



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

Baterías ion-magnesio: Alternativas a las baterías recargables de litio.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS
INDUSTRIALES

Autor: José Gallego Navarro

Director: María Dolores Avilés González

Codirector: Isidoro José Martínez Mateo



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, julio de 2021

Índice de Contenido

INTRODUCCIÓN	4
BATERÍAS DE LITIO	8
MEJORAS ESTUDIADAS HASTA LA FECHA	13
COMPUESTOS DE LITIO CON COBALTO. LCO	13
ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LITIO EN CAPAS. LiMnO_2	13
LiNiO_2	15
ÓXIDO DE LITIO NÍQUEL COBALTO MANGANESO ($\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$)	16
LA INSERCIÓN DEL ALUMINIO	19
LITIO HIERRO FOSFATO LiFePO_4 (LFP)	20
SOLUCIONES DE ELECTROLITOS PARA BATERÍAS DE LITIO	21
DISOLVENTES	22
SALES	23
ADITIVOS	24
BATERÍAS DE LITIO EN LA ACTUALIDAD	25
ALTERNATIVAS FACTIBLES A LAS BATERÍAS DE BASE DE LITIO	29
ZINC Y V_2O_5 COMO ELECTROLITO	29
ESTRUCTURAS BASADAS EN EL SODIO	33
UTILIZACIÓN DE BORATOS PARA LA FABRICACIÓN DE BATERÍAS	35
SELECCIÓN DE MATERIALES MEDIANTE GRANTA	39
BATERÍAS DE MAGNESIO. INTRODUCCIÓN	45
BATERÍAS DE MAGNESIO. EVOLUCIÓN HISTÓRICA	48
CONCEPTOS Y FUNCIONAMIENTO DE LAS BATERÍAS DE MAGNESIO	66
FASE CHEVREL	66
FASE DE ESPINELA	69
ESTRUCTURAS NASICON	70
FASE DE OLIVINO	71
FASE METAESTABLE	74

REACCIÓN DE CO-INTERCALACIÓN DE $Na_3VCr(PO_4)_3$ EN BATERÍAS DE IONES DE MAGNESIO	75
CONCLUSIÓN	79
BIBLIOGRAFÍA	80

INTRODUCCIÓN.

Desde los inicios de la humanidad, el ser humano ha utilizado distintas formas de energía para conseguir cubrir cierto tipo de necesidades. Pero no fue hasta el momento en el que se descubrió la electricidad y las distintas formas de utilizarla, que la humanidad puso especial atención a los procesos de almacenamiento de la energía.

Los avances en términos de demanda energética, hicieron evidente la necesidad de mejorar estos métodos de almacenamiento.

Estos métodos de almacenamiento energético comenzaron a ser estudiados a partir del primer acumulador energético: la pila.

Conforme se fue investigando se hicieron numerosas mejoras y se desarrollaron las primeras baterías recargables.

Una batería es un dispositivo que almacena energía química y la convierte en energía eléctrica.

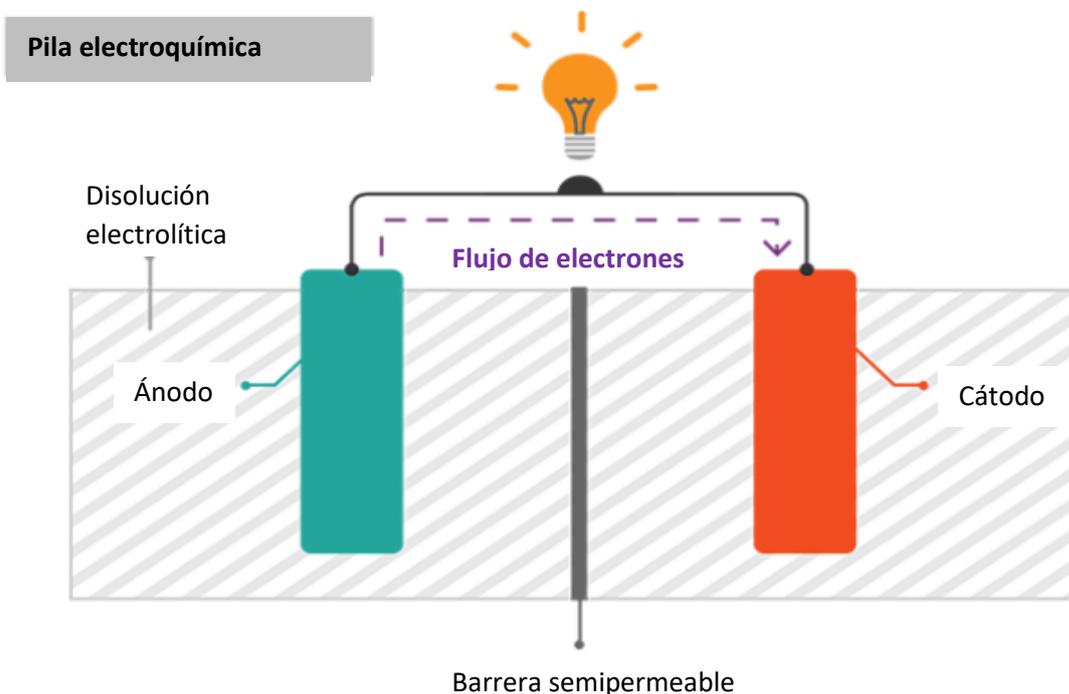


Figura 1: Esquema sencillo del funcionamiento de una batería.

Se produce un flujo de electrones de un electrodo a otro pasando por un circuito externo, dicho flujo se produce por una serie de reacciones químicas. Los

llamados electrodos son los “polos” de la batería, el portador de huecos es el catión y el portador de electrones libres, el anión [1].

Se produce un trabajo a partir de la corriente eléctrica derivada del intercambio de electrones en el medio.

Para equilibrar este flujo de electrones, los iones cargados también fluyen por una disolución electrolítica que está en contacto con ambos electrodos.

Diferentes electrodos y electrolitos producen diferentes reacciones químicas que afectan al funcionamiento de las baterías, a cuánta energía pueden almacenar y su voltaje.

Las baterías recargables tienen una historia de aproximadamente 200 años. El primer acercamiento, fue el realizado por Volta cuando comunica a la Royal Society el primer prototipo de la pila que hoy lleva su nombre, la pila voltaica. Este invento tiene la fecha de marzo del año 1800 y se trata de una forma de almacenar energía de manera simple.

En el 1803, Johan Wilhelm Ritter construyó un artefacto que podía acumular energía eléctrica, pero no tenía ninguna aplicación práctica, como le pasó a muchos otros que también lo intentaron.

La pila Daniell, construida por John Frederic Daniell en el año 1836 a partir de la pila Volta, evita un defecto que tenía esta, consistente en una acumulación de hidrógeno en la misma. Algún tiempo después, en 1844, William Robert Grove inventa su propia pila, la cual presenta una mejora y un aumento de la potencia de las anteriores. Dicha pila fue muy utilizada en las redes telegráficas de Estados Unidos hasta 1860.

Para continuar con esta escalada cronológica referida a la evolución de las baterías, podemos destacar el primer modelo de batería de plomo y ácido con pretensiones de ser un dispositivo utilizable, construido por Gaston Planté en 1860. Pero nada más lejos de la realidad, ya que resultó ser inservible. Sin embargo, a finales de este siglo, la importancia de la electricidad en la cotidianidad de la población se fue incrementando con el paso de los años, y cuando Planté volvió a explicar de manera pública las propiedades que tenía su invento, la comunidad científica lo comenzó a mirar con buenos ojos a partir de

1879, cuando empezó a fabricarse y ser utilizado inmediatamente. Este hecho supuso el inicio del continuo perfeccionamiento de este mecanismo que continúa hasta nuestros días.

En 1887, el científico Carl Gassner inventó la llamada pila seca, denominada de esta forma porque no tenía un electrolito líquido libre, sino una pasta de yeso. Otro científico, Federico Guillermo Luis Hellesen, desarrolló un modelo diferente de almacenamiento de energía a la misma vez. De las dos, la pila de Gassner fue la que se fabricó de manera industrial para el público en general, cambiando el electrolito basado en yeso de la original por cartón en espiral y con los electrodos de cinc y carbono.

En los últimos compases del siglo XIX, en el 1899, el investigador sueco Waldemar Jungner inventó la batería de níquel-cadmio (Ni-Cd) en disolución de hidróxido de potasio (KOH).. El propio Jungner realizó estudios con el objetivo de sustituir el cadmio por hierro en diferentes proporciones, trabajo que fue recogido posteriormente por Thomas Alva Edison, quien, patentó, en 1903, otro tipo de baterías basándose en el trabajo del anterior, con electrodos de hierro y níquel y con el mismo electrolito final. Estos modelos se empezaron a comercializar en el año 1908 y siguen produciéndose, tanto los modelos originales como los derivados de estos.

Ya en el siglo XX, más concretamente en el 1955, el ingeniero Lewis Urry, modificó los electrodos de las pilas, produciendo las llamadas pilas alcalinas, que alcanzaban una mayor vida útil. Estas pilas tenían la desventaja que supone un mayor coste de fabricación. Estas estaban formadas por electrodos de manganeso y cinc en polvo. Se comenzaron a comercializar en el año 1959 [2].

Las baterías más utilizadas en los sectores industriales para la fabricación de vehículos, dispositivos electrónicos, etc. desde su invención son las que utilizan aniones de litio.

OBJETIVOS DEL TRABAJO.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio de la evolución de las baterías de litio a lo largo de la historia,

identificando los inconvenientes que presentan en función de sus aplicaciones. Además, se evaluarán las

diferentes alternativas a este tipo de baterías, poniendo especial atención a la utilización de las baterías

basadas en el magnesio.

Con esto se pretende:

- Realizar un estudio analizando el impacto de las baterías de litio y sus diferentes aplicaciones.

- Identificar los inconvenientes que presentan este tipo de baterías.

- Estudiar las diferentes alternativas a las baterías de litio que se están desarrollando en los últimos años y

realizar una selección de las más adecuadas en función de sus posibles usos.

- Estudiar los beneficios que presentan las baterías de magnesio con respecto a todas las demás variantes.

BATERÍAS DE LITIO.

El litio, en forma de óxido de litio, fue descubierto en 1817 por Arfwedson y Berzelius mediante el análisis de la petalita (mineral del grupo de los silicatos, cuya fórmula es: $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) [3]. Sin embargo, no fue hasta un siglo después, cuando se comenzó a explorar las propiedades electroquímicas de este elemento por parte de Lewis. Considerando todas las buenas propiedades del litio, como su baja densidad ($0,534 \text{ g cm}^{-3}$), su alta capacidad específica (3860 mAh g^{-1}), y su bajo potencial redox ($-3,04 \text{ V vs. SHE}$), fue fácil darse cuenta de que el litio podría servir como un buen ánodo de baterías.

En 1938, se creó una pila con ácido sulfúrico como electrolito y se usaron dos electrodos de grafito [4]. En este tipo de pilas, los aniones de ácido se mueven entre los dos electrodos anfitriones durante la carga y la descarga.

Al inicio del año 1958, Harris examinó la solubilidad del litio en varios electrolitos no acuosos, incluyendo ciclos de ésteres, sales fundidas y sal inorgánica de litio (LiClO_4), todos ellos disueltos en propileno carbonatado (PC). Se observó la formación de una capa pasiva capaz de prevenir una reacción química directa entre el litio y el electrolito mientras sigue permitiendo el transporte de los iones a través de él, lo que animó al estudio de la estabilidad de las baterías de ión de litio. Estos estudios también incrementaron el interés en la comercialización de una versión primaria de este tipo de baterías.

Desde la década de los 60, se comenzaron a comercializar las baterías de ión-litio primarias compuestas también por distintos cátodos. Entre ellos, podemos destacar el óxido de manganeso (Li//MnO_2) que inicialmente se vendió como batería de calculadoras (Sanyo, Lithium Battery Calculator, Model CS-8176L); la batería compuesta por litio y óxido de cobre (Li//CuO) que se sigue utilizando en la actualidad; y las baterías con un ánodo de litio de metal, un electrolito iodado de litio y un cátodo compuesto por una poli fase de polivinilo-piridina (PVP), el cuál es usado en marcapasos cardíacos desde 1972.

Los avances en materia de investigación en las llamadas baterías recargables (secundarias) de litio, también realizados en esta época, proporcionaron una nueva forma de almacenamiento de la energía.

En los comienzos de los años 70, las investigaciones en el área de las reacciones de intercalación de iones permitieron insertar átomos o moléculas en el interior de un cristal de un material huésped sin destruir la estructura de este.

Para que este tipo de intercalaciones se hagan de forma efectiva, se deben cumplir una serie de criterios:

1. Los materiales deben ser cristalinos.
2. Debe haber huecos vacíos en el interior del cristal huésped en forma de vacantes aisladas o como canales unidimensionales, capas 2D (hueco de van der Waals), o canales en una malla 3D.
3. La conductividad electrónica e iónica deben estar presentes para la intercalación y la desintercalación reversibles del Li.

Algunos de los avances más importantes se hicieron en el desarrollo de los cátodos basados en olivino, en particular LiFePO_4 .

El punto de inflexión para el uso de este tipo de materiales fue el descubrimiento de un proceso de recubrimiento del carbono, realizado en un laboratorio internacional (Francia en colaboración con Quebec), dirigido por Michel Armand, que jugó un papel importante en la creación y el desarrollo de cátodos, ánodos y electrolitos para las baterías de ión de litio.

Armand es considerado uno de los “padres de las baterías modernas” por su vasta contribución académica que inspiró a todos los desarrolladores posteriores [5].

No fue hasta el año 1991 que se comenzaron a comercializar oficialmente las baterías de base de litio. Desde este año, han desarrollado una evolución en términos de energía específica y de densidades de energía.

Para tener una idea general de la evolución de los descubrimientos que se han ido desarrollando hasta la actualidad en el ámbito de las baterías, podemos observar la siguiente figura, que nos devuelve una visión de los principales avances que se han ido realizando desde el siglo XIX:

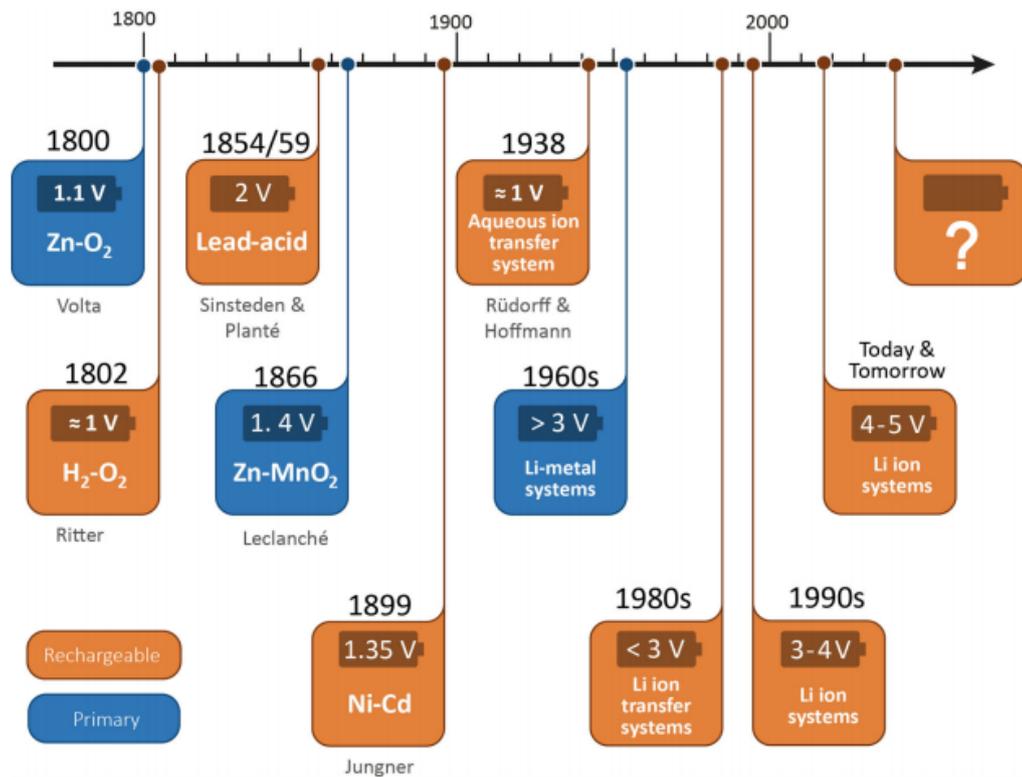


Figura 2: Principales eventos en la evolución de las baterías a lo largo de la historia.

Como se ha mencionado anteriormente, en 1991, el impulso comercial de la tecnología de litio fue protagonizado por Sony Corporation con la introducción de una batería de alta energía (80 Wh/kg; 200 Wh/L) y alto voltaje (aproximadamente 3,7 V), basada en coque como ánodo, un electrolito no acuoso y LiCoO₂ como cátodo [6].

A pesar de que el empleo en la inserción de Li de dos electrodos con unos potenciales redox muy diferentes entre sí sigue siendo vanguardia para las baterías de bases de litio utilizadas hoy en día, ha habido un continuo desarrollo en términos de componentes avanzados considerando los materiales activos (ánodo y cátodo) y los inactivos (electrolito, separador, aditivo, etc) así como mejoras en manufactura e ingeniería, que resultan en un constante incremento de las energías específicas y de las densidades de energía de las baterías de litio en las últimas décadas, como se puede ver en la Figura 3 [7].

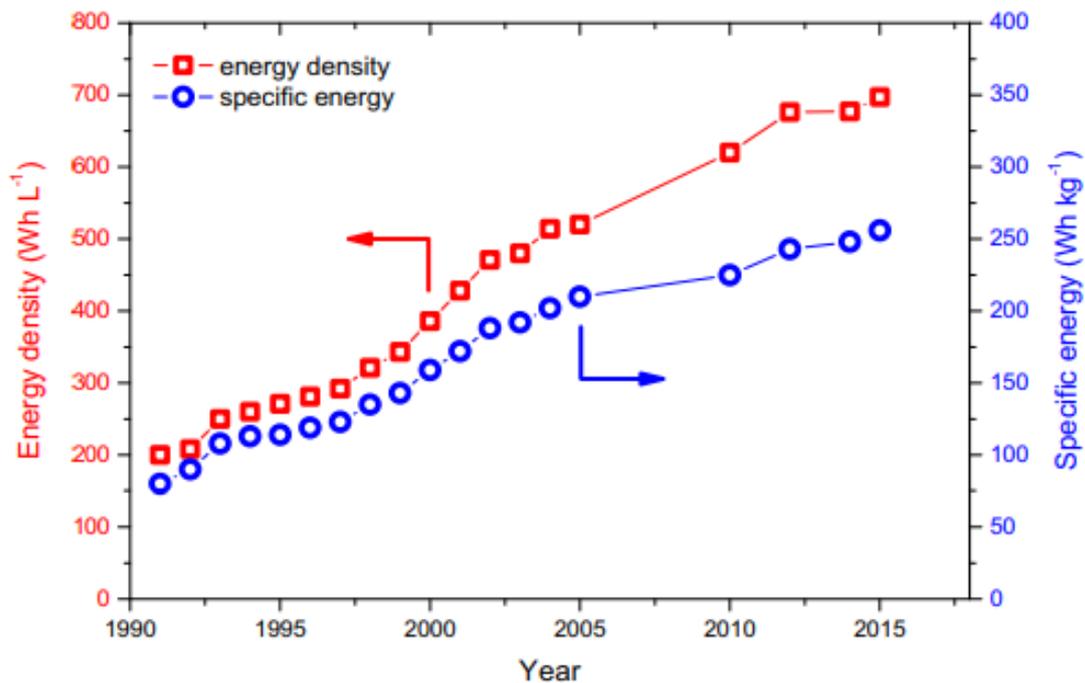


Figura 3: Evolución de las características energéticas de las baterías de litio con el paso de los años.

No obstante, las baterías de base de litio siguen utilizando cobre (electrodo negativo) y aluminio (electrodo positivo) como colectores de corriente [8].

La segunda generación de este tipo de baterías ofreció una mejora de las características energéticas, pero no fue hasta la tercera generación de las baterías producidas por Sony cuando se introdujo la utilización de grafito como ánodo (MCMB), y se incrementó drásticamente las propiedades se utilizaron (2001 aprox.) electrolitos a medida para quedarse con unos valores de 155 Wh/kg y 400 Wh/L [9].

Esta acción de potenciar ciertas características de las baterías ha sido también motivada por la demanda del consumidor, que ha tenido en sus manos productos que requieren de una mayor capacidad tecnológica que anteriormente.

Los distintos sectores en los que más ventas de baterías de litio se han registrado en el siglo XXI quedan reflejados en la siguiente figura [10]:

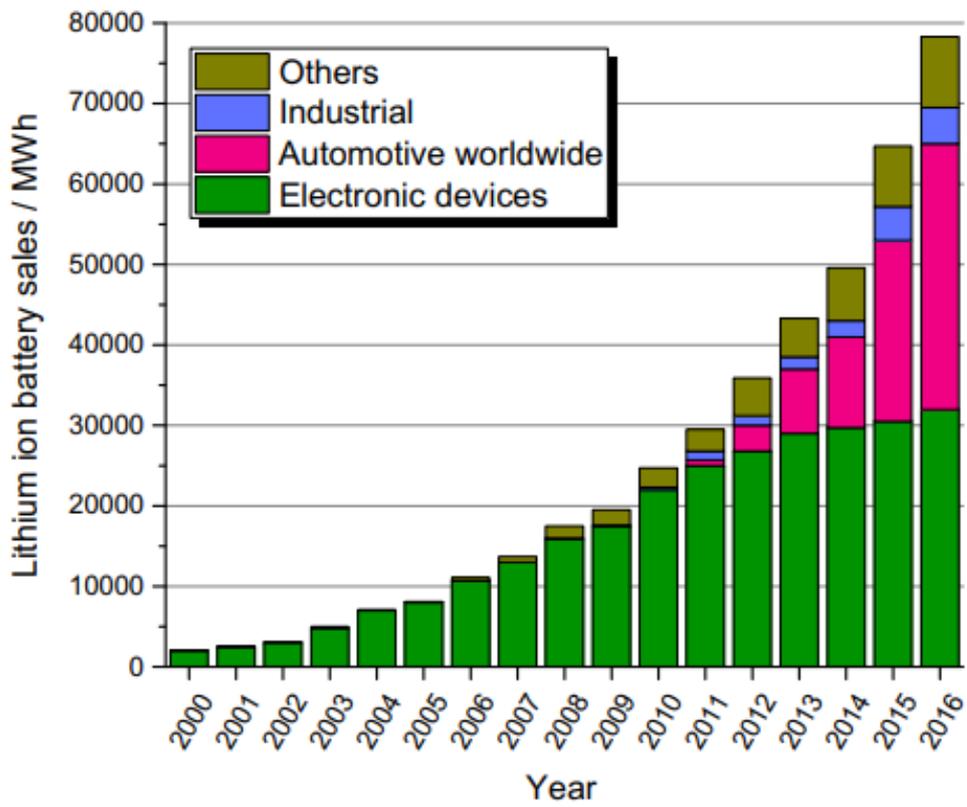


Figura 4: Ventas de baterías de litio en los distintos sectores.

MEJORAS ESTUDIADAS HASTA LA FECHA.

Por los motivos antes expuestos como los desafíos en materia de la necesidad de mejorar sus características de almacenamiento energético y por muchos problemas más planteados a lo largo de los últimos años desde su comercialización (el principal de ellos es la escasez de este recurso en la corteza terrestre) muchos investigadores han intentado conseguir unas mejoras factibles de las baterías de litio.

Algunos de los ejemplos más relevantes hasta la fecha son los siguientes:

Compuestos de litio con cobalto. LCO:

La gran diferencia de tamaño entre el cobalto y el litio hace que se cree un material por capas perfecto con una mezcla nula de cationes $r_{Li} = 0,76 \text{ \AA}$, $r_{Co} = 0,545 \text{ \AA}$. Este aspecto hace que la síntesis de la fase pura y la estequiométrica de los LCO sea muy sencilla bajo algunas condiciones.

Sin embargo, las estructuras LCO tienen una estabilidad térmica pobre, que empeora al cargar más allá de 0,5 mol de litio. Además, se sabe que las distorsiones estructurales y la disolución del cobalto aparecen en la región de tensión superior a 4,2 V frente al litio.

Óxidos de metales de transición con litio en capas. LiMnO₂:

Este tipo de baterías comenzaron a trabajarse a mediados de los años 90 con varios intentos fallidos de síntesis del componente estequiométrico [11], [12]. Desafortunadamente, este tipo de compuesto de litio es inestable a elevadas temperaturas y aparece una fase ortorrómbica inactiva electroquímicamente que se ve favorecida termodinámicamente [13]. Fue publicado un estudio [12], de forma independiente por Bruce y Delmas que establecía que un intercambio de ion de NaMnO₂ con sales de litio en disolventes orgánicos y a temperaturas por encima de 150°C da como resultado el buscado LiMnO₂. Otro posible camino para la síntesis de LiMnO₂ se realizó mediante un proceso hidrotermal a baja temperatura (160°C, durante 3,5 días)[14].

Una investigación electroquímica del compuesto mostró una amplia capacidad de carga de alrededor de 220 mAh/g pero se observaba una caída significativa

de 130 mAh/g en ciclos posteriores [15]. El primer ciclo muestra una clara diferencia con el resto, esto se estudió empleando voltametría cíclica, mediante gráficas como la mostrada a continuación:

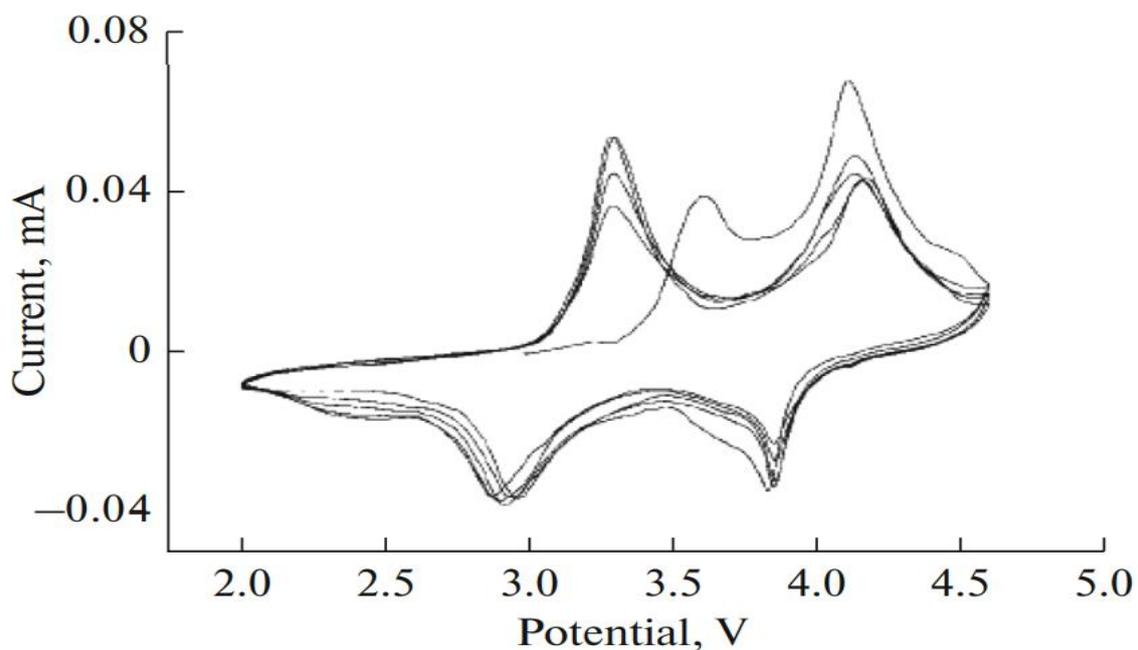


Figura 5: Gráfica que muestra la variación de voltaje e intensidad en los compuestos de litio con manganeso.

En la Figura 5 se observa un pico de alrededor de 3,6V, el cual se pierde en los ciclos siguientes. Una vez el litio se descompone hasta una estequiometría de $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$, un simple reordenamiento de la red lo convertirá en LiMn_2O_4 [16]. Esto se consigue con un movimiento de iones de manganeso hasta los huecos octaédricos en la capa de litio. La mayoría de la estructura se reordena convirtiéndose en una espinela de LiMnO_2 .

La alta capacidad inicial se pierde y la espiral se destruye en otro material que resulta inútil para la aplicación comercial. Para revertir la inestabilidad estructural del LiMnO_2 se puede sustituir parte del manganeso con cobalto, esta fue una propuesta de Bruce, entre otros científicos en algunas publicaciones [17]. El reemplazo del 10% del manganeso por cobalto es suficiente para prevenir la capacidad inicial perdida. El compuesto ahora formado, el $\text{LiMn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, sigue mostrando una formación en espiral que puede ser eliminada si se toma una cantidad mayor de cobalto.

LiNiO₂:

El LiNiO₂ tiene una capacidad de 273 mAh/g, sin embargo, es difícil de sintetizar en estado punto debido a la inestabilidad del níquel trivalente a altas temperaturas [18].

Si el contenido de níquel en la capa de litio asciende por encima del 50% se forma una nueva fase cúbica de LiNiO₂ que es inactiva electroquímicamente. Una medida cualitativa para determinar la magnitud de la mezcla de níquel y litio, es el ratio de intensidad de la reflexión de los rayos X al incidir sobre la muestra, I(003) /I(004).

En explicación de esto último, la reflexión (003) es prominente en configuraciones similares a la de la sal de manganeso (LiMnO₂) pero se encuentra ausente en las de este tipo [19]. La temperatura de síntesis, el gas de síntesis, los precursores, así como la estequiometría debe ser controlada muy cuidadosamente para ganar óxido de níquel electroquímicamente activo [20]. La síntesis más compleja y la pobre estabilidad térmica hacen que el LiNiO₂ sea menos atractivo que el convencional.

Una sustitución parcial del níquel por el manganeso podría ser con Li_xNi_(1-y)Mn_yO₂ con un valor de "y" mayor de 0,6 [21]. Como el óxido de manganeso litio no es isoestructural al LiNiO₂ no se pueden alcanzar ratios altas de manganeso. Además, la capacidad medida decrece conforme se va incrementando la cantidad de manganeso, lo que hace que el material sea menos interesante para su estudio.

El material fue revisado una década después con un mejor resultado. Se descubrió que se necesita una temperatura superior a 800°C para conseguir un material electroquímicamente activo [22].

La composición LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ es una de las más interesantes y ha sido objeto de numerosos estudios. La alta capacidad (>200 mAh/g) sugiere que está compuesto por Ni²⁺/Mn⁴⁺, lo cual quedó confirmado por estudios de rayos X *in-situ* y por los cálculos iniciales [23].

Los problemas siguen estando en la síntesis y una cantidad del 10% de ion de níquel en la capa puede impedir la intercalación del litio [24]. Los materiales

preparados con este ion muestran menos mezcla de cationes y un buen ratio de capacidades, lo que sugiere que estos compuestos realmente se tienen que tener en cuenta [25].

La sustitución de níquel por el cobalto mejora el comportamiento cíclico de forma radical cuando el contenido de cobalto es $\geq 0,2$. Este hecho se atribuyó a una mejor estabilidad estructural del material dopado con cobalto.

Los compuestos estequiométricos se preparan fácilmente en contraste con el LiNiO_2 [26]. Con más cobalto se observa un decrecimiento de la mezcla de níquel y litio, lo que explica la creciente activación electroquímica del material [27].

Óxido de litio níquel cobalto manganeso ($\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$):

El trabajo sobre los compuestos antes expuestos, es decir, sobre LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMnO_2 , culmina en el desarrollo de la intercalación de los compuestos basados en todos los metales de transición con la fórmula general $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$. La notación más común en la literatura es la abreviación NCM o NMC con números indicando los decimales de los metales de transición (ejemplo: $\text{NCM523} = \text{Li}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]\text{O}_2$).

Las diferentes características asociadas al manganeso, el cobalto y el níquel pueden resumirse en seguridad, capacidad de retención y capacidad, respectivamente, como puede observarse en la Figura 6.

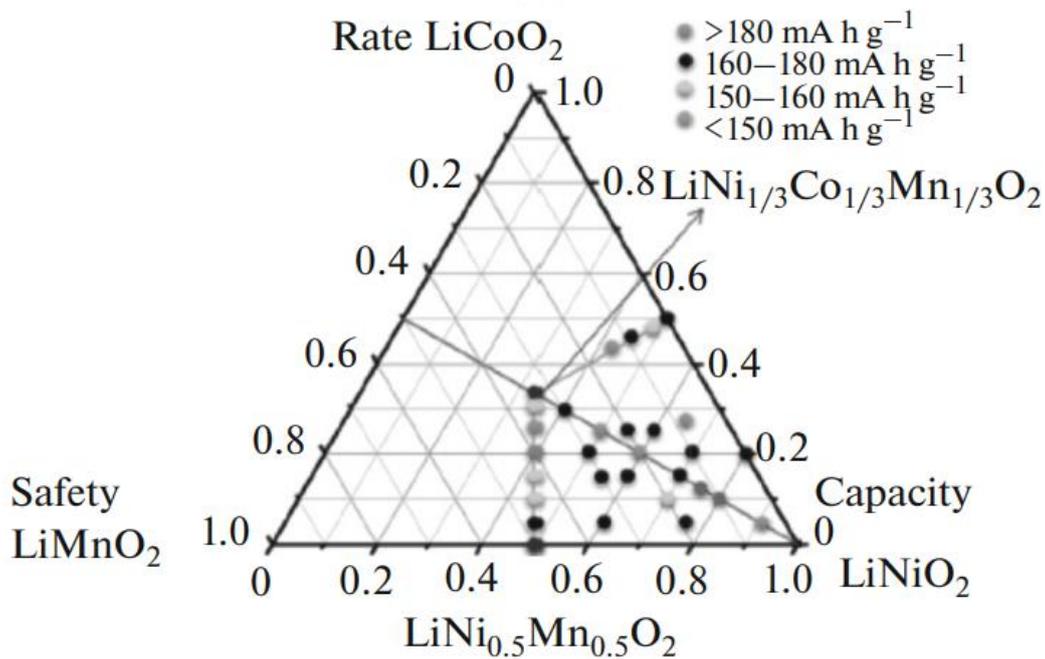


Figura 6: Propiedades de los distintos compuestos según el metal de transición utilizado.

El manganeso es electroquímicamente inactivo en el material de NMC y además puede estabilizar la estructura y actuar como un elemento que no produce daño al medio ambiente y como un relleno no muy caro. El cobalto es necesario para realizar una fácil síntesis con el menor número de impurezas estructurales y estequiométricas como sea posible (ejemplo: mezcla de cationes). La banda redox $\text{Ni}^{3+/4+}$ por ejemplo, muestra solo un pequeño solapamiento con la banda 2p del O^{2-} y se puede extraer mucha más cantidad de LiNiO_2 en teoría. Para conseguir un material que sirva de cátodo de una forma factible, las características del metal de transición deben ser controladas bajo los aspectos de alta capacidad (más níquel), o mejor ciclo de estabilidad (más cobalto) y seguridad (estabilidad térmica) /coste (manganeso).

La composición simétrica del NCM333 fue estudiada por Ohzuku y otros [28]. Resulta ser estable en los ciclos con una capacidad aproximada de 150 mAh/g cuando se encuentra entre 2,5 y 4,3 V. Si se extiende el voltaje por encima de los 4,6 V se incrementa la capacidad hasta valer más de 200 mAh/g pero decrece el ciclo de estabilidad. El NCM333 es fácil de sintetizar con reacciones estado sólido, sol-gel o coprecipitación y puede ser calcinado en aire a 1000°C sin tener ningún impacto estructural. El NCM333 es usado para las baterías de litio, ya que presenta mayor capacidad que el LCO, es usado para las baterías de litio.

El incremento de la capacidad de la familia NCM se suele conseguir mediante el incremento de la cantidad de níquel en las composiciones por encima del 50%, lo cual lo convierte en materiales ricos en níquel.

Las composiciones NCM622 y NCM811 se encuentran bajo un intenso estudio, en el que se han obtenido capacidades de 160 y 190 mAh/g [29]. Un problema de este tipo de materiales ocurre durante su síntesis.

Una atmósfera de aire ambiental disminuye la capacidad debido a la fácil formación de Li_2CO_3 y LiOH en la superficie del material. Por tanto, la síntesis tiene que ser llevada a cabo en una atmósfera oxigenada con un bajo contenido en CO_2 y en agua.

Se ha observado que se produce un aumento considerable de LiOH y Li_2CO_3 al cabo de 7 días de almacenamiento [30].

Un modo de compensar la pérdida del oxígeno en la superficie, creada con la formación del hidruro de litio y el litio carbonatado, es aplicando un recubrimiento de Al_2O_3 .

Otras formas para revertir estos problemas se encuentran en los materiales degradados. Desde que la reacción tiene lugar en la superficie exterior, se produce una reducción gradual de níquel en el interior, transformándose en un material pobre en níquel. Podemos observar gráficamente este proceso en Figura 7[31].

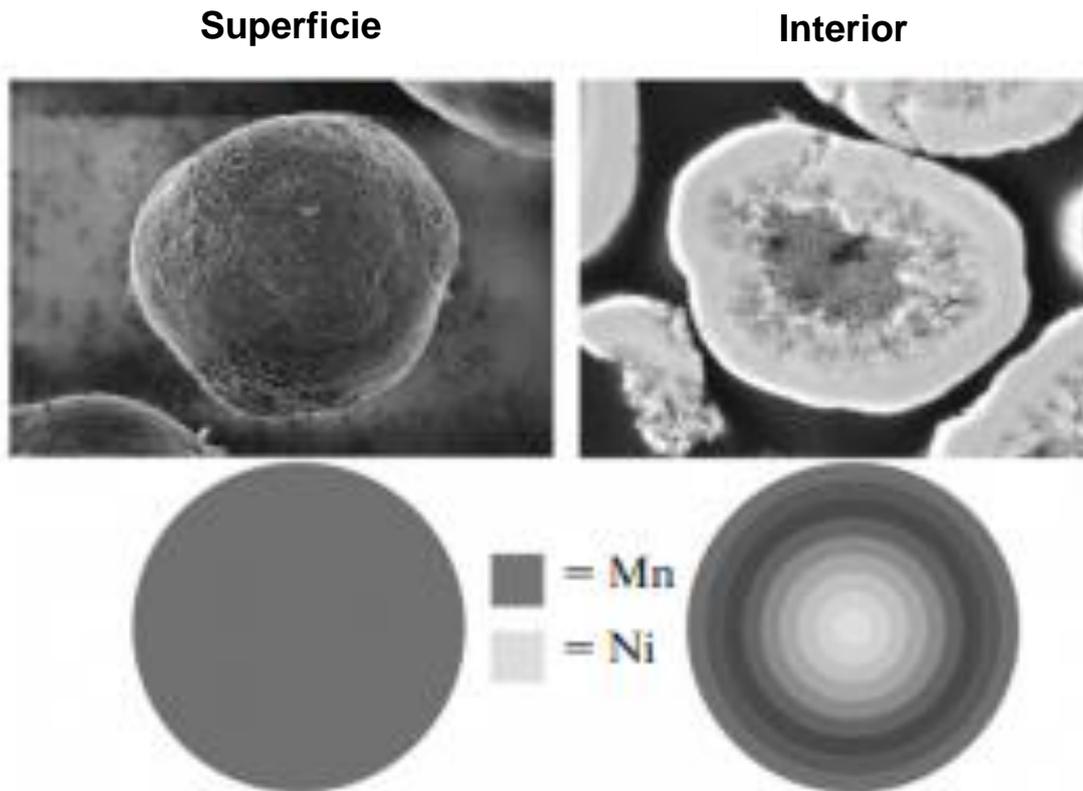


Figura 7: Imágenes SEM de la degradación producida en el interior del material.

Otra característica descubierta en los materiales ricos en níquel es la baja estabilidad térmica. En principio, la temperatura de los NMC depende del contenido de cobalto y alcanza valores de 250°C en el caso del NCM433 y el NMC523. Con más del 50% de níquel se observa un rápido descenso de su temperatura de degradación hasta 170°C en el caso del NMC622 y 145°C en el NMC811 [32].

La inserción del aluminio:

Con motivo de estabilizar la estructura del LiNiO_2 , se estudiaron las concentraciones de cobalto y de manganeso. Algunos estudios incluyen los cationes Al^{+3} como sustitutos de los iones de níquel con la estructura $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ [33].

Una prueba de 30 ciclos muestra que el LiNiO_2 alcanza una capacidad de 100 mAh/g mientras que la $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ entrega 140 mAh/g.

El aluminio actúa como una estructura estabilizadora que contiene la capa de níquel y no ocurre ningún cambio de fase durante el proceso, con lo cual se

consigue una mejora de la estabilidad cíclica y una excelente estabilidad térmica [34].

Litio hierro fosfato LiFePO_4 (LFP):

Descubrimientos iniciales demostraron que este compuesto tiene pequeñas capacidades, del orden de 120 mAh/g, pero el material ganó un mayor interés debido a su bajo coste y su naturaleza benigna comparada con el níquel y el cobalto. Además, este compuesto ha demostrado un perfil de voltaje plano con un solo pico de 3,55 V lo que hace que el material sea más estable en soluciones electrolíticas no acuosas.

A diferencia de los compuestos basados en carbono, los basados en hierro y fósforo no reaccionan con las nuevas soluciones de electrolitos, ni siquiera en estado cargado. Por encima de 400°C mejora la estabilidad térmica de los LFP [35].

Los problemas asociados a los LFP son: la baja conductividad eléctrica de $<10^{-9}$ S/cm [36] y la pobre difusividad del litio con un coeficiente de difusión que oscila entre $1,8 \times 10^{-14}$ y $2,2 \times 10^{-16}$ cm²/s [37].

Para mejorar la escasa conductividad eléctrica, se pueden utilizar varias técnicas de recubrimiento de carbono. El contacto íntimo entre el LFP y una capa de carbono tiende a mejorar la conductividad eléctrica.

Entre otros procesos para mejorar las características de los LFP, podemos encontrar la utilización de geles de formaldehído, procesos de molido por estructuras esféricas [38] y procesos de sol-gel [39].

Se demostró que el LFP de tamaño nanométrico se aproxima a la capacidad teórica de 170 mAh/g a temperatura ambiente y a una tasa de C/10 (significa que la capacidad de la corriente de la batería dividida por 10 veces es el tiempo de descarga correcto) con unos valores de capacidad aceptables [40],[41],[42].

Combinando los beneficios de las nanoestructuras de LFP para contrarrestar los problemas iniciales de conductividades y capacidades, se obtiene una opción viable para la sustitución de las baterías convencionales [42].

El bajo valor del voltaje de operación (de 3 o 4 V) permite una larga vida útil, y el único factor limitante en las baterías completas sería el cátodo de grafito.

Por todas estas buenas características, los LFP son de gran interés y son utilizados en la fabricación de algunos tipos de vehículos eléctricos.

Soluciones de electrolitos para Baterías de litio:

Los electrolitos son sistemas que consisten en una mezcla de disolvente, una sal y un cierto número de aditivos. Aunque son una parte vital de cualquier tecnología de baterías, este aspecto puede ser poco atractivo para muchos investigadores debido a que su estudio puede ser menos concluyente que el estudio de los materiales catódicos.

El estudio de estas soluciones constituye un factor muy importante para tener en cuenta, ya que el funcionamiento de la batería depende de ello. Aún así, como he mencionado anteriormente, los científicos no suelen hacer hincapié en este aspecto, por lo que aquí queda expuesto.

Las soluciones de electrolitos que se utilizan hoy en día en las baterías de litio consisten en etileno carbonatado (EC) y carbonatos lineales, por ejemplo, el etil metil carbonato (EMC), empleados como disolventes en combinación con la sal de litio LiPF_6 . Estas soluciones proporcionan un amplio espectro electroquímico, gracias a un complicado fenómeno de pasivación.

Los aditivos utilizados en los electrolitos comerciales no son divulgados normalmente. El EC es una parte vital y debe estar presente para facilitar la formación de la interfase sólida que previene de la exfoliación del grafito.

Antes de que las baterías de litio fueran una realidad comercial, los estudios en las soluciones electrolíticas estaban concentrados en el litio metálico y en buscar formas de prevenir el crecimiento de las dendritas en el material.

El foco cambió drásticamente con el uso de intercalaciones de cátodos de alto voltaje, y con un mayor entendimiento de la intercalación del litio en carbonos blandos y después en grafito.

En general, se necesitan unos ciertos atributos para que una solución electrolítica sea utilizable en una batería del litio, estos atributos son:

- A. Amplio rango de temperatura de operación (bajo punto de fusión y alto punto de ebullición).
- B. Baja viscosidad de la mezcla de disolvente (favorece la conducción de los iones).
- C. Solubilidad adecuada y disociación de la sal de litio utilizada en la mezcla de disolvente (alta permitividad relativa).
- D. Amplio espectro electroquímico para operar con aniones de bajos voltajes y con cationes de voltajes altos.

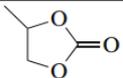
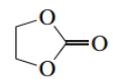
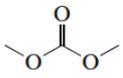
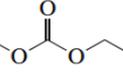
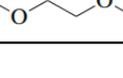
Además de tener en cuenta todos los puntos anteriores, otras características como el respeto al medio ambiente, la ausencia de toxicidad, la estabilidad térmica y el bajo coste, deben ser también tenidas en cuenta también.

Este componente constituye una quinta parte del precio total de las baterías de litio, lo que genera un mercado considerable a su alrededor [43],[44].

Disolventes:

Los disolventes más usados en baterías de litio son los carbonatos, pero otros muchos también han sido estudiados, como podemos comprobar en la Tabla 1 [45].

Tabla 1: Ejemplos de los disolventes más utilizados en las baterías de litio, incluyendo estructura y otras características.

Solvent	Structure	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa s}$ (25°C)	ϵ (25°C)	$\rho, \text{g cm}^{-3}$ (25°C)
PC		-48.8	242	2.53	64.93	1.200
EC		36.4	248	1.90*	89.78	1.321
DMC		4.6	91	0.59	3.107	1.063
EMC		-53	110	0.65	2.958	1.006
DME		-58	8	0.46	7.2	0.86

Se utiliza grafito litiado (LiC_6) o litio metálico en combinación con los disolventes para prevenir el uso de disolventes práticos, los cuales solo son relevantes cuando son capaces de disolver una cantidad adecuada de sal de litio y formar soluciones con una alta conductividad iónica.

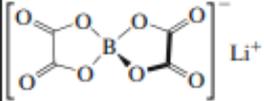
Las combinaciones de EC con disolventes como DMC (dimetil carbonato), DEC (dietil carbonato), etc, se convirtieron en las soluciones estándar en baterías de litio. Su mejora es un área de interés que tiene numerosos estudios en marcha.

Los principales problemas de estas soluciones son la estabilidad térmica y una cuestionable estabilidad a alto voltaje. Se han considerado los fluorinatos como mejoras para este tipo de problemas ([46],[47],[48]), pero éstos tienen una alta viscosidad comparados con los compuestos que no contienen flúor [49], lo que hace que disminuya su conductividad entre iones [50].

Sales:

A lo largo del desarrollo de las baterías de litio, se han utilizado una gran variedad de sales, hasta que se descubrió un mejor funcionamiento con el LiPF₆. Algunas de las sales utilizadas quedan reflejadas en la Tabla 2.

Tabla 2: Distintas sales utilizadas en las baterías y sus propiedades [177].

Salt	Structure	Al corrosion	σ , mS cm ⁻¹ 1 M in PC (25°C)	σ , mS cm ⁻¹ 1 M in EC–DMC (25°C)
LiPF ₆	Li ⁺ [PF ₆] ⁻	No	5.8	10.7
LiClO ₄	Li ⁺ [ClO ₄] ⁻	No	5.6	8.4
LiAsF ₆	Li ⁺ [AsF ₆] ⁻	No	5.7	11.1
LiBOB		No	-5.0*	-11.0*
LiTFSI	Li ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	Yes	5.1	9.0

Cualquier sal utilizada en las baterías de litio tiene que ser favorable a la formación de una película superficial pasiva, inerte a la corriente del colector y estable térmicamente.

De las presentes en la tabla, el LiClO₄ es menos estable en capas de aluminio y puede ser explosivo [51]. El LiAsF₆ es tóxico, lo que le deja fuera de su posible comercialización. Por lo tanto, el LiPF₆ se convirtió en la alternativa más factible, ya que cuenta con una alta solubilidad y conductividad iónica, su combinación con los EC es estable y tiene una buena estabilidad térmica [45]. Un aspecto interesante sobre este tipo de sal es la formación de HF en combinación con agua, que disuelve los cationes de metales de transición mediante el intercambio

de protones de estos en la estructura catódica. Así, proporcionando situaciones en las que los cationes metálicos migran hasta el lado del ánodo, son depositados en la superficie de grafito, produciendo un empeoramiento en la pasivación del ánodo y en su capacidad, aumentando su impedancia.

Aditivos:

Una forma sencilla de modificar las características de estas disoluciones es la mezcla de las mismas con pequeñas cantidades de ciertos compuestos a los que se les llama aditivos.

Las mejoras buscadas suelen estar relacionadas con la formación y la capacidad de la interfase, la protección del cátodo, la estabilización de la sal utilizada y características relacionadas con la seguridad como la protección a la sobrecarga [52].

Los aditivos reductores que tienen un alto potencial reductor y reaccionan antes de que la formación de la interfase tenga lugar, pudiendo producir una película de forma preliminar en el ánodo de grafito. Esta capa servirá como piedra angular para la formación de la interfase, limitando las reacciones que se produzcan a los lados y reduciendo la capacidad irreversible perdida por culpa de la formación de la interfase. Un candidato posible es el carbonato de vinilo polimerizable que muestra una mejora en la pérdida de capacidad irreversible y en la estabilidad con los ánodos de grafito.

BATERÍAS DE LITIO EN LA ACTUALIDAD.

Actualmente, se tiene asumido que las baterías de litio alcanzarán unos límites de características energéticas superiores más pronto que tarde, aunque se tienen dudas sobre si esta tecnología será capaz de afrontar los valores de almacenamiento de energía que se están requiriendo [53].

Estas baterías están siendo estudiadas exhaustivamente en los últimos años, incluidos los sistemas de metal/sulfuro, metal/aire, las baterías basadas en un solo ion como el sodio o el potasio o en iones multivalentes como el magnesio y el calcio.

Dos de las opciones más prometedoras en términos de su densidad energética teórica están basados en un ánodo de litio y han sido discutidos intensivamente la última década: las baterías de Li/O_2 y las de Li/S [54].

En 2006, Ogasawara *et al.* demostraron la reversibilidad de la formación del producto de descarga Li_2O_2 usando MnO_2 como catalizador en combinación con un electrolito orgánico [55]. Sin embargo, el entusiasmo inicial por el sistema de litio y óxido, que fue animado fuertemente por la alta energía específica que, comparada con las bases de litio, proporcionaba, pronto decreció cuando se descubrió que esta tecnología era muy compleja y tenía varios defectos importantes como su poca capacidad.

Además, se producía la descomposición del electrolito durante la carga por productos reactivos intermedios como el superóxido de litio, también la alta reactividad del ánodo de litio y sus correspondientes problemas de seguridad como los voltajes por encima del límite, especialmente durante la carga. Por lo tanto, generalmente se piensa que la tecnología de Li/O_2 podría no ser realizable en un futuro cercano ya que requiere de nuevos componentes para el electrolito o para la membrana o separador [56].

Por otro lado, el auge del interés por las baterías de Li/S comenzó en los años 2000, como se pone de manifiesto en el aumento exponencial del número de publicaciones al respecto. Un ejemplo bastante claro es la publicación de *Angewandte* en 2013 [57].

Recientemente, la corporación Sion Power y Oxis Energy Ltd. en conjunto, han anunciado el lanzamiento de una producción comercial de baterías de Li/S. En 2008, Sion Power ya había publicado datos para el prototipo de Li/S, teniendo una energía específica de 350 Wh/kg y una densidad energética de 320 Wh/L con una vida útil de aproximadamente 50 ciclos.

A pesar de que estas baterías siguen teniendo problemas como el de una vida útil relativamente pequeña y poco radio de actuación, es asumible que tendrán beneficios comparadas con las de base de litio para aplicaciones en las que es necesaria una alta energía específica y se puede tolerar una corta vida útil, como por ejemplo en aplicaciones militares o de aviación. Además se espera que en los próximos años se mejoren las capacidades de vida útil y otros parámetros [58].

A parte de las anteriormente mencionadas baterías basadas en litio y aire y las de litio y sulfuro, una gran variedad de conceptos y tecnologías se han desarrollado en los últimos años, así que la situación con respecto a la forma de almacenar energía se ha vuelto más compleja desde su introducción comercial en los noventa del siglo pasado, como podemos ver en la siguiente imagen representativa:

tecnologías son relativamente “jóvenes” y no pueden considerarse como maduras, son necesarios grandes esfuerzos en la búsqueda y el desarrollo para mejorar estos novedosos conceptos de almacenamiento para ser capaces de competir con las nuevas generaciones de tecnologías de las baterías de litio para ciertas aplicaciones.

El progreso del desarrollo de alguna de estas tecnologías en concreto pasa por el incremento de la demanda de una mayor energía específica y una densidad de energía por un precio menor.

Como todas estas tecnologías no están asentadas aún, no tienen un claro sistema de referencia disponible y una comparación de las capacidades electroquímicas entre estas y las anteriores parece difícil por el momento.

Considerando los sistemas basados en litio, en particular el Li/O₂ y el Li/S, existen una gran variedad de publicaciones que a menudo informan de una gran variación de parámetros como las capacidades de descarga, capacidad de retención y, por ende, una variación en la energía específica y la densidad de energía. Esto se debe al hecho de que se utilizan varios tipos de configuraciones y componentes de baterías y a que parámetros importantes (por ejemplo, la masa del electrodo, la cantidad de electrolito con respecto a la superficie geométrica del electrodo, etc.) en muchos casos no se indican o se indican de forma incompleta.

Teniendo todo esto en cuenta, una estimación realista y una comparación de la energía específica, densidad de energía y de otros parámetros de baterías basadas en diferentes elementos con las del litio solo es posible si se utilizan unas configuraciones y protocolos de medidas consistentes y estandarizadas.

ALTERNATIVAS FACTIBLES A LAS BATERÍAS DE BASE DE LITIO.

Algunos de los cambios más importantes que podemos realizar en la construcción de una batería residen en la utilización de otro elemento como base, utilizando con ellos otro tipo de configuración. Varios de los más importantes son:

Zinc y V_2O_5 como electrolito:

Uno de los principales candidatos puede ser el zinc, ya que, si atendemos a sus características, combinándolas con las del electrolito V_2O_5 , podemos discernir varias ventajas con respecto a las demás:

- 1) El metal de zinc es rico en recursos y fácil de procesar, lo que puede abaratar el coste de la batería.
- 2) Alta estabilidad en agua y un alto voltaje redox (-0,76 V contra el electrodo de hidrógeno estándar, SHE) para una evolución insignificante del hidrógeno, así como una disolución reversible en electrolitos acuosos.
- 3) Una mayor capacidad específica de 820 mAh/g que los otros aniones de almacenamiento de distinto material [60].
- 4) Comparado con el electrolito orgánico tradicional y con el electrolito alcalino, este tipo de electrolito tiene una alta difusión iónica, es más seguro y puede solucionar de forma efectiva los problemas de las dendritas del zinc y la corrosión del mismo, etc [61], [62].
- 5) Comparado con las baterías de iones monovalentes, el par redox Zn/Zn^{2+} puede transferir dos electrones para lograr una mayor capacidad.

En el presente, generalmente se cree que la capacidad total de las baterías procede de las dos partes siguientes: del proceso de difusión faradaica controlada y de los efectos capacitivos (que provienen de las diferentes reacciones).

La formación de energía involucra la reacción redox de los iones dentro del material con un cambio de fase; esto último incluye un proceso pseudocapacitivo faradaico y una contribución no faradaica procedente del efecto de la doble capa [63].

Desde un inicio, se utilizaban las baterías de zinc acuosas, hasta que Xu *et al.* [64], propuso el concepto de baterías de zinc basadas en túneles de cátodo $\alpha - MnO_2$ y de zinc como ánodo.

Se desarrolló también una batería con el mecanismo de almacenamiento de energía de la llamada “batería de la silla mecedora”.

En el sistema Zn/V_2O_5 , los dos procesos de almacenamiento de energía mencionados anteriormente (difusión faradaica y la contribución no faradaica) se consideran ocasionalmente.

También debemos tener en cuenta otro proceso basado en la coexistencia del proceso de inserción y extracción de los iones, y la transición de estos. Por lo tanto, vamos a discutir estos tres comportamientos por separado:

a. Proceso de difusión faradaica controlada (inserción/extracción): El sistema de batería acuosa de Zn/V_2O_5 tiene un mecanismo de almacenamiento común parecido al de las baterías tradicionales de litio, debido a un adecuado espaciado del Zn/V_2O_5 para la inserción y la extracción de los iones de zinc.

Durante el proceso de carga, los iones de zinc se mueven reversiblemente entre el cátodo y el ánodo pasando por el electrolito debido a la fuerza del campo eléctrico.

Cuando se descarga, los iones de zinc se intercalan en el interior de la variedad de capas de V_2O_5 y la modificación del espacio en la capa hacen que los V^{+5} gradualmente se reduzcan hasta V^{+4} y V^{+3} .

Por el contrario, el Zn^{+2} , extraído por el cátodo de V_2O_5 acepta electrones y son depositados en el electrodo de zinc cuando se carga. Este proceso tradicional de extracción del zinc es el más fácil de entender y es muy común en baterías de Zn/V_2O_5 o en otras baterías acuosas de zinc [65], [66], [67].

Debido al amplio radio de los iones de zinc hidratado y a la intercalación electroestática entre el zinc y los materiales se producirá una difusión cinética lenta y un colapso estructural.

Mai *et al.* [68] propusieron un mecanismo de mezcla en el cual los iones de litio y zinc pueden ser insertados o extraídos juntos mediante un método externo de difracción de rayos X (XRD) y con una espectroscopía de fotoelectrones mediante rayos X (XPS).

- b. Efectos capacitivos:** El comportamiento de este efecto, donde la corriente es proporcional a la velocidad de escaneo, a veces también está presente en los sistemas de batería Zn/V_2O_5 simultáneamente durante el proceso de inserción y extracción antes expuesto [69].

Este proceso tiene como ventajas una rápida carga de transferencia cinética, y también esto ayuda a mejorar la capacidad específica.

Comparado con el mecanismo de difusión de una batería tradicional, este proceso capacitivo puede alcanzar un proceso rápido de almacenamiento de carga para una alta densidad de energía, debido a que no está controlado por la difusión del estado sólido. Sin embargo, estudios recientes sobre el comportamiento capacitivo en las baterías de Zn/V_2O_5 solo tratan de juzgar si existe este comportamiento y calcular la correspondiente relación con la difusión. Además, hay algo de controversia sobre estudios realizados que incluyen el mecanismo de generación de este efecto por lo que es necesaria una exploración sistemática en profundidad.

- c. Coexistencia de mecanismo de inserción y extracción de los iones y reacción de transición:** Además del mecanismo de almacenamiento con únicamente inserción y extracción de iones hacia o desde (respectivamente) del material original, hay casos donde trabajan múltiples mecanismos. En estas circunstancias, el material catódico a veces se convierte en otra fase bajo la acción de agua y del ion de hidrógeno en el ciclo inicial, y después se utiliza la nueva fase con una estructura más estable e incrementando los espacios entre capas como material anfitrión para el proceso de inserción y extracción de iones en el siguiente ciclo.

Estos mecanismos quedan reflejados de forma esquemática en la Figura 10 [70].

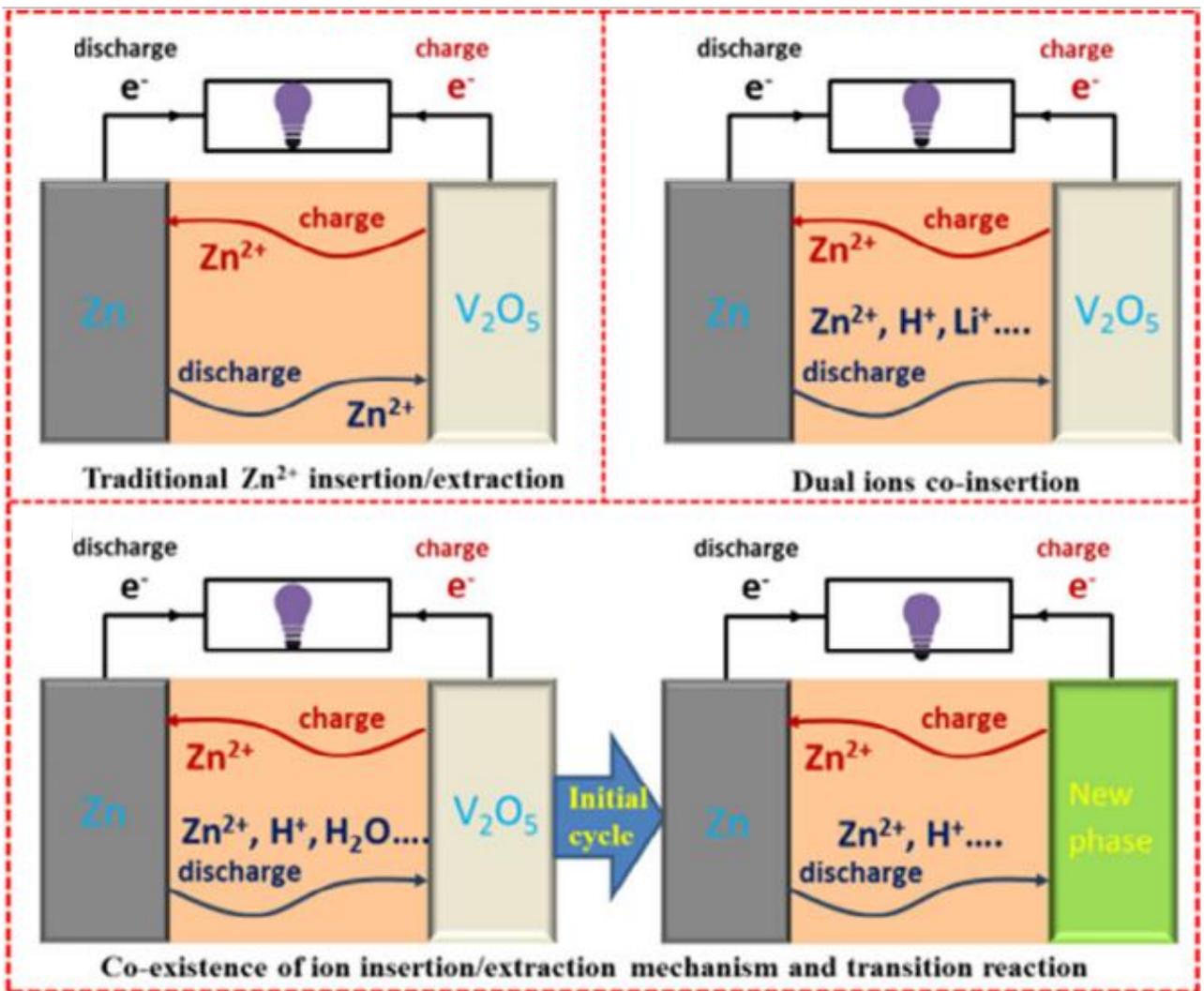


Figura 10: Distintos mecanismos que se producen en las baterías con esta configuración Zn/V_2O_5

Aunque como estamos observando, este tipo de configuración tiene múltiples ventajas con respecto a sus competidores, debemos también tener en cuenta sus desventajas y los desafíos a los que se enfrentan los estudios realizados en la materia:

- 1) La disolución del cátodo. El V_2O_5 como óxido metálico, el problema con la disolución del vanadio puede ocurrir cuando es usado como cátodo para las baterías de zinc debido al electrolito acuoso débilmente ácido, que reducirá la utilización de materiales activos, inducirá las reacciones secundarias en la interfaz del electrodo, y causará degradación estructural y funcional.

En el presente, se puede solventar con un revestimiento de grafeno, un polímero conductor u otros materiales, así como formando enlaces de M-O insertando previamente iones metálicos.

- 2) Inestabilidad estructural. Aunque el radio del ion de zinc es similar al de los iones de litio, su alta densidad de carga generará una fuerza electrostática con el material anfitrión durante el proceso de inserción/extracción y se crean enlaces con los átomos de oxígeno fácilmente, lo cual no es muy propicio para el proceso de inserción/extracción de los iones de zinc y conduce a disminuir la capacidad, ralentizar los procesos cinéticos y también produce daño estructural.

Usualmente, la inserción previa de especies de aleaciones o el diseño de una morfología especial (como una estructura jerárquica) puede mejorar de forma efectiva las prestaciones de estabilidad.

- 3) Baja conductividad. El V_2O_5 tiene una conductividad pobre (alrededor de 7,3 S/m), lo que produce una lenta difusión cinética y una actuación insatisfactoria, así como un posible período de activación mayor. Esto se puede mejorar tanto con aspectos internos (introduciendo iones o moléculas metálicas, etc) como externos (por ejemplo, con un recubrimiento de algún material conductor).
- 4) Una capacidad práctica limitada. El V_2O_5 tiene una capacidad específica teórica de 589 mAh/g cuando se usa como material catódico para baterías de zinc acuosas. Sin embargo, la capacidad obtenida en la mayoría de los casos existentes es mucho menor que ese valor.

Estructuras basadas en el sodio:

A diferencia del litio, el sodio está uniformemente distribuido a lo largo de la Tierra y es el cuarto elemento más abundante, el cual representa una oportunidad para reducir significativamente el coste del material del electrodo positivo.

Debido a su alta capacidad específica y en muchos casos a su fácil síntesis, los óxidos estratificados ($NaMO_2$, donde $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Li$, y una

mezcla de muchos de estos elementos) están siendo protagonistas en los estudios recientes en esta materia [71], [72].

Mediante la incorporación de múltiples elementos (electroquímicamente activos o inactivos) en la posición de la letra “M” en la formulación antes facilitada, se han hecho mejoras significativas en cuanto a la estabilidad estructural y a la capacidad reversible. Además, el voltaje de corte y/o la capacidad límite puede ser ajustada para minimizar los cambios indeseables en la estructura que se puedan producir durante el uso de la batería.

El potencial y la capacidad límite pueden ser los mismos cuando se carga a una corriente baja, mientras que a alta corriente el voltaje de corte tiende a alcanzarse antes de la capacidad límite, lo que supone una menor capacidad. Esta capacidad, a su vez, afecta a la cantidad de sodio que se extrae reversiblemente durante la carga y, por tanto, al mecanismo de compensación de la carga. [73].

En suma, los óxidos con la formulación Na_xMO_2 son una clase prometedora de electrodos positivos para su aplicación en baterías basadas en iones de sodio. Sin embargo, su actuación está limitada por su inestabilidad estructural en el estado de carga, como resultado de la red del material anfitrión teniendo poca cantidad de sodio. Esta inestabilidad estructural da lugar a varios fenómenos estructurales como la reorganización de la red para acomodar las vacantes, como transiciones de fase, migraciones de metales de transición en el interior de la capa de sodio y un balance de la carga por reducción de aniones.

Si se explota apropiadamente, la migración reversible de átomos entre la capa del metal de transición y la capa del metal alcalino en la carga, puede estabilizar la estructura permitiendo más sodio y por tanto mayor capacidad para ser extraído.

El continuo avance en ciencia poniendo especial atención en la migración de los metales de transición, las fases de transición y la reacción del oxígeno redox en óxidos estratificados de sodio son esenciales para su desarrollo.

Hay muchas opciones para mejorar la estabilidad estructural de los óxidos estratificados que se utilizan en las baterías de este tipo cuando se encuentran cargadas.

Ajustar la composición química es el método que más ampliamente se ha explorado hasta la fecha. Estudios realizados en este campo, han destacado la habilidad cooperativa que tienen algunos elementos para compensar la inestabilidad estructural y optimizar reacciones a alto voltaje. Mientras sigue habiendo oportunidades de ajustar debidamente la composición química de los óxidos estratificados de sodio, las investigaciones relacionadas con modificaciones alternativas, como los materiales compuestos, los cuales aprovechan las ventajas de los materiales de fase múltiple, o la optimización de la interfaz del electrodo catódico la cual podría ser más satisfactoria.

Desarrollar electrolitos y entender la interacción entre los electrolitos de estado sólido y los óxidos de sodio podrían darnos soluciones viables a largo plazo y un funcionamiento seguro y fiable.

Para obtener un entendimiento mecánico y estructural de estos compuestos a una escala atómica, técnicas de caracterización avanzadas son necesarias.

El amplio rango de técnicas complementarias disponibles hoy en día ha permitido numerosos futuros análisis de estos compuestos. Mientras que las técnicas exteriores o *ex situ* pueden ser más accesibles, el desarrollo de técnicas *in situ* ha facilitado y continúa haciéndolo, la adquisición de información más precisa, relacionada directamente con el funcionamiento del dispositivo. Además, la alta resolución e intensidad ofrecidas por el sincrotrón (un acelerador de partículas) serán la clave para la caracterización de los materiales utilizados para la fabricación de baterías, probando su comportamiento a corto y largo alcance.

El conocimiento y el entendimiento ganado por las dos técnicas (*ex situ* e *in situ*) de vanguardia serán un imperativo para el continuo desarrollo de las nuevas generaciones de materiales para baterías a largo plazo.

Utilización de boratos para la fabricación de baterías:

De todos los electrodos de materiales inorgánicos tipo sal conocidos, los boratos suelen tener un peso molecular mucho menor que los fosfatos, silicatos y

sulfatos. Por lo tanto, los boratos pueden proporcionar unas capacidades mucho más altas que los otros, y deberían tener grandes potenciales si se utilizan como cátodos de alta densidad para baterías.

Las unidades estructurales básicas de los boratos son los triángulos planos de BO_3 y los tetraedros de BO_4 , y estas dos unidades pueden ser conectadas para construir varios iones poliboratos de la forma B_xO_y mediante la compartición de vértices, ejes o planos de partículas de oxígeno.

A parte de las unidades fundamentales antes mencionadas, las otras conocidas incluyen B_2O_4 , B_2O_5 , B_3O_6 , B_3O_7 , B_4O_{10} , etc.

Además de la excelente forma de conexión que pueden realizar los boratos, también han demostrado una estructura química muy versátil, la cual ha sido verificada en los últimos veinte años mediante estudios de materiales basados en boratos de segundo orden no lineales, tanto ópticos (NLO) como magnéticos [74], [75], [76].

Comparado con otros tipos de sales polianiónicas inorgánicas, los boratos han demostrado dos ventajas obvias:

En primer lugar, a diferencia de los silicatos, los fosfatos y los sulfatos, el boro en los boratos tiene dos formas de coordinarse geoméricamente con los átomos de oxígeno, mientras que el Si, el P y el S generalmente están coordinados de forma cuádruple con los O. Por lo tanto, la cantidad de boratos disponibles y potenciales es mucho mayor que en los otros.

La segunda ventaja reside en que dentro de los cátodos de tipo polianión, el más exitoso y famoso es el $LiFePO_4$, sin embargo, su capacidad teórica es solo de 170 mAh/g, menos que los 200 mAh/g del cátodo tipo borato más simple, el $LiFeBO_3$ [77]. La síntesis de los boratos es más complicada que la de otros debido a su baja estabilidad. Además, como se ha dicho anteriormente, las variedades de los iones de los boratos pueden ser construidas por un solo triángulo plano de BO_3 y un tetraedro de BO_4 , que puede producirse en las preparaciones de las fases puras con dificultad.

Comparado con otros tipos de sales inorgánicas, los potenciales boratos están relativamente menos explorados para fines relacionados con el almacenamiento

de energía, y los resultados predominantes disponibles son acerca de sus aplicaciones para baterías de litio.

El primer cátodo de borato que resultó exitoso para las baterías de litio es el $LiFeBO_3$ [78], el cual tiene una capacidad teórica de 200 mAh/g, junto con un cambio de volumen muy pequeño (alrededor del 2%) durante su funcionamiento.

Vegge *et al.*, estudió los mecanismos de transporte iónico y electrónico del $LiFeBO_3$ usando una investigación DFT (teoría funcional de densidad) [79], pero se dieron cuenta de que la fase intermedia producía bastante pobre funcionamiento.

Una imagen aproximada de la estructura de este tipo de compuesto es la siguiente [80]:

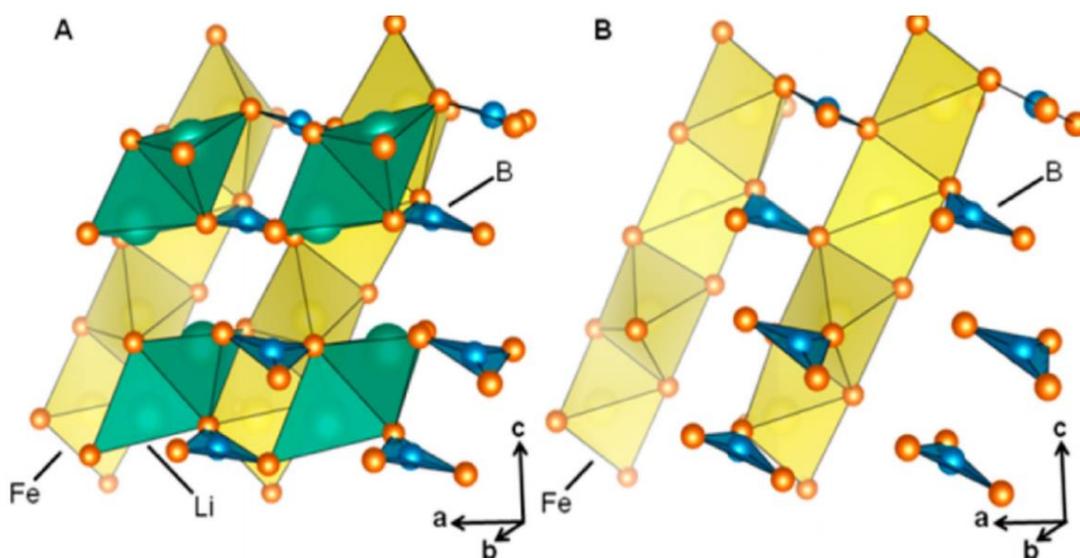


Figura 11: (A): Estructura del compuesto completo con todos sus componentes. (B): Estructura del compuesto tras la fase de extracción del litio.

Los piroboratos ($M_2B_2O_5$) son un grupo de boratos polianiónicos que contienen un metal divalente [81].

Varios iones metálicos (por ejemplo, Mg, Mn, Fe, Co, Sr, Ca) pueden ocupar los sitios de la M (Figura 12) en la nomenclatura, y tienen dos estructuras cristalinas, a saber, fase triclinica y monoclinica.

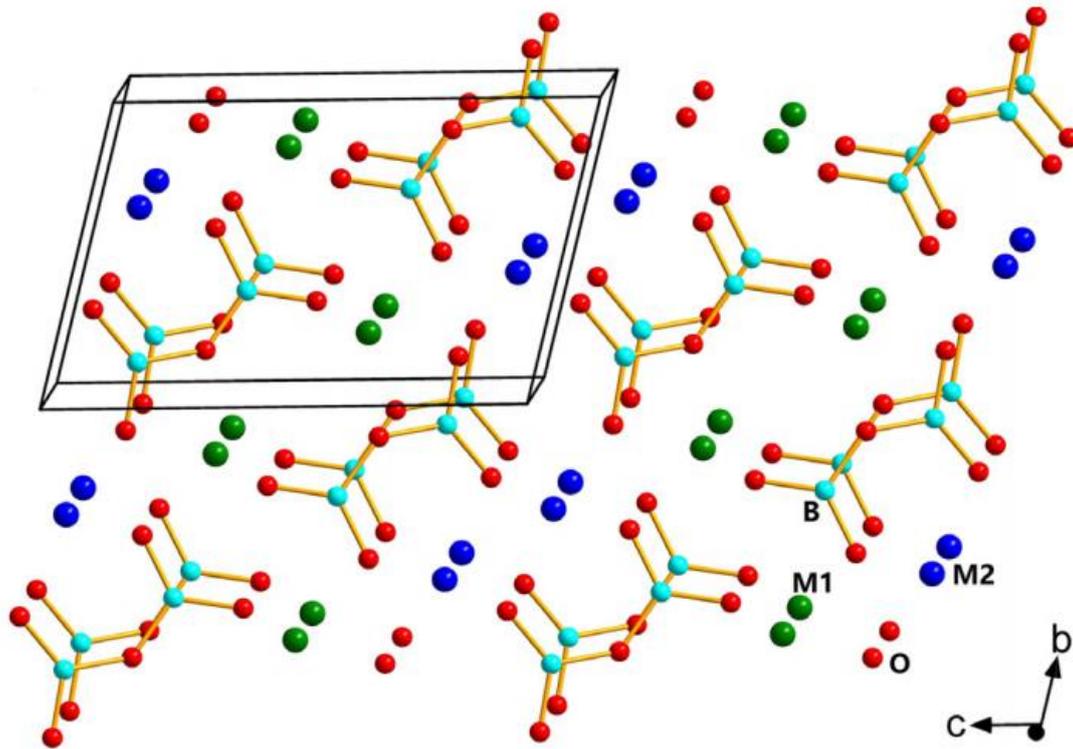


Figura 12: Estructura de este compuesto utilizando distintos metales, representados como M1 y M2.

Entre todos ellos, los materiales de $Mg_xFe_{2-x}B_2O_5$ fueron estudiados como potenciales materiales catódicos para las baterías de magnesio.

La naturaleza del Mg en estos boratos difiere de los materiales catódicos dopados con Mg para LIBs, en los que se considera que el Mg es electroquímicamente inactivo, proporcionando únicamente estabilidad estructural.

Numerosos estudios han indicado que los piroboratos son materiales catódicos prometedores para la utilización como cátodos para las baterías de litio.

SELECCIÓN DE MATERIALES MEDIANTE GRANTA.

Con el objetivo de investigar y conocer qué elemento nos puede dar un mejor rendimiento para su utilización en baterías, vamos a usar el programa de selección de materiales llamado Granta EDUPACK. Las baterías de magnesio como una alternativa prometedora a las de litio, han atraído mucho el interés y han sido objeto de destacados estudios en la pasada década, debido a la gran abundancia del magnesio (uno de los elementos más abundantes, ~2% en la corteza terrestre), por lo tanto, deberemos tenerlas en cuenta para esta selección, así como las de sodio.

La utilización de este software permite seleccionar un material para una determinada aplicación mediante el cumplimiento de una serie de etapas que nos irán descartando elementos que no sean aptos para la tarea que se les requiere.

Las distintas etapas se irán creando, representando gráficamente en una serie de tablas que relacionan una o dos propiedades con los distintos elementos existentes. Según la funcionalidad que queramos cumplir, elegimos un rango de valores de esos parámetros de los materiales y escogemos los materiales representados en dicho intervalo.

Para comenzar con nuestra selección, consideramos dos propiedades propias de elementos que puedan emplearse en una batería.

La base de datos que utilizaremos, que será la de "The Elements" dentro del paquete de Sustainability (level 2), para buscar dentro de todos los elementos de la tabla periódica.

Las propiedades iniciales serán la de la movilidad de electrones (muy importante para el flujo de huecos y electrones que se tiene que permitir durante la funcionalidad de una batería) y la característica de capacidad térmica específica, la cual define la cantidad de energía necesaria para aumentar un grado la temperatura del elemento. Por tanto, cuanto mayor sea esta energía, mayor será la resistencia calorífica y más apto será para su uso en baterías, ya que es capaz de soportar una temperatura mayor.

La gráfica de esta primera etapa descrita será la siguiente:

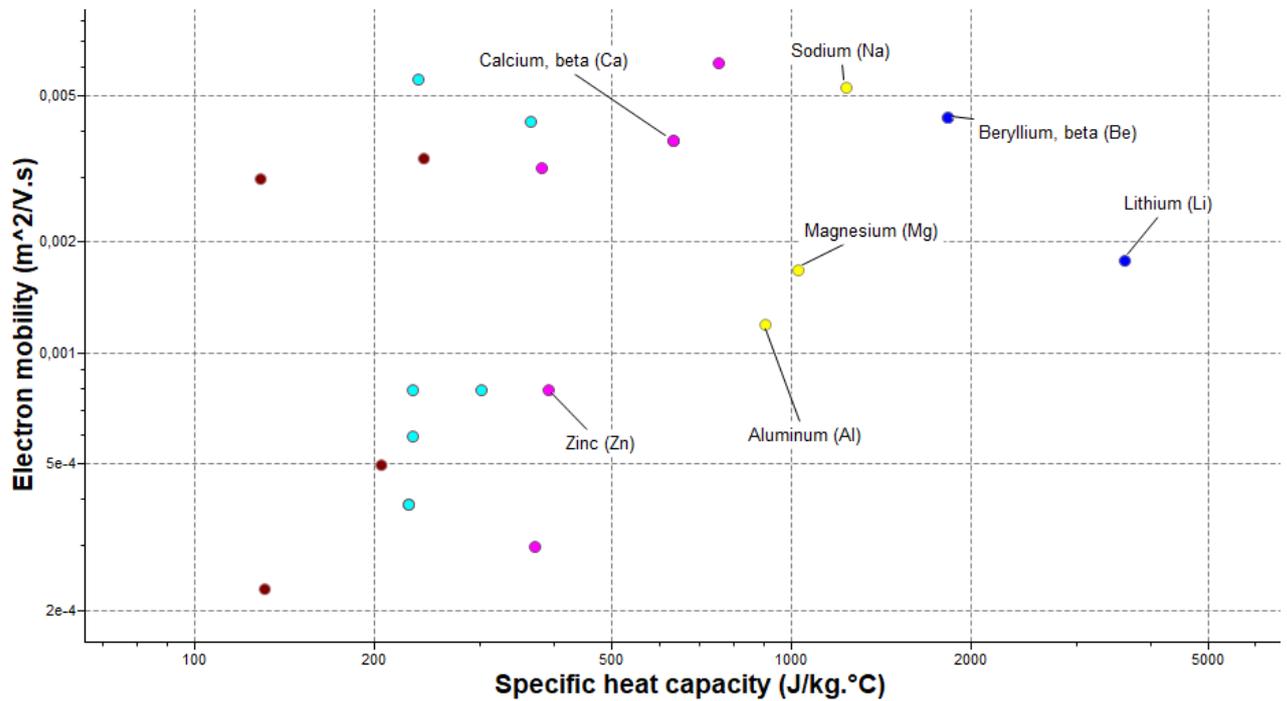


Figura 13: Representación de los distintos elementos mediante Granta (Capacidad calorífica específica - Movilidad electrónica).

Cada uno de los puntos que se observan, representan un material distinto, pero solo hemos seleccionado a los posibles candidatos a formar parte de la base de una batería como pueden ser el zinc, el aluminio, el magnesio, berilio, litio, sodio y calcio. Podemos ver que todos ellos tienen una movilidad electrónica más que aceptable y además una gran energía calorífica, lo que les hace resistentes a altas temperaturas.

Los elementos que nos quedan para la siguiente etapa, en número comparado con los existentes, son los siguientes:

Etapa 1: Electron mobility ($m^2/V.s$) vs. Specific heat capacity (J/kg)

<

3. Resultados: pasan 23 de 149

Mostrar:

Clasificar por:

Nombre
Aluminum (Al)
Barium (Ba)
Beryllium, alpha (Be)
Beryllium, beta (Be)
Cadmium (Cd)
Calcium, alpha (Ca)
Calcium, beta (Ca)
Cesium (Cs)
Copper (Cu)
Gallium (Ga)
Gold (Au)
Indium (In)
Lead (Pb)
Lithium (Li)
Magnesium (Mg)
Potassium (K)

Figura 14: Distintos elementos restantes tras la primera etapa.

La siguiente etapa, nos relaciona la densidad a una temperatura de 300 K, la cuál debe ser preferiblemente baja para su utilización en baterías, y por otro lado una propiedad que describe el grado de concentración de recursos naturales valiosos presentes en una mena de material que contenga a dicho elemento.

La gráfica que describe lo anterior sería:

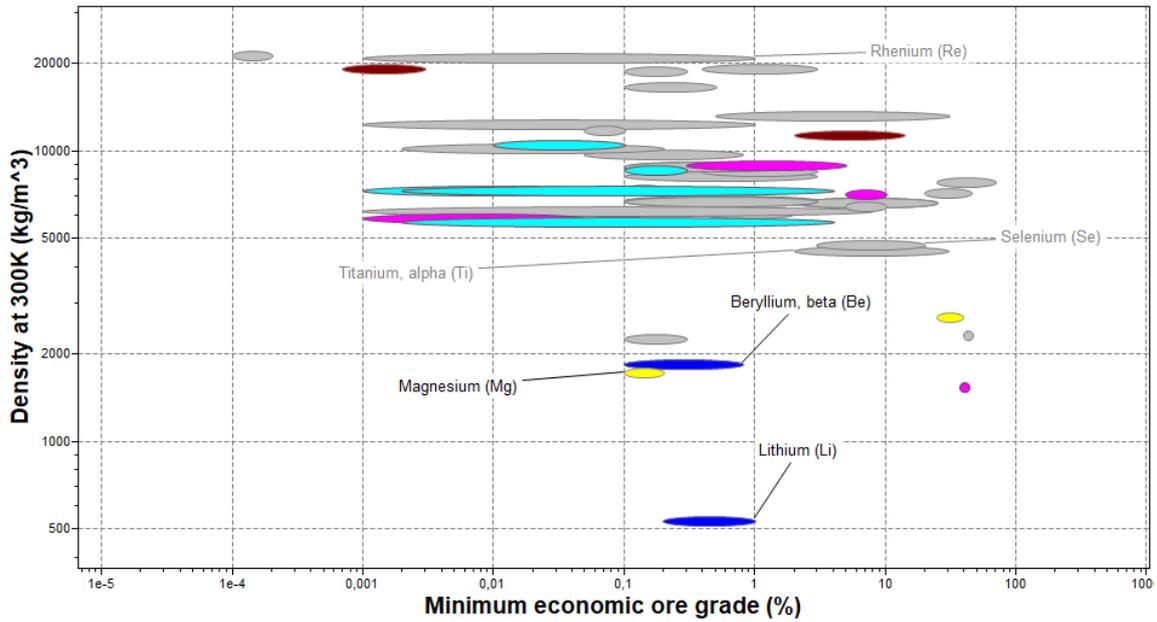


Figura 15: Gráfica de propiedades de Granta (Grado mínimo conómico de mena).

Según los resultados obtenidos, los elementos que cuentan con la menor densidad posible teniendo una buena aprovechabilidad de recursos serán: Mg, Li y Be, siendo el litio (como era de esperar, la mejor de las presentes).

En total, el número de elementos que pasa la presente etapa y la anterior son:

The screenshot shows a software interface with two main sections. The top section, titled "2. Etapas de selección", contains three icons: "Gráfico/Índice", "Límite", and "Árbol". Below these are two checked checkboxes: "Etapa 1: Electron mobility (m²/V.s) vs. Specific heat capacity (J/kg, °C)" and "Etapa 2: Density at 300K (kg/m³) vs. Minimum economic ore grade (%)". The bottom section, titled "3. Resultados: pasan 17 de 149", includes a "Mostrar:" dropdown set to "Pasan todas las etapas" and a "Clasificar por:" dropdown set to "Orden alfabético". Below these is a list of 17 elements, each with a small icon and a name:

- Aluminum (Al)
- Beryllium, alpha (Be)
- Beryllium, beta (Be)
- Cadmium (Cd)
- Calcium, alpha (Ca)
- Calcium, beta (Ca)
- Copper (Cu)
- Gallium (Ga)
- Gold (Au)
- Indium (In)
- Lead (Pb)
- Lithium (Li)
- Magnesium (Mg)
- Silver (Ag)
- Tin, alpha (grey) (Sn)

Figura 16: Elementos que pasan las etapas 1 y 2.

Para terminar, podemos ver el impacto que tiene el que a priori parece el mayor defecto del elemento más utilizado para la fabricación de baterías: la abundancia en la Tierra.

Así, podemos representar esta propiedad en el eje Y, y observar las distintas diferencias con los otros candidatos que han pasado hasta ahora:

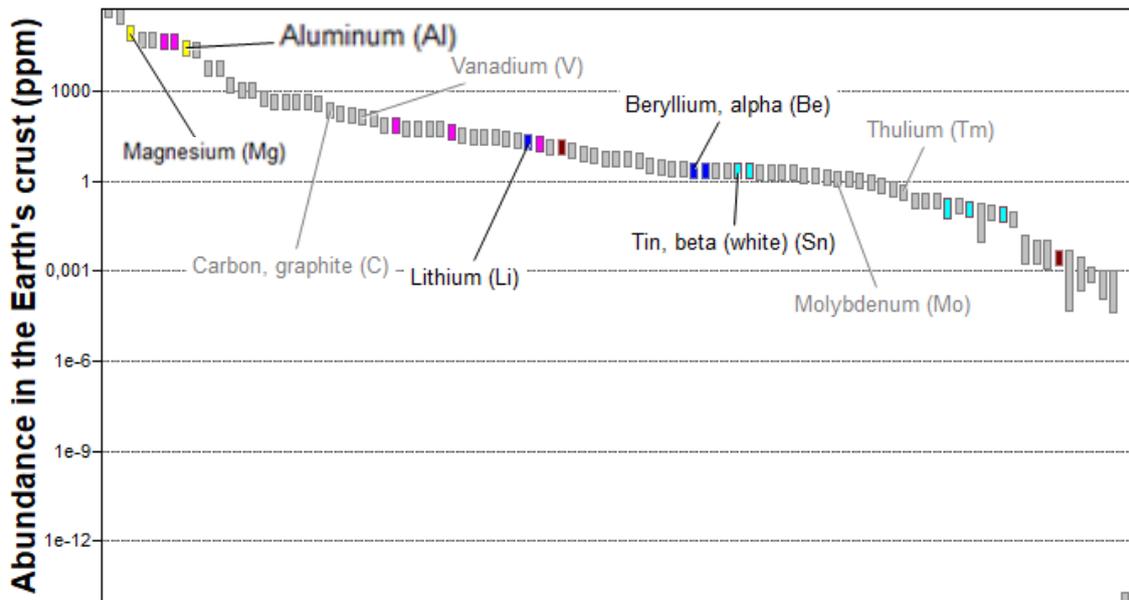


Figura 17: Representación de la abundancia de los distintos elementos que han quedado en la etapa 3.

Observando este gráfico podemos dilucidar que, de los tres elementos elegidos anteriormente, el Mg es el más abundante en la corteza terrestre. Dicha característica puede tener multitud de consecuencias, entre ellas un abaratamiento de los costes de fabricación y de producción de las baterías que se realizan con este elemento como principal.

Con estas características tenidas en cuenta, hemos considerado realizar un estudio de las distintas características que tienen las baterías realizadas con magnesio en este trabajo.

BATERÍAS DE MAGNESIO. INTRODUCCIÓN.

Debido al mayor número de electrones que se transfieren de Mg^{2+} y al menor potencial de reducción (-2,37 V contra las SHE) como podemos observar en la Figura 18 [82], entre otros factores considerables, se han estudiado las baterías basadas en el magnesio como una atractiva alternativa a las de litio.

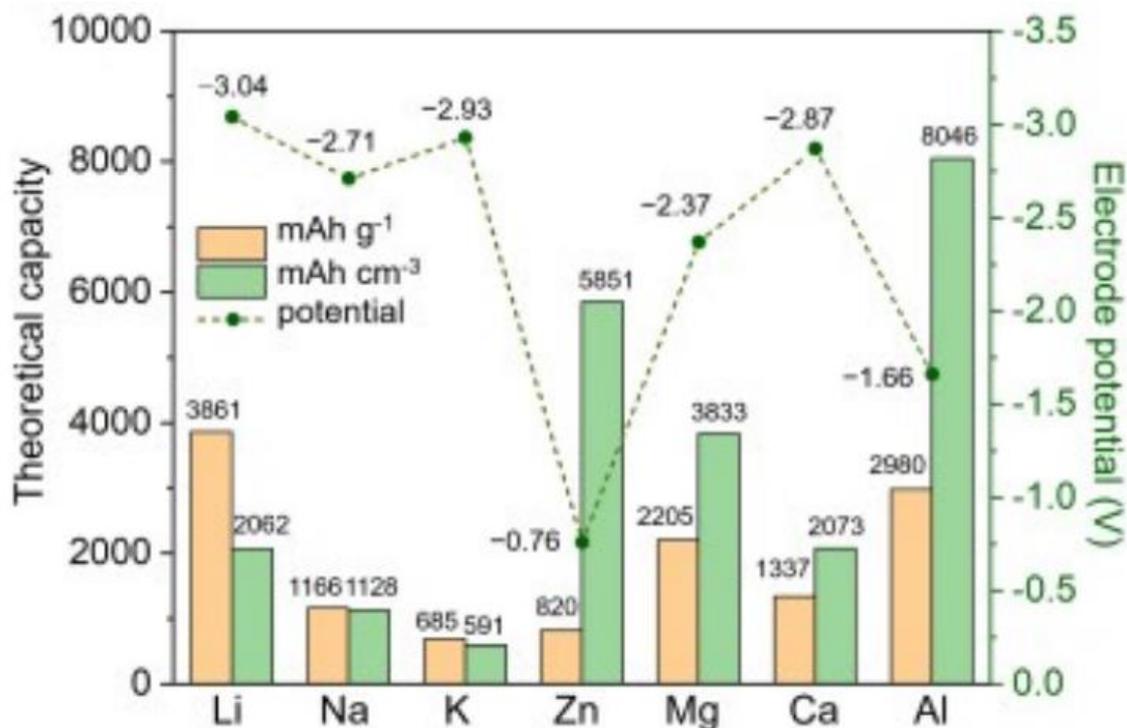


Figura 18: Potenciales redox de diferentes materiales.

Comparado con los ánodos metálicos de Li y Na, el ánodo de magnesio posee una capacidad volumétrica mayor (3833 mAh/cm³ tiene el magnesio frente a 2062 mAh/cm³ para el litio y 1128 mAh/cm³ para el sodio) [83], [84]. Más importante que todo ello, el comportamiento que tiene el ánodo de magnesio en cuanto a la uniforme disposición que adopta en algunos electrolitos, lo que dota de una seguridad mayor a las baterías de este tipo [85].

Los desafíos claves de las baterías de magnesio son el desarrollo de electrolitos anódicamente estables y altamente eficientes [86], y de materiales catódicos de Mg^{2+} de alto rendimiento [87], [88].

El primer avance real fue el desarrollo de los electrolitos de magnesio: el organoborato o el organo-aluminato, descubierto por Gregory *et al.* en 1990 [89]. Diez años después, Aurbach *et al.* presentan un prototipo de baterías de magnesio

con un ciclo de vida estable basado en una fase de Chevrel insertable, un cátodo de Mo_6S_8 , un electrolito de complejo de haloaluminato de magnesio y un ánodo metálico de magnesio. El comportamiento de dicha batería queda reflejado en la siguiente figura:

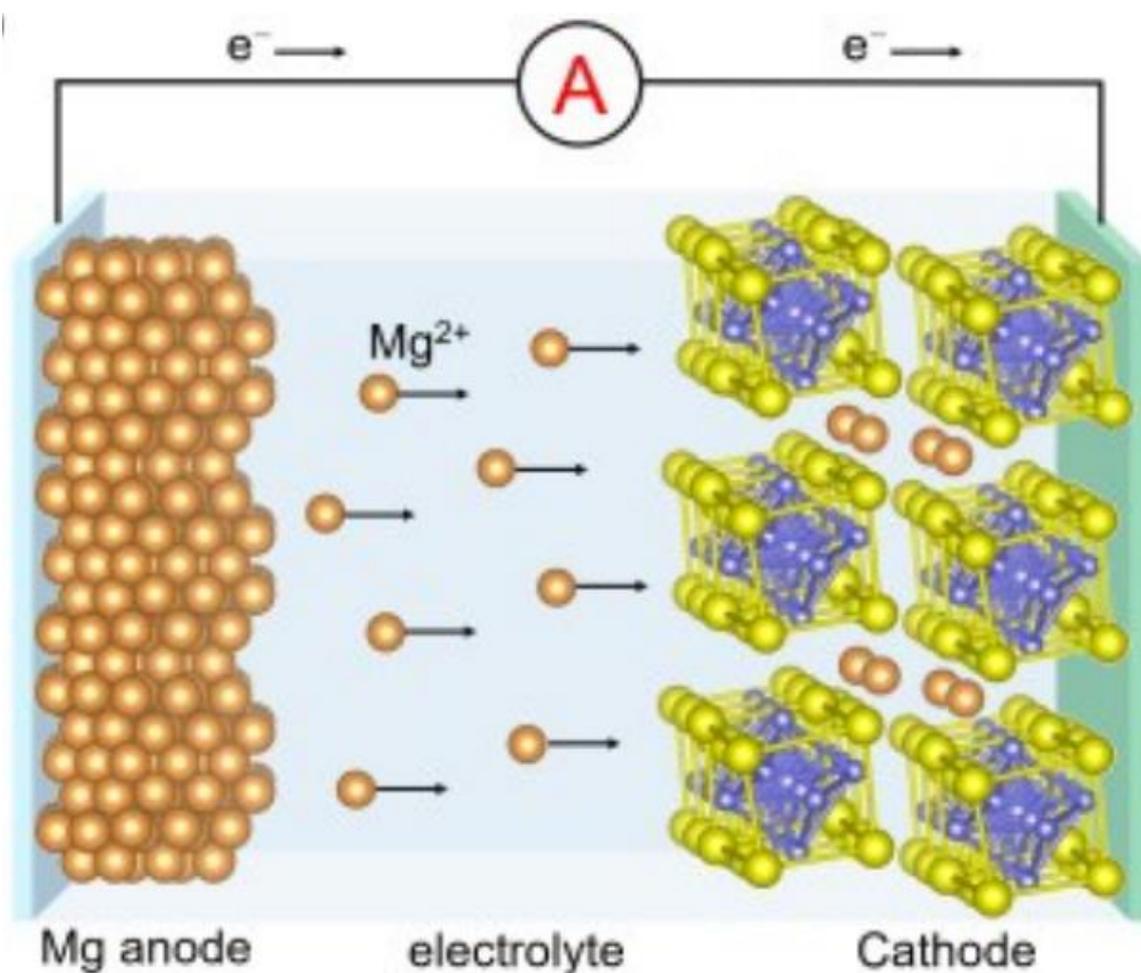


Figura 19: Transporte de los iones de magnesio en una batería que consta de una fase de Chevrel.

Los principales retos que las baterías de magnesio tienen que afrontar residen en que la fuerza iónica, inherentemente fuerte, de los iones de Mg^{2+} es debida a la gran relación de carga/radio, la cual produce unas fuertes interacciones entre Mg^{2+} y la red del anión anfitrión [84], [90]. Por lo tanto, la mayoría de los materiales inorgánicos mostraron una cinética de difusión de Mg^{2+} lenta, lo que produce una gran polarización/histéresis y un bajo grado de magnetización [91].

Además, algunos materiales clásicos utilizados en baterías de litio no pueden entregar de forma efectiva la capacidad de intercalación de Mg^{2+} debido a la limitación del sitio de almacenamiento de Mg^{2+} y a la trayectoria de migración de las bobinas.

Para obtener un almacenamiento de Mg^{2+} aceptable, es indispensable la difusión cinética y la formación de energía de los materiales anfitriones, la regulación del cristal para crear sitios de almacenamiento de Mg^{2+} , ampliar el canal de migración del Mg^{2+} , proteger fuerte polarización del Mg^{2+} , reducir la interacción del huésped, e incluso mejorar el potencial redox.

Algunas de las técnicas de regulación para las baterías de magnesio quedan reflejadas en la siguiente figura:

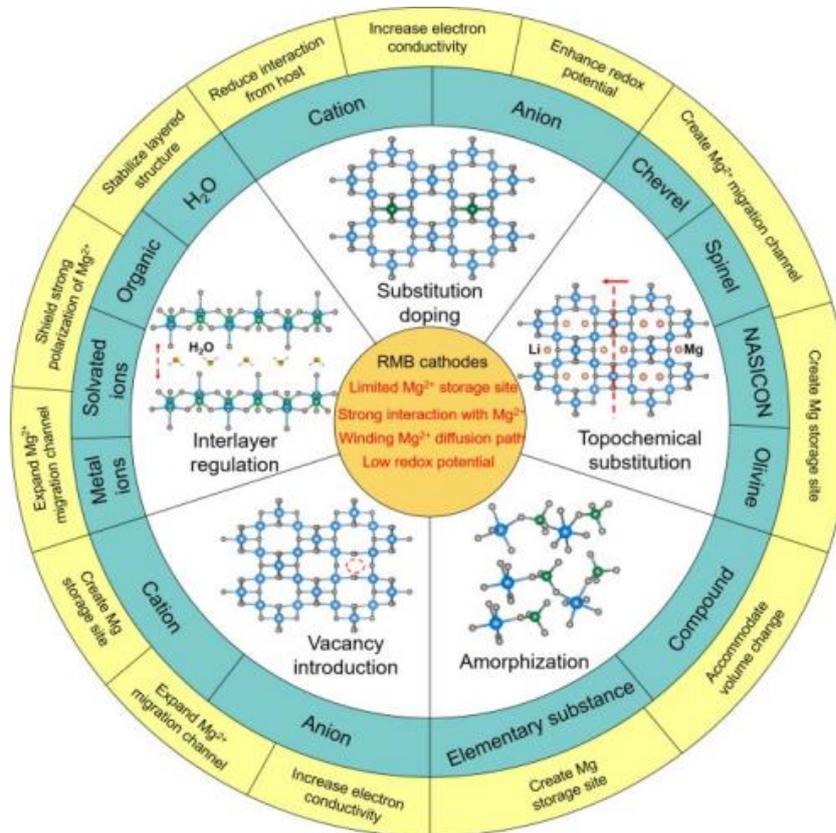


Figura 20: Estrategias llevadas a cabo para la regularización de las baterías de magnesio.

BATERÍAS DE MAGNESIO. EVOLUCIÓN HISTÓRICA.

Un requerimiento intrínseco para las baterías de magnesio es el uso de este elemento como ánodo metálico.

Aunque se puede decir que las aleaciones de magnesio formadas electrónicamente se pueden usar como ánodos, tales ánodos anularían un propósito principal de las baterías de magnesio: la alta densidad de energía.

El primer intento de una electroinserción del magnesio puede remontarse al estudio realizado por Gaddum y French en 1927, usando las soluciones reactivas en éteres de la investigación de Grignard [92].

Durante el siguiente medio siglo, se realizaron numerosos estudios sobre los electrolitos de Mg y las electrodeposiciones de este elemento. Si podemos destacar alguno de ellos, sería el estudio realizado por Connor y *et al.* en 1957 sobre la inserción del magnesio desde una solución etérea de borhídrido de magnesio ($Mg(BH_4)_2$) entre un número de potenciales electrolitos.

Brenner en 1971 investigó sobre la inserción desde una solución etérea de un compuesto de Mg-B derivado de la reacción entre el cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y un derivado del decaborano. El mismo electrolito podría obtenerse también de la reacción entre un reactivo de Grignard y un decaborano con $MgCl_2$ como el aditivo en tetrahidrofurano (THF) [93].

Estos estudios tempranos supusieron el preludio de la ráfaga de estudios sobre las baterías de magnesio, que comenzó en los noventa, de los cuáles el estudio de Gregory y sus compañeros en 1990 fue de los más representativos [89].

Los autores definieron dos tipos de electrolitos, que influenciaron los estudios posteriores: (1) los electrolitos compuestos de reactivos de Grignard y cloruro de aluminio ($AlCl_3$) y (2) las sales de magnesio con aniones de organoborato voluminoso con sustitutos alquilo y/o fenilo, incluyendo el tetrabutylborato ($B(C_4H_9)_4^-$ o BBu_4^-), tributilfenilborato (BBu_3Ph^-), y dibutildifenilborato ($BBu_2Ph_2^-$).

Más importante que todo ello, estudiaron la química y la electroquímica de la magnesización de un número de materiales, como podemos observar en la Tabla 3 [89].

Tabla 3: Materiales anfitriones para el magnesio en una magnesización química.

Material	Open-circuit potential vs. Mg ⁰	Capacity	
		Moles Mg/ mole host	mA h g ⁻¹
Co ₃ O ₄	2.28	0.80	222
Mn ₂ O ₃	2.40	0.66	224
Mn ₃ O ₄	2.40	0.66	154
MoO ₃	2.28	0.50	143
PbO ₂	3.10	0.25	56
Pb ₃ O ₄	3.10	0.25	20
RuO ₂	2.55	0.66	266
V ₂ O ₅	2.66	0.66	194
WO ₃	2.16	0.50	116
TiS ₂	1.63	0.15	157
VS ₂	1.71	0.34	154
ZrS ₂	2.60	0.66	228
MoB ₂	1.15	0.66	301
TiB ₂	1.25	0.42	324
ZrB ₂	1.20	0.66	313

La magnesización química satisfactoria usando dibutil-magnesio, indicó que estos materiales, potencialmente podrían albergar magnesio vía o bien intercalación, o bien conversión. Sin embargo, la magnesización electroquímica de estos materiales falló en los electrolitos basados en Grignard: ($RMgCl + AlCl_3$) y el $Mg(BBu_4)_2$.

Por otra parte, se descubrió que el electrolito $Mg(BBu_2Ph_2)_2$ en la mezcla de THF/1,2-dimetoxitano (DME) era estable contra la descomposición.

Además del fallo de la magnesización en Grignard y electrolitos de $Mg(BBu_4)_2$, algunos de los materiales de la Tabla 3 (como el óxido de rutenio (RuO_2), mostrado en la Figura 21) fueron electroquímicamente magnesitados con éxito en el electrolito de magnesio perclorhídrico como batería primaria. Este electrolito sólo podría permitir la extracción de Mg.

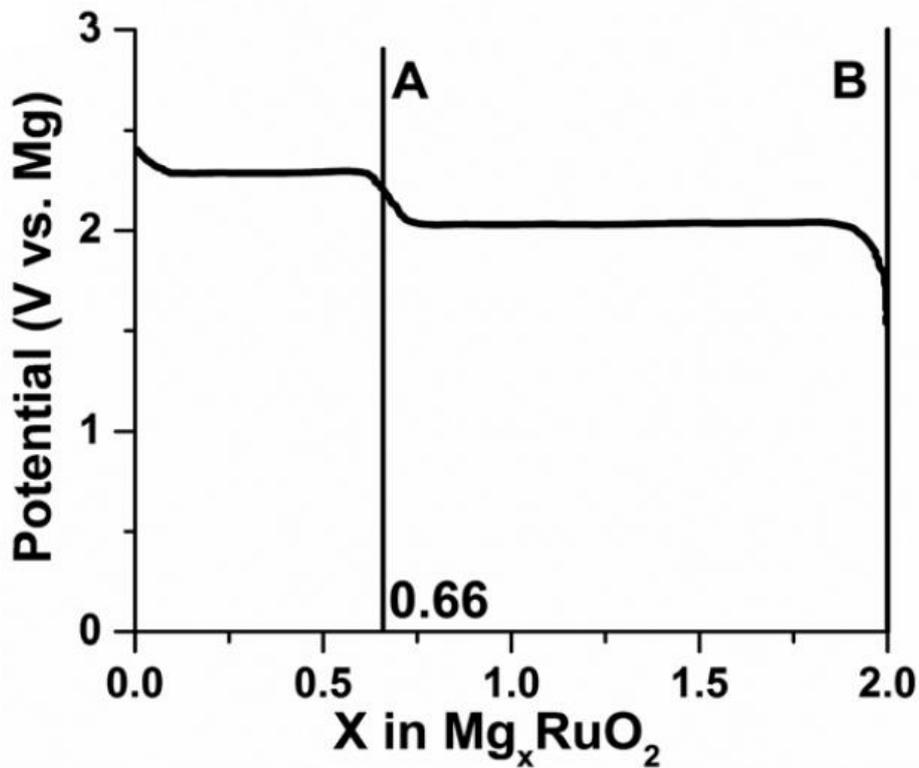


Figura 21: Curva del potencial de magnesización del óxido de rutenio en 1M de disolución electrolítica. La primera meseta es reversible, hasta el punto A, donde se hace irreversible debido a la completa reducción del rutenio.

Los autores, basados en los resultados anteriores, obtuvieron la primera batería de magnesio (Figura 22), compuesta por el ánodo de magnesio, un ánodo de óxido de cobalto (Co_3O_4), y electrolito de $Mg(BBu_2Ph_2)_2$ en THF/DME.

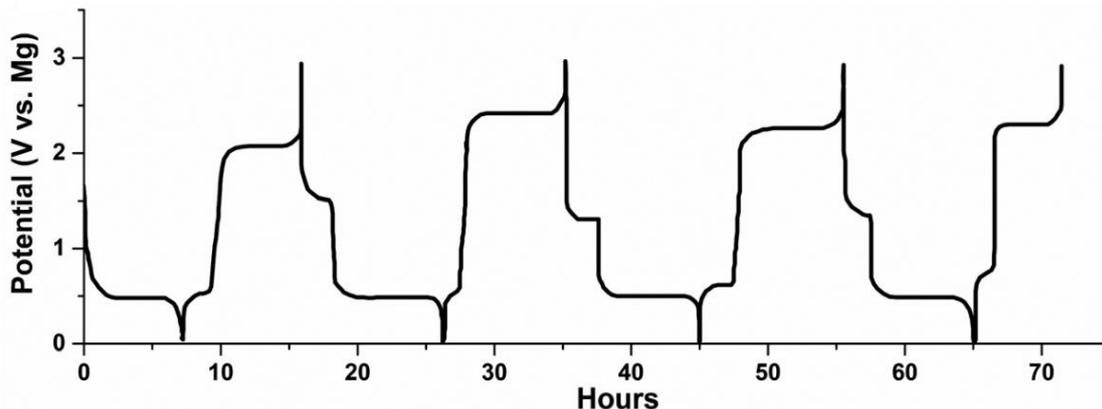


Figura 22: Evolución con el paso del tiempo del potencial obtenido con la primera batería de magnesio realizada en la historia.

Este trabajo está considerado como la primera demostración de una batería de magnesio. Sin quererlo, también sirvió como pista de la importancia y la complejidad que tienen las interfaces de las baterías de magnesio.

Una importante investigación que supuso un gran empuje para el estudio de estas baterías fue la realizada por Aurbach y sus compañeros en el año 2000 [94].

Este trabajo realizó dos importantes contribuciones: por una parte, considerar la fase Chevrel del sulfato de molibdeno (Mo_6S_8) como un nuevo material catódico y por otra, inventar un nuevo tipo de electrolitos llamados dicloro-complejos (DCC), compuestos por un Grignard dialcalino (MgR_2) y de ácidos de aluminio de Lewis ($AlCl_3$ o alquil $AlCl_2$).

El Mo_6S_8 se mantiene como la referencia de los cátodos para el magnesio, principalmente porque hasta la fecha, es el único cátodo para el cual la intercalación electroquímica no es ambigua y el mecanismo está relativamente bien entendido.

Por otra parte, los electrolitos de DCC han demostrado mejorar la estabilidad anódica, pero no ser fundamentalmente diferentes de los electrolitos de Grignard usados en el estudio de Gregory. Las especies activas en estos electrolitos son los cationes de los disolventes en THF $MgCl^+$ o $MgCl^+_3$ y los aniones son cloroaluminatos ($AlCl_{4-n}R_n^-$) [95], [96], [97], [98].

Aurbach y sus compañeros mejoraron bastante la estabilidad anódica resituando los grupos alcalinos en el DCC a causa del fenilo, resultando los también llamados, electrolitos de complejo de fenilo (APC) [99], [100]. Sin embargo, estos electrolitos basados en Grignard son problemáticos en las baterías de magnesio, ya que contienen cátodos electrofílicos debido a la afinidad por el núcleo de los reactivos de Grignard.

Por lo tanto, los investigadores se centraron en los electrolitos sin reactivos de Grignard basados en bases de Lewis que contienen Mg, como los alcóxidos de Mg, alcóxidos fluorinados de magnesio, y las amidas de magnesio como el cloruro de magnesio hexametildisilazida (HMDSMgCl). Estos compuestos no son completamente desafines al núcleo, y siguen necesitando estar combinados con ácidos de Lewis como el $AlCl_3$ para generar los cationes que contienen magnesio activo mediante transmetalación.

Los haluros activos (principalmente el cloruro) hacen que estos electrolitos sean corrosivos y limitan la estabilidad anódica por la generación de cloro. Por lo tanto, la última tendencia en los estudios de electrolitos de magnesio es observar los electrolitos de “sal simple” compuestos por disolventes de cationes divalentes de Mg^{2+} y aniones coordinados débilmente. Este tipo de electrolito de Mg se demostró que era factible para la inserción-deshecho de Mg como Connor informó del $Mg(BH_4)_2$ en 1957 y como informó también Gregory en el 1990 [89]. Hasta la fecha, las sales simples de Mg que han sido estudiadas para ser electrolitos de Mg, además del $Mg(BH_4)_2$ y los organobrados de Mg, incluido el $Mg(ClO_4)_2$. Las propiedades electroquímicas de los electrolitos de sales simples varían vastamente, y están claramente influenciadas por los disolventes, las interacciones entre catión y anión y por la estabilidad aniónica.

Para la mayoría de los electrolitos de magnesio resultantes de la combinación de una base de Lewis (especies que contienen Mg como $MgCl_2$, $RMgCl$, MgR_2 , $ROMgCl$, $Mg(OR)_2$, etc, donde la R representa un radical orgánico) y un ácido de Lewis (típicamente $AlCl_3$ o $AlCl_2R$), los cationes activos obtenidos se producen mediante transmetalación, y se representan mediante reacciones simples en la Figura 23.

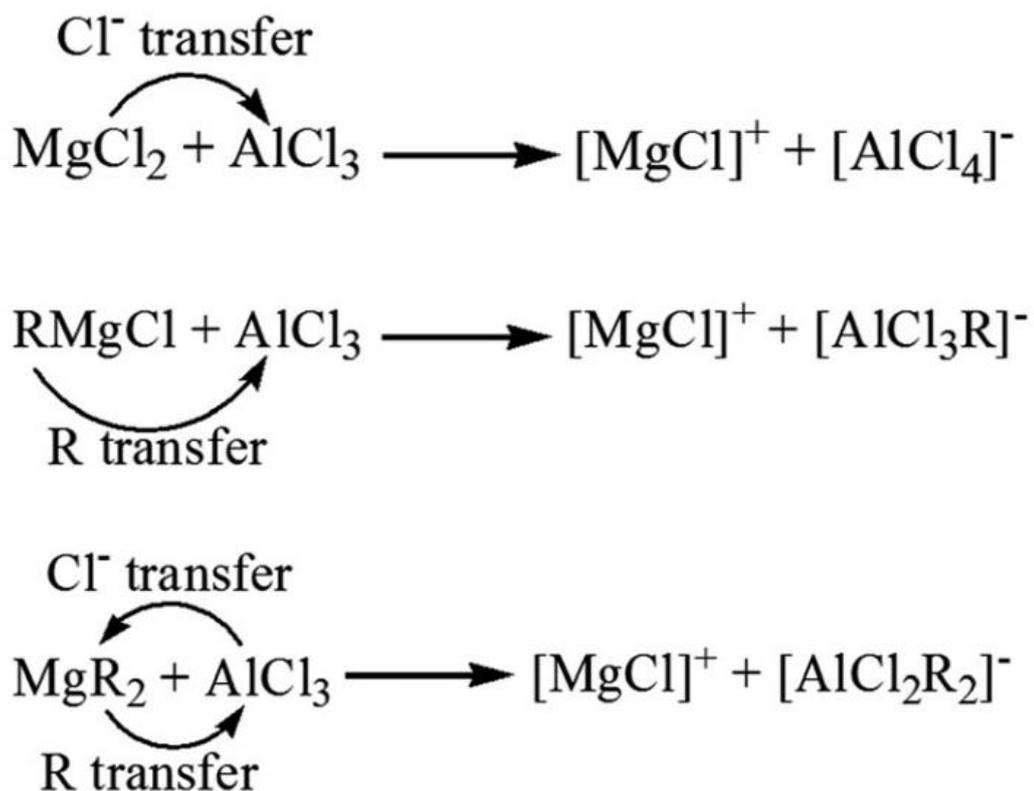


Figura 23: Reacciones que se producen para la realización de las transferencias elementales en este tipo de baterías.

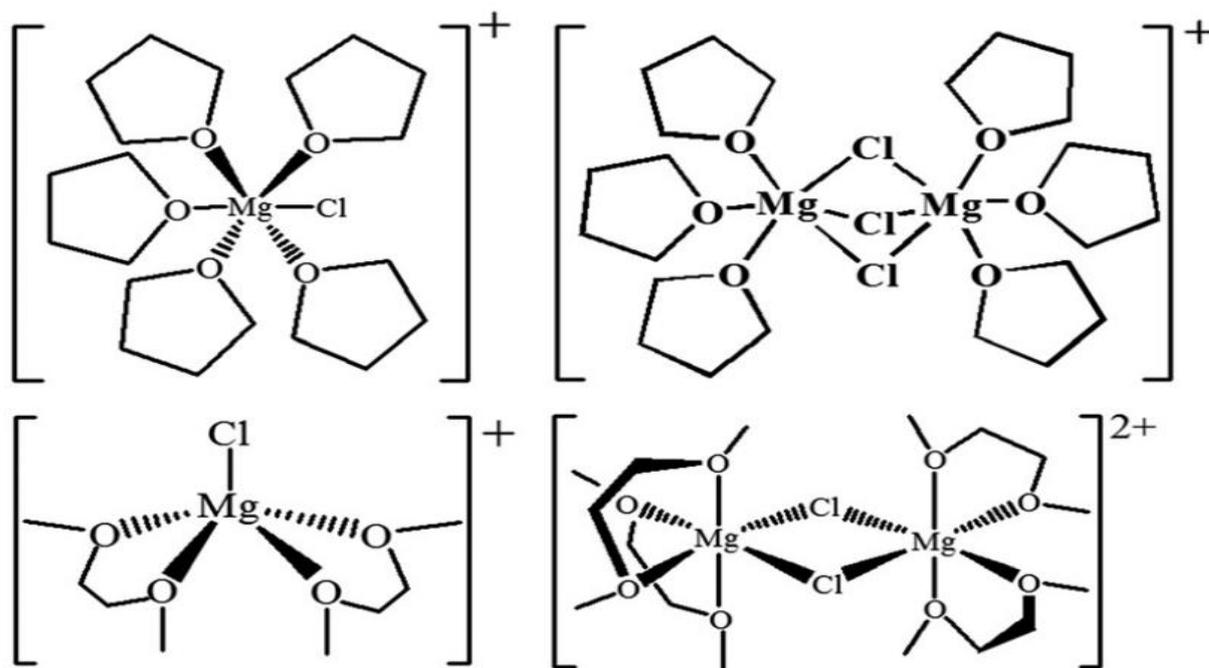


Figura 24: Representación de las diferentes estructuras resultantes de la disolución: arriba a la izquierda, $[\text{MgCl}(\text{THF})_5]^+$; abajo a la izquierda, $[\text{MgCl}(\text{DME})_2]^+$, como monómeros. Y como cationes diméricos, arriba a la derecha, $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{DME})_6]^+$; y abajo a la derecha, $[\text{Mg}_2\text{Cl}_2(\text{DME})_4]^{2+}$.

El catión monomérico $[\text{MgCl}]^+$ en el esquema anterior, está disuelto por moléculas de disolventes, y las estructuras de disolución resultantes pueden variar dependiendo de los disolventes como en el ejemplo mostrado en la parte izquierda de la Figura 24[101], [102], [103]. El magnesio prefiere un entorno de cuatro o seis coordinaciones, por lo tanto, el de 5 es metaestable.

Los dímeros catiónicos de magnesio y cloro pueden coexistir bajo un equilibrio con los monómeros, además de con otras especies en los electrolitos como las neutrales $\text{MgCl}_2(\text{disolvente})_n$, y los aniones AlCl_4^- o RAlCl_3^- .

La relación base/ácido de Lewis y la estabilidad de las estructuras de disolución, afectan al equilibrio.

Con la estructura catiónica $[\text{MgCl}(\text{THF})_5]^+$ como ejemplo, la forma en la que se deposita se ilustra en la Figura 25 [101].

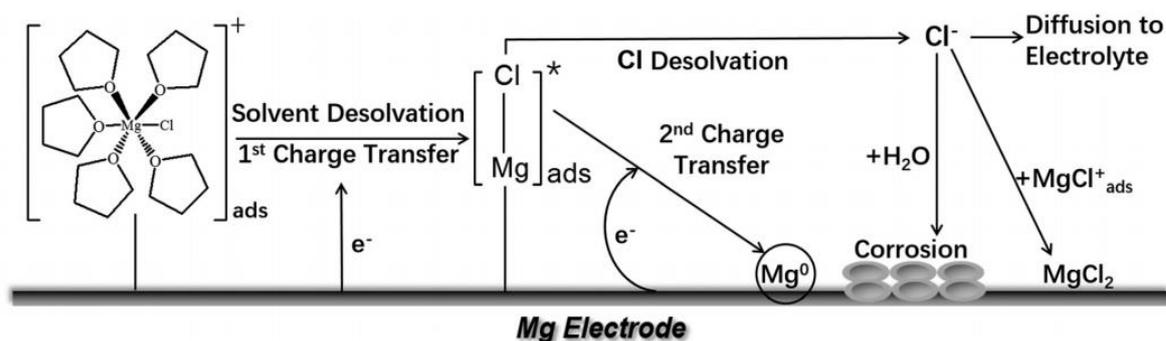


Figura 25: Proceso de deposición del magnesio en $[\text{MgCl}(\text{THF})_5]^+$

Las propiedades de los cationes y sus interacciones con la superficie de magnesio, incluyendo la configuración de la absorción, la energía de enlace de la disolución, y el destino de los disolventes y cloruros, afectan al proceso de la forma en la que se deposita y extrae del magnesio.

En principio, los disolventes usados en los electrolitos de magnesio deberían ser inherentemente resistentes a la reducción y a la oxidación electroquímicas. Está ampliamente reconocido que solo los disolventes en base de éter son aceptables para los electrolitos de magnesio, debido a su buena estabilidad catódica.

Por otro lado, los disolventes de carbonatos orgánicos son considerados inadecuados para estos electrolitos por su susceptibilidad a la descomposición

catódica a formar una capa pasiva, aunque la composición de este tipo de capas no ha sido estudiada hasta la fecha.

No está claro tampoco el efecto del cloruro desligado (Cl^-) de la interfaz en la eficiencia de la forma en la que se deposita y se extrae del magnesio. Sin embargo, es razonable pensar que el cloro libre puede interactuar con las especies de la superficie de un cierto número de formas distintas. Por ejemplo, el Cl^- libre puede combinarse con los cationes Mg-Cl para formar una capa superficial rica en MgCl_2 , la cual puede facilitar el transporte de cationes y prevenir la descomposición de los aniones.

Por otra parte, en presencia de una cantidad mínima de agua, lo que es inevitable en electrolitos etéreos, el Cl^- libre puede atacar el metal de magnesio para reducir la inserción de forma eficiente.

Los desarrollos recientes de los electrolitos de magnesio han tratado de enfocarse significativamente en los electrolitos basados en sales simples de magnesio con aniones débilmente coordinados. La composición de estos electrolitos tiene la ventaja de la simpleza, conteniendo solo cationes de disolvente disueltos, $[\text{MgCl}_2(\text{disolvente})_n]^{2+}$ y los aniones coordinados débilmente. Por lo tanto, los mecanismos de la forma en la que se deposita y extrae del Mg y las reacciones catódicas se pueden dilucidar más fácilmente.

Los electrolitos de sales simples también tienen como beneficios potenciales: mayor eficiencia de depositación de Mg y una mayor estabilidad anódica, debido a la ausencia de iones de cloro. La sal $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ fue la primera sal simple que se utilizó para demostrar la forma en la que se deposita y extrae de forma reversible en el Mg.

Mohtadi *et al.*, en 2012 trabajaron en una mejora del modo en el que se deposita del magnesio desde $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ con LiBH_4 como aditivo en DME [104]. Sin embargo, el mismo estudio también revela el bajo número de ánodos estables de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ a 1,5 V en platino y a 2 V en acero inoxidable contra el magnesio, lo cual limita su aplicación realista en baterías.

Es necesario decir que la forma en la que se deposita de Mg desde el electrolito formado por “iones duales” de $(Mg^{2+} + Li^+)$ pueden tener un camino alternativo a la reducción electroquímica directa de $[MgCl_2(\text{disolvente})_n]^{2+}$:

Bajo un alto sobrepotencial producido en la interfaz, el litio metálico puede ser depositado primero, después del cual se podría depositar el magnesio mediante una reacción de desplazamiento. Este mecanismo puede funcionar a favor de la forma en la que se deposita el Mg, pero es un efecto a largo plazo en la interfaz que no se puede desbloquear.

La reacción de desplazamiento en la interfaz del ánodo/electrolito de magnesio, se observó también en los electrolitos conteniendo cationes de Mg-Cl y aniones de cloro aluminato, particularmente, en el magnesio cloruro de aluminio (MACC) [105], [106].

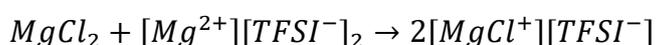
El magnesio se depositó primero, pero el aluminio fue posteriormente depositado desde los aniones de cloro aluminato por la oxidación del Mg. Dicho desplazamiento en la interfaz de magnesio es claramente indeseable.

El compuesto $Mg(ClO_4)_2$ es otra sal simple que fue estudiada durante los primeros estadios de las investigaciones sobre las baterías de Mg.

Un aspecto interesante de los electrolitos de $Mg(ClO_4)_2$ es que, el magnesio puede ser extraído a pesar de que dan lugar a un alto sobrepotencial de alrededor de 1,5 V cuando se disuelve en éter. Este hecho sugiere que la dificultad de la creación de depósitos de magnesio se origina por las propiedades del anión de $(ClO_4)^-$ en vez de en el catión $[MgCl_2(\text{disolvente})_n]^{2+}$. En efecto, el anión $(ClO_4)^-$ puede reducirse químicamente por el Mg metálico y también puede reducirse electroquímicamente, resultando una capa de pasivación en la superficie del ánodo de magnesio.

Se cree también que el tetrafluoroborato de magnesio ($Mg(BF_4)_2$), el trifluorometanosulfonato de magnesio ($(MgCF_3SO_3)_2$), el hexafluoruro de magnesio $Mg(PF_6)_2$, y el di[bis(trifluorometanosulfonil)imida] de magnesio $Mg(TFSI)_2$ son todos químicamente y electroquímicamente inestables en la superficie de magnesio de una forma similar.

Como estudiaron Jay *et al.*, la capa de pasivación de $Mg(TFSI)_2$ estaba compuesta por fluoruro, sulfuro, óxido de magnesio, y compuestos de sulfitos y ditionitos de la descomposición de los aniones de $TFSI^-$ [107]. Numerosos estudios han demostrado que añadiendo $MgCl_2$ en los electrolitos de $Mg(TFSI)_2$ se puede reducir significativamente los sobrepotenciales de la forma de depositar y de extraer el magnesio y mejorar la eficiencia de la ida y vuelta de la energía [108], [109]. Sin embargo, debemos entender que los electrolitos contienen $Mg(TFSI)_2$ y $MgCl_2$ no son electrolitos de sales simples, porque los cationes activos son monómeros de Mg-Cl o dímeros generados de las comprobaciones simplificadas como la siguiente reacción:



Lo que es interesante acerca de los electrolitos de $MgCl_2 + [Mg^{2+}][TFSI^-]_2$ es que la electrodeposición del magnesio desde los cationes de Mg-Cl anula claramente la pasivación de la descomposición de los aniones de $TFSI^-$.

Aunque no ha habido estudios dedicados a dar una explicación a esta observación, ciertas ideas pueden ser expuestas: (1) el Cl^- libre que se libera por la reducción de los cationes de Mg-Cl bajo la presencia de una pequeña cantidad de agua, puede ser favorable para eliminar la capa de pasivación de la superficie, como la creada de MgO; (2) el Cl^- libre se puede combinar con los cationes de Mg-Cl para formar una capa superficial rica en cloruro de magnesio que previene de la descomposición del anión de $TFSI^-$ y permitir simultáneamente el transporte de cationes que contienen Mg hasta la superficie del ánodo.

La segunda hipótesis es particularmente prometedora e indirectamente apoyada por diversas observaciones en la literatura; desde 1977 hasta 1981, Peled y sus compañeros publicaron una serie de investigaciones que hablaban sobre la interfase producida en el ánodo de magnesio desde los electrolitos compuestos de $MgCl_2$ y $FeCl_3$ o $AlCl_3$ (son muy similares a los electrolitos de MACC) [110], [111].

Concluyeron que la interfaz era rica en $MgCl_2$ y capaz de conducir cationes con un número de transferencia muy cercano a 1, lo que significa que es casi un conductor iónico único para los cationes que contienen Mg.

En efecto, esos estudios estaban limitados por la falta de caracterizaciones espectroscópicas rigurosas y pueden justificar la reinvestigación, pero la conclusión de la interfase rica en $MgCl_2$ es consistente con una posible ruta de Cl disuelto en la superficie de Mg, recombinándose con los cationes de Mg-Cl para formar $MgCl_2$ como se muestra en la Figura 24.

La última evidencia de una interfase conductora de un solo catión en electrolitos de magnesio proviene de Ban y sus compañeros, que produjeron una interfase artificial en el magnesio, mezclando poliacrilonitrilo y $Mg(CF_3SO_3)_2$ [112].

La propiedad más interesante de esta interfase es que permite el uso del propileno carbonato (PC) como disolvente para el electrolito de $Mg(TFSI)_2$ en el estudio. Esto indica aparentemente que las moléculas de PC en los cationes disueltos de Mg^{2+} , así como los aniones de $TFSI^-$, fueron repelidos por esta capa artificial.

Se concluye en estos estudios que una interfase electrolítica de un solo ion conductor de magnesio puede ser muy beneficioso para el ánodo de Mg, como se muestra en la Figura 26 [113].

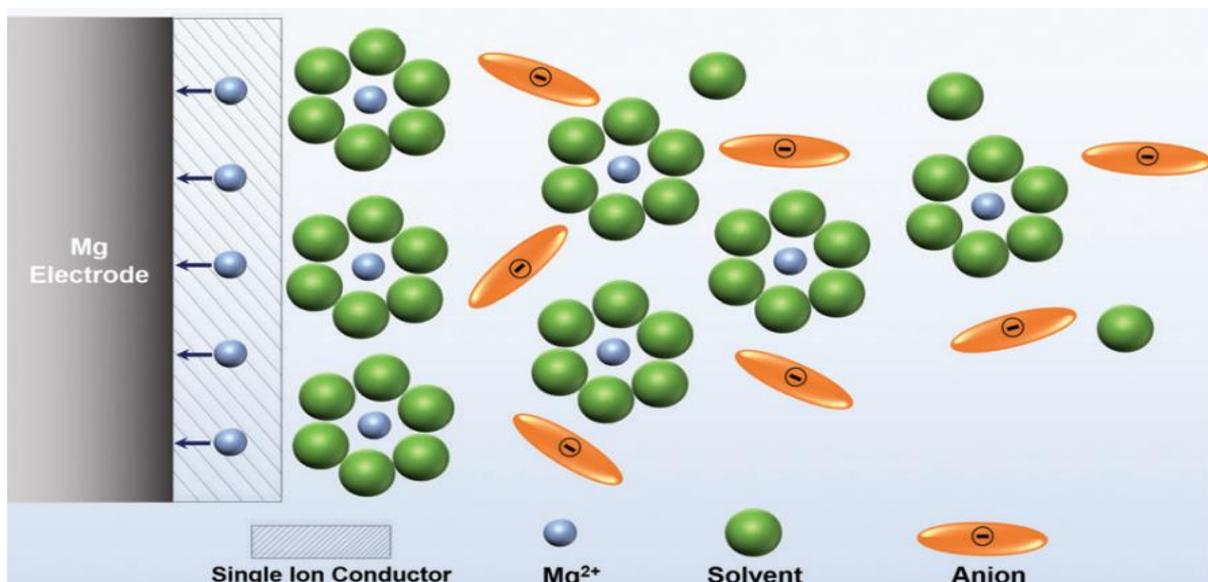


Figura 26: Representación de un sistema de ion único conductor de magnesio.

En particular, su habilidad para permitir el uso de los disolventes carbonatados, los cuales cuentan con un gran número de ventajas comparados con éteres en términos de seguridad y estabilidad anódica, los hace muy importantes.

Recientemente, han sido estudiados más electrolitos de sales simples usando aniones no convencionales que están débilmente coordinados, incluido el tetrakis (hexafluoroisopropiloxi)aluminato ($[Al(hfip)_4]^-$) [114], tetrakis (hexafluoroisopropiloxi)borato ($[B(hfip)_4]^-$) [115], carborano icosaédrico ($(HCB_{11}H_{11})^-$) [116], [117], y el 10-vertex carborano ($(HCB_9H_9)^-$) [118]. Estos electrolitos demostraron sin ningún tipo de ambigüedad, la fácil la forma de depositarse y extraerse del magnesio con bajo sobrepotencial y alta eficiencia.

Varios materiales catódicos como el Mo_6S_8 , el TiS_2 , el alfa dióxido de manganeso ($\alpha - MnO_2$), y el sulfuro (S) fueron descubiertos en estos electrolitos.

La formación de dendritas y su crecimiento representa el principal temor que se tiene de todas las baterías recargables formadas con ánodos metálicos.

El magnesio se ha nombrado en muchas publicaciones como un ánodo “libre de dendritas” [119], pero un número de estudios recientes han dejado claro que esto no es cierto [120], [121].

Simplemente, el principal parámetro que sirve para distinguir la forma de depositar dendrítica y no dendrítica es la densidad de corriente en la superficie, la cual se determina si la forma de depositar se encuentra bajo la limitación de la transferencia de masa de los cationes que contienen Mg.

Cuando la transferencia de masa no está limitada, la morfología del metal depositado electroquímicamente está estrechamente relacionada con las propiedades termodinámicas y cinéticas como la absorción de energía iónica, la energía de activación de la transferencia de carga, el sobrepotencial, la energía de enlace de los átomos metálicos, el coeficiente de difusión de la superficie, etc.

El modelo computacional indica que el proceso de depositación del litio crece de forma unidimensional, formando hilos, mientras que la del magnesio es más propensa a un crecimiento bidimensional e incluso tridimensional como se observa en los distintos estudios de dicho procedimiento [121].

El crecimiento dendrítico del magnesio ocurre bajo la limitación de transferencia de masa, es decir, la corriente es suficientemente grande como para que resulte cero la concentración de cationes que contienen magnesio en la superficie anódica [122]. No obstante, los estudios de la morfología de la forma de depositar

el magnesio tienen que considerar los diferentes mecanismos de la forma de crear depósitos que rigen las diferentes densidades de corriente.

Por tanto, las futuras baterías de Mg, requeridas para operar bajo condiciones de alta corriente, necesitan superar el desafío que supone la formación de dendritas.

Los procesos interfaciales en la superficie del cátodo de Mg, pueden ser más complicados que los del lado del ánodo. Muchas de las publicaciones sobre los materiales para el cátodo de este tipo de baterías, enfatizan fuertemente en la idea de demostrar la “actuación” de las mismas, a pesar de que el rendimiento aparente de la descarga-carga a menudo no refleja plenamente los mecanismos subyacentes.

En los electrolitos que proceden de la combinación de las bases y los ácidos de Lewis, uno debe prestar atención a la compatibilidad química entre el cátodo y el electrolito.

Los metales de transición sometidos a un estado de alta oxidación en los óxidos y sulfuros pueden ser reducidos mediante especies de MgR_2 (donde R es un alquilo o un fenol), generadas por el equilibrio de Schlenk en los electrolitos.

El mismo concepto se aplica para los electrolitos usando ácidos de Lewis de haluros de aluminio bases de Lewis contenedoras de magnesio (como $ROMgCl$, $Mg(OR)_2$, $HMDSMgCl$, y $Mg(HMDS)_2$).

Estos electrolitos siguen siendo muy afines al núcleo, por lo que la compatibilidad química con el cátodo que relativamente es afín a los electrones debe ser validada. Un estudio reciente reveló que la reacción química entre el pentóxido de vanadio (V_2O_5) y los aniones de aluminato de cloro, incluyendo el $AlCl_4^-$, el cual es un anión común en los electrolitos base/ácido de Lewis [123].

El disulfuro de hierro fue también estudiado para realizar una posible reacción con los aniones de aluminato de cloro [124].

Los mecanismos de reacción de los cátodos, es decir, la intercalación y la conversión, se ven afectados también por las estructuras de los cationes que contienen Mg.

Es necesario mencionar que hay discrepancias entre algunos estudios del tipo de intercalación de los cátodos de magnesio.

La difusión de un ion divalente de magnesio en una estructura formada por cristal de un óxido metálico puede ser extremadamente difícil debido a la fuerte atracción de Coulomb con el marco aniónico del óxido.

Los sulfuros metálicos son, en principio, más fáciles de intercalar debido a la mejor capacidad de polarización del sulfuro, pero sufren de bajo potencial de intercalación. Las reacciones de intercalación se caracterizan por los distintos cambios en las estructuras cristalinas de los anfitriones; sin embargo, con la excepción del Mo_6S_8 , los estudios sobre la intercalación del magnesio contienen evidencia cristalográfica inequívoca y una extraña elucidación del mecanismo ([125], [126], [127], [128]).

Hasta la fecha, el Mo_6S_8 es el único material catódico de magnesio con un mecanismo de intercalación bien explicado y una estabilidad cíclica alta. Además, está considerado como el cátodo referencia desde que fue estudiado por primera vez en el año 2000 [94], [129].

Estudios recientes sobre Mo_6S_8 como el material anfitrión para aluminio electrónicamente intercalado, demuestra la extraordinaria habilidad de la estructura de la fase de Chevrel para acomodar cationes multivalentes de otros elementos [130], [131].

En contraste con el proceso de transporte de iones de magnesio en el interior de la estructura cristalina de Mo_6S_8 , los procesos de la interfaz en la superficie de este compuesto son mucho menos conocidos.

El informe original sobre Mo_6S_8 fue en los electrolitos de DCC, que contienen cationes monoméricos o diméricos de $[Mg_nCl_{2n-1}(\text{disolvente})_m]^+$.

El ligando de cloro en los cationes juega un papel crucial facilitando la intercalación del magnesio en el Mo_6S_8 mediante un mecanismo superficial, revelado por Wan *et al.* usando un modelo grupal para estudiar las propiedades de la superficie de $Mo_6S_8(100)$. Se descubrió que dicha superficie puede reducir la energía de disociación del Mg-Cl desde ~ 3 eV hasta un valor tan bajo de $\sim 0,2$

eV debido a la propiedad de superficie catalítica, aportada por parte del Mo, que podría enlazar los aniones de Cl^- [132].

Además del mecanismo de intercalación de Mg^{2+} mediante disolución de cloro, la intercalación del compuesto monovalente de MgCl^+ fue también estudiada por Hyun *et al.* en un electrolito estratificado de TiS_2 en 0,25 M con un aditivo de 0,2 M de cloruro 1-butil-1-metilpirolidinio. Los dos primeros cálculos y resultados experimentales indicaron una difusión favorable del MgCl^+ en Mg^{2+} en la estructura cristalina expandida de TiS_2 [133].

Por otro lado, los cationes de magnesio en electrolitos de sales simples, es decir, cationes de disoluciones divalentes $[\text{Mg}(\text{disolvente})_m]^{2+}$, pueden tener distintos procesos interfaciales a los que tienen los cationes que contienen cloro.

En la bibliografía no hemos encontrado estudios dedicados a comparar los procesos interfaciales de estos dos tipos. Los estudios realizados sobre los comportamientos de magnetización y desmagnetización del compuesto de referencia Mo_6S_8 en electrolitos de bases/ácidos de Lewis y los de sales simples son muy diferentes [104], [134], [135]. En general, la curva de magnetización-desmagnetización de electrolitos basados en sales simples tienen una pendiente o una sola meseta (comparado con las dos mesetas que se observan en las bases/ácidos de Lewis) y un menor potencial de magnesización.

Esta observación indica que los ligandos de Cl ayudan a la intercalación de magnesio en la superficie de Mo_6S_8 , la cual está representada en el trabajo de simulación realizado por Wan *et al.* [132], mientras que la disolución de los cationes divalentes de magnesio tiene un impacto negativo en la intercalación del magnesio.

A pesar de los numerosos estudios realizados sobre baterías de Mg-S, no se entiende del todo el mecanismo de reacción del cátodo de S.

La curva típica de magnesización del azufre tiene dos mesetas escalonadas, que se asemejan a la curva de litación del azufre, aunque con menor potencial.

Se tiene la creencia de que los polisulfuros aparecen como productos intermedios de la reacción de formación de Mg-S y que el transporte de polisulfuro ocurre durante el proceso de carga. Esto viene indicado por el hecho,

observado en numerosos estudios, de que la curva de carga es muy larga comparada con la de descarga.

El trabajo realizado por Robba y sus compañeros mostró las diferentes estructuras de MgS, las formadas electroquímicamente y las que se forman de manera química, lo que indica una clara evidencia de que la naturaleza de la reacción tiene lugar en el cátodo de azufre [136].

Además de los efectos en la interfaz catódica, la pasivación del ánodo de magnesio podría también cortar la reacción reversible en este tipo de baterías. Wang y sus compañeros demostraron que la lentitud de la magnesización del azufre en el electrolito de 0,5 M de $MgTFSI_2 - DME$ debido a la superficie de pasivación de magnesio, podría ser aliviada añadiendo $MgCl_2$ en el electrolito [137], [138].

Esta observación es coherente con la especulación que sostiene que el $MgCl_2$ puede eliminar la superficie de pasivación de magnesio y/o facilitar el transporte catiónico.

Para superar el problema de los polisulfuros, las estrategias convencionales consiguen, hasta cierto punto, mejorar la estabilidad del ciclo mediante encapsulando el azufre con estructuras de carbono porosas [139].

Un estudio sistemático realizado por Salama y sus compañeros demostraron que una pequeña cantidad de polisulfuro en el electrolito de $Mg(TFSI_2)/MgCl_2/DME$ podría contaminar el ánodo de magnesio, pero la forma de depositar y la extracción reversibles persistían hasta una cantidad considerable de polisulfuro disuelto en el electrolito [140].

Para anular las dificultades mencionadas anteriormente en los cátodos de magnesio, se han propuesto para estudio las baterías híbridas compuestas por un ánodo de magnesio y iones de litio como cátodo.

El primer sistema híbrido estudiado puede remontarse al 2006, cuando Gofer *et al.* el cloruro de tetrabutilamonio (TBA^+) y el cloruro de litio (LiCl) como aditivos en electrolitos de DCC para mejorar la conductividad iónica [100]. Las solubilidades de estos dos compuestos eran mayores en electrolitos DCC que en THF puro, indicando la formación de nuevas especies con DCC.

Más interesante todavía fue la co-intercalación de los iones de litio en el cátodo de Mo_6S_8 que se observó en un electrolito 0,25 M de DCC con una pequeña cantidad de LiCl (0,01 M).

La intercalación de los iones de magnesio y de litio ha abierto un amplio abanico de oportunidades para baterías híbridas, en las cuales, los cátodos contenedores de litio pueden ser usados. El mecanismo de co-intercalación fue verificado posteriormente por algunos estudios independientes. Se demostró que la factibilidad de la intercalación del litio desde un electrolito híbrido está íntimamente relacionada con la actividad de los cationes de litio en el electrolito.

Cheng *et al.* [141], estudiaron la intercalación del Mo_6S_8 en los electrolitos de magnesio con una concentración de iones de Li^+ mucho más alta (1 M de LiCl en 0,4 M APC) que en estudios anteriores. En vez de la co-intercalación de Li^+ y Mg^{2+} , los autores descubrieron que solo el Li^+ se intercalaba en Mo_6S_8 . Concluyeron que, para garantizar la intercalación exclusiva del litio, la cantidad de Li^+ en el electrolito debe ser mucho mayor de la que se requiere para litiar completamente el Mo_6S_8 . Cho y sus compañeros llegaron a una conclusión similar calculando la actividad del ion usando métodos basados en la densidad teórica funcional [142]. Según sus cálculos, para que el Mo_6S_8 prefiera la litiación antes que la magnesización, se debe alcanzar un umbral de actividad de los iones de litio.

Además del Mo_6S_8 , el TiS_2 también ha sido estudiado como cátodo en sistemas híbridos. Yoo *et al.* de trabajo observaron la intercalación del litio en TiS_2 en un electrolito APC de 0,25 M con LiCl 0,5 M como aditivo [143].

Resultados similares fueron obtenidos por Gao *et al.* usando un electrolito APC 0,4 M con 0,4 M LiCl [144]. Los óxidos de metales de transición catódicos convencionales serían ideales para los sistemas híbridos antes comentados en términos de densidad de energía, pero la baja estabilidad anódica intrínseca del electrolito de magnesio (debido a los disolventes etéreos) prohíbe el uso de cátodos de alto potencial como el $LiCoO_2$ y el $LiNi_xMn_yCo_{(1-x-y)}O_2$.

Yagi *et al.* trabajaron en una batería híbrida de Mg-Li usando un cátodo de $LiFePO_4$ en un electrolito de sal dual de THF que contiene PhMgCl 1M, $AlCl_3$

0,20 M y $LiBF_4$ 0,20 M. Sin embargo, debido a la incompatibilidad entre $PhMgCl$ y $LiBF_4$, el funcionamiento completo de la batería sufre por su baja eficiencia coulombica [145].

Gao *et al.* descubrieron que añadiendo LiTFSI en el electrolito basado en $Mg(HMDS)_2$ mejora la reducción cinética del azufre [146].

Si nos basamos en los estudios antes comentados, podemos decir que la batería híbrida de Mg-Li es teóricamente factible utilizando el magnesio como ánodo y el litio como cátodo. Sin embargo, la desventaja y los desafíos que tienen que solventar este tipo de baterías hay que tenerlos en consideración. La naturaleza compleja de los electrolitos híbridos hace que los comportamientos interfaciales y las reacciones sean aún más complicados.

CONCEPTOS Y FUNCIONAMIENTO DE LAS BATERÍAS DE MAGNESIO.

Fase Chevrel:

Este concepto ya ha aparecido antes en este trabajo. La fase Chevrel fue descubierta por Chevrel *et al.* en 1971, la fórmula puede ser expresada como $A^{n+}_x Mo_6 X_8$, donde A=metal, X=S o Se [147]. El estudio mostró un marco de trabajo favorable para rápidas migraciones de cationes monovalentes [148], de cationes divalentes [94], [149], [150], incluso de cationes trivalentes [130].

La estructura de Chevrel es diferente a las estructuras de los materiales que actúan como cátodo de las baterías de litio comercializadas con subredes de aniones de oxígeno empaquetadas. Estas se componen de bloques $Mo_6 X_8$ donde 8 aniones de X como vértice forman un cubo X_8 y 6 Mo en las caras del cubo constituyen un octaedro de Mo_6 (Figura 27).

La forma de organizarse de los bloques de $Mo_6 X_8$ se produce en tres cavidades diferentes (cavidad 1, cavidad 2 y cavidad 3). Estas cavidades comparten esquinas, aristas y caras con los cubos de $Mo_6 X_8$, respectivamente.

Los iones intercalados del lado A se localizan usualmente en la cavidad 1 y la cavidad 2, ya que en la cavidad 3 es la más cerrada a albergar átomos de Mo, los cuáles producen una fuerte repulsión electrostática entre los iones intercalación y los átomos de molibdeno [83], [151].

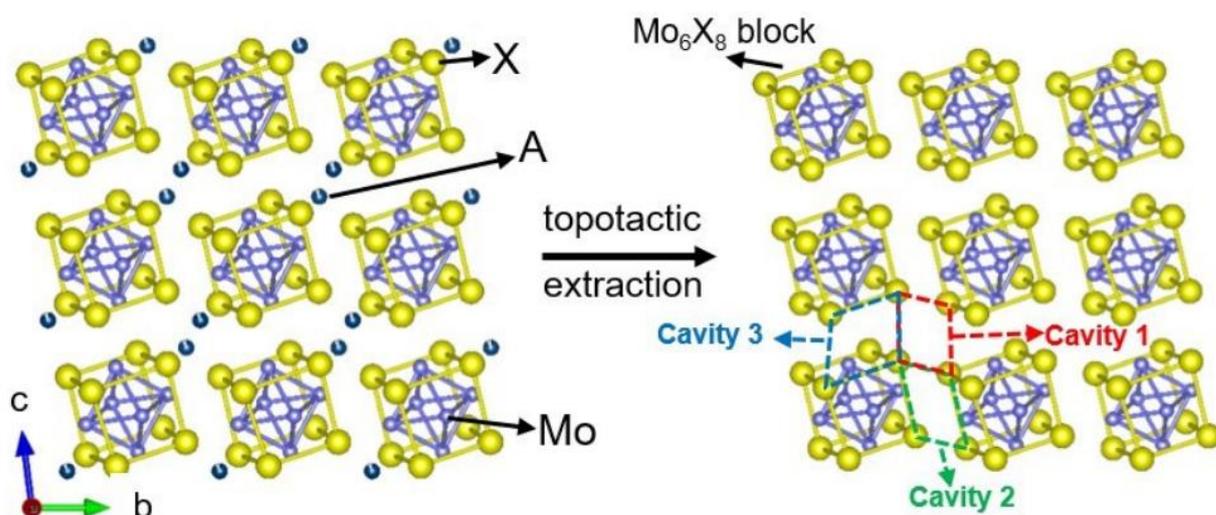


Figura 27: Estructura cristalina de $A_x Mo_6 X_8$ y de $Mo_6 X_8$.

La cavidad 1, un anillo de seis “espacios interiores” podría ser ocupada por los iones pequeños, como Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} y demás. Mientras tanto, los seis “espacios exteriores” en la cavidad 2 alrededor de la 1 son también capaces a ser ocupados (Figura 28).

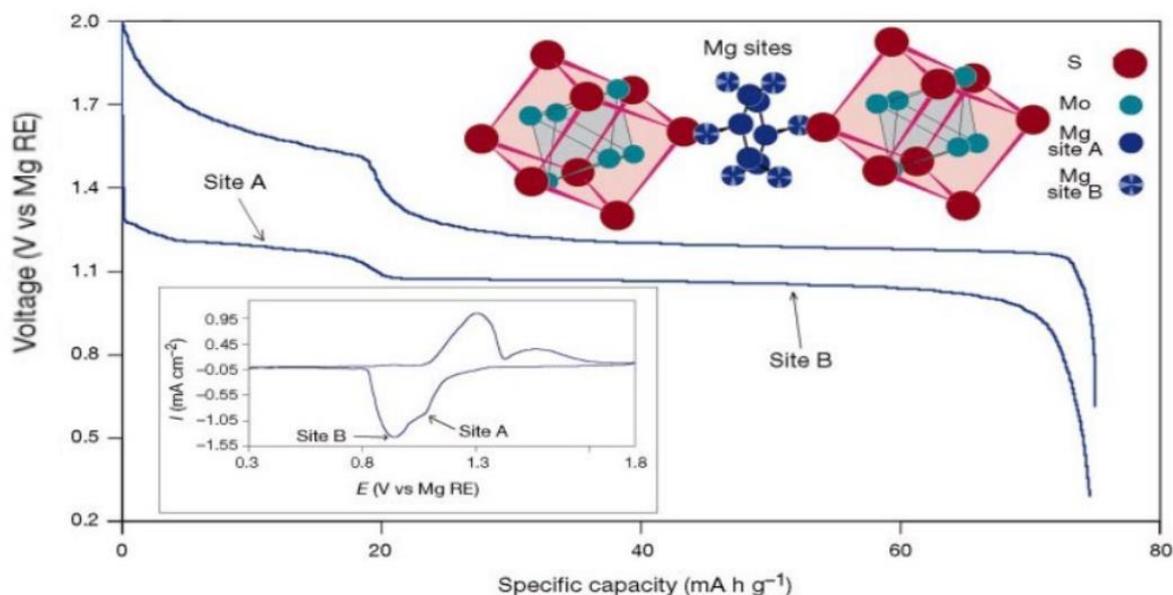


Figura 28: Curva galvanostática de carga y descarga y curva CV del $Mg_xMo_6S_8$ en el electrolito de $Mg(AlCl_2BuEt)_2/THF$ y distribución del Mg^{2+} en estructuras totalmente descargadas de Mo_6S_8 (ref [94]).

Aunque la fase Chevrel tiene una conductividad iónica disponible para muchos cationes debido a que tiene hasta 12 sitios posibles y aceptables barreras energéticas entre los sitios, es difícil sintetizar directamente $Mg_xMo_6S_8$ por método químico, por lo que la estrategia de sustitución topoquímica muestra un importante significado para la intercalación de Mg^{2+} en la fase Chevrel.

Haciendo alusión a algo que ya se ha comentado anteriormente, en el año 2000, Aurbach *et al.* prepararon una fase de Chevrel de Mo_6S_8 mediante una reacción de extracción topoquímica [94].

Primeramente, se sintetizó $Cu_2Mo_6S_8$ mediante una reacción de alta temperatura en estado sólido, para así extraer los átomos de Cu del compuesto usando una disolución acuosa de $FeCl_3$.

Finalmente, los iones de magnesio pueden insertarse electroquímicamente en el interior del Mo_6S_8 en electrolito de $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /tetrahidrofurano (THF), que

tiende a insertarse en el interior del lado A (cavidad 1) y después en el lado B (cavidad 2), resultando en dos rectas constantes de potencial, de 1 V y de 1,2

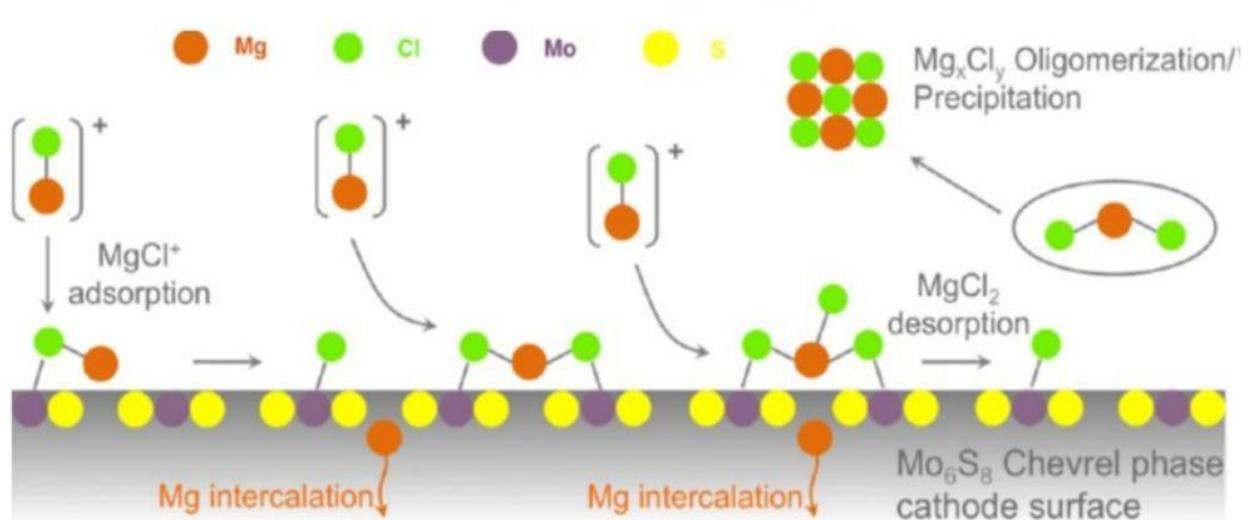


Figura 29: Esquema sobre la disolución, absorción e intercalación del magnesio en la superficie de Mo_6S_8 en un electrolito de haluro (ref. [132])

V como podemos ver en la Figura 28. Además, los átomos de molibdeno en la superficie del compuesto Mo_6S_8 podrían facilitar la rotura del enlace de Mg-Cl, produciendo una intercalación reversible de iones de magnesio (Figura 29).

Esto también denota la compatibilidad favorable entre el Mo_6S_8 o algún otro material basado en molibdeno y electrolitos de haluros. Pero la pasivación del Cl^- y la precipitación de las especies de Mg_xCl_y pueden dar como resultado una barrera de intercalación de los iones divalentes de magnesio más alta.

El Mo_6S_8 obtenido, usualmente mostraba una capacidad de descarga de ~ 100 mAh/g a temperatura ambiente, que es menor que la capacidad teórica de 128,8 mAh/g, principalmente debido a una cinética relativamente lenta de intercalación del magnesio en el lado A y grandes barreras de energía desde el lado A hasta el lado B [151], [152].

El coeficiente de difusión medio experimental del Mg^{2+} (D_{Mg}) en MO_6S_8 podría alcanzar el valor de $2,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ basado en el resultado de las valoraciones intermitentes potencioestáticas (PITT) [125]. Aunque esto demostró una movilidad de los cationes de magnesio aceptable y una excelente capacidad de funcionamiento, el bajo voltaje de trabajo y una capacidad específica que dio

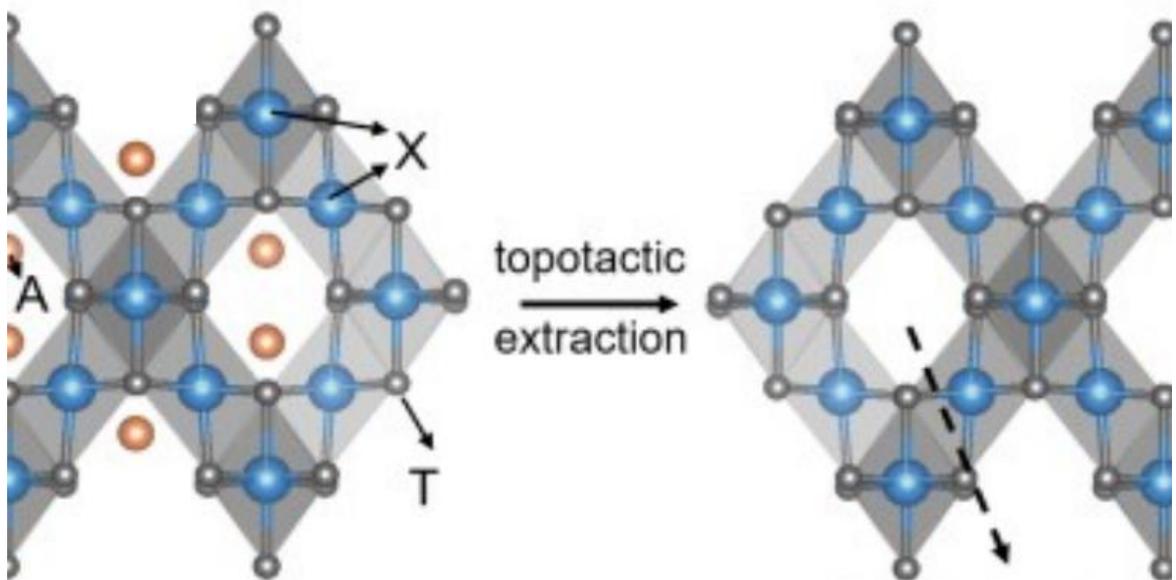
como resultado una densidad de energía baja, lo que limita su aplicación práctica.

A continuación, se realizará un estudio de los principales candidatos a ser cationes de las baterías de magnesio, los cuáles constarán de altos voltajes y estarán preparados mediante sustitución topoquímica, como espinelas, NASICON, olivinos, Chevrel, etc.

Fase de espinela.

Los materiales de espinela son una familia de materiales que siguen la fórmula general AT_2X_4 , donde la X puede ser un calcógeno; A es usualmente un elemento metálico divalente, como Mg, Cu, Zn, etc; y la T es un elemento metálico trivalente (Ti, Mn, Co, Ni, Cr y demás).

La A y la T están coordinados de forma tetraédrica y octaédrica por la X, respectivamente, y los octaedros de $[TX_6]$ están interconectados formando una red tridimensional de canales de difusión (Figura 30).



Mg²⁺ intercalation sites

Figura 30: Estructura cristalina de espinela AT_2X_4 . Extracción topoquímica de A.

Thackeray *et al.* prepararon primero la espinela de $LiMn_2O_4$ como material catódico para baterías de litio [153].

Se suele considerar un alto potencial de funcionamiento cuando tiene unos valores alrededor de 3~4 V y una capacidad específica por encima de 200 mAh/g [154], [155]. Además, las propiedades de los compuestos de espinelas (potencial, capacidad específica, ciclo de vida, etc) pueden ajustarse cambiando o dopando los elementos T [156], [157].

Por tanto, los compuestos de espinela muestran prometedoras perspectivas de aplicación en las baterías de litio, las de sodio e incluso en las de iones multivalentes entre las que se encuentran las de magnesio.

Los cálculos de DFT mostraron umbrales de difusión energética de 650-850 meV entre los huecos de los tetraedros de Mn_2O_4 , Co_2O_4 , Cr_2O_4 y Ni_2O_4 [156], lo cual supone que el almacenamiento de iones de magnesio en óxidos de espinelas es factible.

Okamoto *et al.* sintetizaron una serie de óxidos de espinelas para investigar la intercalación del Mg y mecanismos de extracción, mediante una reacción a alta temperatura de la fase sólida [158].

Estructuras NASICON.

Los conductores super iónicos de sodio (NASICON) con la fórmula general $A_xM_2(XO_4)_3$ (A= Li, Na, K, Ca, Mg; M= Ti, V, Fe, Zr, Mn y X= S, P, Si, As) y varias estructuras cristalinas (romboédrica, monoclinica, triclinica, ortorrómbica, etc.) han sido estudiados ampliamente en baterías de litio y de sodio debido a su alta conductividad iónica y a una excelente estabilidad estructural [159], [160].

La estructura NASICON formada por octaedros $[MO_6]$ compartidos en las esquinas y tetraedros $[XO_4]$, tiene un gran espacio intersticial que puede albergar hasta 5 iones de metales alcalinos por fórmula (Figura 31).

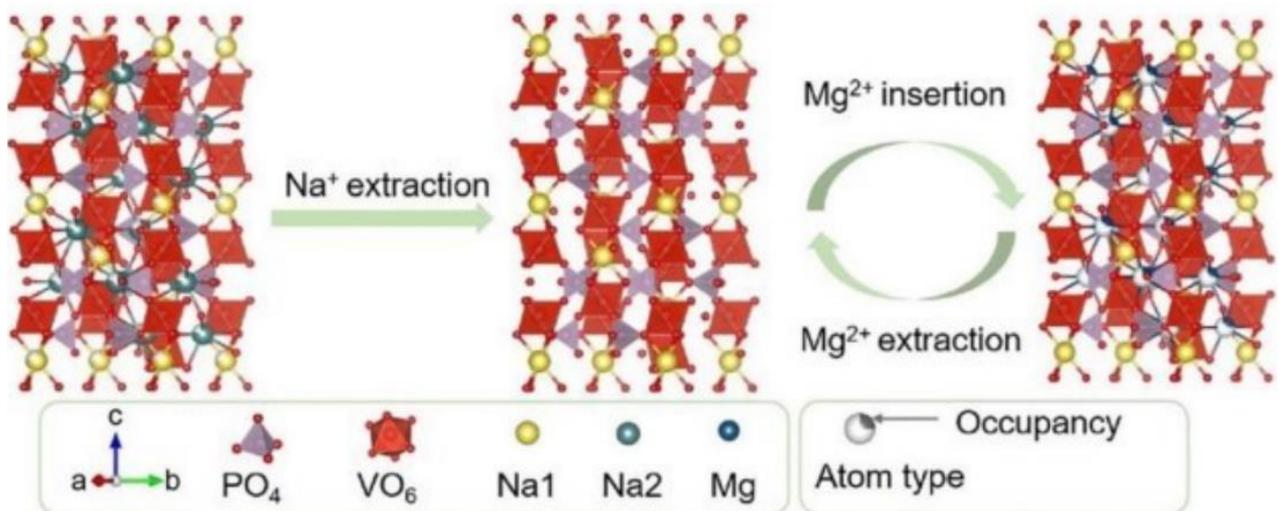


Figura 31: Sustitución topoquímica del Mg^{2+} en la fase NASICON $Na_3V_2(PO_4)_3$.

Es importante destacar que el espacio intersticial sugiere que la estructura NASICON tiene un gran potencial para convertirse en un anfitrión de Mg^{2+} para la inserción/extracción reversible. Además, la alta conductividad iónica y la excelente estabilidad estructural pueden facilitar una difusión rápida y estable del Mg^{2+} en la estructura NASICON.

Estos materiales de NASICON mostraron una buena capacidad de difusión electroquímica de Mg^{2+} , pero una cinética de difusión lenta del Mg^{2+} , y los investigadores no revelaron el comportamiento de extracción reversible de Mg^{2+} .

Fase de olivino.

El olivino es un grupo de minerales constituyentes de rocas, aunque el nombre se suele aplicar con especial referencia a la principal solución sólida del grupo, con una composición parecida a la forsterita y la fayalita. Los olivinos son de los minerales más importantes en la clasificación de rocas ígneas.

Desde que el compuesto olivino $LiFePO_4$ ha sido estudiado y usado en las baterías basadas en litio comerciales, el olivino $MgMXO_4$ (M=Fe, Mn, Co, Ni, etc. X=P, Si) ha conseguido atraer la atención para su utilización como cátodo en las baterías de magnesio, debido a que alcanza una capacidad teórica y un potencial

bastante altos (como el $MgFeSiO_4$: una capacidad teórica de $\sim 362,4$ mAh/g y un voltaje de trabajo teórico de $\sim 2,4$ V frente a Mg^{2+}/Mg) [161], [162], [163].

Dicha estructura tiene dos desventajas o desafíos a los que se debe enfrentar y que se han discutido desde el año 2000. El primero de ellos es cómo controlar el grado de mezcla del magnesio con el metal utilizado.

Una conclusión clara es que el grado de mezcla es dependiente de la temperatura.

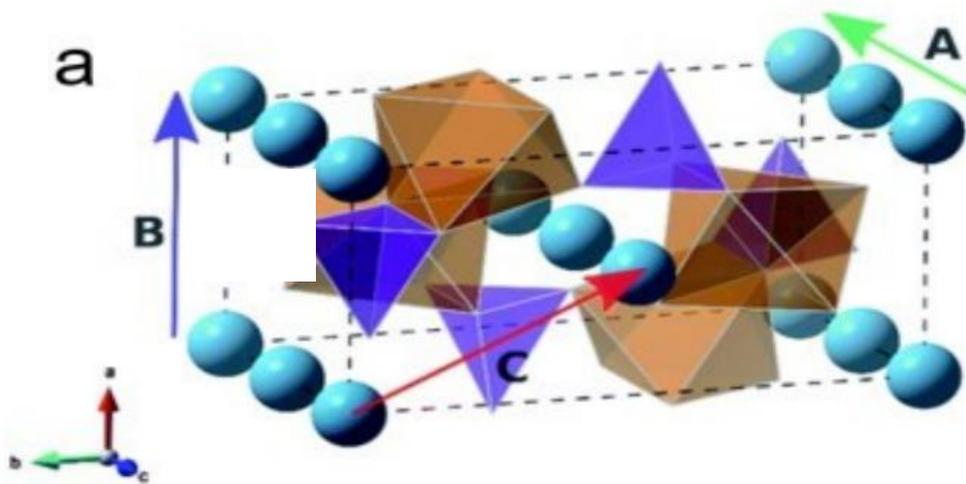


Figura 32: Estructura cristalina del olivino y de los caminos de migración de los iones de magnesio (octaedros marrones: MO_6 , tetraedros lilas: XO_4 , esferas azules: iones de magnesio).

Revelar la relación real entre la temperatura y el defecto que se produce en la combinación es muy importante para la optimización de la funcionalidad electroquímica de los materiales compuestos por el olivino antes mencionado.

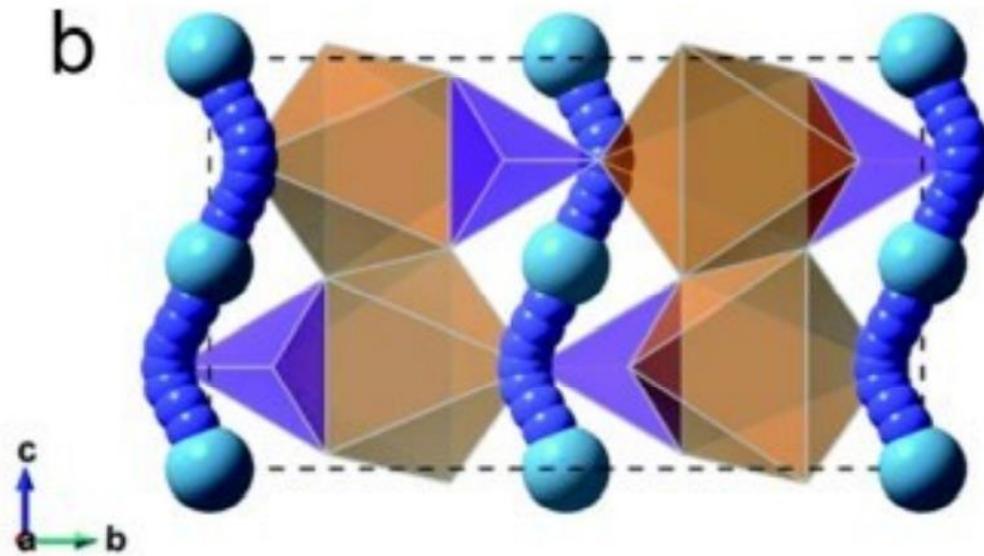


Figura 33: El camino curvado de los iones de magnesio paralelo al eje c, con la energía más baja.

El otro desafío consiste en cómo mejorar la difusión cinética del Mg^{2+} en el marco de trabajo del olivino. El cálculo DFT indicó que la barrera de energía de la migración del magnesio a lo largo del eje c es la más baja (Figura 32)

El camino migratorio “ondulado” es similar a la difusión del litio en el olivino $LiFePO_4$ (Figura 33), pero el coeficiente de difusión del magnesio (10^{-20} cm^2/s , 1025 meV) es doce órdenes de magnitud menor que el del litio (10^{-8} cm^2/s , 270 meV) a lo largo del camino octaedro-tetraedro-octaedro Figura 33 [164].

La difusividad reducida se produce por la gran penalización energética de intercalación del magnesio en el interior del tetraedro intermedio.

La alta energía del Mg en el sitio tetraédrico puede inducir una trayectoria de migración del Mg^{2+} hacia el salto octaedro-octaedro, lo que conduce a la mayor barrera de energía de activación.

El $FePO_4$ deslitificado sólo mostró una baja capacidad específica de ~ 13 mAh/g a $20 \mu A/cm^2$ sin ninguna meseta de tensión. Esto también se debió a la formación de una capa inactiva y amorfa en el volumen de $FePO_4$ que impide la intercalación del magnesio desde la superficie hasta el volumen.

Comparados con los olivinos de fosfatos, los silicatos exhiben un marco de trabajo más estable y rápido para el almacenamiento del magnesio y para la

migración, permitiendo que el tetraedro de SiO_4 pueda afrontar una estabilización intrínseca de la película [165].

Fase metaestable.

Además de los principales Chevrel, espinelas, NASICON y materiales olivinos, algunos materiales metaestables o análogos de cátodos de las baterías de base de litio, revelados mediante DFT, han sido tenidos en cuenta. Por ejemplo, el V_2O_5 tiene muchas polimorfos, como el $\alpha - \text{V}_2\text{O}_5$, el metaestable $\zeta - \text{V}_2\text{O}_5$, el compuesto bicapa $\varepsilon - \text{V}_2\text{O}_5$ y muchos más [166], [167], [168]).

Los posibles canales de migración de los iones de magnesio y sus correspondientes barreras energéticas fueron calculados sistemáticamente. Entre todos esos materiales, las barreras de migración del magnesio en $\zeta - \text{V}_2\text{O}_5$ metaestable y en $\varepsilon - \text{V}_2\text{O}_5$ metaestable fueron de, aproximadamente, 0,62-0,86 y 0,21-0,24 eV, respectivamente, lo que les da la capacidad de ser potenciales cátodos de baterías de magnesio.

REACCIÓN DE CO-INTERCALACIÓN DE $Na_3VCr(PO_4)_3$ EN BATERÍAS DE IONES DE MAGNESIO.

El compuesto $Na_3VCr(PO_4)_3$ ha atraído la atención de numerosas investigaciones debido a su alta densidad energética y a su estructura estable.

Aunque se han desarrollado algunos materiales catódicos de alto voltaje hasta la fecha, su funcionabilidad y sus características todavía son insatisfactorias en su utilización en baterías de magnesio. Así, hay una necesidad urgente de descubrir nuevos materiales con buenas propiedades electroquímicas

El compuesto polianionico $Na_3V_2(PO_4)_3$ ha sido estudiado recientemente como inserción en baterías de Mg y de baterías híbridas de Mg-Na [169],[170].

El movimiento de los iones de Mg^{2+} a través de la estructura tridimensional, construida por con tetraedros de PO_4 compartiendo las esquinas con los octaedros de VO_6 , fue estudiado con éxito.

Las baterías de magnesio sufren por su lenta difusión del estado sólido del Mg^{2+} , la cual restringe seriamente el desarrollo de este tipo de baterías. Una potencial solución es eludir la intercalación del Mg^{2+} acoplando el ánodo metálico de Mg con un cátodo de batería de iones de sodio.

También, Walter *et al.* [171] demostraron que, para aprovechar completamente las ventajas de un ánodo de magnesio para una batería híbrida, es deseable cambiar los electrolitos de litio por unos basados en sodio.

Siguiendo el argumento de Li *et al.* [172], el diseño híbrido de Na-Mg podría integrar las ventajas del ánodo metálico y la intercalación catódica del ion de sodio para mejorar la seguridad, la ratio de capacidad y la estabilidad de funcionamiento.

Además, Bian *et al.* [173] descubrieron que dicha estrategia es altamente eficiente para la cointercalación de Na^+/Mg^{2+} y sugirieron que la energía específica y la energía volumétrica de las baterías de doble electrolito podrían ser potencialmente duplicadas.

Debido a la interesante multivalencia exhibida por el $Na_3VCr(PO_4)_3$ en baterías de sodio [174], [175] y la adecuación de su estructura para contener cationes

divalentes, este compuesto merece ser estudiado como cátodo para baterías de magnesio. Con este propósito, este compuesto fue sintetizado por un método de sol-gel. Después, la inserción electroquímica del magnesio fue realizada por el método galvánico.

El experimento, realizado por la Universidad de Córdoba en colaboración con la Universidad de Xiamen, consiste en la síntesis de este compuesto antes expuesto [176]. Para ello, fueron disueltos 2 moles de V_2O_5 , 4 de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, y 12 moles de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ en 20 ml de agua desionizada. La solución se agitó durante una hora a 70 °C, y después se añadieron 12 moles de $NaH_2PO_4 \cdot 1H_2O$ y 0,4 g de glucosa a la mezcla y se volvió a agitar durante 5 minutos.

A continuación, se añadieron 50 ml de n-propanol y agitó se hasta que se formó un sólido, el cual se secó en un horno para obtener un gel.

El producto final se obtiene calentando el gel a 400 °C durante 4 horas y después a 750 °C durante 8 horas en tubo de horno en una atmósfera de argón. Esta prueba se llamó NVCP.

Este resultado se oxidó químicamente usando tres agentes oxidantes diferentes. Se utilizó yodo en acetonitrilo el primer experimento, de manera alternativa también se puede utilizar cloro como oxidante. Después se limpia y se agita con $CHCl_3$ y por último se añade NO_2BF_4 después de haber sido limpiado de nuevo.

En cuanto a los resultados del experimento, la Figura 34 nos muestra las gráficas de los patrones XRD. Todos los picos que se observan en las mismas se pueden ordenar en un sistema romboédrico.

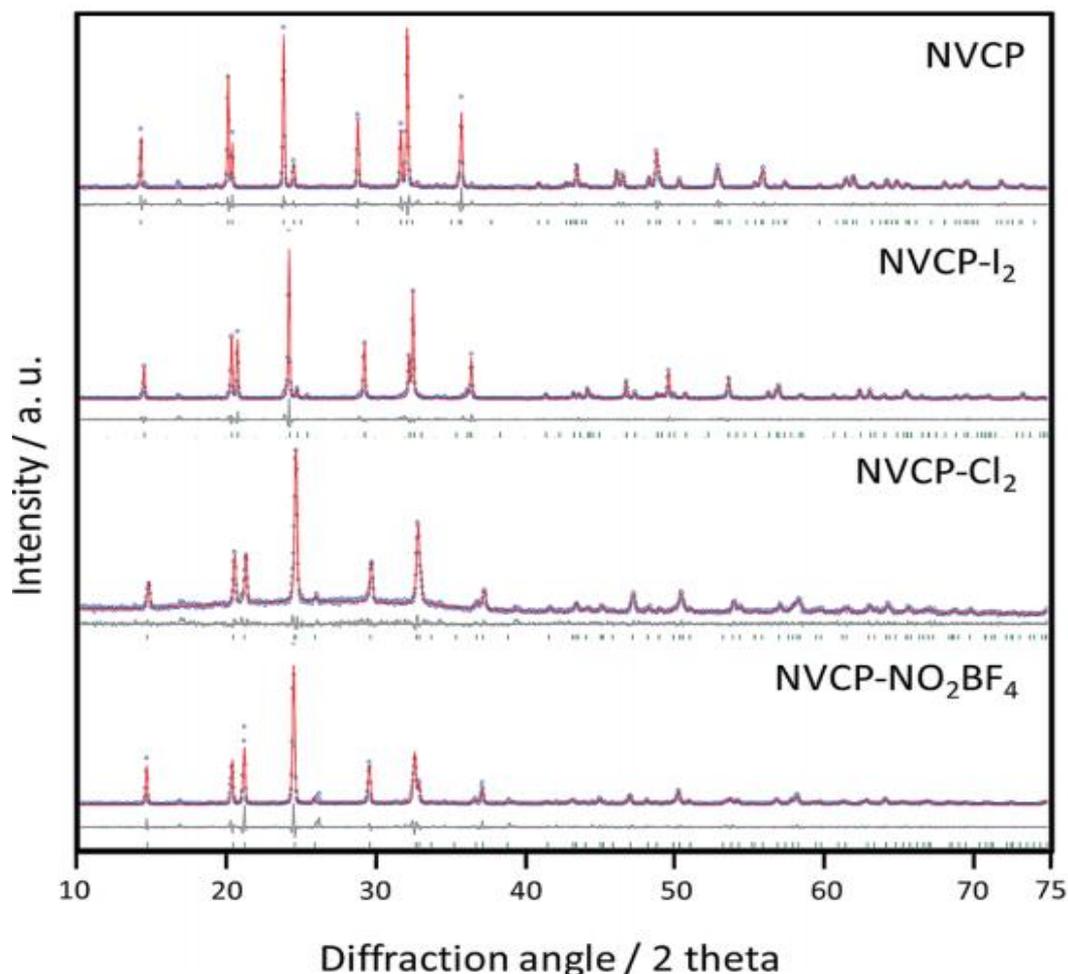


Figura 34: Patrones de XRD de las diferentes mezclas que se van realizando durante el experimento.

Quedando confirmada la inserción del magnesio en $Na_3VCr(PO_4)_3$ bajo distintas condiciones.

A velocidades diez veces más rápidas (aprox. 20 mA/g) es posible insertar/extraer reversiblemente tanto sodio como magnesio utilizando carbón activado como contraelectrodo de carbono, sobre todo cuando la temperatura de la prueba se reduce a $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Así, una eficiencia coulombica del 93% se obtuvo de la batería de Mg/NVCP a $-15\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que solo se consigue 79% a temperatura ambiente.

Los patrones de difracción de rayos X revelaron una gran contracción de la red en las muestras de NVCP- I_2 , NVCP- Cl_2 y NVCP- NO_2BF_4 desodiadas químicamente.

La mejor ruta para extraer los iones Na^+ conservando la estructura inicial fue el tratamiento con yodo, pero esto no puede eliminar todos los iones Na^+ .

Cuando se usan oxidantes más fuertes, como Cl_2 y NO_2BF_4 , la estructura del NVCP se degrada y el rendimiento electroquímico en células de Na y Mg es pobre. Por último, la aparición de V^{5+} en el estado casi cargado de la célula debe ser tomada en cuenta en los procesos redox de las células híbridas Mg/Na.

Con este experimento se demuestra que este tipo de estructuras son muy válidas para su uso en baterías y pueden abrir las puertas a una nueva forma de almacenamiento energético.

Con todas las características que presenta este tipo de configuración y teniendo en cuenta los defectos que presentan las baterías actuales, su comercialización y utilización supondrían una gran noticia para este campo.

CONCLUSIÓN.

Las baterías de litio han formado parte de nuestras vidas durante las últimas décadas y han representado la fuente de almacenamiento de energía más importante de toda la historia.

Sin embargo, este tipo de baterías cuenta con varios inconvenientes anteriormente expuestos, como la demanda creciente de unos altos valores de almacenamiento que no pueden suplir.

Aunque con la adecuada tecnología, la cual se puede desarrollar en los próximos años, se puede llegar a satisfacer las necesidades requeridas con mucho esfuerzo, el mayor de los defectos es una piedra demasiado gruesa en el camino: la falta de recursos.

El litio es un recurso que se está agotando y no se puede renovar, por lo que numerosos estudios han realizado trabajos experimentales con distintos elementos que puedan sustituir a dichas baterías.

Los más interesantes están compuestos por distintas aleaciones de sodio y otros elementos como el vanadio y el cobalto para combinar las características de todos ellos.

El magnesio es un recurso que cuenta con una abundancia masiva y que puede ser utilizado como almacenador de energía, aunque también cuenta con numerosos defectos.

Se pueden mejorar este tipo de baterías con la inserción de distintos elementos que palien todos aquellos problemas antes mencionados, pero todavía está en un estadio muy teórico aunque se tienen muy buenas perspectivas.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A. Bhatt, M. Forshyth, R. Withers, y G. Wang, «How a battery works», *How a battery works*, 2016.
<https://www.science.org.au/curious/technology-future/batteries>.
- [2] J. Catalá de Alemany, *Física general*, 3.^a ed. Valencia: SABER, 1963.
- [3] J. Pérez-Bustamente de Monasterio, «Descubrimiento de nuevos elementos químicos en el período de vida de J.L. Proust: en conmemoración del 250 aniversario del nacimiento de Proust», *Llull*, vol. 18, n.º 35, pp. 517-544, 1995.
- [4] W. Rüdorff y U. Hofmann, «Über Graphitsalze», *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 238, n.º 1, pp. 1-50, 1938, doi: 10.1002/zaac.19382380102.
- [5] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoletta, y K. Zaghib, «Brief history of early lithium-battery development», *Materials (Basel)*, vol. 13, n.º 8, pp. 1-9, 2020, doi: 10.3390/MA13081884.
- [6] K. Ozawa, «Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system», *Solid State Ionics*, vol. 69, n.º 3-4, pp. 212-221, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90411-1.
- [7] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, y M. Winter, «Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, n.º 7, pp. 1939-1964, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3610-7.
- [8] E. Krämer *et al.*, «Mechanism of Anodic Dissolution of the Aluminum Current Collector in 1 M LiTFSI EC:DEC 3:7 in Rechargeable Lithium Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n.º 2, pp. A356-A360, 2013, doi: 10.1149/2.081302jes.
- [9] Y. Nishi, «The development of lithium ion secondary batteries», *Chem. Rec.*, vol. 1, n.º 5, pp. 406-413, 2001, doi: 10.1002/tcr.1024.
- [10] S. L. Battery y I. Summit, «The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2012-2025», n.º September, 2013.

- [11] F. Leroux, D. Guyomard, y Y. Piffard, «The 2D Rancieite-type manganic acid and its alkali-exchanged derivatives: Part II - Electrochemical behavior», *Solid State Ionics*, vol. 80, n.º 3-4, pp. 307-316, 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00152-V.
- [12] A. R. Armstrong y P. G. Bruce, «Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries», *Nature*, vol. 381, n.º 6582, pp. 499-500, 1996, doi: 10.1038/381499a0.
- [13] D. Hall, «Hysical eview», *Phys. Rev. B*, vol. 61, n.º 20, pp. 321-324, 2000.
- [14] M. S. Whittingham, «Lithium batteries and cathode materials», *Chem. Rev.*, vol. 104, n.º 10, pp. 4271-4301, 2004, doi: 10.1021/cr020731c.
- [15] P. He, H. Yu, D. Li, y H. Zhou, «Layered lithium transition metal oxide cathodes towards high energy lithium-ion batteries», *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n.º 9, pp. 3680-3695, 2012, doi: 10.1039/c2jm14305d.
- [16] C. S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J. T. Vaughey, y M. M. Thackeray, «Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: XLi₂MnO₃·(1 - X)LiMn_{0.333}Ni_{0.333}Co_{0.333}O₂ (0 ≤ x ≤ 0.7)», *Chem. Mater.*, vol. 20, n.º 19, pp. 6095-6106, 2008, doi: 10.1021/cm801245r.
- [17] A. R. Armstrong, A. D. Robertson, y P. G. Bruce, «Structural transformation on cycling layered Li(Mn_{1-y}Co_y)O₂ cathode materials», *Electrochim. Acta*, vol. 45, n.º 1, pp. 285-294, 1999, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00211-X.
- [18] T. Ohzuku y A. Ueda, «Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries», *Solid State Ionics*, vol. 69, n.º 3-4, pp. 201-211, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90410-3.
- [19] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, y G. Ceder, «Ab initio calculation of the intercalation voltage of lithium-transition-metal oxide electrodes for rechargeable batteries», *J. Power Sources*, vol. 68, n.º 2, pp. 664-668, 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02638-9.
- [20] B. A. Van Hassel y C. S. Montross, «Oxide Fuel Cells, S. C. Singhal and

- H. Iwahara, 9.», vol. 143, n.º 4, pp. 1168-1175, 1996.
- [21] E. Rossen, C. D. W. Jones, y J. R. Dahn, «Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{MnyNi}_{1-y}\text{O}_2$ », *Solid State Ionics*, vol. 57, n.º 3-4, pp. 311-318, 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90164-K.
- [22] S. Dou, «Review and prospect of layered lithium nickel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, n.º 4, pp. 911-926, 2013, doi: 10.1007/s10008-012-1977-z.
- [23] J. Reed y G. Ceder, «Charge, potential, and phase stability of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n.º 7, pp. 145-148, 2002, doi: 10.1149/1.1480135.
- [24] S. Venkatraman y A. Manthiram, «Structural and Chemical Characterization of Layered $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{MnyO}_{2-\delta}$ ($y = 0.25$ and 0.5 , and $0 \leq (1-x) \leq 1$) Oxides», *Chem. Mater.*, vol. 15, n.º 26, pp. 5003-5009, 2003, doi: 10.1021/cm034757b.
- [25] E. Karkoschka *et al.*, «Electrodes with High Power», vol. 311, n.º February, pp. 977-981, 2006.
- [26] D. Choi y P. Northwest, *BATTERIES Advanced Materials and Technologies*, n.º July. 2018.
- [27] Z. min LIU, G. rong HU, Z. dong PENG, X. rong DENG, y Y. xiang LIU, «Synthesis and characterization of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ cathode materials by spray-drying method», *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 17, n.º 2, pp. 291-295, 2007, doi: 10.1016/S1003-6326(07)60087-9.
- [28] T. Ohzuku y Y. Makimura, «Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries», *Chem. Lett.*, n.º 7, pp. 642-643, 2001, doi: 10.1246/cl.2001.642.
- [29] H. Cao, Y. Zhang, J. Zhang, y B. Xia, «Synthesis and electrochemical characteristics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries», *Solid State Ionics*, vol. 176, n.º 13-14, pp. 1207-1211, 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.02.023.

- [30] J. Eom, M. G. Kim, y J. Cho, «Storage Characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1+x}\text{Mn}_{0.1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.03, \text{ and } 0.06$) Cathode Materials for Lithium Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n.º 3, p. A239, 2008, doi: 10.1149/1.2830946.
- [31] G. M. Koenig, I. Belharouak, H. Deng, Y. K. Sun, y K. Amine, «Composition-tailored synthesis of gradient transition metal precursor particles for lithium-ion battery cathode materials», *Chem. Mater.*, vol. 23, n.º 7, pp. 1954-1963, 2011, doi: 10.1021/cm200058c.
- [32] S. Bak *et al.*, «Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi», *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 24, pp. 22594-22601, 2014.
- [33] J. Vetter *et al.*, «Ageing mechanisms in lithium-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 147, n.º 1-2, pp. 269-281, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [34] J. Xu, F. Lin, M. M. Doeff, y W. Tong, «A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n.º 3, pp. 874-901, 2017, doi: 10.1039/C6TA07991A.
- [35] J. Luis, R. Eduardo, P. En, E. L. Procesamiento, y D. E. M. Electrodo, «Perspectivas En El Procesamiento De Materiales - Electrodo Para Baterías De Ion Litio En Bolivia», *Rev. Boliv. Química*, vol. 29, n.º 1, pp. 15-38, 2012.
- [36] H. Näfe, R. Amin, y F. Aldinger, «Thermodynamic characterization of the eutectic phase mixture $\text{NaNbO}_3/\text{Na}_3\text{NbO}_4$. II: Solid-state electrochemical investigation», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, n.º 10, pp. 3227-3232, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01860.x.
- [37] P. P. Prosini, «Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries», *Iron Phosphate Mater. as Cathodes Lithium Batter.*, n.º July, 2011, doi: 10.1007/978-0-85729-745-7.
- [38] H. C. Shin, W. Il Cho, y H. Jang, «Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black», *Electrochim. Acta*, vol. 52, n.º 4, pp. 1472-1476, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.01.078.

- [39] P. J. Ferreira *et al.*, «Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n.º 11, p. A2256, 2005, doi: 10.1149/1.2050347.
- [40] H. Huang, S. C. Yin, y L. F. Nazar, «Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates», *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, n.º 10, pp. 170-172, 2001, doi: 10.1149/1.1396695.
- [41] K. F. Hsu, S. Y. Tsay, y B. J. Hwang, «Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO₄ cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route», *J. Mater. Chem.*, vol. 14, n.º 17, pp. 2690-2695, 2004, doi: 10.1039/b406774f.
- [42] G. Zhang y F. Yang, «Electrocatalytic reduction of dioxygen at glassy carbon electrodes modified with polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film in various pH solutions», *Electrochim. Acta*, vol. 52, n.º 24, pp. 6595-6603, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.052.
- [43] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, y C. Capiglia, «Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421-443, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [44] Y. Xie, S. Chen, Z. Lin, W. Yang, H. Zou, y R. W. Y. Sun, «Enhanced electrochemical performance of Li-rich layered oxide, Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂, by surface modification derived from a MOF-assisted treatment», *Electrochem. commun.*, vol. 99, n.º November 2018, pp. 65-70, 2019, doi: 10.1016/j.elecom.2019.01.005.
- [45] K. Xu, «Electrolytes and interphasial chemistry in Li ion devices», *Energies*, vol. 3, n.º 1, pp. 135-154, 2010, doi: 10.3390/en3010135.
- [46] Z. Zhang *et al.*, «Fluorinated electrolytes for 5 v lithium-ion battery chemistry», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n.º 6, pp. 1806-1810, 2013, doi: 10.1039/c3ee24414h.
- [47] L. Xia *et al.*, «5V-Class Electrolytes Based on Fluorinated Solvents for Li-Ion Batteries with Excellent Cyclability», *ChemElectroChem*, vol. 2, n.º 11, pp. 1707-1712, 2015, doi: 10.1002/celec.201500286.

- [48] T. Achiha *et al.*, «Thermal Stability and Electrochemical Properties of Fluorine Compounds as Nonflammable Solvents for Lithium-Ion Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n.º 6, p. A707, 2010, doi: 10.1149/1.3377084.
- [49] K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, y T. R. Jow, «Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n.º 8, p. A1079, 2002, doi: 10.1149/1.1490356.
- [50] L. Hu, S. S. Zhang, y Z. Zhang, «Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries», *Green Energy Technol.*, vol. 172, n.º 1, pp. 231-261, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-15458-9_8.
- [51] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, y A. M. Sastry, «A review of conduction phenomena in Li-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 195, n.º 24, pp. 7904-7929, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [52] S. S. Zhang, «A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 162, n.º 2 SPEC. ISS., pp. 1379-1394, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074.
- [53] M. M. Thackeray, C. Wolverton, y E. D. Isaacs, «Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries», *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n.º 7, pp. 7854-7863, 2012, doi: 10.1039/c2ee21892e.
- [54] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, y J. M. Tarascon, «LiO₂ and LiS batteries with high energy storage», *Nat. Mater.*, vol. 11, n.º 1, pp. 19-29, 2012, doi: 10.1038/nmat3191.
- [55] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, y P. G. Bruce, «Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n.º 4, pp. 1390-1393, 2006, doi: 10.1021/ja056811q.
- [56] L. Grande *et al.*, «The lithium/air battery: Still an emerging system or a practical reality?», *Adv. Mater.*, vol. 27, n.º 5, pp. 784-800, 2015, doi: 10.1002/adma.201403064.
- [57] Y. X. Yin, S. Xin, Y. G. Guo, y L. J. Wan, «Lithium-sulfur batteries:

- Electrochemistry, materials, and prospects», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, n.º 50, pp. 13186-13200, 2013, doi: 10.1002/anie.201304762.
- [58] J. W. Choi y D. Aurbach, «Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities», *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2016.13.
- [59] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, y S. Komaba, «Research development on sodium-ion batteries», *Chem. Rev.*, vol. 114, n.º 23, pp. 11636-11682, 2014, doi: 10.1021/cr500192f.
- [60] F. Wang *et al.*, «Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries», *Nat. Mater.*, vol. 17, n.º 6, pp. 543-549, 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0063-z.
- [61] C. Li, X. Xie, S. Liang, y J. Zhou, «Issues and Future Perspective on Zinc Metal Anode for Rechargeable Aqueous Zinc-ion Batteries», *Energy Environ. Mater.*, vol. 3, n.º 2, pp. 146-159, 2020, doi: 10.1002/eem2.12067.
- [62] C. Han, W. Li, H. K. Liu, S. Dou, y J. Wang, «Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries», *Nano Energy*, vol. 74, n.º February, p. 104880, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104880.
- [63] P. Simon, Y. Gogotsi, y B. Dunn, «and Supercapacitors Begin ?», *Science (80-.)*, vol. 343, n.º March, pp. 1210-1211, 2014.
- [64] C. Xu, B. Li, H. Du, y F. Kang, «Energetic zinc ion chemistry: The rechargeable zinc ion battery», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, n.º 4, pp. 933-935, 2012, doi: 10.1002/anie.201106307.
- [65] L. Zhang *et al.*, «A durable VO₂(M)/Zn battery with ultrahigh rate capability enabled by pseudocapacitive proton insertion», *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n.º 4, pp. 1731-1740, 2020, doi: 10.1039/c9ta11031c.
- [66] Q. Zhu *et al.*, «VS₄ with a chain crystal structure used as an intercalation cathode for aqueous Zn-ion batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n.º 21, pp. 10761-10766, 2020, doi: 10.1039/d0ta02645j.

- [67] P. Hu *et al.*, «Porous V₂O₅ microspheres: A high-capacity cathode material for aqueous zinc-ion batteries», *Chem. Commun.*, vol. 55, n.º 58, pp. 8486-8489, 2019, doi: 10.1039/c9cc04053f.
- [68] P. Hu *et al.*, «Zn/V₂O₅ Aqueous Hybrid-Ion Battery with High Voltage Platform and Long Cycle Life», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n.º 49, pp. 42717-42722, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13110.
- [69] Y. Wang *et al.*, «A long-lifespan, flexible zinc-ion secondary battery using a paper-like cathode from single-atomic layer MnO₂ nanosheets», *Nanoscale Adv.*, vol. 1, n.º 11, pp. 4365-4372, 2019, doi: 10.1039/c9na00519f.
- [70] W. Zhang *et al.*, «The Current Developments and Perspectives of V₂O₅ as Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc-Ion Batteries», *Energy Technol.*, vol. 9, n.º 2, pp. 1-20, 2021, doi: 10.1002/ente.202000789.
- [71] M. H. Han, E. Gonzalo, G. Singh, y T. Rojo, «A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries», *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n.º 1, pp. 81-102, 2015, doi: 10.1039/c4ee03192j.
- [72] C. Delmas, «Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research», *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, n.º 17, pp. 1-9, 2018, doi: 10.1002/aenm.201703137.
- [73] B. Kte'pi, «Environmental Science», *Green Technol. An A-to-Z Guid.*, 2012, doi: 10.4135/9781412975704.n47.
- [74] Y. Pan, S. P. Guo, B. W. Liu, H. G. Xue, y G. C. Guo, «Second-order nonlinear optical crystals with mixed anions», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 374, pp. 464-496, 2018, doi: 10.1016/j.ccr.2018.07.013.
- [75] Y. Chi *et al.*, «Triple-Kagomé-Layer Slabs of Mixed-Valence Rare-Earth Ions Exhibiting Quantum Spin Liquid Behaviors: Synthesis and Characterization of Eu₉MgS₂B₂₀O₄₁», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n.º 24, pp. 9533-9536, 2019, doi: 10.1021/jacs.9b04627.
- [76] Y. Chi, H. G. Xue, y S. P. Guo, «Designing Sulfide Borate as a Novel Type of Second-Order Nonlinear-Optical Material», *Inorg. Chem.*, vol. 59,

- n.º 2, pp. 1547-1555, 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b03426.
- [77] A. Yamada, N. Lwane, Y. Harada, S. I. Nishimura, Y. Koyama, y L. Tanaka, «Lithium iron borates as high-capacity battery electrodes», *Adv. Mater.*, vol. 22, n.º 32, pp. 3583-3587, 2010, doi: 10.1002/adma.201001039.
- [78] A. Miura *et al.*, «Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery», *Nat. Rev. Chem.*, vol. 3, n.º 3, pp. 189-198, 2019, doi: 10.1038/s41570-019-0078-2.
- [79] S. Loftager, J. M. García-Lastra, y T. Vegge, «A Density Functional Theory Study of the Ionic and Electronic Transport Mechanisms in LiFeBO₃ Battery Electrodes», *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n.º 33, pp. 18355-18364, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03456.
- [80] S. H. Yang, H. Xue, y S. P. Guo, «Borates as promising electrode materials for rechargeable batteries», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 427, p. 213551, 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213551.
- [81] H. F. J. Glass *et al.*, «Mg_xMn_{2-x}B₂O₅ Pyroborates ($2/3 \leq x \leq 4/3$): High Capacity and High Rate Cathodes for Li-Ion Batteries», *Chem. Mater.*, vol. 29, n.º 7, pp. 3118-3125, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00177.
- [82] H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour, y D. Aurbach, «Mg rechargeable batteries: An on-going challenge», *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n.º 8, pp. 2265-2279, 2013, doi: 10.1039/c3ee40871j.
- [83] P. Canepa *et al.*, «Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges», *Chem. Rev.*, vol. 117, n.º 5, pp. 4287-4341, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00614.
- [84] A. Ponrouch, J. Bitenc, R. Dominko, N. Lindahl, P. Johansson, y M. R. Palacin, «Multivalent rechargeable batteries», *Energy Storage Mater.*, vol. 20, n.º February, pp. 253-262, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.04.012.
- [85] M. Mao, T. Gao, S. Hou, y C. Wang, «A critical review of cathodes for rechargeable Mg batteries», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n.º 23, pp. 8804-

- 8841, 2018, doi: 10.1039/c8cs00319j.
- [86] R. Deivanayagam, B. J. Ingram, y R. Shahbazian-Yassar, «Progress in development of electrolytes for magnesium batteries», *Energy Storage Mater.*, vol. 21, n.º May, pp. 136-153, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.05.028.
- [87] E. Abouzari-Lotf *et al.*, «A Self-Conditioned Metalloporphyrin as a Highly Stable Cathode for Fast Rechargeable Magnesium Batteries», *ChemSusChem*, vol. 14, n.º 8, pp. 1840-1846, 2021, doi: 10.1002/cssc.202100340.
- [88] J. Song, E. Sahadeo, M. Noked, y S. B. Lee, «Mapping the Challenges of Magnesium Battery», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n.º 9, pp. 1736-1749, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b00384.
- [89] T. D. Gregory, R. J. Hoffman, y R. C. Winterton, «Nonaqueous Electrochemistry of Magnesium: Applications to Energy Storage», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n.º 3, pp. 775-780, 1990, doi: 10.1149/1.2086553.
- [90] L. Li, Y. Lu, Q. Zhang, S. Zhao, Z. Hu, y S. L. Chou, «Recent Progress on Layered Cathode Materials for Nonaqueous Rechargeable Magnesium Batteries», *Small*, vol. 17, n.º 9, pp. 1-14, 2021, doi: 10.1002/smll.201902767.
- [91] J. Muldoon, C. B. Bucur, y T. Gregory, «Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: Magnesium and beyond», *Chem. Rev.*, vol. 114, n.º 23, pp. 11683-11720, 2014, doi: 10.1021/cr500049y.
- [92] L. W. Gaddum y H. E. French, «The electrolysis of grignard solutions», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, n.º 5, pp. 1295-1299, 1927, doi: 10.1021/ja01404a020.
- [93] A. Brenner, «Note on the Electrodeposition of Magnesium from an Organic Solution of a Magnesium-Boron Complex», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, n.º 1, p. 99, 1971, doi: 10.1149/1.2407964.
- [94] D. Aurbach *et al.*, «prototype Mg batteries Nature 2000», *Nature*, vol. 407,

n.º October, pp. 724-727, 2000.

- [95] L. F. Wan y D. Prendergast, «The solvation structure of mg ions in Dichloro complex solutions from first-principles molecular dynamics and simulated x-ray absorption spectra», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n.º 41, pp. 14456-14464, 2014, doi: 10.1021/ja505967u.
- [96] H. Gizbar *et al.*, «Alkyl group transmetalation reactions in electrolytic solutions studied by multinuclear NMR», *Organometallics*, vol. 23, n.º 16, pp. 3826-3831, 2004, doi: 10.1021/om049949a.
- [97] Y. Vestfried, O. Chusid, Y. Goffer, P. Aped, y D. Aurbach, «Structural analysis of electrolyte solutions comprising magnesium-aluminate chloro-organic complexes by raman spectroscopy», *Organometallics*, vol. 26, n.º 13, pp. 3130-3137, 2007, doi: 10.1021/om061076s.
- [98] N. Pour, Y. Gofer, D. T. Major, y D. Aurbach, «Structural analysis of electrolyte solutions for rechargeable Mg batteries by stereoscopic means and DFT calculations», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 16, pp. 6270-6278, 2011, doi: 10.1021/ja1098512.
- [99] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, y D. Aurbach, «On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 466, n.º 2, pp. 203-217, 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00146-1.
- [100] Y. Gofer *et al.*, «Improved electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries», *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, n.º 5, pp. 257-260, 2006, doi: 10.1149/1.2186003.
- [101] A. Manuscript, «Energy & Environmental Science Volume 6 issue 8 2013 [doi 10.1039_C3EE40871J] Yoo, Hyun Deog; Shterenberg, Ivgeni; Gofer, Yosef; Gershinsky, G -- Mg rechargeable batteries- an on-going.pdf», n.º 207890, 2020.
- [102] Y. Cheng *et al.*, «Highly active electrolytes for rechargeable Mg batteries based on a $[Mg_2(\mu-Cl)_2]^{2+}$ cation complex in dimethoxyethane», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n.º 20, pp. 13307-13314, 2015, doi: 10.1039/c5cp00859j.

- [103] Y. Nakayama, Y. Kudo, H. Oki, K. Yamamoto, Y. Kitajima, y K. Noda, «Complex Structures and Electrochemical Properties of Magnesium Electrolytes», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n.º 10, p. A754, 2008, doi: 10.1149/1.2956022.
- [104] R. Mohtadi, M. Matsui, T. S. Arthur, y S. J. Hwang, «Magnesium borohydride: From hydrogen storage to magnesium battery», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, n.º 39, pp. 9780-9783, 2012, doi: 10.1002/anie.201204913.
- [105] H. D. Yoo *et al.*, «A Magnesium-Activated Carbon Hybrid Capacitor», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, n.º 3, pp. A410-A415, 2014, doi: 10.1149/2.082403jes.
- [106] T. Liu *et al.*, «A facile approach using MgCl₂ to formulate high performance Mg²⁺ electrolytes for rechargeable Mg batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 10, pp. 3430-3438, 2014, doi: 10.1039/c3ta14825d.
- [107] R. Jay *et al.*, «Comparative Study of Mg(CB 11 H 12)₂ and Mg(TFSI)₂ at the Magnesium/Electrolyte Interface», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n.º 12, pp. 11414-11420, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b00037.
- [108] T. T. Tran, W. M. Lamanna, y M. N. Obrovac, « Evaluation of Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂/Acetonitrile Electrolyte for Use in Mg-Ion Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n.º 12, pp. A2005-A2009, 2012, doi: 10.1149/2.012301jes.
- [109] B. Pan *et al.*, « MgCl₂ : The Key Ingredient to Improve Chloride Containing Electrolytes for Rechargeable Magnesium-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n.º 8, pp. A1672-A1677, 2016, doi: 10.1149/2.0821608jes.
- [110] E. Peled y H. Straze, «The Kinetics of the Magnesium Electrode in Thionyl Chloride Solutions», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, n.º 7, pp. 1030-1035, 1977, doi: 10.1149/1.2133474.
- [111] E. Peled, «The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, n.º 12, pp. 2047-2051, 1979, doi:

10.1149/1.2128859.

- [112] S. B. Son *et al.*, «An artificial interphase enables reversible magnesium chemistry in carbonate electrolytes», *Nat. Chem.*, vol. 10, n.º 5, pp. 532-539, 2018, doi: 10.1038/s41557-018-0019-6.
- [113] S. Tan, F. Xiong, J. Wang, Q. An, y L. Mai, «Crystal regulation towards rechargeable magnesium battery cathode materials», *Mater. Horizons*, vol. 7, n.º 8, pp. 1971-1995, 2020, doi: 10.1039/d0mh00315h.
- [114] J. T. Herb, C. A. Nist-Lund, y C. B. Arnold, «A Fluorinated Alkoxyaluminate Electrolyte for Magnesium-Ion Batteries», *ACS Energy Lett.*, vol. 1, n.º 6, pp. 1227-1232, 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00356.
- [115] J. T. Herb, C. A. Nist-Lund, y C. B. Arnold, «A fluorinated dialkoxide-based magnesium-ion electrolyte», *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n.º 17, pp. 7801-7805, 2017, doi: 10.1039/c7ta01578j.
- [116] O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson, y Y. V. Sevryugina, «An Efficient Halogen-Free Electrolyte for Use in Rechargeable Magnesium Batteries», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, n.º 27, pp. 7900-7904, 2015, doi: 10.1002/anie.201412202.
- [117] S. G. McArthur, L. Geng, J. Guo, y V. Lavallo, «Cation reduction and comproportionation as novel strategies to produce high voltage, halide free, carborane based electrolytes for rechargeable Mg batteries», *Inorg. Chem. Front.*, vol. 2, n.º 12, pp. 1101-1104, 2015, doi: 10.1039/c5qi00171d.
- [118] S. G. McArthur, R. Jay, L. Geng, J. Guo, y V. Lavallo, «Below the 12-vertex: 10-vertex carborane anions as non-corrosive, halide free, electrolytes for rechargeable Mg batteries», *Chem. Commun.*, vol. 53, n.º 32, pp. 4453-4456, 2017, doi: 10.1039/c7cc01570d.
- [119] M. Matsui, «Study on electrochemically deposited Mg metal», *J. Power Sources*, vol. 196, n.º 16, pp. 7048-7055, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.141.

- [120] R. Davidson *et al.*, «Formation of Magnesium Dendrites during Electrodeposition», *ACS Energy Lett.*, vol. 4, n.º 2, pp. 375-376, 2019, doi: 10.1021/acseenergylett.8b02470.
- [121] C. Ling, D. Banerjee, y M. Matsui, «Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: Why it prefers the non-dendritic morphology», *Electrochim. Acta*, vol. 76, pp. 270-274, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.001.
- [122] C. Brissot, M. Rosso, J. -N. Chazalviel, y S. Lascaud, «In Situ Concentration Cartography in the Neighborhood of Dendrites Growing in Lithium/Polymer-Electrolyte/Lithium Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n.º 12, pp. 4393-4400, 1999, doi: 10.1149/1.1392649.
- [123] X. Wen *et al.*, «Materials Compatibility in Rechargeable Aluminum Batteries: Chemical and Electrochemical Properties between Vanadium Pentoxide and Chloroaluminate Ionic Liquids», *Chem. Mater.*, vol. 31, n.º 18, pp. 7238-7247, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01556.
- [124] T. Mori *et al.*, «Discharge/charge reaction mechanisms of FeS₂ cathode material for aluminum rechargeable batteries at 55°C», *J. Power Sources*, vol. 313, pp. 9-14, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.062.
- [125] E. Levi *et al.*, «Phase diagram of Mg insertion into chevrel phases, Mg_xMo₆T₈ (T = S, Se). 1. Crystal structure of the sulfides», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 23, pp. 5492-5503, 2006, doi: 10.1021/cm061656f.
- [126] E. Levi, A. Mitelman, O. Isnard, M. Brunelli, y D. Aurbach, «Phase diagram of Mg insertion into chevrel phases, Mg_xMo₆T₈ (T = S, Se). 3. The crystal structure of triclinic Mg₂Mo₆Se₈», *Inorg. Chem.*, vol. 47, n.º 6, pp. 1975-1983, 2008, doi: 10.1021/ic702311f.
- [127] A. Mitelman, M. D. Levi, E. Lancry, E. Levi, y D. Aurbach, «New cathode materials for rechargeable Mg batteries: Fast Mg ion transport and reversible copper extrusion in Cu_yMo₆S₈ compounds», *Chem. Commun.*, n.º 41, pp. 4212-4214, 2007, doi: 10.1039/b710743a.
- [128] P. Bonnicksen *et al.*, «Insights into Mg²⁺ Intercalation in a Zero-Strain Material: Thiospinel Mg_xZr₂S₄», *Chem. Mater.*, vol. 30, n.º 14, pp. 4683-

4693, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01345.

- [129] C. Ling y K. Suto, «Thermodynamic Origin of Irreversible Magnesium Trapping in Chevrel Phase Mo₆S₈: Importance of Magnesium and Vacancy Ordering», *Chem. Mater.*, vol. 29, n.º 8, pp. 3731-3739, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00772.
- [130] L. Geng, G. Lv, X. Xing, y J. Guo, «Reversible Electrochemical Intercalation of Aluminum in Mo₆S₈», *Chem. Mater.*, vol. 27, n.º 14, pp. 4926-4929, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01918.
- [131] B. Lee *et al.*, « Investigation on the Structural Evolutions during the Insertion of Aluminum Ions into Mo₆S₈ Chevrel Phase », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n.º 6, pp. A1070-A1076, 2016, doi: 10.1149/2.0011607jes.
- [132] L. F. Wan, B. R. Perdue, C. A. Ablett, y D. Prendergast, «Mg Desolvation and Intercalation Mechanism at the Mo₆S₈ Chevrel Phase Surface», *Chem. Mater.*, vol. 27, n.º 17, pp. 5932-5940, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01907.
- [133] H. D. Yoo *et al.*, «Fast kinetics of magnesium monochloride cations in interlayer-expanded titanium disulfide for magnesium rechargeable batteries», *Nat. Commun.*, vol. 8, n.º 1, pp. 1-10, 2017, doi: 10.1038/s41467-017-00431-9.
- [134] R. Attias, M. S. Chae, B. Dlugatch, M. Oliel, Y. Goffer, y D. Aurbach, «The Role of Surface Adsorbed Cl-Complexes in Rechargeable Magnesium Batteries», *ACS Catal.*, vol. 10, n.º 14, pp. 7773-7784, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c01956.
- [135] F. Tuerxun, Y. Abulizi, Y. Nuli, S. Su, J. Yang, y J. Wang, «High concentration magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte for rechargeable magnesium batteries», *J. Power Sources*, vol. 276, pp. 255-261, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.113.
- [136] A. Robba *et al.*, «Mechanistic Study of Magnesium-Sulfur Batteries», *Chem. Mater.*, vol. 29, n.º 21, pp. 9555-9564, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03956.

- [137] T. Gao *et al.*, «Thermodynamics and Kinetics of Sulfur Cathode during Discharge in MgTFSI₂-DME Electrolyte», *Adv. Mater.*, vol. 30, n.º 3, pp. 2-9, 2018, doi: 10.1002/adma.201704313.
- [138] T. Gao *et al.*, «Reversible S₀/MgS_x Redox Chemistry in a MgTFSI₂/MgCl₂/DME Electrolyte for Rechargeable Mg/S Batteries», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, n.º 43, pp. 13526-13530, 2017, doi: 10.1002/anie.201708241.
- [139] X. Yu y A. Manthiram, «Performance Enhancement and Mechanistic Studies of Magnesium-Sulfur Cells with an Advanced Cathode Structure», *ACS Energy Lett.*, vol. 1, n.º 2, pp. 431-437, 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00213.
- [140] M. Salama *et al.*, «On the Feasibility of Practical Mg-S Batteries: Practical Limitations Associated with Metallic Magnesium Anodes», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n.º 43, pp. 36910-36917, 2018, doi: 10.1021/acсами.8b11123.
- [141] Y. Cheng, Y. Shao, J. G. Zhang, V. L. Sprenkle, J. Liu, y G. Li, «High performance batteries based on hybrid magnesium and lithium chemistry», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 68, pp. 9644-9646, 2014, doi: 10.1039/c4cc03620d.
- [142] J. H. Cho *et al.*, «Controlling the intercalation chemistry to design high-performance dual-salt hybrid rechargeable batteries», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n.º 46, pp. 16116-16119, 2014, doi: 10.1021/ja508463z.
- [143] H. D. Yoo, Y. Liang, Y. Li, y Y. Yao, «High areal capacity hybrid magnesium-lithium-ion battery with 99.9% coulombic efficiency for large-scale energy storage», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n.º 12, pp. 7001-7007, 2015, doi: 10.1021/acсами.5b01206.
- [144] T. Gao *et al.*, «Hybrid Mg²⁺/Li⁺ battery with long cycle life and high rate capability», *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n.º 5, pp. 1-5, 2015, doi: 10.1002/aenm.201401507.
- [145] S. Yagi *et al.*, «A concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 4, pp. 1144-1149, 2014, doi:

10.1039/c3ta13668j.

- [146] T. Gao *et al.*, «Enhancing the Reversibility of Mg/S Battery Chemistry through Li⁺ Mediation», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n.º 38, pp. 12388-12393, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b07820.
- [147] R. Chevrel, M. Sergent, y J. Prigent, «Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène», *J. Solid State Chem.*, vol. 3, n.º 4, pp. 515-519, 1971, doi: 10.1016/0022-4596(71)90095-8.
- [148] J. Broahead y A. D. Butherus, «Rechargeable non-aqueous battery».
- [149] M. S. Chae, J. W. Heo, S. C. Lim, y S. T. Hong, «Electrochemical Zinc-Ion Intercalation Properties and Crystal Structures of ZnMo₆S₈ and Zn₂Mo₆S₈ Chevrel Phases in Aqueous Electrolytes», *Inorg. Chem.*, vol. 55, n.º 7, pp. 3294-3301, 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02362.
- [150] Y. Cheng *et al.*, «Highly Reversible Zinc-Ion Intercalation into Chevrel Phase Mo₆S₈ Nanocubes and Applications for Advanced Zinc-Ion Batteries», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n.º 22, pp. 13673-13677, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03197.
- [151] R. Login, «Acceptor - doped ceria deposited on a porous Ni film as a possible», vol. 182, n.º 2008, pp. 4-7, 2015, doi: 10.1007/s10832.
- [152] M. D. Levi *et al.*, «Kinetic and Thermodynamic Studies of Mg^[sup 2+] and Li^[sup +] Ion Insertion into the Mo₆S₈ Chevrel Phase», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n.º 7, p. A1044, 2004, doi: 10.1149/1.1758811.
- [153] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, y J. B. Goodenough, «Lithium insertion into manganese spinels», *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, n.º 4, pp. 461-472, 1983, doi: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [154] E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, y H. Zhou, «Synthesis of single crystalline spinel LiMn₂O₄ nanowires for a lithium ion battery with high power density», *Nano Lett.*, vol. 9, n.º 3, pp. 1045-1051, 2009, doi: 10.1021/nl803394v.
- [155] D. K. Kim, P. Muralidharan, H. Lee, R. Ruffo, y Y. Cui, «Spinel LiMn₂O₄

- Nanorods as Lithium Ion», *Nano Lett.*, vol. 8, n.º 11, pp. 3948-3952, 2008.
- [156] M. Liu *et al.*, «Spinel compounds as multivalent battery cathodes: A systematic evaluation based on ab initio calculations», *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, n.º 3, pp. 964-974, 2015, doi: 10.1039/c4ee03389b.
- [157] J. Lee *et al.*, «Reversible Mn²⁺/Mn⁴⁺ double redox in lithium-excess cathode materials», *Nature*, vol. 556, n.º 7700, pp. 185-190, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0015-4.
- [158] S. Okamoto *et al.*, «Intercalation and Push-Out Process with Spinel-to-Rocksalt Transition on Mg Insertion into Spinel Oxides in Magnesium Batteries», *Adv. Sci.*, vol. 2, n.º 8, pp. 1-9, 2015, doi: 10.1002/advs.201500072.
- [159] Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji, y W. Chen, «NASICON-Structured Materials for Energy Storage», *Adv. Mater.*, vol. 29, n.º 20, 2017, doi: 10.1002/adma.201601925.
- [160] S. Chen *et al.*, «Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries», *Adv. Mater.*, vol. 29, n.º 48, pp. 1-21, 2017, doi: 10.1002/adma.201700431.
- [161] S. A. T. Redfern, G. Artioli, R. Rinaldi, C. M. B. Henderson, K. S. Knight, y B. J. Wood, «Octahedral cation ordering in olivine high temperature. II: An situ neutron powder diffraction study on synthetic MgFeSiO₄ (Fa₅₀)», *Phys. Chem. Miner.*, vol. 27, n.º 9, pp. 630-637, 2000, doi: 10.1007/s002690000109.
- [162] Z. Feng, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, X. Wang, y Z. Wang, «Preparation and electrochemical study of a new magnesium intercalation material Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄», *Electrochem. commun.*, vol. 10, n.º 9, pp. 1291-1294, 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.06.021.
- [163] Q. D. Truong, M. K. Devaraju, y I. Honma, «Nanocrystalline MgMnSiO₄ and MgCoSiO₄ particles for rechargeable Mg-ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 361, pp. 195-202, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.084.

- [164] R. Zhang y C. Ling, «Unveil the Chemistry of Olivine FePO₄ as Magnesium Battery Cathode», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n.º 28, pp. 18018-18026, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03297.
- [165] Y. Li, Y. N. Nuli, J. Yang, T. Yilinuer, y J. L. Wang, «MgFeSiO₄ prepared via a molten salt method as a new cathode material for rechargeable magnesium batteries», *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, n.º 4-5, pp. 386-390, 2011, doi: 10.1007/s11434-010-4247-4.
- [166] A. Parija, D. Prendergast, y S. Banerjee, «Evaluation of Multivalent Cation Insertion in Single- and Double-Layered Polymorphs of V₂O₅», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n.º 28, pp. 23756-23765, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b05556.
- [167] V. V. Kulish y S. Manzhos, «Comparison of Li, Na, Mg and Al-ion insertion in vanadium pentoxides and vanadium dioxides», *RSC Adv.*, vol. 7, n.º 30, pp. 18643-18649, 2017, doi: 10.1039/c7ra02474f.
- [168] A. Parija, Y. Liang, J. L. Andrews, L. R. De Jesus, D. Prendergast, y S. Banerjee, «Topochemically De-Intercalated Phases of V₂O₅ as Cathode Materials for Multivalent Intercalation Batteries: A First-Principles Evaluation», *Chem. Mater.*, vol. 28, n.º 16, pp. 5611-5620, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01006.
- [169] M. Cabello, R. Alcántara, F. Nacimiento, P. Lavela, M. J. Aragón, y J. L. Tirado, «Na₃V₂(PO₄)₃ as electrode material for rechargeable magnesium batteries: a case of sodium-magnesium hybrid battery», *Electrochim. Acta*, vol. 246, pp. 908-913, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.06.080.
- [170] J. Zeng *et al.*, «A Promising High-Voltage Cathode Material Based on Mesoporous Na₃V₂(PO₄)₃/C for Rechargeable Magnesium Batteries», *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, n.º 66, pp. 16898-16905, 2017, doi: 10.1002/chem.201704303.
- [171] M. Walter, M. I. Bodnarchuk, K. V. Kravchyk, y M. V. Kovalenko, «Evaluation of Metal Phosphide Nanocrystals as Anode Materials for Na-ion Batteries», *Chimia (Aarau).*, vol. 69, n.º 12, pp. 724-728, 2015, doi:

10.2533/chimia.2015.724.

- [172] Y. Li *et al.*, «A high-voltage rechargeable magnesium-sodium hybrid battery», *Nano Energy*, vol. 34, pp. 188-194, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.02.012.
- [173] X. Bian *et al.*, «A long cycle-life and high safety Na⁺/Mg²⁺ hybrid-ion battery built by using a TiS₂ derived titanium sulfide cathode», *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n.º 2, pp. 600-608, 2017, doi: 10.1039/c6ta08505a.
- [174] M. J. Aragón, P. Lavela, G. F. Ortiz, y J. L. Tirado, «Benefits of Chromium Substitution in Na₃V₂(PO₄)₃ as a Potential Candidate for Sodium-Ion Batteries», *ChemElectroChem*, vol. 2, n.º 7, pp. 995-1002, 2015, doi: 10.1002/celec.201500052.
- [175] R. Liu *et al.*, «Exploring Highly Reversible 1.5-Electron Reactions (V³⁺/V⁴⁺/V⁵⁺) in Na₃VCr(PO₄)₃ Cathode for Sodium-Ion Batteries», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n.º 50, pp. 43632-43639, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13018.
- [176] S. Rubio *et al.*, «Exploring the high-voltage Mg²⁺/Na⁺ co-intercalation reaction of Na₃VCr(PO₄)₃ in Mg-ion batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n.º 30, pp. 18081-18091, 2019, doi: 10.1039/c9ta05608d.
- [177] K. Xu, «Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries», *Chem. Rev.*, vol. 104, n.º 10, pp. 4303-4417, 2004, doi: 10.1021/cr030203g.