico de barrido antes y después de la fatiga mediante carga cíclica termomecánica, y se compararon los porcentajes iniciales y terminales de margen continuo (%CM). Se registró el tiempo requerido para la producción de cada tipo de restauración, y también se compararon los costos de producción. En cuanto a los costos de producción, la impresión 3D fue la menos costosa. El costo inicial del equipo también fue menor para el método de fabricación aditiva. Sin embargo, la impresión 3D no siempre reduce considerablemente los desechos. En cuanto a la adaptación marginal, la formulación inicial evaluada de un compuesto resinoso impreso en 3D se comportó de manera similar a otros materiales de restauración definitiva bien establecidos y mejor que el metacrilato de polimetilo fresado, tanto antes como después de la fatiga. Los impresos resinosos en tres dimensiones presentan ventajas en términos de costos de equipo y consumibles, incluso para una sola restauración, así como en términos de tiempo de producción cuando se fabrican más de 8 restauraciones.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 21 veces.



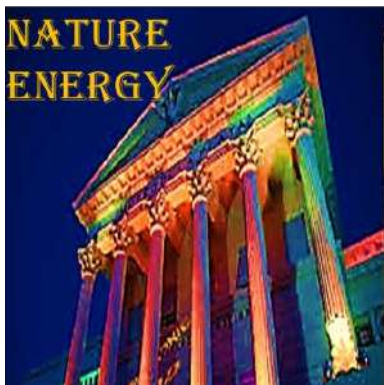
5.9 Comparative Study on the Thermal Characteristics of Solid-State Lithium-Ion Batteries, Yang, R; Xie, Y; (...); Zhang, YJ, IEEE Trans. Transportation Electrification, 10 (1), 1541 (2024). Engineering, Electrical & Electronic; Transportation Science & Technology

La temperatura de la batería afecta considerablemente su rendimiento eléctrico y seguridad. En este trabajo, se estudiaron sistemáticamente las características térmicas de una batería híbrida sólido-líquida (denominada batería de estado sólido) para el desarrollo de futuros sistemas de gestión térmica de baterías (BTMSs). Se investigaron las características de resistencia de la batería mediante medidas de espectroscopia de impedancia

electroquímica (EIS). Luego, los resultados obtenidos se relacionaron con la generación de calor y se utilizaron para explicar las tendencias de las características térmicas de la batería a diferentes temperaturas y corrientes. Además, se compararon las características de resistencia y térmicas de la batería de estado sólido con las de las baterías tradicionales de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) y LiFePO_4

(LFP) con capacidades similares. Según los resultados, la batería de estado sólido presenta una resistencia de polarización mayor que las baterías tradicionales debido a la mayor impedancia de transferencia de carga y la impedancia a través de la película provocada por el electrolito sólido. Esta mayor resistencia hace que la batería de estado sólido genere más calor y alcance una elevación de temperatura mayor, requiriendo un BTMS con mejor rendimiento de enfriamiento. Además, el aumento de temperatura de la batería de estado sólido se ve principalmente afectado por el calor reversible, y el calor de polarización es el mayor contribuyente a la generación total de calor en la batería de estado sólido.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 20 veces.



5.10 Origin of fast charging in hard carbon anodes, Li, YQ; Vasileiadis, A; (...); Hu, YS, Nature Energy, 9 (2), 134 (2024). Energy & Fuels; Materials Science, Multidisciplinary

En este estudio se investigaron de manera sistemática las características térmicas de una batería híbrida sólido-líquido, también conocida como batería de estado sólido, con el objetivo de desarrollar futuros sistemas de gestión térmica de baterías (BTMSs). Se realizaron mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para analizar la resistencia interna de la batería. Los resultados obtenidos fueron utilizados para explicar las variaciones en las características térmicas de la batería a diferentes temperaturas y corrientes eléctricas.

Además, se compararon las propiedades de resistencia y térmicas de la batería de estado sólido con las de las baterías tradicionales de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) y LiFePO_4 (LFP), que tienen capacidades similares. Según los resultados, la batería de estado sólido mostró una resistencia de polarización más alta en comparación con las baterías tradicionales, debido a una mayor impedancia de transferencia de carga y resistencia a través del electrolito sólido. Esta mayor resistencia hace que la batería de estado sólido genere más calor y alcance una temperatura más elevada, lo cual requiere un BTMS con una capacidad mejorada de enfriamiento. Además, el aumento de temperatura en la batería de estado sólido está principalmente influenciado por el calor reversible, siendo el calor de polarización el mayor contribuyente a la generación total de calor en este tipo de batería.

Hasta el 7 de julio de 2024 el trabajo fue citado 20 veces.

6. Patentes más citadas publicadas en el lapso 2020-2024

Resulta notable el incremento en el número de patentes aparecidas durante el lapso informado. Aquí sólo se listan aquellas que cuentan con el mayor número de citas (hasta 5) en el lapso analizado.

1. Coated separator with fluoropolymers used in lithium ion battery application for improved adhesive property

Assignee: Arkema Inc.

World Intellectual Property Organization, WO2020263804 A1 2020-12-30 | Language: English, Database: CPlus

The invention relates to a fluoropolymer-acrylic coating composition that can be used, for example, in coating electrodes and/or separators in electrochemical devices. A coated separator for a lithium ion battery contains the porous separator substrate, and coatings on at least one side of the separator. The coating consists of an inorganic coating on at least one side of the separator, and an adhesive organic coating on at least one side of the inorganic coating or the separator. The organic coating

contains an improved fluoropolymer-acrylic composition or a mixture of fluoropolymer and acrylic. The present invention can improve the adhesion of the coated separator to electrodes.

Citing (9)

2. Lithium secondary battery using lithium nickel cobalt aluminum oxide

Assignee: Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.

World Intellectual Property Organization, WO2020066254 A1 2020-04-02 | Language: Japanese, Database: CAplus

The present invention relates to a lithium secondary battery, which comprises: a pos. electrode that includes a pos. electrode collector and a pos. electrode active material; a neg. electrode that includes a neg. electrode collector opposing the pos. electrode; a separator that is arranged between the pos. electrode and the neg. electrode; and a non-aqueous electrolyte that has lithium ion condition. The lithium secondary battery further comprises: the pos. electrode active material includes a composite oxide including lithium and metal, the metal includes at least a transition metal, when charging is performed, metallic lithium is deposited on the neg. electrode, when discharging is performed, metallic lithium is melted from the neg. electrode. The lithium secondary battery also comprises: a first length of the pos. electrode collector in a first direction is less than a second length of the pos. electrode collector in a second direction intersecting with the first direction, a spacer is provided between the pos. electrode and the separator such that a space for storing metallic lithium between the pos. electrode and the neg. electrode is formed, a straight line can be drawn along the first direction so as to allow the straight line to pass through the spacer at least three points.

Citing (8)

3. Thermal barrier material for a rechargeable electrical energy storage system

Assignee: 3M

Innovative Properties Company World Intellectual Property Organization, WO2021022130 A1 2021-02-04 | Language: English, Database: CAplus

A multilayer material for use as a thermal insulation barrier and/or flame barrier in a rechargeable elec. energy storage system is provided. The multilayer material comprises at least one inorganic fabric layer bonded to a nonwoven layer comprising inorganic particles and inorganic fibers by an inorganic adhesive, wherein the inorganic adhesive. The inorganic adhesive can be a modified inorganic adhesive comprising at least 99 weight% inorganic constituents and an organic additive of at least 0.01 weight% and less than 1 weight % based on a total solids content of the inorganic adhesive.

Citing (8)

4. A battery assembly method and lithium battery

Assignee: SVOLT Energy (Wuxi) Co., Ltd.

China, CN113991186 A 2022-01-28 | Language: Chinese, Database: CAplus

[Machine Translation of Descriptors]. The present invention relates to a battery assembly technology, in particular to a battery assembly method and lithium battery. The said battery assembly method comprises: preparation of batteries; the positive pole is arranged with the first end of the housing, and insulated from each other; the prepared battery core into the interior of the housing; the

batteries positive pole column and aluminum welding; the negative electrode plate and the second end of the housing, welded to the batteries sealed within the housing. The present invention provides a battery assembly method, through the positive pole and the first end of the housing is arranged, and insulated from each other, achieve positive pole is fixedly connected with the housing of battery core, and through the positive pole column and aluminum welding, realizes batteries by aluminum column is fixedly connected with the housing, Compared with traditional welding, reducing the connection between the first end face formed on the welding pad printing, thereby increasing the first end is in communication with the external electrical connection of the contact area, reduces the internal resistance of the battery, increase the flow capacity, and thus can improve the flow capacity of battery assembly.

Citing (8)

5. Band batteries for smart wearable devices

Assignee: Honda Motor Co., Ltd.

United States, US20200243808 A1 Language: English, Database: CAplus | 2020-07-30 | Lithium-ion battery and device

Citing (7)

6. Hybrid functional fluoropolymers with an improved adhesive property for a separator coating in lithium ion battery application

Assignee: Arkema Inc.

World Intellectual Property Organization, WO2020263936 A1 2020-12-30 | Language: English, Database: CAplus

A coated separator for a lithium ion battery contains the porous separator substrate, and coatings on at least one side of the separator. The organic coating contains a silane functionalized fluoropolymer-acrylic composition or amixture of silane functionalized fluoropolymer and non- silane functionalized fluoropolymer. The present invention can improve the adhesion of the coated separator to electrodes and offer good swelling properties in electrolyte.

Citing (7)

7. Lithium-ion battery and device

Assignee: Contemporary Amperex Technology Co., Limited

China, CN112349962 A 2021-02-09 | Language: Chinese, Database: CAplus

Provided are a Li-ion battery and device. The Li-ion battery comprises a battery housing, an electrolyte, and an electrode assembly. The electrolyte comprises a Li salt and an organic solvent, and the electrode assembly consists of a pos. electrode plate, a neg. electrode plate, and a separator film. The pos. electrode plate comprises a pos. electrode current collector and a pos. electrode membrane arranged on ≥ 1 surface of the pos. electrode current collector and comprising a pos. electrode active material; the neg. electrode plate comprises a neg. electrode current collector and a neg. electrode membrane arranged on ≥ 1 surface of the neg. electrode current collector and comprising a neg. electrode active material. The Li salt comprises ≥ 1 of compound having general formula: $Rf_1-[(O=S(=O)-N)_n-(O=S(=O)-Rf_2)_n](Li^+)$, in which n is an integer from 1-3, Rf1 and Rf2 are C_mF_{2m+1} , in which m is an integer from 0-5, Rf1 and Rf2 are the same or different, and the group margin of the

Li-ion battery is 85%-95%. The Li-ion battery has the advantages of good cycle performance, good rate performance, high safety performance, and good low-temperature discharge performance.

Citing (6)

8. Lithium ion battery

Assignee: Shenzhen Capchem Technology Co., Ltd.

China, CN114068936 A 2022-02-18 | Language: Chinese, Database: CAplus

In order to solve the problem that the high-temperature storage performance and the rate capability of existing lithium ion batteries are difficult to be considered at the same time, the present invention provides a lithium ion battery, comprising a pos. electrode containing a pos. electrode material layer, a neg. electrode, and a non- aqueous electrolyte. The pos. electrode material layer comprises a pos. electrode active material; the pos. electrode active material is doped or coated with one or more structurally stable elements of Mg, Al, Zr, W, F and B and one or more solid oxygen elements of Ti, Cr, Mo and rare earth elements; the non-aqueous electrolyte comprises a solvent, an electrolyte salt, and an additive; the additive comprises a compound represented by a structural formula (I); and the lithium ion battery satisfies the following condition: $0.01 \leq a \times b / (c + d) \leq 60$. According to the lithium ion battery provided by the present invention, the rate capability and the high-temperature storage performance of the battery can both be effectively improved.

Citing (6)

9. Lithium ion battery having high-temperature cycle performance

Assignee: Shenzhen Capchem Technology Co., Ltd.

China, CN114094109 A 2022-02-25 | Language: Chinese, Database: CAplus

In order to overcome the problem of insufficient cycle performance of the existing high voltage lithium ion battery, the present invention provides a lithium ion battery comprising a cathode comprising a cathode material layer, an anode and a non-aqueous electrolyte. Wherein the cathode material layer comprises a cathode active material and the cathode active material comprises $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$, and M is at least one element selected from the group consisting of Mn and Al. And said cathode active material is doped or coated with an E element, wherein said E element is selected from one or more of Ba, Zn, Ti, Mg, Zr, W, Y, Si, Sn, B, Co and P, and the potential range of said cathode active material with respect to lithium metal is ≥ 4.25 V. The non- aqueous electrolyte includes a solvent, an electrolyte salt, and an additive including a compound represented by the structural formula 1. The lithium ion battery according to formula 1 satisfies the following conditions: $0.1 \leq (H/T) \times M / 1000 \leq 10$; And $80 \leq H \leq 150$, $0.005 \leq T \leq 0.8$, $0.05 \leq M \leq 3$. The present invention provides a lithium ion battery having low battery resistance and excellent high temperature cycling performance.

Citing (6)

10. Electrode piece and electrochemical device

Assignee: Ningde Contemporary Amperex Technology Co., Ltd.

China, CN110660957 A 2020-01-07 | Language: Chinese, Database: CAplus

The present application relates to the field of batteries, and in particular relates to an electrode plate, an electrochemical device, a battery module, a battery pack, and an apparatus. The electrode plate of the present application comprises a current collector and an electrode active material layer disposed on at least one surface of the current collector, wherein the current collector comprises a support layer and a conductive layer disposed on at least one surface of the support layer, and a single-side thickness D_2 of the conductive layer satisfies: $30\text{ nm} \leq D_2 \leq 3\mu\text{m}$. A conductive primer layer containing a conductive material and a binder is further provided between the current collector and the electrode active material layer, and the binder in the conductive primer layer comprises an acrylic- or acrylate-based aqueous binder. The electrode plate of the present application has good processability and the electrochemical device comprising said electrode plate has high energy density, good electrical performance, and long-term reliability.

Citing (6)

11. Method for recycling lithium batteries

Assignee: Duesenfeld GmbH

The invention relates to a method for recycling lithium batteries, comprising the following steps: (a) digesting of a ground material, containing ground components of electrodes of lithium batteries, with concentrated sulfuric acid at a digestion temperature (TA) of at least 100°C, in particular at least 140°C, so that off-gas and a digestion material are produced; (b) discharging the off-gas; and (c) wet-chem. extracting of at least one metal component of the decomposition material.

Citing (5)

12. Electrolyte for lithium secondary battery, and lithium secondary battery comprising same

Assignees: LG Chem, Ltd.; IUCF-HYU (Industry- University Cooperation Foundation Hanyang University)

World Intellectual Property Organization, WO2021006704 A1 2021-01-14 | Language: Korean, Database: CAplus

The present invention provides an electrolyte for a secondary battery, and a Li secondary battery comprising same, the electrolyte comprising a 1st electrolytic solution represented by the following chemical formula 1 and a 2nd electrolytic solution represented by the following chemical formula 2. [Chem. formula 1] $M_1N_1X_1-n(SO_2)$ [Chem. formula 2] $M_2N_2X_2-m(SO_2)$ (In chemical formulas 1 and 2, M_1 and M_2 are each independently an alkali metal and are different from each other, N_1 and N_2 are each independently at least one metal selected from an alkali metal, a transition metal and a post-transition metal, X_1 and X_2 are each independently a halogen atom, and n and m are each independently an integer of 1-4.).

Citing (5)

13. Method for recovering valuable material from lithium-ion secondary battery

Assignee: Dowa Eco-System Co., Ltd.

Japan, JP2020064855 A 2020-04-23 | Language: Japanese, Database: CAplus

The disclosed recovery method of valuable materials from lithium-ion secondary battery comprises the following steps: (1) heat treating the lithium ion secondary battery, (2) crushing the heat-treated product obtained in the heat-treating, (3) classifying the crushed material obtained in the crushing

into a coarse-grained product and a fine-grained product, and (4) wetting magnetic separation of fine-grain products obtained in the classification. According to the present invention, provided is a valuable material from lithium-ion secondary battery capable of recovering metal such as cobalt nickel in a grade from a low anode current collector, a fluorine grade, and a material grade derived from an anode active material.

Citing (5)

14. Construction of battery module comprising many battery cells with reliable temperature-control

Assignee: Robert Bosch GmbH

Germany, DE102018220937 A1 2020-06-04 | Language: German, Database: CAplus

This invention discloses a battery module comprising a plurality of battery cells with reliable temperature-control through a temperature-control fluid flowing through the flow space. The battery cells, in particular lithium-ion battery cells, which are accommodated in a receiving space formed by a housing of the battery module, wherein the housing of the battery module furthermore forms a receiving element for receiving a cover plate, wherein a cover plate is received in the receiving element in such a way that the cover plate and the housing form a flow space through which temperature control fluid can flow, wherein the housing of the battery module continues to sep. the flow space from the receiving space in a fluid-tight manner.

Citing (5)

15. Negative electrode tab and secondary battery

Assignee: Ningde Contemporary Amperex Technology Co., Ltd.

China, CN110867560 A 2020-03-06 | Language: Chinese, Database: CAplus

The invention relates to the field of electrochemistry, in particular to a neg. pole piece and secondary battery comprising the same. The invention provides a neg. pole piece, which comprises a neg. current collector, a first neg. active material layer arranged on at least one surface of the neg. current collector and a second neg. active material layer arranged on the first neg. active material layer, wherein the first neg. active material layer comprises a first neg. active material, and the second neg. active material layer comprises a second neg. active material; the first neg. electrode active material satisfies $1 \text{ GPa} \leq \text{Young's modulus} \leq 10 \text{ GPa}$, and the second neg. electrode active material satisfies $11 \text{ GPa} \leq \text{Young's modulus} \leq 30 \text{ GPa}$. The invention provides a novel neg. pole piece, wherein a neg. pole active material layer formed by a neg. pole active material with a certain proportion of high Young modulus is formed on the upper layer, so that the energy d. of a battery cell can be effectively improved, and meanwhile, the cost is reduced.

Citing (5)

16. Aluminum alloy foil for lithium-ion secondary battery and its production method

Assignee: Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.

World Intellectual Property Organization, WO2020137394 A1 2020-07-02 | Language: Japanese, Database: CAplus

The present invention relates to an aluminum alloy foil comprising the following components in mass percentage: Fe: 1.0% or more and 1.8% or less, Si: 0.09% or more and 0.20% or less, Cu: 0.005% or more and 0.05% or less, and Mn: 0.01 mass% or less, the balance is Al and unavoidable impurities. The aluminum alloy foil has crystal orientation anal. per unit area by backscattered electron diffraction (EBSD) with high-angle grain boundaries (HAGBs) with misorientation of 15° or more, the ratio of the lengths of the low-angle grain boundaries (LAGBs) having an orientation difference of 2° or more and less than 15° is 'HAGBs/LAGBs>2.0', and the Cu orientation d. is 40 or less and the R orientation d. is 30 or less as a texture.

Citing (5)

17. Rechargeable battery, battery module related thereto, battery pack, and device

Assignee: Contemporary Amperex Technology Co., Limited

China, CN112420998 A 2021-02-26 | Language: Chinese, Database: CAplus

A rechargeable battery comprises: a pos. electrode plate, a neg. electrode plate, a separator membrane separating and located between the pos. electrode plate and the neg. electrode plate, and an electrolyte. The neg. electrode plate comprises a neg. current collector and a layer of a neg. active material provided on ≥ 1 side of the neg. current collector. The electrolyte comprises an organic solvent and a Li salt. The neg. active material comprises a core structure as well as a polymer network cladding layer that is coated on at least a portion of a surface of the core structure and accounts for $\geq 0.5\%$ to $\leq 10\%$ of the total weight of the neg. active material. The core structure comprises SiO_x ($0 < x < 2$). The network cladding layer is derived from a polymer having ≥ 1 functional groups selected from a cyano group, an amide group, an imide group, a sulfonyl group, a carboxyl group, and a sulfonyl group. The Li salt comprises a 1st Li salt having general formula: $\text{R1}-[(\text{O}=\text{S})(=\text{O})-\text{N}]_n\text{Li}^+-[\text{O}=\text{S}(=\text{O})-\text{R2}]$ (I). In formula I, R1 and R2 independently represent a F atom, a fluorinated alkyl group having 1-20 C atoms, or a fluoroalkoxy group having 1-20 C atoms, and n is an integer and is 1, 2, or 3.

Citing (5)

18. Electrode assembly, and electrochemical device containing the same

Assignee: Ningde Amperex Technology Ltd.

China, CN113826240 A 2021-12-21 | Language: Chinese, Database: CAplus

The title electrode assembly comprises a cathode sheet, an anode sheet, an isolation film and a cathode lug. The cathode sheet comprises a cathode current collector and a cathode active material layer arranged thereon. The anode sheet comprises an anode collector and an anode active material layer arranged thereon. The isolation film is arranged between the cathode sheet and the anode sheet. The cathode active material layer is provided with a first groove, one end of the cathode lug is arranged in the first groove, and is elec. connected with the cathode current collector. The anode active material layer is provided with a second groove. The second groove corresponds to the first groove. The second groove extends to the anode current collector along the thickness direction of the electrode assembly. The second groove is provided with a first protective adhesive to ensure the thickness consistency between the groove and main area of the electrode sheet, for improving undervoltage problem at the electrode lug position and reduce risk of short circuit. The electrochemical device comprises the electrode assembly.

Citing (5)

19. Secondary battery cell and method of its production

Assignee: Varta Microbattery GmbH European Patent Organization, EP3916877 A1 2021-12-01 | Language: German, Database: CAplus

An energy storage cell comprises a composite which is composed of strip-shaped electrodes and separators and which is in the form of a cylindrical winding having two end faces and a winding casing located there between. The electrodes each have current collectors and are arranged within the composite so as to be offset in relation to one another, so that a long edge of a neg. electrode protrudes from one of the end faces and a long edge of a pos. electrode protrudes from the other end face. The composite is oriented axially in a housing which comprises a tubular metal housing part having a circular opening at the end, so that the winding casing rests against the inner face of the tubular housing part. In order to elec. contact one of the electrodes, the cell comprises a contact element which is in direct contact with one of the long edges protruding from one end face and which is connected to this long edge preferably by means of welding. The contact element that is used is a contact element having a circular edge, an annular seal made of an elec. insulating material is fit onto the circular edge of the contact element, and the circular opening at the end of the tubular housing part is closed by means of the contact element.

Citing (5)

20. High-temperature lithium secondary battery electrolyte and battery

Assignee: Guangzhou Tinci Materials Technology Co.,Ltd.

China, CN110931869 A 2020-03-27 | Language: Chinese, Database: CAplus

The invention relates to the tech. field of secondary batteries, specifically to a high-temperature lithium secondary battery electrolyte and a battery cell. The high- temperature lithium secondary battery contains an additive composition consisting of a diisocyanate compound and a bicyclic sulfate compound. When the compounds are used together, by means of a synergistic effect, a flexible, thin and uniform SEI film is formed on the surface of a neg. electrode of the lithium secondary battery, while the surface of a pos. electrode is passivated, thus inhibiting the amount of gas produced by the lithium secondary battery during high-temperature storage periods, improving high-temperature cycling performance and high-temperature storage properties, and increasing cycle life.

Citing (5)

21. Recycling method of waste lithium ion battery cathode material with high recycling rate

Assignee: Ningxia Baichuan New Material Co., Ltd.

China, CN111825110 A 2020-10-27 | Language: Chinese, Database: CAplus

The title method includes: (1) performing calcination reduction of lithium ion battery cathode material powder, crushing, and sieving. (2) Adding water, mixing, feeding carbon dioxide, reacting, and filtering to obtain lithium hydrogen carbonate solution and water leached residue. (3) Evaporating the lithium hydrogen carbonate solution, washing, and drying to obtain lithium carbonate. (4) Adding the water leached residue to acid (sulfuric acid, hydrochloric acid, etc.) solution, and leaching to obtain leachate containing nickel, cobalt, manganese, aluminum, copper, iron. (5) Adding iron powder, reacting, and filtering to obtain solution after copper removal. (6) Adding sodium sulfate, stirring, dropwise adding hydrogen peroxide, adjusting pH with alkali (sodium hydroxide, ammonia water, etc.) solution to 1.5-2, reacting, cooling, adjusting pH to 3-4, and filtering to obtain solution after removing iron and aluminum. (7) Adjusting pH with acid solution to 1.5-2.5, feeding organic extractant (P204), and extracting to obtain aqueous phase. And (8) adding soluble nickel salt (nickel sulfate, nickel nitrate, etc.), cobalt salt (cobalt sulfate, cobalt nitrate, etc.) or manganese salt

(manganese chloride, manganese nitrate, etc.), adding ammonia water and alkali solution, performing coprecipitation, and filtering to obtain the final product ($\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$). The invention realizes resource recycling, and can be directly used in preparation of battery ternary cathode materials.

Citing (5)

22. Cathode plate and preparation method thereof, lithium ion battery and vehicle

Assignee: Huizhou BYD Battery Co., Ltd.

China, CN110729451 A 2020-01-24 | Language: Chinese, Database: CAplus

The title battery cathode plate comprises a cathode current collector and a cathode material layer positioned on the cathode current collector, and is characterized by further comprising a lithium supplement layer. The lithium supplement layer is positioned between the cathode current collector and the cathode material layer or the lithium supplement layer is positioned on the surface of the cathode material layer. The lithium supplement layer comprises a lithium supplement material and a first binder, the lithium supplement material comprises a core and a coating layer positioned on the surface of the core. The core comprises at least one lithium ion compound. The coating layer comprises carbon and metal carbide. The invention also provides a preparation method of the battery cathode plate, a lithium ion battery containing the battery cathode plate and a vehicle containing the lithium ion battery. The application can supplement the active lithium consumed by the SEI film by forming a lithium supplement layer in the cathode electrode plate of the battery, and greatly improve the energy density of the battery.

Citing (5)

23. Method for recycling valuable metals step by step from waste lithium ion battery materials

Assignee: BGRIMM Technology Group Co., Ltd.

China, CN111118294 A 2020-05-08 | Language: Chinese, Database: CAplus

The invention discloses a method for recycling valuable metals step by step from waste lithium ion battery materials, the method can recover valuable metals such as lithium, cobalt, nickel, iron and manganese in waste lithium ion battery electrode step by step, the method is simple, pollution-free and low cost. The method comprises the following steps of: mixing the cathode of the battery with reducing agent/reducing roasting to treat the cathode-anode mixture of the battery, adding acid, leaching, and performing magnetic separation to obtain nonmagnetic products and nickel/cobalt/iron magnetic products.

Citing (5)

24. Network of metal fibers, method for producing a network of metal fibers, electrode and battery

Assignee: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V.

European Patent Organization, EP3598526 A1 2020-01-22 | Language: English, Database: CAplus

Assignee: Huizhou BYD Battery Co., Ltd.

The present invention relates to a network of metal fibers, comprising a plurality of metal fibers fixed to one another; wherein at least some of the plurality of metal fibers has a length of 1.0 mm or more, a width of 100µm or less and a thickness of 50µm or less. The invention further relates to a method comprising step (a) of providing a plurality of metal fibers and placing the metal fibers in a hot press and step (b) of subjecting the plurality of metal fibers in the hot press to a predetermined pressure and temperature for a predetermined period of time to produce the network by sintering the plurality of metal fibers one to another forming points of contact between the metal fibers, wherein in step (b) the pressure is ≥ 160 MPa and the temperature is 20-95% of the melting temperature of the material of the metal fibers.

Citing (5)

25. Coating of separator for Li-ion batteries based on PVDF latex acrylate

Assignee: Arkema France

World Intellectual Property Organization, WO2022200724 A1 2022-09-29 | Language: French, Database: CAplus

The invention relates to a coating based on a fluoro acrylate polymer latex comprising inorganic particles, said coating exhibiting a very good compromise between, on the one hand, dry adhesion and adhesion in the wet state, and, on the other hand, between adhesion and ionic conductivity This coating is intended for a separator application, in particular for Li-ion batteries. The invention also relates to a Li-ion battery comprising a separator covered with such a coating.

Citing (5)

26. Lithium secondary battery comprising inorganic electrolyte solution

Assignees: LG Chem, Ltd.; IUCF-HYU (Industry- University Cooperation Foundation Hanyang University)

World Intellectual Property Organization, WO2020013667 A1 2020-01-16 | Language: Korean, Database: CAplus

The present invention provides a lithium secondary battery comprising a pos. electrode, a neg. electrode, a separator interposed between the pos. electrode and the neg. electrode, and a sulfur dioxide-based inorganic electrolyte solution, wherein the neg. electrode includes a carbon material coated with titanium dioxide (TiO_x , $0 < x < 2$) as a neg. electrode active material. According to the present invention, the titanium dioxide improves wettability of the inorganic electrolyte solution and surface charge transfer reactions of the carbon material neg. electrode and minimizes interfacial resistance of the carbon material/inorganic electrolyte solution, and thus can improve high-rate charging/discharging characteristics.

Citing (5)

27. Solid electrolyte composition and production method for solid electrolyte member

Assignee: Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.

World Intellectual Property Organization, WO2020137189 A1 2020-07-02 | Language: Japanese, Database: CAplus

The invention relates to a solid electrolyte composition which can suppress deterioration in ionic conductivity of an ion-bonding solid electrolyte material. The solid electrolyte composition contains an organic solvent and an ion-bonding solid electrolyte material that does not contain the element sulfur, wherein the organic solvent contains at least one selected from the group consisting of a hydrocarbon and a compound having a functional group, and the functional group is at least one selected from the group consisting of an ether group, a halogen group, and a Si-O-C group.

Citing (5)

28. Heat shield for use with batteries in electric vehicles with impact-absorbing, heat protection and other layers to improve protection of vehicle during thermal runaway

Assignee: CrossLink GmbH

World Intellectual Property Organization, WO2020221808 A1 2020-11-05 | Language: German, Database: CAplus

Citing (5)

29. Dielectric thermal management fluids and methods for using them

Assignee: BP P.L.C.

World Intellectual Property Organization, WO2020007954 A1 2020-01-09 | Language: English, Database: CAplus

This disclosure relates generally to thermal management fluids. This disclosure relates more particularly to dielec. thermal management fluid that includes one or more dielec. fluids and one or more halocarbons, and methods of using such thermal management fluids.

Citing (5)

30. Functional layer for electrochemical elements, separator with functional layer for electrochemical elements, and electrochemical element

Assignee: Zeon Corporation

World Intellectual Property Organization, WO2020175079 A1 2020-09-03 | Language: Japanese, Database: CAplus

The title functional layer for electrochemical elements has excellent process adhesiveness and heat resistance, and enables the achievement of good electrolyte solution pour ability. The functional layer contains inorganic particles and a particulate polymer. When the surface of the functional layer is viewed in plan, the ratio of the area occupied by the inorganic particles per unit area of the surface of the functional layer is >90%, the volume average particle diameter of the particulate polymer is 1.0-10.0µm, and the volume average particle diameter of the particulate polymer is larger than the thickness of the inorganic particle layer.

Citing (5)

Conclusiones

Este aporte actualiza el acopio bibliográfico de un lapso relativamente breve en tiempo, cuatro años, pero mucho más intenso en importancia, impacto y aplicaciones. El trabajo está enriquecido por todas las decenas de citas bibliográficas referidas y, subsecuentemente, en las que se basa cada una de las publicaciones que se han tomado de base para la elaboración del presente estudio. Sólo han transcurrido cuatro años desde que presentamos la primera colección bibliográfica. La desactualización que se produciría si se desandara este camino sería muy grande y el mismo caso práctico, sin quererlo, nos lleva a ratificar una vez más, la importancia que adquieren todas las variables, desarrollo y aplicaciones tecnológicas, por un lado, y una constante actualización básica por el otro. La dinámica indica la importancia que adquieren nuevas tecnologías, el medioambiente, el eventual reemplazo del litio por el sodio, entre otras cuestiones latentes a reflexionar y tener en cuenta.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), a la UNLP, al CCT CONICET-La Plata, al CONICET, a la ANPCyT, al MINCyT nuestra gratitud de siempre. Especialmente quisiéramos reconocer a nuestros compañeros y amigos alemanes, científicos de la Freie Universität Berlin, Holger Pernice y Sebastian Riedel y de la Universität Bielefeld, Georg Stammer y Norbert Mitzel. Ellos hicieron realidad el decir de José Larralde en Herencia pa' un hijo gaucho: p'al amigo que precisa trabaje sin interés, pa' ayudar no hay una vez, nunca cuente sus gauchadas, acordarse y dar patadas, no aparejan honradez: ¡gracias a todos ellos por tantas gauchadas!

Autores

+++++

Rosana M. Romano

romano@quimica.unlp.edu.ar

Boulevard 120 Nro. 1465, La Plata, Argentina

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

Agustín Spaltro

aspaltro@quimica.unlp.edu.ar

Boulevard 120 Nro. 1465, La Plata, Argentina

Doctor en Química (orientación Química Orgánica) de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), Jefe de Trabajos Prácticos de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas de la

UNLP, Miembro de la Carrera del Profesional de Apoyo del CONICET, se desempeña como Profesional Adjunto en el CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica) dependiente del CONICET, UNLP y asociado con CIC.

Carlos O. Della Védova

carlosdv@quimica.unlp.edu.ar

Boulevard 120 Nro. 1465, La Plata, Argentina

Doctor en Química (orientación Fisicoquímica) 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, Profesor honorario de la Universidad Nacional de Tucumán, Vicedirector del CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica) dependiente del CONICET, UNLP y asociado con CIC.

Impacto de la industria del litio sobre el ambiente y la salud humana (trabajadores y población vecina)

Andrés Porta y Víctor D. Monópoli

Resumen

Existe una creciente preocupación mundial por la exposición ambiental al litio (Li) proveniente de su explotación, uso y eliminación inadecuada de sus productos. Anualmente se producen unas 77.000 toneladas. Dada su baja concentración natural, su creciente presencia se vincula directamente con la actividad antropogénica. Resulta relevante analizar cuantitativamente los impactos asociados a los sistemas de extracción de sales de Li, al proceso de producción, reciclado y disposición final de sus productos, en particular baterías de ion litio. La Evaluación de Riesgo Ambiental permite identificar los factores críticos del estrés ambiental asociados y referidos a los componentes más vulnerables del ecosistema y a la salud de la población, con el objeto de generar indicadores para su seguimiento y gestión, e incluso proponer medidas de mitigación o remediación.

Se propone una gestión adecuada de la producción, reciclado y disposición final de productos con litio, mediante normas apropiadas y la aplicación de controles regulatorios, incluyendo esquemas regionales de recolección y reciclaje de baterías. Mediante el Análisis del Ciclo de Vida se puede evaluar el desempeño ambiental de baterías, considerando su ciclo completo y los cambios tecnológicos, para protocolizar acciones preventivas, incluyendo medidas para la prevención de incendios y la contención de aerosoles generados.

Palabras clave: Litio ambiental; Litio salud; Evaluación de Riesgo Ambiental; Análisis de ciclo de vida; Vulnerabilidad del ecosistema

Abstract

There is growing global concern about environmental exposure to lithium (Li) from its extraction, use, and improper disposal of lithium products. Approximately 77,000 tons are produced annually. Given its low natural concentration, its increasing presence is directly linked to human activity. It is relevant to quantitatively analyze the impacts associated with lithium salt extraction systems, the production process, recycling, and final disposal of lithium products, particularly lithium-ion batteries. Environmental Risk Assessment allows for the identification of critical environmental stress factors related to the most vulnerable components of the ecosystem and to public health, with the aim of generating indicators for monitoring and management, and even proposing mitigation or remediation measures.

Proper management of the production, recycling, and final disposal of lithium products is proposed, through appropriate standards and the application of regulatory controls, including regional battery collection and recycling schemes. Life Cycle Analysis can be used to evaluate the environmental performance of batteries, considering their complete cycle and technological changes, in order to establish preventive actions, including measures for fire prevention and the containment of generated aerosols.

Keywords: Environmental lithium; Lithium and health; Environmental Risk Assessment; Life cycle analysis; Ecosystem vulnerability

1. Introducción

«Proponemos que los países compartan la responsabilidad de cómo y dónde se explota el litio. Es importante apoyar el desarrollo y la aplicación de herramientas de planificación y gestión ambiental, para minimizar el impacto de los proyectos. Alentamos a apoyar la investigación y la innovación para la aplicación de nuevas tecnologías, que consuman menos agua y provoquen un menor impacto socioambiental»

Román Baigún, coordinador del Programa Conservando los Humedales Altoandinos, Wetlands international.

Existe una creciente preocupación mundial por la exposición ambiental al litio (Li) proveniente de la explotación, el uso y la eliminación inadecuada de productos que contienen dicho elemento. De hecho, la producción mundial anual de Li es actualmente de 77.000 toneladas al año, triplicando los niveles del año 2000. Esta situación es impulsada por el progresivo uso de baterías recargables de iones de litio (Li⁺) en productos electrónicos y vehículos eléctricos, promovida por el acuerdo COP21 (París, 2015) firmado por 195 países con el objeto de mitigar el calentamiento global, mediante el consenso de “neutralidad de carbono” para mediados del siglo XXI, a través de “energías limpias”.

Las baterías de iones de litio (LIBs) son la clave para el desarrollo de vehículos eléctricos (EV) y el almacenamiento de la energía obtenida por medios sustentables (eólica, voltaica). Entre 2020 y 2040, se estima que la demanda mundial de Li crecerá de 73,4 a 373,5 kt/año, según las políticas declaradas, mientras que un escenario completo de desarrollo sostenible requiere 1160,7 kt/año. Los sectores de vehículos eléctricos y almacenamiento representaban en 2020 el 29% de la demanda total de Li, mientras que se prevé un incremento al 74% y al 92% en ambos escenarios, respectivamente, para 2040 debido al rápido despliegue de vehículos eléctricos y de sistemas de almacenamiento de energía en el citado contexto de neutralidad de carbono (1-3).

El Li se encuentra ampliamente distribuido en los compartimentos ambientales (aire, agua, suelo y biota), siendo potencialmente dañino para microorganismos, plantas, animales y personas, cuando su concentración excede el umbral seguro. Mientras que se describen niveles importantes en agua superficial, e incluso agua de red en zonas densamente pobladas, los niveles de Li en diversos medios ambientales siguen siendo en gran medida desconocidos. Se describen como fuentes de la contaminación del suelo y del agua tanto la degradación de desechos electrónicos, por lixiviación desde los vertederos, como los sitios de extracción y producción de sales purificadas. Otros ejemplos de su ingreso al ambiente lo constituyen la grasa vehicular (contiene 1% de Li), el lavado y escurrimiento de las carreteras, las cerámicas y los medicamentos estabilizadores del estado de ánimo formulados con litio (1-4).

Dada la baja concentración del Li en corteza terrestre superior (20 a 60 mg/kg), y lo difícil de su lixiviación natural desde los minerales que lo contienen, su presencia creciente en los medios ambientales se vincula de modo decisivo por la actividad antropogénica. En efecto, mientras que la movilización de Li de la corteza terrestre por actividades humanas (minería, quema de carbón y uso de aguas subterráneas) es mayor a 1.000 kt/año, la originada en procesos naturales (meteorización química y mecánica, y/o actividad volcánica) es de unos 226 kt/año (2, 3).

En este contexto, resulta de particular interés desarrollar un análisis cuantitativo de los impactos asociados tanto a los sistemas de extracción de sales de Li, como al proceso de producción, reciclado y disposición final de productos con litio, en particular baterías de ion litio (LIBs).

El análisis de las prácticas de extracción en salares, tales como los presentes en el área andina ubicada entre norte de Argentina y Chile, y el sur de Bolivia, denominado ‘triángulo del litio’, incluyendo extensos salares como el Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile), Olaroz y Salinas Grandes (Argentina), desde una perspectiva ambiental y sanitaria, requiere considerar también los riesgos asociados para la salud humana y del ecosistema. En este sentido, la metodología de Evaluación de Riesgo Ambiental permite identificar los factores críticos del estrés ambiental asociados a la actividad y referidos a los componentes más vulnerables del ecosistema y a la salud de la población, con el objeto de establecer puntos finales sensibles que permitan generar indicadores para el seguimiento

de la actividad, e incluso proponer medidas de mitigación o remediación. Un marco conceptual sólido y completo para el desarrollo metodológico de dicha propuesta es el correspondiente a las evaluaciones de riesgo brindado por la US EPA en 2003 (1, 4, 5).

Respecto a la producción, reciclado y disposición final de productos con litio resulta clave la gestión adecuada de los mismos, para lo cual se requieren normas apropiadas y la aplicación de controles regulatorios, incluyendo esquemas nacionales y regionales de recolección y reciclaje de baterías. El objetivo es evitar la liberación de una amplia gama de contaminantes, como metales pesados, ácido fluorhídrico, y varios electrolitos, con riesgos para la salud humana y la calidad ambiental. En tal sentido, la evaluación del desempeño ambiental de estos productos debe considerar su ciclo completo y los cambios tecnológicos. Este estudio requiere de una metodología particular denominada Análisis del Ciclo de Vida (6-9). Dicho análisis comienza con el reconocimiento de las distintas tecnologías en uso, analizando los puntos críticos del proceso, considerados desde el cuidado ambiental y de la salud de los trabajadores, y protocolizando las acciones preventivas a considerar. Respecto a la salud de los trabajadores, se analizan los procesos con el fin de identificar puntos críticos, y consecuentemente asegurar el cumplimiento del uso de elementos de protección personal, medidas para la prevención de incendios y para la contención de aerosoles generados en la etapa de desmontaje (trituration). También se revisa el proceso de generación de residuos propendiendo a su disminución y/o reciclado de modo completo.

En referencia a la protección del ambiente, en primer lugar, se debe establecer la línea de base ambiental del sitio donde se disponga la instalación de la planta de producción o reciclado. Luego se trabaja en la identificación de los puntos críticos desde el cuidado ambiental, y el análisis de estrategias de mitigación de posibles liberaciones de sustancias contaminantes al medio, y la definición de las acciones preventivas a considerar. Complementariamente se realiza la evaluación del riesgo ambiental, mediante una estrategia similar a la descrita anteriormente: identificar los factores de estrés ambiental críticos asociados a la actividad según sus modalidades y los componentes más vulnerables del ecosistema para definir los puntos finales sensibles que permitan generar indicadores para realizar el seguimiento de la actividad, y de ser necesario, proponer medidas de mitigación o remediación en caso que éstos puedan verse afectados. Como producto de la evaluación de riesgo, se obtiene un modelo ambientalmente sustentable para la actividad, en el cual se enumeran los aspectos críticos y se provee una serie de indicadores para el seguimiento de la actividad y la identificación de posibles efectos adversos y, en consecuencia, la propuesta de medidas de mitigación o remediación, según corresponda.

2. Toxicidad asociada y modos de acción del litio sobre los organismos superiores

A continuación analizaremos brevemente los principales efectos del litio y algunas de las diversas vías de toxicidad que ejerce sobre los organismos vivos, comenzando por las plantas y luego abordando sus efectos en organismos superiores.

Dado que el litio es un catión altamente polarizante, en medios acuosos genera un ion hidratado capaz de interactuar con las estructuras orgánicas de los sistemas biológicos mediante puentes de hidrógeno. De este modo, puede actuar como agente hidratante o deshidratante según la concentración relativa en la que se encuentre. Por lo tanto, los efectos generados pueden correlacionarse con sus propias características electroquímicas, siendo específicos en algunos casos, o inespecíficos cuando actúa a partir de su capacidad mimética frente a otros cationes, como el calcio, el magnesio y el zinc.

2.2 Acciones del litio sobre animales

En mamíferos y humanos, la absorción de Li ocurre a nivel del intestino delgado mediante canales transportadores de sodio/protón. Posteriormente, se distribuye de manera uniforme en el agua corporal y finalmente es excretado por vía renal. Durante la década de 1970, se realizaron experimentos con dietas formuladas con bajo contenido de litio y evaluadas en animales de laboratorio, lo que permitió establecer el carácter esencial de este elemento. Sin embargo, a pesar de

su condición de elemento esencial para los animales superiores, los requerimientos específicos para las distintas especies aún no han sido determinados con precisión.

Por otro lado, en modelos experimentales con animales se ha reportado que la exposición a altas concentraciones de litio en el agua durante etapas tempranas del desarrollo embrionario puede provocar efectos teratogénicos pronunciados, incluyendo malformaciones durante la gestación.

2.3 Toxicidad del litio en humanos

En muchas ocasiones, el diagnóstico clínico de intoxicación por litio no es tan claro, debido a la gran variedad de síntomas que se pueden presentar. Sin embargo, a menudo predomina la sintomatología neurológica. Se definen tres tipos de intoxicaciones por litio:

- Intoxicación aguda: No suele ser peligrosa, clínicamente se manifiesta con síntomas gastrointestinales y neurológicos leves, independientes de las concentraciones séricas de litio. La dosis tóxica en la intoxicación aguda se estima entre 40 y 110 mg/ Kg de peso.
- Intoxicación aguda subcrónica: Presenta inicialmente una clínica similar a la anterior pero los signos neurológicos aparecen antes y serán más graves, incluso con las mismas dosis ingeridas de litio.
- Intoxicación crónica: Estos casos desarrollan toxicidad progresiva debido a un incremento de la dosis, la disminución de su eliminación renal, y enfermedad coexistente o interacciones farmacológicas y medicamentosas. La clínica se correlaciona con las concentraciones séricas y los síntomas pueden presentarse con niveles bajos (1,5 mEq/L).

Un aumento en los niveles séricos de litio se corresponde casi siempre con la manifestación clínica de intoxicación. Debido a esto, en 1978 se propuso una clasificación de intoxicación por litio basada en los niveles séricos de la droga (14). Analíticamente se considera:

- Concentraciones terapéuticas: Litemia: 0,8 - 1,2 mEq/L.
- Intoxicación leve-moderada: Litemia de 1,3 a 2,5 mEq/L; se acompaña de febrícula, diarrea, náuseas, vómitos, temblor fino en las manos, falta de coordinación motora, hipertensión, fasciculaciones de la musculatura facial, ligera desorientación, poliuria y polidipsia.
- Intoxicación moderada-grave: Litemia de 2,5 a 4 mEq/L; se acompaña de disartria (dificultad para hablar), ataxia, convulsiones, alteraciones visuales, vértigo, confusión y delirio.
- Intoxicación grave: Litemia superior a 4 mEq/L; se acompaña de convulsiones, estupor, coma, alteraciones cardíacas, hipotensión, arritmias, colapso vascular periférico, shock y muerte.

En las intoxicaciones crónicas la litemia puede ser valorada desde el primer momento. En cambio, en la intoxicación aguda no ocurre así, debido a que las determinaciones realizadas antes de las 6 horas transcurridas desde el contacto, pueden dar resultados falsamente negativos, esto se debe a que el litio se absorbe muy lentamente. De la misma manera, las determinaciones realizadas de 6 a 12 horas después de la ingestión pueden dar resultados falsamente positivos, porque el litio aún se está distribuyendo.

Tabla 1: Síntomas y signos predominantes en la intoxicación por litio

En la Tabla 1 se muestran los síntomas y signos predominantes en la intoxicación por litio en humanos.

Sistema afectado	Síntomas - Efecto observado
Nervioso Central	Alteraciones de la conciencia: de confusión a coma. Síntomas cerebelosos: temblor, nistagmo, ataxia, disartria. Ganglios basales: movimientos parkinsonianos y/o coreónicos, fatiga, apatía, desorientación, alucinaciones.
Neuromuscular	Neuropatía periférica, miopatía.
Gastrointestinal	Náuseas, vómito, diarrea.
Cardiovascular	Síncope, alteraciones en la conducción intraventricular.
Renal	Poliuria, polidipsia, insuficiencia renal.
Endocrino	Hipotiroidismo, hiperparatiroidismo - Hipotermia, hipertermia.

La secuela más importante a tener en cuenta es el Síndrome de Neurotoxicidad Irreversible por Litio (SIN-L), una alteración que se puede presentar incluso con niveles bajos o terapéuticos de litio. Los síntomas predominantes se caracterizan por una disfunción cerebelosa persistente, síndrome extrapiramidal persistente, disfunción persistente del tallo cerebral y demencia con diferentes grados de síndrome mental orgánico.

Su etiología no está muy clara, pero al parecer, se relaciona con una amplia desmielinización de los nervios periféricos. La vaina de mielina protege y colabora en la transmisión del impulso eléctrico; cuando se daña, los impulsos nerviosos se retardan o incluso se detienen. Es probable que la desmielinización ocurra en múltiples regiones del sistema nervioso central, sobre todo a nivel del cerebelo. El daño producido es irreversible y una vez que se ocurre es difícil establecer un tratamiento con resultados satisfactorios (15, 16).

A nivel molecular, las investigaciones bioquímicas realizadas en el área de transducción y señalización intracelular han evidenciado la capacidad del litio para interactuar con diversos sistemas de comunicación celular. Estos sistemas conectan la activación de receptores en la membrana con la expresión genética modulando el ciclo de vida celular. Estos sistemas incluyen varias enzimas: adenilato ciclasa y el AMP cíclico, IMPasa, IPPasa, la proteína quinasa C, GSK-3, BDNF y BCL - 2.

A continuación se presentan algunos ejemplos de la actividad del litio donde el mismo actúa como inhibidor directo de la actividad de una enzima crítica del metabolismo conocida como glucógeno sintasa quinasa o GSK3 (Fig. 1), que está involucrada no sólo en la regulación de la síntesis de glucógeno, como su nombre lo indica, sino también en la transcripción de múltiples genes. Se asocia a la plasticidad sináptica, la apoptosis celular, las dinámicas relacionadas al citoesqueleto y los ritmos circadianos, entre otros eventos de importancia celular. La inhibición debida al Li^+ se genera a través de mecanismos directos e indirectos. Por un lado, compete y desplaza al magnesio de su sitio de unión a la enzima, siendo el magnesio un cofactor crítico para la actividad de la quinasa, y por otro lado, el Li^+ potencia el efecto inhibitorio de otras enzimas que actúan sobre GSK3, al favorecer la

fosforilación sobre un aminoácido específico (serina-9), por medio de otra quinasa, conocida como Akt o proteína quinasa B (17, 18).

De la misma manera, por desplazamiento del magnesio, el litio produce la inhibición de la inositol monofosfatasa (IMPasa), otra enzima clave encargada de reciclar una clase de segundos mensajeros intracelulares llamados fosfoinosítidos. La inhibición de IMPasa conduce al agotamiento de las reservas de fosfoinosítidos (IP3). Esta inhibición a su vez, indirectamente interfiere con la biosíntesis de segundos mensajeros solubles y de membrana, así como con múltiples cascadas de señalización intracelular mediadas por quinasas y factores de transcripción.

Al inducir una disminución de los niveles basales del IP3 se activa un mecanismo de autofagia celular que es la principal vía de degradación de proteínas y material citoplasmático (19-21).

Por otro lado, el Li^+ puede inhibir la actividad de varias isoformas de la enzima adenilato ciclasa, la enzima responsable de la síntesis de AMP cíclico, el cual posee un rol crítico como segundo mensajero universal, independientemente de los fosfoinosítidos (22).

Enzimas como GSK3, IMPasa o Adenilato Ciclasa, son enzimas ubicuas que tienen una función central al actuar como nodos moleculares de integración de señales moleculares.

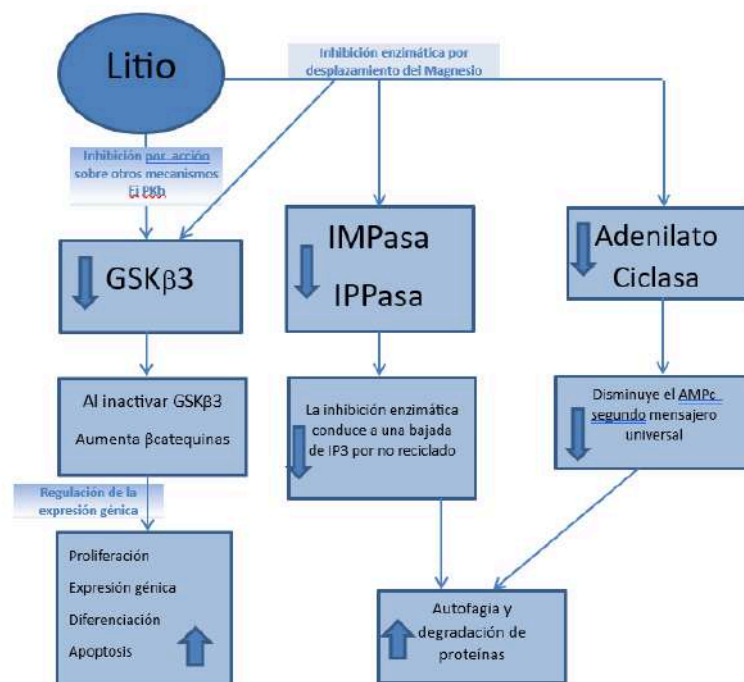


Figura 1. Efectos a nivel molecular del litio en células de mamífero inhibiendo la actividad de la quinasa soluble GSK3, como también la actividad de enzimas involucradas en la síntesis de segundos mensajeros intracelulares, IMPasa y adenilato ciclasa. Las flechas ubicadas en los laterales de los recuadros hacen referencia al efecto neto observado como consecuencia de la interacción del litio con cada una de las vías de señalización.

Un último ejemplo describe el efecto del litio a nivel renal donde genera la disminución en la expresión de acuaporina-2 en el tejido. Esta proteína específica de los canales de agua, se expresa en las células de los túbulos colectores renales. La translocación de la acuaporina-2 a la membrana plasmática apical, está regulada por la vasopresina, lo que permite aumentar la permeabilidad celular al agua, un paso clave para concentrar la orina y, por lo tanto, en la regulación del agua corporal (23-25).

El Li^+ disminuye la cantidad de mRNA y de proteína sintetizada de la acuaporina-2 en coincidencia con una reducida expresión de la enzima GSK3, y este sería el paso clave para los efectos tóxicos del Li^+ sobre el riñón. La inhibición de la enzima lleva a una poliuria y a los cambios proliferativos en el

tejido renal que se observan con la intoxicación por litio. Asimismo una reducción en el tráfico de moléculas hacia la membrana celular construiría otro de los mecanismos por el cual el Li^+ disminuye la presencia de acuaporina-2 en las membranas apicales con la consiguiente poliuria debido a la incapacidad de poder concentrar la orina.

Por lo tanto, el litio posee dos caras con respecto a la salud pública, una donde su uso como fármaco en tratamientos para desórdenes mentales ha sido y es muy exitosa, y otra donde los efectos nocivos sobre los organismos son de carácter deletéreo y en ocasiones letal.

3. Impacto ambiental y social de la extracción de litio desde salares, bases para una gestión ambiental sostenible

3.1 Dinámica del salar, posibles impactos asociados a su explotación

Los principales impactos ambientales de la extracción de litio desde salares no difieren en gran medida del impacto de otros minerales: consumo de agua, modificaciones del paisaje, alteración de los flujos naturales de agua subterránea, alteración de zona de mezcla agua dulce-agua salada, contaminación de agua dulce, introducción de caminos de exploración en ecosistemas sensibles, instalación de infraestructura, impacto sobre la flora y fauna local de la actividad industrial, generación de residuos (químicos, líquidos, sólidos y gaseosos), etc. (26-30).

Presentan un peligro potencial para las reservas de aguas subterráneas dulces (en cuanto a su cantidad y calidad), que son las reservas de agua potable para la población aledaña. Esta situación adquiere mayor relevancia si se tiene en cuenta que los salares de la Puna y el altiplano constituyen cuencas endorreicas y su dinámica depende de los sistemas de recarga (deshielo y precipitaciones) y de pérdida por evaporación en un marco de escasas precipitaciones. Todo ello ocurre, además, en un contexto donde un tercio de los acuíferos del planeta se encuentran bajo un proceso de agotamiento. Por ejemplo, en el Salar de Atacama (Chile) se observa que el uso del agua para extracción del Litio supera en dos órdenes de magnitud los otros usos, generando un proceso de migración de 85% y 90% de las comunidades. Asimismo, se destacan los numerosos reclamos realizados por comunidades originarias de los territorios argentinos afectados, las cuales piden la suspensión de varios proyectos de explotación de litio que se ubican en sus legítimos territorios debido a la falta de consulta previa y a la afectación de sus derechos genuinos (4, 30-34).

Un salar es un sistema complejo que tiene asociado un cuerpo subterráneo de salmuera que lo alimenta, y tiene diferentes 'facies' de sales en profundidad, como cloruro de sodio y potasio, sulfatos de potasio y magnesio, además de otros sulfatos y carbonatos. Los salares son ecosistemas naturales dinámicos y frágiles: su equilibrio y su sustentabilidad pueden verse severamente afectados por un manejo inadecuado de las actividades de extracción. El bombeo de salmuera genera un proceso con pérdida de las reservas que afectan tanto el volumen como la calidad y, por lo tanto, las condiciones de recuperación de recursos presentes en otros puntos, como lo son las vegas y lagunas, fuente de agua dulce para los ecosistemas y asentamientos humanos andinos. Estos recursos resultan fundamentales para las actividades agropecuarias de subsistencia, las cuales debido a las rigurosas condiciones climáticas de la Puna, se encuentran limitadas al pastoreo de ganado poco numeroso y adaptado a este ambiente.

Por otro lado, la explotación en forma inadecuada del salar tiene otros efectos potenciales sobre los asentamientos humanos que se encuentran en las inmediaciones del salar: entre ellos, la acumulación y tratamiento inapropiado de los residuos generados, tanto aquellos depositados sobre la superficie del salar y en su entorno como aquellos que son reinyectados con efectos sobre los niveles de concentración que son poco conocidos por ahora.

Muchos de estos residuos provienen de los sólidos descartados en el proceso de separación del litio, y contienen compuestos de calcio, magnesio, boro, hierro, aluminio y trazas de otros metales, que

suelen acumularse en montículos, expuestos a los vientos, representando un impacto potencial para la salud de los pobladores, incluyendo trastornos respiratorios, siendo perjudicial también para la biota presente y el ecosistema andino (4, 36-37).

3.2 Bases para una gestión ambiental sostenible de la extracción del litio

En primer lugar se requiere de la realización de estudios climáticos, hidrológicos e hidrogeológicos integrales, así como la modelización para toda la cuenca, partiendo de la concepción de integralidad de la Cuenca Hídrica como unidad de análisis. Para la toma de decisiones vinculadas a la gestión de los recursos, el análisis adecuado del impacto de las acciones requiere de estudios de base que permitan establecer las condiciones iniciales del medio físico-natural antes de la explotación (línea de base) respecto a los recursos naturales, incluyendo el relevamiento de la biota y de la composición de los recursos naturales (parámetros de calidad) tales como agua (superficial y subterránea) aire y suelos (4, 35, 38, 39).

En adición, es importante relevar las actividades humanas tradicionales de las comunidades que habitan la Puna ya que pudieran verse parcial o totalmente afectadas por los emprendimientos extractivos. Sobre este relevamiento se debe elaborar un programa de gestión ambiental, que incluya como mínimo los siguientes ítems: análisis del impacto asociados a la modalidad de explotación escogida, programas de rehabilitación y recuperación progresiva (terreno, reforestación, restauración de la fauna y de la flora autóctona, etc.), y los componentes de una auditoría de cumplimiento durante las etapas de exploración, explotación y salida.

Es fundamental, señalar que debe existir un contralor efectivo del cumplimiento del programa por parte de las autoridades de aplicación, junto con equipos transdisciplinarios conformados por profesionales de instituciones estatales reconocidas por su desempeño profesional como son las Universidades Nacionales, CONICET y otras instituciones de Ciencia y Tecnología del país. De la misma manera se debe sumar a referentes reconocidos y avalados por las comunidades locales potencialmente afectadas por los proyectos, tal como se establece en el convenio 169 de la OIT respecto a la participación mediante consentimiento libre, previo e informado (4, 40).

En este marco deben reconocerse dos avances importantes a nivel regional. En la actualidad, en muchas de las explotaciones de litio desde salmuera se ha incrementado el reciclado del agua utilizada, que inicialmente se evaporaba directamente, en algunos casos llegando al 80%. Por otro lado, se ha incrementado el uso de energías renovables para sus actividades, mediante acuerdos y trabajos en colaboración con productores de energía solar fotovoltaica. Estos avances fueron posibles en buena medida gracias a los aportes del Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy, liderados por la Dra. Victoria Flexer (4, 31, 41).

En síntesis, una **propuesta integral para el análisis del impacto asociado a la explotación de litio**, consiste en la realización de una Evaluación de Riesgo Ambiental, que incluya la salud del ecosistema y la salud humana, con el objeto de identificar los factores de estrés ambiental críticos asociados a dicha actividad y los componentes más vulnerables del ecosistema y de la salud de la población.

Esta propuesta suele implementarse en tres etapas:

La primera etapa se basa en la elaboración de un Modelo Conceptual. Es decir, formular el problema y un plan de análisis que incluya: las distintas fases del proceso, el área en estudio, parámetros e interrelaciones a tener en cuenta, factores de estrés ambiental críticos y vías de exposición de los componentes más sensibles del ecosistema, puntos de evaluación sensibles, modelos a utilizar y niveles de incertidumbre asociados.

La segunda etapa consiste en la fase de Análisis, donde se integra la información sobre la exposición a los factores de estrés, la peligrosidad y los efectos adversos sobre los componentes del ecosistema y la salud humana que hayan sido identificados en la formulación del problema.

Finalmente, la tercera etapa es la Caracterización del Riesgo, en la cual se describe el riesgo individual y acumulativo, y se explicitan las incertidumbres.

Como producto final se obtiene un modelo para la actividad en el cual se enumeran los aspectos críticos, se provee de una serie de indicadores que permitan realizar un seguimiento de la actividad, permitiendo identificar posibles efectos adversos y proponiendo medidas de mitigación o remediación según corresponda.

4. Impacto de las baterías de litio (LIBs) agotadas

La demanda creciente de LIBs, señalada en la introducción, implica inmediatamente a la generación de un stock acumulado de baterías agotadas. Estas requieren ser recicladas, reutilizadas y/o dispuestas de modo final. Las LIBs agotadas se consideran desechos peligrosos (especialmente las automotrices) debido a los riesgos ambientales y de salud que implican los metales pesados.

El procesamiento de LIBs puede impactar de modo significativo en los compartimentos ambientales, debido a que los contaminantes una vez liberados, pueden entrar primero en un compartimento y luego ser transportados a otro. Por ejemplo, los metales pesados presentes en los lixiviados del vertedero pueden ser transportados al suelo o al agua subterránea fuera del sitio inicial, o bien movilizarse por la lluvia a un río o lago cercano. En cada situación particular, y para lograr un análisis exhaustivo hacen falta detallados relevamientos y estudios específicos (42-45, 51-53).

4.1 Reciclado de LIBs

Actualmente se carece de procedimientos universales o comunes para eliminar residuos de LIBs. Cada país utiliza diversas estrategias basadas en el reciclaje total o parcial, la reutilización de varios de sus componentes y/o su disposición final en vertederos (rellenos controlados), en función del número de baterías utilizadas, la legislación vigente y las infraestructuras disponibles. Como ejemplo, mientras que en la Unión Europea desde 2022 cuentan con leyes para gestionar y controlar el abastecimiento, la eliminación y el reciclaje de materias primas de LIBs, en los EE. UU. la gestión y regulación de las LIBs se encuentra fragmentada, con regulaciones estatales y algunas políticas federales que guían la disposición de baterías, y gestionan las certificaciones y estándares respectivos. Por lo tanto, para aliviar la presión sobre la cadena de suministro, proteger el medio ambiente y lograr el desarrollo sostenible de la industria, se requieren procesos de reciclaje ambientalmente sustentables y eficientes, lo antes posible.

En las baterías desechadas los elementos metálicos se encuentran presentes en concentraciones más elevadas que en los minerales industrializados: 5 a 20 % Co, 5 a 10 % Ni, 5 a 7 % Li, 5 a 10 % de Cu, Al y Fe. Se trata de un flujo de desechos estratégicos constituidos por metales relativamente valiosos como cobalto, níquel o litio, más aún al considerar la reducción del suministro global de materiales críticos. Esta recuperación permite depender menos de la minería en otros lugares y protege las reservas del país. Así China, el mayor consumidor y productor de LIBs, proyecta cubrir para 2050 hasta un 60% de los materiales necesarios mediante el reciclaje (41-43).

El contenido de litio de LIBs agotadas es unas 10 veces mayor que el del mineral de litio primario y 30 veces mayor que el de las sales de cloruro de litio de muchos salares. Por otro lado, el reciclaje sustentable de LIBs agotadas es de gran importancia para la protección ambiental, evitando el ingreso de estos metales y otros compuestos adicionales en los ecosistemas, en los recursos naturales y las redes tróficas (42-45). En conclusión, la recuperación de materiales de las baterías de litio debe ser la opción de elección sobre otras rutas posibles de gestión.

La gestión adecuada de LIBs requiere además, de normas apropiadas y de la aplicación de controles regulatorios, y de esquemas nacionales de transporte, recolección y reciclaje de baterías. De este modo es posible evitar la liberación de una amplia gama de contaminantes, como metales pesados, ácido fluorhídrico (HF), y varios electrolitos, cuando las baterías se eliminan de manera inadecuada, con riesgos para la salud humana y la calidad ambiental.

El proceso de reciclaje de las LIBs consiste básicamente en su desmantelamiento para la eliminación de restos de plástico y hierro, la separación de los materiales de cátodo y ánodo, la eliminación de metales no deseados e impurezas, finalizando con la separación y recuperación de los metales. La recuperación de estos materiales se realiza mediante tres procesos principales: pirometalurgia, hidrometalurgia y reciclaje directo, cada uno con sus propias limitaciones. Por lo tanto, el proceso final debería implicar una combinación de varias técnicas articuladas con un diagrama de flujo de materiales bien definido para asegurar la mayor eficiencia de reciclaje (21, 24, 31).

Entre los desafíos principales para los procesos de reciclaje de LIBs se destacan (42-45):

- El tonelaje de las baterías disponibles actualmente no justifica la dedicación de una planta recicladora grande, local o regional, sumado al elevado costo del transporte de LIBs debido a las medidas de seguridad necesarias asociadas al posible riesgo de explosión, el posible riesgo de incendio y/o la liberación de electrolitos tóxicos presentes en la batería.
- Resulta de interés lograr la disminución de especies que no son valiosas y aumentan el costo de reciclaje, como hierro y fosfato.
- Se debe trabajar sobre nuevas tecnologías que permitan optimizar la metodología para la recuperación de metales valiosos (Li, Cu, Ni, Co).
- Definir las rutas locales de eliminación, la legislación y las regulaciones nacionales, necesarias para incentivar el procedimiento.

Las rutas locales de eliminación dependen de la legislación y las regulaciones nacionales, las capacidades de reciclaje, los sistemas de recolección, los comportamientos de los consumidores y los mercados minoristas de baterías, como ejemplo, se requieren enfoques diferentes para las baterías pequeñas en comparación con las grandes (vehículos o almacenamiento de energía). En algunos lugares el usuario devuelve las LIBs pequeñas a través de puntos de entrega de baterías, desde estos puntos de recogida se transportan a instalaciones de clasificación y posteriormente a su reciclado, reutilización o disposición final.

De todos modos, las tasas reales de recuperación de LIBs son bajas. En la Unión Europea, con una tasa media de reciclado del 40%, sólo el 12% corresponde a LIBs, mientras que en Australia y Estados Unidos son aún menores. Sin embargo, Corea del Sur y China juntas muestran tasas de recuperación superiores: de 97.000 toneladas tratadas en todo el mundo en 2018, se procesaron 18.000 y 67.000, respectivamente, recuperando 30% del níquel, el 33% del cobalto, el 23% del litio y el 5% del grafito. Estos países son el destino de la mayoría de las baterías exportadas de muchas partes del mundo, especialmente Europa y América del Norte (42-44).

4.2 Protección del ambiente y la salud de trabajadores

Una propuesta integral para el cuidado del ambiente y la salud de las personas al reciclar baterías, requiere reconocer la tecnología utilizada en cada caso, considerando incluso la posibilidad de incorporar alternativas que mejoren su performance ambiental, e identificar los puntos críticos para la protección ambiental y de la salud de los trabajadores, y además, protocolizar las acciones preventivas a considerar.

Respecto a la salud de los trabajadores implicados, se deben analizar los procesos desde el encuadre normativo actual, de manera de asegurar su cumplimiento en cuanto al uso de elementos de protección personal, prevención de incendio y contención de aerosoles generados en la etapa de

desmontaje (trituration), y eventuales incendios; incluyendo el uso de sensores específicos que actúan como alarma temprana para identificar posibles eventos de exposición. En este sentido, es necesario generar y protocolizar los procedimientos adecuados para la liberación de los contenidos de LIBs, su tratamiento y disposición adecuados; y de los productos intermedios, de modo de preservarlos de posibles eventos de incendios o liberación al ambiente. También se deben realizar de modo periódico controles de eventual presencia de elementos tóxicos en sangre y orina de las personas y monitoreo del aire en el ambiente de trabajo; extracción del aire laboral, y recirculación a través de filtros adecuados.

En cuanto a la generación de residuos, deben ser revisados los procesos mediante la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV), de modo de propender a su disminución y/o reciclado de modo completo. Un análisis de ciclo de vida procura identificar los vínculos claves en todo el proceso (recopilación de los datos y cuantificación de entradas y salidas ambientalmente relevantes) para reducir eficazmente la generación y emisión de contaminantes, lograr la optimización y el control de las fuentes, e implementar una gestión ambiental racional, eficiente y sistemática.

En particular, los estudios de ACV sobre LIBs se enfocan en dos ejes centrales: el análisis de las diversas tecnologías de manufactura y utilización y el impacto de los diferentes tipos de baterías y materiales utilizados sobre el medio ambiente durante la etapa de producción o reciclaje. Por lo tanto, permiten identificar las distintas fases del proceso, incluyendo la obtención de la materia prima, la producción, el uso, la utilización secundaria, el reciclaje de materiales y la remanufactura de baterías y por otro lado, su análisis detallado mediante el flujo de materiales y energía en cada etapa. Esto permite la valoración del impacto de diferentes materiales y tecnologías emergentes en el medio ambiente, y los costos asociados. También permite comparar exhaustivamente los métodos de recuperación de baterías, y el beneficio de la remanufactura de baterías mediante el uso de materiales reciclados (47, 48). Estos estudios reconocen que el uso de recursos metálicos y minerales constituye el impacto ambiental dominante en toda la fase de producción de LIBs, vinculado a la extracción y transformación de los metales necesarios para su producción.

Conclusiones

El acuerdo de la COP21 (París 2015), donde se estableció un consenso de “neutralidad de carbono” para mediados del siglo XXI, a través de “energías limpias”, impulsa de modo decisivo la creciente explotación de litio, triplicando los niveles del año 2000. En efecto, las baterías de iones de litio constituyen la clave para el desarrollo de vehículos eléctricos y el almacenamiento de la energía obtenida por medios sustentables (eólica, voltaica), y se estima que la demanda mundial de Li crecerá de 73,4 a 373,5 kt/año entre 2020 y 2040.

Actualmente el Li se encuentra ampliamente distribuido en diversos ecosistemas, reconociendo su origen en la actividad humana (minería, degradación de desechos electrónicos, lixiviación desde los vertederos, sitios de extracción y producción de sales purificadas). Por tal motivo, y en atención a que resulta potencialmente dañino para microorganismos, plantas, animales y personas, cuando su concentración excede el umbral seguro; resulta fundamental establecer acuerdos básicos para el procesamiento del Li y los productos que lo contienen.

Considerando que es la extracción de litio desde salares el modo regional de mayor relevancia, se propone para el análisis completo de la actividad el uso de la metodología de la Evaluación de Riesgo Ambiental. Esta metodología permite identificar los factores críticos del estrés ambiental asociados a la misma y referidos a los componentes más vulnerables del ecosistema y a la salud de la población, con el objeto de generar indicadores para su seguimiento, e incluso proponer medidas de mitigación o remediación. Como producto de esta evaluación, se obtiene un modelo ambientalmente sustentable para la actividad.

Respecto a la producción, reciclado y disposición final de productos con litio, y reconociendo su importancia, resulta clave la gestión adecuada de los mismos. Para ello, se requiere la implementación de normas apropiadas y la aplicación de controles regulatorios, incluyendo esquemas nacionales y regionales de recolección y reciclaje de baterías. El objetivo es evitar la liberación de una amplia gama de contaminantes, como metales pesados, ácido fluorhídrico, y varios electrolitos, con riesgos para la salud humana y la calidad ambiental. En tal sentido, la evaluación del desempeño ambiental de estos productos debe considerar su ciclo completo y los cambios tecnológicos, para lo cual resulta de suma utilidad el Análisis del Ciclo de Vida. Esta metodología de análisis permite protocolizar las acciones preventivas a considerar, incluyendo el uso de elementos de protección personal, medidas para la prevención de incendio y para la contención de aerosoles generados en el desmontaje.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, institución de la cual forman parte.

Referencias

- [1] Bolan N., S.A. Hoang, M. Tanveer, L. Wang, S. Bolan, P. Sooriyakumar, B. Robinson, H. Wijesekara, M. Wijesooriya, S. Keerthanan, M. Vithanage, B. Markert, S. Franzle, S. Wünschmann, B. Sarkar, A. Vinu, M.B. Kirkham, K.H.M. Siddique, J. Rinklebe. "From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management". *Environmental Pollution*, vol. 290, pp. 118067, 2021.
- [2] Yang X., H. Wen, Y. Lin, H. Zhang, Y. Liu, J. Fu, Q. Liu, G. Jiang. Emerging Research Needs for Characterizing the Risks of Global Lithium Pollution under Carbon Neutrality Strategies. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, pp. 5103–5106. 2023.
- [3] Meshram P., B.D. Pandey, T.R. Mankhand. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review". *Hydrometallurgy*, vol. 150, pp. 192–208, 2014.
- [4] Porta A., RE. Miguel. "El litio, un recurso de valor estratégico para la región. Análisis de las implicancias ambientales. Perspectivas y propuestas". En: *El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP*. F.J. Díaz Ed. EDUNLP, 2021, pp. 141-155.
- [5] USEPA (2003). Framework for Cumulative Risk Assessment. National Academy Press, Washington DC. https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-11/documents/frmwrk_cum_risk_assmnt.pdf
- [6] H. Aral, A. Vecchio-Sadus. "Toxicity of lithium to humans and the environment--a literature review". *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 70, pp. 349-356, 2008.
- [7] X. Li, P. Gao, B. Gjetvaj, N. Westcott, M.Y. Gruber. Analysis of the metabolome and transcriptome of *Brassica carinata* seedlings after lithium chloride exposure, *Plant Science*, vol. 177, pp. 68-80, 2009.
- [8] Jiang, L.; Wang, L.; Mu, S.Y.; Tian, C.Y. "Apocynum venetum: A newly found lithium accumulator". *Flora Morphol. Distrib. Funct. Ecol. Plants*, vol. 209, pp. 285–289, 2014.
- [9] V.G.R. Bradford. "Lithium". En: *Diagnostic Criteria for Plants*. H.D. Champan (Ed.), University of California, Division of Agricultural Sciences, 1966, pp. 218-224.
- [10] B. Hawrylak-Nowak, M. Kalinowska, M. Szymanska. "A study on selected physiological parameters of plants grown under lithium supplementation". *Biol. Trace Elem. Res.*, vol.149, pp. 425-430, 2012.
- [11] A. Kabata-Pendias, A.B. Mukherjee. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin, 2007.
- [12] M.J. Berridge. "Inositol trisphosphate and calcium signalling". *Nature*, vol. 361, 315-325, 1993.
- [13] M.A. Naranjo, C. Romero, J.M. Belles, C. Montesinos, O. Vicente, R. Serrano. "Lithium treatment induces a hypersensitive-like response in tobacco". *Planta*, vol. 217, pp. 417-424, 2003.
- [14] Hansen HE, Amdisen A. "Lithium intoxication. (Report of 23 cases and review of 100 cases from the literature)". *Q J Med*; vol. 47, pp. 123-144, 1978.
- [15] Johnson GF. "Lithium neurotoxicity". *Aust. NZ J. Psychiatry*, vol. 10, pp. 33-38, 1976.
- [16] Uchigata M, Tanabe H, Hasue I, Kurihara M. "Peripheral neuropathy due to lithium intoxication". *Annals of Neurology*, vol. 9, pp. 414-423, 1981.

- [17] R.S. Jope. "Lithium and GSK-3: one inhibitor, two inhibitory actions, multiple outcomes". *Trends. Pharmacol. Sci.*, vol. 24, pp. 441-443, 2003.
- [18] L. Morgan, K.R. Jessen & R. Mirsky. "The effects of cAMP on differentiation of cultured Schwann cells: progression from an early phenotype (04+) to a myelin phenotype (P0+, GFAP-, N-CAM-, NGF-receptor-) depends on growth inhibition". *J. Cell. Biol.*, vol. 112, pp. 457-467, 1991.
- [19] S. Sarkar, R.A. Floto, Z. Berger, S. Imarisio, A. Cordenier, M. Pasco, L.J. Cook, D.C. Rubinstein. "Lithium induces autophagy by inhibiting inositol monophosphatase". *J. Cell. Biol.*, vol. 170, pp. 1101-1111, 2005.
- [20] M.J. Berridge, C.P. Downes & M.R. Hanley. "Neural and developmental actions of lithium: A unifying hypothesis". *Cell*, vol. 59, pp. 411-419, 1989.
- [21] K.M. Brown & D.K. "Lithium: the pharmacodynamic actions of the amazing ion". *Tracy, Ther. Adv. Psychopharmacol.*, Vol. 3, pp. 163-176, 2013.
- [22] L. Mann, E. Heldman, G. Shaltiel, R.H. Belmaker & G. Agam. "Lithium preferentially inhibits adenylyl cyclase V and VII isoforms". *Int. J. Neuropsychopharmacol.*, Vol. 11, pp. 533-539, 2008.
- [23] Marples D, Christensen S, Christensen El, Ottosen PD, Nielsen S. "Lithium-induced downregulation of aquaporin-2 water channel expression in rat kidney medulla". *J. Clin. Invest.*, vol. 95, pp. 1838-1844, 1995.
- [24] Kortenoeven ML, Schweer H, Cox R, Wetzels JF, Deen PM. "Lithium reduces aquaporin-2 transcription independent of prostaglandins". *Am. J. Physiol. Cell. Physiol.*, vol. 302, pp. C131-C140, 2012.
- [25] Rao R, Patel S, Hao C, Woodgett J, Harris R. "GSK3beta mediates renal response to vasopressin by modulating adenylyl cyclase activity". *J. Am. Soc. Nephrol.*, vol. 21, pp. 428-37, 2010.
- [26] Li, W., Achal V. "Environmental and health impacts due to e-waste disposal in China-A review". *Sci. Total Environ.*, vol. 737, pp. 139745, 2020.
- [27] Hao, H., Liu, Z., Zhao, F., Geng, Y., Sarkis, J. "Material flow analysis of lithium in China". *Resour. Pol.*, vol. 51, pp. 100-106, 2017.
- [28] Meng, F.; McNeice, J.; Zadeh, S.S.; Ghahreman, A. "Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries". *Miner. Processing Extr. Metall. Rev.*, vol. 42, 123-141, 2021.
- [29] Koroma MS., D. Costa, M. Philippot, G. Cardellini, M. Sazzad Hosen, T. Coosemans, M. Messagie. "Life cycle assessment of battery electric vehicles: Implications of future electricity mix and different battery end-of-life management". *Sci. Total Environ.*, vol. 831, pp. 154859, 2022.
- [30] Raigun B. (2023). Documento de posición sobre la minería de litio en los Andes de Sudamérica. No a la megaminería de agua. *Wetlands international*. <https://lac.wetlands.org/publicacion/publicaciones-del-programa-humedales-altoandinos/>
- [31] Flexer V., C.F. Baspineiro, C.I. Galli, "Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing", *Sci. Total Environment.*, vol. 639: pp. 1188-1204, 2018.
- [32] Marazuela MA., E. Vázquez-Suñé, C. Ayora, A. García-Gil, T. Palma. "The effect of brine pumping on the natural hydrodynamics of the Salar de Atacama: The damping capacity of salt flats". *Science of the Total Environment*, vol. 654, pp. 1118-1131, 2019.
- [33] Romero G., "Riesgo ambiental e incertidumbre en la producción de litio en salares de Argentina, Bolivia y Chile". En: *Litio en Sudamérica. Geopolítica, energía y territorios*. B. Fornillo Ed., Editorial el colectivo, pp. 223-260, Buenos Aires, 2019.
- [34] Paoli, H. "Recursos Hídricos de la Puna, valles y bolsones áridos del Noroeste argentino". *INTA, EAA Salta*, 2002, 274 pp. <https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-rh>
- [35] Acosta O., Custodio E. "Impactos ambientales de las extracciones de agua subterránea en el Salar del Huasco (norte de Chile)". *Boletín Geológico y Minero*, vol. 119, pp. 33-50. 2008
- [36] W. Liu, D.B. Agusdinata. "Interdependencies of lithium mining and communities sustainability in Salar de Atacama, Chile". *J. Cleaner Production*, vol. 260, pp. 120838, 2020.
- [37] Delgado Ramos G.C., "Ecología política de la minería en América Latina. Aspectos socioeconómicos, legales y ambientales de la mega minería", Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades, Universidad Nacional Autónoma de México Consejo Latinoamericano de Ciencias Sociales (CLACSO), México, 2010. Disponible en: http://biblioteca.clacso.edu.ar/Mexico/ceiich-unam/20170502045538/pdf_1467.pdf
- [38] Sticco M., A. Damiani, P. Scravaglieri. "Estudio de los recursos hídricos y el impacto por explotación minera de litio. Cuenca Salinas Grandes y Laguna Guayatayoc – provincia de Jujuy". Fundación Ambiente y Recursos Naturales (FARN), 2018, Disponible en https://farn.org.ar/wp-content/uploads/2020/06/FARN-Estudio-de-los-recursos-hi%C3%A9dricos-y-el-impacto-por-explotacio%C3%A9n-minera-de-litio_compressed.pdf

- [39] Argento M., F. Puente. "Entre el boom del litio y la defensa de la vida. Salares, agua, territorios y comunidades en la región atacameña". En: Litio en Sudamérica. Geopolítica, energía y territorios. B. Fornillo Ed., Editorial el colectivo, pp. 173-211, Buenos Aires, 2019. ISBN: 978-987-47280-0-5.
- [40] Alianza Mundial de Derecho Ambiental. Guía Para Evaluar EIAs de Proyectos Mineros. 2010. Disponible en <https://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/-Guia para Evaluar EIAs de Proyectos Mineros.pdf>
- [41] Vera ML., WR. Torres, Cl. Galli, A. Chagnes, V. Flexer. "Environmental impact of direct lithium extraction from brines. Review article". *Nature Reviews Earth & Environment*, vol. 4, vol. 49-165, 2023.
- [42] Mrozik W., MA. Rajaeifar, O. Heidrichab, P. Christensen. "Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries". *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, pp. 6099, 2021.
- [43] Duan X., W. Zhu, Z. Ruan, M. Xie, J. Chen, X. Ren. "Recycling of Lithium Batteries—A Review". *Energies*, vol. 15(5), pp. 1611-1617; 2022
- [44] Meng, F.; McNeice, J.; Zadeh, S.S.; Ghahreman, A. "Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries". *Miner. Processing Extr. Metall. Rev.*, vol. 42, pp. 123-141, 2021.
- [45] Ordoñez, J.; Gago, E.J.; Girard, A. "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries". *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 195-205, 2016.
- [46] koroma MS., D. Costa, M. Philippot, G. Cardellini, M. Sazzad Hosen, T. Coosemans, M. Messagie. "Life cycle assessment of battery electric vehicles: Implications of future electricity mix and different battery end-of-life management". *Sci Total Environ.*, vol. 831, pp. 154859, 2022.
- [47] Lai X., Q. Chen, X. Tang, Y. Zhou, F. Gao, Y. Guo, R. Bhagat, Y. Zheng. "Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective". *Transportation*, vol. 12, pp. 100169, 2022.
- [48] Helmers E., M. Weiss. "Advances and critical aspects in the life-cycle assessment of battery electric cars". *Energy and Emis.Control Technologies*, vol. 5, pp. 1-18, 2017..
- [49] Perttula P., Rodríguez Llopis I., Säämänen A., Barruetaña L., García L., Kannisto H., Vorne J., Kangas A., Valbuena S., Santonen T., Lantto E., Lannetta T., Viitanen A. "Lithium-ion battery's life cycle: safety risks and risk management at workplaces". Final report. Finnish Institute of Occupational Health. 2023. <https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/145927/TTL-978-952-391-040-9.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [51] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E. "Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles". *Nature*, vol. 575, pp. 75-86, 2019.
- [52] Fan M., X. Chang, Y. Guo, W. Chen, Y. Yin, X. Yang, Q. Meng, L. Wan, Y. Guo. "Increased residual lithium compounds guided design for green recycling of spent lithium-ion cathodes". *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, pp. 1461-1469, 2021,
- [53] Gueye, R.S., Gaye, N., Baldé, M., Diedhiou, A., Diouf, N., Awa, S.G., Ndoye, I., Tine, Y., Seck, M., Fall, D., Wele, A. and Diaw, M. "Review of Research on Li-Ion Batteries Waste Management". *Open Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 12, pp. 19-38, 2022.

Autores

+++++

Andrés Porta

aporta@quimica.unlp.edu.ar

Boulevard 120 N°1489. Piso 1

La Plata, Argentina

<https://cim.conicet.gov.ar/investigadores/>

Dr. en Ciencias Bioquímica (UNLP)

Prof. Titular de Química Analítica Aplicada
(UNLP)

Investigador Principal CIC PBA

Director del Centro de Investigaciones del Medio

Ambiente (CIM, UNLP-CONICET)

Víctor D. Monópoli

vdmonopoli@gmail.com

Boulevard 120 N°1489. Piso 1

La Plata, Argentina

<https://cim.conicet.gov.ar/cpa/>

Dr. en Ciencias Bioquímica (UNLP)

Personal de apoyo Principal CIC PBA

Bioquímico

El Litio en la fabricación de chapas para la industria aeronáutica

Daniel Oscar Tovio, Ana Laura Cozzarin, Lucas Feloy, Fernando Ruiz Díaz, Juan León Lacoste, Cecilia Álvarez y Ernesto Gustavo Maffia

Resumen

El presente trabajo investiga la fabricación y caracterización de una aleación Al-Cu-Li destinada a la producción de chapas para la industria aeronáutica. Las aleaciones Al-Li presentan ventajas como menor densidad y mayor módulo elástico respecto a las aleaciones convencionales, lo que permite reducir peso estructural. Se fabricó una aleación nominal Al-4%Cu-3%Li mediante procesos convencionales de fusión y colada, utilizando atmósfera protectora de argón para minimizar la oxidación del litio. Sin embargo, se registró una merma aproximada del 38% de Li, obteniéndose finalmente una composición Al-4%Cu-1,86%Li.

La aleación fue homogeneizada, laminada en caliente hasta 4 mm de espesor y sometida a tratamientos de endurecimiento por precipitación. Los ensayos de dureza mostraron un incremento significativo, alcanzando 140 HB con deformación previa en frío. El análisis por difracción de rayos X identificó fases características como δ (AlLi) y T1 (Al_2CuLi). La microscopía reveló zonas libres de precipitados en bordes de grano, asociadas a posible fragilización intergranular.

Se concluye que es posible fabricar chapas Al-Cu-Li de buena calidad mediante tecnología convencional, obteniendo propiedades comparables a productos internacionales para aplicaciones estructurales aeronáuticas.

Palabras clave: Al-Cu-Li; Endurecimiento por precipitación; Laminación en caliente; Difracción de rayos X; Microestructura; Industria aeronáutica; Tratamientos térmicos; Fragilización intergranular.

Abstract

This study investigates the fabrication and characterization of an Al-Cu-Li alloy for sheet production in the aeronautical industry. Al-Li alloys offer advantages such as lower density and higher elastic modulus compared to conventional aluminum alloys, enabling structural weight reduction. A nominal Al-4%Cu-3%Li alloy was produced using conventional melting and casting processes, employing an argon protective atmosphere to minimize lithium oxidation. However, approximately 38% lithium loss was recorded, resulting in a final composition of Al-4%Cu-1.86%Li.

The alloy was homogenized, hot rolled to 4 mm thickness, and subjected to precipitation hardening treatments. Hardness tests showed a significant increase, reaching 140 HB after prior cold deformation. X-ray diffraction analysis identified characteristic phases such as δ (AlLi) and T1 (Al_2CuLi). Microscopy revealed precipitate-free zones at grain boundaries, potentially associated with intergranular embrittlement.

It is concluded that high-quality Al-Cu-Li sheets can be manufactured using conventional technology, achieving properties comparable to internationally available products for aeronautical structural applications.

Keywords: Al-Cu-Li Alloys; Precipitation hardening; Hot rolling; X-ray diffraction; Microstructure; Aeronautical industry; Heat treatments; Intergranular embrittlement
Traducción del resumen al inglés.

1. Introducción

Los materiales formados con elementos ligeros son muy solicitados por la industria aeronáutica y aeroespacial. Siendo el aluminio el principal elemento utilizado en esta industria, se consigue crear un nuevo material al mezclarlo con litio. Este nuevo producto tiene considerables ventajas, como por ejemplo, un descenso en la relación peso y volumen, lo cual lo vuelve interesante cuando se busca disminuir peso de aeronaves.

A comienzos de la década del 60 surgen las primeras familias de aleaciones de Al-Li que exhiben como aspecto beneficioso una disminución en la densidad y un aumento en el módulo de elasticidad respecto de las aleaciones de aluminio convencionales. A pesar de ser materiales con beneficios en las propiedades, presentaban algunas características inaceptables (como ser el elevado grado de anisotropía, con una pobre tenacidad a la fractura, escasa resistencia a la corrosión, inestabilidad térmica y problemas de fabricación). Estas características fueron consideradas indeseables por los diseñadores de fuselajes, lo que impulsó cambios en la composición de estas aleaciones. Surge así una nueva generación de aleaciones de Al-Li, con variaciones en su composición química, más precisamente, una disminución en el contenido de Li y el agregado de otros aleantes.

Actualmente, el uso de aleaciones aluminio-litio ofrece ventajas con respecto a los materiales compuestos CFRP (Polímeros Reforzados con Fibra de Carbono), y una muy importante es que se fabrican con los mismos equipos utilizados en la industria del aluminio convencional.

Por todo lo mencionado, se puede concluir que las aleaciones de aluminio-litio son candidatos potenciales para sustituir a las aleaciones de aluminio utilizadas tradicionalmente y competir, además, con los compuestos de carbono para aplicaciones estructurales en la industria aeronáutica y aeroespacial.

Por lo tanto, este trabajo de investigación tiene entre sus objetivos, la fabricación de la aleación aluminio-litio por procesos convencionales de fusión y colado y su posterior transformación en chapas, como producto final.

2. Materiales y métodos

2.1 Proceso de fusión

Los materiales utilizados en este estudio son aluminio, cobre y litio, todos comercialmente puros. La fusión se realiza en un horno a gas convencional, con crisol de carburo de silicio. Para controlar la oxidación del litio se usa una cobertura de gas argón y un molde metálico de diseño especial. La composición elegida para este estudio es: 4%p/p de Cobre/1-2%p/p de Litio y el resto de aluminio. Posteriormente se determina la composición resultante por espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). En cuanto al estudio de las fases formadas durante la fabricación primaria de la aleación, se utiliza Difracción Rayos X; se emplea un difractómetro Panalytical X'Pert a 45 Kv y 45 mA, equipado con una rendija de divergencia de 1° y una rendija de dispersión de 1/2°. Se estudió la aleación Al-4Cu-3Li, con (en el rango angular 20-60° (2θ) un paso de 0,02° y un tiempo por paso de 5 segundos); la radiación CuKα (1,542 Å) fue monocromatizada con monocromador de grafito.

2.2 Proceso de fabricación de chapa

Después de obtener la aleación por fusión y colado, esta se recuece por espacio de 24h a 520°C y se enfría en agua. Este ciclo térmico se conoce con el nombre de "homogeneizado" y tiene por finalidad disolver las fases resultantes del enfriamiento fuera de equilibrio provenientes de la fusión. Luego, el material se deforma en caliente en una laminadora Dúo de 35 cm de ancho de tabla, hasta alcanzar un espesor de 4 mm. Los ciclos de trabajo aplicados están compuestos por calentamientos a 520 C durante 7 minutos y posterior laminación.

2.3 Proceso de endurecimiento por precipitación de la chapa

Obtenida la chapa de espesor de 4 mm, se aplican dos ciclos térmicos. Estos tienen como fin, modificar las propiedades mecánicas de la aleación; el tratamiento térmico completo se conoce con el nombre de endurecimiento por precipitación y se realiza de la siguiente manera:

- a) el primer ciclo térmico es un recocido a 520°C por espacio de 24 horas
- b) El segundo ciclo térmico es un recocido a 190°C durante 24 horas; durante este proceso, se realizan medidas de dureza cada media hora para tener una valoración de la evolución de la precipitación en función del tiempo.

2.4 Caracterización micro-estructural de la chapa

Las microestructuras obtenidas son analizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía óptica (MO-Micoba). Los reactivos empleados, son fluoruro de hidrógeno al 0,5%, Graff y keller

3. Resultados

3.1 Proceso de fusión

El proceso de fabricación de la aleación comienza con la fusión del aluminio puro. Una vez logrado esto, se sumerge en cobre sólido; la solución líquida así obtenida se deja reposar a la menor temperatura posible por un espacio de 60 minutos para completar la disolución y minimizar el hidrógeno disuelto. Por último, se agrega el litio, con un sistema de control de atmósfera. La incorporación de Litio al baño líquido de aluminio y Cobre es uno de los desafíos cruciales a que se enfrenta este proceso de fabricación debido a la fuerte tendencia a la oxidación del Litio. Para superar esta dificultad, se crea una atmósfera protectora sobre la aleación líquida, utilizando una campana donde se inyecta Argón para desplazar el aire y minimizar así la merma de Litio.

3.2 Proceso de vaciado

El vaciado se realiza en un molde metálico especial con tapa. Este procedimiento se realiza bajo un flujo constante de gas Argón. El colado del líquido se realiza suavemente para minimizar la turbulencia. Las primeras estimaciones en cuanto a la oxidación y pérdida de Litio expresan una merma del 50% aproximadamente (datos aportados por medidas ICP-OES), resultando una aleación con la siguiente composición:

Tabla 1.- Composición química de la aleación

Composición nominal (por ciento en peso)	Composición real (por ciento en peso)
4Cu-3Li	4Cu-1,86Li

3.3 Aumento de resistencia mecánica

Para modificar las propiedades mecánicas, se realizan tratamientos de endurecimiento por precipitación de acuerdo a lo expresado anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 2, y demuestran el efecto del Cobre y del Litio en la dureza en la aleación. Se observa el aumento de la dureza en función del tiempo, en ciclos térmicos realizados a 175 °C por espacio de 24 horas, siendo la dureza alcanzada en ese tiempo coincidente con lo expresado por Zhang et. al.

Tabla 2.- Valores de propiedades mecánicas

Composición real (por ciento en peso)	Dureza después de 24h de envejecido a 175°C (Brinell)
4Cu-1,86Li (sin deformación plástica en frío)	121
4Cu-1,86Li (con un 5% de deformación plástica en frío)	140

3.4 Difracción de Rayos X

Para la identificación de las fases que forma el litio con el cobre y el aluminio durante su fabricación, se realiza un estudio de Difracción de Rayos X, ya que debido al bajo número atómico del litio ($Z = 3$), el análisis EDS por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) no es posible detectar la distribución de litio y sus fases constituyentes. Se utiliza una muestra de composición química nominal de Al-4%Cu-3%Li y se obtiene el siguiente resultado:

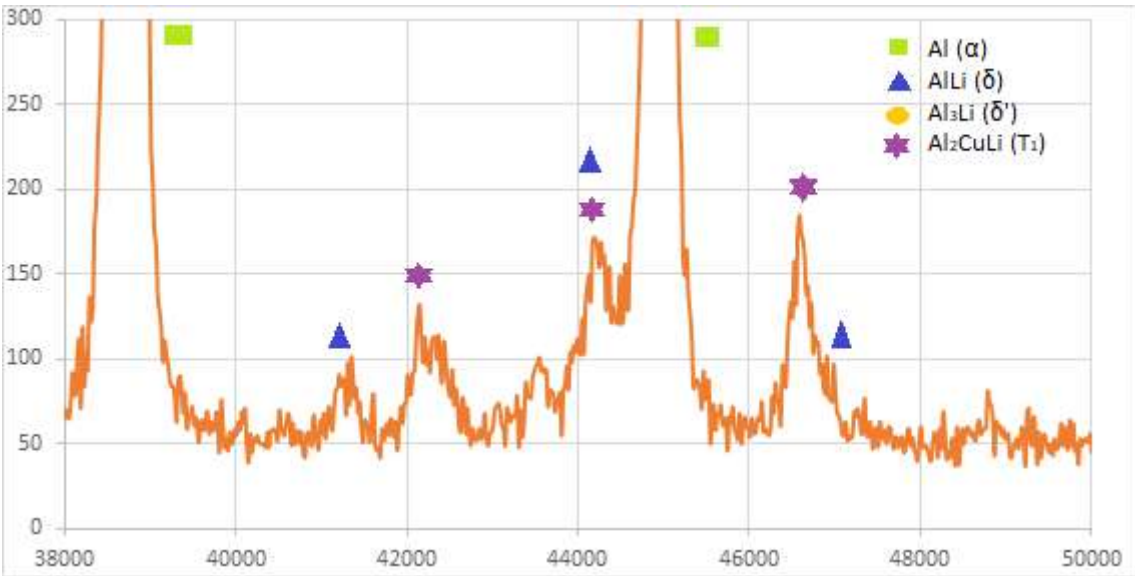


Figura 1.-Difractograma de la muestra Al-4Cu-3Li en vista ampliada.

Como se observa en la figura 1, el difractograma presenta una variedad de fases características de las aleaciones de Al-Cu-Li, incluyendo principalmente la fase δ (AlLi) y la fase T_1 (Al_2CuLi)

3.5 Microscopía

A continuación se presentan dos micrografías de la aleación fabricada. En la micrografía de la figura 2, se observa la microestructura de un material con el ciclo térmico completo de endurecimiento. Una particularidad encontrada en este estudio se resalta en recuadro amarillo de la figura 2; se puede observar que la zona próxima a los bordes de grano está libre de precipitados. Este fenómeno

es habitual en las aleaciones termoenviejecibles de aluminio y su consecuencia es la generación de zonas mecánicamente más débiles que la matriz. Esta situación microestructural genera ante la aplicación de una carga externa, una fractura intergranular. Esta fractura será como consecuencia de la fragilización intergranular de la aleación y ocurre como resultado de un conjunto de procesos que afectan directamente al límite de grano y que hacen que esta región sea más débil de la estructura cristalina. En estas condiciones la fisura puede nuclear y propagarse rápidamente a lo largo de las superficies intergranulares, dando lugar a una morfología fácilmente identificable por el aspecto rocoso de la superficie revelada por las formas exteriores de los granos cristalinos.

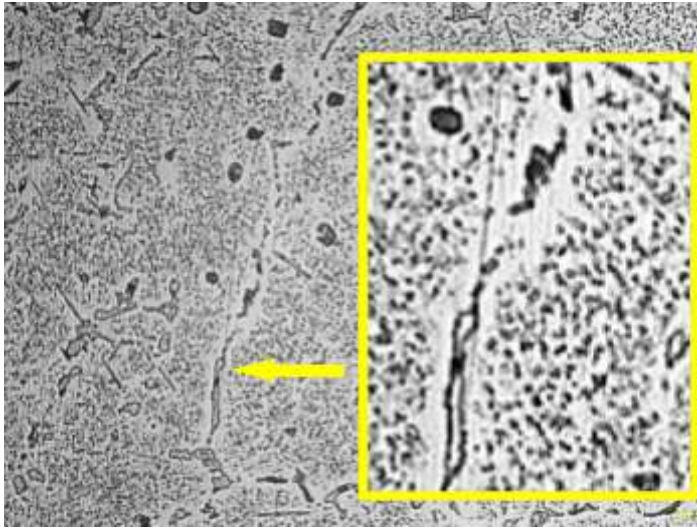


Figura 2: Microestructura de la aleación de composición nominal Al-4Cu-3Li, con el ciclo de endurecimiento completo (con ataque químico y 5% de deformación plástica en frío)

La micrografía de la figura 3 muestra otra particularidad de la microestructura: fases aciculares, mezcladas con fases de morfología aproximadamente equiaxial. La literatura informa que aquellas fases que presentan una apertura angular de aproximadamente 70 grados, son llamadas fases T1 y tienen una composición química AlCuLi (círculo rojo). El resto son fases AlCu no disueltas en los tratamientos térmicos previos.

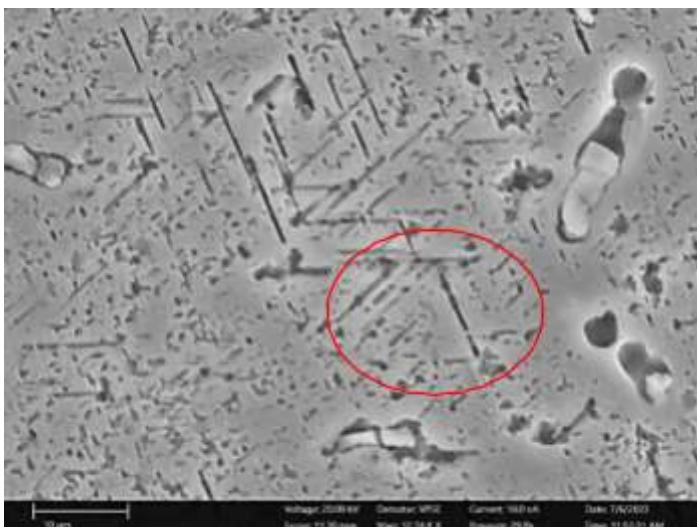


Figura 3: Microestructura de la aleación de composición nominal Al-4Cu-3Li, con el ciclo de endurecimiento completo (MEB)

3.6 Fabricación de chapas de aleación AlCuLi

Se realiza en el ProInTec I&D el proceso de laminación en caliente de la aleación de composición nominal Al4%Cu- 3%Li. La temperatura de laminación utilizada es 520 °C entre pasadas de laminación, siendo la deformación total aplicada del 80% al finalizar el proceso. Durante este proceso no se observa ningún tipo de grietas o fisuras en los bordes de la placa laminada. Para lograr este resultado, la aleación es recocida previamente a temperaturas de 520°C por espacio de 24 horas. Se comprueba también que después del conformado de la chapa, es necesario realizar nuevamente un ciclo completo de endurecimiento por precipitación para alcanzar los valores de resistencia anteriormente logrados.

La figura 4 presenta una estructura final de granos recrystalizados (recristalización dinámica), todos ellos orientados en la dirección de laminación. No se observa precipitación en borde de grano ni fisuras.

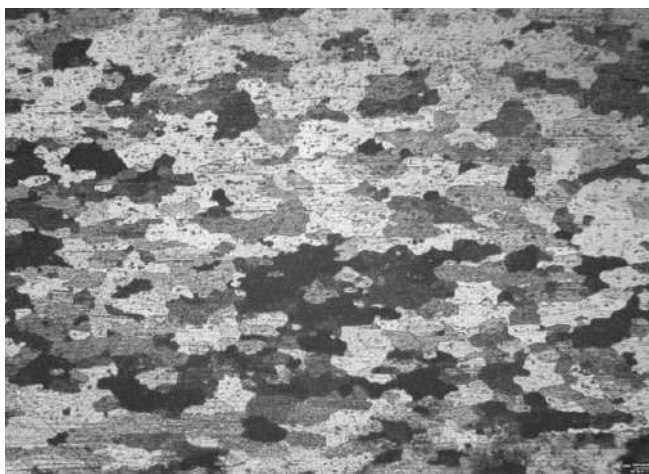


Figura 4: Microestructura de la chapa de composición nominal Al-4Cu-3Li

Conclusiones

- I. Se fabricó una aleación Al-4%Cu-1,86%Li con una merma de litio del 38% debido a la oxidación durante la fusión y durante el vaciado. La cuantificación del litio surge de datos aportados por la técnica ICP-OES.
- II. Se comprobó que es posible obtener un producto de buena calidad, de composición química similar a aquellos productos ofrecidos por las grandes firmas de EE.UU o China, a pesar de utilizar tecnología convencional.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las autoridades del ProInTec I&D por habernos facilitado el material y las instalaciones para llevar a cabo este desarrollo experimental que permitirá el reemplazo de importaciones, dado que estas aleaciones no se desarrollan actualmente en la Argentina.

Referencias

N. Eswara. Prasad, A. A. Gokhale, and R. J. H. Wanhill, Aluminum-Lithium Alloys : Processing, Properties, and Applications. Butterworth-Heinemann, 2014. Accessed: Oct.12,2022.[Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/book/9780124016989/aluminum-lithium-alloys#book-info>

T. Dursun and C. Soutis, Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys, vol. 56. Elsevier Ltd, 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.12.002. Airbus, "Evolución material de la aviación," 2017. <https://www.airbus.com/en/newsroom/news/2017-02-aviations-material-evolution> (accessed Oct. 20, 2022).

- A. Abd El-Aty, Y. Xu, X. Guo, S. H. Zhang, Y. Ma, and D. Chen, "Strengthening mechanisms, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review," *J Adv Res*, vol. 10, pp. 49–67, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jare.2017.12.004.
- J. Augustyn-Pieniążek, H. Adrian, S. Rządowski, and M. Choroszyński, "Structure and Mechanical Properties of Al-Li Alloys as Cast," *Archives of Foundry Engineering*, vol. 13, no. 2, pp. 5–10, 2013, doi: 10.2478/afe-2013-0027.
- Total Materia, "Aleaciones de aluminio y litio: primera parte," *Total Materia*, Sep. 2020. <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=480> (accessed Oct. 20, 2022).
- S. Y. Betsofen, V. V. Antipov, and M. I. Knyazev, "Al-Cu-Li and Al-Mg-Li alloys: Phase composition, texture, and anisotropy of mechanical properties (Review)," *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2016, no. 4, pp. 326–341, Apr. 2016, doi: 10.1134/S0036029516040042.
- R. J. Rioja, "A Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications," *Materials Science and Engineering*, vol. 257, no. Materials Science and Engineering, 1998, Accessed: Oct. 02, 2022. [Online]. Available: [https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00827-2](https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00827-2)
- S. Y. Betsofen, V. v. Antipov, and M. I. Knyazev, "Al-Cu-Li and Al-Mg-Li alloys: Phase composition, texture, and anisotropy of mechanical properties (Review)," *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2016, no. 4. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, pp. 326–341, Apr. 01, 2016. doi: 10.1134/S0036029516040042.
- N. Eswara and P. R. J. H. Wanhill, *Aerospace Materials and Material Technologies*, vol. 1, vol. 1. Indian Institute of Metals Series, 2017. Accessed: Oct. 09, 2022. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3>
- Total Materia, "Asombrosas aleaciones de aluminio y litio: segunda parte," *Total Materia*, 2020. <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&LN=EL&NM=482> (accessed Oct. 29, 2022).
- E. J. Lavernia, T. S. Srivatsan, and F. A. Mohamed, "Review Strength, deformation, fracture behaviour and ductility of aluminium-lithium alloys," *J Mater Sci*, vol. 25, pp. 1137–1158, 1990, Accessed: Oct. 05, 2022. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/BF00585420>
- N. Eswara and P. R. J. H. Wanhill, *Aerospace Materials and Material Technologies*, vol. 2, vol. 2. Indian Institute of Metals Series, 2017. Accessed: Oct. 09, 2022. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/978-981-10-2143-5>
- T. Dorin, A. Vahid, and J. Lamb, *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. Woodhead Publishing, 2018. doi: 10.1016/B978-0-08-102063-0.00011-4.
- T. S. Srivatsan, E. J. Lavernia, N. Eswara Prasad, and V. V. Kutumbarao, "Quasi-static strength, deformation, and fracture behavior of aluminum-lithium alloys," in *Aluminum-Lithium Alloys: Processing, Properties, and Applications*, Elsevier Inc., 2013, pp. 305–339. doi: 10.1016/B978-0-12-401698-9.00010-0.
- C. Shi, L. Zhang, G. Wu, X. Zhang, A. Chen, and J. Tao, "Effects of Sc addition on the microstructure and mechanical properties of cast Al-3Li-1.5Cu-0.15Zr alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 680, pp. 232–238, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2016.10.063.
- X. Ding, Y. Lu, J. Wang, X. Li, and D. Zhou, "Effect of Ce Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Cu-Li Alloy," *Metals (Basel)*, vol. 13, no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/met13020253.
- Y. Deng, J. Xu, J. Chen, and X. Guo, "Effect of double-step homogenization treatments on the microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Li-Zr alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 795, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139975.
- G. J. Kulkarni, D. Banerjee, and T. R. Ramachandran, "Physical metallurgy of aluminium-lithium alloys," 1989. Accessed: Oct. 05, 2022. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/BF02747140>
- E. A. Starke, T. H. Sanders, and I. G. Palmer, "New Approaches to Alloy Development in the Al-Li System."
- W. D. Callister, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté S.A., 2007. Accessed: Nov. 05, 2022. [Online]. Available: <https://books.google.com.ar/books/about/Introducci%>

C3%

B3n_a_la_ciencia_e_ingenier%C3%ADa.html?id=gnfPV1t
xXiUC&printsec=frontcover&source=kp_readbutton&
hl=es-419&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

B. Noble, S. J. H. Ris, and K. Dinsdale, "The elastic modulus of aluminium-lithium alloys," *J Mater Sci*, vol. 17, pp. 461–468, 1982, Accessed: Oct. 05, 2022. [Online].
Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/BF00591481>

A. V. Giraldo, *Las aleaciones aluminio – litio*, No. 8., no. 8. Medellín, Colombia, 2016. Accessed: Sep. 27, 2022. [Online].
Available: <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/download/26881/20780229>

R. J. Rioja and J. Liu, "The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications," *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 43, no. 9, pp. 3325–3337, Sep. 2012, doi: 10.1007/s11661-012-1155-z.

E. Gumbmann, W. Lefebvre, F. De Geuser, C. Sigli, and A. Deschamps, "The effect of minor solute additions on the precipitation path of an Al-Cu-Li alloy," *Acta Mater*, vol. 115, pp. 104–114, Aug. 2016, doi:10.1016/j.actamat.2016.05.050.

S. Liu, J. S. Wróbel, and J. LLorca, "First-principles analysis of the Al-rich corner of Al-Li-Cu phase diagram," *Acta Mater*, vol. 236, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.118129.

T. S. Srivatsan and E. J. Lavernia, "The presence and consequences of precipitate-free zones in an aluminium- copper-lithium alloy," *J Mater Sci*, vol. 26, pp. 940–950, 1991, Accessed: Oct. 05, 2022. [Online].
Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/BF00576770>

V. V. Zakharov, "Some Problems of the Use of Aluminum- Lithium Alloys," *Metal Science and Heat Treatment - Termicheskaya Obrabotka Metallov*, vol. 45, no. 2, pp. 8– 14, 2003, Accessed: Oct. 05, 2022. [Online].
Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1023/A:1023904314848>

C. Giummarra, B. Thomas, and R. J. Rioja, "New aluminum-lithium alloys for aerospace applications," *Proceedings of the Light Metals Technology Conference*, 2007, Accessed: Oct. 05, 2022. [Online].

Available:

<http://morita1950.info/akio/data/Al-li%20Alloy.pdf>

A. Hekmat-Ardakan, E. M. Elgallad, F. Ajersch, and X. G. Chen, "Microstructural evolution and mechanical properties of as-cast and T6-treated AA2195 DC cast alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 558, pp. 76–81, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.075.
P. S. Chen and B. N. Bhat, "Time-Temperature-Precipitation Behavior in Al-Li Alloy 2195," 2002. Accessed: Apr. 18, 2023. [Online]. Available: www.sti.nasa.gov

C. P. Blankenship and L. R. Kaisand, "Elevated temperature fatigue crack propagation behavior of an Al- Li-Cu-Mg-Ag-Zr ALLOY," *Scr Mater*, vol. 34, no. 9, pp. 1455–1460, 1996, Accessed: Apr. 18, 2023. [Online].
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964629500680X>

B. P. Huang and Z. Q. Zheng, "Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al-Cu- Li- (Mg)-(Ag)-Zr-Ti alloys," *Acta Mater*, vol. 46, no. 12, 1998, Accessed: Apr. 18, 2023. [Online].
Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964598000792>

Z. Ziqiao and H. Biping, "Effect of heat treatments on tensile properties and microstructure of 2195 alloy*," 1998. Accessed: Apr. 18, 2023. [Online]. Available: <https://sci-hub.se/http://www.doi.org/10.1007/s11771-998-0024-9>

J. shuo Zhang, X. xiang Zhong, L. Zhang, G. hua Wu, and W. cai Liu, "Effect of heat treatments on microstructure and mechanical properties of sand cast Al-2Li-2Cu-0.5Mg- 0.2Sc-0.2Zr alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 32, no. 2, pp. 411– 423, Feb. 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(22)65803-5.

X. Chen, X. Ma, H. Xi, G. Zhao, Y. Wang, and X. Xu, "Effects of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of extruded 2196 Al-Cu-Li alloy," *Mater Des*, vol. 192, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108746.

E. S. Balmount, "Method of adding alloy additions in melting aluminum base alloys for ingot casting," 4,248,630, 1981 Accessed: Sep. 27, 2022. [Online].
Available: <https://patft.uspto.gov/netacgi/nph->

Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&fG&l=50&s1=4248630.PN.&OS=PN/4248630&RS=PN/4248630

Y. Watanabe, M. Toyoshima, K. Itoh, and K. I. High, "High purity Aluminium-Lithium master alloy by molten salt electrolysis," *Journal de Physique Colloques*, vol. 48, no. C3, 1987, doi: 10.1051/jphyscol:1987310i.

M. Kamaludeen, N. G. Rengana Than, M. Sundaram, and K. I. Vasu, "Aluminium-Lithium alloy by fused salt electrolysis," *Central Electrochemical Research Institute, B. Electrochem 3 (2) Mar-Apr 1987*, vol. 3, no. 2, pp. 143-145, 1987, Accessed: Dec. 18, 2022. [Online]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/34218516.pdf>

M. Toyoshima, Y. Watanabe, and Y. Orito, "Method of producing a high purity aluminum-lithium mother alloy," 4,808,283, 1989 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/27/6c/7a/ce1af4d2e413c9/US4808283.pdf>

H. M. Edwards, "Direct chill casting of aluminum-lithium alloys under salt cover," 5,415,220, 1995 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/aa/93/79/d3663c6965ac71/US5415220.pdf>

K. A. Bowman, "Production of aluminum-lithium alloy by continuous addition of lithium to molten aluminum stream," 4,556,535, 1985 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ea/a1/0d/ff38c0c72fd349/US4556535.pdf>

E. DeLiso, F. Phelps, R. Gilbert, D. Graham, R. Kois, and T. Francis, "Refractory assembly for containment of molten Al-Li alloys," 4,581,295, 1986 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/88/e6/c1/df83690bcab51d/US4581295.pdf>

R. Bruski, "Controlled addition of lithium to molten aluminum," 4,761,266, 1988 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/66/39/17/c681c6aa5faf83/US4761266.pdf>

H. Rupp and O. Stenzel, "Method for making additions to molten alloys and bodies molded from alloying metals," 4,919,187, 1990 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/05/e1/27/aed1e34cb47751/US4919187.pdf>

F. Brandt and P. Meyer, "Method of producing aluminum alloys containing lithium," 9,783,871 B2, 2017 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/17/6e/d8/899c2d9df2acd1/US9783871.pdf>

F. Brandt and P. Meyer, "System and method for adding molten lithium to a molten aluminum melt," 10,465,263 B2, 2019 Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/98/f9/a3/b469685f68b66f/US10465263.pdf>

S. Urrea Sánchez, "Aleaciones de Aluminio," IMEC 1410 Ciencia de Materiales, no. Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de los Andes, 2019, Accessed: Oct. 12, 2022. [Online]. Available: <https://es.scribd.com/document/503658964/Aleaciones-Aluminio-Litio>

J. F. Grandfield, "Ingot casting and casthouse metallurgy of aluminium and its alloys," in *Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications*, Elsevier Ltd., 2010, pp. 83-140. doi: 10.1533/9780857090256.1.83.

M. B. Sánchez Fernández, "Solidificación, microestructura y propiedades mecánicas de aleaciones Al-Cr-Mo, Al-Cr- Ni y Al-Cr-Si obtenidas por atomización centrífuga," Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1995. Accessed: Dec. 19, 2022. [Online]. Available: <http://webs.ucm.es/BUCM/tesis/19911996/X/1/X1015301.pdf>

Autores

+++++

Daniel Oscar Tovio

datovio@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Ing. Metalúrgico (UNLP), Director del ProInTec I&D, Prof. Titular ordinario en "Materiales" (FI - UNLP) y en "Ciencia de los materiales" (FRLP-UTN). Es Secretario de Producción de la UNLP. Experto en aluminio.

Fernando Ruiz Diaz

fernando.ruizdiaz@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Ing. en Materiales (UNLP) e Ing. en Seguridad e Higiene en el trabajo (UNICEN) Docente Investigador, Jefe de trabajos prácticos ordinario en "Materiales" y Auxiliar en "Higiene y Seguridad".

Lucas Feloy

lucas.feloy@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Ing. en Materiales (UNLP), es docente investigador en el ProInTec I&D en el área de Materiales y es docente en FRLP - UTN en materias afines. Se especializa en soldadura, especialmente en FSW.

Cecilia Álvarez

cecilia.alvarez@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Inga. en Vías de Comunicación, en Construcciones y Civil (UNLP) y Magister en evaluación de Impacto Ambiental (IIE, Universidad de Yucatán, México). Prof. Adj en UNLP.

Juan León Lacoste

juan.lacoste@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Ing. Electromecánico, Docente Investigador en ProInTec I&D, Profesor Adjunto Ordinario de la cátedra de Materiales. Trabaja en el procesado de aleaciones de aluminio.

Ernesto Gustavo Maffia

ernesto.maffia@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Ing. Metalúrgico (UNLP) y Doctor en Ingeniería por la UFRGDS (Porto Alegre, Brasil). Es Investigador en el ProInTec I&D en el área de no ferrosos y Prof. Adj. de "Análisis de fallas en componentes metálicos y piezas de acero".

Ana Laura Cozzarín

acozzarin@ing.unlp.edu.ar

<http://www.prointec.ing.unlp.edu.ar>

La Plata, Argentina

Inga. Mecánica (UNLP), Profesora Adjunta de "Materiales" (UNLP) y Titular en "Materiales Metálicos" (FRLP-UTN). Es Directora de las Carreras de Ing. Mecánica e Ing. Electromecánica. Trabaja en desarrollo de aleaciones de aluminio de alta resistencia.

Desarrollo tecnológico de las baterías litio-oxígeno: fundamentos, desafíos y proyecciones

Sofía Tsunoda, Leticia Anahí Azpeitia, Mariela Gisela Ortiz

Resumen

La búsqueda de nuevas tecnologías de almacenamiento de energía ha dado lugar a diversos sistemas, aunque la mayoría aún depende del litio como componente esencial. Entre estas alternativas, las baterías de litio-oxígeno (Li-O_2) se destacan como una de las opciones más prometedoras debido a su elevada densidad energética teórica, comparable a la de los combustibles fósiles. Este capítulo presenta una revisión de sus fundamentos, mecanismos de reacción y desafíos tecnológicos, con énfasis en sistemas con electrolitos apróticos. Se describen en detalle las reacciones de reducción y evolución de oxígeno, los mecanismos de formación y descomposición del Li_2O_2 , y cómo la morfología del producto de descarga está influenciada por factores como el electrolito, la densidad de corriente y la naturaleza del cátodo. Asimismo, se analizan estrategias para optimizar los electrodos positivos y negativos, así como avances en el diseño de electrolitos que permitan mejorar la estabilidad, la reversibilidad y la eficiencia energética. Finalmente, se discuten los principales retos que aún limitan su implementación comercial, incluyendo la gestión de sobrepotenciales, la degradación de componentes y la seguridad asociada al uso de litio metálico, proponiendo líneas de investigación orientadas a superar dichas barreras.

Palabras clave: Baterías de litio; Baterías de litio-aire; Baterías de litio-oxígeno; Almacenamiento energético; Electrolitos apróticos

Abstract

The search for new energy storage technologies has led to the development of various systems, many of which still rely on lithium-based materials. Among these, Lithium-oxygen (Li-O_2) batteries have emerged as one of the most promising alternatives for next-generation energy storage, owing to their high theoretical energy density, comparable to that of fossil fuels. This chapter provides a comprehensive review of their fundamentals, reaction mechanisms, and technological challenges, with a focus on aprotic electrolyte systems. The oxygen reduction and oxygen evolution reactions are described in detail, along with the formation and decomposition mechanisms of Li_2O_2 , and how the morphology of the discharge product is influenced by factors such as electrolyte composition, current density, and cathode properties. Strategies to optimize positive and negative electrodes are discussed, as well as recent advances in electrolyte design aimed at improving stability, reversibility, and energy efficiency. Finally, the main barriers to commercial implementation are examined, including overpotential management, component degradation, and safety concerns related to metallic lithium, while outlining research directions to overcome these limitations.

Keywords: Lithium batteries; Lithium-air batteries; Lithium-oxygen batteries; Energy storage; Aprotic electrolytes

1. Introducción

En la actualidad, las baterías de ion-litio constituyen la principal tecnología de almacenamiento y suministro de energía eléctrica para una amplia gama de aplicaciones, dentro de las que destacan los dispositivos electrónicos portátiles como así también en la electromovilidad. [1] Los materiales de electrodo utilizados comercialmente en este tipo de baterías basan su funcionamiento en reacciones conocidas como reacciones de intercalación, en donde los iones litio se insertan y se extraen de la estructura cristalina del material activo durante los sucesivos ciclos de carga y descarga. [1]

En contraste, los sistemas de almacenamiento energético basados en reacciones de conversión (en donde se producen transformaciones de fase y cambios estructurales durante los procesos de carga y descarga) permiten alcanzar mayores densidades de energía y capacidades específicas. Este tipo de baterías, aunque muy prometedoras, aún presentan grandes desafíos tecnológicos para ser masificadas comercialmente. Dos sistemas particularmente importantes y ampliamente estudiados dentro de esta rama son las baterías de litio-azufre y las de litio-oxígeno. [1]

Las baterías de litio-oxígeno (Li-O_2) se destacan debido a su elevada densidad energética, cercana a los 12000 Wh kg^{-1} (si se considera únicamente el peso atómico del litio metálico) [2], [3], comparable a los valores que puede entregar la gasolina (**Figura 1**) [4]. Si se lo compara con baterías de ion-litio la diferencia puede entenderse debido a que en Li-O_2 no se utilizan materiales de electrodo con metales de transición de elevado peso molecular. [1]

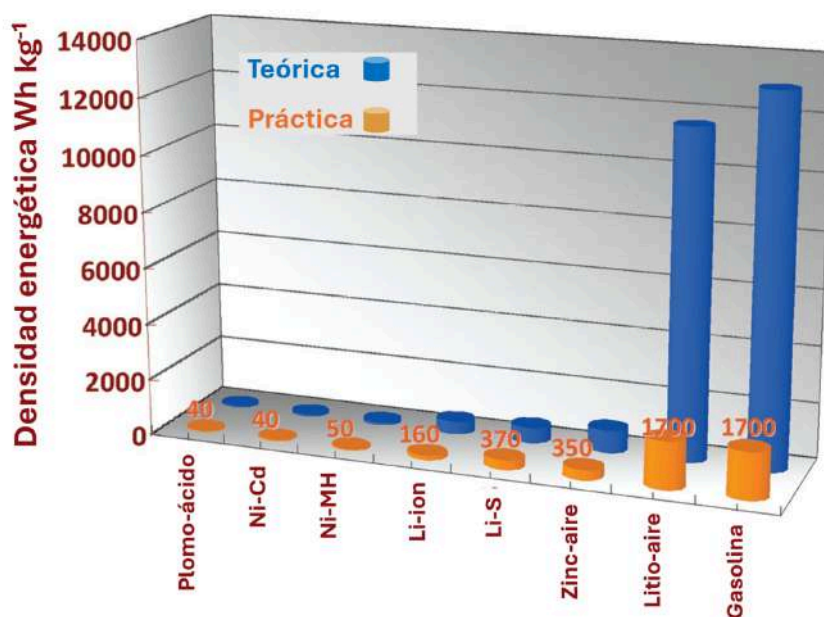


Figura 1. Comparación del año 2010 de las densidades energéticas teóricas y prácticas de diferentes sistemas de almacenamiento y suministro energético. Adaptado de [5]

Este tipo de baterías fue presentado inicialmente por Abraham y Jiang en 1996 en un trabajo pionero [6], en donde se exploró por primera vez una celda de Li-O_2 con el uso de un electrolito polimérico. Desde aquella primera propuesta experimental, el interés en esta tecnología ha crecido de forma sostenida: según datos de Scopus, entre 1996 y 2025 se han publicado más de 25000 artículos científicos con las palabras clave "Lithium-oxygen battery" o " Li-O_2 battery" que abordan diversos aspectos de esta tecnología, lo que evidencia el dinamismo y la relevancia del tema en la comunidad científica (**Figura 2**).

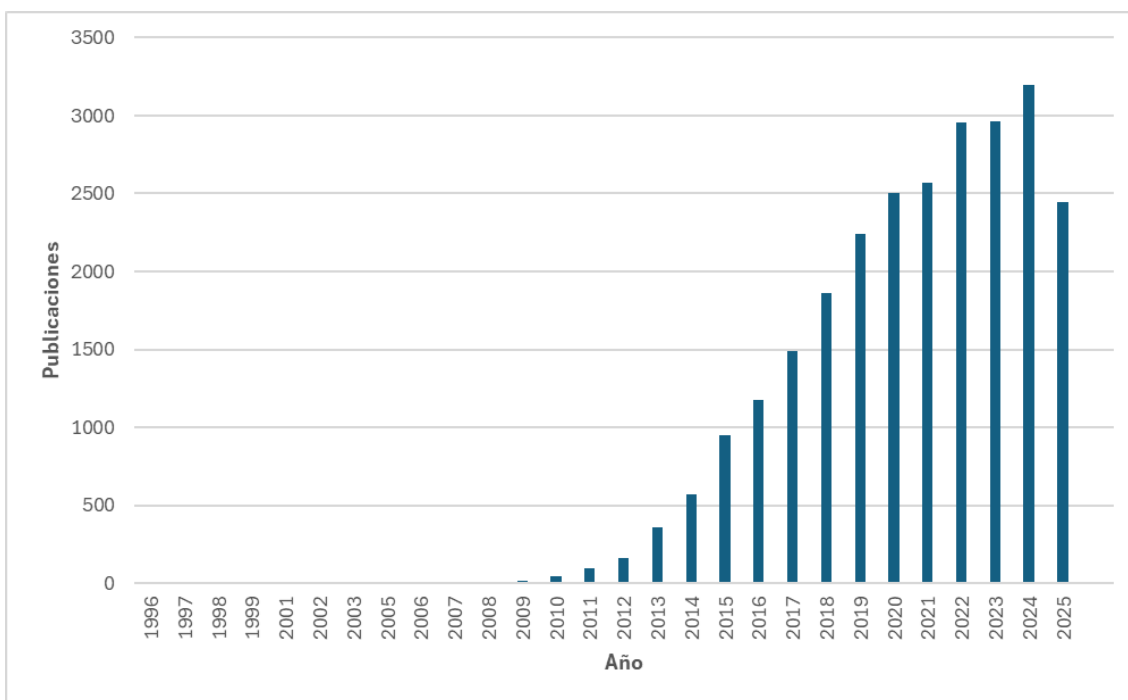


Figura 2. Artículos científicos publicados desde 1996 al 2025, que incluyen las palabras clave “Lithium-oxygen battery” o “Li-O₂ battery”. Datos tomados a partir de la base de datos de Scopus. Fecha de consulta: 25/08/2025

A pesar de estas ventajas teóricas, las baterías Li-O₂ enfrentan múltiples desafíos en términos de eficiencia, estabilidad y ciclabilidad. Estos problemas limitan significativamente la vida útil de la celda y su rendimiento real frente al esperado.

En el presente capítulo se aborda el principio de funcionamiento de las baterías de Li-O₂, los mecanismos de reacción propuestos, sus componentes y las líneas de investigación orientadas al desarrollo y optimización de esta tecnología.

2. Fundamentos de las baterías de Li-O₂

2.1 Configuración de la celda Li-O₂

Las baterías de Li-O₂, al igual que otras tecnologías de litio, constan de dos electrodos, un electrolito y un separador (**Figura 3**). El electrodo positivo (cátodo) suele ser de un material de carbono poroso, mientras que el electrodo negativo (ánodo) es de litio metálico. El electrolito debe permitir la conducción iónica de los iones Li⁺, y el separador evitar el cortocircuito debido al contacto entre electrodos.

El material activo del cátodo, el oxígeno, no se encuentra almacenado dentro de la estructura de la celda, lo que disminuye el peso y mejora la seguridad del sistema. [2] El carbón que se utiliza como cátodo debe ser poroso para permitir el alojamiento del producto de descarga, que, como se detallará más adelante, es principalmente peróxido de litio (Li₂O₂). [7]

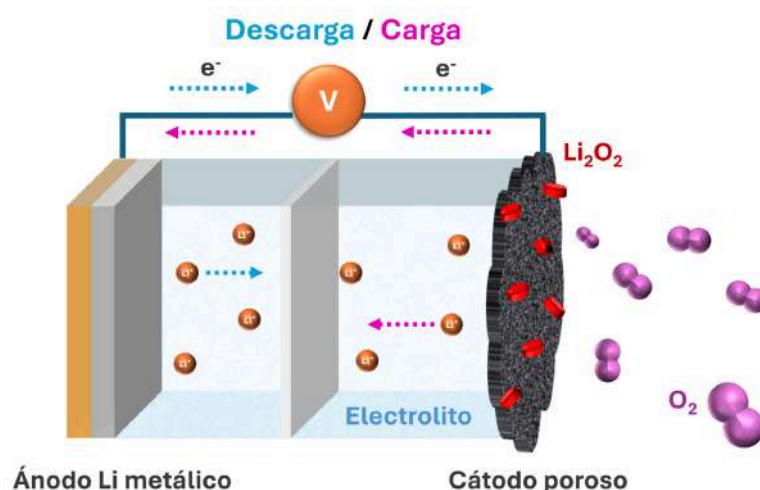


Figura 3. Diagrama esquemático del funcionamiento de una batería de Li-O₂. Adaptado de [8]

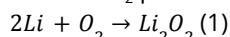
En la actualidad, se estudian cuatro clases principales de sistemas Li-O₂: las baterías con electrolitos apróticos, acuosos, híbridos y en estado sólido. Cada una se distingue por el tipo de electrolito que utiliza, el cual define las reacciones electroquímicas particulares que ocurren durante los procesos de carga y descarga.

Dentro de las diferentes configuraciones, las baterías con electrolitos apróticos son las únicas que han mostrado una considerable capacidad de carga. Por este motivo, la mayoría de los esfuerzos actuales se enfocan en optimizar esta configuración. En consecuencia, este capítulo se centrará en el análisis de las baterías Li-O₂ con electrolitos apróticos, describiendo su principio de funcionamiento y los principales desafíos que aún deben superarse para su implementación práctica.

2.2 Reacción global y subprocesos (ORR y OER)

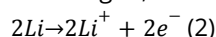
Durante el proceso de descarga en baterías de Li-O₂ con electrolitos apróticos, el litio metálico del electrodo negativo (ánodo) es oxidado para generar cationes Li⁺, los cuales difunden a través del electrolito hacia el electrodo positivo (cátodo). Allí el oxígeno molecular es reducido y luego se combina con cationes de litio para formar peróxido de litio Li₂O₂. [9]

La reacción global de descarga de la batería de Li-O₂ puede describirse como [6],

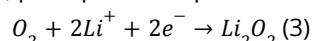


Dando una capacidad específica de 1168 mAh g⁻¹ en función del producto de descarga. [1]

El litio metálico del electrodo negativo se oxida según,



Mientras que, en el electrodo positivo, el oxígeno molecular se reduce (ORR) y al combinarse con los iones Li⁺ forman precipitados sólidos, principalmente peróxido de litio.



Aunque la reacción global se presenta como sencilla, el proceso redox resulta complejo por la presencia de subprocesos en el electrodo positivo; las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) en la descarga y la de evolución de oxígeno (OER) en la carga. [7], [8], [10]

2.2.1 Descarga: Mecanismos ORR

El producto de descarga, el peróxido de litio (Li_2O_2), es un componente clave para el funcionamiento de estos sistemas. Este compuesto se forma durante la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y se deposita como un sólido insoluble y eléctricamente no conductor sobre la superficie del cátodo. Su acumulación afecta directamente la capacidad, la eficiencia energética y la estabilidad durante los sucesivos ciclos de la batería.

En los últimos años, se ha realizado una intensa investigación para comprender a fondo la electroquímica del Li_2O_2 , abordando aspectos como su mecanismo de formación, estructura, morfología, distribución en el electrodo y propiedades electrónicas. Los hallazgos han demostrado que existe una fuerte correlación entre las características del Li_2O_2 depositado y el rendimiento electroquímico global de las celdas $\text{Li}-\text{O}_2$. [9], [11]

Aunque la ecuación global de formación del Li_2O_2 es aparentemente sencilla (**Ecuación 1**), los pasos implicados en su generación son complejos y dependen fuertemente del entorno químico del electrolito. En particular, se han propuesto dos mecanismos principales para explicar su formación: la vía superficial y la vía mediada por solución (**Figura 4**). [10], [11]

La ruta predominante depende en gran medida de la solubilidad del intermediario LiO_2 en el disolvente aprótico empleado, lo cual influye tanto en la distribución del Li_2O_2 como en su reactividad durante la carga. [12]

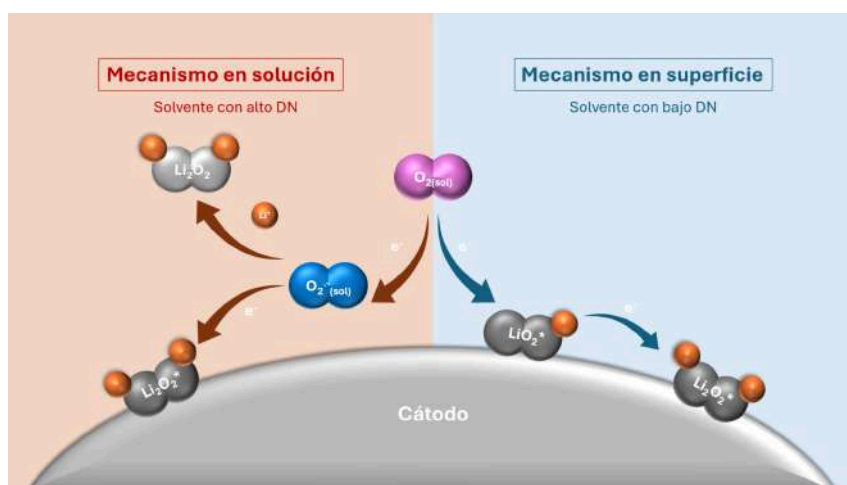
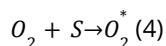


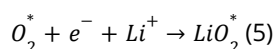
Figura 4. Presentación esquemática de los mecanismos de reacción (en función del número de donante (DN) del solvente) en el electrodo positivo propuestos para el proceso de descarga. Adaptado de [8]

2.2.1.1 Mecanismo en superficie

Bajo este mecanismo se propone una primera etapa en donde el oxígeno O_2 se adsorbe en sitios activos del cátodo (S), dando como resultado O_2^* , donde el * indica que la especie se encuentra adsorbida en superficie. [9]

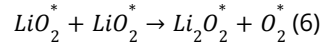


Luego, este O_2^* reacciona con un electrón conjuntamente con el Li^+ y como producto intermedio se obtiene el superóxido de litio (LiO_2^*)

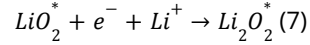


Para la formación final de peróxido de litio Li_2O_2 existen dos caminos posibles [13]

- a) A través de una reacción de desproporción, en donde se combinan dos moléculas de LiO_2^* .

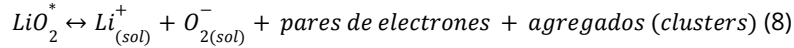


- b) En el segundo caso existe una reducción directa del LiO_2^* que da origen a la formación del peróxido de litio (vía electroquímica).

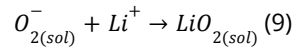


2.2.1.2 Mecanismo en solución

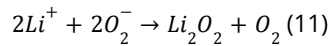
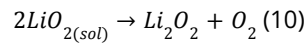
Según el tipo de electrolito utilizado, el superóxido LiO_2^* puede también difundir hacia la solución, según el equilibrio [12]



En este caso se sugiere que los aniones superóxidos (O_2^-) reaccionan con Li^+ en solución para formar $\text{LiO}_{2(\text{sol})}$ [9], [14], [15]



Es por ello que algunos autores sugieren que puede haber formación de peróxido de litio Li_2O_2 en solución por reacciones de dismutación del LiO_2 en solución o reacción directa. [7], [9], [12]



Las morfologías del peróxido de litio Li_2O_2 obtenido como producto de descarga, pueden clasificarse en dos grandes grupos: Li_2O_2 en películas delgadas o en forma de partículas toroidales (**Figura 5**). [9]

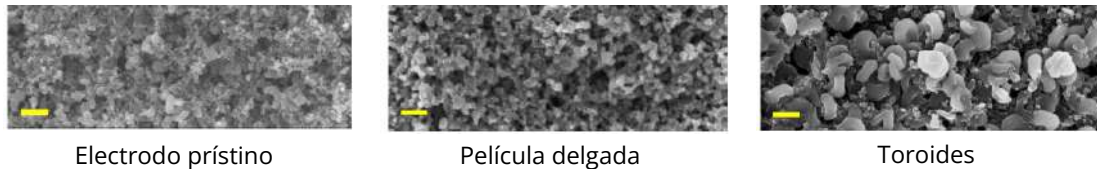


Figura 5. Micrografías SEM que muestran las morfologías de los depósitos de Li_2O_2 . Extraído de [16]

La morfología en la cual se deposita el Li_2O_2 en celdas de Li-O_2 apróticas está fuertemente ligada con el mecanismo de crecimiento (mecanismo en solución y mecanismo en superficie). [12], [17]

Esta morfología tiene un gran impacto en el desempeño de las baterías como se muestra en la **Figura 6**.



Figura 6. Comparación en el comportamiento de la celda de Li-O_2 según el mecanismo de crecimiento. Adaptado de [9].

Estas discrepancias en los modos de crecimiento están asociados a las diferencias en las condiciones de ensayo; como pueden ser la densidad de corriente de descarga y el potencial, el tipo de cátodo y electrolito utilizado. También puede suceder que la morfología de las partículas puede verse modificada con el paso del tiempo luego de la descarga debido a la reactividad química del Li_2O_2 con el electrolito. [9], [18]

Las partículas toroidales crecen por el mecanismo en solución a través de las reacciones de desproporción del intermediario soluble (LiO_2). Esto, por lo general, afecta en el desempeño de las baterías otorgando un elevado valor de capacidad de descarga debido a una gran eficiencia en la producción de Li_2O_2 , pero un elevado sobrepotencial debido al gran tamaño de las partículas aislantes formadas. [9]

Bajo el mecanismo en superficie, se forman películas de Li_2O_2 debido a la reacción dominante de reducción del LiO_2^* , las que promueven un menor valor de sobrepotencial requerido para la carga debido al íntimo contacto entre la película y el cátodo, pero una baja capacidad de descarga debido a la baja producción de Li_2O_2 . [9], [17], [19], [20]

Varios estudios han encontrado que los defectos en la estructura del Li_2O_2 afectan a las propiedades de transporte de carga, siendo que vacancias de litio o bordes de grano pueden aumentar considerablemente la conductividad del Li_2O_2 . [9], [21], [22]

2.2.1.3 Respecto al tipo de electrolito

Estudios de Abraham et al. indican que el comportamiento del intermediario de reacción, el superóxido de litio (LiO_2), está fuertemente influenciado por el catión y el tipo de solvente utilizado como electrolito. [10], [13], [23]

La vía de crecimiento del Li_2O_2 depende de la solubilidad del LiO_2 en el electrolito: si este es soluble, se favorece una vía de crecimiento en solución, generando morfologías como toroides; si no lo es, predomina la reducción electroquímica directa en la superficie del electrodo. Por lo tanto, la composición del electrolito, en particular el solvente, el anión de la sal y la presencia de aditivos como el agua, tiene un impacto decisivo en la cinética, los mecanismos y la reversibilidad de la reacción.

En cuanto a los solventes, su naturaleza afecta parámetros fundamentales como la solvatación del Li^+ , la estabilidad del O_2^- y los potenciales estándar de reducción.

Es habitual utilizar la teoría de Pearson (teoría de ácido-base fuerte-débil, *HSAB theory* en inglés) [24] para poder explicar estas diferencias ya que esa interacción entre iones y solvente es lo que determina el mecanismo dominante. [13]

Para caracterizar a los distintos solventes posibles, se utiliza el parámetro de número de donante (DN, por sus siglas en inglés) que indica la capacidad de solvatación de otras especies.

- a) Un solvente con DN alto es aquel que puede fuertemente solvatar a otras especies, lo que promueve la disolución de LiO_2 en el electrolito, y por ende favorece el mecanismo en solución. Los desafíos que impone este mecanismo en el funcionamiento de las baterías de $\text{Li}-\text{O}_2$ radican en la estrecha ventana de potencial de trabajo que permiten este tipo de solventes y la alta reactividad de los intermediarios de reacción que pueden degradar a los electrolitos empleados, generando subproductos indeseados que disminuyen la vida útil de la batería y que incrementan los sobrepotenciales requeridos para el proceso de carga. [10]

- b) Un solvente con un valor de DN bajo presenta baja capacidad de solvatación, lo que limita la disolución de LiO_2 y promueve el mecanismo de superficie. La deposición del Li_2O_2 se produce en forma de película delgada y aislante que pasiva el electrodo. Debido a la naturaleza del *film* obtenido, se obtienen menores capacidades. [7], [10]

2.2.1.4 Respecto a la densidad de corriente de descarga

En las baterías Li-O_2 apróticas, la densidad de corriente de descarga y el potencial aplicado influyen fuertemente en el rendimiento, afectando tanto la energía como la potencia. Además, estos parámetros determinan la forma y tamaño del Li_2O_2 que se forma durante la descarga. A bajas densidades de corriente, se generan toroides grandes y cristales de Li_2O_2 , debido a una menor velocidad de transferencia electrónica y una mayor solvatación de LiO_2 , lo que favorece su desproporción química hacia Li_2O . A altas densidades de corriente, se producen películas delgadas y amorfas, ya que la transferencia electrónica es rápida y el LiO_2^* se reduce directamente sobre la superficie del cátodo, sin migrar ni solvatar [25], [26]. Este comportamiento fue explicado por Nazar et al., quienes propusieron que la morfología del producto de descarga depende del equilibrio entre la solvatación del LiO_2 y la velocidad de transferencia de electrones. [16]

2.2.1.5 Respecto al material del cátodo

La catálisis en el cátodo es un factor determinante en el rendimiento de las baterías de Li-O_2 , ya que influye directamente en la formación y descomposición del peróxido de litio, el principal producto de descarga. En los últimos años, se han estudiado diversos materiales catódicos con funciones catalíticas, incluyendo materiales de carbono [27], [28], metales preciosos [29], [30], [31], óxidos [32], [33], carburos [34], nitruros [35] y sulfuros metálicos [36], [37]. Además, varias revisiones han recopilado estos desarrollos para ofrecer una visión integral del panorama actual.

Los materiales de carbono son especialmente relevantes debido a su alta conductividad eléctrica, gran área superficial y bajo costo. Se utilizan como electrodos, soportes de catalizadores y aditivos conductores. Entre los nanomateriales de carbono más estudiados se encuentran los nanotubos [38], el grafeno [39] y las estructuras porosas jerárquicas [28]. Estas estructuras ofrecen ventajas como una mayor área activa para la deposición del Li_2O_2 , eficiente transporte electrónico, buena permeabilidad al oxígeno y baja masa, lo cual se traduce en alta capacidad específica y velocidades de descarga elevadas. [40], [41]

Durante la descarga, estos materiales favorecen la formación de toroides de Li_2O_2 , típicamente observados a bajas densidades de corriente, lo que indica que predomina un mecanismo de crecimiento en solución [41], [42]. No obstante, los cátodos de carbono presentan una baja actividad catalítica para la descomposición del Li_2O_2 , lo que resulta en altos sobrepotenciales de carga, menor eficiencia de ciclo y escasa estabilidad a largo plazo. Además, el carbono puede degradarse químicamente en presencia de Li_2O_2 , afectando negativamente la estabilidad del electrolito y limitando el rendimiento global de la batería. [9]

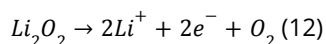
Por tanto, aunque los nano-carbones ofrecen muchas ventajas, sus limitaciones catalíticas han impulsado el desarrollo de cátodos modificados con óxidos metálicos u otros compuestos para mejorar la reversibilidad y la eficiencia de las baterías Li-O_2 .

2.2.2 Carga: Mecanismos OER

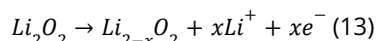
La reacción de evolución de oxígeno (OER) se presenta en el electrodo positivo durante la carga de la celda. Si bien los mecanismos no han sido dilucidados en su totalidad, existen dos que actualmente son ampliamente aceptados.

- a) Por un lado, se encuentra el mecanismo de oxidación en una etapa, propuesto por Ogasawara et al. [43] en el cual se establece que el peróxido de litio (Li_2O_2) se disocia

completamente en Li^+ y oxígeno (O_2) con la transferencia de dos electrones según la siguiente reacción [10]



- b) Lu y Shao-Horn [44], en cambio, proponen un mecanismo en dos etapas (con la transferencia de un electrón en cada una de ellas), la primera ocurre a bajos sobrepotenciales (<400 mV) en donde se oxida la parte superficial de los depósitos de Li_2O_2 liberando cationes Li^+ y generando un peróxido deficiente en litio ($\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$) que mantiene la estructura cristalina del Li_2O_2 original.



La segunda parte ocurre a mayores sobrepotenciales (400-1200 mV). Aquí ocurre la oxidación de las partículas de Li_2O_2 en forma masiva y la cinética de dicha reacción depende de las velocidades de carga-descarga y de los catalizadores utilizados. [10], [44]

Los mecanismos propuestos hasta aquí evidencian la complejidad de los procesos electroquímicos que subyacen en el funcionamiento de las baterías de $\text{Li}-\text{O}_2$ y remarcan la necesidad de profundizar los estudios básicos para comprender, de forma más acabada, su dinámica.

3. Desarrollos

Existen múltiples desafíos a superar para que las baterías de $\text{Li}-\text{O}_2$ puedan ser comercializadas (**Figura 7**). Muchos de ellos son comunes a las baterías de litio en general. [1]

Uno de los grandes desafíos de las baterías de $\text{Li}-\text{O}_2$ está relacionado a los elevados sobrepotenciales requeridos que limitan la eficiencia energética del sistema. Esto se debe a la naturaleza aislante del producto de descarga (el peróxido de litio) que provoca un aumento de la resistencia interna de la celda y disminuye la cinética de reacción. Luego, esto afecta el proceso de carga debido a que se requiere un mayor sobrepotencial para disociar el peróxido de litio depositado sobre la superficie del electrodo positivo. [3], [5], [7]

La baja ciclabilidad de las baterías de litio-oxígeno puede atribuirse a diversos factores, entre ellos, la inestabilidad del electrolito, que sufre degradación prematura debido a la presencia de especies reactivas generadas durante la descarga. Estos productos de degradación forman residuos no conductores que obstruyen los poros del cátodo, dificultando el transporte de reactivos y disminuyendo la eficiencia del sistema. [45], [46]

Además, el peróxido de litio (Li_2O_2), producto principal de la descarga, es eléctricamente aislante e insoluble en la mayoría de los disolventes apróticos. Cuando no se descompone completamente durante la carga, se acumula progresivamente sobre la superficie del cátodo, bloqueando el transporte de electrones y oxígeno, lo que reduce la capacidad y la reversibilidad del ciclo. [11], [47] Por otro lado, puede mencionarse a la seguridad como otro punto importante a tener en consideración. Si bien en las baterías de $\text{Li}-\text{O}_2$ no se presentan los problemas de *thermal runaway*, debido a que el oxígeno que actúa como reactivo no se almacena dentro de la batería, la utilización de electrodos de litio metálico trae aparejados ciertos inconvenientes relacionados a la seguridad de la celda debido, principalmente, a su reactividad y crecimiento dendrítico [5]. Esto, como se detallará más adelante, puede provocar la pérdida de litio activo, dañar la interfase electrolito-electrodo, y aumentar el riesgo de cortocircuitos internos, comprometiendo de esta forma la seguridad y la vida útil de la celda. [5], [48]

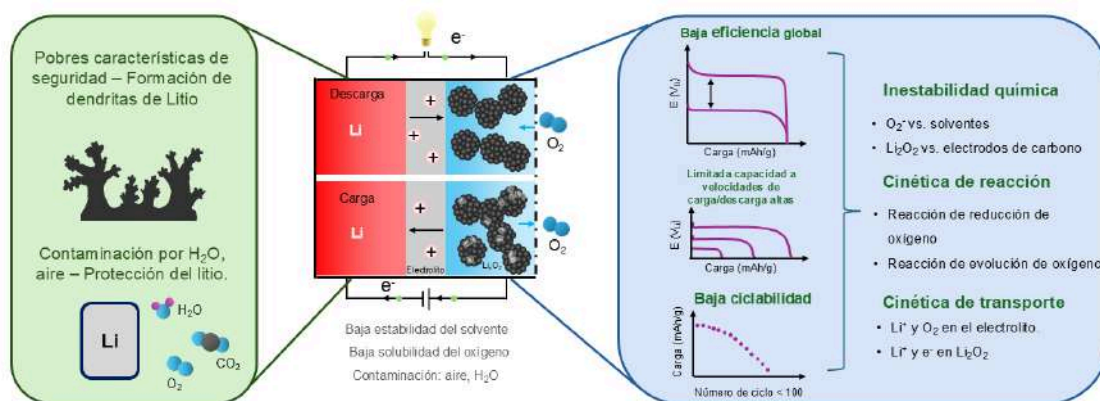


Figura 7. Desafíos de las baterías de Li-O₂. Adaptado de [1]

3.1 Electroodos positivos

Los cátodos de grafito han sido ampliamente estudiados mediante múltiples enfoques con el fin de mejorar el desempeño de las celdas de Li-O₂.

Por ejemplo, se ha abordado la incorporación de catalizadores con el objetivo de disminuir los sobrepotenciales requeridos para los procesos de carga-descarga [3]. Autores como Débart et al. sugieren la incorporación de catalizadores basados en dióxido de manganeso.

Con esto, han podido incrementar la capacidad en aproximadamente un 29%, además de disminuir el sobrepotencial de carga en 0,5 V, tal como se muestra en la siguiente figura (**Figura 8**) [49].

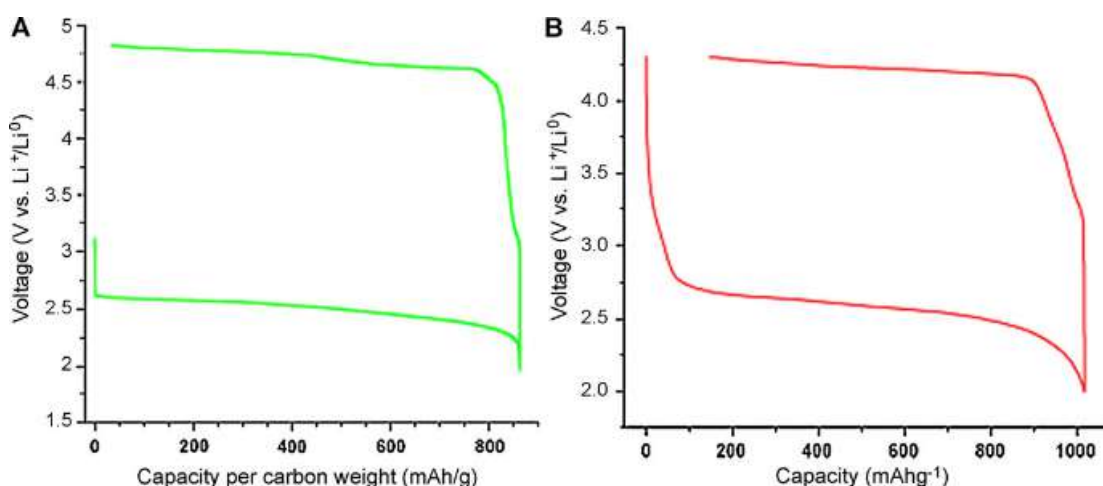


Figura 8. Curvas de carga/descarga de material A) con catalizador de dióxido de manganeso B) sin catalizador. Ambos sobre el mismo material carbonoso (Super S) y ciclados a la misma velocidad. Extraído de [49].

Otro punto importante a considerar en los cátodos es su porosidad. La misma debe ser adecuada para permitir un transporte eficiente del oxígeno a través de él, además de aumentar la superficie de reacción [3]. Yang et al. [50] han realizado un estudio comparativo de distintos materiales carbonosos estudiando el área superficial (medidas a través de isotermas de adsorción de N₂), la distribución de tamaño de poros (determinado a través del método BJH), y la morfología y tamaño de los mismos observados a través de micrografías de transmisión (TEM) [50]. Aquí se encontró que no

necesariamente mayores áreas se corresponden con mayores capacidades de carga-descarga en las celdas de Li-O₂: El carbón activado presentó la mayor área superficial (2100 m² g⁻¹), pero el menor valor de capacidad (414 mAh g⁻¹). Es así que se ha demostrado que el tamaño de poro representa un factor fundamental en el posterior comportamiento electroquímico de la celda: el carbón Super P®, ampliamente utilizado en aplicaciones de almacenamiento energético en base litio, a pesar de mostrar una de las áreas más bajas (62 m² g⁻¹), pero con amplios poros ha demostrado buenos valores de capacidad específica (1736 mAh g⁻¹). Tamaños grandes de poro favorecerían una buena difusión del oxígeno a través de ellos y además brindarían el espacio necesario para permitir la deposición de los productos de descarga sin llegar a su oclusión tan rápidamente [17], [18].

3.2 Electroodos negativos

Los electrodos negativos de litio metálico, pese a sus elevadas capacidades, presentan los conocidos inconvenientes relacionados a su baja estabilidad y peligrosidad debido al crecimiento dendrítico que tienen durante los sucesivos ciclos de carga y descarga que pueden llevar al cortocircuito de la celda o a reacciones violentas con componentes o contaminantes de la celda [1], [5]. Cuando el litio metálico entra en contacto con solventes orgánicos, tiende a formar espontáneamente una capa pasiva conocida como SEI (por sus siglas en inglés *solid electrolyte interface*). La presencia de heterogeneidades en dicha película puede generar una distribución de corriente no uniforme, lo que puede favorecer una deposición de litio según sitios preferenciales y favorecer así el crecimiento dendrítico. [5]

Se han propuesto diversas estrategias para reducir y/o controlar el crecimiento de dendritas durante los sucesivos ciclos de carga-descarga, y con ello mejorar la estabilidad del ánodo de litio.

Una de las estrategias propuestas consiste en generar un pretratamiento en la superficie del ánodo de litio: por ejemplo, Liu et al. utilizaron carbonato de fluoroetileno (FEC) como recubrimiento del ánodo y han podido así ciclar sus celdas durante 100 ciclos a 300 mAh g⁻¹, obteniendo un desempeño mejorado respecto a un ánodo de litio prístino [51]. También se ha estudiado la incorporación de un recubrimiento de nanotubos de carbono a través del cual se logra aumentar la ciclabilidad de la celda [52].

Otra estrategia consiste en generar ánodos compuestos como aleaciones de litio o materiales de carbono pre-litiados [53]. Guo et al. sintetizaron un compuesto de litio y nanotubos de carbono con el cual lograron limitar el crecimiento dendrítico y los cambios bruscos de volumen durante los procesos de carga y descarga [54]. Por su parte, Kwak et al. han diseñado un ánodo aleado de litio-silicio-nanotubos de carbono con el cual se han obtenido capacidades de hasta 1913 mAh g⁻¹ [55].

3.3 Electrolitos

Los electrolitos resultan un punto clave para el desarrollo de las baterías de Li-O₂. El principal desafío radica en formular un medio estable para las reacciones redox de oxígeno en el electrodo positivo y que, a su vez, controlen el crecimiento dendrítico en el electrodo negativo. [1]

Como se ha analizado previamente, un electrolito aprótico ideal debería contemplar los siguientes requisitos: alta solubilidad de las sales, alta difusividad de oxígeno, alta conductividad iónica, una amplia ventana de potencial, estable frente a reacciones secundarias, baja volatilidad, entre otras. [7], [8]

Las baterías de litio-aire aún se encuentran en una etapa temprana de desarrollo y aunque en las últimas décadas se han publicado numerosos trabajos y se ha logrado un progreso significativo, todavía no se ha encontrado un electrolito que cumpla con todos estos requisitos. En general, estos electrolitos están compuestos por disolventes apróticos, sales de litio y, en algunos casos, aditivos.

Las moléculas de disolventes cumplen un rol fundamental coordinando las especies Li^+/O_2 para habilitar su rápido transporte, así como facilitar las reacciones electroquímicas entre el Li y O_2 .

Los avances más recientes han abordado estos desafíos desde tres frentes principales:

3.3.1 Solventes:

Se han desarrollado solventes apróticos con alta estabilidad frente a especies reactivas, como ciertos éteres, por ejemplo el éter dimetílico de tetraetilenglicol (TEGDME), 1,2-Dimetoxietano (DME); amidas como el N,N-Dimetilacetamida (DMA), N,N-Dimetilformamida (DMF) y sulfóxidos como el Dimetilsulfóxido (DMSO), aunque muchos siguen siendo susceptibles a la degradación.

Nuevas estrategias han incluido la modificación molecular (por ejemplo, introducción de grupos trifluorometilo, CF_3) y el uso de mezclas de solventes, que combinan propiedades deseables como alta solubilidad de O_2 , bajo punto de ebullición y buena estabilidad química. A pesar de los avances, el equilibrio entre alta capacidad (favorecida por la solvatación de intermedios) y estabilidad aún no ha sido plenamente alcanzado. [7]

3.3.2 Sales de litio:

Se ha identificado que sales como el litio bis (trifluorometanosulfonil) imida (LiTFSI) y el nitrato de litio (LiNO_3) pueden estabilizar intermedios reactivos y facilitar una capa SEI más estable sobre el ánodo de litio, reduciendo así reacciones parásitas. También se han propuesto sales con aniones de alto DN, que estabilizan el LiO_2 y mejoran la eficiencia de la descarga. [56]

3.3.3 Aditivos funcionales:

Los mediadores redox, como el yoduro de litio (LiI) y el tetratiafulvaleno (TTF), permiten reducir el sobrepotencial durante la carga, promoviendo la descomposición del Li_2O_2 de forma más eficiente. También se han desarrollado secuestrantes de oxígeno, que minimizan las reacciones secundarias que degradan el electrolito. [57], [58]

Aditivos fluorados y cosolventes oxigenados han sido explorados para mejorar la solubilidad de O_2 y la estabilidad del sistema. [59]

En conjunto, estos hallazgos permiten establecer principios racionales para el diseño de electrolitos en baterías $\text{Li}-\text{O}_2$, optimizando la solvatación de intermediarios, mejorando la capacidad de descarga y aumentando la eficiencia del ciclo. Un equilibrio entre solubilidad, estabilidad química y conductividad es clave para el desarrollo de baterías de litio-oxígeno reversibles y de alto rendimiento. [7], [46]

Conclusiones

Las baterías de litio-oxígeno se destacan por su densidad energética teórica excepcional ($\sim 12000 \text{ Wh kg}^{-1}$ considerando el litio metálico), que las posiciona como candidatas de alto interés para las próximas generaciones de almacenamiento energético. No obstante, el rendimiento práctico actual se ve limitado por los sobrepotenciales elevados, la baja reversibilidad y degradación de componentes. La comprensión de los mecanismos de reducción y evolución de oxígeno ha permitido identificar que la morfología y distribución de Li_2O_2 dependen de la solubilidad del LiO_2 , la composición del electrolito, la densidad de corriente y la naturaleza del cátodo. Los mecanismos de crecimiento en solución favorecen altas capacidades de descarga, pero incrementan el sobrepotencial de carga, mientras que el crecimiento superficial reduce dicho sobrepotencial, pero limita la capacidad.

En cuanto a los materiales, los cátodos de carbono ofrecen alta conductividad y área activa, aunque requieren modificaciones con catalizadores metálicos u óxidos para mejorar la cinética de la OER y la

estabilidad a largo plazo. El ánodo de litio metálico presenta problemas asociados al crecimiento dendrítico y a la inestabilidad de la SEI, que pueden mitigarse parcialmente mediante recubrimientos protectores y el uso de aleaciones. Por su parte, el electrolito ideal debe combinar alta estabilidad química, adecuada solubilidad de intermediarios y elevada conductividad iónica; aunque se han explorado solventes modificados, sales optimizadas y mediadores redox, aún no se ha alcanzado un balance óptimo.

El desarrollo de baterías Li-O₂ comercialmente viables requiere un enfoque integrado que abarque el diseño racional de materiales, la arquitectura de la celda y el control de reacciones parásitas, con el objetivo de reducir la brecha entre el rendimiento teórico y el práctico, al tiempo que se pueda garantizar la seguridad y estabilidad en el ciclado.

Agradecimientos

Las autoras expresan su agradecimiento al Ministry of Foreign Affairs and International Cooperation del Gobierno de Italia, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de La Plata (FI-UNLP) y a la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata (UTN-FRLP), por el apoyo financiero y la formación académica recibida.

Referencias

- [1] Y.-C. Lu et al., «Lithium-oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n.º 3, p. 750, 2013, doi: 10.1039/c3ee23966g.
- [2] K. M. Abraham, «Electrolyte-Directed Reactions of the Oxygen Electrode in Lithium-Air Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n.º 2, pp. A3021-A3031, 2015, doi: 10.1149/2.0041502jes.
- [3] R. Padbury y X. Zhang, «Lithium-oxygen batteries—Limiting factors that affect performance», *J. Power Sources*, vol. 196, n.º 10, pp. 4436-4444, may 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.032.
- [4] A. Suryatna et al., «A Review of High-Energy Density Lithium-Air Battery Technology: Investigating the Effect of Oxides and Nanocatalysts», *J. Chem.*, vol. 2022, pp. 1-32, mar. 2022, doi: 10.1155/2022/2762647.
- [5] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, y W. Wilcke, «Lithium-Air Battery: Promise and Challenges», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n.º 14, pp. 2193-2203, jul. 2010, doi: 10.1021/jz1005384.
- [6] K. M. Abraham y Z. Jiang, «A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n.º 1, pp. 1-5, ene. 1996, doi: 10.1149/1.1836378.
- [7] J. Lai, Y. Xing, N. Chen, L. Li, F. Wu, y R. Chen, «Electrolytes for Rechargeable Lithium-Air Batteries», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, n.º 8, pp. 2974-2997, feb. 2020, doi: 10.1002/anie.201903459.
- [8] W.-J. Kwak et al., «Lithium-Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future», *Chem. Rev.*, vol. 120, n.º 14, pp. 6626-6683, jul. 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00609.
- [9] Z. Lyu et al., «Recent advances in understanding of the mechanism and control of Li₂ O₂ formation in aprotic Li-O₂ batteries», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n.º 19, pp. 6046-6072, 2017, doi: 10.1039/C7CS00255F.
- [10] A. P. Gualdrón Plata, V. Y. Brizola, y V. L. Martins, «Mechanisms of Oxygen Reactions in Lithium-Air Batteries», *Chem. Eur.*, vol. 12, pp. 1-10, 2025, doi: doi.org/10.1002/celc.202500051.
- [11] L. Liu et al., «Li₂ O₂ Formation Electrochemistry and Its Influence on Oxygen Reduction/Evolution Reaction Kinetics in Aprotic Li-O₂ Batteries», *Small Methods*, vol. 6, n.º 1, p. 2101280, ene. 2022, doi: 10.1002/smt.202101280.
- [12] L. Johnson et al., «The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O₂ batteries», *Nat. Chem.*, vol. 6, no.12, pp. 1091-1099, dic. 2014, doi: 10.1038/nchem.2101.
- [13] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, y M. A. Hendrickson, «Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery», *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n.º 19, pp. 9178-9186, may 2010, doi: 10.1021/jp102019y.
- [14] S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Bardé, y P. G. Bruce, «The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes», *Angew. Chem.*

Int. Ed., vol. 50, n.º 37, pp. 8609-8613, sep. 2011, doi: 10.1002/anie.201102357.

[15] J. Hassoun, F. Croce, M. Armand, y B. Scrosati, «Investigation of the O₂ Electrochemistry in a Polymer Electrolyte Solid-State Cell», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n.º 13, pp. 2999-3002, mar. 2011, doi: 10.1002/anie.201006264.

[16] B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghib, y L. F. Nazar, «Current density dependence of peroxide formation in the Li-O₂ battery and its effect on charge», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n.º 6, p. 1772, 2013, doi: 10.1039/c3ee40697k.

[17] N. B. Aetukuri, B. D. McCloskey, J. M. García, L. E. Krupp, V. Viswanathan, y A. C. Luntz, «Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li-O₂ batteries», *Nat. Chem.*, vol. 7, n.º 1, pp. 50-56, ene. 2015, doi: 10.1038/nchem.2132.

[18] D. G. Kwabi et al., «Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium-Air Batteries», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, n.º 16, pp. 2850-2856, ago. 2014, doi: 10.1021/jz5013824.

[19] Z. Lyu et al., «Effect of oxygen adsorbability on the control of Li₂O₂ growth in Li-O₂ batteries: Implications for cathode catalyst design», *Nano Energy*, vol. 36, pp. 68-75, jun. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.022.

[20] C. Xia, M. Waletzko, L. Chen, K. Peppler, Peter. J. Klar, y J. Janek, «Evolution of Li₂ O₂ Growth and Its Effect on Kinetics of Li-O₂ Batteries», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 15, pp. 12083-12092, ago. 2014, doi: 10.1021/am5010943.

[21] M. D. Radin, J. F. Rodriguez, F. Tian, y D. J. Siegel, «Lithium Peroxide Surfaces Are Metallic, While Lithium Oxide Surfaces Are Not», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n.º 2, pp. 1093-1103, ene. 2012, doi: 10.1021/ja208944x.

[22] L. Shi, A. Xu, y T. S. Zhao, «Formation of Li₃ O₄ nano particles in the discharge products of non-aqueous lithium-oxygen batteries leads to lower charge overvoltage», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n.º 44, pp. 29859-29866, 2015, doi: 10.1039/C5CP03886C.

[23] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, y M. A. Hendrickson, «Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications», *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n.º 46, pp. 20127-20134, nov. 2009, doi: 10.1021/jp908090s.

[24] R. Pearson, «Hard and Soft Acids and Bases».

[25] L. D. Griffith, A. E. S. Sleightholme, J. F. Mansfield, D. J. Siegel, y C. W. Monroe, «Correlating

Li/O₂ Cell Capacity and Product Morphology with Discharge Current», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n.º 14, pp. 7670-7678, abr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00574.

[26] R. R. Mitchell, B. M. Gallant, Y. Shao-Horn, y C. V. Thompson, «Mechanisms of Morphological Evolution of Li₂ O₂ Particles during Electrochemical Growth», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, n.º 7, pp. 1060-1064, abr. 2013, doi: 10.1021/jz4003586.

[27] J. Xiao et al., «Hierarchically Porous Graphene as a Lithium-Air Battery Electrode», *Nano Lett.*, vol. 11, n.º 11, pp. 5071-5078, nov. 2011, doi: 10.1021/nl203332e.

[28] Z. Gou et al., «Dual Redox Mediators Assisted Hierarchically Porous Hollow Carbon Shell Cathode for Enhanced Performance Li-O₂ Battery», *Adv. Energy Mater.*, vol. 14, n.º 18, p. 2304272, may 2024, doi: 10.1002/aenm.202304272.

[29] Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, y Y. Shao-Horn, «Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n.º 35, pp. 12170-12171, sep. 2010, doi: 10.1021/ja1036572.

[30] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, y P. G. Bruce, «A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery», *Science*, vol. 337, n.º 6094, pp. 563-566, ago. 2012, doi: 10.1126/science.1223985.

[31] M. Lu, D. Chen, C. Xu, Y. Zhan, y J. Y. Lee, «Enhancing the performance of catalytic AuPt nanoparticles in nonaqueous lithium-oxygen batteries», *Nanoscale*, vol. 7, n.º 30, pp. 12906-12912, 2015, doi: 10.1039/C5NR03061G.

[32] Z. Ma, X. Yuan, L. Li, y Z.-F. Ma, «The double perovskite oxide Sr₂ CrMoO_{6-δ} as an efficient electrocatalyst for rechargeable lithium air batteries», *Chem Commun*, vol. 50, n.º 94, pp. 14855-14858, oct. 2014, doi: 10.1039/C4CC06113F.

[33] L. Li, S. Liu, y A. Manthiram, «Co₃O₄ nanocrystals coupled with O- and N-doped carbon nanoweb as a synergistic catalyst for hybrid Li-air batteries», *Nano Energy*, vol. 12, pp. 852-860, mar. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.10.036.

[34] D. Kundu, R. Black, B. Adams, K. Harrison, K. Zavadil, y L. F. Nazar, «Nanostructured Metal Carbides for Aprotic Li-O₂ Batteries: New Insights into Interfacial Reactions and Cathode Stability», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n.º 12, pp. 2252-2258, jun. 2015, doi: 10.1021/acs.jpclett.5b00721.

[35] W.-B. Luo, T. V. Pham, H.-P. Guo, H.-K. Liu, y S.-X. Dou, «Three-Dimensional Array of TiN@Pt₃ Cu Nanowires as an Efficient Porous Electrode for the

- Lithium–Oxygen Battery», *ACS Nano*, vol. 11, n.º 2, pp. 1747-1754, feb. 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b07644.
- [36] Z. Lyu et al., «CoS₂ nanoparticles–graphene hybrid as a cathode catalyst for aprotic Li–O₂ batteries», *RSC Adv.*, vol. 6, n.º 38, pp. 31739-31743, 2016, doi: 10.1039/C6RA00723F.
- [37] G. Zhang et al., «Construction of MnS/MoS₂ heterostructure on two-dimensional MoS₂ surface to regulate the reaction pathways for high-performance Li–O₂ batteries», *J. Energy Chem.*, vol. 93, pp. 443-452, jun. 2024, doi: 10.1016/j.jechem.2024.01.076.
- [38] C.-C. Huang, H. Pourzolfaghar, C.-L. Huang, C.-P. Liao, y Y.-Y. Li, «FeNi nanoalloy-carbon nanotubes on defected graphene as an excellent electrocatalyst for lithium-oxygen batteries», *Carbon*, vol. 222, p. 118973, mar. 2024, doi: 10.1016/j.carbon.2024.118973.
- [39] W. Yu et al., «Hierarchically Porous and Minimally Stacked Graphene Cathodes for High-Performance Lithium–Oxygen Batteries», *Adv. Energy Mater.*, vol. 14, n.º 2, p. 2303055, ene. 2024, doi: 10.1002/aenm.202303055.
- [40] L. Luo, B. Liu, S. Song, W. Xu, J.-G. Zhang, y C. Wang, «Revealing the reaction mechanisms of Li–O₂ batteries using environmental transmission electron microscopy», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, n.º 6, pp. 535-539, jun. 2017, doi: 10.1038/nnano.2017.27.
- [41] R. R. Mitchell, B. M. Gallant, C. V. Thompson, y Y. Shao-Horn, «All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li–O₂ batteries», *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n.º 8, p. 2952, 2011, doi: 10.1039/c1ee01496j.
- [42] M. M. Ottakam Thotiyil, S. A. Freunberger, Z. Peng, y P. G. Bruce, «The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 1, pp. 494-500, ene. 2013, doi: 10.1021/ja310258x.
- [43] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, y P. G. Bruce, «Rechargeable Li₂ O₂ Electrode for Lithium Batteries», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n.º 4, pp. 1390-1393, feb. 2006, doi: 10.1021/ja056811q.
- [44] Y.-C. Lu y Y. Shao-Horn, «Probing the Reaction Kinetics of the Charge Reactions of Nonaqueous Li–O₂ Batteries», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, n.º 1, pp. 93-99, ene. 2013, doi: 10.1021/jz3018368.
- [45] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, y A. C. Luntz, «Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n.º 10, pp. 1161-1166, may 2011, doi: 10.1021/jz200352v.
- [46] H. Chen, D. Yang, G. Huang, y X. Zhang, «Progress on Liquid Organic Electrolytes of Li–O₂ Batteries», *Acta Phys.-Chim. Sin.*, vol. 40, n.º 7, p. 2305059, jul. 2024, doi: 10.3866/PKU.WHXB202305059.
- [47] S. S. Zhang, D. Foster, y J. Read, «Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery», *J. Power Sources*, vol. 195, n.º 4, pp. 1235-1240, feb. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.088.
- [48] Y. Zhang, Z. Gou, K. Zheng, Y. Dou, y Z. Zhou, «Enhancing the Stability of Metallic Li Anodes for Aprotic Li–O₂ Batteries with Dual-Anion Electrolytes», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 15, n.º 25, pp. 6598-6604, jun. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcllett.4c01549.
- [49] A. Débart, J. Bao, G. Armstrong, y P. G. Bruce, «An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst», *J. Power Sources*, vol. 174, n.º 2, pp. 1177-1182, dic. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.180.
- [50] X. Yang, P. He, y Y. Xia, «Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery», *Electrochem. Commun.*, vol. 11, n.º 6, pp. 1127-1130, jun. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.03.029.
- [51] Q. Liu et al., «Artificial Protection Film on Lithium Metal Anode toward Long-Cycle-Life Lithium–Oxygen Batteries», *Adv. Mater.*, vol. 27, n.º 35, pp. 5241-5247, sep. 2015, doi: 10.1002/adma.201501490.
- [52] L. Ye et al., «Stabilizing Lithium into Cross-Stacked Nanotube Sheets with an Ultra-High Specific Capacity for Lithium Oxygen Batteries», *Angew. Chem.*, vol. 131, n.º 8, pp. 2459-2464, feb. 2019, doi: 10.1002/ange.201814324.
- [53] X. Bi, K. Amine, y J. Lu, «The importance of anode protection towards lithium oxygen batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n.º 7, pp. 3563-3573, 2020, doi: 10.1039/C9TA12414D.
- [54] F. Guo et al., «Advanced Lithium Metal–Carbon Nanotube Composite Anode for High-Performance Lithium–Oxygen Batteries», *Nano Lett.*, vol. 19, n.º 9, pp. 6377-6384, sep. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b02560.
- [55] W.-J. Kwak et al., «Understanding problems of lithiated anodes in lithium oxygen full-cells», *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n.º 27, pp. 10467-10471, 2016, doi: 10.1039/C6TA03013K.
- [56] I. Gunasekara, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, y K. M. Abraham, «A Study of the Influence of Lithium Salt Anions on Oxygen Reduction Reactions in Li–Air Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n.º 6, pp. A1055-A1066, 2015, doi: 10.1149/2.0841506jes.

[57] H. Yang, Q. Wang, R. Zhang, B. D. Trimm, y M. S. Whittingham, «The electrochemical behaviour of TTF in Li-O₂ batteries using a TEGDME-based electrolyte», Chem. Commun., vol. 52, n.º 48, pp. 7580-7583, 2016, doi: 10.1039/C6CC01120A.

[58] A. Petrongari et al., «Insights into the LiI Redox Mediation in Aprotic Li-O₂ Batteries: Solvation Effects and Singlet Oxygen Evolution», ACS Appl. Mater.

Interfaces, vol. 15, n.º 51, pp. 59348-59357, dic. 2023, doi: 10.1021/acsami.3c12330.

[59] S. S. Zhang y J. Read, «Partially fluorinated solvent as a co-solvent for the non-aqueous electrolyte of Li/air battery», J. Power Sources, vol. 196, n.º 5, pp. 2867-2870, mar. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.021.

Autores

+++++

Sofia Tsunoda

sofia.tsunoda@ing.unlp.edu.ar

Diag. 113 entre 63 y 64, La Plata - Argentina
Integrante del Grupo CAE-Li, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física "Ing. Gregorio Cusminsky" (LIMF) Ingeniera en Materiales y Estudiante de Doctorado CONICET en la UNLP. Jefe de Trabajos Prácticos de la Facultad de Ingeniería UNLP.

Mariela Gisela Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Investigadora Adjunta CONICET- Profesora Adjunta UTN-FRLP Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Leticia Anahí Azpeitia

anahi.azpeitia@ing.unlp.edu.ar

Diag. 113 entre 63 y 64, La Plata - Argentina
Integrante del Grupo CAE-Li, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física "Ing. Gregorio Cusminsky" (LIMF) Doctora en Ingeniería e Ingeniera en Materiales de la UNLP. Profesora Adjunta de la Facultad de Ingeniería UNLP e Investigadora Asistente del CONICET

La necesaria mejora en la gobernanza ambiental para el impulso de la minería del litio en Argentina

Homero M. Bibiloni y Guillermo Piovano

Resumen

La minería del litio sigue teniendo como uno de los principales desafíos la mejora de la gestión de los aspectos socioambientales. En particular se destacan la necesidad de análisis de impacto integrados y a mayor escala, dado por la Evaluación Ambiental Estratégica, la mejora en la gobernanza mediante integración regional, y la incorporación del sistema científico como aportante de conocimiento. Se describen dichas herramientas de mejora, y se presentan hitos recientes que dan fundamentos a los mismos.

Lithium mining continues to face major challenges regarding the management of

socio-environmental aspects. In particular, there is a need for more integrated and large-scale impact analyses through Strategic Environmental Assessment, improved governance via regional integration, and the incorporation of the scientific system as a contributor of knowledge. This article describes these improvement tools and presents recent milestones that provide a foundation for their implementation.

Palabras clave: Minería de litio; Gestión socioambiental; Evaluación Ambiental Estratégica; Integración regional; Gobernanza ambiental; Conocimiento científico; Sostenibilidad; Evaluación de impacto.

1. Introducción y antecedente conceptual

Los autores han tenido oportunidad de plantear hace ya un par de años que *“Argentina tiene un gran potencial como productor de litio, con un desarrollo aún incipiente en cuanto a cantidad de proyectos, y con localización geográfica principalmente en tres provincias del NOA, por lo cual resulta un momento propicio para proponer la realización de una planificación regional de la actividad y que, a través de la Evaluación Ambiental Estratégica, incorpore la variable ambiental, obteniendo resultados esperados tales como ordenamiento territorial con identificación de zonas prioritarias, oportunidades de desarrollo de proyectos integrados, necesidades de desarrollo de infraestructura, oportunidades para la creación de áreas de protección y áreas de sacrificio, validación social de la actividad, impactos sociales y laborales, durante la explotación y al momento de su cierre, entre otras cuestiones”* [1]. Es decir, se evidenció la necesidad de mejorar la dimensión ambiental de la producción minera con un enfoque regional y sistémico, en el cual la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE en adelante) puede dar un aporte diferencial indudable como herramienta de gestión cualitativa diferente y más acorde a las mega consecuencias de una explotación minera de la envergadura del litio, en forma tal que sea aplicable a niveles claves y multitemporales para los procesos de la toma de decisiones [2].

En esta nueva instancia, reflejando los comentarios de los plenos de la Mesa del Litio de la UNLP, se presentan algunos hitos relevantes que sostienen la plena vigencia de los criterios expresados, y se formulan nuevas observaciones y recomendaciones al respecto.

2. Breve estado de situación (contexto)

Argentina se encuentra en un proceso de desarrollo de la minería del litio en franca aceleración. Informes oficiales sostienen que *“Argentina cuenta con importantes reservas de litio y tiene la oportunidad de aprovechar esta ventaja para posicionarse como un actor clave en la producción y exportación de litio. La expansión de la industria del litio en Argentina no solo puede generar crecimiento*

económico y empleo, sino que también contribuye a los objetivos globales de reducción de emisiones y desarrollo sostenible. Además de los vehículos eléctricos, el litio también se utiliza en otros sectores como dispositivos electrónicos, sistemas de almacenamiento de energía y aplicaciones industriales. A medida que avanza la tecnología y se desarrollan nuevas aplicaciones para el litio, se espera que la demanda siga creciendo en diferentes ámbitos.” [3]

Además, desde el año 2024 existe en el país un Régimen de Incentivo a las Grandes Inversiones (RIGI) [4], el cual tiene como finalidad brindar estabilidad normativa, beneficios fiscales, aduaneros, ambientales y cambiarios a grandes proyectos de inversión, entre los que se destacan los proyectos de minería de litio.

Excede al alcance del presente el análisis de dicho instrumento en particular, para lo cual se remite a fuentes específicas [5], pero no se deja de mencionar que es un instrumento que probablemente genere impulso a los proyectos: “El mayor protagonismo hacia el futuro de Argentina en el mercado del litio se basa en buen ritmo de exploración, altos niveles de recursos y reservas de litio, proyectos de costos competitivos en relación a sus competidores, y un Régimen de Incentivo a las Grandes Inversiones (RIGI) sobre el cual se espera que potencie estas ventajas.” [6]

Y dicho empuje, deberá estar acompañado de un fortalecimiento de la gestión ambiental por parte de las empresas, así como de las capacidades estatales de control: “La acelerada expansión de la minería del litio está generando mayores presiones sobre los ecosistemas que componen los salares y su entorno. Muchas de las comunidades que habitan en las zonas de influencia de estas operaciones vienen alzando su voz, organizándose y movilizándose ante la amenaza de ver afectadas sus condiciones de vida y medios de subsistencia. La gobernanza social y ambiental de los salares y de la actividad litífera resulta decisiva y debe considerarse como una parte integral de la dimensión productiva. Los procedimientos para la obtención de la licencia ambiental son una condición necesaria para desarrollar la actividad. Junto a ello, la “licencia social” es un elemento clave” [7], a lo cual podemos agregar que dicha gobernanza que incluye el control debe tener preciso registro de lo que se produce en orden a las compensaciones y eventuales tributaciones que correspondan, amén de conocer la relación inversión/producción planificada y que forme parte de los planes de explotación .

También la CEPAL indica que *“En los próximos años, se espera que las exportaciones de litio sigan aumentando a medida que maduren los proyectos anunciados y en ejecución. Es probable, incluso, que estas exportaciones lleguen a tener impacto a escala nacional, no solo provincial. Sin embargo, el criterio de éxito de la explotación de recursos minerales como el litio no debería limitarse a la cuantificación de las toneladas exportadas. Para evitar repetir experiencias conocidas en la región, asociadas a la lógica de los denominados “enclaves”, estos criterios deberían comprender otros objetivos de desarrollo, como el surgimiento de nuevas actividades complementarias, aguas arriba y aguas abajo, con un grado de complejidad creciente, la ampliación de capacidades productivas y tecnológicas del país y los territorios involucrados, la preservación del ambiente y la biodiversidad de las zonas en que se ubican las explotaciones, y la mejora de la infraestructura social, incluyendo el acceso a la salud, la educación y la vivienda en las provincias productoras, y, dentro de ellas, especialmente en las comunidades locales. En suma, la extracción de litio debería traducirse en la mejora de las condiciones de vida de la población que habita los territorios que poseen el mineral. Para lograrlo, resulta indispensable, en primer lugar, implementar criterios de extracción sustentables que preserven los ecosistemas locales. Cuidar la tierra, el agua, la flora y la fauna, que constituyen el sustento de las comunidades de la región”*. [8]

Esto es importante alineado a la idea de EAE que se mencionara en el artículo anterior ya citado, por cuanto importa medir y actuar en la integralidad de las dimensiones geográficas, socio-económicas y ambientales, en donde las mejoras por la riqueza generada deben acompañar el presente (concomitancia) y el ex post (cuando la actividad productiva decaiga) que el período de rentabilidad debe buscar alternativas para que luego no se caiga en un pozo de pobreza y desolación. En tal sentido es interesante considerar la mirada que tuvo la empresa provincial FOMICRUZ SE al fundarse

hace muchos años, en cuanto roles públicos y participación en la promoción, inversión, beneficios y orientación local de lo que se produce en el ámbito provincial. [9]

Los efectos socio-ambientales derivados de la explotación de salmueras enriquecidas en litio y potasio en los salares, requieren de estudios integrales de los ambientes hidrogeológicos que permitan evaluar el comportamiento y las reservas del mineral en el agua de alta salinidad (salmueras) y el agua de baja salinidad (agua dulce) que son la fuente de abastecimiento a las comunidades y de la flora y fauna local. Es necesario indicar que en la actualidad los estudios ambientales, realizados por las empresas radicadas en los salares se limitan a sus pertenencias y no abarcan la totalidad de la cuenca hidrográfica.

En este punto una consideración por la relación de la integración de cuencas (alta, baja, media) y sus caudales mínimos (ecológicos para mantención de los ecosistemas asociados), en tanto los glaciares y los sistemas vinculados a la mantención de los humedales alto andinos se están viendo afectados por los retrocesos de los glaciares de alta montaña por los efectos del cambio climático. [10]

Es por ello que la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE en adelante) es una herramienta de gestión ambiental que se viene instalando con fuerza a nivel global, y está dando pasos incipientes a nivel nacional, dado que la misma no se encuentra expresamente prevista en la legislación.

3. Antecedentes recientes

Si bien la jurisprudencia no tiene la estabilidad de un macizo pétreo, para asociar a las cuestiones mineras, es bueno en un capítulo normativo su consideración para a mirar lo que una parte del estado de derecho define como políticas judiciales sectoriales. En tal sentido seleccionamos:

3.1 Resolución de la CSJN en autos “Comunidad Aborigen de Santuario de Tres Pozos y otras c/ Provincia de Jujuy y otros s/ Amparo Ambiental”

La cuenca Guayatayoc-Salinas Grandes es compartida entre Jujuy y Salta, aunque se gestiona como una unidad territorial en la cual habitan 33 comunidades, que tienen un largo proceso de oposición a la actividad minera.

Entre varias acciones llevadas a cabo, se inició una acción de amparo ante la Corte Suprema de Justicia de la Nación, en el marco de la cual solicitan una gestión ambiental del sistema hídrico compartido por ambas provincias, así como la conformación de un comité de expertos independientes, con participación de especialistas a designar por las partes, que estudien con un enfoque ecosistémico de hidrología, la biodiversidad y los aspectos socioculturales de dicha cuenca y establezcan una línea de base para ella determinando los posibles impactos en el ambiente físico, social y cultural de la minería de litio en sus diferentes técnicas y con diferentes variables de intensidad.

La Corte, en marzo de 2023, realizó un pedido de información:

(I) al Estado Nacional (Secretaría de Minería de la Nación) que informe y acompañe copia de todas las actuaciones vinculadas a la exploración y/o explotación de litio y borato en las provincias de Jujuy y Salta y las empresas y/o consorcios vinculados a las mismas y las proyecciones económicas de tal actividad;

(II) a la Provincia de Salta, para que presente copia de todas las autorizaciones de permisos de exploración y explotaciones mineras otorgadas por la Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable y/o el Juzgado Administrativo de Minas o a la autoridad administrativa que haya intervenido; de las actas de audiencias públicas convocadas y celebradas a tal fin, de los recursos, impugnaciones, denuncias recibidas contra dichas autorizaciones y/o frente a las situaciones de permisos mineros; que informe detalladamente y acompañe todas las actuaciones relativas a los aspectos ambientales relevados en cada uno de esos supuestos;

(III) a la Provincia de Jujuy, para que presente copia de todas las autorizaciones de permisos de exploración y explotaciones mineras otorgadas por la Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable y/o el Juzgado Administrativo de Minas o a la autoridad administrativa que haya intervenido; de las actas de audiencias públicas convocadas y celebradas a tal fin, de los recursos, impugnaciones, denuncias recibidas contra dichas autorizaciones y/o frente a las situaciones de permisos mineros; que informe detalladamente y acompañe todas las actuaciones relativas a los aspectos ambientales relevados en cada uno de esos supuestos.

En dicho marco, las provincias de Jujuy y Salta firmaron y luego aprobaron el "Acuerdo Interprovincial para la Gestión Integral de la Cuenca Hídrica de Salinas Grandes" (Ley 6411 de Jujuy, Decreto 714/23 de Salta), a partir del cual intentaron avanzar con un estudio hidrogeológico para evaluar el comportamiento de la cuenca, para lo que solicitaron apoyo del Banco Mundial.

En agosto de 2024, acordaron con el Banco Mundial realizar un estudio preliminar de gabinete, sin exploraciones de campo, pero en enero de 2025 la iniciativa fue paralizada debido a que nueve comunidades aborígenes presentaron una carta de oposición, debido a la falta de consulta y consentimiento previo.

Es decir que el dato social y ambiental es connatural y previo a los procesos productivos, dado que las poblaciones, el ambiente y los ecosistemas, preceden a las inversiones, y por tanto la prepotencia del poder siempre puede encontrar escollos de legitimación (que protege esas precondiciones) que es mejor considerar respetuosamente ex ante, que intentar su atropello (muchas veces con soporte administrativo o judicial), el cual puede luego revertirse complicando la propia sana lógica y virtud de los negocios (rentabilidad razonable, no conflictividad, horizonte de corto, mediano y largo plazo para las pertinentes amortizaciones, cumplimientos normativos multi jurisdicción, entre otras cuestiones)

3.2 Antecedente Provincial: el caso Guitian en Catamarca

En la órbita provincial se dio un valioso precedente judicial en línea con el planteo central de este artículo. La Corte provincial de Catamarca falló en marzo de 2024 [11] en el marco de un conflicto en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca), iniciado por la Comunidad Indígena Atacameños del Altiplano, que planteó una acción de amparo ambiental por la preservación del Río Los Patos, ante la habilitación que otorgó el Estado Provincial a empresas de litio para la extracción de agua dulce del río.

La Corte de Justicia de Catamarca aceptó su competencia originaria para intervenir en la causa y abrió la acción de amparo ambiental, que a la fecha de presente no ha tenido sentencia final e hizo lugar parcialmente a la medida cautelar solicitada.

Lo central del resolutorio es la orden al Estado Provincial para la realización de un estudio de impacto ambiental tanto acumulativo como integral del desarrollo de la actividad minera que aborde sobre el impacto ambiental acumulado sobre el Río Los Patos - Salar del Hombre Muerto, sobre el paisaje, la fauna y flora del lugar, el clima y el ambiente en general, como las condiciones de vida de los habitantes del lugar y de la comunidad indígena afectada.

Hasta tanto este estudio de carácter multidisciplinar sucediera, ordenó al Estado que se abstenga en otorgar nuevos permisos/autorizaciones, o una eventual declaración favorable de impacto ambiental. Afirmó que "todos los proyectos mineros, en sus diferentes etapas, inciden sobre la misma zona y no se advierten acciones tendientes al estudio de impacto ambiental de forma integral y acumulativa, como lo exige a modo de presupuesto mínimo la materia ambiental, a fin de poder conocer la situación real y potencialmente riesgosa o dañina".

Un “estudio de impacto ambiental acumulativo e integral”, si bien no es conceptualmente idéntico a una EAE, sí se inscribe dentro de los instrumentos de gestión ambiental que tienen una amplitud mayor a la EIA de proyectos, dado que apuntan a relevar aspectos que se dan en extensiones mayores de territorio, como en este caso, la cuenca del Río Los Patos-Salar del Hombre Muerto, es decir en las diversas dimensiones de la cuenca (alta –media- baja) por su interdependencia.

Problemas graves ha traído ignorar este criterio, tal es el caso del conflicto Mendoza-La Pampa por el Río Atuel, donde hay agua en Mendoza y se puede caminar sobre el lecho en donde antes había agua en La Pampa, para poner un ejemplo vigente.

El Gobierno provincial comenzó el proceso de elaboración del estudio en 2024 [12], y en julio de 2025 lo presentó públicamente [13].

3.3 El caso Castillo en Jujuy

La justicia provincial de primera instancia de Jujuy se expidió en junio de 2025 en un precedente [14] que reconoce la legitimidad del proceso de participación llevado a cabo por el Estado y las empresas involucradas: *“la garantía del acceso amplio a la jurisdicción ambiental implica la posibilidad de revisión judicial de los procesos de evaluación de impacto ambiental llevados a cabo en el territorio de la provincia, y de las posibles consecuencias dañosas al ambiente por las actividades productivas.”*

El planteo solicitó la nulidad de la Resolución 105/2023, dictada por la Dirección Provincial de Minería, que aprobó el Informe de Impacto Ambiental (IIA) para la fase de exploración de la Mina Agonic.

El fallo analiza los procedimientos de participación llevados a cabo con las comunidades, y si bien los planteos indican que los mismos fueron restrictivos, la autoridad judicial la convalida: *“De los elementos probatorios agregados en autos, surge que los actores han tenido una amplia participación en el proceso de aprobación del IIA para la etapa de exploración de la Mina Agonic. El Estado Provincial, J.E.M.S.E. y la empresa Lithos SA acreditaron cabalmente que se puso a disposición de la comunidad, y de los actores, toda la información relevante sobre el proyecto, específicamente el IIA para la etapa de Exploración de la Mina Agonic, antes de su aprobación. En efecto, realizaron reuniones en la Comunidad (Asamblea) y las autoridades de la comunidad participaron de la reunión de la UGAMP; las empresas entregaron información clara, y la comunidad votó de manera afirmativa conforme surge de las actas firmadas, demostrando el cumplimiento sustancial del artículo 7 del Acuerdo de Escazú”.*

Habrá que estar a la evolución de este proceso judicial, aunque se trata de un antecedente útil para fijar lineamientos sobre los caracteres de los procedimientos de consulta y participación ciudadana.

Más allá del caso agregamos que es importante que no sólo exista la disponibilidad de información sino que esta sea entendible, sumaria, escrita en lenguaje directo para las comunidades, de amplia disponibilidad tanto en la web como en formato papel, para garantizar la igualdad y accesibilidad amplia. Igualmente que los aspectos técnicos estén en anexos y que todo tenga un sumario transparente en cuanto contenidos.

4. Propuesta de Gobernanza Ambiental para la Minería del Litio

La Ley General del Ambiente establece el deber constitucional de preservar el ambiente y el Acuerdo de Escazú remarca que se necesita contar con *“la descripción de los impactos ambientales del proyecto o actividad y, según corresponda, el impacto ambiental acumulativo”* en los procesos de autorizaciones de actividades que puedan comprometer al ambiente.

La EAE permite integrar el análisis de impactos ambientales acumulativos, como otras consideraciones estratégicas y un alcance territorial superador de la escala de proyecto, que si bien no está normativizado específicamente no dejan de existir manuales para su formulación.

Se presentan entonces algunas recomendaciones generales para la implementación de la EAE.

4.1 Federalismo regional y coordinación de competencias.

La coordinación de políticas públicas entre las jurisdicciones que comparten recursos resulta necesaria para mejorar el desempeño ambiental de actividades cuyos impactos trascienden fronteras geográficas, en particular en el caso del litio, cuya gestión se encuadra centralmente en la noción de cuencas hidrográficas (lo cual es común a nivel hídrico). [15]

La integración debería permitir un mayor nivel de coherencia de los marcos regulatorios, esquemas de evaluación ambiental, autorización y control, así como los procedimientos de consulta y participación ciudadana.

En la materia, se dio una experiencia valiosa con la Región Minera del Litio, que tuvo especial impulso en 2021/2022 [16], sin información disponible sobre su desempeño actual.

El "*Acuerdo Interprovincial para la Gestión Integral de la Cuenca Hídrica de Salinas Grandes*" entre Jujuy y Salta también resulta un antecedente valioso de integración, aunque fuera impulsado por un resolutorio judicial.

Hay una necesidad concreta de avanzar hacia un modelo integrado, con poder real, competencias claras y recursos asignados a entidades que cuenten con participación de las unidades territoriales implicadas a nivel provincial, como también municipal y nacional, considerando intervención de áreas tanto mineras y ambientales, como también hídricas, sociales y de infraestructura. Vale mencionar la importancia de organismos Interjurisdiccionales fuertes tal como fue durante la vigencia del fallo "Mendoza" la Autoridad de la Cuenca Matanza Riachuelo. (ACUMAR) [17].

4.2 Incorporación del sistema académico universitario

La concreción de un sistema de evaluación ambiental estratégica requerirá de más profesionales con experiencia en abordajes socioambientales, amén a los tradicionales en materia de minería (geología, hidrogeología, química, etc.) que aporten otros conocimientos multidisciplinares vinculados y necesarios.

Tal como también fuera solicitado en los precedentes analizados, la intervención de expertos resulta fundamental, y el sistema científico académico con sustento central en las universidades nacionales, puede brindar esos talentos humanos tan requeridos.

Dicho aporte, además, debería ser gestionado mediante un sistema consorcial que permita mitigar algunos sesgos técnicos de las universidades locales. De ese modo, se prevé que participen universidades públicas, incorporando a las que tienen más cercanía territorial con otras con mayor distancia para evitar conflictos de intereses. Existe al respecto una incipiente experiencia en materia Judicial de estas apoyaturas por parte de expertos de diversas universidades conforme perfiles necesarios. [18].

4.3 Propuesta Regulatorias

Finalmente, aunque el principal desafío de la institucionalidad se centra en las mejoras en la implementación y mecanismos de control y fiscalización, existen oportunidades para mejorar la regulación disponible, en temas como:

- Inclusión del análisis de impactos acumulativos como tema obligatorio de los EIA.
- Regulación regional de la EAE.
- Aspectos hídricos integrales de los proyectos

- Asistencia técnica y auditorías de consorcios universitarios en todo el trayecto de las explotaciones para dar certidumbre, rigor y precisión científica a los distintos rubros a ser evaluados y considerados.
- Acción de vinculación con partes interesadas diseñada, con formatos variables en tanto no todos los casos son iguales (protocolos, planes de información y comunicación, sistemas de monitoreo de variables sociales, instancias de participación, entre otros).

En efecto, la CEPAL [19] indica, respecto de las “condiciones mínimas que son necesarias para la gobernanza del litio”, que “las disposiciones normativas y procedimentales no son suficientes para asegurar la calidad de la gobernanza ambiental y social de las operaciones en salares. Se requieren también: Competencias técnicas de alta complejidad, dado que los salares son ecosistemas complejos y es necesario fortalecer los perfiles de los profesionales involucrados en su estudio. (...)• Coordinación interinstitucional. Este proceso involucra una miríada de instituciones públicas. En el caso de Argentina, además, la organización federal del país exige esfuerzos de coordinación entre niveles de gobierno con competencias exclusivas y concurrentes sobre la materia.”

Conclusiones

Conforme a los nuevos hitos analizados, se reafirma el valor de la EAE como instrumento de gestión, pero a la que se le deben adicionar otros condimentos y situaciones de condicionalidad que hay que superar con apego al estado de derecho de manera integral.

Sería de un alto valor desarrollar una Evaluación Ambiental Estratégica desde el Estado Nacional, con la participación de las provincias productoras, sobre la política de explotación del litio, que permita desarrollar la actividad dentro del paradigma de la sustentabilidad.

La realización de la EAE permitirá y acompañará la formulación de una política nacional de litio, que cubra todos los aspectos de la cadena de valor, y que incluya distintos planes y programas específicos. La EAE culminará con un Informe que permitirá evaluar y ponderar los aspectos económicos, sociales y ambientales de la actividad, de forma integral. El desarrollo de la EAE requiere de un equipo técnico interdisciplinario, además del compromiso y aporte de información de las provincias productoras y las empresas.

Asimismo el monitoreo concomitante conforme una línea de base y los diferentes avances podrá colaborar al control entre planificación / ejecución generando alertas tempranas a desvíos posibles a ser solucionados más temprano que tarde, en tanto en estos casos, suele haber daños ambientales irreparables.

Ello deberá estar acompañado de una mejora en la institucionalidad ambiental federal, y articulación con el sistema universitario científico para una interacción fluida y eficaz en tiempos e información de resultados.

Referencias

[1] H. M. Bibiloni y G. Piovano, “Evaluación Ambiental Estratégica. La oportunidad de aplicación a la minería del litio en Argentina,” en *El litio en la Argentina: Visiones y aportes multidisciplinares desde la UNLP*, F. J. Díaz, Ed. La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 2020, pp. 233–248

[2] PNUD Ciclo “los expertos del Litio” disponible en <https://www.undp.org/es/argentina/noticias/pnud-argentina-lanza-el-ciclo-los-expertos-del-litio>

[3] Secretaría de Minería, Ministerio de Economía de la Nación, Argentina, *El Litio como vector de Desarrollo Sostenible*, Subsecretaría de Desarrollo Minero, Dirección de Promoción y Economía Minera, Nov. 2023.

[4] Ley de Bases N° 27.742, Capítulo del RIGI, Título VII, art. 164 y stes.

- [5] Observatorio del Régimen de Incentivo a las Grandes Inversiones, Boletín N° 1 - Agosto 2025: El RIGI tras su primer año, Observatorio del RIGI, 14 de agosto de 2025. Disponible en: <https://observatoriorigi.org/2025/08/14/el-rigi-tras-su-primer-ano/>
- [6] Dirección Nacional de Promoción y Economía Minera, Lito Panorama global del mercado del litio y el potencial litífero de Argentina, Serie de estudios sobre mercados mineros, Secretaría de Minería, Ministerio de Economía, Jun. 2025
- [7] P. Chauvet, M. León y M. Obaya, Coord., Litio, un recurso estratégico: gobernanza, redes globales de producción y sostenibilidad, 2023, Material de lectura del curso virtual, Serie Recursos Naturales y Desarrollo (227) (LC/TS.2025/57), Comisión Económica para América Latina y el Caribe, 2025.
- [8] A. Amar, V. Álvarez y M. Abeles, "Explotación del litio en la Argentina: debates sobre el desarrollo productivo, social y ambiental presente y futuro del sector", serie Estudios y Perspectivas-Oficina de la CEPAL en la Argentina, N° 57 (LC/TS.2024/114-LC/BUE/TS.2024/3), Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), 2024.
- [9] R. Mendoza, "FOMICRUZ: 24 años de minería de bandera," EnerNews, agosto de 2025. Disponible en: <https://enernews.com/club/268874/fomicruz-24-anos-de-mineria-de-bandera>
- [10] Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación, "Revelan cómo cambiaron los glaciares de la Cordillera de los Andes en los últimos veinte años," Argentina.gob.ar, septiembre de 2019. Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/noticias/revelan-como-cambiaron-los-glaciares-de-la-cordillera-de-los-andes-en-los-ultimos-veinte>
- [11] "R.E. GUITIAN, Román E. c/ PODER EJECUTIVO NACIONAL Y OTRO s/ Acción de Amparo Ambiental", Corte de Justicia de Catamarca, Marzo 2024.
- [12] Secretaría de Minería de Catamarca, "Estudio de gestión del impacto acumulativo integral de la actividad minera en río Los Patos, Antofagasta de la Sierra," Gobierno de Catamarca, Marzo, 2025. Disponible en: <https://portal.catamarca.gob.ar/noticias/estudio-de-gestion-del-impacto-acumulativo-integral-de-la-actividad-minera-en-rio-los-patos-antofagasta-de-la-sierra?titulo=Etiqueta:%20miner%C3%ADa&tags=miner%C3%ADa>
- [13] Secretaría de Minería de Catamarca, "Taller participativo del estudio y plan de gestión del impacto acumulativo integral del río Los Patos," Gobierno de Catamarca, Marzo, 2025. Disponible en: <https://portal.catamarca.gob.ar/noticias/taller-participativo-del-estudio-y-plan-de-gestion-del-impacto-acumulativo-integral-del-rio-los-patos?titulo=Etiqueta:%20san&tags=san>
- [14] "Amparo Ambiental: Castillo Máxima Anastasia y otros c/ Empresa Jujuy Energía y Minería SE (J.E.M.S.E.) y otros"; Juzgado Ambiental Civil Fecha: 4/6/ 2025.
- [15] Comisión de Mapa de Cuencas Interjurisdiccionales, Portal Federal de los Recursos Hídricos de la República Argentina, Consejo Hídrico Federal (COHIFE), 2022 Disponible en: <https://www.cohife.org.ar/mapa/>
- [16] -Tratado Interprovincial de Creación de la Región Minera del Litio, suscrito entre los Gobernadores de Jujuy, Catamarca y Salta, Ley N° 8.289, 2021. Disponible en: <https://www.saij.gob.ar/8289-local-salta-aprobacion-tratado-interprovincial-creacion-region-minera-litio-suscripto-entre-gobernadores-provincias-jujuy-catamarca-salta-lpa0008289-2021-11-16/123456789-0abc-defg-982-8000avorpyel?&o=12&f=Total%7CTipo%20de%20Documento%7CFecha%5B50%2C1%5D%7COrganismo/categoriavacia%7CPublicaci%F3n%7CTema/Recursos%20naturales%7CEstado%20de%20Vigencia%7CAutor%5B50%2C1%5D%7CJurisdicci%F3n/Local/Salta&t=174>
- Región Minera del Litio, Lithium Triangle South America. Disponible en: <https://lithium-triangle-southamerica.com/region-minera-del-litio/>
- Gobernadores de la Región Minera de Litio se manifiestan por el empleo y la contratación de proveedores locales, fortaleciendo la regionalización, Ministerio de Producción y Desarrollo Sustentable de la Provincia de Salta, Octubre, 2024. Disponible en: <https://produccionsalta.gob.ar/gobernadores-de-la-region-minera-de-litio-se-manifiestan-por-el-empleo-y-la-contratacion-de-proveedores-locales-fortaleciendo-la-regionalizacion/>
- [17] Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo, ACUMAR, 2025. Disponible en: <https://www.acumar.gob.ar>
- [18] Mesa de Responsables Académicos de las Licenciaturas en Gestión Ambiental de Universidades Públicas de la Argentina, Experiencias en Juzgado Federal y en PBA, 2025.
- [19] P. Chauvet, M. León y M. Obaya, Coord., Litio, un recurso estratégico: gobernanza, redes globales de producción y sostenibilidad, 2023, Material de lectura del curso virtual, Serie Recursos Naturales y Desarrollo (227) (LC/TS.2025/57), Comisión Económica para América Latina y el Caribe, 2025.

Autores

+++++

Homero M. Bibiloni

La Plata, Argentina

hbibiloni8hmb@hotmail.com

Abogado. Especialista en Derecho Ambiental y en Derecho administrativo. Director de la Especialización en Derecho Ambiental (FCJyS-UNLP). Coordinador Lic. Gestión Ambiental UNAJ. Titular Derecho Ambiental (UNAJ). Ex Subsecretario y Secretario de Ambiente de la Nación y presidente de ACUMAR. Capacitador y consultor público (municipios de la provincia de Buenos Aires, Provincias Argentinas, Perú, Bolivia). Ha ejecutado Proyectos CFI, PROFIP, BM, BID. Asesor en Organismos Binacionales (COBINABE, CARP).

Guillermo Piovano

La Plata, Argentina

guillermopiovano@gmail.com

Abogado (UNLP). Magíster en Gestión del Desarrollo Sostenible (Universidad de Vigo). Especialista en Derecho Ambiental (UNLP). Consultor legal ambiental de organismos públicos nacionales, provinciales y municipales. Experto Legal ISO 14001 del IRAM. Ex Director de Asuntos Socioambientales de la Secretaría de Minería de La Nación. Docente de Derecho Ambiental UNLP – UNAJ.

Los autores son miembros de la Mesa de Lito de la UNLP desde la Especialización en Derecho Ambiental de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales.

“Reutilización de materiales recuperados desde baterías de ion-litio en nuevas tecnologías”

Agustín Vergalito, Micaela S. Alvarez, Pablo N. Mendoza y Mariela G. Ortiz

Resumen

Las baterías de ion litio constituyen uno de los sistemas de almacenamiento de energía más utilizados en aplicaciones tanto estacionarias como móviles. Al abordar su desarrollo y uso, no solo es fundamental considerar el recurso litio desde el punto de vista de su localización, factibilidad de extracción y purificación, sino también incorporar estrategias que contemplen su recuperación a partir de baterías agotadas y la valorización de los materiales recuperados.

Analizar el ciclo de vida completo de una batería permite no solo optimizar sus componentes y su desempeño, sino también contribuir a una gestión más eficiente de los recursos críticos. En este capítulo se destaca la relevancia de explorar las posibles aplicaciones de los materiales obtenidos mediante procesos de reciclado, presentando ejemplos concretos que demuestran la factibilidad de su uso y la extensión del ciclo de vida de los materiales que constituyen una batería de ion-litio.

Palabras clave: Baterías de ion-litio, Materiales recuperados, Reciclaje de baterías, Economía circular.

Abstract

Lithium-ion batteries represent one of the most widely used energy storage systems for both stationary and mobile applications. In addressing their development and utilization, it is essential not only to consider lithium as a resource in terms of its location, extraction feasibility, and purification, but also to incorporate strategies for its recovery from spent batteries and the valorization of the recovered materials.

A comprehensive life-cycle analysis of a battery enables optimization of its components and performance while promoting a more efficient management of critical resources. This chapter emphasizes the importance of exploring potential applications of materials obtained through recycling processes, presenting specific examples that demonstrate the feasibility of their use and the extension of lithium-ion battery materials life cycle.

Keywords: Lithium-ion Batteries, Recovered Materials, Battery Recycling, Circular Economy.

1. Introducción

La revolución tecnológica de los últimos veinte años, que se extiende desde el cambio hacia vehículos eléctricos hasta dispositivos electrónicos portátiles para aplicaciones diversas, ha impulsado una demanda exponencial de baterías de ion-litio (LIBs). Si bien esta tecnología ha sido clave en la transición hacia una movilidad sostenible y una mayor conectividad, también ha generado desafíos críticos, particularmente en la gestión de residuos al final de su vida útil. Tradicionalmente, las estrategias se han centrado primeramente en estudios de segunda vida para estas tecnologías, las que luego sí serán desmanteladas y a partir de allí se evalúa el reciclaje y/o la recuperación de sus componentes, centrados en los metales de valor, como litio, cobalto y níquel. No obstante, un paradigma emergente y sostenible consiste en la reutilización directa de los materiales recuperados para la fabricación de nuevas LIBs. Este enfoque no solo reduce el impacto ambiental asociado a la extracción de materias primas vírgenes y la disposición de residuos, sino que también ofrece ventajas económicas al disminuir los costos de producción de baterías.

La Figura 1. (a) y (b) ilustran la composición típica de una LIBs, tanto a nivel batería completa como de una celda individual. En la primera imagen se observa la distribución porcentual de los principales componentes estructurales y funcionales de una batería. El cátodo representa la fracción más significativa (25–40 %), seguido por el ánodo (15–25 %), el electrolito (10–15 %) y los materiales de carcasa y separador. En la segunda imagen, la composición elemental de una celda individual revela la predominancia de metales estructurales y de transición (Al, Cu, Ni, Co, Mn), junto con carbono, oxígeno y litio, los cuales determinan las propiedades electroquímicas del sistema. Esto evidencia que muchos de los materiales presentes se consideran críticos debido a su elevado costo y limitada disponibilidad, lo que subraya la necesidad de explorar estrategias de segunda vida y reciclaje.

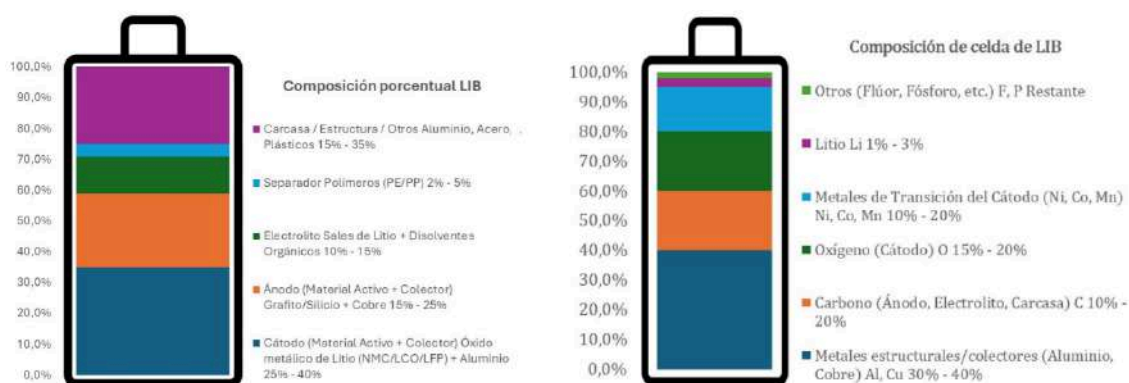


Figura 1. Composición porcentual de: (a), las partes (b) los elementos que conforman una celda de las LIBs.

El éxito de un nuevo uso de los materiales recuperados de las LIBs depende fundamentalmente de innovaciones en su procesamiento y transformación en materiales funcionales. En lugar de limitarse a la recuperación pasiva de metales, la investigación actual se enfoca en la regeneración estructural y funcional de los materiales activos del cátodo y ánodo, así como en la purificación y reutilización de electrolitos y separadores. Estas estrategias permiten superar las limitaciones de los materiales degradados e, incluso, mejorar su desempeño electroquímico en aplicaciones posteriores.

Un área de investigación prioritaria es la relitación y reestructuración de materiales catódicos degradados. Los ciclos repetidos de carga y descarga durante la primera vida útil de la batería provocan pérdida de litio y deterioro estructural en el cátodo. Con este enfoque, por ejemplo, se destaca el trabajo de Zhao y Li, a través del cual analizaron tecnologías avanzadas para el tratamiento de LIBs, incluyendo métodos para la recuperación y reutilización de materiales catódicos [1-3].

Otra línea prometedora es la modificación superficial de materiales recuperados. La deposición de recubrimientos nanométricos conductores o protectores sobre partículas de material activo puede optimizar su conductividad electrónica, estabilidad estructural y resistencia a la lixiviación de metales de transición. Hou y sus colaboradores, en *Journal of Power Sources*, reportaron la regeneración eficiente de LiFePO_4 de desecho mediante plasma de baja temperatura y dopaje con nitrógeno, logrando un material con propiedades electroquímicas superiores [1].

Adicionalmente, se exploran materiales híbridos que integran componentes recuperados con aditivos funcionales. En el caso de los ánodos, Zhao y sus colaboradores, en su revisión en *Energy Storage Materials*, examinaron avances en el reciclaje de grafito gastado, discutiendo mecanismos de degradación, técnicas de reparación y su potencial para aplicaciones de segunda vida [3].

La regeneración de electrolitos también ha ganado relevancia, dado su contenido de sales de litio y solventes orgánicos valiosos. Shi y sus colaboradores, en *Separation and Purification Technology*, desarrollaron métodos de extracción selectiva y destilación para obtener electrolitos de alta pureza a partir de LIBs usadas [2]. En la misma línea, Yu y sus colaboradores, en *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, destacaron avances en el tratamiento de electrolitos y componentes orgánicos, subrayando su papel en una economía circular integral [4].

En conclusión, la reutilización de materiales de LIBs trasciende el reciclaje convencional, ya que además se requieren esfuerzos en el diseño de materiales avanzados mediante técnicas de regeneración, modificación superficial y combinación sinérgica con aditivos. Los estudios recientes evidencian progresos significativos en la mejora de cátodos, ánodos y electrolitos recuperados, posicionándolos como alternativas viables para nuevas aplicaciones. Este capítulo profundizará en dichos avances, evaluando el desempeño electroquímico de estos materiales y su contribución a una economía circular sostenible dentro del sector energético.

2. Materiales catódicos

Los cátodos son componentes críticos en las LIBs, determinando su capacidad, voltaje y estabilidad a largo plazo. Los materiales catódicos más comunes incluyen óxidos de estructura laminar (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, denominado como NMC), espinelas (LiMn_2O_4 denominado como LMO) y olivinas (LiFePO_4 denominado como LFP), cada uno con ventajas y desafíos específicos en términos de densidad energética, costo y degradación [5,6]. Tras su primer ciclo de vida, estos materiales sufren procesos irreversibles como la pérdida de litio, la disolución de metales de transición y la desestabilización estructural, lo que limita su uso directo en nuevas baterías [6,7]. En ese escenario se ha estudiado la separación de los componentes de esta tecnología y la recuperación de los elementos que la constituyen.

La aplicación de los materiales recuperados ha emergido como una estrategia sostenible para reducir la dependencia de materias primas vírgenes y minimizar el impacto ambiental. Los métodos de regeneración directa permiten restaurar la estructura y propiedades electroquímicas de los materiales catódicos gastados sin necesidad de descomposición completa, ahorrando energía y reduciendo emisiones [7,8]. Por ejemplo, el uso de sales orgánicas multifuncionales para la relitiación directa de cátodos LiFePO_4 ha demostrado recuperar la capacidad hasta un 88% tras 400 ciclos a alta corriente, gracias a la reincorporación de litio y la formación de un recubrimiento carbonoso que mejora la conductividad [9]. En este sentido, podemos citar técnicas prometedoras para la regeneración de cátodos:

Relitiación directa: Incorpora litio químicamente o electroquímicamente en la estructura cristalina degradada, restaurando la capacidad y estabilidad del cátodo [7,9].

Reconstrucción superficial: Aplicación de recubrimientos protectores o tratamientos térmicos para mitigar la disolución de metales y mejorar la integridad estructural [5,6].

Reposición de precursores: Adición controlada de sales metálicas (basadas en Ni, Mn, Co) para corregir desviaciones estequiométricas y recuperar la composición original del material catódico, especialmente en $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [5].

Estos avances están respaldados por análisis técnico-económicos que muestran reducciones significativas en consumo energético y huella de carbono frente a la síntesis convencional, además de mejorar el retorno económico del reciclaje [7,8]. No obstante, los desafíos vinculados, sobre todo, a su escalado industrial y la uniformidad del material regenerado persisten, especialmente para aplicaciones en vehículos eléctricos donde la estabilidad a largo plazo es clave [7].

Diversos estudios recientes han documentado la aplicación efectiva de estrategias innovadoras para la recuperación de materiales catódicos provenientes de LIBs que han alcanzado el final de su vida útil y fueron retiradas del servicio. Estas investigaciones han demostrado la viabilidad de recuperar y reutilizar materiales catódicos mediante diferentes métodos de regeneración, evaluando su desempeño electroquímico y su estabilidad estructural. A continuación, se presentan casos concretos reportados en la literatura científica que ilustran el potencial de estas técnicas en condiciones experimentales controladas.

El estudio llevado a cabo por Ganter y sus colaboradores proponen un método de refuncionalización de cátodos para regenerar materiales de LIBs al final de su vida útil (EOL), evitando su descarte y permitiendo su reutilización directa [10]. Como alternativa a los procesos convencionales de reciclaje, este enfoque busca restaurar la capacidad electroquímica del material activo, reduciendo el impacto energético y ambiental. Se evaluaron dos técnicas de relitiación en cátodos agotados de LiFePO_4 extraídos de celdas comerciales 18650.

La primera técnica, relitiación electroquímica, consistió en ensamblar el material EOL en una celda tipo moneda con un ánodo de litio metálico, sometiéndolo a ciclos controlados de carga/descarga. Este proceso permitió la reinserción de iones Li^+ en la estructura del material, recuperando su capacidad específica a niveles similares a los de un cátodo nuevo. La segunda técnica, relitiación química, implicó la inmersión del cátodo molido en una solución de LiI /acetonitrilo, seguida de agitación, filtración y secado. Este método también restauró la capacidad de descarga sin degradar los componentes conductores ni el aglutinante polimérico. Mediante técnicas electroquímicas, se evaluó el desempeño de materiales tratados mediante relitiación electroquímica y química, confirmando la recuperación de sus propiedades funcionales.

En la **Figura 2** se presentan los perfiles de voltaje y la capacidad de descarga en celdas tipo moneda (CR2032) para el cátodo tratado electroquímicamente, evidenciando que la relitiación recupera la capacidad específica hasta 155 mAh g^{-1} , en línea con el material original, y muestra una excelente retención de capacidad a lo largo de más de 50 ciclos, con perfiles redox característicos (meseta a $\sim 3.4 \text{ V}$) y baja polarización. La relitiación química mostró una ligera reducción en la eficiencia coulombica inicial, pero mantuvo la estabilidad electroquímica posterior.

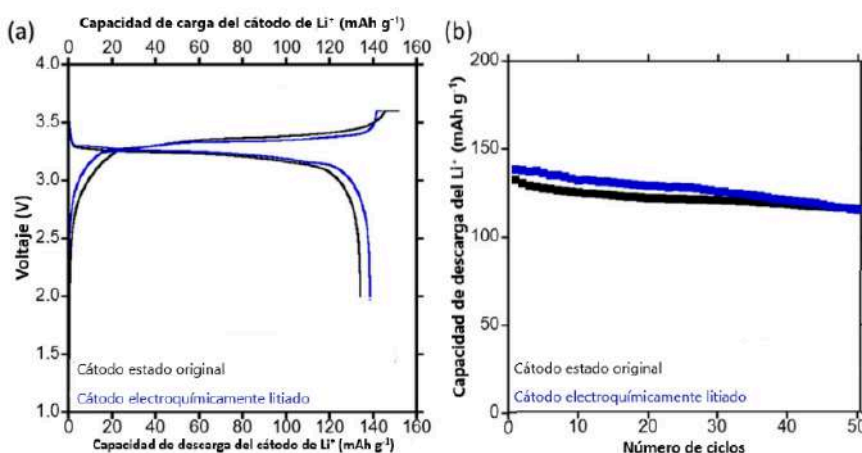


Figura 2. (a) Perfiles de voltaje y **(b)** capacidad de descarga durante el ciclado para un cátodo nuevo u original (negro) y un cátodo EOL relitiado electroquímicamente (azul) frente a un ánodo nuevo, a una tasa C/10 [10].

En la **Figura 3** se documentan los resultados de la relitiación química, donde se observa una ligera pérdida en la eficiencia coulombica en el primer ciclo, seguida de una estabilidad electroquímica aceptable en ciclos posteriores. Estos ensayos galvanostáticos, obtenidos bajo condiciones controladas (corriente de 0,11 A, rango de voltaje de 2,0–3,6 V), confirman la reversibilidad de las reacciones $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ y evidencia el potencial del método para dotar de una segunda vida al material.

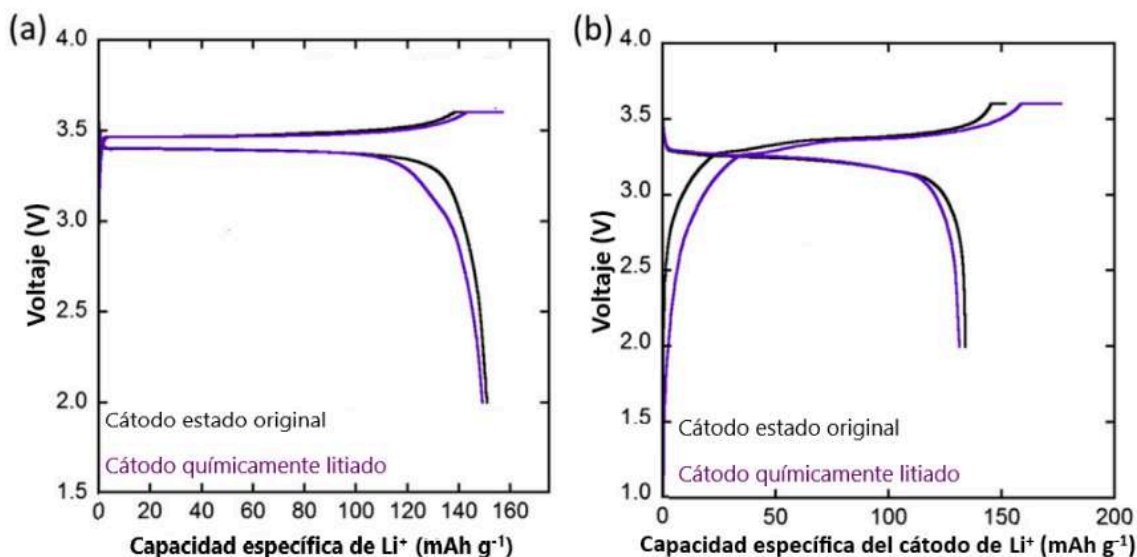


Figura 3. Perfiles de voltaje para cátodos LiFePO_4 nuevos u originales (negro) y cátodos EOL relitiados químicamente (púrpura) frente a: (a) litio metálico y (b) un ánodo nuevo con capacidad balanceada [10].

Estos resultados respaldan la viabilidad técnica de implementar procesos de refuncionalización a escala industrial como parte de un esquema de economía circular, donde los materiales activos al final de su vida útil pueden ser regenerados y reutilizados en nuevas celdas. La aplicación de esta estrategia no solo reduce la demanda de materias primas críticas, sino que también disminuye el impacto ambiental y energético.

Otra estrategia es la estudiada por Mancini et al., 2024, quienes aplicaron distintas metodologías para la regeneración de materiales catódicos como LiCoO_2 , LiFePO_4 y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_2$ a partir de LIBs gastadas [11]. Estas estrategias buscan restaurar el valor electroquímico de los materiales activos mediante procesos térmicos y químicos.

Para evaluar la recuperación electroquímica del material catódico regenerado, se empleó NCM622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) proveniente de baterías gastadas. El material envejecido fue sometido a un proceso de regeneración mediante lixiviación ácida, co-precipitación y recalcificación en presencia de una fuente de litio, con el objetivo de restaurar su estructura y funcionalidad. Posteriormente, se fabricaron electrodos con el material regenerado y se compararon con electrodos elaborados con material comercial prístino y con el material original sin regenerar (envejecido).

La **Figura 4** presenta un estudio comparativo de los perfiles de voltaje durante los procesos de carga y descarga para tres categorías de materiales catódicos: material comercial de referencia (CAM-ref), material envejecido (CAM-a) y material sometido a proceso de reciclaje (CAM-r).

En la **Figura 4 (a)** se observan los perfiles de voltaje obtenidos durante los ciclos de formación a una tasa de C/10. El análisis revela que el material reciclado presenta curvas de carga-descarga con características electroquímicas comparables a las del material comercial, demostrando una excelente reversibilidad en las reacciones redox y una eficiente recuperación de la capacidad inicial. Este comportamiento sugiere que el proceso de reciclaje aplicado permite restaurar adecuadamente las propiedades electroquímicas del material. En contraste, el material envejecido exhibe una reducción

significativa en el voltaje (~ 3.4 V vs. Li^+/Li) junto con un aumento notable en la polarización ($\Delta V = 120$ mV), lo que indica una degradación progresiva en la cinética de inserción/extracción de iones litio.

La **Figura 4 (b)** muestra el análisis comparativo entre el primer ciclo y el ciclo 100 a una velocidad de C/5. Los resultados demuestran que el material reciclado mantiene una excelente estabilidad electroquímica, conservando el perfil característico del sistema $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ con una variación mínima en la polarización (<15 mV después de 100 ciclos). Este comportamiento confirma la robustez estructural del material procesado. Por el contrario, el material envejecido presenta una distorsión progresiva en el perfil de voltaje, manifestada por un aumento del 35% en la polarización y una reducción del 22% en la capacidad específica, lo que sugiere un incremento en la resistencia interna y una pérdida gradual de sitios activos durante el ciclado prolongado.

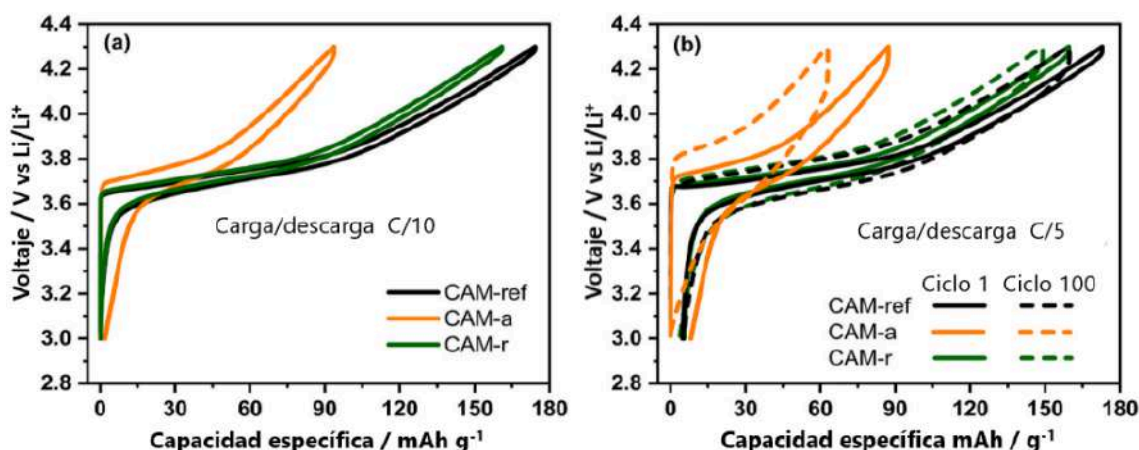
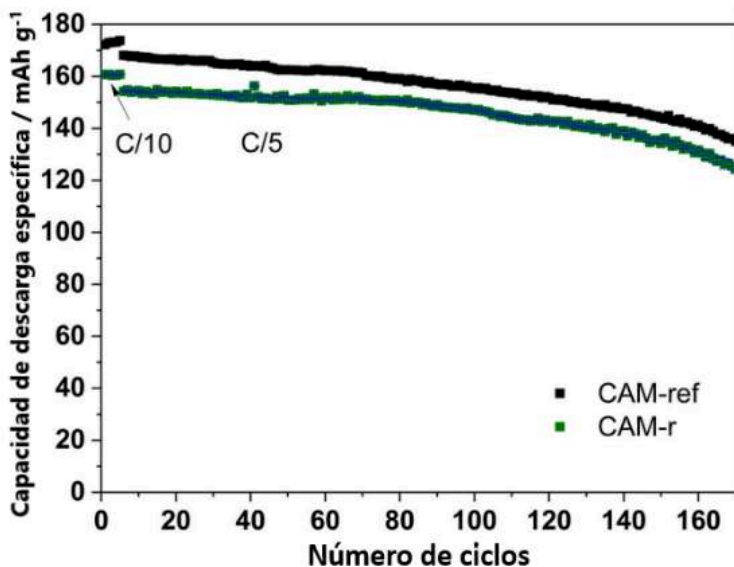


Figura 4. Perfiles de voltaje de carga/descarga de electrodos. **(a)** C/10 durante los ciclos de formación y **(b)** ciclado a C/5, comparación entre el ciclo 1 y el ciclo 100 [11].

La **Figura 5** presenta la evolución de la capacidad específica de los electrodos, durante ciclos consecutivos de carga y descarga en celdas tipo media celda (*half-cell*). Los ensayos comenzaron a una velocidad de C/10 para los ciclos de formación y luego se continuaron a C/5, con el objetivo de evaluar el comportamiento bajo condiciones más exigentes.

Desde los primeros ciclos se observa que el material reciclado alcanza una capacidad específica comparable a la del material comercial, lo que indica una recuperación exitosa de la estructura activa y una buena inserción/extracción reversible de iones litio. A lo largo del ensayo, ambos materiales



mantienen una estabilidad electroquímica, con una pérdida mínima de capacidad, evidenciando que el proceso de regeneración no compromete la integridad electroquímica del material.

Figura 5. Capacidad específica durante el ciclado de los electrodos de referencia comercial (**negro**) y reciclados (**verde**) de NCM622, evaluados inicialmente a C/10, y posteriormente a C/5 [11].

Los datos presentados confirman que el material NCM622 regenerado mediante técnicas hidrometalúrgicas y térmicas puede alcanzar un rendimiento electroquímico similar al de materiales comerciales, tanto en capacidad como en estabilidad a lo largo del ciclado, consolidando su viabilidad para aplicaciones en nuevas LIBs.

Con el objetivo de evaluar el comportamiento electroquímico de celdas completas fabricadas con materiales regenerados, se utilizaron ánodos de grafito y cátodos de NCM622 recuperados de LIBs gastadas. Ambos materiales fueron sometidos a tratamientos específicos de regeneración: el ánodo fue tratado mediante molienda en medio acuoso (AAM), y el cátodo a través de lixiviación, co-precipitación y calcinación. Se ensamblaron celdas completas combinando materiales reciclados y comerciales en distintas configuraciones para comparar su desempeño.

La **Figura 6** muestra las curvas de carga y descarga. En el primer ciclo (**Figura 6. (a)**), la celda compuesta por ánodo y cátodo reciclados (línea verde) muestra una curva de carga/descarga muy similar a la de la celda completa comercial (línea roja), lo que sugiere una buena compatibilidad y reversibilidad inicial de los materiales regenerados. Las configuraciones mixtas (líneas azul y naranja), donde solo uno de los electrodos es reciclado, también presentan perfiles consistentes, indicando que la combinación de componentes regenerados y comerciales es funcional.

Durante el cuarto ciclo a C/5 (**Figura 6. (b)**), las celdas con materiales reciclados mantienen un rendimiento comparable al de la celda comercial, conservando tanto la forma del perfil como la capacidad específica.

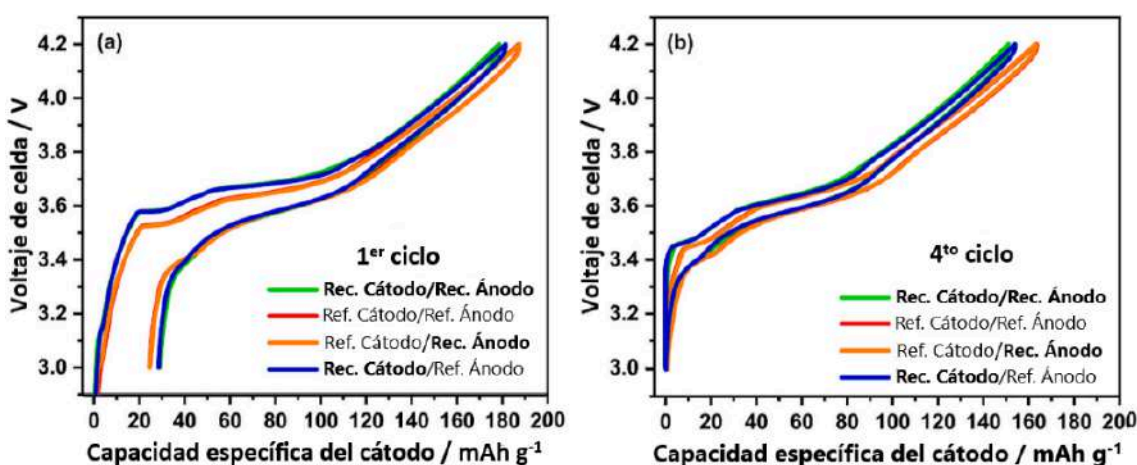


Figura 6. Comparación de las curvas de carga/descarga de celdas completas fabricadas con ánodo y cátodo reciclados (verde) y comerciales (rojo) o una combinación de ambos (naranja y azul) durante **(a)** el primer ciclo de formación a C/10 y **(b)** el ciclo 4 a C/5 [11].

La **Figura 7** muestra la evolución de la capacidad específica del cátodo (normalizada por masa de material activo) en función del número de ciclos para diferentes configuraciones de electrodos. El análisis comparativo se realizó considerando exclusivamente los datos de capacidad obtenidos durante la etapa de carga a corriente constante (CC).

Los resultados muestran que la celda compuesta por materiales completamente reciclados (verde) presenta un desempeño muy similar al de la celda comercial (rojo), tanto en términos de capacidad inicial como de estabilidad en los valores de capacidad durante el ciclado. Las combinaciones mixtas (azul y naranja) también muestran buen rendimiento, lo que sugiere que ambos materiales regenerados —ánodo y cátodo— pueden integrarse con éxito en sistemas comerciales sin afectar significativamente la eficiencia del almacenamiento.

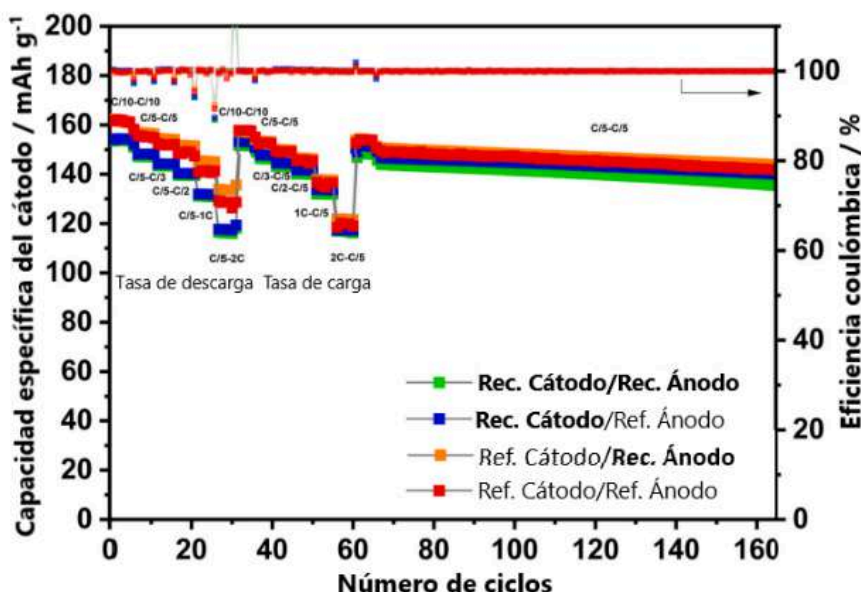


Figura 7. Evolución de la capacidad específica del cátodo en función del número de ciclos a diferentes velocidades de carga y descarga en celdas completas [11].

La **Figura 8** muestra el desempeño electroquímico de estas celdas. En la **Figura 8 (a)** se observa la estabilidad durante 600 ciclos a una velocidad de carga/descarga de C/5. La celda mantiene una capacidad específica elevada, conservando aproximadamente el 79 % de su capacidad inicial después del ciclo 600, lo que demuestra una buena estabilidad del sistema regenerado. En la **Figura 8 (b)** se ilustran los perfiles de voltaje de carga/descarga en diferentes ciclos. Las curvas presentan una forma consistente a lo largo del tiempo, sin grandes variaciones en la polarización o en el voltaje, lo cual indica una alta reversibilidad electroquímica y un bajo nivel de degradación interna.

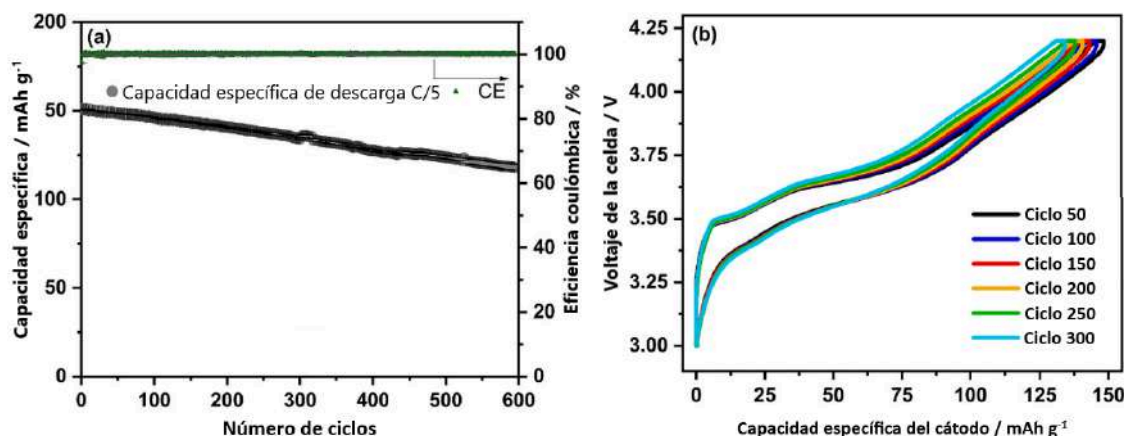


Figura 8. Rendimiento de pilas de botón ensambladas con cátodo de NCM reciclado y ánodo de grafito reciclado: (a) estabilidad de ciclo a una tasa de carga/descarga C/5 durante 600 ciclos, y (b) perfiles de voltaje de carga/descarga en diferentes ciclos [11].

La **Figura 9** muestra el desempeño electroquímico de estos materiales en celdas de configuración pouch. Por un lado, en la **Figura 9 (a)** se presenta la estabilidad a una tasa de carga/descarga de C/3 durante más de 600 ciclos. Los resultados demuestran que la celda mantiene aproximadamente el 80 % de su capacidad inicial tras 450 ciclos y el 70 % luego de 600 ciclos, lo que evidencia una excelente durabilidad para un sistema compuesto íntegramente por materiales regenerados. Por otra parte, en la **Figura 9 (b)** se observan los perfiles de voltaje de carga y descarga en distintos ciclos. Las curvas muestran una forma estable con el avance del ciclado, sin incrementos significativos en la polarización, lo que indica una buena reversibilidad y una degradación controlada a lo largo del tiempo.

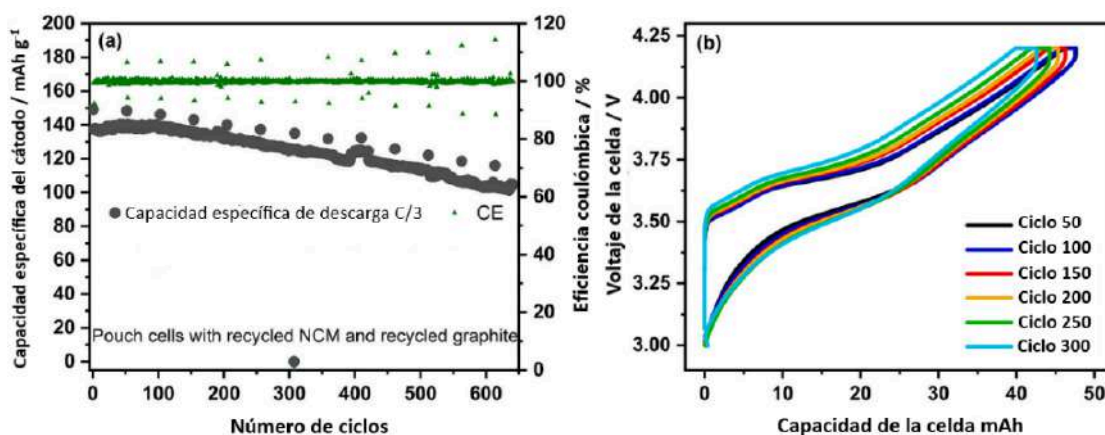


Figura 9. Rendimiento de celdas pouch monocapa ensambladas con cátodo de NCM reciclado y ánodo de grafito reciclado: **(a)** estabilidad cíclica a una tasa de carga/descarga de C/3 durante más de 600 ciclos y **(b)** perfiles de voltaje de carga/descarga a diferentes ciclos [11].

En conjunto, estos resultados respaldan de forma clara el potencial de implementar estrategias que permitan una nueva vida para estos materiales en LIBs, donde los componentes activos puedan ser reciclados y reutilizados en nuevas celdas sin comprometer su desempeño. Esta aproximación no solo representa una solución tecnológicamente viable, sino también un avance clave hacia la sostenibilidad del ciclo de vida de las baterías, reduciendo la dependencia de materias primas vírgenes, el impacto ambiental y los costos asociados a la producción de baterías nuevas.

3. Materiales anódicos

Los ánodos representan un componente fundamental en el diseño electroquímico de las LIBs, donde cumplen la función de alojar temporalmente los iones de litio durante los procesos de carga [12]. En el ámbito industrial, el grafito se ha consolidado como material anódico estándar debido a su combinación única de propiedades: excelente estabilidad durante los ciclos de carga-descarga, bajo potencial de intercalación de litio (inferior a 0,2 V vs. Li^+/Li), relación costo-eficiencia favorable y compatibilidad con los sistemas electrolíticos convencionales [13]. Esta combinación de características ha posicionado al grafito como la solución preferida para aplicaciones diversas, desde dispositivos electrónicos de consumo hasta sistemas de propulsión para vehículos eléctricos.

Las estrategias de recuperación, y una nueva vida para ánodos comerciales, se sustentan en el hecho de que muchas baterías retiradas del servicio primario conservan entre el 60% y 80% de su capacidad electroquímica original [14]. Esta característica permite su reutilización, con o sin procesos de regeneración intermedios, en sistemas secundarios como almacenamiento estacionario de energía, bancos de potencia de respaldo o configuraciones de microrredes eléctricas, donde las condiciones operativas son generalmente más benignas y estables [15]. El grafito, como material anódico predominante en aplicaciones comerciales, ha demostrado una notable resiliencia estructural y electroquímica que persiste incluso después de numerosos ciclos de carga-descarga, lo que lo convierte en candidato ideal para esquemas de economía circular [13].

La incorporación de ánodos recuperados de baterías en nuevas baterías ofrece ventajas ambientales y económicas significativas. Este enfoque no solo reduce la demanda de materias primas críticas como el grafito natural o sintético, sino que también mitiga el impacto ambiental asociado a los procesos de extracción minera, purificación y síntesis de materiales avanzados [16]. Estudios recientes indican que la implementación de estrategias de segunda vida para ánodos puede reducir hasta en un 40% la huella ambiental en comparación con la producción convencional de materiales vírgenes [17], al tiempo que contribuye a disminuir el volumen global de residuos electrónicos.

El campo de investigación sobre segunda vida de ánodos está experimentando un desarrollo acelerado, con avances notables en dos áreas principales: metodologías para evaluar el estado de los materiales y modelos predictivos de degradación [15]. Estos desarrollos, combinados con técnicas de

caracterización como espectroscopía de impedancia electroquímica, han permitido evaluar la degradación de ánodos usados [14]. Estas innovaciones están sentando las bases para optimizar el aprovechamiento de recursos y diseñar sistemas energéticos más sostenibles, económicos y resilientes.

En este contexto, diversos estudios han comenzado a explorar la viabilidad práctica de reutilizar ánodos extraídos de baterías de iones de litio tras su primera vida útil. Estas investigaciones han evaluado tanto el desempeño electroquímico residual de los materiales como su comportamiento en configuraciones de almacenamiento secundario. A continuación, se presentan casos representativos documentados en la literatura científica reciente, los cuales ilustran enfoques concretos y resultados experimentales sobre la reutilización de ánodos.

El trabajo previamente citado y analizado de Mancini et al., 2024 evalúa la viabilidad de reutilizar grafito proveniente de ánodos gastados [11]. En este se recuperó material de LIBs agotadas y se sometió a un tratamiento de regeneración basado en un método denominado AAM (*aqueous attrition milling*), llevado a cabo a dos temperaturas: baja (LT) y alta (HT). Este proceso tiene como objetivo restaurar la estructura laminar del grafito y eliminar impurezas superficiales, mejorando su desempeño electroquímico. Posteriormente, se fabricaron electrodos con el grafito reciclado y se compararon con electrodos hechos a partir de grafito comercial y envejecido, tanto en condiciones de baja carga como de electrodos estándar.

La **Figura 10** muestra los perfiles de potencial durante los procesos de carga y descarga para estos distintos electrodos. En la **Figura 10 (a)**, los perfiles corresponden a los ciclos de formación a C/10, utilizando electrodos con aproximadamente $3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de carga activa. Se observa que los electrodos fabricados con grafito reciclado, especialmente el tratado a alta temperatura (AAM-HT, línea verde), presentan curvas similares a las del grafito comercial (negro), lo que indica una buena reversibilidad y eficiencia de litio durante los primeros ciclos. Por el contrario, el grafito envejecido (naranja) muestra una mayor caída de voltaje y una menor capacidad, reflejando deterioro estructural.

La **Figura 10 (b)** representa los perfiles de carga/descarga en condiciones más exigentes: intercalación/desintercalación de litio a C/10 y 1C. Nuevamente, el grafito reciclado muestra un comportamiento electroquímico estable y comparable al comercial, especialmente en el caso del tratamiento AAM-HT, lo que confirma la eficacia del proceso de regeneración para recuperar el rendimiento del ánodo. Estos resultados evidencian el potencial del grafito reciclado para ser reintegrado en nuevas celdas sin comprometer el desempeño energético.

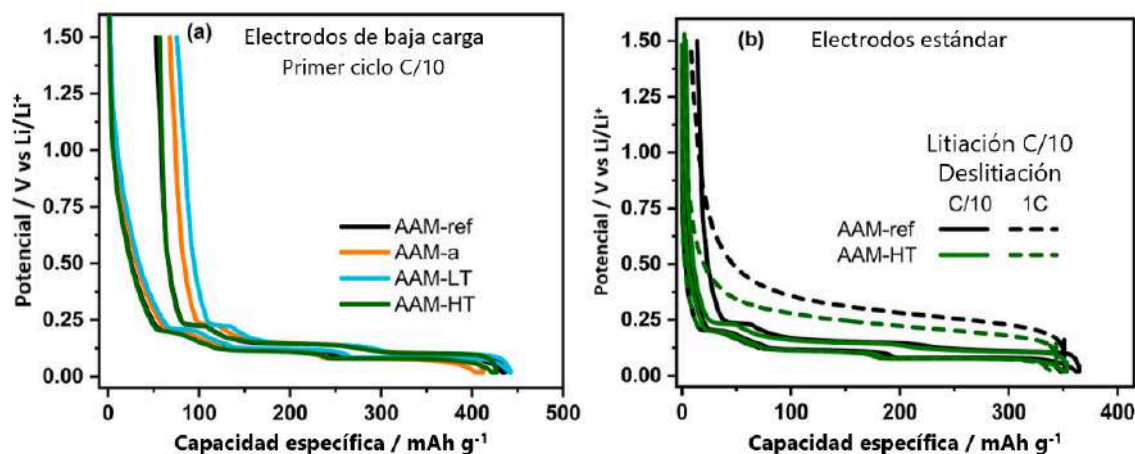


Figura 10. Perfiles de potencial de carga/descarga de electrodos fabricados con grafito comercial (negro), envejecido (naranja) y reciclado (AAM-LT cian, AAM-HT verde) en: **(a)** C/10 durante ciclos de formación (electrodos con $\approx 3 \text{ mg cm}^{-2}$ de material activo sin calandrado). **(b)** ciclado de electrodos estándar (mayor densidad y carga) a tasa C/10 para litización y 1C para delitización [11].

3.1 Aplicaciones avanzadas de grafito reciclado en baterías alternativas y sistemas electroquímicos

El grafito reciclado ha demostrado ser un material versátil más allá de las LIBs tradicionales, con aplicaciones en baterías de sodio, potasio, aluminio y litio-azufre, así como en sistemas de adsorción y materiales compuestos avanzados.

3.1.1 Baterías de Na⁺, K⁺ y Al

La capacidad de grafito natural para Na⁺ es baja ($C_{64}Na \rightarrow 35 \text{ mAh g}^{-1}$) y la cinética de K⁺ es pobre ($KC_8 \rightarrow 278 \text{ mAh g}^{-1}$). El grafito dañado o expandido aumenta el espacio entre capas y los defectos superficiales, mejorando la intercalación de iones.

Liang et al. [18] activaron grafito recuperado de LIBs gastadas, logrando 162 mAh g^{-1} en SIBs (baterías de ion-Na) y 320 mAh g^{-1} en KIBs (baterías de ion-K).

Divya et al. [19] aplicaron un mecanismo “solvent-co-insertion” con éteres, obteniendo Na⁺ reversible en grafito con una densidad de energía de $59,93 \text{ Wh kg}^{-1}$, 5000 ciclos y 98% de retención.

Además, los materiales de carbono pueden intercalar/desintercalar el anión $AlCl_4^-$ con capacidad teórica de 2981 mAh g^{-1} .

Pham et al. [20] demostraron que grafito reciclado puede almacenar 124 mAh g^{-1} a 50 mA g^{-1} , manteniendo 81% de capacidad tras 6700 ciclos a 300 mA g^{-1} , mostrando su potencial como cátodo en baterías basadas en aluminio.

3.1.2 Baterías de litio-azufre (LSBs)

El grafito gastado puede actuar como portador de azufre y mejorar la conductividad de los electrodos, mitigando el efecto *shuttle* de los polisulfuros.

Yang et al. [21] prepararon un cátodo SG/S con 78,4% de azufre, logrando 1377 mAh g^{-1} de capacidad inicial y 765 mAh g^{-1} tras 500 ciclos a 0,2 C.

Xu et al. [22] aplicaron grafito gastado con defectos y grupos funcionales polares como capas intermedias para mejorar la captura de polisulfuros, logrando 68 mAh g^{-1} con bajo decaimiento $0,08\%/ciclo$ durante 500 ciclos a 1 C.

3.1.3 Adsorbentes y materiales catalíticos

El grafito reciclado puede funcionar como adsorbente de contaminantes y catalizador.

Nguyen y Oh et al. [23] prepararon materiales carbonosos anódicos a partir de grafito de desecho para la oxidación de peroxinitrito y reducción de compuestos nitro, mostrando eficacia en remediación de agua y suelos contaminados.

Natarajan et al. [24] reutilizaron grafito y óxidos metálicos de LIBs para remover colorantes Congo red y azul de metileno.

Zhang et al. [25] modificaron grafito con $Mg(OH)_2$ o MnO_2 para eliminar Pb, Cd y Ag de agua con eficiencias de hasta 99,9%.

Zhao et al. reutilizaron ánodos para obtener un catalizador CuO/C, eficaz en la degradación de contaminantes orgánicos como Rodamina B, Naranja de metilo, Tetraciclina-HCl y Clortetraciclina [26].

Liivand et al. sintetizaron óxido de grafeno dopado con nitrógeno, que mostró actividad electroquímica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en KOH 0,1 M [27].

Wang et al. produjeron óxidos de grafeno reducidos reactivos con alto rendimiento en procesos de ozonización [28].

Ruan et al. desarrollaron catalizadores Fe-N dopados para ORR, utilizando grafito de ánodos reciclados [29].

Chen empleó materiales ZVI-Cu/C obtenidos de ánodos gastados para degradar 4-clorofenol mediante reacciones de Fenton heterogéneo [30].

Cao et al. reciclaron ánodos para utilizarlos como cátodos en procesos electro-Fenton, logrando alta eficiencia en la degradación de bisfenol A y reducción de la demanda química de oxígeno [31].

Zhang et al. fabricaron materiales compuestos a base de óxido de grafeno y cobre, que mostraron una notable eficiencia fotocatalítica en la degradación de azul de metileno [32].

3.1.4 Compuestos de ánodo con silicio

El grafito reciclado puede integrarse con silicio para mejorar la capacidad de ánodos de alta densidad.

Ruan et al. [33] prepararon materiales compuestos a base de nano-Si/SG, obteniendo 434,1 mAh g⁻¹ y 92,47% de retención tras 300 ciclos a 500 mA g⁻¹.

Xu et al. [34] integraron electrostáticamente nanopartículas de Si en grafito recuperado, alcanzando 1321,8 mAh g⁻¹ inicial y 69% de retención tras 400 ciclos a 1000 mA g⁻¹.

3.1.5 Reductores para cátodos gastados

El grafito de desecho también se utiliza como agente reductor en la recuperación de metales valiosos de cátodos de LIBs.

Tang et al. [35] recuperaron Li y Co mediante reducción térmica con grafito, regenerando LiCoO₂ con 145 mAh g⁻¹ a 1 C y 93% de retención tras 100 ciclos.

Zhang et al. [36] combinaron tostado de grafito con lixiviación de H₂SO₄ para extraer Ni, Co, Li y Mn con rendimientos superiores al 97%.

Pindar et al. [37] y Tao et al. [38] exploraron reducción de cátodos activos con grafito y carbón activado, logrando recuperación significativa de Li, Co, Ni y Mn en procesos de pirólisis y lixiviación.

4. Electrolito

El electrolito usual de las LIBs comerciales es una mezcla líquida de solventes orgánicos (etil carbonato y dimetil carbonato) con una sal de litio (LiF6P) que da continuidad y movimiento a los iones Li⁺ para que se muevan desde el ánodo al cátodo y viceversa. Este es volátil, inflamable y tóxico, por lo que su reciclaje seguro es fundamental. En condiciones normales, los residuos se descomponen liberando CO₂ y otros gases.

Zhang et al. [25] reportaron un método para descomponer electrolito gastado en gas de síntesis (CO y H₂) usando NCM811 como catalizador a ~500 °C, mucho más bajo que la preparación industrial (800–1200° C).

La extracción con CO₂ supercrítico se emplea ampliamente para recuperar electrolitos y aglutinantes [39,40]. Wang et al. [41] combinaron extracción con CO₂ supercrítico, purificación con resina aniónica básica, deshidratación por tamiz molecular y reposición de componentes. El electrolito reciclado mostró 0,19 mS cm⁻¹ de conductividad a 20° C, similar al comercial, y en baterías Li/Li-CoO₂ permitió alcanzar valores de 115 mAh g⁻¹ de capacidad inicial. Estas investigaciones marcan un camino muy prometedor, pero aún se requiere mayor purificación para su aplicación práctica.

Si bien la cantidad de electrolito es baja respecto a otros elementos que componen la batería, su recuperación es ambientalmente beneficiosa y económicamente atractiva, dado que contiene sales de litio valiosas y componentes orgánicos inflamables.

Conclusiones

Los avances tecnológicos alcanzados conllevan un compromiso de responsabilidad que debe extenderse a lo largo de todo el ciclo de vida de las tecnologías involucradas. En el caso de las baterías de ion-litio (LIBs), aún son escasos los desarrollos industriales orientados al reciclaje y/o la recuperación de sus componentes. No obstante, existen numerosos esfuerzos desde los ámbitos de investigación y desarrollo que, mediante diversas estrategias, buscan dar respuesta a estos desafíos.

Los materiales recuperados a partir de estos procesos han mostrado propiedades prometedoras para múltiples aplicaciones, incluidas las propias baterías de ion-litio, destacándose por su sostenibilidad, menor costo y desempeño comparable al de materiales comerciales. Sin embargo, persisten desafíos importantes relacionados con la variabilidad de las fuentes, la estabilidad a largo plazo y la escalabilidad de los procesos de recuperación. Superar estos aspectos será fundamental para consolidar la transición hacia aplicaciones industriales en el marco de tecnologías de almacenamiento de energía más sostenibles.

Reseña: Grupo de Investigación en Materiales para Almacenamiento de Energía (CITEMA/UTN FRLP-CIC)

El grupo de investigación del CITEMA (Centro de Investigación en Tecnología de Materiales) trabaja desde el año 2013 en el estudio y desarrollo de materiales vinculados a las tecnologías de almacenamiento de energía, con especial énfasis en las baterías de litio y sus variantes avanzadas. Su labor se centra particularmente en el diseño y la optimización de materiales activos para electrodos de baterías Li/S (litio-azufre), así como en el desarrollo de materiales poliméricos con cargas funcionales destinados a ser empleados como electrolitos poliméricos en baterías en estado sólido. Esta última línea de investigación se enmarca dentro de las denominadas tecnologías de próxima generación, que buscan superar las limitaciones de las baterías de ion-litio convencionales en términos de seguridad, densidad energética y sostenibilidad.

Además de su actividad científica, el grupo desempeña un papel clave en la formación de recursos humanos altamente especializados, promoviendo la participación de estudiantes de grado, posgrado y jóvenes investigadores en proyectos de investigación aplicada. Esta tarea formativa resulta estratégica frente a los desafíos actuales de la transición energética, donde la demanda de conocimiento y desarrollo en almacenamiento electroquímico de energía es cada vez más crítica para alcanzar sistemas energéticos más sostenibles y eficientes.

Referencias

- [1] Hou, D., Chen, J., Bai, F., Meng, F., Dong, P., Zhang, C., Zhang, Y., & Hu, J. (2024). Efficient regeneration of waste LiFePO₄ cathode material by short process low temperature plasma assisted nitrogen doped technology. *Journal of Power Sources*, 613, 234845.
- [2] Shi, G., Wang, J., Zhang, S., Cheng, J., Shao, X., Xu, Z., Chen, X., & Xin, B. (2024). Green regeneration and high-value utilization technology of the electrolyte
- [4] Yu, J., Huang, K., Zheng, J., & Zhang, L. (2024). Advance technology for treatment and recycling of electrolyte and organic matters from spent lithium-ion battery. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100914.
- [5] Yang, C., Hao, Y., Wang, J., Zhang, M., Song, L., & Qu, J. (2024). Research on the facile regeneration of degraded cathode materials from spent LiNiO. 5CoO. from spent lithium-ion batteries. *Separation and Purification Technology*, 335, 126144.
- [3] Zhao, L., Tian, L., Li, J., Shi, F., Chang, Y., Yan, J., & Zhang, H. (2024). Recent progress in the recycling of spent graphite anodes: failure mechanisms, repair techniques, and prospects. *Energy Storage Materials*, 103640.
- 2MnO. 3O₂ lithium-ion batteries. *Frontiers in Chemistry*, 12, 1400758.
- [6] Zhang, B., Xu, Y., Silvester, D. S., Banks, C. E., Deng, W., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. (2024). Direct regeneration of cathode materials in spent lithium-ion batteries toward closed-loop recycling and sustainability. *Journal of Power Sources*, 589, 233728.

- [7] Huang, M., Wang, M., Yang, L., Wang, Z., Yu, H., Chen, K., Han, F., Chen, L., Xu, C., & Wang, L. (2024). Direct regeneration of spent lithium-ion battery cathodes: from theoretical study to production practice. *Nano-Micro Letters*, 16(1), 207.
- [8] Liu, Y., Liu, T., Zhao, J., Shao, Y., Li, X., Li, Z., Zhang, Y., Liu, S., Lin, Z., & Bettels, F. (2025). Recycling and direct regeneration of valuable cathode materials from spent Li-ion batteries: a comprehensive review. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(13), 8968–9004.
- [9] Ji, G., Wang, J., Liang, Z., Jia, K., Ma, J., Zhuang, Z., Zhou, G., & Cheng, H.-M. (2023). Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt. *Nature Communications*, 14(1), 584.
- [10] Ganter, M. J., Landi, B. J., Babbitt, C. W., Anctil, A., & Gaustad, G. (2014). Cathode refunctionalization as a lithium ion battery recycling alternative. *Journal of Power Sources*, 256, 274–280.
- [11] Mancini, M., Hoffmann, M. F., Martin, J., Weirather-Köstner, D., Axmann, P., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2024). A proof-of-concept of direct recycling of anode and cathode active materials: From spent batteries to performance in new Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 595, 233997.
- [12] Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., & Nwanya, A. C. (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, 9, 100233.
- [13] Mishra, A. K., & Patial, B. S. (2024). A review on recent advances in anode materials in lithium ion batteries. *Materials Today Electronics*, 7, 100089.
- [14] Borkar, S., Nahalde, S., JS, A. R., & More, H. (2024). *A Comprehensive Review of Advancement in Anode Material with Modified Architecture for Lithium-Ion Batteries*.
- [15] Sieffert, J. M., Bazylevych, S., & McCalla, E. (2025). Anode Materials for High-Power Lithium-Ion Batteries. *Annual Review of Materials Research*, 55.
- [16] Yuan, K., Lin, Y., Li, X., Ding, Y., Yu, P., Peng, J., Wang, J., Liu, H., & Dou, S. (2024). High-Safety Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Energy & Environmental Materials*, 7(5), e12759.
- [17] Nikgoftar, K., Madikere Raghunatha Reddy, A. K., Reddy, M. V., & Zaghbi, K. (2025). Carbonaceous Materials as Anodes for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries. *Batteries*, 11(4), 123.
- [18] H.-J. Liang, B.-H. Hou, W.-H. Li, Q.-L. Ning, X. Yang, Z.-Y. Gu, X.-J. Nie, G. Wang, X.-L. Wu, "Staging Na/K-ion de-/intercalation of graphite retrieved from spent Li-ion batteries: in operando X-ray diffraction studies and an advanced anode material for Na/K-ion batteries", *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 3575.
- [19] M. L. Divya, S. Natarajan, Y.-S. Lee, V. Aravindan, "Highly Reversible Na-Intercalation into Graphite Recovered from Spent Li-Ion Batteries for High-Energy Na-Ion Capacitor", *ChemSusChem* 2020, 13, 5654.
- [20] H. D. Pham, M. Horn, J. F. S. Fernando, R. Patil, M. Phadatare, D. Golberg, H. Olin, D. P. Dubal, "Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery", *Sustainable Mater. Technol.* 2020, 26, e00230.
- [21] X. Yang, R. Li, J. Yang, H. Liu, T. Luo, X. Wang, L. Yang, "A novel route to constructing high-efficiency lithium sulfur batteries with spent graphite as the sulfur host", *Carbon* 2022, 199, 215.
- [22] Q. Xu, Y. Wang, X. Shi, Y. Zhong, Z. Wu, Y. Song, G. Wang, Y. Liu, B. Zhong, X. Guo, "The direct application of spent graphite as a functional interlayer with enhanced polysulfide trapping and catalytic performance for Li-S batteries", *Green Chem.* 2021, 23, 942.
- [23] T.-H. Anh Nguyen, S.-Y. Oh, "Anode carbonaceous material recovered from spent lithium-ion batteries in electric vehicles for environmental application", *Waste Manag.* 2021, 120, 755.
- [24] S. Natarajan, H. C. Bajaj, J. Environ. "Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries" *Chem. Eng.* 2016, 4, 463.
- [25] Y. Zhang, X. Guo, F. Wu, Y. Yao, Y. Yuan, X. Bi, X. Luo, R. Shahbazian-Yassar, C. Zhang, K. Amine, "Mesocarbon microbead carbon-supported magnesium hydroxide nanoparticles: turning spent Li-ion battery anode into a highly efficient phosphate adsorbent for wastewater treatment", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 21315.
- [26] Y. Zhao, H. Wang, X. Li, X. Yuan, L. Jiang, X. Chen, J. Hazard, "Recovery of CuO/C catalyst from spent anode material in battery to activate peroxymonosulfate for refractory organic contaminants degradation" *Mater.* 2021, 420, 126552.
- [27] K. Liivand, M. Kazemi, P. Walke, V. Mikli, M. Uibu, D. D. Macdonald, I. Kruusenberg, "Spent Li-Ion Battery Graphite Turned Into Valuable and Active Catalyst for Electrochemical Oxygen Reduction," *ChemSusChem*, vol. 14, no. 4, pp. 1103–1111, 2020.
- [28] Y. Wang, H. Cao, L. Chen, C. Chen, X. Duan, Y. Xie, W. Song, H. Sun, S. Wang, "Tailored synthesis of active reduced graphene oxides from waste graphite: Structural defects and pollutant-dependent reactive radicals in aqueous organics decontamination", *Appl. Catal., B* 2018, 229, 71.
- [29] D. Ruan, K. Zou, K. Du, F. Wang, L. Wu, Z. Zhang, X. Wu, G. Hu, "Recycling of Graphite Anode from Spent Lithium-ion Batteries for Preparing Fe-N-doped Carbon ORR Catalyst", *ChemCatChem* 2021, 13, 2025.

- [30] S. Chen, F. Long, G. Gao, C. Belver, Z. Li, Z. Li, J. Guan, Y. Guo, J. Bedia, "Zero-valent iron-copper bimetallic catalyst supported on graphite from spent lithium-ion battery anodes and mill scale waste for the degradation of 4-chlorophenol in aqueous phase", *Sep. Purif. Technol.* 2022, 286, 120466.
- [31] Z. Cao, X. Zheng, H. Cao, H. Zhao, Z. Sun, Z. Guo, K. Wang, B. Zhou, "Efficient reuse of anode scrap from lithium-ion batteries as cathode for pollutant degradation in electro-Fenton process: role of different recovery processes", *Chem. Eng. J.* 2018, 337, 256.
- [32] W. Zhang, Z. Liu, C. Xu, W. He, G. Li, J. Huang, H. Zhu, "Preparing graphene oxide-copper composite material from spent lithium ion batteries and catalytic performance analysis", *Res. Chem. Intermed.* 2018, 44, 5075.
- [33] D. Ruan, L. Wu, F. Wang, K. Du, Z. Zhang, K. Zou, X. Wu, G. Hu, "A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries", *J. Electroanal. Chem* 2021, 884, 115073.
- [34] Q. Xu, Q. Wang, D. Chen, Y. Zhong, Z. Wu, Y. Song, G. Wang, Y. Liu, B. Zhong, X. Guo, "Silicon/graphite composite anode with constrained swelling and a stable solid electrolyte interphase enabled by spent graphite", *Green Chem.* 2021, 23, 4531.
- [35] Y. Tang, H. Xie, B. Zhang, X. Chen, Z. Zhao, J. Qu, P. Xing, H. Yin, "Recovery and regeneration of LiCoO₂-based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach: Controlling the recovery of CoO or Co", *Waste Manag.* 2019, 97, 140.
- [36] Y. Zhang, W. Wang, Q. Fang, S. Xu, "Improved recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by efficient reduction roasting and facile acid leaching", *Waste Manag.* 2020, 102, 847.
- [37] S. Pindar, N. Dhawan, "Recycling of mixed discarded lithium-ion batteries via microwave processing route", *Sustainable Mater. Technol.* 2020, 25, e00157.
- [38] R. Tao, P. Xing, H. Li, Z. Sun, Y. Wu, "Recovery of spent LiCoO₂ lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching", *Resour., Conserv. Recycl.* 2022, 176, 105921.
- [39] J. Neumann, M. Petranikova, M. Meeus, J. D. Gamarra, R. Younesi, M. Winter, S. Nowak, "Recycling of lithium-ion batteries – current state of the art, circular economy, and next generation recycling," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, art. 2102917, 2022.
- [40] Y. Fu, J. Schuster, M. Petranikova, B. Ebin, "Innovative recycling of organic binders from electric vehicle lithium-ion batteries by supercritical carbon dioxide extraction", *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 172, 105666.
- [41] P. Wang, J. Zhang, L. Dong, C. Sun, X. Zhao, Y. Ruan, H. Lu, "Interlayer polymerization in chemically expanded graphite for preparation of highly conductive, mechanically strong polymer composites", *Chem. Mater.* 2017, 29, 3412.

Autores

+++++

Agustín Vergalito

vergalitoagustin@gmail.com

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Micaela S. Alvarez

micaela_alvarez98@yahoo.com

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Pablo N. Mendoza

mendozanicolos7@gmail.com

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Mariela G. Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Primer avión eléctrico de Argentina, Aviem AV 100 Epower

Garaventta Guillermo, Garaventta Pascual Santiago, Rimoldi Claudio,
León Guacheta Neyder, Acerbo Ernesto y Actis Marcos.

Resumen

En base a experiencias previas realizadas en el CTA a nivel terrestre y espacial respecto al uso de baterías de litio, y en vista de hacia dónde se está direccionando el mundo en el campo aeronáutico con el uso de energía eléctrica para la propulsión, se comenzó a trabajar en la idea conceptual de desarrollar una aeronave eléctrica. Durante el 2020 se emprendió el análisis de mercado respecto a la disponibilidad de motores de tipo brushless, pilas, electrónica, etc., y, por otro lado, respecto a qué plataforma (avión) de fabricación nacional incorporar ese sistema motopropulsor eléctrico.

Es así como el director del CTA, Dr. Marcos Actis, se puso en contacto con el Ing. Ernesto Acerbo, socio Gerente de la empresa AVIEM Aeronáutica S.R.L., debido a que AVIEM contaba con la plataforma adecuada para nuestro proyecto.

Se firmó por eso un convenio específico entre la empresa AVIEM Aeronáutica S.R.L y la UNLP, Facultad de Ingeniería, CTA, Departamento de Ingeniería Aeroespacial. Posteriormente nos presentamos a la Convocatoria Específica POTENCIAR INDUSTRIA SATELITAL Y AEROESPACIAL, financiado por el Ministerio de Desarrollo Productivo, Secretaría de Industria, Economía del Conocimiento y Gestión Comercial Externa; en diciembre del 2021 fue aprobado y financiado nuestro proyecto.

Palabras clave: Baterías de litio; Avión eléctrico

Abstract

Based on previous experiences carried out at CTA on land and in space regarding the use of lithium batteries and in light of where the world is steering towards in the aeronautical field with the use of electrical energy for propulsion, the conceptual idea of developing an electrical aircraft started to be worked on. During 2020, the analysis of the market in regard to the availability of brushless motors, cells, electronics, among other components, as well as to which national fabrication platform (aircraft) that electrical moto-propulsion system should be incorporated were set out. That is why Dr. Marcos Actis, director of the CTA, got into contact with the engineer Ernesto Acerbo, Associate Manager of the AVIEM Aeronáutica S.R.L. business organization: because AVIEM had the adequate platform for our project. A specific agreement was signed between AVIEM S.R.L. business organization and the UNLP, Faculty of Engineering, CTA, Department of Aerospace Engineering. Afterwards, we presented the out project to the "Convocatoria Específica" POTENCIAR INDUSTRIA SATELITAL Y AEROESPACIAL [Specific Call: STRENGTHENING THE SATELITAL AND AEROSPACE INDUSTRY], founded by the Productive Development Ministry, Industry Secretary, Knowledge Economy and External Commercial Management on December, 2021 where our project was approved and founded.

Keywords: Lithium batteries; Electrical Aircraft.

Introducción

El mundo está experimentando un cambio sustancial respecto al uso de las llamadas energías de baja emisión o energías libres de emisiones en vehículos terrestres. En la industria aeronáutica se ha incursionado también en el desarrollo de aviones propulsados con energía eléctrica, pero a un paso no tan marcado como en movilidad terrestre. A modo de referencia empresas como Pipistrel (Eslovenia) o Rolls-Royce (RU) tienen importantes avances en la aplicación de sistemas eléctricos de propulsión en la aviación. Por otra parte, la Autoridad Europea de Aviación (EASA) generó estándares para regular y certificar estas tecnologías en la industria aeroespacial. A nivel nacional, desde el año 2012, el Centro Tecnológico Aeroespacial (CTA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de la Plata ha estado trabajando tanto en electromovilidad terrestre como en el desarrollo de baterías de Litio ion para uso espacial. Las experiencias adquiridas, el know how alcanzado, ha servido para desarrollos complejos de electromovilidad como es el caso del ómnibus eléctrico (acuerdo entre el CTA y la empresa 9 de julio de colectivos de la ciudad de La Plata) o bien las baterías desarrolladas para el proyecto del lanzador Argentino Tronador II. Sobre la base de estas experiencias, y en vista de hacia dónde se está direccionando el mundo en el campo aeronáutico con el uso de energía eléctrica para la propulsión, se comenzó a trabajar en la idea conceptual de desarrollar una aeronave eléctrica.

Desarrollo del trabajo Estimación de la energía eléctrica requerida y selección preliminar del motor eléctrico.

Basados en las performances del avión AV 100, se realizó la estimación de la potencia necesaria del motor eléctrico a utilizar en el proyecto, la capacidad de la batería, su configuración, pesos preliminares y modificaciones estructurales a ser realizadas sobre la aeronave original. Del análisis de la performance, y luego de varias iteraciones, se obtuvo el siguiente cuadro que representa el perfil de vuelo que el avión eléctrico debe cumplir, con el objetivo de respaldar el proyecto, obtener un certificado de aeronavegabilidad experimental para investigación y desarrollo y volar durante una hora con dos personas a bordo. La tabla 1 se construye en base a las mediciones de potencia mecánica (HP) realizadas sobre el avión original, ensamblado con el motor a explosión. Por otro lado, asumimos tiempos de usos en las distintas fases del vuelo que, en conjunto con la potencia eléctrica equivalente, nos permitió obtener la energía total requerida.

	Tiempo (min)	Tiempo (horas)	Potencia del motor		Energía (kWh)
			kW	HP	
Despegue	2	0,033	70	94,0	2,33
Crucero económico	55	0,917	50	67,1	45,85
Aterrizaje	3	0,050	40	53,7	2,00

Tabla 1. Perfiles de vuelo

La energía total así estimada resultó ser 50,18 kWh a la cual se le suma un 5% de reserva obteniéndose una energía final de batería de 52,69 kWh. A partir de estas estimaciones se procedió a definir la potencia del motor eléctrico a utilizar en el proyecto. Habiendo evaluado diferentes alternativas se optó por un motor brushless del fabricante ROTEX electric, modelo REB90, tipo out runner, con refrigeración mixta (aire y líquido). En la figura 1 se presentan las dimensiones del motor y especificaciones técnicas:

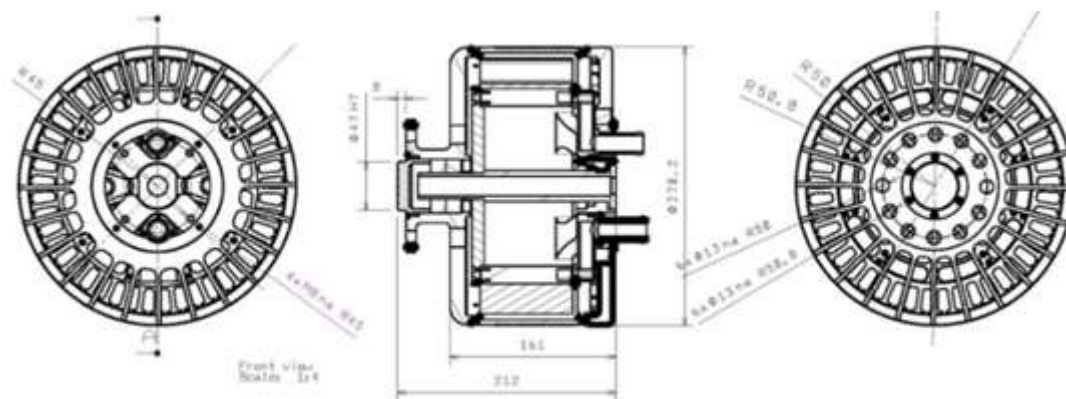


Figura 1. Motor utilizado REB 90

Este motor puede desarrollar una potencia máxima de 80Kw a 2800 rpm con un torque máximo de 300Nm, con solo un peso de 23Kg. Posee refrigeración con aire y líquido.

Conceptos de diseño estructural, distribuciones de peso y centro de gravedad del avión y estimación de peso de vacío

Con el objeto de mantener las condiciones de estabilidad y de vuelo del avión, se trabajó sobre la distribución de masas con el fin de mantener el centro de gravedad (cg) de la aeronave dentro de los límites establecidos por análisis de estabilidad. Para lograr esto fue necesario dividir la batería en dos módulos, uno llamado Master y otro denominado Slave (esclava). La primera resultó con una masa de 140 Kg mientras que la masa de la Slave fue de 160 kg. Estos valores preliminares fueron los utilizados para los cálculos estructurales.

La figura 2 muestra la posición de las baterías:

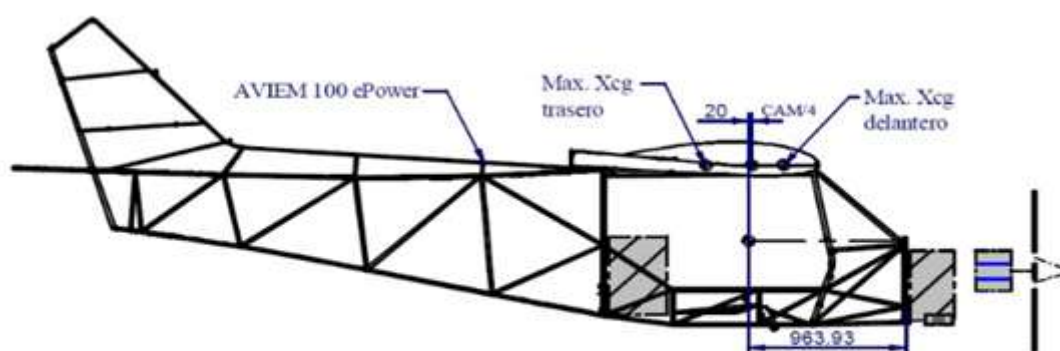


Figura 2. Posiciones de baterías y cg.

Respecto a las condiciones de vuelo se aumentó la superficie del ala respecto a la del AV 100 original con el fin de mantener similares condiciones de carga alar y velocidad de pérdida. El avión propulsado con potencia eléctrica resulta levemente más pesado que el avión original.

Con los pesos estimados y distribuidos, definidos los conductores eléctricos y otros subsistemas, se procedió a la modificación de la estructura del avión para instalar los componentes del sistema. De este proceso se estableció preliminarmente un peso vacío del avión de 540 kg.

Modificaciones estructurales sobre el avión, condiciones de cargas y verificación estructural por FEM

La figura 3 es un CAD con la disposición final de las cajas de la batería, controlador y motor. A partir de esto se procedió a diseñar y calcular las estructuras soportes de los componentes bajo las condiciones de cargas establecidas en regulaciones internacionales.

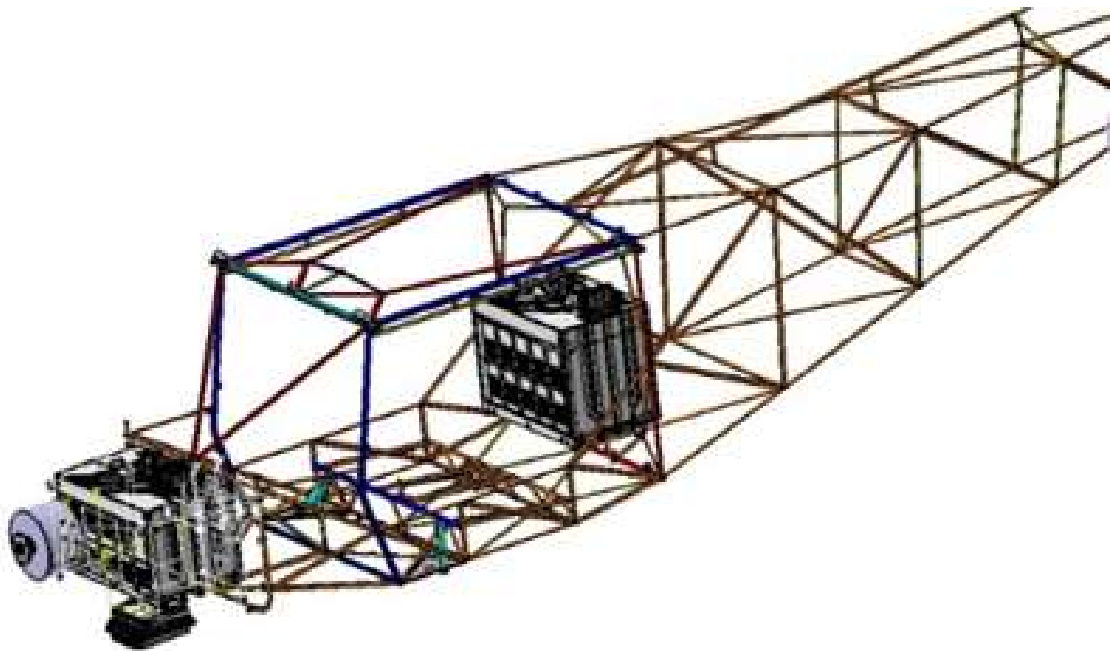


Figura 3. CAD del Avión

En las siguientes tablas 2 se presentan los factores de carga utilizados y los estados de carga considerados (once en total) para el análisis estructural de las modificaciones. Se utilizó el método de elementos finitos para este análisis.

Factores de carga		
n_0	factor de carga vuelo recto y nivelado	1
n_1	factor de carga limite positivo	4
n_2	factor de carga limite negativo	-2
n_l	factor de carga lateral	1.5
n_{r1}	factor de carga de rafaga para crucero	4,1

Estados de cargas		
Nro	Descripcion	Cargas combinadas
E1	Diseño bancada motor crucero	$0,75 \cdot T + Q + (FS) \cdot W \cdot n_{r1}$
E2	Diseño bancada motor limite	$T + Q + (FS) \cdot W \cdot n_1$
E3	Diseño bancada lateral	$(FS) \cdot L \cdot n_l$
E4	Maniobra positiva con motor	$T + (FS) \cdot W \cdot n_1$
E5	Maniobra positiva sin motor	$(FS) \cdot W \cdot n_1$
E6	Maniobra invertida con motor	$T + (FS) \cdot W \cdot n_2$
E7	Maniobra invertida sin motor	$(FS) \cdot W \cdot n_2$
E8	Desaceleración de la helice	$D + (FS) \cdot W \cdot n_0$
E9	Hard landing Forward	$9 \cdot F$
E10	Hard landing Up	$-3 \cdot W$
E11	Hard landing Lateral	$1.5 \cdot L$

Tablas 2. Factores y estados de cargas considerados

El estado de carga E9 resultó ser el más crítico para la estructura, comprometiéndolo a un tubo posterior de la estructura del fuselaje (tensión de Von Mises de valor semejante a la tensión 02 del material, tubo de acero aleado, sin costura, 4130 Normalizado), un tubo lateral del fuselaje (pandeo) y el soporte estructural de la caja Master, ubicada en la bancada delantera, dando los siguientes resultados.

El soporte de la caja master de la batería, bancada de nariz, figura 4, resultó con el siguiente estado tensional crítico.

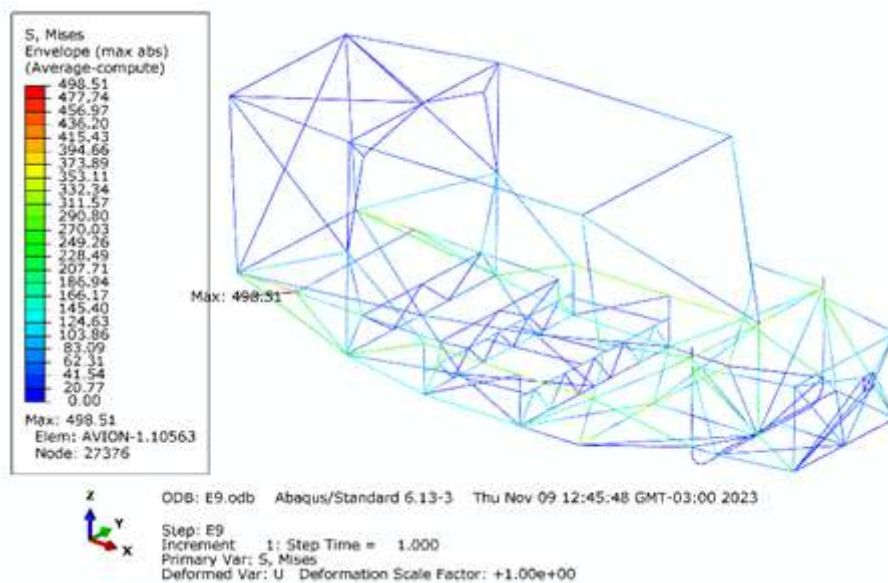


Figura 4. Estado tensional crítico

Maxima sollicitacion Bancada Nariz

Condicion mas solicitada E9	Barra	σ_x	σ_{crit}	R	MS
	194	327.64	517.10	0.86	0.17

Tabla 2. Sollicitación bancada nariz

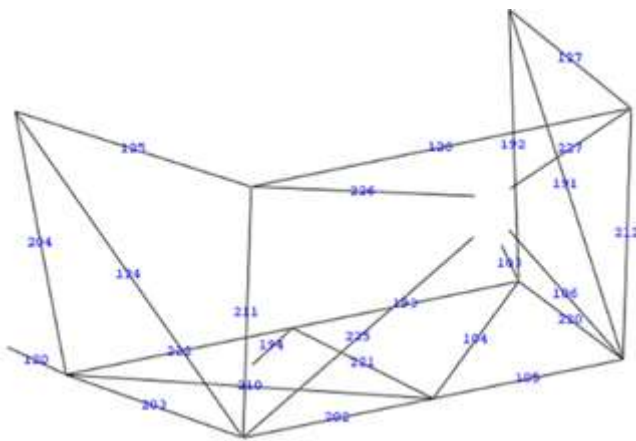


Figura 5. Indicación de estado tensional crítico.

Desarrollo de batería

A partir de la energía calculada, y la selección del motor (REB 90) y controlador (Driver del motor), quedó estipulado el voltaje de trabajo del sistema propulsor.

Es así como el voltaje quedó fijado para la batería en un máximo de 400V.

Estos datos de diseño junto con las características de la pila seleccionada (Sony 18650 modelo VTC6 18650 de 3Ah), determinaron una configuración en la batería 95S49P. Esto significa que la batería completa estará conformada por 95 series de 49 pilas en paralelo.

Con el objetivo de sostener el centro de gravedad del avión dentro de los márgenes de estabilidad, la batería fue dividida en dos módulos (como se comentó antes), uno de 42 celdas en serie de 49 paralelos (Master Box) y otro de 53 celdas en serie de 49 en paralelo (Slave Box). Estos módulos de baterías están compuestos por celdas de Lito-ion de alta densidad de energía (mayor a 240 Wh/kg) de tecnología NMC (Níquel, Manganeso, Cobalto).

Cada módulo se aloja dentro de una caja contenedora, en ella están los conectores de entrada y salida, y el sistema de refrigeración por aire (Fanés).

La Figura 6 muestra el esquema eléctrico de los dos módulos (Master y Slave Box).

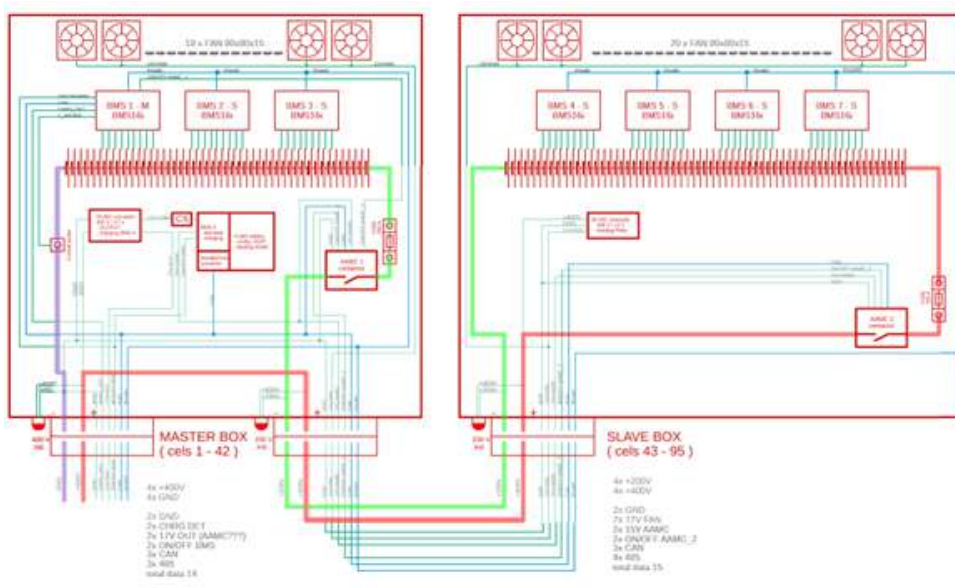


Figura 6. Esquema de conexionado de baterías

Dentro de los módulos se encuentran los BMS (Battery Management Systems), encargados del control de carga, es decir los balanceadores de tensiones de celdas o pilas. Cada BMS puede balancear hasta 16 celdas. En la figura 6 puede verse que hay 3 BMS en el módulo Master y 4 BMS en el módulo Slave. El BMS indicado como 1, es el que actúa como Master de los otros 6. Pueden verse también otros componentes tales como los contactores, fusibles de protección, un medidor de corriente y una batería auxiliar de 12V para la alimentación en baja tensión de los sistemas electrónicos internos.

Pila utilizada

Como se mencionó, las pilas utilizadas corresponden al modelo US18650VTC6, marca Sony, de 3Ah de capacidad. Esta elección se debe principalmente a que posee herencia de uso tanto en aplicaciones espaciales como en desarrollos de aviones eléctricos similares.

Un aspecto relevante en la elección para nuestra aplicación fue que las celdas pudieran soportar la máxima corriente de descarga. Esta condición solamente se produce durante la fase de despegue. Según las hojas de datos, las corrientes máximas de descarga que las celdas pueden drenar de manera continua son de hasta 20A. Esto significa que, en términos de "C", es equivalente a drenar 6,7C amperes.

De acuerdo con estimaciones realizadas, durante el despegue la corriente máxima por celda estará por debajo a 2C (6A) lo que equivale a 294A totales en batería (6A*49 celdas). Esta limitación se programa en el Driver del motor, el cual, llegado el caso, limita la máxima corriente de descarga permitida disminuyendo la potencia del motor. El Driver del motor es un equipo electrónico capaz de trabajar con corrientes máximas de hasta 400A con un rango de voltaje de operación entre 120 y 400 V (bajas y medias tensiones).

La electrónica del Driver está contenida en una caja con protección IP67 (resistente al polvo y al agua). El acceso a los datos y programación de la unidad se realiza mediante una conexión CAN permitiendo programar parámetros de funcionamiento del sistema.

Como podrá entenderse, limitar potencia en un avión no es algo trivial por lo que este valor límite de corriente de descarga será validado con las pruebas de tierra.

Para el despegue se ha considerado un tiempo de 120 segundos, valor realmente más que holgado para tal situación. En este tiempo, la temperatura de las pilas no debería ascender a valores mayores de 50°C. Es por este motivo que es deseable estar lo más bajo posible en corriente máxima por celda.

El hecho de seleccionar 2C como drenaje máximo también garantiza obtener menor degradación y la máxima durabilidad de la batería completa.

¿Cómo construir una batería segura para esta aplicación?

La batería requiere de $95 \times 49 = 4655$ pilas por lo que se deben tener muchos aspectos en cuenta para poder mitigar o mejor anular cualquier posibilidad de falla catastrófica.

Los siguientes ítems son el camino que debe seguirse para lograr ese objetivo:

- La calidad de las pilas
- La electrónica de control
- El ensamble de la batería

1.1.1 La calidad de las pilas

Es una de las condiciones más importantes a tener en cuenta a la hora de comenzar un diseño de estas características. Considerar la herencia en aplicaciones similares, y de alto riesgo como lo es en este caso, es muy importante. Conocer la historia del fabricante, en este caso Sony, siendo este el primer productor comercial de este tipo de celda (18650) es un buen comienzo. Conocer la dispersión de fabricación en cuanto a la capacidad es algo no menor. Dada la herencia de vuelo en

aplicaciones espaciales, y sabiendo que no es posible utilizar BMS en vuelo en ese tipo de aplicaciones, se puede intuir que su dispersión debe ser muy acotada, del orden de 10mAh a 40 mAh máximo. Esta característica relaja la operatividad de los 7 BMS en nuestra aplicación, dado que al estar tan apareadas las 95 series deberían llegar casi al unísono al valor de 4,2V. Sobre esta marca tampoco hay denuncias comprobadas de fallas de operación en celdas individuales (18650), por lo que todo esto genera una mayor confiabilidad.

En caso de decidir utilizar celdas sin historia previa, de marcas no conocidas o que no posean referencias de uso confiables, sería necesario calificar al proveedor con ensayos de ciclado de laboratorio (CC-CV, a C amperes de carga y descarga).

Estos ensayos deben realizarse en, al menos, 1000 celdas para determinar si cumplen con las hojas de datos, de tal manera de conocer su confiabilidad y dispersión en su capacidad. Esto resulta muy costoso tanto en equipamiento multicanal como en tiempo de ensayos, dependiendo de los canales de ciclado con los que se cuenten. Si se cuentan con 1000 canales de ciclado y esperando llegar a los 500 ciclos, implica más de un año de ensayos.

Para entender mejor el efecto de la dispersión de capacidad con respecto a la confiabilidad operatividad de la batería, en la figura 7 se muestran los resultados de haber ciclado 200 celdas de marca genérica símil Panasonic.

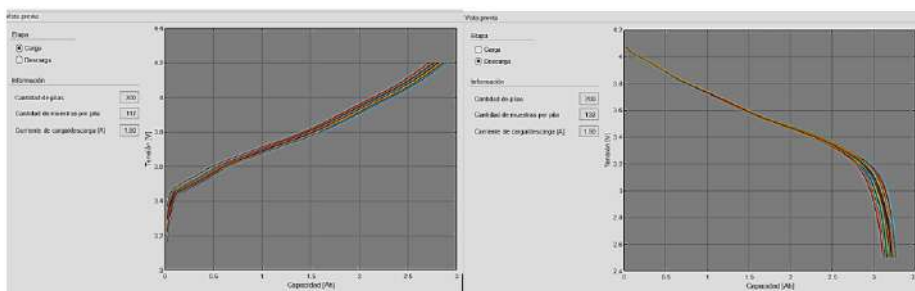


Figura 7. Perfiles de potenciales de 200 celdas genéricas

Este software fue desarrollado por el CTA para permitir observar los perfiles de potencial de manera inmediata luego de ejecutar los ciclados en las 200 pilas. Como puede verse las pilas son de 3,2Ah y fueron cicladas a 1,5A (aproximadamente C/2).

Puede verse la diferente dispersión que muestran los perfiles de carga versus los perfiles de descarga. Se puede intuir que, si se pusieran en serie estas 200 celdas, los BMS deberían trabajar

mucho más que si la dispersión en la carga hubiera sido mucho menor.

Para visualizar mejor esto (figura 8), le pediremos al software que seleccione de estas 200 pilas aquellas cuya capacidad no difiera en más de ± 20 mAh.

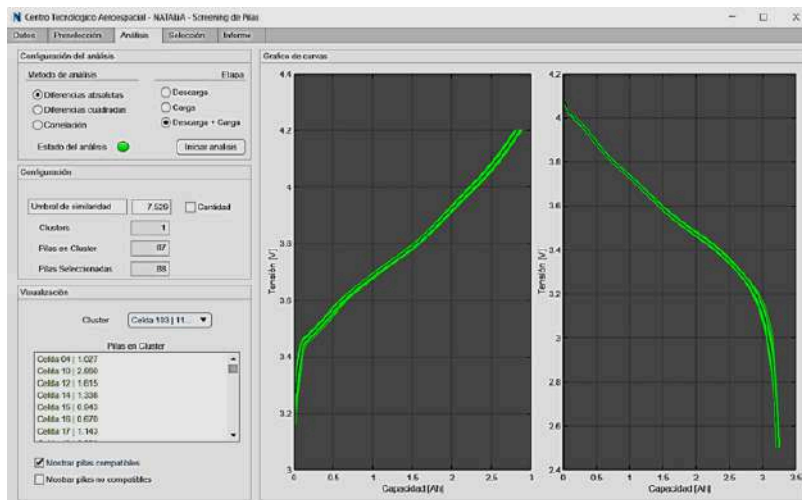


Figura 8. Selección de pilas genéricas a ± 20 mAh

Puede verse en la figura 8 que una baja dispersión en la capacidad se refleja en un mejor apareamiento de los perfiles de potencial.

En este caso, de las 200 celdas cicladas el software seleccionó 88 eligiendo de referencia a la celda 103.

Si la calidad de las celdas hubiera sido mejor, es altamente probable que la cantidad seleccionada por el software hubiera sido muy superior. En síntesis, si estas 88 celdas se colocaran en serie, los BMS comenzarían a trabajar al mismo tiempo y mucho más cerca de los 4,2V.

1.1.1 La electrónica de control

Una batería de litio está compuesta por los BMS, el medidor de corriente, llaves de conexión/desconexión y circuitos de comunicaciones que permiten extraer el estado de la batería de manera remota. Los BMS deben ser de muy alta calidad y deben tener la capacidad de poder programar acciones de control que manejen salidas y entradas digitales asociadas para tal fin, es decir la inteligencia programable en algún microcontrolador incorporado. Decisiones tales como interrumpir la carga o la descarga, son acciones comandadas por el BMS hacia las llaves de corte externas pero incorporadas dentro de los boxes. Las comunicaciones se encargan de enviar la información desde el BMS, del estado de carga o descarga de las celdas, el nivel de corriente, las temperaturas y el voltaje total de batería. Por todo lo expuesto las electrónicas son vitales para conocer el estado de salud de la batería y también para predecir la autonomía restante del vuelo.

1.1.2 El ensamble de la batería

Este procedimiento debe ser cuidadosamente establecido en base a las exigencias mecánicas a las que será expuesto, a las condiciones térmicas y a un diseño que permita revisiones o controles de manera segura.

Este punto debe considerar que el avión despegue y aterrice siempre con el mismo peso por lo que la posibilidad de un aterrizaje forzoso (hard landing) es probable. Por lo tanto, los requerimientos mecánico-estructurales de la batería son un verdadero desafío.

Ensayos estáticos en tierra con el fin de corroborar, obtener parámetros típicos y validar resultados teóricos

Instalados todos los componentes del sistema de propulsión eléctrica en el fuselaje del avión AVIEM 100 Epower, el conjunto fue trasladado desde Gral. Rodríguez al hangar de la Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Aeroespacial, Aeródromo Ensenada, Aero Club La Plata, Figuras 9 y 10.



Figura 9. Frente del avión



Figura 10. Vista lateral del avión

Los ensayos llevados a cabo tuvieron como fin adecuar el paso de la hélice (hélice de paso variable en tierra) para cumplir, simultáneamente, con una adecuada tracción en el despegue y en vuelo de crucero. Posteriormente se procedió a determinar curvas características como la que relaciona a la tracción del sistema moto con las RPM del motor, potencia consumida, etc.

A continuación, se presenta la curva de tracción vs potencia motor.

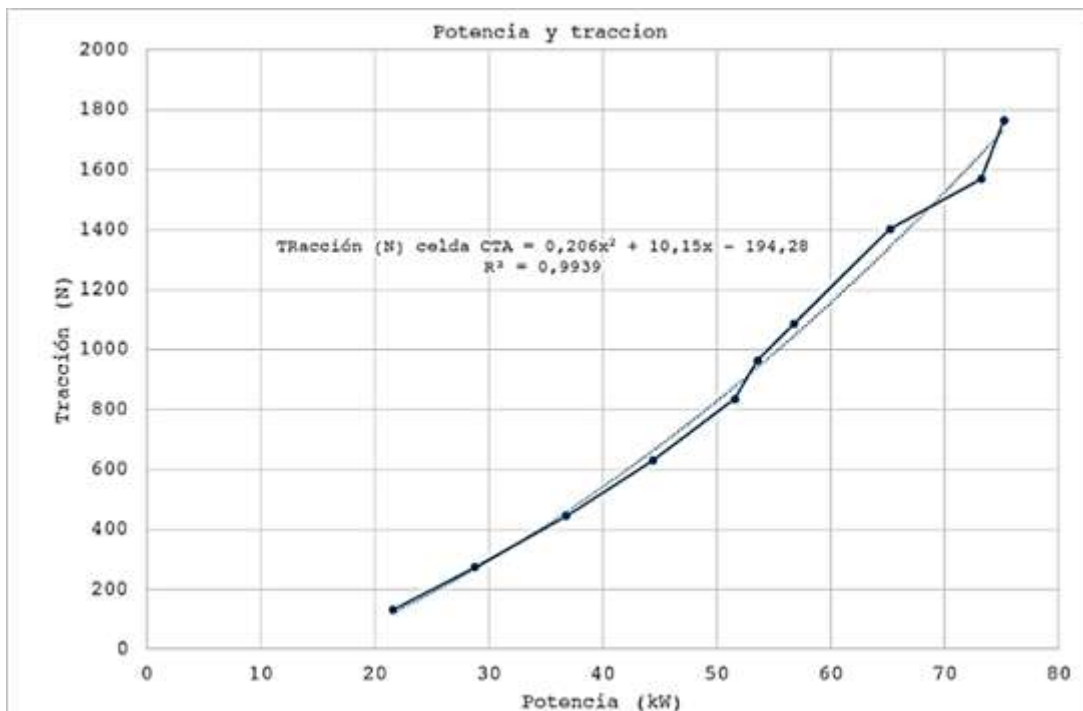


Figura 11. Curva tracción vs. potencia del motor

Los valores de carga de tracción se establecieron utilizando una celda de carga perteneciente a GEMA – CTA, los datos de potencia se obtuvieron del software propio del controlador. Los ensayos se realizaron hasta las 2500 RPM y no hasta las 2800 por limitación de la hélice.

De los ensayos se obtuvo que a 2500 RPM la corriente máxima de batería fue de 250 A y 75,2 kW de potencia y en condición de crucero, a 1800 RPM fue de 120 A y 51,6 kW.

Con los valores de corriente, potencia a diferentes revoluciones y otros parámetros, se estimó que la energía a utilizar, para una hora de vuelo, corresponde a un total de 50,81 kWh, inferior a la energía, con reserva, del diseño de la batería (52,7 kWh).

Actividades preliminares antes del vuelo y primer vuelo de un avión eléctrico en Argentina

Finalizados los ensayos en tierra el avión fue trasladado al aeródromo de la EAA, allí la empresa AVIEM montó las alas, los instrumentos de vuelo, realizó la puesta en orden de los sistemas de comandos, etc. Además se realizaron pruebas de carga y descarga de las baterías, superadas las pruebas funcionales los inspectores de la autoridad aeronáutica (ANAC) procedieron con la inspección de la aeronave. La misma se desarrolló durante cuatro días de exhaustivo análisis.

Finalizadas las inspecciones se emitió un certificado de aeronavegabilidad experimental para investigación y desarrollo habilitando la aeronave para realizar el vuelo de prueba.

La figura 12 muestra el momento en donde se otorga el certificado de aeronavegabilidad experimental para investigación y desarrollo.



Figura 12. Entrega de certificado de aeronavegabilidad. Foto: Guillermo Garaventa, 2024.

El primer vuelo duró diez minutos relevando datos tales como velocidad de ascenso, velocidad de despegue, potencia utilizada en el despegue y en vuelo de crucero, entre otros parámetros. De esto surgieron los primeros datos experimentales que validaron los resultados teóricos obtenidos en el proceso preliminar de diseño.

Conclusiones

Se pudo cumplir con los objetivos del proyecto demostrando que es factible volar un avión propulsado con energía eléctrica. Este es el primer paso que dio el país en este campo. Los valores de potencia utilizados en el despegue resultaron semejantes a los calculados y respecto a la condición de crucero, el valor de potencia utilizada (45 kW) fue inferior a la calculada. Esto permite

estimar que el vuelo final podrá superar la hora predeterminada. Por otra parte, se abren las puertas para seguir desarrollando esta tecnología en el país incluyendo esto a la autoridad aeronáutica que deberá involucrarse en esta nueva manera de propulsión con el fin de desarrollar o adaptar regulaciones internacionales como la utilizada aquí.

Las siguientes fases de este desarrollo (modelo tecnológico para pruebas y validación) involucrarán nuevos diseños que contemplen la utilización de baterías extraíbles y pruebas con otras tecnologías de litio o sodio que, conforme vayan avanzando con un aumento en su densidad de energía gravimétrica, permitirán disminuir el peso de la batería completa.

Agradecimientos

Al Centro Tecnológico Aeroespacial por su inversión continua y permanente en la formación de recursos humanos, a la empresa AVIEM por su compromiso nacional y por el desarrollo y adaptación de su modelo original de avión. El Ing. Garaventta agradece particularmente a la CIC-PBA por su apoyo de siempre.

Referencias

- ASTM F 2245 – Standard Specification for Design and Performance of a Light Sport Airplane.
- The Design of the Airplane – D. Stinton
- AC-43-13 Federal Aviation Administration
- Data sheet: US18659VCT6.pdf
- Utilización de energía eléctrica para la propulsión de aviones con pesos menores a 600 kg. G. Garaventta a, b, M. Actis a, A. Scarabino a. a: CTA. (Centro Tecnológico Aeroespacial), Facultad de Ingeniería, UNLP, <https://cta.ing.unlp.edu.ar>, b: Investigador Independiente: CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Bs.As.). 4to Congreso Argentino de Ingeniería Aeronáutica, del 23 al 25 de noviembre de 2016, Córdoba, Argentina.

Autores

+++++

Guillermo N. Garaventta

Calle 116 e/ 47 y 48, La Plata, Argentina

Guillermo.garaventta@ing.unlp.edu.ar

<http://cta.ing.unlp.edu.ar>

Ingeniero electrónico, investigador independiente, responsable del área aplicaciones de litio en el CTA. Trabajos en el área espacial en las misiones SAC-C, SAC-D, SAOCOM y en el Proyecto tronador II (Vex 1A, Vex 1B y Vex5A).

Claudio Rimoldi

Calle 116 e/ 47 y 48, La Plata, Argentina

crimoldi@ing.unlp.edu.ar

<http://cta.ing.unlp.edu.ar>

Ingeniero Aeronáutico, investigador Senior en el CTA. Trabajos en el área de materiales y estructuras aeronáuticas y espaciales. Proyectos aeronáuticos más relevantes helicópteros Cicaré 8 y Cicaré CH 14, modificaciones estructurales en aviones. Espacial, misión SAC-D y proyecto Tronador.

Santiago Garaventta Pascual

Calle 116 e/ 47 y 48, La Plata, Argentina

Santiago.garaventta@ing.unlp.edu.ar

<http://cta.ing.unlp.edu.ar>

Ingeniero electrónico, Senior A, desarrollador del software de selección de pilas y diseñador de hardware. Programación de equipos de control y soporte vital de aplicaciones aeronáuticas.

León Guacheta Neyder

Calle 116 e/ 47 y 48, La Plata, Argentina

lgneyder@ing.unlp.edu.ar

<http://cta.ing.unlp.edu.ar>

Ingeniero electrónico, Senior A, desarrollador del software de selección de pilas y diseñador de hardware. Programación de equipos de control y soporte vital de aplicaciones aeronáuticas.

Ernesto Acerbo

Hangar 7, EAA, Ruta 6 Arroyo la Chozza, CP: 1748

General Rodríguez, Argentina

aviemaeronautica@gmail.com

<https://www.aviem.com.ar/>

Ingeniero Aeronáutico, Becario en el CTA. Trabajos en Diseño estructural aeronáuticos y espaciales. Simulación estructural.

Marcos Daniel Actis

Calle 116 e/ 47 y 48, La Plata, Argentina

mactis@ing.unlp.edu.ar

<http://cta.ing.unlp.edu.ar>

Dr. Ingeniero Aeronáutico, Decano de la Facultad de Ingeniería de la UNLP. Director del Centro Tecnológico Aeroespacial.

Estudio y caracterización fisicoquímica del mineral espodumeno a partir de roca dura (pegmatitas)

Vicente Barone, Lucía Barbosa, Ana Jové, Miguel Sanservino y Arnaldo Visintin

Resumen

El litio es un metal estratégico fundamental junto al hidrógeno para la transición energética, con un papel crucial en las baterías de iones de litio utilizadas en vehículos eléctricos. Este recurso se encuentra en salares ubicados en Chile, Argentina y Bolivia, y en minerales pegmatíticos, predominantemente en Australia, y actualmente se ha descubierto también en grandes cantidades en Argentina y Perú. El espodumeno, un piroxeno de litio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), se halla en depósitos de alta y baja ley y se procesa para incrementar su contenido de litio y disminuir el hierro. En Argentina, los principales depósitos están en San Luis, Córdoba, Catamarca, Río Negro, Chubut y Salta. La extracción comercial de litio del espodumeno implica tres fases: decrepitación, formación de sales y lixiviación. El α -espodumeno, que presenta baja reactividad, se transforma primero en γ -espodumeno y luego en β -espodumeno a altas temperaturas, aumentando su reactividad. La formación de la fase β -espodumeno debe ser controlada para no comprometer la eficiencia de la extracción. Este estudio examina las características estructurales y espectroscópicas de una muestra de espodumeno de las Sierras Pampeanas, evaluando su potencial como materia prima para la extracción de litio. Los análisis mediante DRX y FTIR de la muestra calcinada confirman la conversión completa a β -espodumeno, lo que facilita la extracción del litio.

Palabras clave: litio, espodumeno, DRX, FTIR

Abstract

Lithium is a critical strategic metal for the energy transition, playing a crucial role in lithium-ion batteries used in electric vehicles. This resource is found in salt flats located in Chile, Argentina, and Bolivia, as well as in pegmatitic minerals, predominantly in Australia. Spodumene, a lithium pyroxene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), is found in both high- and low-grade deposits and is processed to increase its lithium content and reduce its iron content. In Argentina, the main deposits are in San Luis, Córdoba, Catamarca, Río Negro, Chubut and Salta. The commercial extraction of lithium from spodumene involves three stages: decrepitation, formation of salts, and leaching. α -spodumene, which has low reactivity, is transformed first into γ -spodumene and then into β -spodumene at high temperatures, enhancing its reactivity. The formation of the β -spodumene phase must be controlled to avoid compromising the efficiency of the extraction process. This study examines the structural and spectroscopic characteristics of a spodumene sample from the Sierras Pampeanas, evaluating its potential as a raw material for lithium extraction. XRD and FTIR analyses of the calcined sample confirm the complete conversion to β -spodumene, facilitating lithium extraction.

Keywords: lithium, spodumene, XRD, FTIR.

Introducción

El litio es crucial en la actualidad como metal estratégico debido a su papel esencial en la transición energética, especialmente en las baterías de iones de litio utilizadas en vehículos eléctricos. Las reservas mundiales de litio se calcularon en 30 millones de toneladas (contenido de litio) en 2024. Las reservas se distinguen de los recursos, por un mayor grado de certeza de que su extracción es económica y tecnológicamente viable. Este material se encuentra en diferentes formas alrededor del mundo, siendo las más destacadas los salares ubicados en el llamado triángulo del litio, conformado por Chile, Argentina y Bolivia. El espodumeno se usa como fuente principal de litio para baterías de vehículos eléctricos, teléfonos y otros dispositivos electrónicos, así como también en cerámica como fundente porque reduce la temperatura de cocción y mejora la resistencia térmica de esmaltes y vitrocerámicas. El recurso principal de espodumeno se encuentra en Australia, posicionándose como el mayor productor mundial de sales de litio puro destinadas a la fabricación de baterías.

El litio se obtiene a través de diferentes métodos. El proceso extractivo desde salares [1] es generalmente más económico que desde espodumeno, alrededor de 4950 dólares la tonelada. Sin embargo, debido a la creciente demanda de litio en los últimos años, y a otras limitaciones asociadas con los salares, un gran porcentaje de la producción de litio se obtiene a partir del mineral espodumeno.

El espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) es un piroxeno de litio que puede contener hasta 3,73% de Li. Se encuentra en depósitos de alto grado (1,35-3,56% Li) y baja ley (0,5-1,0% Li), con variaciones en el contenido de Fe_2O_3 . El espodumeno natural, α -espodumeno, es monoclinico. Se asocia comúnmente con cuarzo, plagioclasas, microclino y en menor cantidad micas, todas las cuales aparecen como ganga, y se procesa para aumentar el contenido de litio y reducir el de hierro. En Argentina, los depósitos principales están en San Luis, Córdoba, Catamarca y Salta, con gran variabilidad mineralógica y asociaciones específicas de minerales como cuarzo, feldespatos y albita (MAPA). La empresa Green Shift Commodities, ha adquirido un área de 458.000 Ha en Argentina para la exploración de litio en depósitos de roca dura. Los granitos en las zonas La Pintada y Manuel Choique (que se extienden sobre un área de 12 km por 7 km) contienen 19 diques de pegmatita que arrojaron leyes de litio de hasta 4.76% Li_2O en el muestreo.

El proceso comercial de extracción de litio a partir de espodumeno requiere tres etapas: 1) decrepitación, 2) formación de sales de sulfato, carbonato o hidróxido y (3) lixiviación con agua para solubilizar las sales formadas (Pickles, 2002). Durante la etapa de decrepitación, el α -espodumeno, que tiene baja reactividad, se trata a alta temperatura (aproximadamente entre 800 y 1100°C), pasando primero a una fase intermedia inestable, γ -espodumeno del sistema hexagonal (no detectado en este trabajo), que comienza su conversión a 800-900°C, y la transformación de la forma γ en la forma β comienza a 900-950°C (tener en cuenta que el punto de fusión del espodumeno es relativamente alto, 1420 °C).

El β -espodumeno es la forma más reactiva con una estructura cristalina tetragonal. La fase β , además, presenta un área superficial superior y mayor reactividad debida a sus canales tipo zeolita en su estructura, que permiten que los cationes de litio se muevan libremente. Sin embargo, una tercera fase intermedia con una estructura cristalina hexagonal también puede formarse durante el tratamiento térmico, conocida como γ -espodumeno. La forma γ -espodumeno es metaestable y pasará a β -espodumeno a temperaturas más altas, siendo todas las transiciones en el sistema de espodumeno irreversibles. Se ha demostrado que la eficiencia de extracción de litio durante la lixiviación ácida del β -espodumeno disminuye cuando está presente γ -espodumeno y, por lo tanto, su cantidad debe ser controlada cuidadosamente (Sardisco, 2022). En segundo lugar, este espodumeno tratado térmicamente se mezcla con ácido sulfúrico a aproximadamente 250°C. Los iones de hidrógeno del ácido sulfúrico sustituyen a los iones de litio en el espodumeno, produciendo un sulfato de litio soluble. Las impurezas en el mineral, como el sodio y el potasio, consumen algo de ácido adicional y, por lo tanto, hay un consumo de ácido en exceso de aproximadamente el treinta por ciento. En tercer lugar, después de la purificación de la solución para eliminar el magnesio y el calcio, se ajusta el pH entre siete y ocho, se concentra la solución por evaporación y se agrega carbonato de sodio para precipitar el carbonato de litio.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar las características estructurales y espectroscópicas de una muestra mineral de espodumeno proveniente de las Sierras Pampeanas y evaluarlo como materia prima del proceso extractivo de litio.

1. Materiales y métodos

Materiales

La muestra de espodumeno fue obtenida en las Sierras Pampeanas. La misma fue molida en un molino planetario y analizada mediante difracción de rayos X de polvos (DRX). Posteriormente fue sometida a un tratamiento térmico a 1100 °C en un horno mufla durante una hora. La muestra resultante fue caracterizada mediante DRX y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Equipos

La molienda de la muestra mineral se llevó a cabo en un molino planetario Fritsch Pulverisette 6, a 600 rpm en 3 ciclos de 5 minutos obteniéndose un tamaño medio de partícula de 1-5 μm . El tratamiento térmico se llevó a cabo en una mufla marca ORL. La técnica de DRX, método del polvo, se llevó a cabo utilizando un difractómetro RIGAKU MINIFLEX con tubo de Cu, filtro de Ni, operado a 30 kV y 20 mA, usando radiación $K\alpha$ de Cu, y software adquisidor de datos. El FTIR se llevó a cabo en espectrómetro Bruker Equinox 55 en el rango de frecuencia comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución: 1 cm^{-1} . Para obtener el espectro el equipo está provisto de un software OPUS/IR para controlar el espectrómetro. En todos los casos para la preparación de las muestras se utilizó el método de pastillado con haluro inorgánico (KBr), el que presenta alta transparencia en todo el intervalo espectral a examinar. Otras ventajas de su empleo están relacionadas a sus propiedades físicas y químicas: estabilidad, facilidad de compactación, entre otras. Las pastillas se realizaron utilizando un mini molde RIIC. La microscopia electrónica de barrido SEM con detector EDS permite obtener espectros con picos específicos que identifican la presencia de elementos a partir del berilio ($Z=4$). En el presente trabajo, los análisis se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido ambiental marca FEI, modelo Quanta 200, del Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) de la Facultad de Ingeniería (UNLP).

2. Resultados y Discusión

La **Figura 1** muestra el difractograma de la muestra mineral, indicando que está compuesta por: α -espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$] (monoclínico, SG C2/c) con PDF 89-6663, cuarzo [SiO_2] con PDF 89-8951,

albita [$\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$] con PDF 89-6423 y moscovita

[$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH,Li})$] con PDF 89-5402. La **Figura 2** presenta el difractograma de la muestra calcinada, el cual indica la presencia de la fase β -espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$] (tetragonal, SG P43212) con PDF 76-0921.

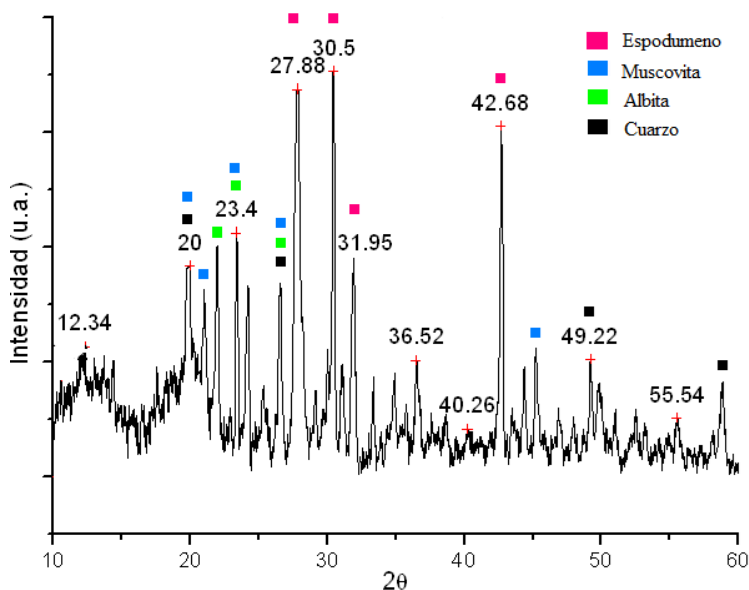


Figura 1. Difractograma de la muestra de la muestra mineral de las Sierras Pampeanas.

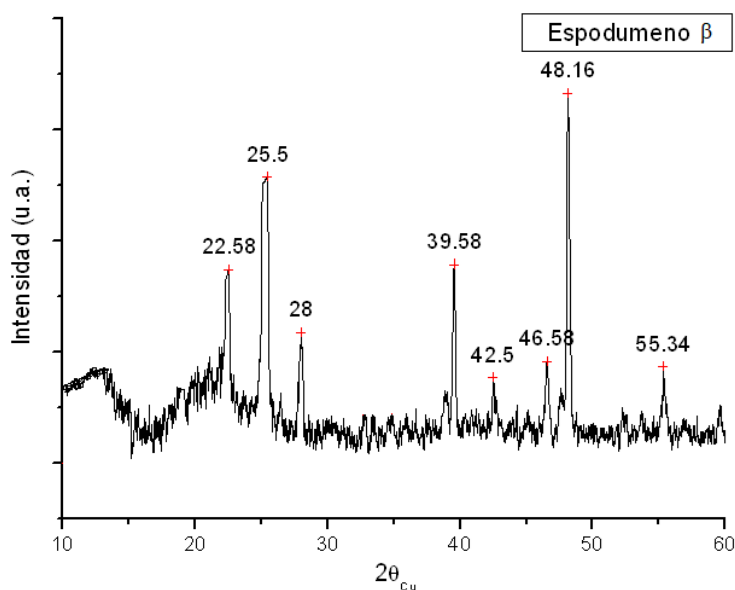


Figura 2. Difractograma de la muestra de la muestra mineral calcinada a 1100 °C.

La **Figura 3.** muestra los resultados de FTIR de la muestra calcinada. Se observan estiramientos antisimétricos de los grupos estructurales (Si,Al)O₄ entre 700 y 1200 cm⁻¹ y deformaciones angulares correspondientes ubicadas en 340 y 527 cm⁻¹. Se espera que la huella espectral de la muestra en los rangos de aproximadamente 1000–1200 cm⁻¹ y 760–790 cm⁻¹ esté relacionada con el estiramiento asimétrico y simétrico de las bandas Si-O-Si, mientras que el pico alrededor de 450 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de flexión de las mismas bandas. Esto indica que la conversión del α-espodumeno fue completa, ya que solo se identifica la fase β-espodumeno acompañada de los minerales ganga. La ausencia de γ-espodumeno asegura una mejor eficiencia de recuperación de litio mediante lixiviación ácida de β-espodumeno y también posibilita por ejemplo producir LiCl a partir de la calcinación de la mezcla β-espodumeno/CaCl₂ (Barbosa et al., 2015). Asimismo, se ha demostrado que el LiCl puede emplearse como precursor en la síntesis de materiales catódicos para baterías de ion litio, lo que contribuye a agregar valor en la cadena productiva del litio (Barbosa et al., 2020; Luna-Lama et al., 2024).

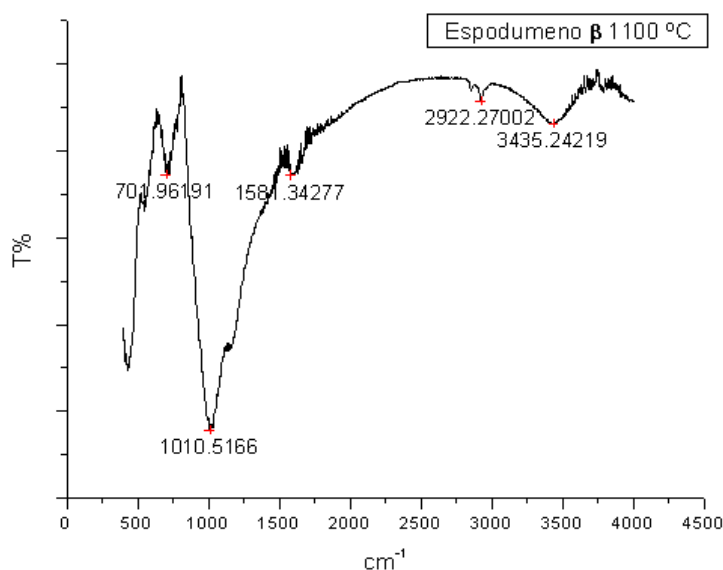


Figura 3. Espectro FTIR de la muestra mineral calcinada a 1100 °C.

Se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se realizaron espectros de dispersión de energía (EDS) en sitios seleccionados sobre el cristal de α -espodumeno.

La imagen SEM de la **Figura 4** revela la superficie de una cara bien desarrollada del α -espodumeno, en la cual se observan con claridad los planos de clivaje característicos, evidenciando su hábito cristalino y buen grado de conservación estructural.

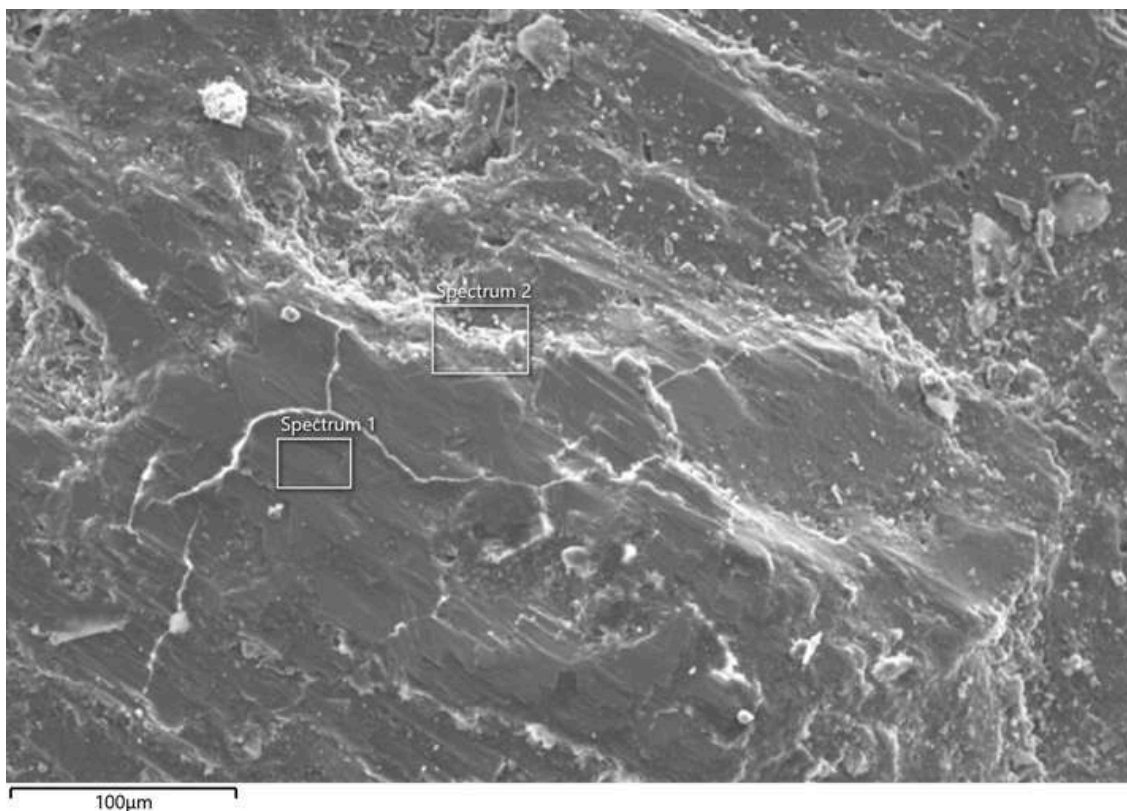


Figura 4. Imagen SEM de la muestra de α -espodumeno.

El espectro EDS obtenido a partir de la imagen SEM de α -espodumeno, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 1**, muestra una fuerte presencia de Si, Al y O. Las proporciones observadas concuerdan con un silicato de aluminio y litio, como el espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Cabe señalar que el litio no se detecta por EDS, dado que se encuentra fuera del rango de sensibilidad del método ($Z < 4$).

La presencia muy baja de Fe y Mg podría deberse a impurezas traza o fases menores que acompañan al espodumeno, pero su baja concentración permite considerarlas poco significativas.

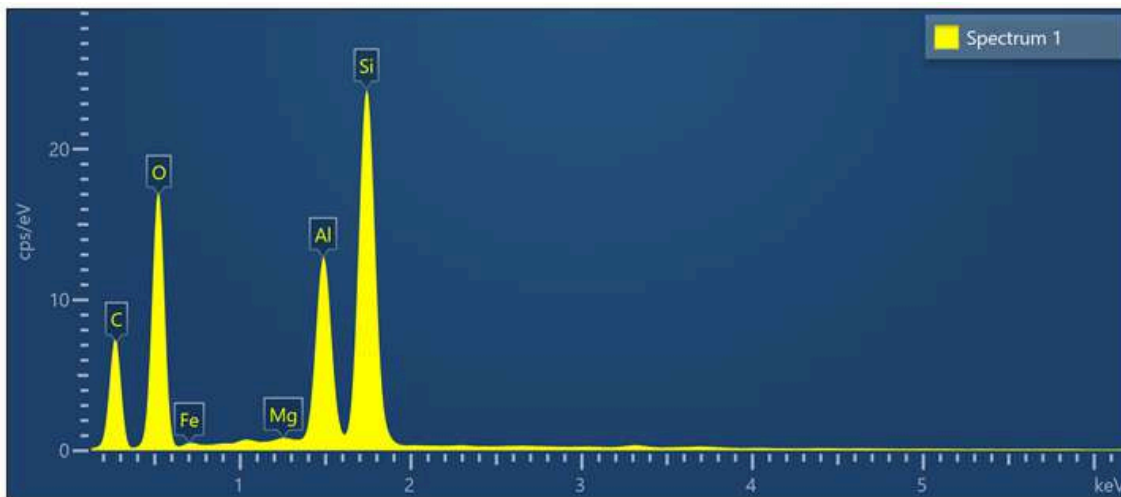


Figura 5. Espectro EDS del α-espodumeno

El carbono no es constituyente de la muestra, aparece porque fue el material utilizado para la metalización necesario para esta técnica.

Tabla 1. Resultados tabulados del espectro de la muestra de α-espodumeno.

Elemento	Línea Tipo	Peso %	%Atómico
O	series K	50,84	64,53
Al	series K	14,97	11,26
Si	series K	32,36	23,40
Fe	series K	1,53	0,55
Mg	series K	0,30	0,25
Total		100	100

La imagen SEM mostrada en la **Figura 6** revela un cristal de β-espodumeno que aún conserva su hábito prismático/tabular, aunque con una notable pérdida de angulosidad en las aristas, atribuible a la exposición térmica extrema (1100 °C). A esta temperatura, ya no es posible identificar planos de clivaje, pero se observan abundantes grietas en las caras de los cristales y bordes más irregulares, lo que evidencia un bajo grado de conservación estructural.

La presencia de agrietamientos y la alteración morfológica reflejan un cambio físico asociado a la expansión de los cristales, fenómeno esperado debido al aumento de volumen durante la transición estructural. Esto concuerda con la diferencia entre ambas fases: el α-espodumeno posee una red cristalina más compacta, mientras que el β-espodumeno adopta una estructura menos densa.

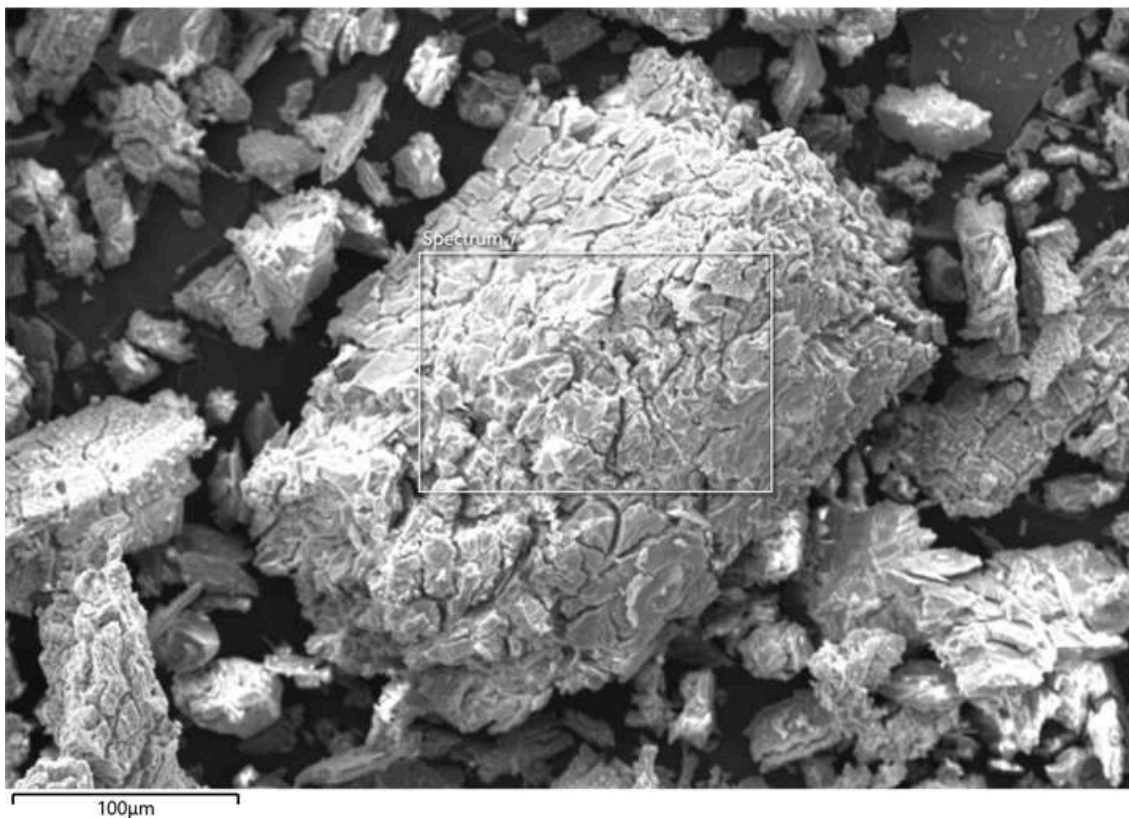


Figura 6. Imagen SEM de la muestra mineral en polvo calcinada a 1100 °C.

Conclusiones

La muestra de espodumeno de las Sierras Pampeanas, compuesta principalmente por α -espodumeno, está acompañada de otros minerales como cuarzo, albita y moscovita. Este mineral se transforma en su fase β -espodumeno al ser calcinado a 1100 °C. La presencia de esta fase fue confirmada mediante técnicas de DRX y FTIR, asegurando la disponibilidad del litio al ocupar un sitio de coordinación octaédrica de fácil extracción (con más del 34% en volumen para los mismos elementos). Esto garantiza que la extracción del litio sea factible tanto por el método comercial tradicional como por métodos investigados recientemente, como la reacción del β -espodumeno con CaCl_2 para producir LiCl con alto grado de pureza.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), la Universidad Nacional de San Luis (UNSL) y al CONICET.

Referencias

- [1] “El hidrógeno y el Litio Actores Fundamentales en la Transición Energética”, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN) (ANI), Eds. Teresa Pérez, Miguel Laborde, N18 pág. 194, (2023). ISBN 978-987-4111-26-5.
- [2] Barbosa, L. I., González, J. A., & Ruiz, M. del C. (2015). Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochimica Acta*, 605, 63–67.
- [3] Barbosa, L., Luna-Lama, F., González Peña, Y., & Caballero, Á. (2020). Simple and Eco-Friendly Fabrication of Electrode Materials and Their Performance in High-Voltage Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem*, 13(3), 711–717.

- [4] Luna-Lama, F., Caballero, Á., Morales, J., González, Y., Ouzilleau, P., & Dessemond, C. (2018). Chlorine-assisted synthesis of Mn-deficient LiMn₂O₄ spinel with ultra-high-rate capability and long-term cyclability in half and full Li ion cells. *Energy Storage Materials*, 15, 321–329.
- [5] Olli Peltosaari, Pekka Tanskanen, Eetu-Pekka Heikkinen, Timo Fabritius (2015) α , γ , β -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Science Direct. Minerals Engineering*
- [6] Pickles, C. A., & Marzoughi, O. (2022). Thermodynamic modelling of spodumene decrepitation. *Minerals Engineering*, 131(2), 1-15.
- [7] Dessemond, C., Soucy, G., Harvey, J.-P., & Ouzilleau, P. (2020). Phase transitions in the α - γ - β spodumene thermodynamic system and impact of γ -spodumene on the efficiency of lithium extraction by acid leaching. *Minerals*, 10(6), 519.
- [8] Sardisco, L., Hannula, P.-M., Pearce, T. J., & Morgan, L. (2022). Multi-Technique Analytical Approach to Quantitative Analysis of Spodumene. *Minerals*, 12(2), 175.

Autores

+++++

Lucía Barbosa

Almirante Brown 1455
San Luis, Argentina
lucia.ib100@gmail.com
<https://intequi-unsl.conicet.gov.ar/>
Ingeniera Química, Doctora en Química,
Investigadora Asistente de CONICET, Jefe de
Trabajos Prácticos de la Universidad Nacional de
San Luis. Integrante del grupo Metalurgia
Extractiva del INTEQUI.

Vicente Barone

Bv. 120 1465
La Plata, Pcia. Buenos Aires, Argentina
barone@quimica.unlp.edu.ar
<https://cequinor.conicet.gov.ar>
Geoquímico, Doctor de Fac. de Cs. Exactas, Prof.
Adjunto e Investigador de la Universidad
Nacional de La Plata.

Ana Jove

Bv. 120 1465
La Plata, Pcia. Buenos Aires, Argentina
anajove@quimica.unlp.edu.ar
<https://cequinor.conicet.gov.ar>
Geóloga, Facultad de Ciencias Naturales y
Museo, Ayudante de la Cátedra de Química
General.
Universidad Nacional de La Plata.

Miguel Sanservino

Calle 64 y 120
La Plata, Pcia. Buenos Aires, Argentina
mas@inifta.unlp.edu.ar
<https://www.inifta.unlp.edu.ar>
Licenciado en Física. Profesor Adjunto UNLP.
Profesional Principal CPA CONICET Grupo
CAE-Litio INIFTA.

Arnaldo Visintin

Calle 64 y 120
La Plata, Argentina
avisintin@inifta.unlp.edu.ar
<http://www.inifta.unlp.edu.ar>
Licenciado en Química Orientación Tecnología,
Doctor en Química, Profesor Titular del UNLP,
Investigador Superior del CONICET.

Avances y aplicaciones del litio en baterías de próxima generación: enfoque en la tecnología Li/S

Nicolás Hoffmann, Mariela G. Ortiz, Arnaldo Visintin

Resumen

A través de este capítulo se analiza el papel central del litio en el desarrollo de baterías de próxima generación, con especial énfasis en la tecnología de litio-azufre (Li/S) como una de las alternativas más prometedoras para superar las limitaciones de las baterías de ion-litio convencionales. En primer lugar, se revisan los principios electroquímicos que rigen el funcionamiento de las baterías Li/S, destacando la alta capacidad teórica del azufre (1.675 mAh g^{-1}) y la densidad energética potencialmente superior frente a las tecnologías actuales. Se abordan los principales desafíos técnicos que han obstaculizado su comercialización, como la baja conductividad del azufre, el efecto shuttle de los polisulfuros y la degradación del ánodo de litio. A continuación, se presentan los avances recientes en materiales y diseño de celdas, de estabilidad y en aplicaciones comerciales.

Abstract

The central role of lithium in the development of next-generation batteries is analyzed through this chapter, with special emphasis in lithium-sulfur (Li/S) as one of the most promising alternatives to overcome the limitations of conventional lithium-ion batteries. To begin, the electrochemical principles underpinning the functioning of Li/S batteries are reviewed, highlighting the high theoretical capacity of sulfur (1.675 mAh g^{-1}) and the potentially superior energy density compared to current technologies. An overview is provided regarding the main technological difficulties preventing their mass commercial adoption, such as high sulfur conductivity, the polysulfide shuttle effect and degradation of the lithium anode. Afterwards, a snapshot is shown regarding recent progress on cell design, materials, stability and commercial applications.

1. Introducción

El almacenamiento electroquímico de energía desempeña un papel esencial en la actual transición hacia un modelo energético sostenible, resiliente y descentralizado. El incremento sostenido en la demanda de sistemas portátiles, la expansión de la movilidad eléctrica y la necesidad de integrar fuentes de energía renovable intermitentes, como la solar y la eólica, han impulsado una búsqueda constante de tecnologías de almacenamiento con mayor densidad energética, seguridad mejorada, menor costo y menor impacto ambiental. En este contexto, las baterías recargables basadas en litio se han consolidado como la tecnología dominante durante las últimas tres décadas, gracias a su alta eficiencia, larga vida útil y excelente relación energía/peso.

Sin embargo, el vertiginoso crecimiento del mercado de las baterías de ion-Li ha puesto en evidencia una serie de limitaciones intrínsecas que amenazan su sostenibilidad a largo plazo. Entre ellas se destacan la escasez y concentración geográfica de recursos críticos como el cobalto y níquel, entre otros minerales, el riesgo de inestabilidad térmica en condiciones extremas de operación, y los altos costos asociados al procesamiento y reciclaje de sus componentes. Asimismo, la densidad energética de la tecnología de ion-Li actual se encuentra próxima a su límite teórico (~250 Wh kg⁻¹), lo que restringe su capacidad para satisfacer los requerimientos de nuevas aplicaciones de alta demanda energética, como la aviación eléctrica, los vehículos de gran autonomía o el almacenamiento masivo en redes inteligentes (Tabla 1).

Tabla 1. Comparativa de Tecnologías (Li-ion y Li/S)

CARACTERÍSTICA	BATERÍA DE LI-ION	BATERÍA DE LI/S (LITIO-AZUFRE)
QUÍMICA PRINCIPAL	Ánodos de grafito, cátodos de óxidos o fosfatos metálicos (LiCoO ₂ , LiFePO ₄ , etc.)	Litio metálico como ánodo y azufre como cátodo
DENSIDAD DE ENERGÍA	150–250 Wh/kg	400–600 Wh/kg (potencial teórico hasta 1670 Wh/kg)
VOLTAJE NOMINAL	3.6–3.7 V	2.1–2.3 V
CICLOS DE VIDA	500–2000 ciclos	100–500 ciclos (actualmente en investigación)
EFICIENCIA COULÓMBICA	>99%	90–98% (mejora con técnicas avanzadas)
COSTO	Medio	Potencialmente bajo (azufre abundante)
SEGURIDAD	Relativamente estable, riesgo de sobrecalentamiento y fuego si se daña	Riesgo de dendritas de litio y reacciones con electrolito; seguridad aún en desarrollo
TEMPERATURA DE OPERACIÓN	–20 a 60 °C	–20 a 50 °C (dependiente del diseño del electrolito)
RETENCIÓN DE CAPACIDAD	Buena, baja degradación	Rápida degradación del cátodo debido a la formación de polisulfuros solubles
ESTADO DE DESARROLLO	Comercial y maduro	En investigación y pruebas piloto; todavía no masivamente comercial
VENTAJAS PRINCIPALES	Estable, confiable, ampliamente disponible	Muy alta densidad energética, bajo costo de materiales, ligero
DESVENTAJAS PRINCIPALES	Limitada densidad energética, recursos de cobalto costosos	Ciclo de vida corto, eficiencia limitada, desafíos en azufre/polisulfuros

Ante esta coyuntura, la comunidad científica y tecnológica ha dirigido su atención hacia sistemas de almacenamiento de próxima generación, capaces de ofrecer un salto cualitativo en rendimiento y sostenibilidad. Entre ellos, las baterías de litio-azufre (Li/S) se posicionan como una de las alternativas más prometedoras debido a su alta capacidad teórica (1.675 mAh g^{-1}), su potencial densidad energética superior a 500 Wh kg^{-1} , el bajo costo y la abundancia del azufre como material activo, y la ausencia de metales de transición en la composición del cátodo. Estas características convierten al sistema Li/S en un candidato atractivo para reemplazar, parcialmente, a las tecnologías de ion-Li en diversas aplicaciones industriales y energéticas. [1]

No obstante, la implementación práctica de las baterías Li/S enfrenta una serie de desafíos científicos y tecnológicos que han limitado su comercialización a gran escala. Entre los más relevantes se encuentran la baja conductividad eléctrica del azufre y de su producto final, el Li_2S ; la disolución y migración de polisulfuros intermedios en el electrolito, fenómeno conocido como shuttle effect (del inglés), que provoca autodescarga y degradación del cátodo; y la inestabilidad del ánodo de litio metálico, susceptible a la formación de dendritas y reacciones parásitas con el electrolito. Estos problemas han motivado una intensa actividad en investigación orientada al diseño de nuevos materiales funcionales, como matrices de carbono poroso, recubrimientos poliméricos conductores, electrolitos sólidos o híbridos, y barreras intermedias que mitiguen la migración de especies solubles. Conjuntamente, este avance de la tecnología Li/S también ha estado estrechamente vinculado con el desarrollo de métodos de caracterización avanzados que permiten comprender con mayor detalle los mecanismos de reacción electroquímica, la evolución estructural de los electrodos y las interacciones químicas. Estas herramientas han contribuido significativamente a optimizar el diseño de celdas y a formular estrategias más efectivas para controlar los procesos de degradación.

Además, el interés industrial por esta tecnología ha crecido de manera sostenida en los últimos años, impulsado por la posibilidad de desarrollar baterías ligeras, económicas y de alta capacidad destinadas en mayor porcentaje a aplicaciones de transporte, aviación y dispositivos portátiles. Empresas emergentes y centros de investigación de referencia a nivel global han anunciado prototipos con densidades energéticas superiores a las de las celdas Li-ion comerciales, lo que refuerza la viabilidad tecnológica del sistema. No obstante, su transición hacia la fase comercial requiere consolidar avances en estabilidad durante los sucesivos ciclos de carga-descarga, escalabilidad de materiales, compatibilidad con procesos de manufactura existentes y sostenibilidad de toda la cadena de valor.

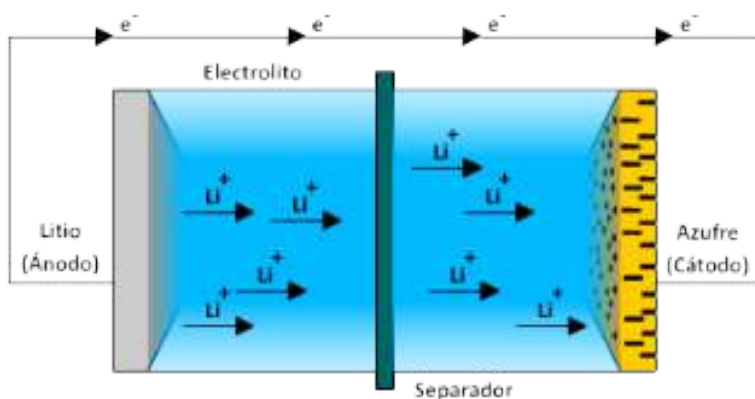


Figura 1. Esquema de los componentes de la batería.

En este contexto, el presente capítulo tiene como objetivo ofrecer una visión integral y actualizada de los avances en la tecnología de baterías de Li-S, enfatizando tanto los fundamentos científicos que sustentan su funcionamiento como los progresos recientes en materiales, diseño de celdas y estrategias de mitigación de fallas. Asimismo, se abordarán las aplicaciones emergentes de esta tecnología en distintos sectores estratégicos.

2. Generalidades de la Tecnología

Una batería Li/S está compuesta fundamentalmente por un ánodo portador de litio metálico, un cátodo basado en azufre, y un electrolito, normalmente líquido (aunque existen electrolitos sólidos y también en gel) que permite el transporte de iones litio al mismo tiempo que impide que la corriente se desplace por el mismo camino (Figura 1).

El ánodo consiste típicamente en una lámina delgada de litio metálico, responsable de suministrar los iones durante el proceso de descarga. El cátodo, por su parte, no se forma de azufre puro, sino de una mezcla de azufre elemental disperso en matrices conductoras, generalmente carbón poroso o nanocompuestos, cuya función es mejorar la conductividad electrónica y acomodar los importantes cambios volumétricos durante el ciclo.

El electrolito suele ser una solución orgánica con sales de litio, capaz de disolver polisulfuros generados durante la reacción redox. Entre ambos electrodos se dispone un separador microporoso, químicamente inerte, que evita el contacto directo entre litio y cátodo, a la vez que permite el paso de iones.

Entrando en más detalle, son comunes cátodos de carbono microporoso impregnado con azufre por un proceso de melt-diffusion (fusión-difusión, en inglés) con carbón microporoso adicional como aditivo conductor, y un aglutinante, por lo general PVDF (fluoruro de polivinilideno) para darle resistencia mecánica y facilitar el manejo del material. Por ejemplo, los carbonos microporosos, cuyo uso fue demostrado en Waterloo, Canadá, en 2009 [2] son un material de elaboración relativamente sencilla, que se han vuelto el más común en este espacio, con innumerables variaciones sobre la fuente del carbono (desde grafeno y nanotubos hasta vello caprino) [3] [4] [5]. Hay incluso materiales anfitriones inorgánicos (polímeros, óxidos, carburos) [6]. En lo que respecta a la disponibilidad de S, siendo este un descarte de la industria petroquímica, el mismo está disponible a muy bajo costo y en cantidades industriales, lo que haría la adopción del sistema un método apto para reducir los costos del almacenamiento electroquímico aún si no se lograra superar las densidades de energía de las baterías de litio-ion, permitiendo tal vez incluso el almacenamiento de cantidades de energía suficientes para distribución a hogares. Además, el azufre es no tóxico, simplificando radicalmente el descarte de las baterías. [7]

En la mayoría de las baterías de litio-azufre bajo estudio, se utiliza un ánodo de litio metálico. El mismo, a pesar de las dificultades inherentes a su uso por ser un material altamente reactivo con la humedad o incluso el oxígeno atmosférico, es la clave de las altas densidades de energía del sistema. Por cada 32 gramos de azufre, se necesitan 12 gramos de litio para formar sulfuro de litio, en una serie de reacciones químicas, globalmente capaces de entregar 2600 Wh kg^{-1} . Irónicamente, la alta reactividad del litio metálico no es un obstáculo adicional, ya que los electrolitos son igualmente sensibles al ambiente, y el ensamblado de la celda debe ocurrir en atmósfera controlada con baja concentración de O_2 y H_2O . Cualquier espacio de trabajo donde se utilicen electrolitos para baterías de Li-S ya está preparado para manipulación de litio metálico sin necesidad de equipos nuevos ni reactivos adicionales.

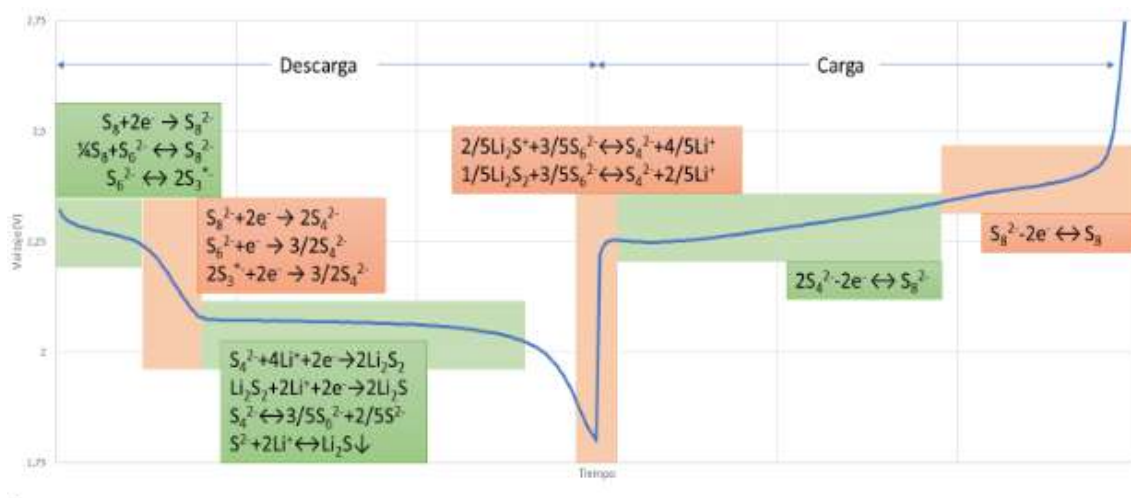


Figura 3. Secuencia de las reacciones durante el funcionamiento de una celda de litio-azufre. Adaptado de [13]

Si nos referimos al electrolito, por lo general, se utiliza una solución de DOL:DME 1 M de LiTFSI (1,3-dioxolano, dimetoxietano, y bis-trifluorosulfonimida de litio, respectivamente) y 0.25 M de $LiNO_3$. [8] También han sido probados electrolitos alternativos formados por otra sal de Li como lo es $LiPF_6$ disuelto en carbonatos, pero se identificó que estos son más reactivos aunque menos volátiles. [9] Si evaluamos en conjunto a todos los componentes es mayor al porcentaje en que se corresponde con el material catódico (S+C) (Figura 2).

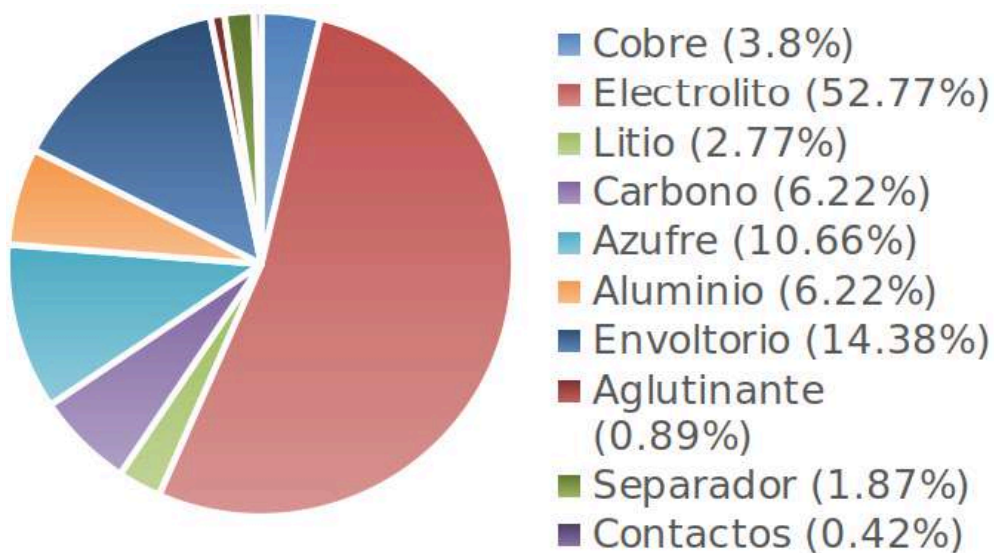


Figura 2. % en masa de los componentes de una batería Li/S [10]

Durante la primera descarga de la celda, el azufre generalmente se encuentra a temperatura ambiente dentro del cátodo. La fase estable a temperatura ambiente del azufre está basada en moléculas con forma de anillo, de ocho átomos de azufre. La litación de estas moléculas produce los polisulfuros superiores, abriendo los anillos para formar moléculas de Li_2S_8 . Este nuevo material catódico continúa adquiriendo átomos de litio durante el ciclado, formando polisulfuros de cadenas cada vez más cortas hasta dar finalmente sulfuro de litio, Li_2S . [11] [12] Este último es insoluble en el electrolito seleccionado, y un aislante como el azufre, comportándose de manera similar al mismo reactivo salvo por el hecho de que los dos átomos de litio agregados y el cambio en la estructura producen un aumento de aproximadamente el 40% para la masa inicial.

Esta serie de reacciones (Figura 3) ocurriendo en paralelo producen un perfil de descarga característico, en el que la descarga inicialmente ocurre a 2.3 V, hasta entregar aproximadamente el 25% de su capacidad. El potencial de la celda luego disminuye gradualmente hasta 2.1 V, permaneciendo estable hasta el final de la descarga. El voltaje promedio es de 2.2 V. [14]

El perfil de las reacciones inversas que ocurren durante la carga, por otro lado, no es así de característico. Los átomos de litio se separan del polisulfuro aproximadamente al mismo potencial, alrededor de los 2.55 V, con una variedad de reacciones que desembocan en la regeneración del azufre puro en el cátodo y del litio inicial en el ánodo. La eficiencia coulombica global del proceso ronda 95%, entregando ese porcentaje de la corriente usada para la carga. [15]

Si bien estos procesos se muestran como sencillos y sin inconvenientes, la implementación comercial de esta tecnología aún enfrenta importantes desafíos científicos y tecnológicos que limitan su desempeño y durabilidad. La siguiente tabla (Tabla 2) resume los principales problemas asociados a esta tecnología, destacando los mecanismos que los originan y su impacto en la eficiencia, la estabilidad electroquímica y la seguridad de las celdas. Esta síntesis permite visualizar de forma integral los aspectos críticos que deben abordarse para avanzar hacia la optimización y eventual comercialización de sistemas Li-S de alto rendimiento.

Tabla 2. Inconvenientes e impacto que presentan las baterías de Li/S

PROBLEMA	CAUSA PRINCIPAL	CONSECUENCIAS
EFFECTO "SHUTTLE" DE POLISULFUROS	Disolución y migración de polisulfuros Li_2S_n en el electrolito	Baja eficiencia coulombica, autodescarga, pérdida de azufre activo, degradación acelerada
BAJA CONDUCTIVIDAD DEL AZUFRE Y Li_2S	Naturaleza eléctricamente aislante del azufre y sus productos de reacción	Necesidad de grandes cantidades de carbono conductor; menor densidad energética real
EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA DEL CÁTODO	Conversión $\text{S} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ con cambios volumétricos >70–80%	Fracturas mecánicas, pérdida de contacto eléctrico, caída de capacidad con el ciclado
FORMACIÓN DE DENDRITAS EN EL ÁNODO DE LITIO	Deposición inestable de Li metálico durante la carga	Riesgo de cortocircuito, pérdida de litio activo, problemas de seguridad
INESTABILIDAD DE LA SEI EN LI METÁLICO	Reacciones continuas del litio con el electrolito y polisulfuros	Aumento de resistencia interna, consumo irreversible de litio, degradación prematura
ALTA DEMANDA DE ELECTROLITO	Necesidad de disolver polisulfuros para transporte efectivo	Reduce la energía específica gravimétrica real y limita el escalado comercial
DEGRADACIÓN MECÁNICA INTERNA	Acumulación de tensiones por reacción y expansión del cátodo	Distorsión estructural, pérdida de integridad del electrodo
BAJA EFICIENCIA COULÓMBICA	Reacciones parásitas y pérdida de material activo	Disminución rápida de la capacidad y menor vida útil del sistema

2.1 Desafíos de la tecnología de Li/S

2.1.1 Formación de Gases

El ciclado de la celda genera gases a partir de los electrolitos. Como los iones no pueden fluir a través de un gas, el espacio ocupado por el mismo se vuelve efectivamente un obstáculo entre el ánodo y el cátodo. Además, la presión generada es dañina para la integridad de la celda, y eventualmente, la pone en peligro de generar fugas, o incluso el estallido de la batería.

Este fenómeno depende principalmente del voltaje de trabajo: a voltajes más altos, se favorece la electrólisis del electrolito. La mitigación del mismo puede realizarse entonces cambiando o bien las reacciones por un cambio en los reactivos portadores del azufre o del litio en los electrodos, o seleccionando un electrolito diferente desde el principio. En menor medida, la densidad de corriente afecta la temperatura, por lo que asegurar que la corriente sobre el cátodo sea uniforme también es útil. [16]

Un enfoque es mediante ciertos agregados. [17] Ejemplos de electrolitos alternativos incluyen los que utilizan líquidos iónicos, los que están basados no en ésteres sino en carbonatos, [18] [19] [20] [21] y más excepcionalmente, los electrolitos sólidos, [22] [23] [24] [25] [26] que tienen la mayor resistencia a formar gases. Sin embargo, estos últimos pueden tener fallas mecánicas y agrietarse durante el ciclado lo que reduce irremediablemente la eficiencia de la celda. Se muestra un esquema de los distintos tipos de electrolitos en la Figura 4.

Uno de los objetivos más importantes en el diseño es la reducción de la cantidad de electrolito en la celda, lo que hace más importante todavía para la durabilidad de la misma que el medio elegido sea estable. Una celda con un volumen inicial de electrolito relativamente bajo tiene una relación de azufre a electrolito (E/S) más pareja, y un volumen de celda menor, pero menor desempeño. [27] Ambas circunstancias hacen que la celda sea más sensible a la formación de gases y a la pérdida de electrolitos durante el ciclado.

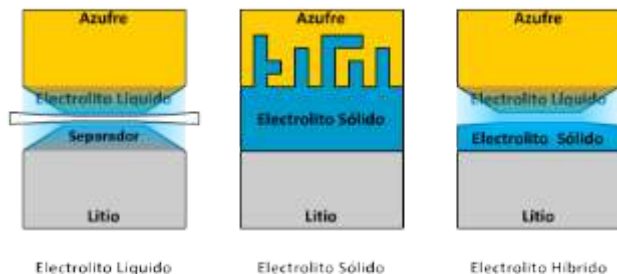


Figura 4. Diferentes diseños posibles del electrolito y separador. Izquierda: Electrolito líquido con separador polimérico poroso. Centro: Electrolito sólido. Derecha: Electrolito híbrido líquido-sólido (el electrolito sólido funcionando como separador) Adaptado de [25].

2.1.2 Conductividad del Azufre

Siendo el azufre un aislante, mantener la máxima masa del mismo posible en contacto eléctrico con el circuito es necesario para que el material catódico permanezca electroquímicamente activo. Esto requiere una carga adicional de un material conductor, de preferencia uno inerte y de gran área para maximizar la carga de azufre en contacto con un conductor.

La mayoría de los trabajos utiliza un cátodo de azufre con una carga de carbono obtenido por pirólisis, el cual es un conductor. Otros trabajos acompañan esto reemplazando el agente aglutinante (binder) del cátodo por un polímero conductor, el cual agrega conductividad al cuerpo del electrodo, facilitando el aprovechamiento del azufre. Hay otros enfoques, tales como el reemplazo del carbono pirolítico por un material 2-D, ya sea de la familia del grafeno [28] [29] [30] o incluso nanotubos [31] para mejorar la conducción.

Otros desarrollos incluyen el reemplazo del azufre en una matriz conductora por un polímero conductor vulcanizado [32], tal que el azufre del cátodo esté totalmente disponible para la celda. Todos los materiales que deban ser usados en cierta proporción con el azufre tienen la desventaja de producir limitaciones en la pureza del azufre, y, por lo tanto, en la eficiencia máxima de la celda.

2.1.3 Formación de Dendritas en el Ánodo

El ánodo utilizado en la mayoría de los ensayos es de litio metálico, el cual tiende a formar dendritas al depositarse electroquímicamente. Las dendritas formadas por deposición electroquímica producen varios inconvenientes en la celda: la superficie de las mismas puede oxidarse en presencia de polisulfuros, generando masa que, al romperse, pierde contacto eléctrico y se convierte en un obstáculo que reduce el área expuesta del ánodo. En casos más extremos, una dendrita puede crecer hasta atravesar completamente el separador y alcanzar el cátodo, eventualmente cortocircuitando la celda. Se han probado varios métodos para limitar este efecto. [33] [34] [35]

Disminuir la tendencia del litio a formar dendritas puede lograrse mediante el uso de una capa funcional sobre el ánodo, tal que la resistencia mecánica del mismo sea un obstáculo al crecimiento de las dendritas. [36] [37] [38] La capa también puede formar parte del separador en vez del ánodo. [39] [40] Otros trabajos han propuesto la aleación del litio con otros materiales, tal como el silicio [41] o el aluminio [42], con lo que se observa una reducción de la formación de dendritas.

La morfología de la deposición del litio también se ha encontrado dependiente de la composición del electrolito. [43] [44] Otros agregados al ánodo, como por ejemplo carbono poroso como sustrato conductor sobre el que puede depositarse el litio durante la carga, han dado buenos resultados. [45]

2.1.4 Cambios Volumétricos durante el Ciclado

Los cátodos de azufre también sufren de cambios de volumen durante el ciclado, donde el azufre, al convertirse en sulfuro de litio, es reemplazado por un compuesto de mayor masa y menor densidad, aumentando su volumen. Dado que el azufre no es conductor, este fenómeno se acompaña por una pérdida de contacto con la carga conductora, reduciendo con cada ciclo la cantidad de azufre del cátodo que permanece en contacto con el electrodo.

Limitar los cambios de volumen del azufre es muy difícil, ya que este efecto es inherente a la conversión electroquímica en la que se basa la celda. Algunas publicaciones han logrado eliminar este efecto alterando radicalmente la conversión electroquímica que toma lugar, por ejemplo encapsulando el azufre en poros nanométricos que no permiten la formación de las cadenas normales de azufre, con cadenas de un máximo de 3 átomos a la vez. [46] [47] Estos materiales además bloquean el efecto shuttle (véase más adelante) impidiendo el paso de los polisulfuros formados. Sin embargo, a pesar de las ventajas, la masa de material encapsulante resulta en una caída de la masa relativa de azufre, lo que limita las mejoras en eficiencia que se pueden lograr con estas modificaciones.

Otro enfoque consiste en la producción de cátodos a base de sulfuro de litio en lugar de azufre [48], partiendo del cual se obtiene una celda con el volumen máximo ocupado desde el inicio. Vale destacar que el sulfuro de litio, además de ser fuertemente aislante, reacciona en presencia de aire, lo que hace mucho más difícil trabajar con el mismo.

2.1.5 Efecto Shuttle

El fenómeno más dañino para el funcionamiento de la celda, sin embargo, es el efecto shuttle ("transbordador" en inglés). La solubilidad de los polisulfuros, que son moléculas altamente polares, en los electrolitos comúnmente utilizados les permite desplazarse desde el cátodo después de formados hasta el ánodo, donde se convierten en polisulfuros inferiores. Los mismos son materiales no conductores, que forman obstáculos sobre la superficie del ánodo, y además remueven azufre del cátodo.

El efecto shuttle ha recibido la mayor parte de la atención de los investigadores en el tema, buscándose modificaciones del cátodo por varios métodos para impedir la salida del azufre, modificación del separador, para bloquear el paso del mismo sin impedir el paso de litio [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56] [57] [58] [59], o incluso reemplazando el electrolito por uno donde los polisulfuros sean menos solubles [60]. La gran mayoría de los trabajos se ha dedicado a la búsqueda de un cátodo con un agregado tal que los polisulfuros disueltos sean atraídos a ciertas funciones del cátodo, efectivamente anclando las moléculas e impidiendo su difusión hacia el ánodo. Otros

trabajos utilizan el material que bloquea los polisulfuros como aditivo del separador, o incluso del ánodo. [61] Otro enfoque popular ha sido por el uso de diferentes materiales a base de carbón biológico, generalmente valorizando algún desecho agronómico, como anfitrión del azufre. Algunos de estos carbones biodegradables se combinan con componentes de otra clase, utilizando partículas de sales inorgánicas como catalítico de las reacciones del azufre, por ejemplo. [62]

Es posible proponer un material de cátodo con alta energía de unión con los polisulfuros, si se trabaja exclusivamente en lo teórico, con lo que se predice si un material dado sería capaz de anclarlos. A partir de dichos cálculos es que se propone el bifenileno bidimensional, por ejemplo, [63] o varios otros compuestos inorgánicos de estructura bidimensional. [64] Una característica destacable de las simulaciones es que no sólo toman en cuenta propiedades estequiométricas, sino que también tienen en cuenta efectos de la geometría en las dislocaciones y vacancias del sistema. [65]



Otros trabajos han buscado trabajar con materiales en base a azufre que tengan reacciones distintas, como por ejemplo organosulfuros o azufre en nanoporos donde está estéricamente impedido de formar anillos de S_8 . En estos cátodos, las especies superiores no se forman durante la reacción, directamente obteniéndose polisulfuros inferiores, insolubles en el electrolito. Esto altera el perfil de voltaje durante la reacción, como se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Reacciones en celdas de litio-azufre con S_{1-3} nanoconfinado. Adaptado de [66].

Se gana estabilidad en la celda usando organosulfuros, pero esto es en desmedro de la energía que se almacena, ya que la reducción del azufre ocurre desde un número de oxidación ligeramente más bajo, abierto a un número menor de reacciones de reducción entre los estados de oxidación del material. Además, aún los compuestos organosulfuros más ricos en azufres tienen aproximadamente sólo un 80% de dicho elemento, lo que disminuye todavía más la energía disponible para la batería. [67]

La selección de un electrolito con menor capacidad de disolver polisulfuros ha sido también un enfoque que ha sido evaluado consistentemente [68]. Cabe destacar que la disolución de los polisulfuros también es responsable de permitir la redistribución del azufre dentro de la celda, mejorando la disponibilidad del mismo. [69] Casos extremos, como por ejemplo el uso de un electrolito sólido, pueden impedir este mecanismo, con lo que se limita fuertemente la disponibilidad del azufre y, por lo tanto, la capacidad de la celda es relativamente baja. [70] [71] Más recientemente, el uso de dos fases de electrolito con poca miscibilidad mutua ha arrojado un resultado en el que se puede mantener el electrolito del ánodo separado de aquel que rodea al cátodo, con lo que se bloquea efectivamente el paso de los electrolitos. [72]

Un esquema global de las particularidades del sistema se muestra en la Figura 6.

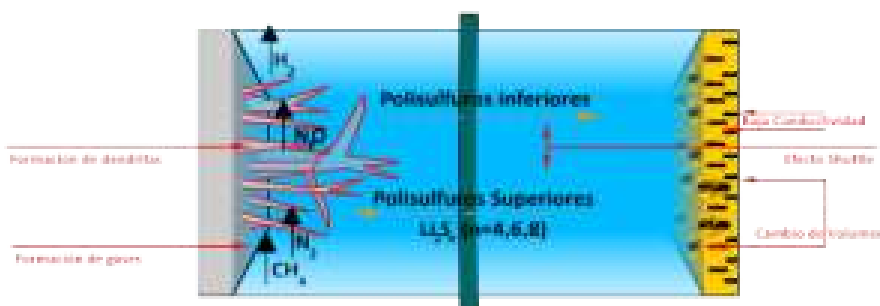


Figura 6. Esquema global de los comportamientos no deseados del sistema.

3. Camino hacia su aplicación

A pesar de la diversidad de enfoques posibles, casi no hay baterías comerciales basadas en el sistema de litio-azufre. A lo largo de la última década, ha habido varias compañías que han anunciado productos correspondientes, siendo SONY la más conocida. Otras empresas en el espacio han sido OXIS Energy, Sion Power, y la china-australiana Brighsun.

Una empresa en este espacio al corriente es Lyten. La misma está orientada a las aplicaciones de una familia de materiales propietarios, el "grafeno 3D". La misma anunció en su sitio web que la clave de su enfoque es el uso de un cátodo a base del mismo material, el cual proporciona conductividad al cátodo al mismo tiempo que produce una mitigación del efecto shuttle. Además de haber alcanzado los mismos objetivos que compañías anteriores, como por ejemplo la producción de baterías para drones (aeronaves no tripuladas), Lyten ha realizado grandes inversiones en su cadena productiva para las celdas, y ya acepta compradores para las mismas.

En caso que estas celdas demuestren finalmente ser comercialmente viables y competitivas con el sistema de ion-litio establecido y estándar para la tecnología de baterías en general, debería esperarse que los equipos eléctricos en el futuro demuestren mayor duración cargados a menor costo, o una reducción significativa de la masa de los equipos provistos de batería. De otra manera, las celdas de ion-litio seguirán siendo el vector de energía eléctrica por excelencia, aún dentro de sus limitaciones actuales.

Conclusiones

La tecnología de baterías de Li/S representa una de las alternativas más prometedoras dentro del panorama de almacenamiento energético de próxima generación, al ofrecer una densidad energética teórica notablemente superior, una oportunidad para la reducción de los costos, y una composición basada en materiales más abundantes y ambientalmente inocuos en comparación a los mismos en la tecnología de ion-Li. A lo largo de este capítulo se ha evidenciado que, si bien los desafíos que presentan continúan siendo obstáculos relevantes, los avances recientes en el diseño de materiales catódicos, el desarrollo de electrolitos sólidos o híbridos, y la implementación de estrategias de ingeniería de celdas han permitido mejorar de manera sustancial el rendimiento y la estabilidad de los sistemas Li/S. Estos progresos consolidan el interés científico e industrial en la búsqueda de soluciones escalables y sostenibles que permitan su futura comercialización. En perspectiva, la integración de enfoques multidisciplinarios será determinante para transformar la promesa del sistema Li-S en una realidad tecnológica capaz de impulsar la próxima generación de dispositivos de almacenamiento energético.

Reseña: Grupo de Investigación CAE (INIFTA/UNLP-CONICET) en el área de baterías de ion-Li

El grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE), perteneciente al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, viene trabajando desde el 2010 en el desarrollo de dispositivos de baterías de ion-Li. El capital humano del grupo se capacitó y perfeccionó para el diseño, desarrollo y estudio de materiales de electrodo, tanto para cátodos como para ánodos, y para el desarrollo de celdas prototipo. Numerosos proyectos nacionales e internacionales han sido ejecutados en el marco de esta temática siguiendo las tendencias a nivel global, iniciando los estudios a partir de olivinas y materiales carbonosos, pasando por diferentes óxidos laminares y espinelas de metales de transición, hasta los estudios actuales donde se priorizan los materiales ricos en litio y las espinelas de alto potencial a partir de nuevas fuentes de materias primas.

Los aportes generados desde el grupo se reflejan en las numerosas y destacadas publicaciones nacionales e internacionales, las formaciones que se realizaron desde el grupo (cursos a nivel de grado, postgrado y técnico), los proyectos y servicios ejecutados y la colaboración directa en la formación de nuevos grupos de investigación y puesta a punto de otros laboratorios en el país (en las provincias de Catamarca, Córdoba y Jujuy).

Referencias

- [1] T. Cleaver, P. Kovacic, M. Marinescu, T. Zhang, G. Offer, (2017) "Perspective—Commercializing Lithium Sulfur Batteries: Are We Doing the Right Research?," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6029-A6033, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0071801jes.
- [2] X. Ji, K. Lee, L. Nazar, (2009) "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries," *Nature Materials*, vol. 8, no. 6, pp. 500-506, May. 2009, DOI: 10.1038/nmat2460.
- [3] J. Ren et al., (2018) "Sulfur-encapsulated in heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from goat hair for high performance lithium-sulfur batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 30, pp. 121-131, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.015.
- [4] Y. He et al., (2018) "Porous hybrid aerogels with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 19, pp. 9032-9040, Apr. 2018, DOI: 10.1039/c8ta01750f.
- [5] J. Park, S. Yu, Y. Sung, (2018) "Design of structural and functional nanomaterials for lithium-sulfur batteries," *Nano Today*, vol. 18, pp. 35-64, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.nantod.2017.12.010.
- [6] A. Arias, A. Tesio, V. Flexer, (2018) "Review—Non-Carbonaceous Materials as Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6119-A6135, Jan. 2018, DOI: 10.1149/2.0181801jes.
- [7] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. Doherty, (2018) "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 1783-1814, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsaem.7b00153.
- [8] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. Doherty, (2018) "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 1783-1814, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsaem.7b00153.
- [9] X. Yang, X. Li, K. Adair, H. Zhang, X. Sun, (2018) "Structural Design of Lithium-Sulfur Batteries: From Fundamental Research to Practical Application," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 3, pp. 239-293, Jun. 2018, DOI: 10.1007/s41918-018-0010-3.
- [10] C. Yang, P. Li, J. Yu, L. Zhao, L. Kong, (2020) "Approaching energy-dense and cost-effective lithium-sulfur batteries: From materials chemistry and price considerations," *Energy*, vol. 201, pp. 117718, Apr. 2020, DOI: 10.1016/j.energy.2020.117718.
- [11] R. Dominko et al., (2017) "Polysulfides Formation in Different Electrolytes from the Perspective of X-ray Absorption Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A5014-A5019, Dec. 2017, DOI: 10.1149/2.0151801jes.
- [12] N. Ding, X. Li, S. Chien, Z. Liu, Y. Zong, (2017) "In situ monitoring the viscosity change of an electrolyte in a Li-S battery," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 73, pp. 10152-10155, Aug. 2017, DOI: 10.1039/c7cc04841f.
- [13] Q. Wang et al., (2015) "Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 3, pp. A474-A478, Jan. 2015, DOI: 10.1149/2.0851503jes.
- [14] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick, J. Tarascon, (2011) "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage," *Nature Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 19-29, Dec. 2011, DOI: 10.1038/nmat3191.
- [15] A. Eftekhari, (2017) "Energy efficiency: a critically important but neglected factor in battery research," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, no. 10, pp. 2053-2060, Oct. 2017, DOI: 10.1039/c7se00350a.
- [16] S. Feng et al., (2022) "Low-tortuous and dense single-particle-layer electrode for high-energy lithium-sulfur batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 15, no. 9, pp. 3842-3853, Jul. 2022, DOI: 10.1039/d2ee01442d.
- [17] Q. Li et al., (2018) "Duplex component additive of tris(trimethylsilyl) phosphite-vinylene carbonate for lithium sulfur batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 14, pp. 75-81, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.02.004.
- [18] L. Yuan et al., (2006) "Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte," *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 4, pp. 610-614, Mar. 2006, DOI: 10.1016/j.elecom.2006.02.007.
- [19] S. Drvarič Talian, M. Bešter-Rogač, R. Dominko, (2017) "The physicochemical properties of a [DEME][TFSI] ionic liquid-based electrolyte and their influence on the performance of lithium-sulfur batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 252, pp. 147-153, Aug. 2017, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.168.

- [20] A. Paravannoor, C. Augustine, (2017) "Interfacial properties of alloy anodes in combination with room temperature ionic liquid electrolytes: A review based on Li secondary batteries," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 805, pp. 98-109, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.10.001.
- [21] Y. Hwa, E. Cairns, (2018) "Polymeric binders for the sulfur electrode compatible with ionic liquid containing electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 271, pp. 103-109, Mar. 2018, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.040.
- [22] Q. Guo et al., (2017) "New Class of LAGP-Based Solid Polymer Composite Electrolyte for Efficient and Safe Solid-State Lithium Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 41837-41844, Nov. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b12092.
- [23] B. Fan et al., (2018) "Ionic conductive GeS₂-Ga₂S₃-Li₂S-LiI glass powders prepared by mechanical synthesis," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 740, pp. 61-67, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.356.
- [24] J. Lefevr, L. Cervini, J. Griffin, D. Blanchard, (2018) "Lithium Conductivity and Ions Dynamics in LiBH₄/SiO₂ Solid Electrolytes Studied by Solid-State NMR and Quasi-Elastic Neutron Scattering and Applied in Lithium-Sulfur Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 27, pp. 15264-15275, Jun. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01507.
- [25] K. Fu et al., (2017) "Stabilizing the Garnet Solid-Electrolyte/Polysulfide Interface in Li-S Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 19, pp. 8037-8041, Sep. 2017, DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02339.
- [26] Y. Lu et al., (2018) "Highly stable garnet solid electrolyte based Li-S battery with modified anodic and cathodic interfaces," *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 282-290, May. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.05.018.
- [27] K. Sun et al., (2018) "Effect of Electrolyte on High Sulfur Loading Li-S Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A416-A423, Feb. 2018, DOI: 10.1149/2.0071803jes.
- [28] Y. He et al., (2018) "Porous hybrid aerogels with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 19, pp. 9032-9040, Apr. 2018, DOI: 10.1039/c8ta01750f.
- [29] H. Li et al., (2018) "Dense Graphene Monolith for High Volumetric Energy Density Li-S Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 18, Mar. 2018, DOI: 10.1002/aenm.201703438.
- [30] B. Li, Q. Xiao, Y. Luo, (2018) "A modified synthesis process of three-dimensional sulfur/graphene aerogel as binder-free cathode for lithium-sulfur batteries," *Materials & Design*, vol. 153, pp. 9-14, Apr. 2018, DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.078.
- [31] J. Park, S. Yu, Y. Sung, (2018) "Design of structural and functional nanomaterials for lithium-sulfur batteries," *Nano Today*, vol. 18, pp. 35-64, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.nantod.2017.12.010.
- [32] H. Kim, J. Hwang, D. Aurbach, Y. Sun, (2017) "Electrochemical Properties of Sulfurized-Polyacrylonitrile Cathode for Lithium-Sulfur Batteries: Effect of Polyacrylic Acid Binder and Fluoroethylene Carbonate Additive," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no. 21, pp. 5331-5337, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b02354.
- [33] D. Koo, S. Ha, D. Kim, K. Lee, (2017) "Recent approaches to improving lithium metal electrodes," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 70-76, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.coelec.2017.10.006.
- [34] X. Xu et al., (2017) "The suppression of lithium dendrite growth in lithium sulfur batteries: A review," *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 387-400, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.est.2017.07.031.
- [35] X. Shen, H. Liu, X. Cheng, C. Yan, J. Huang, (2017) "Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes," *Energy Storage Materials*, vol. 12, pp. 161-175, Dec. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.12.002.
- [36] L. Chen et al., (2018) "Directly Formed Alucone on Lithium Metal for High-Performance Li Batteries and Li-S Batteries with High Sulfur Mass Loading," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 8, pp. 7043-7051, Jan. 2018, DOI: 10.1021/acsami.7b15879.
- [37] Z. Li et al., (2022) "A Nafion protective layer for stabilizing lithium metal anodes in working lithium-sulfur batteries," *Battery Energy*, vol. 1, no. 3, Jun. 2022, DOI: 10.1002/bte2.20220006.
- [38] Y. Guan et al., (2018) "Protecting lithium anode with LiNO₃/Al₂O₃/PVDF-coated separator for lithium-sulfur batteries," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, pp. 544-550, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.235.
- [39] J. Pu, T. Wang, Y. Tan, S. Fan, P. Xue, (2023) "Effect of Heterostructure-Modified Separator in Lithium-Sulfur Batteries," *Small*, vol. 19, no. 42, Jun. 2023, DOI: 10.1002/smll.202303266.
- [40] B. Hong et al., (2018) "Spatially uniform deposition of lithium metal in 3D Janus hosts," *Energy Storage Materials*, vol. 16, pp. 259-266, May. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.032.
- [41] W. Tang et al., (2018) "Lithium Silicide Surface Enrichment: A Solution to Lithium Metal Battery," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 34, Jul. 2018, DOI: 10.1002/adma.201801745.
- [42] J. Sun et al., (2018) "A Li-ion sulfur full cell with ambient resistant Al-Li alloy anode," *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 209-217, Apr. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.003.

- [43] S. Lang et al., (2018) "Interfacial Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries: How Salts Mediate the Structure Evolution and Dynamics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 26, pp. 8147-8155, Jun. 2018, DOI: 10.1021/jacs.8b02057.
- [44] H. Xu, S. Wang, A. Manthiram, (2018) "Hybrid Lithium-Sulfur Batteries with an Advanced Gel Cathode and Stabilized Lithium-Metal Anode," *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 23, May. 2018, DOI: 10.1002/aenm.201800813.
- [45] Z. Lu et al., (2017) "Improving Li anode performance by a porous 3D carbon paper host with plasma assisted sponge carbon coating," *Energy Storage Materials*, vol. 11, pp. 47-56, Sep. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.09.011.
- [46] Q. Zhao et al., (2018) "Three-Dimensional Carbon Current Collector Promises Small Sulfur Molecule Cathode with High Areal Loading for Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 10882-10889, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b00225.
- [47] S. Ji et al., (2017) "Coralline-Like N-Doped Hierarchically Porous Carbon Derived from Enteromorpha as a Host Matrix for Lithium-Sulfur Battery," *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, no. 72, pp. 18208-18215, Oct. 2017, DOI: 10.1002/chem.201703357.
- [48] G. Gao et al., (2023) "Advanced engineering strategies for Li_2S cathodes in lithium-sulfur batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 11, no. 48, pp. 26318-26339, Nov. 2023, DOI: 10.1039/d3ta06057h.
- [49] S. Imtiaz et al., (2018) "Electrocatalysis on Separator Modified by Molybdenum Trioxide Nanobelts for Lithium-Sulfur Batteries," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 15, Jun. 2018, DOI: 10.1002/admi.201800243.
- [50] X. Gu et al., (2018) "Highly Reversible Li-Se Batteries with Ultra-Lightweight N,S-Codoped Graphene Blocking Layer," *Nano-Micro Letters*, vol. 10, no. 4, Jun. 2018, DOI: 10.1007/s40820-018-0213-5.
- [51] J. Choi et al., (2018) "Tungsten Carbide as a Highly Efficient Catalyst for Polysulfide Fragmentations in Li-S Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 14, pp. 7664-7669, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02096.
- [52] H. Zhang, C. Lin, X. Hu, B. Zhu, D. Yu, (2018) "Effective Dual Polysulfide Rejection by a Tannic Acid/ Fe^{III} Complex-Coated Separator in Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 15, pp. 12708-12715, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b01189.
- [53] Q. Zhao et al., (2018) "A 3D conductive carbon interlayer with ultrahigh adsorption capability for lithium-sulfur batteries," *Applied Surface Science*, vol. 440, pp. 770-777, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.162.
- [54] J. He, Y. Chen, A. Manthiram, (2018) "Vertical Co_9S_8 hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 9, pp. 2560-2568, Jun. 2018, DOI: 10.1039/c8ee00893k.
- [55] J. Deng et al., (2018) "Vapor Growth Carbon Fiber Felt as an Efficient Interlayer for Trapping Polysulfide in Lithium-Sulfur Battery," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 13, no. 4, pp. 3651-3659, Mar. 2018, DOI: 10.20964/2018.04.21.
- [56] X. Li, X. Sun, (2018) "Interface Design and Development of Coating Materials in Lithium-Sulfur Batteries," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 30, May. 2018, DOI: 10.1002/adfm.201801323.
- [57] X. Yu et al., (2018) "Controlling the polysulfide diffusion in lithium-sulfur batteries with a polymer membrane with intrinsic nanoporosity," *Materials Today Energy*, vol. 7, pp. 98-104, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.mtener.2018.01.002.
- [58] P. Kim, H. Fontecha, K. Kim, V. Pol, (2018) "Toward High-Performance Lithium-Sulfur Batteries: Upcycling of LDPE Plastic into Sulfonated Carbon Scaffold via Microwave-Promoted Sulfonation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 17, pp. 14827-14834, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b03959.
- [59] J. Qin et al., (2018) "Solvent-Engineered Scalable Production of Polysulfide-Blocking Shields to Enhance Practical Lithium-Sulfur Batteries," *Small Methods*, vol. 2, no. 8, May. 2018, DOI: 10.1002/smt.201800100.
- [60] C. Su, M. He, R. Amine, K. Amine, (2019) "A Selection Rule for Hydrofluoroether Electrolyte Cosolvent: Establishing a Linear Free-Energy Relationship in Lithium-Sulfur Batteries," *Angewandte Chemie*, vol. 131, no. 31, pp. 10701-10705, May. 2019, DOI: 10.1002/ange.201904240.
- [61] Z. Li et al., (2022) "A Nafion protective layer for stabilizing lithium metal anodes in working lithium-sulfur batteries," *Battery Energy*, vol. 1, no. 3, Jun. 2022, DOI: 10.1002/bte.20220006.
- [62] W. Yao et al., (2022) "P-Doped NiTe_2 with Te-Vacancies in Lithium-Sulfur Batteries Prevents Shuttling and Promotes Polysulfide Conversion," *Advanced Materials*, vol. 34, no. 11, Jan. 2022, DOI: 10.1002/adma.202106370.
- [63] H. Al-Jayyousi, M. Sajjad, K. Liao, N. Singh, (2022) "Two-dimensional biphenylene: a promising anchoring material for lithium-sulfur batteries," *Scientific Reports*, vol. 12, no. 1, Mar. 2022, DOI: 10.1038/s41598-022-08478-5.
- [64] J. Hou et al., (2022) "Application of MXenes in lithium-sulfur batteries," *Science China Technological Sciences*, vol. 65, no. 10, pp. 2259-2273, Jul. 2022, DOI: 10.1007/s11431-021-2077-5.

- [65] K. Zou et al., (2022) "Defect Engineering in a Multiple Confined Geometry for Robust Lithium–Sulfur Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 18, Mar. 2022, DOI: 10.1002/aenm.202103981.
- [66] Z. Li, L. Yin, (2015) "Nitrogen-Doped MOF-Derived Micropores Carbon as Immobilizer for Small Sulfur Molecules as a Cathode for Lithium Sulfur Batteries with Excellent Electrochemical Performance," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4029-4038, Jan. 2015, DOI: 10.1021/am507660y.
- [67] Z. Pan, D. Brett, G. He, I. Parkin, (2022) "Progress and Perspectives of Organosulfur for Lithium–Sulfur Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 8, Jan. 2022, DOI: 10.1002/aenm.202103483.
- [68] G. Di Donato et al., (2022) "Electrolyte Measures to Prevent Polysulfide Shuttle in Lithium-Sulfur Batteries," *Batteries & Supercaps*, vol. 5, no. 7, Apr. 2022, DOI: 10.1002/batt.202200097.
- [69] R. Dominko et al., (2017) "Polysulfides Formation in Different Electrolytes from the Perspective of X-ray Absorption Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A5014-A5019, Dec. 2017, DOI: 10.1149/2.0151801jes.
- [70] Y. Hao et al., (2017) "A Design of Solid-State Li-S Cell with Evaporated Lithium Anode To Eliminate Shuttle Effects," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33735-33739, Sep. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b07057.
- [71] X. Yu, A. Manthiram, (2017) "Electrode–Electrolyte Interfaces in Lithium–Sulfur Batteries with Liquid or Inorganic Solid Electrolytes," *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, no. 11, pp. 2653-2660, Nov. 2017, DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00460.
- [72] Y. Ren, A. Manthiram, (2022) "A Dual-Phase Electrolyte for High-Energy Lithium–Sulfur Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 46, Oct. 2022, DOI: 10.1002/aenm.202202566.

Autores

+++++

Nicolás Hoffmann

nhoffmann@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas (INIFTA), Facultad de
Ciencias Exactas (UNLP),
CONICET, Diag. 113 y 64,
La Plata, Argentina.

Mariela G. Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas (INIFTA), Facultad de
Ciencias Exactas (UNLP),
CONICET, Diag. 113 y 64, La
Plata, Argentina.

Centro de Investigación y
Desarrollo en Ciencia y
Tecnología de Materiales
(CITEMA), Universidad
Tecnológica Nacional - CICPBA,
60 y 124, 1923,
Berisso, Argentina.

Arnaldo Visintin

avisintin@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones
Fisicoquímicas Teóricas y
Aplicadas (INIFTA), Facultad de
Ciencias Exactas (UNLP),
CONICET, Diag. 113 y 64,
La Plata, Argentina

Baterías de ion-Litio para almacenamiento de energía: avances recientes en la química de los materiales

Augusto Rodríguez, Arnaldo Visintin y Mariela Ortiz

Resumen

Los cambios tecnológicos producto de las políticas mundiales, en torno a la imperiosa necesidad de la descarbonización global, impulsan la transición energética desde la generación de energía a partir de combustibles fósiles hacia, por ejemplo, fuentes de energía nuevas o renovables. Estos cambios requieren de sistemas de almacenamiento de energía eficientes, dentro de los que las baterías de ion-Li (LIBs) vienen siendo, desde hace más de dos décadas, los dispositivos que satisfacen de mejor forma estas necesidades. Las LIBs que se comercializan actualmente, tanto para electromovilidad como para complementar a los sistemas de generación intermitente almacenando en momentos de baja generación, usan como material activo catódico materiales a base de LFP (LiFePO_4) u óxidos de metales de transición (LCO (LiCoO_2), NMC ($\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$), NCA (LiNiCoAlO_2)) y como material anódico grafito o grafito con trazas de silicio. Sin embargo, debido a las necesidades de aumentar la seguridad de estos dispositivos, mejorar aún más su eficiencia y estabilidad química y electroquímica, incrementar su potencial y su capacidad de densidad de almacenamiento de energía; se están llevando a cabo numerosas investigaciones, sobre todo en la mejora de los materiales de electrodo. Este capítulo muestra un resumen de algunos de los desafíos y cómo se han abordado en el área de materiales anódicos y catódicos en los últimos años.

Palabras clave: Almacenamiento de energía; Baterías de ion-Litio; Ánodo; Cátodo; Materiales Activos.

Abstract

Technological changes resulting from global policies surrounding global decarbonization are driving the energy transition from fossil fuel-based energy generation to, for example, new or renewable energy sources. These changes require efficient energy storage systems, among which Li-ion batteries (LIBs) have been the devices that best meet these needs for more than two decades. The LIBs currently on the market, both for electromobility and to complement intermittent storage generation systems, use as cathodic active material materials based on LFP (LiFePO_4) or transition metal oxides (LCO (LiCoO_2), NMC ($\text{Li}[\text{NiCoMn}]\text{O}_2$), NCA (LiNiCoAlO_2)) and as anodic material graphite or graphite with traces of silicon. However, due to the need to increase the safety of these devices, further improve their efficiency and chemical and electrochemical stability, increase their potential and their energy storage density capacity, numerous investigations are carried out, especially in the improvement of electrode materials. This chapter shows a summary of some of the challenges addressed in the area of anodic and cathodic materials in the last years.

Keywords: Energy storage; Lithium-ion batteries; Anode; Cathode; Active Materials.

1. Escenario de la batería de ion-Li

En el mundo actual, cada vez más dependiente de dispositivos electrónicos portátiles y en plena transición hacia la movilidad eléctrica y las energías renovables, sobre todo en países de mayor desarrollo; las baterías recargables se han convertido en componentes tecnológicos fundamentales e irremplazables. Entre todas las tecnologías de almacenamiento electroquímico, las LIBs han surgido como la solución más avanzada y versátil desarrollada hasta la fecha. Desde su introducción comercial en 1991 por Sony, estas baterías han experimentado una evolución constante, permitiendo no solo la miniaturización de dispositivos como teléfonos móviles y computadoras portátiles, sino también el surgimiento de nuevas aplicaciones en sectores tan diversos como la medicina, la aeronáutica y los sistemas de almacenamiento energético a gran escala en sistemas estacionarios masivos (Figura 1) [1].

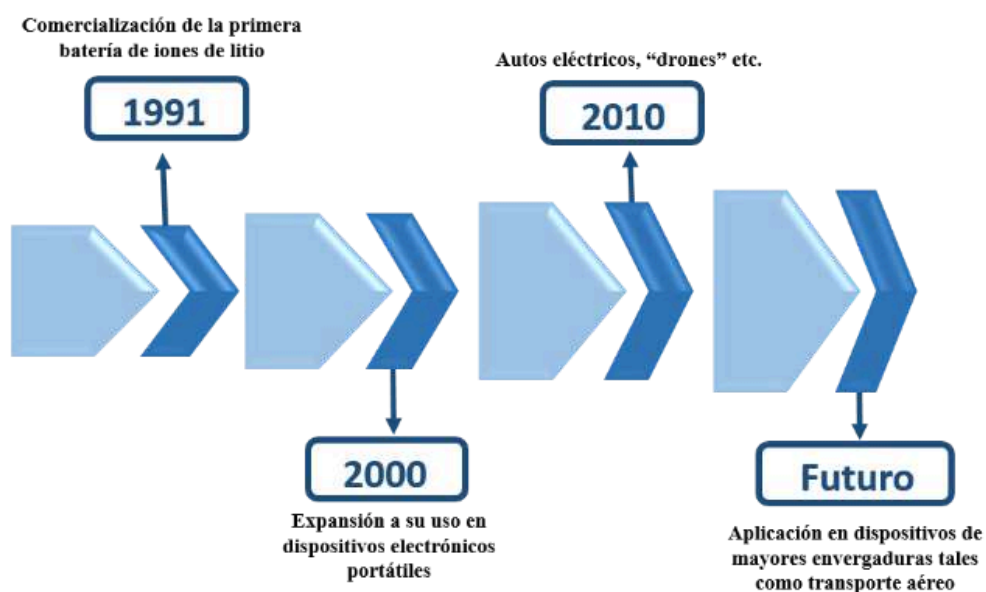


Figura 1. Línea de tiempo esquemática del desarrollo y uso de las LIBs.

El éxito de esta tecnología se fundamenta en sus características únicas: altas densidades energéticas (entre 150-250 Wh kg⁻¹), bajo fenómeno de autodescarga en los sistemas cátodo/ánodos más comunes (LiCoO₂/Grafito, menos del 5% mensual), aparente ausencia de efecto memoria y una vida útil relativamente larga (entre 500-1000 ciclos completos de carga-descarga) [2]. Estas propiedades superan ampliamente a las de tecnologías anteriores como las baterías de níquel-cadmio (NiCd) o Ni/Metal-Hidruro (NiMH), lo que explica su dominio actual en el mercado de almacenamiento energético portátil, estimado en más del 60% de las baterías recargables vendidas globalmente [3].

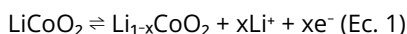
No obstante, el panorama energético actual presenta nuevos desafíos que requieren mejoras importantes en esta tecnología. Por un lado, el uso más generalizado de vehículos eléctricos demanda baterías con mayor autonomía (en preferencia, superior a 500 km por carga), tiempos de recarga más rápidos (inferiores a 15 minutos) y costos cada vez más reducidos (por debajo de 100 USD/kWh) [4]. Por otro lado, la integración de energías renovables intermitentes (solar, eólica, mareomotriz) en las redes eléctricas, requiere sistemas de almacenamiento estacionarios con vidas útiles considerables (más de 20 años) y capacidad para soportar ciclos diarios profundos (altos niveles o porcentajes de carga y de descarga) [5]. Estos requisitos han llevado a la comunidad científica y tecnológica a buscar nuevas generaciones y tipos de materiales que superen las limitaciones inherentes a los sistemas actuales de LIBs.

1.1 Generalidades

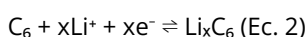
Las LIBs son dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía que operan mediante el movimiento reversible de iones de litio (Li^+) entre sus electrodos. Durante la descarga, los iones Li^+ se desplazan desde el ánodo (generalmente de grafito) hacia el cátodo (primitivamente un óxido metálico como LiCoO_2), mientras los electrones fluyen por el circuito externo generando corriente eléctrica. Este proceso se invierte durante la carga mediante la aplicación de un potencial externo [6].

Las reacciones electroquímicas para estos materiales implican:

-en el cátodo (LiCoO_2):



-en el ánodo (grafito):



Tomando como ejemplo el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) como material catódico, el funcionamiento de la LIB puede describirse del siguiente modo (Figura 2): durante el proceso de carga, se aplica un potencial eléctrico externo que oxida los centros metálicos del cátodo (Co^{3+} a Co^{4+}), lo que provoca la desinserción (desintercalación) parcial de los iones de litio del material. Estos iones Li^+ atraviesan el electrolito, que debe ser un medio conductor iónico pero eléctricamente aislante, y se intercalan en las láminas del ánodo, generalmente compuesto por grafito. Este proceso es reversible y no implica una reacción química con el grafito, sino una inserción estructural en sus capas, lo que permite mantener la integridad del material durante varios ciclos. [6]

Los iones de litio permanecen en el ánodo hasta que comienza el proceso de descarga. En esa etapa, el circuito externo se cierra y los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo, permitiendo la reducción de los centros metálicos del LiCoO_2 (de Co^{4+} a Co^{3+}). De manera simultánea, los iones Li^+ abandonan la estructura del grafito y migran nuevamente a través del electrolito hasta reinsertarse en la estructura del cátodo. Este movimiento simultáneo de iones y electrones es lo que permite el flujo continuo de corriente eléctrica. [6]

Cabe destacar que la eficiencia y estabilidad del proceso dependen en gran medida de la integridad estructural de los materiales de electrodo, la estabilidad química del electrolito, y el control de los límites de potencial de carga y descarga [7]. La corriente eléctrica generada en el circuito externo es producto directo del flujo de electrones que acompaña a las reacciones redox en los electrodos y es esta corriente la que se aprovecha para alimentar los dispositivos eléctricos.

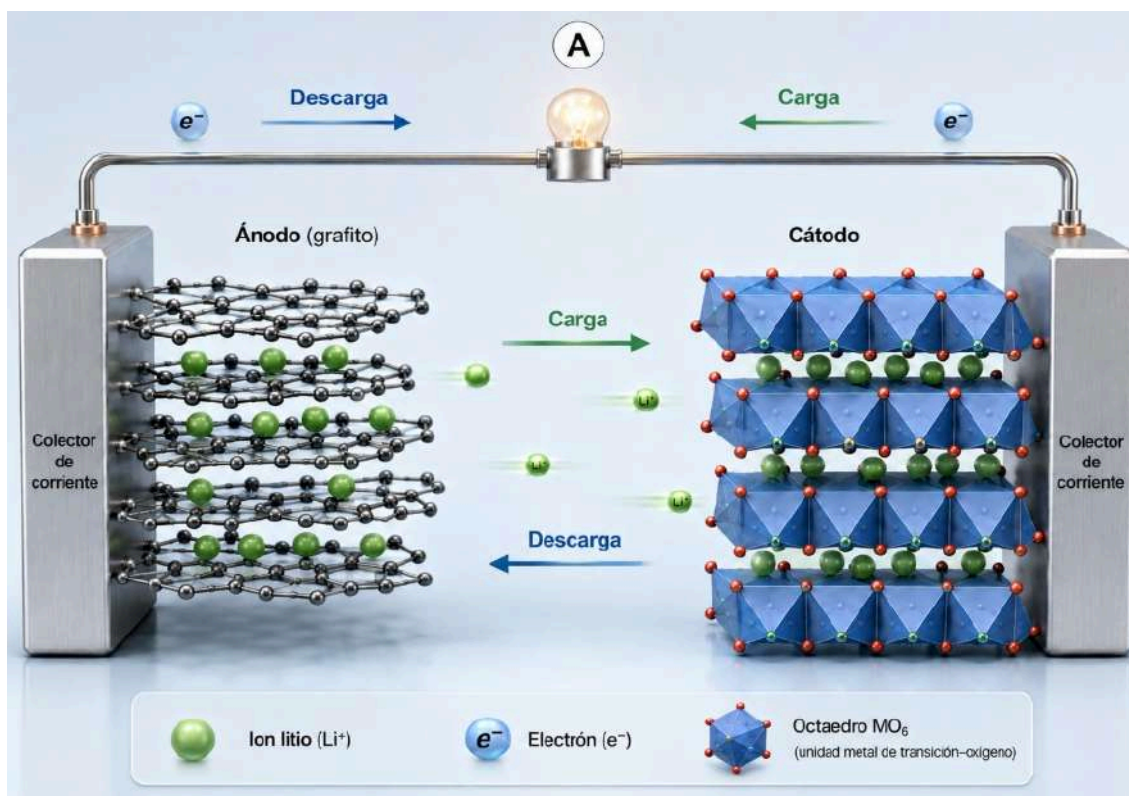


Figura 2. Esquema de funcionamiento de una batería de ion-Litio [8]

1.2 Estrategias desarrolladas en el área de materiales activos para ánodos

Los ánodos empleados en LIBs pueden ser construidos con materiales pertenecientes a tres grupos principales con mecanismo de almacenamiento de litio diferentes: (i) los basados en procesos de intercalación, (ii) en reacciones de conversión o (iii) en reacciones de aleación. [9] cada uno de ellos presenta ventajas y desventajas (Figura 3) que han dado lugar a diversas estrategias de modificación, aplicadas con el fin de reducir y/o anular estas desventajas.

1.2.3 Compuestos a base de carbono

En los materiales carbonosos utilizados como ánodo en LIBs, los iones Li^+ se intercalan electroquímicamente de forma reversible entre las láminas de su estructura cristalina, generalmente de tipo grafito. El grafito, en sus formas natural o sintética, es el representante más ampliamente utilizado de esta familia de materiales debido a su estabilidad electroquímica, bajo costo, buena conductividad eléctrica y excelente reversibilidad del proceso de intercalación. Este proceso puede describirse mediante la ecuación antes mencionada (Ec. 2).

En el caso del grafito, la intercalación reversible de litio tiene lugar a potenciales bajos, típicamente por debajo de 0,25 V vs. Li/Li^+ , con capacidades prácticas en el rango de 360 a 372 mAh g^{-1} y eficiencias de carga/descargas cercanas al 100% en condiciones óptimas (ver en figura 2 de Rodríguez et al., [8]). Sin embargo, durante el primer ciclo de carga, la superficie del ánodo puede sufrir reacciones irreversibles con el electrolito, dando lugar a la formación de una capa pasivante conocida como SEI (por sus siglas en inglés *Solid Electrolyte Interphase*). Esta capa, aunque necesaria para la estabilidad a largo plazo de la celda, consume parte del litio disponible y reduce la eficiencia coulombica inicial, además de influir en la resistencia interfacial [10].

Uno de los desafíos actuales en la investigación de ánodos de grafito es su capacidad relativamente limitada frente a otros materiales alternativos, como el silicio o el estaño. Por esta razón, se han impulsado múltiples líneas de investigación o estrategias orientadas a aumentar las capacidades de los materiales carbonosos. Entre ellas se destacan [11], [12]:

- **Grafito dopado con heteroátomos** (como N, B, P o S), en los que se logra un aumento en la capacidad de almacenamiento debido a un incremento en la velocidad de difusión de los iones Li^+ .

- **Materiales carbonosos amorfos o tipo “hard carbón”**, especialmente relevantes para nuevas tecnologías de baterías como las de sodio-ion. Estos presentan una estructura más desordenada que permite una mayor capacidad de inserción.

- **Nanoestructuración y desarrollo de materiales porosos**, lo que favorece a una mayor accesibilidad de los iones Li^+ y mejora la cinética de intercalación.

- **Compósitos carbono-silicio**, que combinan la alta capacidad específica del silicio (teórica de $\sim 4200 \text{ mAh g}^{-1}$) con la estabilidad estructural del carbono, mitigando la expansión volumétrica del primero [11].

Estos desarrollos apuntan no solo a incrementar la densidad energética de las baterías, sino también a mejorar su vida útil, seguridad y desempeño en condiciones extremas. En conjunto, la modificación del grafito tradicional y la exploración de nuevas arquitecturas de carbono representan una de las áreas más activas en el avance de las tecnologías de almacenamiento electroquímico de energía [12].

Como ejemplos de dichas estrategias pueden ser citados los siguientes casos concretos:

Zhang et al. (2020) desarrollaron grafito, con canales múltiples, dopado con nitrógeno y activado con hidróxido de potasio (KOH). Este material alcanzó una capacidad específica de $\sim 361 \text{ mAh g}^{-1}$ y una eficiencia coulombica del 91,4 %. En condiciones de carga rápida (3 C), lograron cargar al 51 % en 10 min y al 100 % en 30 min; la retención de capacidad fue del 94 % después de 600 ciclos. [13]

Liao et al. (2024) diseñaron un ánodo compuesto de una mezcla porosa de “hard carbon” y grafito en forma esférica, optimizado para carga rápida y alta estabilidad térmica. El estudio reportó los siguientes resultados: carga rápida (3 C), la capacidad de descarga mejoró aproximadamente un 40 % a 25 °C en comparación con grafito puro. A 1 C y 0 °C, la mejora fue del 18 %; durabilidad térmica: tras 300 ciclos, la retención de capacidad aumentó un 12 % a 25 °C y un 14 % a 50 °C. Se observó que estructuralmente se logró una morfología porosa más uniforme, dando como resultado caminos de transporte iónico más cortos y la reducción de reacciones indeseadas a alta temperatura. [14]

En 2025, Zhang et al., desarrollaron microesferas de Si/C tipo “sandía” con estructura jerárquica 3D, alcanzando una capacidad de descarga de 695 mAh g^{-1} (0,1 C), eficiencia coulombica del 89,2 %, y más de $1,91 \text{ mA h cm}^{-2}$ tras 500 ciclos, manteniendo el 80 % de capacidad incluso a 5 C [15]

Zhang et al. (2020) crearon un compuesto Si@C con silicio tamaño nano, embebido en carbono amorfo. Este material presentó una capacidad específica de $1314,6 \text{ mAh g}^{-1}$ y eficiencia coulombica promedio del 99,66 % entre los ciclos 10 y 100; el compuesto con grafito (Si@C-G) alcanzó $669,5 \text{ mAh g}^{-1}$, eficiencia inicial del 83,8 %, junto a una retención del 80 % tras 250 ciclos sucesivos de carga-descarga [16].

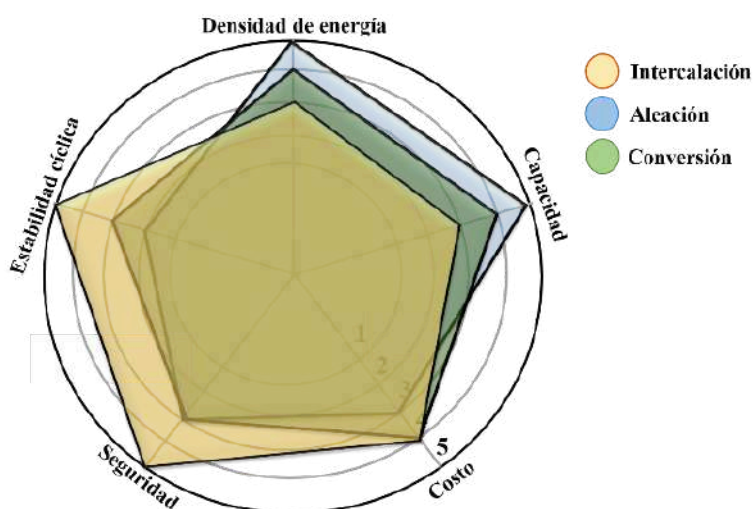
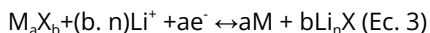


Figura 3. Comparación de las principales características de los tres grupos de materiales anódicos (dibujado en base a Rodríguez et al., [8])

1.2.4. Compuestos a base de metales de transición

Esta familia de materiales anódicos son aquellas sustancias que experimentan la siguiente reacción farádica: (Ecuación 3)



Donde M es un metal de transición (como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru), X es un anión (O, N, F, S y P) y n es la carga negativa del anión empleado. Las capacidades de descarga teóricas de estos materiales son muy variadas, (ver en, figura 2, Rodríguez et al., [8]) desde aquellos que exhiben capacidades bajas, comparables con la del grafito, alrededor de los 370 mAh g⁻¹ (como el Cu₂S), hasta el MnP₄ y el Fe₂O₃ que poseen capacidades de 1800 mAh g⁻¹ y 1009 mAh g⁻¹, respectivamente. [17], [18]

Sin embargo, existen varias deficiencias que deben ser resueltas antes de poder emplear estos compuestos para la construcción de LIBs comerciales. En primer lugar, estas reacciones tienen una reversibilidad limitada, por lo que se ve reducida de forma considerable la vida útil de los ánodos después de sucesivos ciclos de carga y descarga. De la misma manera, la reacción genera cambios de volumen apreciables que degeneran lentamente la integridad del ánodo y consecuentemente de la batería. Por último, las reacciones se llevan a cabo a potenciales algo mayores a los requeridos para la intercalación y desintercalación del Li en grafito. Debido a todo esto, se han explorado algunas estrategias que buscan mitigar las deficiencias de dichos materiales, tales como:

- **Uso de estructuras jerárquicas 3D y espumas metálicas conductoras:** consiste en integrar óxidos de metales de transición (como NiO) en espumas metálicas 3D (por ejemplo, espuma de Ni), que sirven como colectores de corriente conductores, que funcionan como amortiguadores mecánicos frente a la expansión de volumen, y a la vez son vías directas para la conducción electrónica.

- **Formación de heteroestructuras con materiales semiconductores:** se refiere a acoplar óxidos de conversión (como Co₃O₄) con semiconductores tipo II (por ejemplo, CdS), formando hetero uniones que promueven una transferencia más eficiente de electrones e iones, y mejoran la cinética de los procesos de óxido-reducción.

- **Diseño de nanocompósitos tipo “yolk-shell” (núcleo-cavidad-cáscara):** radica en encapsular nanopartículas activas en una estructura hueca dentro de una cáscara de carbono. Esta configuración permite contar con espacio libre para la expansión volumétrica y proporciona una barrera conductora y protectora contra el colapso estructural.

- **Hibridación con materiales MXenes:** consiste en incorporar óxidos metálicos en matrices de MXenes, los cuales corresponden a una familia de materiales bidimensionales con estructura laminar y que pueden ser químicamente descritos como carburos metálicos [19] con alta conductividad y propiedades mecánicas excepcionales. Estos compuestos ayudan a mejorar la velocidad de carga y la estabilidad cíclica.

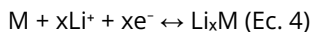
La tabla 1. Muestra un resumen de algunos ejemplos exitosos de las estrategias antes mencionadas:

Estrategia	Resultados más importantes	Referencia
Estructuras jerárquicas 3D en espuma metálica (partículas de ZnO en espuma de Níquel)	Capacidad de 1507 mAh g ⁻¹ , retención del 85,7 % tras 45 ciclos	[20]
Heteroestructuras con semiconductores (Co ₃ O ₄ @CdS)	760 mAh·g ⁻¹ a 0,1 A g ⁻¹ , con alta estabilidad (92,7%) durante 200 ciclos	[21]
Estructuras yolk-shell (Fe ₂ O ₃ @C) (con estructura de micro cajas)	Capacidad de 857 mAh g ⁻¹ , retención del 90 % tras 100 ciclos a 0,1 A g ⁻¹	[22]

Hibridación con MXenes (Fe ₃ O ₄ @Ti ₃ C ₂)	Alta capacidad reversible de 747 mAh g ⁻¹ a 1 C durante 1000 ciclos	[23]
---	--	------

1.2.5 Compuestos a base de aleaciones con Li

Estos materiales experimentan la reacción faradaica que puede ser representada como: [24]:



donde M es el compuesto/elemento capaz de formar aleaciones con Li, entre estos los más comunes son: silicio (Si), germanio (Ge), estaño (Sn), así como las aleaciones derivadas entre ellos.

Los ánodos basados en aleaciones muestran capacidades teóricas notablemente superiores a las del grafito. En particular, los compuestos de silicio pueden alcanzar hasta diez veces más capacidad que el grafito. No obstante, estos materiales enfrentan grandes desafíos asociados con los drásticos cambios volumétricos que ocurren durante los sucesivos ciclos de carga y descarga, lo cual compromete su integridad estructural y disminuye su vida útil. Este problema es aún más grave cuando la solubilidad del litio en el material huésped es baja, promoviendo la formación de múltiples fases [24].

Entre las estrategias propuestas para mitigar estas limitaciones, se destacan aquellas orientadas a reducir el tamaño de partícula y soportar las aleaciones sobre matrices conductoras y rígidas, como los materiales carbonosos [24]. A continuación, se presentan algunas de las estrategias modernas aplicadas al desarrollo de ánodos basados en aleaciones, junto con ejemplos recientes y sus resultados más relevantes:

Tabla 2. Algunos casos puntuales de estrategias empleadas y resultados obtenidos para materiales anódicos de tipo aleación.

Estrategia	Resultados más importantes	Referencia
Nanoestructuración del silicio (Si nanométrico)	Si nanométrico embebido en carbono amorfo alcanzó capacidades de 1250 mAh g ⁻¹ manteniendo la misma durante 500 ciclos a 0,2 C y 800 mAh g ⁻¹ a 2 C	[25]
Diseño tipo yolk-shell con espacio vacío a modo de buffer para cambios volumétricos	Si@void*@C (yolk-shell) alcanzó una capacidad de 1088 mAh g ⁻¹ a 0,5 A g ⁻¹ durante 300 ciclos con retención del 74%	[26]
Uso de matrices carbonosas porosas conductoras (Sn@graphene)	Ánodo Sn decorando estructura 3D de grafeno: 466 mAh g ⁻¹ durante 4000 ciclos a 1 C y 800 mAh g ⁻¹ a 1/3 C durante 400 ciclos	[27]
Compósitos multicapa con compuestos de silicio y carbono (Si/void/SiO ₂ /void/C)*	Alta capacidad (956 mAh g ⁻¹) y una importante retención, 83 % tras 430 ciclos	[28]

Void= espacio vacío

1.3. Materiales catódicos.

En las LIBs de uso comercial, el óxido laminar de litio y cobalto (LiCoO₂) ha sido históricamente el material catódico predominante en la primera década de esta tecnología, gracias a su alta densidad energética y estabilidad estructural durante los ciclos de carga y descarga. Sin embargo, debido al

alto costo del cobalto, su toxicidad y la creciente preocupación por la sostenibilidad y el abastecimiento ético de este metal, se ha intensificado la búsqueda de materiales catódicos alternativos con propiedades electroquímicas comparables o superiores.

Entre las alternativas más estudiadas se encuentran otros óxidos con estructura laminar, como el LiMnO_2 y el LiNiO_2 , así como sus derivados ternarios y cuaternarios, tales como $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ y $\text{LiCo}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Ni}_y\text{O}_2$, conocidos por ofrecer un equilibrio entre capacidad específica, estabilidad térmica y costo [28]. Además, materiales con estructura tipo espinela, como el LiMn_2O_4 , destacan por su alta potencia y estabilidad a elevadas tasas de carga, aunque presentan limitaciones relacionadas con la disolución del manganeso en el electrolito. Por otro lado, las olivinas, especialmente el LiFePO_4 , han cobrado relevancia por su excelente seguridad térmica, larga vida útil y bajo impacto ambiental, a pesar de su menor potencial de operación y densidad energética en comparación con LiCoO_2 (Figura 4).

No obstante, al igual que ocurre con otros componentes activos de las baterías, la implementación a gran escala de estos materiales catódicos alternativos enfrenta diversos desafíos, entre ellos: la optimización de la conductividad electrónica e iónica, la mejora en la estabilidad estructural durante el ciclado, la síntesis a bajo costo y el escalado industrial sin comprometer el rendimiento. Superar estas barreras es esencial para permitir su incorporación masiva en aplicaciones tanto móviles como estacionarias. [29]

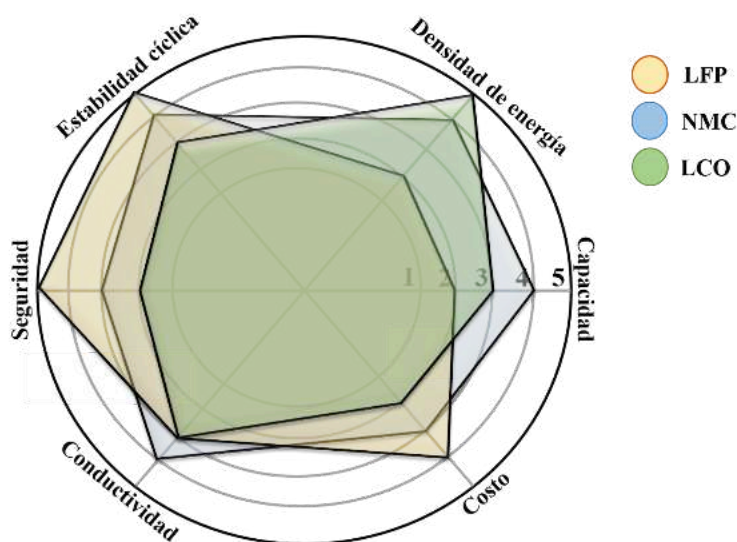


Figura 4. Comparación de las principales propiedades de los materiales catódicos más comunes en tecnologías comerciales (dibujado en base a Rodríguez et al., [8])

1.3.1 Familias de materiales catódicos comunes

Desde la introducción del óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) como material catódico por Mizushima en 1980 [29], este compuesto ha dominado el mercado de LIBs debido a su alta densidad energética, facilidad de síntesis, peso molecular reducido y elevado potencial de descarga. Su estructura laminar, compuesta por octaedros CoO_6 , permite la intercalación/desintercalación reversible de iones Li^+ entre capas (Figura 5) [30], [8]. A pesar de una capacidad teórica de 274 mAh g^{-1} , su capacidad práctica se limita a $135\text{--}150 \text{ mAh g}^{-1}$, motivo por el cual se han propuesto diversas modificaciones, como recubrimientos (Al_2O_3 , ZnO) y dopajes (LiTiO_2), alcanzando capacidades iniciales de hasta 190 mAh g^{-1} y mejorando la estabilidad durante el ciclado [29].

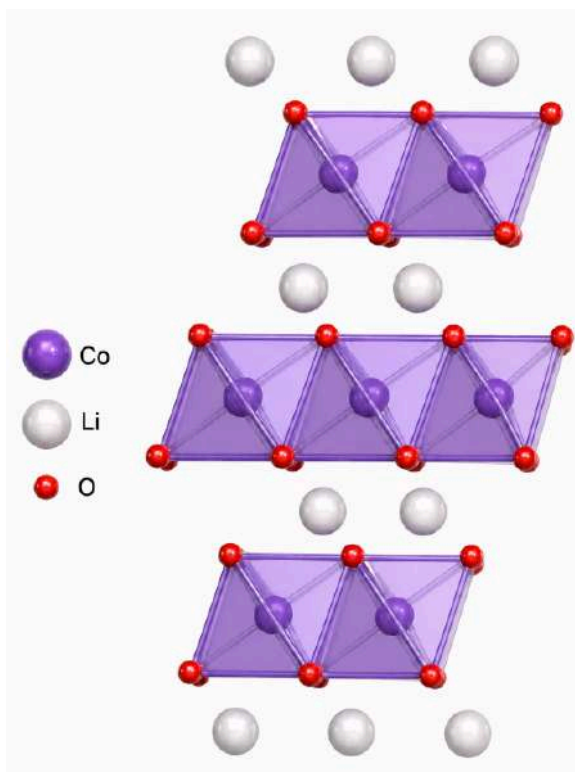


Figura 5. Estructura del material LiCoO_2 [8].

El **LiNiO_2** , con estructura similar a la del LiCoO_2 y mayor densidad energética, también ha sido estudiado como material catódico. No obstante, su síntesis requiere altas temperaturas, y la similitud de radios iónicos entre Ni^{2+} y Li^+ causa desorden catiónico, generando materiales con fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ni}_2\text{O}_2$ y menor contenido efectivo de litio, lo que reduce en gran medida la capacidad [29], [31].

Durante las últimas dos décadas, se han desarrollado materiales derivados de óxidos laminares mediante mezclas de metales de transición como Ni, Mn y Co, dando lugar a compuestos tipo $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ u otros) [29]. Estos materiales combinan los beneficios individuales: el Mn reduce la toxicidad y mejora la estabilidad térmica, el Ni incrementa la capacidad (redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, $2e^-$) y el Co aumenta el potencial de operación. Uno de los compuestos más exitosos, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$, ha mostrado capacidades de 150 mAh g^{-1} y retenciones mayores al 98 % tras 100 ciclos a $0,2 \text{ C}$ (Figura 6) [29].

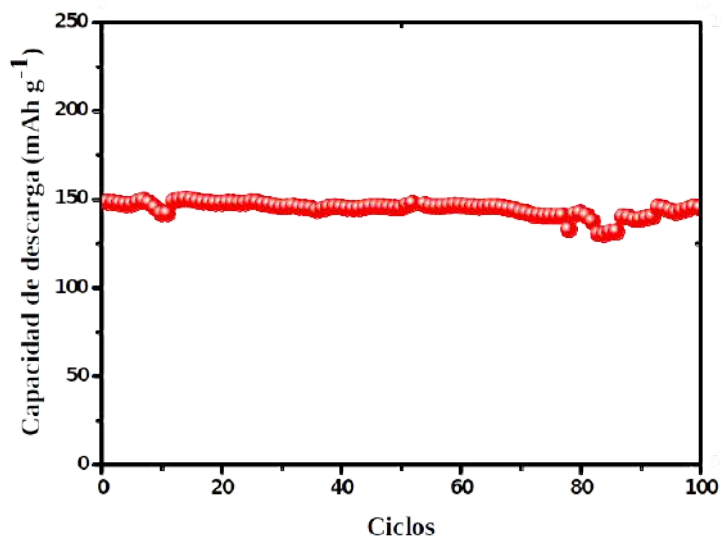


Figura 6. Ciclado galvanostático de una muestra de material comercial $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ evaluado por el grupo CAE-Li, INIFTA.

Por otro lado, la espinela LiMn_2O_4 , gracias a la abundancia y bajo costo del Mn, representa un material ambientalmente amigable con estructura cúbica de tipo diamante (Figura 7) [32]. Su capacidad teórica es de 148 mAh g^{-1} , pero las capacidades prácticas alcanzan $100\text{--}120 \text{ mAh g}^{-1}$ [33]. El principal problema que presentan estos materiales es la degradación estructural causada por el efecto Jahn-Teller del Mn^{3+} , lo que provoca una distorsión estructural hacia una fase tetragonal inestable [33]. Además, la disolución de Mn^{2+} en el electrolito reduce progresivamente el material activo durante el ciclado [33].

Para superar estas limitaciones, se han desarrollado espinelas modificadas de fórmula general $\text{LiMxMn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al, Cr, Co, Ni, etc.}$), así como recubrimientos superficiales con óxidos como Al_2O_3 y La_2O_3 [28]. Entre estos, la espinela $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se destaca por su alta densidad energética ($\sim 650 \text{ Wh kg}^{-1}$) y elevado potencial de operación ($4,7 \text{ V vs. Li/Li}^+$), aunque sufre una rápida pérdida de capacidad [34]. No obstante, resultados del grupo CAE-Li muestran capacidades iniciales superiores a 120 mAh g^{-1} y retenciones del 80 % tras 200 ciclos a $0,2 \text{ C}$ (Figura 8), demostrando su viabilidad mediante síntesis en estado sólido [34]

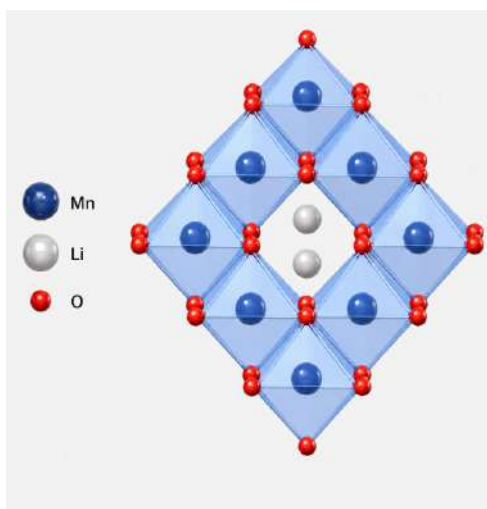


Figura 7. Estructura de diamante del material LiMn_2O_4 [8].

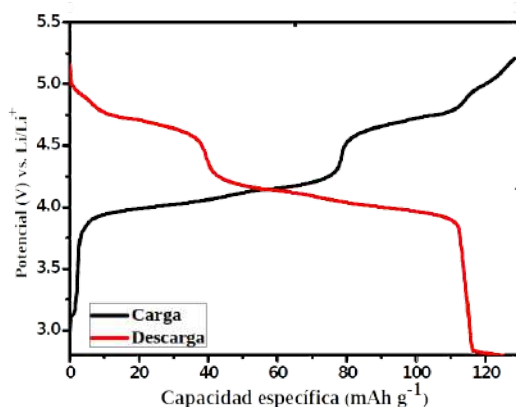


Figura 8. Curvas de carga y descarga galvanostáticas de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ obtenido por el grupo CAE-Li, INIFTA.

Otra familia prometedora son las olivinas, con fórmula general LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni, V}$), entre las cuales el **LiFePO_4** es el más estudiado por su bajo costo, abundancia y excelente estabilidad térmica (hasta 400°C) [35]. Posee una estructura muy estable durante el ciclado (Figura 9), aunque con deficiencias en conducción electrónica y difusión iónica. Estas limitaciones han sido abordadas mediante reducción del tamaño de partícula, recubrimiento con carbón conductor [36] y dopaje con metales de transición. Por ejemplo, Gao et al [37] sintetizaron $\text{LiFe}_{1-3x}\text{Mo}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,025$) obteniendo capacidades de hasta $162,3 \text{ mAh g}^{-1}$ a $0,1 \text{ C}$.

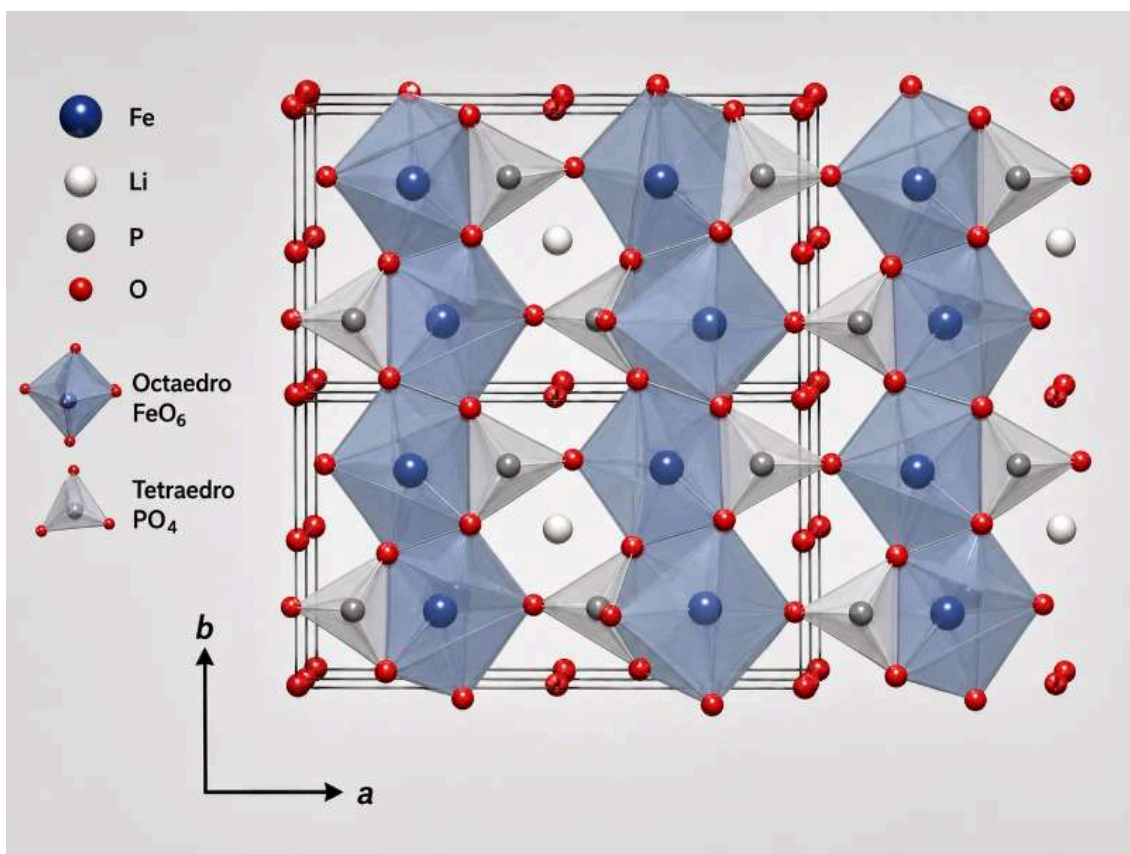


Figura 9. Estructura cristalina del LiFePO_4 vista a lo largo del eje c [35].

Finalmente, los óxidos laminares ricos en litio (**Li-rich**), desarrollados desde 2006, representan una nueva generación de materiales con fórmula general $\text{Li}[\text{M}^{3+}_{1-2x}\text{M}^{4+}_x\text{Li}_x]\text{O}_2$. Aunque inicialmente considerados inactivos debido a la imposibilidad de seguir oxidando M^{4+} , como Mn^{4+} , estos materiales han mostrado capacidades superiores a 270 mAh g^{-1} [38]. Su estructura se basa en la coexistencia de fases LiMO_2 y Li_2MnO_3 (Figura 10) [39]. Sin embargo, sufren una rápida pérdida de capacidad y descenso del potencial, atribuida a la liberación de oxígeno gaseoso [39]. Para mitigar estos problemas, se ha propuesto el dopaje y el recubrimiento con materiales como FePO_4 [41] o WO_3 [42], obteniendo mejoras tanto en capacidad como en estabilidad al ciclar. Además, el desorden catiónico ha sido investigado como estrategia para mejorar la estabilidad, como lo muestran Rodríguez et al [43], quienes observaron una mejora significativa en la retención de capacidad en materiales con desorden inducido (Figura 11).

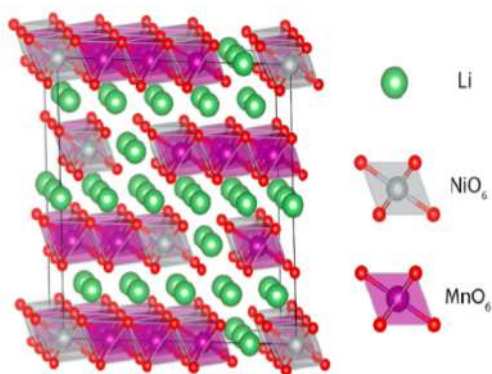


Figura 10. Estructura del óxido doble laminar rico en litio $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ [37].

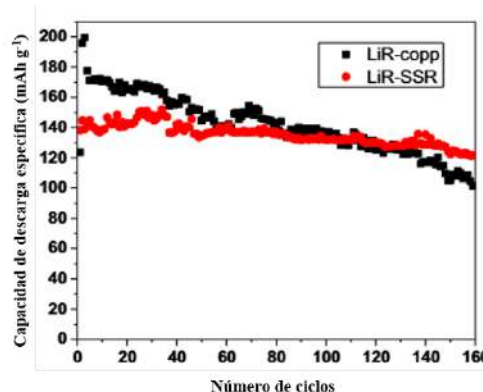


Figura 11. Desempeño electroquímico evaluado mediante ciclado galvanostático del material $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ (LiR-copp sin desorden catiónico y LiR-SSR con desorden catiónico respectivamente) [43].

1.3.2 Desafíos a superar de los materiales catódicos y estrategias modernas empleadas

Si bien a lo largo del texto se han presentado las desventajas propias de cada una de las familias de materiales catódicos existentes, resulta conveniente volver a resumirlas de manera estructurada antes de describir y añadir algunas de las estrategias específicas, que pueden ser observadas en la tabla 3.

Con respecto a las estrategias empleadas son muy variadas y dependen de la familia de material a estudiar, por lo que a continuación se describen cada una de ellas.

1.3.2.1 Óxidos laminares simples (LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2)

En el caso del LiCoO_2 , la principal desventaja radica en su capacidad limitada y estabilidad a altos potenciales. Para mejorar sus propiedades, se han aplicado recubrimientos inertes (por ejemplo, Al_2O_3 , ZnO) [44], [45] y dopajes con metales como Al y Ti. Estas modificaciones actúan como barreras físicas frente al electrolito, reduciendo la degradación estructural y mejorando la retención de capacidad [46].

Respecto al LiMnO_2 , su inestabilidad estructural asociada a la transición hacia fase espinela ha sido abordada mediante control de fase y condiciones de síntesis. Técnicas hidrotermales cuidadosas han permitido obtener fases puras con estructuras laminares estables, como ha reportado Komaba, et al., [47], logrando capacidades superiores a los 200 mAhg^{-1} .

Para LiNiO_2 , el desorden catiónico (Ni^{2+} en sitios de Li^+) limita la capacidad utilizable. Se han explorado protocolos de síntesis a temperaturas más bajas y atmósferas controladas, que minimizan la formación de Ni^{2+} en el espacio interlaminar, mejorando así el rendimiento electroquímico [48].

1.3.2.2. Óxidos laminares derivados (NMC, NCA)

Los materiales derivados como $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) presentan un balance optimizado entre capacidad, estabilidad térmica y toxicidad. Para mejorar aún más su desempeño, se han incorporado dopajes con elementos como Al, Mg o Ti, que estabilizan la estructura y mitigan reacciones parasitas con el electrolito. También se han aplicado recubrimientos superficiales (ZrO_2 , AlPO_4) para extender la vida útil del material [49].

1.3.2.3. Espinelas (LiMn_2O_4 y derivados)

La degradación inducida por el efecto Jahn-Teller del Mn^{3+} y la disolución de Mn^{2+} en electrolito son las principales limitaciones de LiMn_2O_4 . Para reducir la cantidad de Mn^{3+} , se han introducido elementos dopantes como Al, Cr, o Co que estabilizan el estado de oxidación del Mn, reduciendo la distorsión estructural [50].

Asimismo, los recubrimientos con óxidos (por ejemplo, La_2O_3 o Al_2O_3) han mostrado beneficios al reducir la disolución catiónica y mejorar la interfase electrodo-electrolito. En el caso de la espinela $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, se ha demostrado que la síntesis controlada por métodos en estado sólido a altas temperaturas permite mejorar la estabilidad durante el ciclado galvanostático [51].

1.3.2.4. Olivinas (LiFePO_4)

El LiFePO_4 presenta una densidad energética relativamente baja debido a su limitada conductividad electrónica e iónica. Para superar esto, una de las estrategias más exitosas ha sido la reducción del tamaño de partícula a escala nanométrica, acortando así las trayectorias de difusión de Li^+ y electrones. Adicionalmente, el recubrimiento con carbono conductor ha permitido mejorar sustancialmente la conductividad del material [52].

Otras estrategias incluyen el dopaje con metales de transición, como Mo, que incrementan la movilidad de los iones Li^+ en la estructura. Gao et al. reportaron una mejora significativa en la capacidad de ciclado del compuesto $\text{LiFe}_{1-3x}\text{Mo}_x\text{PO}_4$, siendo $x = 0,025$ el valor óptimo [53].

1.3.2.5. Óxidos laminares Li-rich

Los Li-Rich, como el $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, poseen capacidades elevadas ($>270 \text{ mAh g}^{-1}$), pero presentan una rápida degradación y caída de potencial. Se ha sugerido que esto se debe a la liberación irreversible de oxígeno y la inestabilidad de la red cristalina. Una solución ha sido el uso de dopajes (por ejemplo, con Boro), que refuerza la red y reduce la pérdida de oxígeno. [54]

Otra estrategia es la aplicación de recubrimientos superficiales como FePO_4 , los cuales mejoran la estabilidad interfacial con el electrolito y reducen la degradación por reacciones secundarias. Wang et al. mostraron que un recubrimiento con FePO_4 sobre $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}]\text{O}_2$ aumentó la retención de capacidad de un 28 % a un 82 % tras 100 ciclos sucesivos de carga-descarga. [55]

Además, el desorden catiónico controlado ha sido explorado como método para estabilizar la estructura y mitigar el colapso del potencial. Rodríguez et al. demostraron que, aunque los materiales con desorden catiónico presentan menor capacidad inicial, su estabilidad durante el ciclado es considerablemente mejor que en sus homólogos ordenados (estudios del grupo CAE-Li, INIFTA [43]).

Ejemplos específicos de dichas estrategias y modificaciones pueden ser observadas en la tabla 4

Tabla 3. Ventajas y desventajas de las familias de materiales catódicos más comunes

Material	Ventaja principal	Desventaja principal	Referencia
LiCoO ₂	Alta densidad energética, buena estabilidad estructural en los rangos usuales (3,0-4,2 V) y un proceso de fabricación bien estandarizado	Costo elevado y toxicidad del Co, capacidad limitada y estabilidad a potenciales elevados. Capacidad experimental baja (150 mAh g ⁻¹)	[56]
LiMnO ₂	Alta capacidad teórica (285 mAh g ⁻¹) bajo costo y baja toxicidad ambiental	Inestabilidad estructural y baja retención de capacidad, baja conductividad iónica y electrónica.	[57]
LiNiO ₂	Alta capacidad teórica (275 mAh g ⁻¹), estructura similar al LiCoO ₂ y menor costo relativo al LiCoO ₂	Desorden catiónico (Li/Ni) que disminuye la capacidad. Dificultad en el proceso de síntesis y susceptibilidad a degradarse frente a H ₂ O y CO ₂	[58], [59]
LiNi _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33} O ₂ (NMC 111)	Buen balance entre capacidad (160-180 mAh g ⁻¹), estabilidad y seguridad. Alta eficiencia energética y menor contenido de Co	Síntesis compleja y requiere control de composición para evitar el desorden catiónico (Li/Ni). Descomposición a potenciales mayores de 4,3 V. Todavía contiene un cierto % de Co	[29]
LiMn ₂ O ₄ (espinela)	Bajo costo y alta disponibilidad del Mn, alto potencia, ambientalmente amigable y buena estabilidad térmica. Potencial promedio de descarga de 4,0 V	Efecto Jahn-Teller, degradación por disolución de Mn ²⁺ y una capacidad específica moderada (110-120 mAh g ⁻¹)	[60]
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	Alta densidad energética, potencial elevado de 4,7 V y capacidad de 135 mAh g ⁻¹ .	Rápida pérdida de capacidad, especialmente a elevadas temperaturas en arreglos de celdas completas	[61]
LiFePO ₄	Alta estabilidad térmica, seguridad, bajo costo y ambientalmente amigable, capacidad teórica moderada (170 mAh g ⁻¹)	Baja densidad energética y limitada conductividad. Síntesis difícil mediante estado sólido, requiere añadidos de carbón	[62]
Li _{1,2} Ni _{0,2} Mn _{0,6} O ₂ (Li-rich)	Capacidades iniciales elevadas >270 mAh g ⁻¹ , actividad redox aniónica	Pérdida de oxígeno, caída de potencial, baja estabilidad, degradación estructural	[43]
Li _{1,2} Ni _{0,2} Mn _{0,6} O ₂ (ordenado vs. desordenado)	Mejor estabilidad con desorden catiónico (retención mayor al 80 % durante ciclados mayores a 100 ciclos)	Menor capacidad inicial (aproximadamente 150 mAh g ⁻¹)	[43]

Tabla 4. Casos concretos de estrategias modernas en materiales catódicos para LIBs

Material	Estrategia aplicada	Resultados cuantitativos	Referencia
$\text{LiCoO}_2 + \text{LiTaO}_3$	Recubrimiento por sputtering con LiTaO_3	Retención del 86,6% tras 100 ciclos a 0,5 C. $91 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 3 C; con retención del 40,9% a 50 °C	[63]
LiCoO_2 (ALCO)	Recubrimiento con LiAlO_2 y dopaje superficial con Al	Retención de 94.6% durante 100 ciclos hasta 4,6 V vs. Li/Li^+ y una capacidad $128,1 \text{ mAh g}^{-1}$ a 10C	[64]
NCM (523) + rGO (óxido de grafeno reducido) - SnO_2 (escala nanométrica)	Recubrimiento doble, conformado por una capa de óxido de estaño y una de óxido de grafeno reducido	Capacidades iniciales de $\sim 170 \text{ mAh g}^{-1}$ a 0,1 C, con una retención del 88,5 % en contraposición con NCM común que sólo retiene un 57,8 % (durante 100 ciclos)	[65]
$\text{LiFePO}_4 + \text{rGO}$	Incorporación de Óxido de grafeno reducido como agente conductor	Capacidad de 165 mAh g^{-1} y retención del 98% durante 1000 ciclos a una corriente de 5 C	[66]
$\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($x \approx 0,03$)	Dopado con Ti para estabilizar la estructura espinela	Capacidad inicial de $\sim 136 \text{ mAh g}^{-1}$; retención del 78% ($\sim 106 \text{ mAh g}^{-1}$) tras 300 ciclos	[67]
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2 + \text{Li}_2\text{CeO}_3$	Recubrimiento con óxido de Ce y Li con vacancias de oxígeno que inhiben la emisión de oxígeno por parte del material catódico	Capacidad inicial de $263,5 \text{ mAh g}^{-1}$ a 0,1C y una retención de capacidad del 88,1% a 0,2C después de 100 ciclos comparado con $250,2 \text{ mAh g}^{-1}$ y 75,6% para el material no modificado (prístino)	[68]

Conclusiones

La bibliografía disponible muestra un gran y rápido avance en el desarrollo de materiales para la tecnología de las LIBs durante los últimos 20 años, lo que ha permitido incrementar su capacidad de carga-descarga y su densidad de energía, así como mejorar su estabilidad y seguridad. Sin embargo, el futuro de esta tecnología se presenta muy prometedor, con diversas tendencias e innovaciones desafiantes en el horizonte, especialmente orientadas a satisfacer las demandas energéticas de las próximas generaciones. Entre los principales desafíos para las LIBs se destacan el desarrollo de baterías de estado sólido, la reducción de los tiempos de carga, el aumento de la vida útil, la sostenibilidad y el reciclaje, así como la integración con energías renovables. En todas estas áreas, los gobiernos, las empresas y la comunidad científica trabajan de manera conjunta para alcanzar estos objetivos en un futuro cercano.

Reseña: Grupo de Investigación CAE (INIFTA/UNLP-CONICET) en el área de baterías de ion-Li

El grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE), perteneciente al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, viene trabajando desde el 2010 en el desarrollo de dispositivos de baterías de ion-Li. El capital humano del grupo se capacitó y perfeccionó para el diseño, desarrollo y estudio de materiales de electrodo, tanto para cátodos y ánodos, como para el desarrollo de celdas prototipo. Numerosos proyectos nacionales e internacionales han sido ejecutados en el marco de esta temática siguiendo las tendencias a nivel global, iniciando los estudios a partir de olivinas y materiales carbonosos, pasando por diferentes óxidos laminares y espinelas de metales de transición, hasta los estudios actuales donde se priorizan los materiales ricos en litio y las espinelas de alto potencial a partir de nuevas fuentes de materias primas.

Los aportes generados desde el grupo se reflejan en las numerosas y destacadas publicaciones nacionales e internacionales, las formaciones que se realizaron desde el grupo (cursos a nivel de grado, postgrado y técnico), los proyectos y servicios ejecutados y la colaboración directa en la formación de nuevos grupos de investigación y puesta a punto de otros laboratorios en el país (en las provincias de Catamarca, Córdoba y Jujuy).

Referencias

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, pp. 3243–3262, 2011.
- [2] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future," *Materials Today*, vol. 18, pp. 252–264, 2015.
- [3] M. Armand, J.-M. Tarascon, "Building better batteries," *Nature*, vol. 451, pp. 652–657, 2008.
- [4] S. S. Zhang, "Challenges and strategies for fast charge of Li-ion batteries," *ChemElectroChem*, vol. 7, pp. 3569–3577, 2020.
- [5] H. Bewi Komesse, M. Lucas, S. Duval-Dachary, S. Beauchet, "A comprehensive cradle-to-grave life cycle assessment of three representative lithium-ion stationary batteries targeting a 20-year bi-daily charge-discharge service," *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 29, no. 7, pp. 1–18, 2024.
- [6] J.-M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359–367, 2001.
- [7] I. T. Adebajo, J. Eko, A. G. Agbeyegbe, S. F. Yuk, S. V. Cowart, E. A. Nagelli, F. J. Burpo, J. L. Allen, D. T. Tran, N. Bhattarai, K. Shah, J. Hwang, H. H. Sun, "A comprehensive review of lithium-ion battery components degradation and operational considerations: a safety perspective," *Energy Advances*, vol. 4, pp. 820–877, 2025.
- [8] A. M. Rodríguez Carrillo, M. G. Ortiz, J. E. Thomas, "Baterías de ion litio: presente y futuro," en *El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP*, F. J. Díaz (Ed.), pp. 165–177, Universidad Nacional de La Plata, 2020.
- [9] E. Kamali Heidari, A. Kamyabi-Gol, M. Heydarzadeh Sohi, A. Ataie, "Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [10] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, D. Bresser, "The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 4, pp. 5387–5416, 2020.
- [11] Liu Y., Li S., Zhang Y., Feng H., Multi-scale design of silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: A review, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 97, pp. 30–45, 2024.
- [12] F. Dou, L. Shi, G. Chen, D. Zhang, "Silicon/Carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: development strategies to improve capacity and cyclability," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 2, no. 1, pp. 149–198, 2019.
- [13] H. Zhang, X. Wu, R. Li, "Nitrogen Doped Multi-channel Graphite for High Rate and High Capacity Li Ion Battery," *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*, vol. 35, pp. 65–70, 2020.
- [14] X. Liao, D. Hu, L. Yu, B. Li, F. Xiao, S. Wang, "Spherical hard carbon/graphite anode for high performance lithium ion batteries," *PLOS ONE*, vol. 19, no. 12, article e0311943, 2024.
- [15] Z. Zhang, Y. Wu, Z. Mo, X. Lei, X. Xie, X. Xue, H. Qin, H. Jiang, "Research progress of silicon-based anode

- materials for lithium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 15, no. 14, pp. 10731–10753, 2025.
- [16] W. Zhang, S. Fang, N. Wang, J. Zhang, B. Shi, Z. Yu, J. Yang, "A compact silicon-carbon composite with an embedded structure for high cycling coulombic efficiency anode materials in lithium-ion batteries," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 7, pp. 2487–2496, 2020.
- [17] E. Kamali Heidari, "Electrode materials for lithium ion batteries: A review," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [18] J. Zhang, T. Huang, Z. Liu, A. Yu, "Mesoporous Fe₂O₃ nanoparticles as high performance anode materials for lithium-ion batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 29, no. 1, pp. 17–20, 2013.
- [19] R. Akhter, S. S. Maktedar, "MXenes: A comprehensive review of synthesis, properties, and progress in supercapacitor applications," *Journal of Materiomics*, vol. 9, no. 6, pp. 1196–1241.
- [20] T. Xia, Y. Wang, C. Mai, G. Pan, L. Zhang, W. Zhao, J. Zhang, "Facile in situ growth of ZnO nanosheets standing on Ni foam as binder-free anodes for lithium ion batteries," *RSC Advances*, vol. 9, pp. 19253–19260, 2019.
- [21] H. Waleed, H. U. Rasheed, F. Faiz, A. Zafar, S. Javed, Y. Liu, S. Karim, H. Sun, Y. Faiz, S. Hussain, A. Khalid, Y. Yu, A. Nisar, M. Ahmad, "Mesoporous Co₃O₄@CdS nanorods as anode for high-performance lithium ion batteries with improved lithium storage capacity and cycle life," *RSC Advances*, vol. 14, pp. 11900–11907, 2024.
- [22] H. Tian, H. Liu, T. Yang, J.-P. Veder, G. Wang, M. Hu, S. Wang, M. Jaroniec, J. Liu, "Fabrication of core-shell, yolk-shell and hollow Fe₃O₄@carbon microboxes for high-performance lithium-ion batteries," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 1, no. 6, pp. 823–830, 2017.
- [23] Y. Wang, Y. Li, Z. Qiu, X. Wu, P. Zhou, T. Zhou, J. Zhao, Z. Miao, J. Zhou, S. Zhuo, "Fe₃O₄@Ti₃C₂ MXene hybrids with ultrahigh volumetric capacity as an anode material for lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 24, pp. 11189–11197, 2018.
- [24] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, "Alloy negative electrodes for Li-ion batteries," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23, pp. 11444–11502, 2014.
- [25] J. Sourice, A. Bordes, A. Boulineau, J. Alper, S. Franger, A. Quinsac, A. Habert, Y. Leconte, E. De Vito, W. Porcher, C. Reynaud, N. Herlin-Boime, C. Haon, "Core-shell amorphous silicon-carbon nanoparticles for high performance anodes in lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 333, pp. 307–315, 2016.
- [26] J. Nzabahimana, S. Guo, X. Hu, "Facile synthesis of Si@void@C nanocomposites from low-cost microsilica as anode materials for lithium-ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 479, pp. 287–295, 2019.
- [27] C. Wang, Y. Li, Y.-S. Chui, Q.-H. Wu, X. Chen, W. Zhang, "Three-dimensional Sn-graphene anode for high-performance lithium-ion batteries," *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, pp. 10599–10604, 2013.
- [28] L.Y. Yang, H.Z. Li, J. Liu, Z.Q. Sun, S.S. Tang, M. Lei, "Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries," *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 10908, 2015.
- [29] N. Bensalah, H. Dawood, "Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries," *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 5, no. 4, pp. 1000258, 2016.
- [30] E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties," *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3–4, pp. 159–171, 2004.
- [31] R. A. Yuwono, F. M. Wang, N. L. Wu, Y. C. Chen, H. Chen, J. M. Chen, S. C. Haw, J. F. Lee, R. K. Xie, H. S. Sheu, P. Y. Chang, C. Khotimah, L. Merinda, R. Hsing, "Evaluation of LiNiO₂ with minimal cation mixing as a cathode for Li-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 456, pp. 141065, 2023.
- [32] D. Tang, L. Ben, Y. Sun, B. Chen, Z. Yang, L. Gu, X. Huang, "Electrochemical behavior and surface structural change of LiMn₂O₄ charged to 5.1 V," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 35, pp. 14519–14527, 2014.
- [33] Y. Zhang, H. Xie, H. Jin, Q. Zhang, Y. Li, X. Li, K. Li, C. Bao, "Research Status of Spinel LiMn₂O₄ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries" *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 603, pp. 01205, 2020.
- [34] G. Liang, V. K. Peterson, K. W. See, Z. Guo, W. K. Pang, "Developing high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects," *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 1–52, 2020.
- [35] W. J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962–2970, 2011.
- [36] Y. Liu, J. Gu, J. Zhang, F. Yu, J. Wang, N. Nie, W. Li, "LiFePO₄ nanoparticles growth with preferential (010) face modulated by Tween-80," *RSC Advances*, vol. 5, no. 13, pp. 9745–9751, 2015.
- [37] H. Gao, L. Jiao, W. Peng, G. Liu, J. Yang, Q. Zhao, Z. Qi, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, "Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄/C via Mo-doping at Fe site," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 9961–9967.
- [38] P. Roziera, J. M. Tarascon, "Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion

Batteries: Chances and Challenges," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, pp. A2490-A2499, 2015.

[39] X. Li, Y. Qiao, S. Guo, Z. Xu, H. Zhu, X. Zhang, Y. Yuan, P. He, M. Ishida, H. Zhou, "Direct visualization of the reversible O₂/O⁻ redox process in Li-rich cathode materials," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 14, pp. 1705197, 2018.

[40] Z. Zhu, D. Yu, Y. Yang, C. Su, Y. Huang, Y. Dong, I. Waluyo, B. Wang, A. Hunt, X. Yao, J. Lee, W. Xue, J. Li, "Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment," *Nature Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 1049-1058, 2019.

[41] Z. Wang, H. Q. Lu, Y. P. Yin, X. Y. Sun, X. T. Bai, X. L. Shen, W. D. Zhuang, S. G. Lu, "FePO₄-coated Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O₂ with improved cycling performance as cathode material for Li-ion batteries," *RARE METALS*, vol. 36, no. 1, pp. 899-904, 2017.

[42] J. Huang, H. Liu, T. Hu, Y. S. Meng, J. Luo, "Enhancing the electrochemical performance of Li-rich layered oxide Li_{1.13}Ni_{0.3}Mn_{0.57}O₂ via WO₃ doping and accompanying spontaneous surface phase formation," *Journal of Power Sources*, vol. 375, no. 1, pp. 21-28, 2018.

[43] A. Rodríguez, M. A. Sanservino, S. Gómez, J. Thomas. A. Visintin, "Effect of co-precipitation and solid-state reaction synthesis methods on lithium-rich cathodes Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂," *J Solid State Electrochem.*, vol. 26, pp. 2315-2328, 2022.

[44] M. Xie, T. Hu, L. Yang, Y. Zhou, "Synthesis of high-voltage (4.7 V) LiCoO₂ cathode materials with Al doping and conformal Al₂O₃ coating by atomic layer deposition," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 63250-63255, 2016.

[45] X. Dai, L. Wang, J. Xu, Y. Wang, A. Zhou, J. Li, "Improved electrochemical performance of LiCoO₂ electrodes with ZnO coating by radio frequency magnetron sputtering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 18, pp. 15853-15859, 2014.

[46] J.-N. Zhang, Q. Li, C. Ouyang, X. Yu, M. Ge, X. Huang, E. Hu, C. Ma, S. Li, R. Xiao, W. Yang, Y. Chu, Y. Liu, H. Yu, X.-Q. Yang, X. Huang, L. Chen, H. Li, "Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO₂ at 4.6 V," *Nature Energy*, vol. 4, no. 7, pp. 594-603, 2019.

[47] S. Komaba, S. T. Myung, N. Kumagai, T. Kanouchi, K. Oikawa, T. Kamiyama, "Hydrothermal synthesis of high crystalline orthorhombic LiMnO₂ as a cathode material for Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 152-153, pp. 311-318, 2002.

[48] L. Karger, D. Weber, D. Goonetilleke, A. Mazilkin, H. Li, R. Zhang, Y. Ma, S. Indris, A. Kondrakov, J. Janek, T. Brezesinski, "Low-temperature ion exchange synthesis of layered LiNiO₂ single crystals with high ordering,"

Chemistry of Materials, vol. 35, no. 2, pp. 648-657, 2023.

[49] Z. Ahaliabadeh, X. Kong, E. Fedorovskaya, T. Kallio, "Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials," *Journal of Power Sources*, vol. 540, article 231633, 2022.

[50] G. Tian, J. Gao, M. Wang, X. Wen, Y. Liu, J. Xiang, L. Zhang, P. Cheng, J. Zhang, N. Tang, "Structural stabilization of Cr-doped spinel LiMn₂O₄ for long-term cyclability towards electrochemical lithium recovery in original brine," *Electrochimica Acta*, vol. 475, p. 143361, 2024.

[51] C. Song, J. Lu, Y. Liu, Q. Yuan, J. Yang, H. He, D. Liu, Q. Wang, "Enhanced electrochemical performance of spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for Li-ion batteries with moderate Mn³⁺ concentration and nanosized thin Al₂O₃ coating," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, pp. 4815-4821, 2020.

[52] Y. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 4, pp. 1188-1194, 1997.

[53] H. Gao, L. Jiao, W. Peng, G. Liu, J. Yang, Q. Zhao, Z. Qi, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, "Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄/C via Mo-doping at Fe site," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 9961-9967, 2011.

[54] J. Liu, S. Wang, Z. Ding, R. Zhou, Q. Xia, J. Zhang, L. Chen, W. Wei, P. Wang, "The Effect of Boron Doping on Structure and Electrochemical Performance of Lithium-Rich Layered Oxide Materials," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18008-18017, 2016.

[55] Z. Wang, H.-Q. Lu, Y.-P. Yin, X.-Y. Sun, X.-T. Bai, X.-L. Shen, W.-D. Zhuang, S.-G. Lu, "FePO₄-coated Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O₂ with improved cycling performance as cathode material for Li-ion batteries," *Rare Metals*, vol. 36, no. 11, pp. 899-904, 2017.

[56] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, "An Overview on the Advances of LiCoO₂ Cathodes for Lithium-Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, pp. 2000982, 2020.

[57] Y. Luu, M. Wei, Z. Wang, D. Evans, X. Duan, "Characterization of structure and electrochemical properties of lithium manganese oxides for lithium secondary batteries hydrothermally synthesized from δ-KxMnO₂," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 14, pp. 2361-2367, 2004.

[58] R. I. Korneykov, V. V. Efremov, S. V. Aksenova, K. A. Kesarev, O. I. Akhmetov, O. B. Shcherbina, I. R. Elyzarova, I. G. Tananaev, O. O. Shichalin, "Synthesis

and properties of LiNiO_2 close to stoichiometric composition obtained by combined synthesis method," *Журнал неорганической химии*, vol. 70, no. 1, pp. 42–53, 2025.

[59] T. Toma, R. Maezono, K. Hongo, "Electrochemical Properties and Crystal Structure of Li^+/H^+ Cation-Exchanged LiNiO_2 ," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, no. 4, pp. 4078–4087, 2020.

[60] Y. Zhang, W. Zhang, J. Zhou, X. Li, W. Zhou, Y. Xie, J. Mao, K. Dai, "Research development on spinel lithium manganese oxides cathode materials for lithium-ion batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, pp. 090532, 2023.

[61] A. Manthiram, K. Chemelewski, E.-S. Lee, "A perspective on the high-voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode for lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 1339–1350, 2014.

[62] W.-J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962–2970, 2011.

[63] C. Wang, S. Li, W. Chen, Y. Zhao, S. Xu, H. Dou, X. Zhang, "The improvement of the high voltage performance of LiCoO_2 by coating LiTaO_3 via magnetron sputtering," *CrystEngComm*, vol. 25, pp. 6496–6502, 2023.

[64] J. Zheng, Y. Wang, M. Qin, L. Sun, C. Peng, Y. Li, W. Feng, "Epitaxial growth of a single hexagonal layered

$\alpha\text{-LiAlO}_2$ coating on a high-voltage LiCoO_2 cathode material for enhanced stability," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 11, pp. 10297–10308, 2023.

[65] M. A. Razmjoo Kholari, P. Paknahad, M. Ghorbanzadeh, "Improvement of the electrochemical performance of a nickel rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material by reduced graphene oxide/ SiO_2 nanoparticle double-layer coating," *New Journal of Chemistry*, vol. 43, pp. 2766–2775, 2019.

[66] Q. Zhang, Y. Zhou, Y. Tong, Y. Chi, R. Liu, C. Dai, Z. Li, Z. Cui, Y. Liang, Y. Tan, "Reduced Graphene Oxide Coating LiFePO_4 Composite Cathodes for Advanced Lithium-Ion Battery Applications," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 24, p. 17549, 2023.

[67] Y. Zhang, H. Xie, H. Jin, X. Li, Q. Zhang, Y. Li, K. Li, F. Luo, W. Li, C. Li, "Enhancing the electrochemical properties of Ti-doped LiMn_2O_4 spinel cathode materials using a one-step hydrothermal method," *ACS Omega*, vol. 6, pp. 21304–21315, 2021.

[68] S. Liu, H. Yue, Y. Mo, L. Luo, X. Wu, S. Yang, Y. Huang, G. Yuan, "Retarding the capacity fading and voltage decay of Li-rich Mn-based cathode materials via a compatible layer coating for high-performance lithium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 14, pp. 26142–26151, 2024.

Autores

+++++

Augusto Rodríguez

augustorodriguez@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Arnaldo Visintin

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Mariela Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

LITIO EN LA ARGENTINA

AMBIENTE, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN PARA LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA DESDE LA **UNLP**

EDUCACIÓN
PÚBLICA
Y GRATUITA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA