

Importancia de los zirconatos de litio en el advenimiento de nuevos desarrollos tecnológicos

Nicolás Gabriel Orsetti, Martina Gamba, Sofía Gómez,
Gustavo Suárez y Juan Pablo Yasnó Gaviria

Resumen

Desde hace 300 años, la humanidad basa su desarrollo en la utilización de combustibles fósiles, acarreando grandes problemáticas ambientales, muy notables en la actualidad. Esto, sumado a que se ha alcanzado el pico del petróleo, provocó el advenimiento de un nuevo paradigma energético, donde los materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ (LZO) poseen gran interés tecnológico. Debido a su estabilidad termo-mecánica y a su gran coeficiente de generación y liberación de tritio, los LZO han sido investigados como materiales cerámicos productores de combustibles nucleares de fusión. Por otra parte, dada la destacable propiedad de los LZO de absorber selectiva y reversiblemente CO_2 a temperaturas altas podrían emplearse en la captura y reutilización industrial de este gas, contribuyendo a minimizar la emisión de gases de efecto invernadero. En adición, los LZO podrían ser aplicados como composites anódicos y como recubrimientos delgados estabilizadores de electrodos y electrolitos sólidos ya que pueden suprimir la formación de interfaces con baja conductividad iónica y frenar la evolución de dendritas, tanto en baterías de ion-litio como de estado sólido. Finalmente, el uso de los LZO podría contribuir en el desarrollo de catalizadores para la producción de biodiesel, de celdas de combustible y de materiales luminiscentes con aplicación fotovoltaica. En este capítulo se resumen las principales aplicaciones de los LZO y se describen los últimos avances en las tecnologías antes descriptas.

Palabras clave: Litio; Zirconatos; Energía; Renovable; Fusión; Absorción; Catalizadores; Baterías.

Abstract

For 300 years, humanity has based its development on the use of fossil fuels, causing great environmental problems, very notable today. This, added to the fact that peak oil has been reached, led to the advent of a new energy paradigm, where the materials of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ system (LZO) have great technological interest. Due to their thermo-mechanical stability and their high tritium generation and release coefficient, LZOs have been investigated as ceramic materials that produce nuclear fusion fuels. On the other hand, given the remarkable property of LZOs to selectively and reversibly absorb CO_2 at high temperatures, they could be used in the capture and industrial reuse of this gas, helping to minimize the emission of greenhouse gases. In addition, LZOs could be applied as anodic composites and as thin stabilizing coatings for electrodes and solid electrolytes since they can suppress the formation of interfaces with low ionic conductivity and slow down the evolution of dendrites, both in lithium-ion batteries and solid state batteries. Finally, the use of LZOs could contribute to the development of catalysts for the production of biodiesel, fuel cells and luminescent materials with photovoltaic application. This chapter summarizes the main applications of LZOs and describes the latest advances in the technologies described above.

Keywords: Lithium; Zirconates; Energy; Renewable; Fusion; Absorption; Catalysts; Batteries.

1. Introducción

1.1. El camino hacia la transición energética renovable

Desde el comienzo de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, el uso de combustibles se tornó esencial para el desarrollo de la humanidad. Actualmente, el 85 % de la energía total consumida globalmente, tanto en procesos industriales como en la vida cotidiana, proviene de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) [1]–[3]. El petróleo genera el 34 % de la energía consumida, la cual es empleada casi en su totalidad para impulsar los sistemas de transporte, mientras que el gas natural y el carbón producen el 23 y 28 % de la energía consumida en el mundo, respectivamente, y se utilizan mayoritariamente para generar electricidad y calor [2], [4]. Debido a su amplia abundancia y distribución global, bajo costo de extracción y al desarrollo de tecnologías eficientes de combustión, el 41 % de la electricidad utilizada cotidianamente se genera en plantas termo-eléctricas de quema de carbón, mientras que el 22 y 5 % de la misma se produce en plantas termoeléctricas de gas natural y refinados de petróleo, respectivamente [2], [5]. En contraste, el 15 % de la electricidad se genera en turbinas hidroeléctricas, un 12 % en instalaciones nucleares y menos del 5 % proviene de otras fuentes renovables como la energía solar, eólica y geotérmica [1], [5]. Sin embargo, la extracción de combustibles fósiles se encuentran en un pico actualmente e inevitablemente se agotarán en las próximas décadas. De hecho, la humanidad ha consumido en 300 años la energía almacenada por el planeta en fuentes fósiles durante millones de años. Adicionalmente, la quema de estos vectores energéticos emite CO_2 , junto a algunos gases nitrogenados y azufrados. La presencia de CO_2 en la atmósfera actúa como una manta que envuelve al planeta, reteniendo el calor mediante el denominado efecto invernadero y generando un clima favorable para la proliferación de la vida en la Tierra. No obstante, el aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera año tras año debido a la quema indiscriminada de combustibles fósiles, ha intensificado el efecto invernadero, ocasionando el sobrecalentamiento del planeta y alterando el balance natural del clima mundial. Por este motivo, se considera que el cambio climático es uno de los mayores riesgos que enfrenta la humanidad y todo el planeta [6] y que torna imprescindible la transformación de la matriz energética mundial hacia fuentes renovables de bajo impacto ambiental.

Grandes proyectos e investigaciones se han realizado, y se continúan realizando, para desarrollar fuentes de energías renovables y de menor emisión. Las centrales nucleares ofrecen una alternativa para suplir la demanda eléctrica global creciente que no emite contaminantes gaseosos a la atmósfera, aunque requieren del transporte, manipulación y almacenamiento de materiales radiactivos muy peligrosos durante el armado y mantenimiento del reactor [7]. En cambio, las energías renovables y ecológicas, como la solar, eólica, hídrica y geotérmica, junto con la producción de biocombustibles, tienen su origen en procesos naturales que se reestablecen constantemente y que provienen directamente del sol, viento, flujos de agua, actividad volcánica y biomasa.

Otro aspecto a considerar es el sistema de transporte de personas, que emite globalmente un cuarto de las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta realidad sumada a la disminución de las reservas de petróleo crudo convencional a nivel mundial [4] promovió que en los últimos años avance la industria automotriz eléctrica basada en baterías, y que al mismo tiempo se investigue el uso de biocombustibles obtenidos a partir de aceites vegetales y grasas animales [8], [9] y la innovación de vehículos eléctricos impulsados por celdas de combustibles de aire-hidrógeno (aire- H_2) [10].

En este cambio de paradigma, las baterías recargables de ion-litio juegan un rol muy importante ya que permiten almacenar energía de fuentes renovables intermitentes, hacen posible la electromovilidad y permiten suministrar de energía a gran cantidad de dispositivos portátiles de uso cotidiano, como celulares y computadoras. Sin embargo, este tipo de baterías presentan solventes orgánicos en su interior lo cual las puede tornar explosivas. Además ya se alcanzó el límite de su densidad energética, por lo que se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar una nueva generación de baterías de litio. En particular se están investigando y

diseñando baterías de litio de estado sólido, más seguras, compactas, resistentes y con mayor densidad energética, para su implementación en todas las escalas, desde dispositivos portátiles, hasta automóviles eléctricos y almacenamiento energético hogareño.

Habiendo introducido la estructura de la matriz energética actual, a continuación se comentarán, de forma resumida, las potenciales aplicaciones de los zirconatos de litio (LZO) en el desarrollo de tecnologías energéticas renovables, como se conceptualiza en la figura 1. Inicialmente se describirán las distintas fases que componen la familia de los LZO y sus estructuras, y se proseguirá con la recapitulación de los últimos avances tecnológicos sobre la aplicación de estos materiales cerámicos en el desarrollo de la fusión nuclear a gran escala, en la captura reversible de CO₂ en procesos industriales, en la fabricación de baterías de litio modernas, y en las demás aplicaciones vinculadas (producción catalítica de biodiesel, fabricación de materiales catalíticos para celdas de combustible aire-H₂ y material luminiscente en celdas fotovoltaicas).



Figura 1. Importancia de los LZO en la transformación de la matriz energética actual y en el desarrollo de tecnologías sustentables: fusión nuclear, baterías, absorbentes de CO₂, biocombustibles, celdas fotovoltaicas y celdas de H₂.

1.2. Estructuras y fases presentes en el sistema Li₂O-ZrO₂

Los LZO son óxidos de zirconio (Zr) y litio (Li) que resultan atractivos para el conformado de materiales cerámicos con alto contenido de Li y excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Tres son los compuestos que forman la familia de los LZO y cinco son las fases sólidas que pueden hallarse en el sistema de fases Li₂O-ZrO₂ [11]. Estas cinco fases son: dos polimorfos de zirconato de di-litio, uno monoclinico (m-Li₂ZrO₃) y otro tetragonal (t-Li₂ZrO₃); una fase monoclinica de zirconato de hexa-litio (m-Li₆Zr₂O₇) y una fase triclinica meta-estable de la misma composición (tri-Li₆Zr₂O₇) y, por último, el zirconato de octa-litio (Li₈ZrO₆) con estructura hexagonal. Adicionalmente, diversas publicaciones mencionan el zirconato de tetra-litio (Li₄ZrO₄), pero en 1984 se concluyó que este compuesto se trataba de un error de interpretación de la estructura cristalina del Li₆Zr₂O₇, ya que sus patrones de difracción son idénticos, por lo que el Li₄ZrO₄ fue reemplazado por este último [11]–[14]. A su vez, el pentaóxido-zirconato de litio

($\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$) fue reportado por Schenck [15] en 1952, aunque al no poder hallarse esta fase en estudios posteriores, su existencia fue cuestionada y se concluyó que Schenck pudo haber malinterpretado los patrones de difracción de una muestra muy impura de Li_4ZrO_4 (actualmente $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) [11], [14], [16].

El Li_2ZrO_3 funde de manera congruente a los 1690-1695 °C y, previamente, presenta una transformación estructural reversible desde la fase monoclinica a la tetragonal en el rango de temperaturas de 1100-1190 °C [11], [14], [17]. Luego, el t- Li_2ZrO_3 no se descompone, ni experimenta transformaciones, cuando se lo calcina hasta su punto de fusión [11]. Por otra parte, el Li_8ZrO_6 funde de manera congruente a los 1345 °C, mientras que el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ lo hace a los 1269-1290 °C, pero de forma no congruente, produciendo una fase líquida rica en litio y m- Li_2ZrO_3 sólido [11], [14]. Además, la fase meta-estable tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ recristaliza en la fase monoclinica a los 695 °C [11].

En condiciones ambientales, el Li_2ZrO_3 cristaliza con simetría monoclinica (figura 2-a), perteneciente al grupo espacial C2/c, que es isomórfica con el Li_2HfO_3 , Li_2TiO_3 y el Li_2SnO_3 [18], [19]. La celda unidad del Li_2ZrO_3 tiene una estructura de empaquetamiento compacto centrado en las caras del tipo NaCl, con un total de 4 moléculas por celda ($Z=4$), en la que los átomos de Li y Zr se encuentran en entornos hexa-coordinados (octaédricos) de oxígenos. Por otra parte, a partir de los 1100 °C, hasta los 1450 °C, el Li_2ZrO_3 cristaliza con simetría tetragonal y se lo clasifica dentro del grupo espacial $I4_1/amd$ [20]. Al igual que la fase monoclinica, el t- Li_2ZrO_3 tiene una estructura del tipo NaCl, pero distorsionada. En ella, la mitad de los huecos octaédricos se encuentran ocupados por Li, mientras que la mitad restante está ocupada por una mezcla desordenada de átomos de Li y Zr. Por otra parte, por extrapolación del comportamiento del Li_2TiO_3 , se piensa que por encima de los 1450 °C el Li_2ZrO_3 cristaliza con simetría cúbica y que tendría todos sus huecos octaédricos ocupados por átomos de Li y Zr de manera desordenada. De esta forma, el ordenamiento de la estructura cúbica mediante el enfriamiento permitiría la cristalización de la fase tetragonal, que a su vez podría ordenarse aún más para formar el m- Li_2ZrO_3 por debajo de los 1100 °C [20].

El $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ también cristaliza con simetría monoclinica (figura 2-b) en condiciones ambientales, perteneciente al grupo espacial C2/c, con un arreglo de celda del tipo NaCl centrada en las caras, pero la estructura es más desordenada que la del Li_2ZrO_3 debido a que 1/8 de los sitios totales de átomos de O se encuentran vacantes. De esta forma, en el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ los átomos de Li no se encuentran en un entorno octaédrico de oxígenos, sino que adquieren una simetría penta-coordinada, con forma de pirámide de base cuadrada. A su vez, cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por 5 átomos de Li, pero las vacancias de O tienen simetría octaédrica y se encuentra rodeada por 6 átomos Li. A pesar de que la estructura general es distorsionada, el entorno del Zr si es octaédrico [12], [13], [21]. Además, las vacancias de O originan que los átomos se encuentren un poco corridos de la posición ideal, agrandando la celda [21]. En consecuencia, la estructura del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ es más abierta que la del Li_2ZrO_3 y por eso se cree que los iones Li^+ y O^{2-} tienen mayor movilidad, lo que se refleja en las medidas de conductividad iónica que muestran un orden de magnitud mayor en el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ con respecto al Li_2ZrO_3 [12], [22]. En adición, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ puede cristalizar con una simetría triclinica meta-estable cuando a una mezcla de Li_2CO_3 y ZrO_2 , en relación molar mayor o igual a 3, se la calienta en el rango de temperaturas de entre 650-800 °C, aunque se transforma en la fase monoclinica a mayores temperaturas. El tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ no puede obtenerse si se parte de una mezcla de Li_2O y ZrO_2 [11].

Diversos óxidos ternarios isomórficos con un gran contenido de litio, de fórmula Li_8MO_6 ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Tb}$), se forman en condiciones ambientales [26], [27]. Los mismos tienen una celda unidad romboédrica (figura 2-c), perteneciente al grupo espacial R3. La estructura del Li_8ZrO_6 es un empaquetamiento compacto hexagonal de octaedros de ZrO_6 , con los iones Li^+ ocupando los huecos tetraédricos y octaédricos [26]–[28].

A pesar de que la obtención del Li_2ZrO_3 fue enunciada por primera vez por Ouvrard en 1891, no fue hasta 1968 que Scholder et al. [16] publicaron el primer estudio detallado sobre la obtención de los tres LZO puros, junto con sus patrones de difracción de DRX de polvos [16]. Los autores lograron sintetizar Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4 ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ actualmente) y Li_8ZrO_6 puros a partir de

la síntesis en estado sólido entre Li_2O y ZrO_2 , en relaciones molares 1:1, 2:1 y 4:1, respectivamente. Teniendo en cuenta estas relaciones molares, y empleando un 2-3 % molar de Li_2O en exceso para compensar su evaporación a temperaturas elevadas, hallaron que puede obtenerse Li_8ZrO_6 a los 550-600 °C, Li_2ZrO_3 a los 750-800 °C y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a los 900 °C [16].

Partiendo de una mezcla de $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ con mayor o igual contenido molar de Li_2O que de ZrO_2 , la primera fase que se forma siempre es el Li_8ZrO_6 . Luego, al continuar el calentamiento hasta los 650 °C, las mezclas con una relación molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 < 8$ producen t- Li_2ZrO_3 debido a la reacción entre el Li_8ZrO_6 y el ZrO_2 , mientras que por encima de los 700 °C el t- Li_2ZrO_3 se transforma en m- Li_2ZrO_3 . A mayores temperaturas, las mezclas de composición molar $2 < \text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 < 8$ producen m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a partir de la reacción entre Li_8ZrO_6 y ZrO_2 . A su vez, las mezclas con relación molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 \leq 2$ producen m- Li_2ZrO_3 por encima de los 750°C, con la formación de una pequeña cantidad de t- Li_2ZrO_3 antes de alcanzar esa temperatura. Además, por encima de los 700 °C, la calcinación de una mezcla con relación molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 = 4$ da como producto una mezcla de m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y Li_8ZrO_6 . Finalmente, las mezclas de composición molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 \geq 8$ generan Li_8ZrO_6 en todo el rango de temperaturas de trabajo [11].

Por otra parte, las calcinaciones de mezclas de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ tienen otro comportamiento al de las mezclas $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$. Para todas las relaciones molares, la primera fase que se forma es t- Li_2ZrO_3 a los 650 °C, que se transforma en m- Li_2ZrO_3 a partir de los 700 °C, obteniéndose una mezcla de ambas fases en el rango 700-750 °C. Además, si la temperatura se eleva a 800 °C y la relación molar $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ es ≤ 2 puede obtenerse m- Li_2ZrO_3 puro. No obstante, la calcinación de mezclas con relación molar $3 \leq \text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2 \leq 4$ resultan en la formación de m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a partir de los 800 °C, con la formación de una pequeña cantidad de la fase meta-estable tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, que desaparece a los 850 °C. Por último, a partir de los 850 °C y partiendo de mezclas de composición molar $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2 \geq 4$ también se forma Li_8ZrO_6 , obteniéndose una mezcla de esta fase junto con m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Sin embargo, al emplear una relación molar Li_2CO_3 y $\text{ZrO}_2 \geq 3$ el producto siempre resulta impurificado con Li_2CO_3 [11].

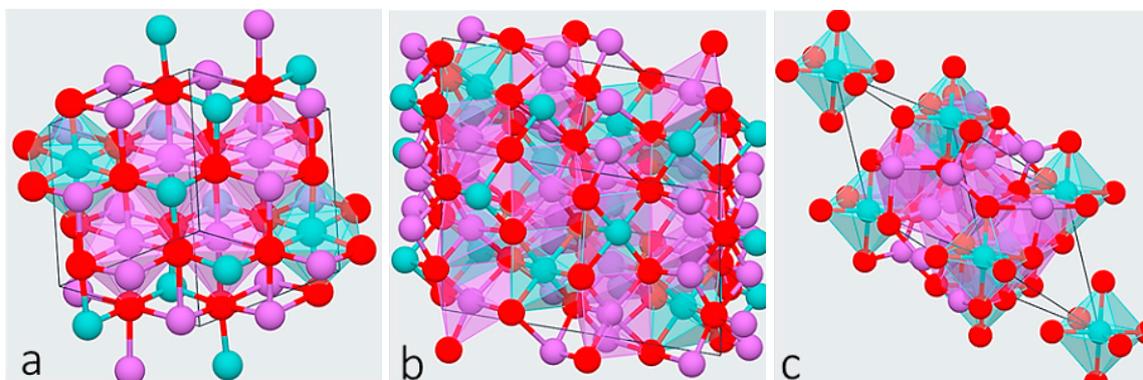


Figura 2. Estructuras cristalinas del **a.** m- Li_2ZrO_3 [23], **b.** m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ [24], **c.** m- Li_8ZrO_6 [25] (Li = lila, O = rojo, Zr = verde/celeste).

2. Importancia de los LZO en la búsqueda de la fusión nuclear a gran escala.

2.1. ¿Qué es la fusión nuclear?

La fusión nuclear es la fuente de energía de las estrellas. A presiones y temperaturas extremas, dos núcleos de átomos livianos pueden superar la barrera electroestática que los repele y unirse para formar un núcleo más pesado, liberando gran cantidad de energía. Dentro de un reactor de fusión nuclear, esta energía en forma de calor podría utilizarse para generar vapor y así mover un sistema de turbinas que generen corriente eléctrica [7], [29]. Desde que se logró

exitosamente el primer experimento en 1958 [30], se cree que la energía obtenida en este proceso se convertirá, en un futuro no tan lejano, en una fuente casi ilimitada de energía para la humanidad y que podrá abastecer de electricidad a toda la red de suministro eléctrico [29]. Sin embargo, los requerimientos de temperaturas y presiones sumamente elevadas es un factor limitante a la hora de producir energía eléctrica de manera económica. En consecuencia, actualmente no existen reactores de fusión nuclear controlada que hayan operado durante períodos de tiempo relevantes y que hayan llegado a producir más energía de salida que la de entrada [7], [29].

La reacción nuclear más simple y viable que se conoce para llevar a cabo dentro de un reactor es la fusión de dos isótopos de hidrógeno (H), deuterio (D) y tritio (T), que forma átomos de helio (He) y neutrones (n) (reacción 1). Mientras el D se encuentra naturalmente en la tierra y puede obtenerse fácilmente a partir de agua de mar (35 g de D cada 1 m³ de agua, aproximadamente), no ocurre lo mismo con el T, que debe producirse dentro del reactor.



Se deben alcanzar 100 millones de grados centígrados para lograr esta fusión. A estas temperaturas extremas la materia se convierte en una sustancia ionizada y eléctricamente conductora llamada plasma, un estado de la materia en el que los electrones se separan completamente del núcleo. Para evitar que el plasma toque las paredes del reactor, y al mismo tiempo evitar que las partículas cargadas salgan disparadas al exterior, debe confinarse dentro de un campo magnético potente de geometría toroidal [7], [29], [31]. Sin embargo, los neutrones generados tienen carga neutra y pueden traspasar el campo magnético impactando sobre la envoltura que lo rodea. Este recubrimiento está compuesto de materiales cerámicos enriquecidos en litio-6 (⁶Li) y al ser impactados por un neutrón producen T y He (reacción 2) [32].



Finalmente, el T generado in operando puede ser reciclado hacia la cámara de combustible para que reaccione con el D y se produzca la fusión nuclear [7], [29], [31].

Un factor limitante para llevar a cabo la fusión nuclear es la disponibilidad del isótopo ⁶Li. Al igual que el litio-7 (⁷Li), se encuentra naturalmente en la Tierra, aunque representa sólo el 7,5%, frente al 92,5% de ⁷Li. En consecuencia, se requieren de procesos de separación isotópica a escala industrial optimizados para obtener el combustible de los reactores nucleares del futuro [33].

2.2. Importancia del recubrimiento cerámico

Los neutrones generados durante la fusión son muy reactivos y, por lo tanto, es imprescindible seleccionar una composición correcta de la envoltura cerámica para proteger el resto de los componentes del reactor [7] y, al mismo tiempo, maximizar la producción de T [32]. Además, es propicio que la transformación de Li a T (reacción 2) no impacte negativamente sobre el material y que este conserve su comportamiento aun cuando se hayan consumido grandes cantidades de este elemento [34], [35].

Las propiedades que debe reunir el recubrimiento cerámico son: gran tolerancia a la radiación neutrónica, elevado punto de fusión y resistencia térmica, buenas propiedades mecánicas y estructurales, inercia química en el rango de temperatura de trabajo, compatibilidad con los cerámicos de ⁹Be y los aceros estructurales con los que se construya el reactor y un alto rendimiento en la producción y liberación de tritio.

Además, es esencial que la envoltura cerámica posea gran conductividad térmica. Esto se debe a que el T se produce en una reacción fuertemente exotérmica (reacción 2) y se debe refrigerar mediante una corriente de He gaseoso, de manera de evitar que el calor generado por la reacción reduzca la producción de T. De hecho se busca que las tasas de generación y liberación de T sean iguales durante la operación del reactor. Desafortunadamente, todos los cerámicos de Li poseen conductividades térmicas relativamente bajas [34]–[37].

Actualmente, el diseño óptimo de la estructura que rodea al plasma y que formará parte del primer reactor internacional termonuclear experimental de fusión (ITER, por sus siglas en inglés, figura 3), consiste en segmentos de módulo único que alojan tuberías intercambiadoras de calor, donde circula He gaseoso, y tuberías hexagonales rellenas con pellets esféricos compuestos de 65 % molar de Li_4SiO_4 y 35 % molar de Li_2TiO_3 , enriquecidos en 60 % de ^6Li , junto con bloques prismáticos de Be_{12}Ti que actúan como multiplicadores neutrónicos [38]. Para llegar a este diseño, que es el óptimo en cuanto a producción de T, consumo energético y comportamiento termo-hidráulico y termo-mecánico, diversos materiales cerámicos de Li han sido estudiados en los últimos 50 años. Los cinco principales candidatos fueron: Li_2O , Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , Li_2TiO_3 y Li_2ZrO_3 . Todos ellos poseen alto punto de fusión, buenas propiedades mecánicas y elevada estabilidad térmica con respecto a otros candidatos [34]–[37].

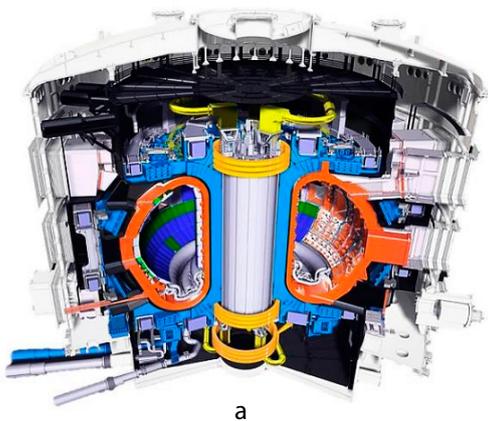


Figura 3. a. Esquema del reactor termonuclear experimental de fusión (ITER).

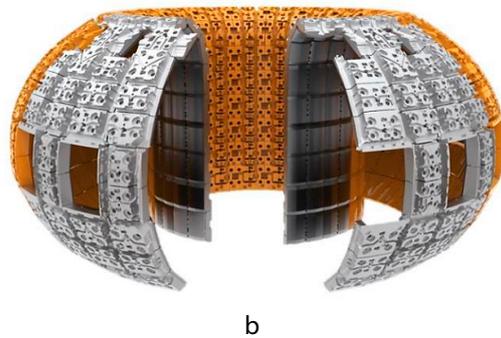


Figura 3. b. Esquema de la envoltura que rodea y contiene al plasma. Imágenes obtenidas de iter.org.

Desde hace 40 años, los LZO fueron considerados como posibles candidatos para ser aplicados como materiales generadores de T en reactores nucleares de fusión [37]. Diversas series de experimentos de irradiación neutrónica, entre ellos FUBR [34], EXOTIC [39], [40], Sibelius [41]–[43], ALICE [44], CRITIC [45], [46] y BEATRIX [46], [47], se llevaron a cabo sobre los LZO para evaluar sus tasas de producción y liberación de T y ensayar su comportamiento, térmico, químico y mecánico frente a la irradiación prolongada a elevadas temperaturas. En estos experimentos, se destacó el rol del Li_2ZrO_3 sobre otros cerámicos debido a que poseen moderada densidad en átomos de litio, buenos coeficientes de producción y liberación de T y He, muy buena estabilidad química, térmica y mecánica, un punto de fusión extremadamente alto ($\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$) y gran resistencia frente a la radiación neutrónica [34]–[37], [39], [40]. En adición, el Zr también actúa como multiplicador neutrónico, aunque su actividad es más moderada que la del Be [32].

Tanto el LiAlO_2 como el Li_2ZrO_3 resultaron atractivos porque poseen baja presión de vapor, y no presentan signos de sinterización, ni cambios significativos en sus dimensiones, microestructura, propiedades mecánicas y composición durante la irradiación neutrónica prolongada a temperaturas de hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ (la máxima temperatura a la que se realizaron los ensayos en el ITER) [34]–[36], [39], [44]. Ambos materiales presentan propiedades mecánicas semejantes, sumado a que funden a temperaturas mayores que el Li_2O y el Li_4SiO_4 y que presentan mínimos signos de dilatación volumétrica debido a la rápida y casi total liberación de He. Tanto el Li_2ZrO_3 , como el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y el Li_8ZrO_6 mostraron mejor rendimiento en la liberación

de T que los óxidos ternarios de Si y Al [40]. Más aún, el LiAlO_2 requiere de mayores temperaturas de operación que el Li_2ZrO_3 para igualar su tasa de liberación de T y mantener un stock adecuado de este combustible [34]–[36], [39], [44].

Los óxidos ternarios (Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , Li_2TiO_3 y Li_2ZrO_3) no muestran signos significantes de reactividad química con los compuestos de Be, ni con los aceros que se utilizan como materiales estructurales del reactor, cuando son irradiados a temperaturas de hasta 700 °C [35], [43], [48]. Sin embargo, entre los 650-700 °C el Li_4SiO_4 muestra reactividad mínima con el Be, formándose una interfase de 25 μm bien definida en la superficie de contacto de ambos materiales, y por encima de esa temperatura comienza a formarse una fase líquida rica en Li y Si, que es muy corrosiva y penetrante dentro del cerámico [48]. En contraste, no se evidencian problemas de compatibilidad, ni cambios micro-estructurales, al hacer íntimo contacto entre Be y los óxidos ternarios LiAlO_2 y Li_2ZrO_3 , aunque se requieren temperaturas superiores a los 650 °C para que parte del T producido no permanezca retenido dentro de la estructura del Be [42]. Además, se observa la formación de una capa de 10 μm de BeO , junto con la presencia de cavitaciones, en la interfase Be/cerámico. Este último efecto es más apreciable en el Li_2ZrO_3 que en el LiAlO_2 [43].

A pesar de que los materiales Li_2ZrO_3 y LiAlO_2 no muestran niveles elevados de T residual durante la irradiación neutrónica prolongada, debe evitarse la activación mediante rayos gamma de los núcleos de Al y Zr para prevenir la formación de los isótopos radiactivos aluminio-26 (^{26}Al) y el niobio-94 (^{94}Nb), cuyos tiempos de vida son de miles de años y que podrían acarrear graves problemas a la hora de almacenar los residuos de fusión [36]. Por suerte, la activación de estos núcleos podría eludirse empleando un material moderador de rayos gamma que recubra a los óxidos ternarios de Zr y Al durante la operación del reactor. Frente a esta inquietud, gran interés se ha puesto en el Li_2TiO_3 , un óxido ternario isomórfico con el Li_2ZrO_3 y que se comporta de manera muy semejante a éste, pero sin el peligro de su activación por radiación gamma [36]. En adición, debido a que los radios atómicos del Ti y Zr son similares, se ha propuesto la implementación de soluciones sólidas de ambos óxidos (LTZO), de composición $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, (con $0 < x < 1$), como posible material generador de T de avanzada tecnología. Actualmente, aun no se registran suficientes ensayos sobre el comportamiento de los LTZO frente a la irradiación neutrónica a elevadas temperaturas, aunque presentan todas las ventajas de los titanatos y zirconatos, presentando un comportamiento termo-mecánico superior que los óxidos ternarios de Si y Al [49], [50]. Algunos estudios infieren que los titanatos y zirconatos, en donde los cationes tienen coordinación octaédrica, tienen menores energías de difusión y de liberación de T que los silicatos y aluminatos, los cuales tienen coordinación tetraédrica [49].

Actualmente, debido a su gran densidad de átomos de Li, el Li_8ZrO_6 también es considerado como un candidato para formar parte de la envoltura cerámica dentro de los reactores nucleares de fusión [51]. El Li_8ZrO_6 presenta tasas de producción y liberación de T mayores que el Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 , buenas propiedades mecánicas y térmicas, sumado a un punto de fusión razonablemente elevado. En adición, el Li_8ZrO_6 es más estable a la descomposición térmica y menos reactivo frente al H_2O y CO_2 que el Li_2O [51], [52]. A pesar de que su presión de vapor de Li a las temperaturas de irradiación es muy elevada, el Li_8ZrO_6 muestra auto-estabilización debido a la formación de una capa externa superfina cuando se lo trata térmicamente a 900 °C durante 100 horas. Esta película delgada está compuesta de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y se forma como producto de la evaporación de Li_2O (reacción 3). Como el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ tiene menor presión de vapor que el Li_8ZrO_6 , se observa una disminución considerable en la pérdida de masa a través de la formación de esta capa protectora y, teniendo en cuenta que el Li_8ZrO_6 casi duplica la densidad en átomos de Li del Li_2ZrO_3 , se estima que este material podría mantener un mayor stock de Li en su estructura que el Li_2ZrO_3 y el Li_2TiO_3 durante 25 días a 900 °C y hasta por 2 años de operación del reactor a 800 °C [53]. No obstante, como ya se mencionó previamente, el único inconveniente realmente preocupante del Li_8ZrO_6 es la generación de isótopos radiactivos de muy largo tiempo de vida debido a la activación gamma de los núcleos de Zr [36], [51].



En la tabla 1 se muestran las tasas de producción de T (TPT), calculadas a partir de simulaciones computacionales de irradiación neutrónica, de algunos materiales cerámicos (enriquecidos en 60 % de ^6Li) actualmente considerados como potenciales generadores de T dentro un reactor nuclear de fusión [51]. Se observa que los hexa-óxidos metálicos de octa-litio (Li_8MO_6), logran el máximo rendimiento en producción de T, aunque el Li_8ZrO_6 tiene el mayor punto de fusión y estabilidad térmica. En la tabla 2 se muestran algunos datos de interés de otros materiales cerámicos, con $\text{TPT} < 1$, que fueron considerados en el pasado [52].

| Compuesto | Densidad en átomos de Li (10^{22} At/cm 3) | Densidad a temp. ambiente (g/cm 3) | Punto de fusión (°C) | TPT (adimensional) |
|------------------------------------|---|--|----------------------|--------------------|
| Li_8PbO_6 | 5,75 | 4,28 | > 800 | 1,21 |
| Li_8SnO_6 | 5,90 | 2,20 | 830 | 1,20 |
| | | | (descomposición) | |
| Li_8ZrO_6 | 5,91 | 2,98 | 1336 | 1,20 |
| Li_5AlO_4 | 5,39 | 2,25 | 1047 | 1,19 |
| Li_4TiO_4 | 4,44 | 2,57 | > 1000 | 1,17 |
| Li_4SiO_4 | 4,82 | 2,40 | 1258 | 1,15 |
| $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 3,83 | 3,56 | 1267 | 1,15 |
| Li_2TiO_3 | 3,76 | 3,43 | 1533 | 1,12 |

Tabla 1. Rendimiento en la producción de T de algunos potenciales candidatos para formar parte de la envoltura cerámica del ITER. Tabla obtenida de Hernández y Pereslavitsev[51].

| Compuesto | Densidad en átomos de Li (10^{22} At/cm 3) | Densidad a temp. ambiente (g/cm 3) | Punto de fusión (°C) |
|---------------------------|---|--|----------------------|
| Li_2O | 8,16 | 2,02 | 1438 |
| Li_2ZrO_3 | 3,27 | 4,15 | 1690 |
| LiAlO_2 | 2,33 | 2,55 | 1610 |

Tabla 2. Datos de interés de otros posibles candidatos para formar parte envoltura cerámica. Tabla obtenida de Ortman y Larsen [52]. Los puntos de fusión fueron corregidos a partir de Skokan [14].

2.3. Importancia de la microestructura

La integridad de un material al ser sometido a stress mecano-térmico, depende de sus propiedades mecánicas, elásticas y térmicas, que a su vez dependen en gran medida de la microestructura: forma, tamaño medio y distribución de granos y de poros. Para ser aplicados como generadores de T, es deseable que los materiales cerámicos presenten densidades por debajo del 75% con respecto a la densidad teórica (DT) ya que de superar este valor, disminuye la tasa de liberación de T y He. No obstante, esto representa una relación de compromiso con las propiedades mecánicas e integridad física de las piezas ya que si su densidad es baja, se corre peligro de que las mismas se fisuren o fracturen durante la operación del reactor. Materiales con tamaño medio de grano más pequeño muestran mejor comportamiento mecánico y mejores tasas de generación y liberación de T [54], [55]. Mientras más grandes sean los granos, la difusión dentro de los mismos limitarán el proceso de liberación de T. Caso contrario, cuando el tamaño del grano es muy pequeño, la difusión en su interior es muy rápida y los procesos que ocurren en la superficie adquieren suma importancia [56].

A su vez, es deseable trabajar con un mayor número de pellets de menor tamaño y más densos para mantener la integridad física y mecánica del material, evitando su fractura durante la

irradiación prolongada a altas temperaturas e incrementando su conductividad térmica, al mismo tiempo que las tasas de producción y liberación de T y He no se ven afectadas por el incremento en la densidad del material [54], [55]. Teniendo en cuenta estos factores, se llevaron a cabo exitosamente la serie de experimentos CRITIC y BEATRIX, en los cuales se irradiaron lechos de pequeñas esferas compactas de Li_2ZrO_3 y de Li_2TiO_3 , de aproximadamente 1.2 mm de diámetro, con una densidad mayor al 80 % con respecto a la DT y manteniendo un tamaño medio de grano homogéneo menor a 20 μm . Los paquetes de esferas mostraron buena estabilidad y lograron la liberación rápida de T a sólo 330 °C [45]–[47], [55]. Luego de 200 días de irradiación continua a 1100 °C, los rendimientos en producción y liberación de T de ambos cerámicos continuaron siendo excelentes, no se observaron fracturas, ni formación de otras fases, y soportaron bien el gradiente de temperaturas de 900 °C desde el centro del material hasta su capa externa. De manera sobresaliente, ambos materiales mostraron buena liberación de T a temperaturas tan bajas como 225 °C [56].

Distintos ensayos sobre pastillas de Li_2ZrO_3 y de Li_2TiO_3 , con un diámetro de 0.9-1.2 mm, tamaño medio de grano entre 1-2 μm y densidades mayores al 85 % a la DT, demostraron que ambos materiales muestran excelentes cualidades termo-mecánicas para soportar las condiciones extremas dentro del reactor nuclear de fusión. Luego de ser sometidos a 300 ciclos térmicos en los rangos de temperatura de entre 170-600 °C y 350-800 °C, ambos óxidos ternarios no evidenciaron cambios en su microestructura, ni signos de fisura ni de fragmentación. Los ensayos de choques térmicos mostraron que sólo unos pocos pellets se quebraron al ser sometidos a 500 ciclos térmicos de entre los 250-600 °C con rampas de enfriamiento con He de 70 °C/seg. Además, al ser sometidos a un tratamiento térmico prolongado a 1000 °C durante 3 meses, los pellets de ambos materiales no presentaron cambios en su microestructura, sólo un despreciable crecimiento de grano, más notorio en el Li_2TiO_3 , aunque el Li_2ZrO_3 presentó una mínima pérdida de Li por evaporación. En ambos casos, no ocurrió la aglomeración de los pellets esféricos debido a las temperaturas elevadas [57].

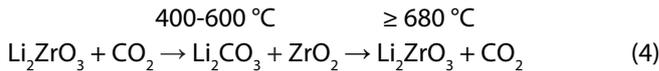
3. Desarrollo de materiales de captura de CO_2

Distintos sistemas de absorción, separación y almacenamiento de CO_2 están siendo diseñados para reducir su emisión a la atmósfera [3], [58]. En las actuales tecnologías de combustión, los gases de emisión se encuentran formados principalmente por CO_2 y N_2 y se emiten a 450-550 °C. Por este motivo, los materiales a utilizarse como absorbentes deben tener alta capacidad y selectividad de captura de CO_2 a temperaturas elevadas, presentar una cinética rápida de absorción-desorción de CO_2 , ser regenerables para que puedan emplearse en múltiples ciclos, y poseer buenas propiedades termo-mecánicas e hidro-térmicas [58].

Gran cantidad de sistemas de absorción de CO_2 fueron evaluados, entre ellos zeolitas, polímeros orgánicos y óxidos e hidróxidos inorgánicos (LiOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , CaO), pero todos presentan grandes desventajas. Las zeolitas son estables a temperaturas relativamente altas, aunque poseen baja capacidad de captura y se requiere de presiones elevadas durante la absorción. En contraste, las membranas orgánicas poliméricas poseen alta capacidad de captura, pero el gas debe ser enfriado por debajo de los 200 °C para evitar la descomposición de la membrana. Por otra parte, la absorción química en óxidos e hidróxidos generalmente es irreversible, además de que éstos sufren gran expansión térmica durante la absorción [58]. Tratando de eludir estos inconvenientes, distintos cerámicos de metales alcalinos, como silicatos, aluminatos, titanatos y zirconatos, han mostrado buenas propiedades termo-mecánicas y baja expansión volumétrica durante la absorción, siendo los zirconatos y silicatos los más estudiados [58].

Desde 1998 se conoce que el Li_2ZrO_3 puede absorber selectivamente CO_2 en el rango de temperaturas de 400-600 °C, y que el proceso es reversible por encima de los 680 °C. Es decir que implementando Li_2ZrO_3 como material absorbente en plantas termoeléctricas no serían necesarios realizar los pasos de pre-enfriamiento de la mezcla gaseosa y de pre-separación del N_2 para capturar el CO_2 [59].

Durante la absorción, el Li_2ZrO_3 reacciona con CO_2 para formar Li_2CO_3 y ZrO_2 , los cuales reaccionan nuevamente entre sí a mayores temperaturas para regenerar el material de partida, liberando CO_2 en el proceso (reacción 4). Los primeros estudios encontraron que al exponer al m- Li_2ZrO_3 frente a una corriente de gas (80% H_2 , 20% CO_2) con un caudal de 100 mL/min a 500 °C, su masa se incrementa en un 22% p/p luego de 180 minutos, y que elevando la temperatura por encima de los 680 °C se recupera el 91% p/p de su masa original. Además, el Li_2ZrO_3 resultó interesante porque exhibe una variación volumétrica del 134% entre los pasos de absorción y desorción, un valor muy bajo si se la compara con el MgO , un material sumamente estudiado como adsorbente, el cual experimenta una variación volumétrica del 250% durante el proceso [60].



Posteriormente, se encontró que incorporando K^+ en la estructura cristalina del m- Li_2ZrO_3 (m- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$), a partir de la reacción en estado sólido de Li_2CO_3 , ZrO_2 y K_2CO_3 (en relación molar 1.1:1.0:0.2) a 850 °C, logra incrementarse 40 veces la velocidad de absorción de CO_2 , aunque se disminuye en 1,3 veces la capacidad de absorción máxima del gas, es decir, de 29% p/p en el m- Li_2ZrO_3 a 22% p/p en el m- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$. Mientras que el m- Li_2ZrO_3 tarda cerca de 166 horas en absorber 20% p/p de CO_2 , bajo un caudal de 150 mL/min de CO_2 puro a 500 °C (con una presión parcial de CO_2 de 1 atm), el m- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$ logra el mismo porcentaje de absorción en 250 minutos, bajo las mismas condiciones experimentales [61], [62].

Este resultado puede explicarse entendiendo el mecanismo propuesto para este proceso, comúnmente conocido como mecanismo de la doble capa [61], [62] (figura 4). En un comienzo las moléculas del gas CO_2 entran en contacto con la superficie de los granos de Li_2ZrO_3 , donde reaccionan y se forma una capa externa sólida y amorfa de Li_2CO_3 , y una capa intermedia cristalina de m- ZrO_2 (figura 4-a). Inicialmente este proceso es muy rápido, pero una vez que el grano de m- Li_2ZrO_3 se recubre en su totalidad, la velocidad de absorción disminuye abruptamente debido a que el CO_2 debe difundir a través de la capa sólida de Li_2CO_3 . A su vez, la reacción ya no se produce a partir del contacto directo entre este gas y el m- Li_2ZrO_3 , sino que los iones Li^+ y O^{2-} escapan de su estructura y migran a través de la capa de m- ZrO_2 hasta llegar a la capa de Li_2CO_3 , en donde se produce la reacción interfacial entre los mismos y el CO_2 . En consecuencia, la absorción va tornándose cada vez más lenta a medida que la capa externa de Li_2CO_3 y la capa intermedia de m- ZrO_2 se van engrosando, hasta que se logra el estado de equilibrio. La difusión del CO_2 a través del Li_2CO_3 determina la velocidad global de absorción del gas, por ser el proceso más lento. Luego, una vez que los iones Li^+ y O^{2-} se encuentran con el CO_2 en la interfase $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$, la reacción se produce extremadamente rápido [61], [62].

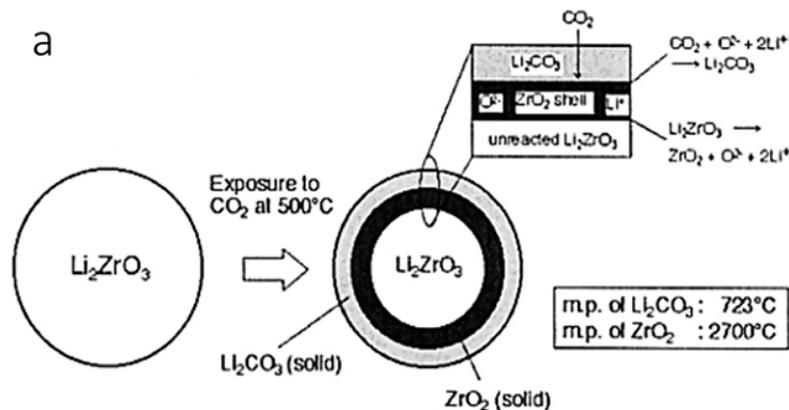


Figura 4. a. Mecanismo de absorción de CO_2 dentro del Li_2ZrO_3 .

Este mecanismo es reversible a mayores temperaturas, por lo que durante la desorción del CO_2 ocurren los transportes inversos entre las capas (figura 4-b), regenerándose completamente el $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ y permitiendo su uso durante múltiples ciclos de absorción-desorción. En la figura 5 se muestran los difractogramas de rayos X del $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ previo a la absorción de CO_2 , luego de la misma y luego de la desorción de este gas. El Li_2CO_3 es amorfo y no puede evidenciarse en los difractogramas, mientras que el $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ se regenera completamente, aunque pierde cristalinidad [61], [62].

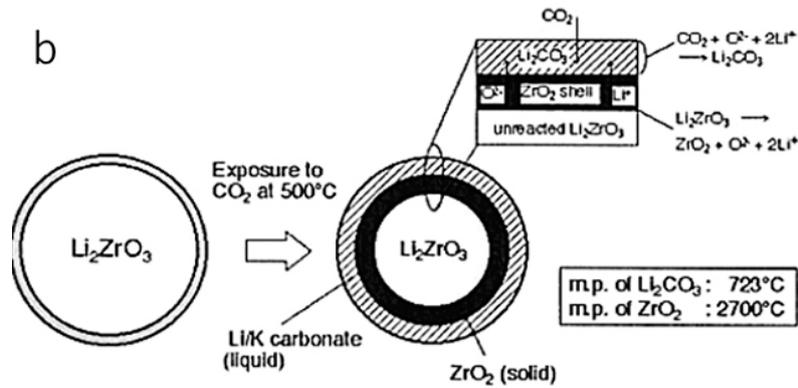


Figura 4. b. Mecanismo de desorción de CO_2 fuera del Li_2ZrO_3 . Imagen obtenida de Ida y Lin (2003) [61].

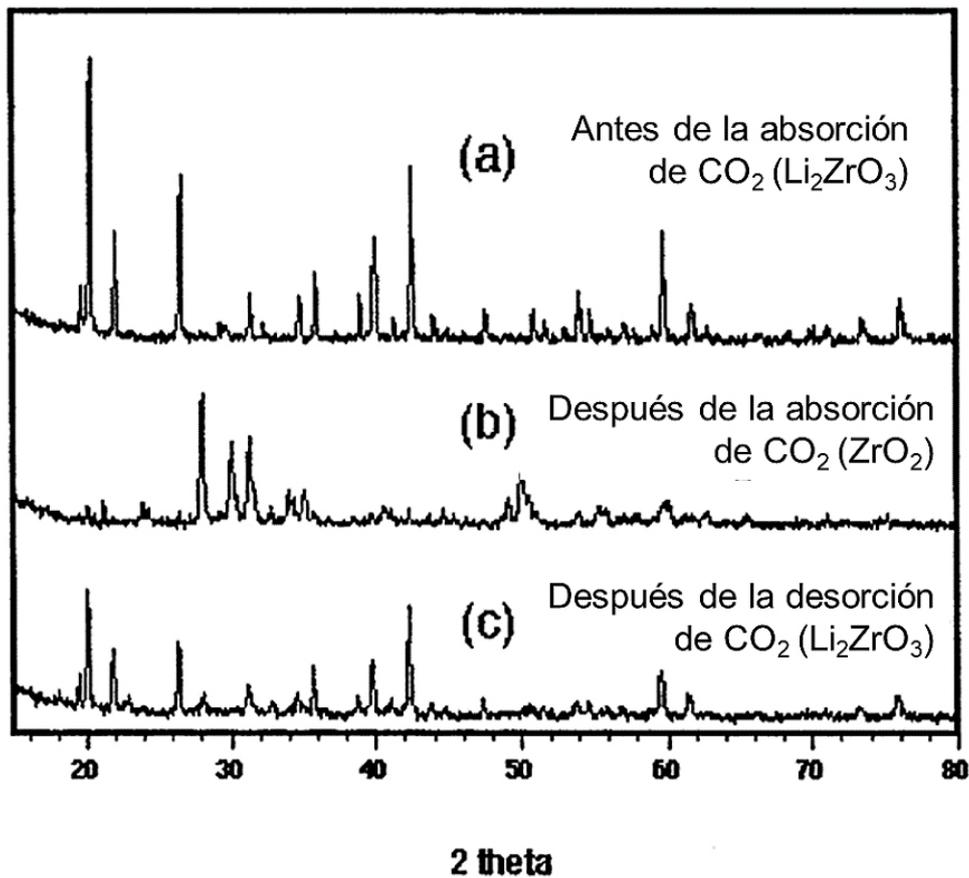


Figura 5. Difractogramas de rayos X antes **a.** y después **b.** de la absorción de CO_2 dentro del $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, y luego **c.** de la desorción del gas fuera del $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$. Imagen obtenida de Ida y Lin (2003) [61].

Por otra parte, se observa que la desorción de CO_2 se torna muy rápida a partir de los 720°C debido a que el Li_2CO_3 funde, permitiendo que el CO_2 pueda difundir velozmente a través de esta capa líquida. A partir de este fenómeno, puede comprenderse por qué el agregado de K^+ incrementa intensamente la velocidad de absorción del gas. Entre el Li_2CO_3 y el K_2CO_3 existe una composición (eutéctica) de mínima temperatura de fusión de 498°C (figura 6). En consecuencia, realizando la absorción de CO_2 a una temperatura de 500°C o superior, alrededor del grano de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$ se forma una capa líquida de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ por la que el CO_2 puede difundir velozmente para alcanzar la capa de ZrO_2 y reaccionar con los iones Li^+ y O^{2-} . De hecho, la constante de difusión del CO_2 en la capa sólida de Li_2CO_3 es del orden $10^{-16}\text{ m}^2/\text{seg}$ a 400°C y $10^{-15}\text{ m}^2/\text{seg}$ a 600°C , mientras que al agregar K_2CO_3 y formarse la capa líquida la constante de difusión aumenta a $10^{-7}\text{ m}^2/\text{seg}$ a $500\text{-}600^\circ\text{C}$. Por lo tanto, adicionando K^+ en la estructura del $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, la velocidad de absorción de CO_2 se acelera enormemente y el proceso puede llevarse a cabo en un tiempo 40 veces menor que al emplear $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ puro [61], [62].

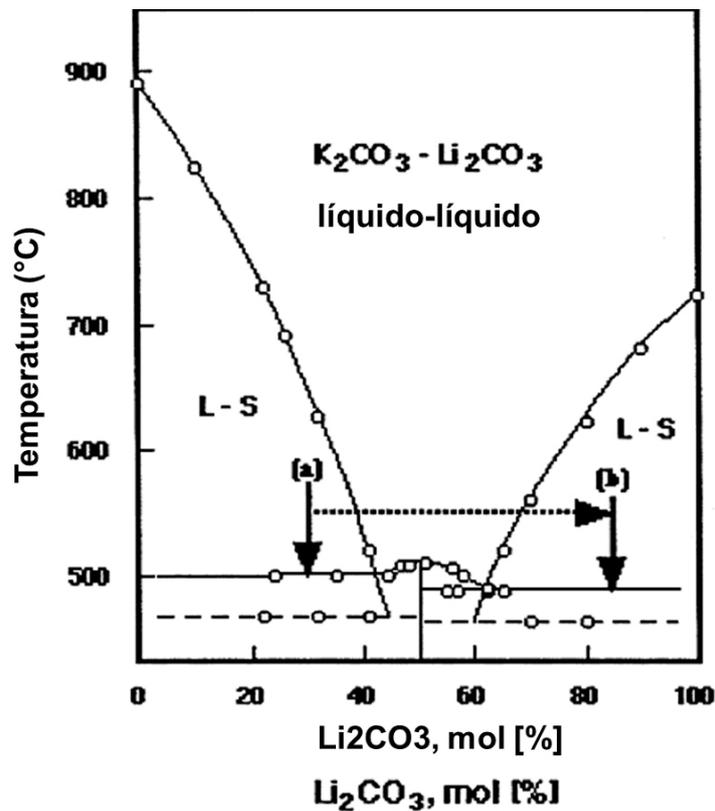


Figura 6. Diagrama de fases $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. Imagen obtenida de Ida y Lin (2003) [61].

Tamaños de partícula del orden de los nanómetros favorecen la absorción del gas, ya que de esta forma se reducen los espesores de la capa externa de Li_2CO_3 y de la capa media de ZrO_2 , que se forman durante la absorción, reduciéndose así las distancias por la que el CO_2 y los iones Li^+ y O^{2-} deben recorrer para encontrarse en la interfase y reaccionar [62].

Por otro lado, se descubrió que la fase $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ posee mayor velocidad de absorción de CO_2 que la fase $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, aunque ambas poseen la misma capacidad máxima de absorción [63]–[66]. Ochoa-Fernández et al. [63] reportaron la síntesis de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ nanocristalino (tamaño medio de grano de $13\text{-}20\text{ nm}$), a partir de un vía de síntesis química suave, empleando una solución acuosa de acetato de litio (CH_3COOLi) y de nitrato de zirconilo [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$] y aplicando bajas temperaturas (600°C). Bajo un caudal de $100\text{ mL}/\text{min}$ de CO_2 puro (presión parcial de CO_2 de 1 atm) a 600°C , lograron un incremento de masa del 22% p/p en un tiempo de tan sólo 10 minutos, sin recurrir a la adición de K^+ para acelerar la absorción del gas [63].

El mismo grupo de investigación realizó otros ensayos de absorción de CO_2 sobre $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ nanocrystalino, sometiéndolo a múltiples ciclos de absorción a 575°C y desorción a 650°C , con resultados aún mejores. La etapa de absorción se realizó utilizando una corriente de CO_2 puro (presión parcial de CO_2 de 1 atm), con un caudal de 100 mL/min, mientras que cada etapa de desorción duró 20 minutos y se llevó a cabo bajo corriente de argón (Ar) puro en las mismas condiciones. En dichos ensayos, el $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ presentó un incremento de masa del 24-27 % p/p luego de 5-10 minutos (figura 7-a). Se demostró que el $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ también se regenera completamente luego de realizar la desorción de CO_2 (figura 7-b) y que el material conserva excelentes propiedades de captura durante 100 ciclos, reteniendo el 90% de su capacidad de absorción sin que se vea afectada la cinética de absorción-desorción (figura 8). Esta mínima pérdida de capacidad de absorción pudo deberse al crecimiento de grano y a la evaporación parcial de Li_2O . Además, la diferencia de temperatura entre ambas etapas ($575\text{-}650^\circ\text{C}$) es de sólo 75°C , haciendo que el $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ sea un material muy conveniente para el manejo del calor a escala industrial [64], [65].

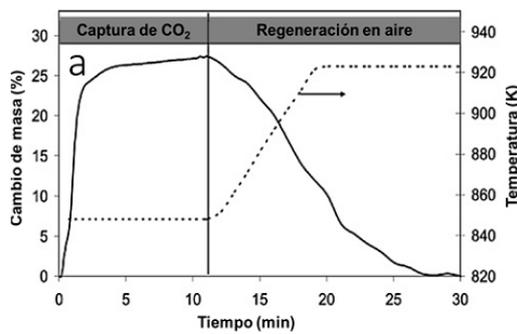


Figura 7. a. Curva de absorción-desorción de CO_2 de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ (presión parcial de CO_2 de 1 atm, 575°C , caudal = 100 mL/min).

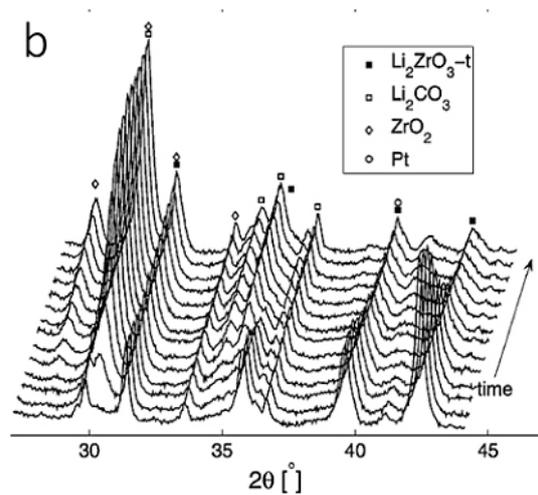


Figura 7. b. Difractogramas de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ luego de múltiples ciclos de absorción-desorción de CO_2 a 575°C y 650°C , respectivamente. Imágenes obtenidas de Ochoa-Fernández et al. [64], [65]

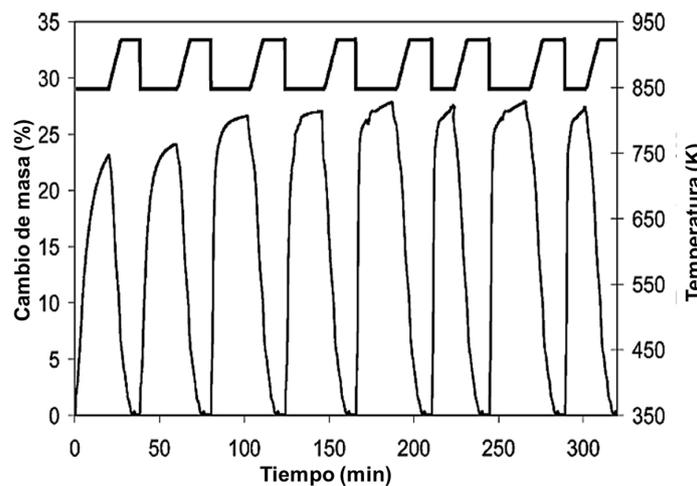


Figura 8. Estabilidad del $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ durante 8 ciclos de absorción-desorción de CO_2 a 575°C y 650°C , respectivamente. Imágenes obtenidas de Ochoa-Fernández et al. [64]

Finalmente, Ochoa-Fernández et al. [66] reportaron un estudio sobre la adición de K⁺ en la estructura del t-Li₂ZrO₃ nanocrystalino (t-Li₂ZrO₃-K), determinando que la adición de este metal alcalino nuevamente perfecciona la cinética de captura de CO₂, mientras que los tamaños medios de grano y de poro no resultan alterados. Los ensayos de absorción de CO₂, empleando muestras de t-Li₂ZrO₃ puro y de t-Li₂ZrO₃-K como absorbentes, se llevaron a cabo bajo un caudal de 100 mL/min, con presiones parciales de CO₂ de 0,3; 0,5 y 1 bar, a 575 °C, mientras que la etapa de desorción se realizó con una corriente de Ar puro a 630 °C.

Durante la etapa de absorción, el t-Li₂ZrO₃ mostró un aumento de entre 19-24 % p/p luego de 7 minutos a una presión parcial de CO₂ de 1 bar, mientras que al reducir la presión parcial de CO₂ a 0,5 bar se alcanzó un incremento de 14-18 % p/p luego de 15 minutos (y hasta 22 % p/p luego de 40 minutos), mientras que al reducir la presión a 0,3 bar se tardó 40 minutos en alcanzar 8-14 % p/p. Todas las muestras de t-Li₂ZrO₃ retuvieron el 90% de su capacidad luego de 100 ciclos de absorción-desorción [66]. Por otra parte, a pesar de que las muestras de t-Li₂ZrO₃-K (dopadas con 10-12,5 % molar de K⁺) mostraron menor capacidad de absorción bajo una presión parcial de CO₂ de 1 bar (19 % p/p luego de 5 minutos), al disminuir la presión a 0,3 bar el incremento de masa fue del 16-17 % p/p luego de 20-25 minutos, indicando una enorme mejora en la cinética de absorción de CO₂ [66].

Resulta de suma importancia controlar la cantidad de K⁺ porque aunque se acelere la cinética del proceso de absorción de CO₂, la capacidad máxima se reduce, al igual que la estabilidad estructural del material durante el ciclado. Ambos fenómenos ocurren debido a que la formación de fase líquida activa el crecimiento de grano durante la desorción a 630-650 °C, generando granos con un tamaño medio mayor a 100 μm y menor superficie específica. Estos efectos se vuelven muy notorios cuando se reemplaza el Li en un 25%. En contraste, incorporando una pequeña cantidad de ZrO₂ en exceso se favorece la estabilidad estructural del Li₂ZrO₃, ya que posiblemente el ZrO₂ podría actuar como moderador del crecimiento de grano durante la desorción. A partir de estas consideraciones, la composición K_{0,2}Li_{1,66}ZrO_{2,9}, lograda por una vía de síntesis química suave, a partir de una composición molar inicial K:Li:Zr de 0,12:1,8:1,0 y calcinando a 600 °C, muestra excelentes capacidad y cinética de absorción-desorción, sumado a su gran estabilidad estructural y ciclabilidad [66].

Finalmente, un estudio llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial y difracción de rayos X, complementado con simulaciones computacionales, demostró que a pesar de que el Li₈ZrO₇ y el Li₆ZrO₇ absorben mayores porcentajes de CO₂ que el Li₂ZrO₃, se requieren de mayores temperaturas (tabla 3), y los mismos no se regeneran completamente durante la desorción del gas. En ambos casos se produce la formación parcial de Li₂ZrO₃ durante la desorción, consiguiendo que luego de múltiples ciclos de absorción-desorción el Li₂ZrO₃ sea el único LZO presente en el material. En consecuencia, las fases Li₈ZrO₇ y Li₆ZrO₇ no son materiales aplicables a gran escala, convirtiendo al Li₂ZrO₃ en el único LZO con potencial utilización como material de captura industrial de CO₂ [67].

| Reacción | Absorción CO ₂ (% p/p) | T (°C) (P _{CO2} = 0,1 bar) | ΔH (KJ/mol) | ΔG (KJ/mol) |
|---|--------------------------------------|--|----------------|----------------|
| $\frac{1}{4} \text{Li}_8\text{ZrO}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4} \text{ZrO}_2$ | 72,50 | 817 | -200,76 | -151,60 |
| $\frac{2}{5} \text{Li}_8\text{ZrO}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{5} \text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 45,31 | 977 | -220,04 | -172,55 |
| $\frac{1}{3} \text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{2}{3} \text{ZrO}_2$ | 39,28 | 607 | -169,50 | -117,56 |
| $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{Li}_2\text{ZrO}_3$ | 13,09 | 837 | -191,37 | -145,00 |
| $\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$ | 28,75 | 507 | -158,56 | -103,85 |

Tabla 3. Capacidades máximas teóricas de absorción de CO₂, para las fases indicadas, junto a las temperaturas requeridas para que la captura de este gas sea espontánea cuando la presión parcial de CO₂ es de 0,1 bar y valores de ΔH y ΔG a 25 °C. Tabla obtenida de Duan y Lekse [67].

4. Importancia de los LZO en la innovación tecnológica de baterías

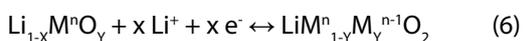
Todas las baterías están constituidas por dos electrodos, de composición y potencial electroquímico diferente, cuyas superficies no se encuentran en contacto directo sino que se conectan entre sí a través de un medio conductor de iones, denominado electrolito. Cuando ambos electrodos son conectados a un dispositivo eléctrico por medio de un circuito externo, los electrones fluyen espontáneamente a través de éste desde el electrodo negativo o ánodo, el cual se oxida, hacia el electrodo positivo o cátodo, el cual se reduce. Al mismo tiempo, iones de cargas opuestas son transportados a través del electrolito para mantener constante el balance de carga entre ambos electrodos. En el proceso, las baterías suministran una determinada cantidad de energía eléctrica que depende de su voltaje y capacidad, que a su vez dependen de la composición química de los electrodos y electrolito. La energía almacenada dentro de la batería puede incrementarse mediante el aumento de la diferencia de potencial entre ambos electrodos, que se consigue modificando sus composiciones químicas, disminuyendo la masa y/o el volumen de todos los componentes de la misma, incrementando así la densidad de energía, y evitando que los electrones se consuman en reacciones secundarias dentro de la batería [68].

En las baterías secundarias o recargables, cuando se aplica una diferencia de potencial (voltaje) opuesta y más elevada que el valor de voltaje entre ambos electrodos, la misma se recarga. En las baterías recargables más utilizadas, de níquel/hidruro metálico (Ni-MH) y de ion-litio (BIL), es el mismo ion que se intercambia reversiblemente entre los electrodos a través del electrolito, con el consecuente intercambio de electrones entre los electrodos, a través de un circuito externo conectado a un dispositivo eléctrico.

En la actualidad, las baterías de Ni-MH están siendo reemplazadas por las BIL casi en su totalidad. Miles de millones de BIL se emplean hoy en dispositivos electrónicos portátiles, como celulares, tablets, computadoras, etc, y en el mercado automotor [68].

Las BIL están constituidas por materiales de intercalación en sus electrodos. El cátodo por lo general presenta como material activo un óxido o fosfato mixto de Li y otro metal (LiM_xO_y y LiMPO_4), como LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 y LiFePO_4 , y un ánodo generalmente compuesto de carbono, como el grafito. El electrolito consta de una sal de Li^+ (LiPF_6 , LiBF_4 y LiClO_4) disuelta en una mezcla de solventes orgánicos, como carbonatos de etileno (CE), propileno (CP) y dimetilo (CDM). Entre los electrodos se inserta un separador polimérico, generalmente polipropileno, que está embebido en el electrolito líquido y su función es impedir el contacto físico entre los electrodos (y así evitar que la batería entre en estado de cortocircuito) y, simultáneamente, permitir que los iones Li^+ migren entre los electrodos en los ciclos de carga-descarga. El separador debe ser plano, fino y con permeabilidad uniforme, para asegurar buena conductividad iónica y uniformidad en la distribución de cargas. Estas dos condiciones evitan que en la interfase entre el ánodo y el electrolito cristalicen estructuras de Li metálico en forma de aguja, denominadas dendritas. Un sinnúmero de investigaciones se han destinado para impedir la formación de dendritas en el ánodo ya que pueden perforar el separador polimérico y generar el estado de cortocircuito interno de la batería, representando una potencial fuente de peligro [69].

En la figura 9 se muestra un esquema de una batería de ion-Li convencional. Durante la descarga de una BIL, el Li^+ alojado entre las láminas del ánodo de grafito se desintercalan de la estructura, suministrando al mismo tiempo un electrón al circuito externo (reacción 5). Los iones Li^+ difunden a través de la solución electrolítica hacia el cátodo, en donde se combinan con el LiMO_2 durante la reducción del mismo, aceptando el electrón del circuito externo (reacción 6). En el proceso total, los iones Li^+ se desintercalan del ánodo y se incorporan en el cátodo, generando corriente eléctrica [69].



Algunas de las principales desventajas de las actuales BIL es la utilización de solventes orgánicos en el electrolito y el separador plástico. Durante el ciclado, en el interior de las BIL se pueden formar gases (CO y CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , entre otros) debido a la descomposición del electrolito [71], [72]. La evolución de todos estos gases incrementa la presión interna de la batería y causa que la misma se hinche y que se fisure su envoltura externa, filtrando al exterior los solventes tóxicos. Además, como las reacciones de formación de los mismos son exotérmicas, sumado a que los dispositivos electrónicos producen calor durante su funcionamiento, el incremento excesivo de la temperatura y presión interna puede terminar en incendios y explosiones. Ambos incidentes fueron observados en dispositivos en los que falló el sistema de corte de carga y descarga de la batería o en dispositivos con disipación de calor ineficiente [71]. A su vez, cuando el calor interno de la batería alcanza los 120-130 °C, el separador se rompe y las interfases electrodo-electrolito se descomponen, provocando el contacto directo entre ambos electrodos, ocasionando la óxido-reducción directa y descontrolada de los mismos y generando la liberación excesiva de calor. La ruptura del separador también puede ser inducida por un fuerte golpe y por la formación de dendritas en la interfase ánodo-electrolito durante el ciclado [72].

Desde su introducción en el mercado en 1991, múltiples estrategias se investigan para aumentar la capacidad, voltaje de funcionamiento y ciclabilidad de las BIL y reemplazar los electrolitos líquidos para dar respuesta a las nuevas demandas de baterías que genera la transición energética a nivel mundial.

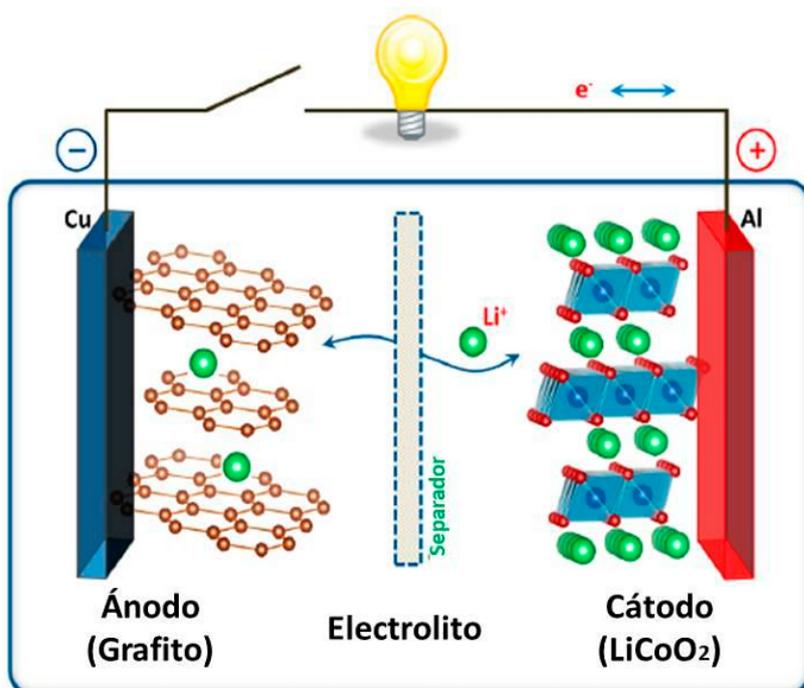


Figura 9. Diagrama de una batería de ion-Li convencional. Imagen obtenida de Goodenough y Park (2013)[70].

4.1. Utilización de los LZO en ánodos con mayor rendimiento electroquímico

En la última década, el Li_2ZrO_3 ha cobrado interés como material anódico ya que muestra gran estabilidad estructural y experimenta mínima variación de volumen, (cerca a 0,3 %, durante el ciclado), es estable frente a los electrolitos líquidos que contienen sales de flúor disueltas en solventes orgánicos, posee un alto coeficiente de difusión de Li^+ ($3,165 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ durante la reducción y $3,919 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ durante la oxidación) y su capacidad teórica es de 348 A.h.Kg^{-1} , valor muy cercano al del grafito (372 A.h.Kg^{-1}). A su vez, el Li_2ZrO_3 podría prevenir la formación de dendritas de Li en el ánodo [73]. A partir de estas cualidades, se ha estudiado la formación de compositos de Li_2ZrO_3 y grafito ($\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-C}$) [73] y silicio ($\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Si}$) [74], además de su aplicación como recubrimientos de ánodos de óxidos metálicos, como el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [75].

Se ha observado la merma de la capacidad de carga e incremento de la resistencia interna de las baterías luego de su utilización durante múltiples ciclos de carga-descarga. Los fenómenos que originan esta pérdida de rendimiento es la formación de interfases sólidas poco conductoras entre el electrolito líquido y el ánodo de grafito, junto con la deposición irreversible de Li metálico y otros metales en este último. Para suprimir o retrasar ambos fenómenos, un estudio comparó la estabilidad electroquímica entre una batería constituida por un ánodo de grafito y otra por un ánodo de grafito y Li_2ZrO_3 . En ambos casos se utilizó un cátodo de LiFePO_4 y un electrolito líquido de LiPF_6 disuelto en carbonatos. Ambas baterías se sometieron a 50 ciclos de carga-descarga, en el rango de voltaje de 2,5-3,65 V, a una velocidad de 1 C. En dicho estudio se comprobó que, en las condiciones ensayadas, el ánodo de grafito presentó un valor de capacidad inicial de 124 A.h.Kg⁻¹ y retuvo el 57,7 % de ese valor (72 A.h.Kg⁻¹) luego del ciclado, mientras que por medio del conformado de un composito de grafito con 20 % p/p de Li_2ZrO_3 la capacidad inicial fue de 116 A.h.Kg⁻¹ y la retención del 62,1 % (72 A.h.Kg⁻¹). Aunque estos valores finales resultaron iguales, debido a que la capacidad inicial del grafito es mayor, el ánodo de Li_2ZrO_3 -C retiene mayor capacidad, indicando la estabilización del grafito. A su vez, el cambio de volumen que experimentó el ánodo durante el ciclado fue 3 % menor cuando se incorporó 20 % p/p Li_2ZrO_3 [73].

Existe un gran interés en emplear ánodos de Si puro debido a que posee una capacidad teórica a temperatura ambiente de 3579 A.h.Kg⁻¹. Sin embargo, el electrodo de Si puro presenta una caída rápida de este valor durante el ciclado debido a la gran variación volumétrica que experimenta y a la descomposición irreversible del electrolito líquido cuando se encuentra en contacto con este ánodo. En consecuencia, se ha estudiado la estabilización del Si mediante la conformación de compositos Si-grafito (Si-C), aunque no resultó suficiente. Realizando el ciclado en el rango de voltaje de 0,02-1,5 V, a una velocidad de 5 C, el ánodo de Si-C muestra una capacidad inicial de 825 A.h.Kg⁻¹, que cae bruscamente a 610 A.h.Kg⁻¹ luego del primer ciclo y que continúa disminuyendo a menos de 400 A.h.Kg⁻¹ luego de 70 ciclos. Esto se debe a que el composito Si-C es reactivo frente a los electrolitos líquidos y a que sufre de gran variación volumétrica durante el ciclado, promoviendo la formación irreversible de interfases porosas y micro-agrietadas, con alto contenido de F y P en su composición atómica, y de gran resistividad iónica [74]. Positivamente, al realizar un fino recubrimiento de Li_2ZrO_3 sobre este ánodo (Li_2ZrO_3 -Si-C) se ha observado un rendimiento electroquímico superior y mayor reversibilidad química durante el ciclado. En las mismas condiciones de ciclado que para el ánodo de Si-C, el ánodo de Li_2ZrO_3 -Si-C mostró menor capacidad inicial (544 A.h.Kg⁻¹), pero retuvo hasta el 97,4% de ese valor (530 A.h.Kg⁻¹) luego de 70 ciclos de carga-descarga. Esto se debe a que el Li_2ZrO_3 es menos reactivo químicamente frente a los electrolitos líquidos convencionales, a que otorga estabilidad estructural, a que impide la variación volumétrica del Si-C que origina micro-fisuras, y a que promueve la formación de una película de SiO_x que otorga aún mayor estabilidad durante el ciclado [74].

Se ha reportado la fabricación de un ánodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con una fina capa de Li_2ZrO_3 , de 5-10 nm de espesor. Dicho ánodo no presenta variación volumétrica ni exhibe crecimiento dendrítico durante el ciclado, además de que es resistente químicamente a los electrolitos de sales de flúor disueltas en solventes orgánicos, comúnmente empleados en las BIL. Su comportamiento electroquímico fue evaluado durante 100 ciclos de carga-descarga, en el rango de voltaje de 1,0-2,5 V, a una velocidad de 0,1 C, mostrando una capacidad inicial de 168 A.h.Kg⁻¹, que es superior a la del ánodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puro (150 A.h.Kg⁻¹) y una retención porcentual de la capacidad del 96,4%. El rendimiento electroquímico mejorado se debe a que el Li_2ZrO_3 provee de canales de migración rápida de iones Li^+ , a su vez que la interfase generada entre el ánodo y el electrolito líquido posee menor resistividad iónica [75].

4.2. Utilización de los LZO en cátodo con mayor rendimiento electroquímico

El material catódico más empleado en la actualidad es el LiCoO_2 , que provee más de 500 ciclos de carga-descarga reteniendo entre el 80-90 % de su capacidad inicial (~140 A.h.Kg⁻¹) [69]. En paralelo, existe una búsqueda continua para encontrar un cátodo con mayor potencial electroquímico (vs Li^+/Li), que sea menos reactivo frente a los electrolitos líquidos, que presente mayor capacidad inicial y luego de múltiples ciclos de carga-descarga (mayor retención), y que posea un menor contenido de cobalto, debido a que es un metal escaso y tóxico. Hoy por hoy,

los materiales más apropiados se engloban dentro de la familia de los óxidos no estequiométricos de litio, níquel, cobalto y manganeso, de fórmula $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (LNCMO) [71]. No obstante, a pesar de presentar valores elevados de potencial electroquímico, capacidad de carga y densidad energética, los LNCMO son materiales catódicos muy activos químicamente y, durante el ciclado de la batería, son propensos a descomponerse irreversiblemente en contacto con los electrolitos convencionales, liberando metales de transición en el medio electrolítico, al mismo tiempo que se genera HF y que se forman interfases sólidas poco conductoras entre el cátodo y el medio electrolítico. En adición, los metales disueltos pueden difundir por el electrolito líquido y depositarse en el ánodo, disminuyendo su actividad electroquímica. En consecuencia, estos procesos son responsables de la caída de la capacidad de carga y aumento de la resistencia interna de la batería luego de su utilización durante múltiples ciclos de carga y descarga, y se potencian cuando la batería opera a mayores voltajes y temperaturas [76]–[79].

| Cátodo | Ciclos/rango de voltaje | Capacidad catódica inicial (25 °C) | Retención luego del ciclado |
|--|-------------------------|--|-----------------------------|
| LiCoO_2 | 500/3.0-4.2 V | 140 A.h.Kg ⁻¹ (teórico) | 80-90 % |
| LiMn_2O_4 -3% Li_2ZrO_3 | 100/3.0-4.4 V | 129.5 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C) | 90.2 % |
| LiMn_2O_4 | | 125.2 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C) | 58.0 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3 | 100/2.5-4.4 V | 104.8 A.h.Kg ⁻¹ a 50 C | 89.3 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ | | 70 A.h.Kg ⁻¹ a 50 C | 20.7 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3 | | 156.8 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 91 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ | | 139.8 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 75.5 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3 | | 83.6 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 73.8 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ | | 29.3 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (-25 °C) | 9.9 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ | | 29.3 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (-25 °C) | |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3 | | 176.7 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (60 °C) | 91 % |
| $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ | | 162.9 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (60 °C) | 90 % |
| $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ -1% Li_2ZrO_3 | 50/3.0-4.5 V | 155 A.h.Kg ⁻¹ a 0.8 C (50 °C) | 96 % |
| $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ | | 115 A.h.Kg ⁻¹ a 0.8 C (50 °C) | 74 % |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ -2% Li_2ZrO_3 | 1000/3.5-4.95 V | 123.2 A.h.Kg ⁻¹ a 5 C | 82.4 % |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ | | 121.8 A.h.Kg ⁻¹ a 5 C | 66.1 % |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ -5% Li_2ZrO_3 | 100/3.0-4.4 V | 174 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 97 % |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ | | 163 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 88 % |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ -5% Li_2ZrO_3 | | 180 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C) | 78 % |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ | | 181 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C) | 44 % |
| $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ -0.5%LZO | 100/3.0-4.5 V | 193 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 91 % |
| $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ | | 184 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 89 % |
| $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -5%LZTO | 150/2.75-4.40 V | 181.4 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 83.0 % |
| $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -5% Li_2ZrO_3 | | 174.5 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 80.9 % |
| $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | | 179.8 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C | 68.9 % |
| Y- Li_8ZrO_6 -C | 100/1.30-4.50 V | 200 A.h.Kg ⁻¹ a 0.2 C | 50 % |

Tabla 4. Parámetros electroquímicos de algunos cátodos de LZO- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (LZO-LNCMO) reportados en bibliografía [69], [76]–[83].

Para suprimir o apaciguar las reacciones entre los LNCMO y el electrolito líquido, se ha propuesto la deposición de recubrimientos ultra-delgados y homogéneos de Li_2ZrO_3 sobre los LNCMO para mejorar su rendimiento electroquímico durante el ciclado de la batería. Debido a que el Li_2ZrO_3 es un material que presenta gran inercia química y estabilidad mecánica, sumado a que no experimenta variación volumétrica durante el ciclado, este cerámico actúa como una coraza que le otorga estabilidad química, micro-estructural, volumétrica y térmica al cátodo

[76]–[82]. A su vez, el Li_2ZrO_3 mejora el transporte iónico entre el electrolito y el cátodo ya que le facilita canales de migración de Li^+ , aunque la masa depositada en el electrodo debe ser de hasta el 5 % p/p y el recubrimiento formado debe tener un espesor de 5-50 nm para no ralentizar los mecanismos de transferencia de carga durante la óxido-reducción del electrodo [76]. Como se detalla en la tabla 4, los cátodos protegidos con Li_2ZrO_3 presentan valores de capacidad de carga más elevados y retienen mayores porcentajes de este valor durante el ciclado que los LNCMO no recubiertos [76]–[82]. El efecto protector del Li_2ZrO_3 ha demostrado ser efectivo en el rango de temperaturas desde -20 hasta los 60 °C, y a velocidades de ciclado de ciclado desde 0,1 hasta 50 C [80].

Además de la utilización de Li_2ZrO_3 como recubrimiento de cátodos, el Li_8ZrO_6 dopado con Ytrio (Y) fue planteado como posible material para la fabricación de cátodos debido a que dispone de una estructura adecuada para que ocurran los procesos reversibles de extracción e intercalación de iones Li^+ durante la carga y descarga de la batería [83]. A su vez, el Li_8ZrO_6 posee una capacidad teórica elevada (220 A.h.Kg⁻¹) debido a su gran densidad de átomos de Li (5,91x10²² At/cm³). Por otra parte, la conductividad iónica del Li_8ZrO_6 a temperatura ambiente es sumamente baja (10⁻¹¹ S/cm), pero puede acrecentarse disminuyendo el tamaño de grano, mediante el dopado con Y, y constituyendo compositos nano-estructurados a través de su mezclado con carbones conductores. El dopado con Y mejora el rendimiento electroquímico del Li_8ZrO_6 debido a que la sustitución de iones Zr^{+4} por iones Y^{+3} genera vacancias de O^{2-} dentro de la estructura, que constituyen los canales de migración del Li^+ , facilitando el transporte de este ion. Luego, el mezclado del $\text{Y-Li}_8\text{ZrO}_6$ con carbón conductor (*Super P*) permite la fabricación de compositos ($\text{Y-Li}_8\text{ZrO}_6\text{-C}$) de alta conductividad iónica que pueden emplearse como cátodos. Es fundamental que el composito posea una estructura homogénea nano-estructurada que le otorgue una elevada relación superficie/volumen de grano para lograr el íntimo contacto entre el Li_8ZrO_6 y el carbón y así reducir las distancias de los canales de migración de Li^+ dentro del material [83].

Empleando simulaciones computacionales se ha demostrado que durante la carga de la batería, el Li_8ZrO_6 experimenta la pérdida de iones Li^+ y adquiere composición no estequiométrica, de fórmula $\text{Li}_{8-x}\text{ZrO}_6$ ($0 < x < 1$), como resultado de la formación de fases con menor contenido de Li (Li_7ZrO_6 y Li_6ZrO_6) dentro de la estructura. El cambio de volumen del proceso es mínimo y el voltaje de carga calculado se encuentra en el rango de 4,0-4,2 V (vs Li/Li^+). Luego, durante la descarga de la batería el Li_8ZrO_6 vuelve a regenerarse alrededor de los 2,6 V (vs Li/Li^+) [83].

4.3. Baterías de Li de estado sólido: nueva generación de baterías

Las baterías de Li de estado sólido (BLES, por sus siglas en inglés) se postulan como solución a las limitaciones de las BIL antes mencionadas [84]–[86]. El funcionamiento de ambas baterías es semejante [85], [87], pero en las BLES el electrolito líquido es reemplazado por uno sólido, convirtiéndose en la pieza fundamental ya que funciona como separador de los electrodos y como conductor de iones entre ellos [85], [87]. Al emplear un electrolito sólido, la batería resulta más compacta, por lo que se eleva su densidad energética, se torna más estable mecánica y térmicamente, soportando vibraciones, golpes y temperaturas superiores a los 200 °C. Además, se vuelve sumamente segura debido a la ausencia de solventes orgánicos, tóxicos e inflamables [87] y no requiere el sellado hermético que impide el escape de líquidos, reduciéndose así su costo de fabricación.

Más aún, la incorporación de un electrolito sólido permite la implementación de Li metálico como ánodo [86], [87]. El Li metálico tiene una capacidad teórica de 3860 A.h.Kg⁻¹, que es 10 veces superior a la del grafito (372 A.h.Kg⁻¹), y tiene el potencial electroquímico estándar más negativo (-3,040 V Vs H^+/H_2), por lo que se podrían fabricar baterías de mayor voltaje y densidad energética. Sin embargo, aún no pudo hallarse una composición de electrolito sólido que no reaccione con este ánodo o que evite la generación de dendritas [86], [87]. Otro desafío es encontrar una composición de electrolito sólido cuya conductividad iónica a temperatura ambiente (actualmente de 10⁻⁵-10⁻³ S/cm) sea comparable a la de los electrolitos líquidos convencionales (10⁻² S/cm), y que al mismo tiempo, permita evitar la formación de interfases de alta resistencia eléctrica en la zona de contacto entre los electrodos y el electrolito sólido [85].

Los LZO cobraron interés como electrolitos sólidos debido a que presentan excelente

| Compuesto | ΔT ($^{\circ}C$) | E_a (KJ/mol) |
|--|----------------------------|----------------|
| Li_2ZrO_3 | 300-440 | 99.3 |
| | 460-600 | 13.2 |
| | $T < 430$ | 98.4 |
| | $T > 430$ | 13.8 |
| | 400 | 95.5 |
| $Li_{2.5}Zr_{0.5}Y_{0.5}O_3$ | 400 | 88.3 |
| $Li_{0.5}Ca_{0.75}ZrO_3$ | 300-600 | 83 |
| $Li_{0.5}Zn_{0.75}ZrO_3$ | 300-600 | 85 |
| $Li_{1.5}Zr_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ | 300-600 | 116 |
| $Li_{2.5}Zr_{0.5}Y_{0.5}O_3$ | 300-600 | 119 |
| $Li_6Zr_2O_7$ | 300 | 120.6 |
| | 320-600 | 83.8 |
| | 400-600 | 79.4 |
| $Li_6Zr_2O_7$ (nanofibras) | 200-400 | 63.9 |
| $Li_{5.85}Zr_{1.85}Ta_{0.15}O_7$ | 300 | 91.7 |
| $Li_{5.85}Zr_{1.85}Nb_{0.15}O_7$ | 300 | 95.5 |
| Li_8ZrO_6 | 300-400 | 109.6 |
| | $T < 400$ | 109.6 |
| | $T > 430$ | 78 |
| | $T < 400$ | 99 |
| | $T > 430$ | 80 |
| $Li_{7.86}Mg_{0.07}ZrO_6$ | 400-600 | 65 |
| $Li_{7.9}Sr_{0.05}ZrO_6$ | 400-600 | 68 |
| $Li_8Zr_{0.93}Ce_{0.07}O_6$ | 400-600 | 72 |
| $Li_{7.5}Zr_{0.5}Nb_{0.5}O_6$ | 400-600 | 52 |
| $Li_{7.98}Zr_{0.98}V_{0.02}O_6$ | $T < 400$ | 75 |
| | $T > 430$ | 50 |

Tabla 5. Valores de energías de activación (E_a) para el transporte de Li^+ de los LZO en distintos rangos de temperatura, recopilados de bibliografía [89]–[100].

comportamiento mecánico, son estables frente a los óxidos empleados como cátodos y son inertes termodinámicamente frente al Li metálico por encima de los 300 $^{\circ}C$ [88], sumado a que presentan gran contenido de Li^+ en sus estructuras. Sin embargo, los LZO en estado puro son pobres conductores de iones Li^+ a temperatura ambiente ya que sus valores de energía de activación (E_a) para la difusión de Li^+ a temperaturas menores a los 400 $^{\circ}C$ son relativamente elevados (90-120 KJ/mol) (tabla 5).

A temperatura ambiente, la conductividad iónica (σ_{ionic}) del Li_8ZrO_6 es de 1×10^{-11} S/cm [101], mientras que el Li_2ZrO_3 y el $Li_6Zr_2O_6$ poseen valores de σ_{ionic} del orden de 10^{-9} y 10^{-8} S/cm a 100 $^{\circ}C$, respectivamente [22]. Estos valores resultan sumamente bajos en comparación de uno de los electrolitos sólidos más prometedores actualmente para la fabricación de BLES, el zirconato de litio y lantano o LLZO ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$). Este compuesto fue reportado por primera vez en el 2011 y pertenece al sistema ternario $Li_2O-La_2O_3-ZrO_2$, posee una estructura del tipo granate (en inglés, *garnet*) y tiene un valor de σ_{ionic} a temperatura ambiente del orden de 10^{-4} S/cm, sumado

a que también es estable frente al ánodo de Li metálico. El LLZO no será reseñado en este manuscrito, aunque puede encontrarse un gran número de publicaciones del mismo en bibliografía [102], [103].

Retomando con los LZO, a temperaturas más elevadas pueden alcanzarse valores de $\sigma_{\text{iónic}}$ del orden de 10^{-4} S/cm, aunque se requiere de temperaturas de entre 300-400 °C en el caso del Li_8ZrO_6 [89], mientras que el Li_2ZrO_3 y el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_6$ son menos conductores y requieren temperaturas de entre 400-500 °C [90], [104]. A través del dopado de estos compuestos con metales alcalinotérreos y de transición interna y tierras raras puede disminuirse la E_a y reducirse la temperatura necesaria para activar el proceso de transporte de Li^+ . De esta forma, mediante el dopado del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_6$ con Y^{+3} , In^{+3} , Zn^{+2} , Nb^{+5} y Ta^{+5} pueden alcanzarse valores de $\sigma_{\text{iónic}}$ del orden de 10^{-4} S/cm a 300 °C [91], [105], mientras que dopando al Li_8ZrO_6 con Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+4} , Nb^{+5} y V^{+5} puede lograrse el mismo efecto [89], [90], [92]–[94]. Otros estudios doparon al Li_2ZrO_3 con iones Ca^{+2} , Zn^{+2} , Y^{+3} , Ti^{+4} y Nb^{+5} , aunque los incrementos en la $\sigma_{\text{iónic}}$ no resultaron significativos [95], [106]. A partir de estos resultados es importante destacar que los LZO sólo podrán ser empleados como electrolitos sólidos a temperatura ambiente si se los combina con otros cerámicos para formar composites.

Por otro lado, los LZO podrían tener potencial aplicación como recubrimientos cerámicos estabilizadores de electrolitos sólidos. Se ha reportado la fabricación de una BLES empleando un cátodo de composición $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ y un electrolito sólido de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (80:20 molar), el cual posee elevada conductividad iónica ($\sim 10^{-3}$ S/cm a 20 °C) y nula resistencia eléctrica en los bordes de grano a temperatura ambiente. Como este mismo es sumamente reactivo y forma interfases de gran resistencia iónica en contacto con los cátodos del tipo LNCMO, se depositó un recubrimiento delgado (6-8 nm de espesor) de Li_2ZrO_3 , sobre el cátodo y el electrolito sólido. La celda se completó con un cátodo convencional de grafito y se la evaluó durante 100 ciclos de carga y descarga a temperatura ambiente (25 °C), a voltajes de entre 2,5-4,0 V y a una velocidad de ciclado de 0,1 C. Bajo estas condiciones, la capacidad de carga inicial del cátodo resultó de 120 A.h.Kg⁻¹ y luego de 100 ciclos el cátodo retuvo el 91,7% de ese valor. Además, a 25 y 60 °C, la batería completa mostró valores iniciales de capacidad de carga de 110 y 125 A.h.Kg⁻¹, respectivamente, sumado a que estos valores se redujeron en un 20 y 15% luego del ciclado [107].

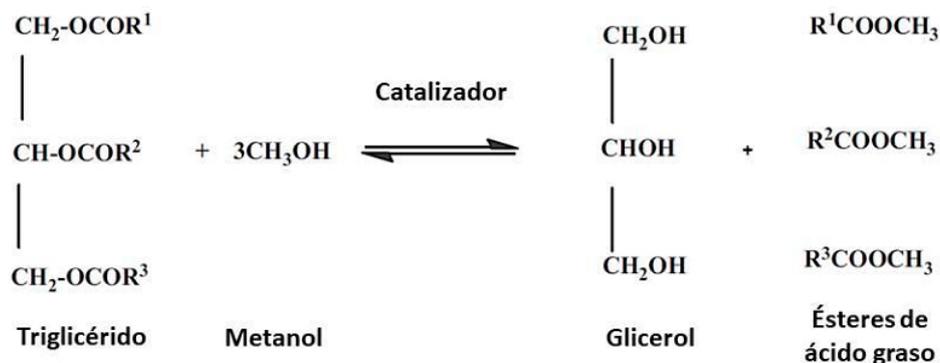
Estos resultados evidencian que los revestimientos ultra-delgados de LZO podrían estabilizar a los electrolitos sólidos, representando una contribución necesaria para el desarrollo de las BLES. Por otra parte, los electrodos recubiertos de LZO, mencionados en las secciones anteriores, también pueden emplearse como constituyentes de estas baterías ya que el recubrimiento les otorga estabilidad química frente a los electrolitos sólidos. A modo de ejemplo, en un estudio publicado muy recientemente se detalló la fabricación de una BLES compuesta por un ánodo de aleación de $\text{Li}_{0,5}\text{In}$, un electrolito sólido de $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ ($\sigma_{\text{iónic}} = 1,28 \times 10^{-3}$ S/cm a 25 °C) y un cátodo de $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (LNCMO) recubierto con 3% p/p de Li_2ZrO_3 en forma de película delgada. La batería fue ensayada a temperatura ambiente en el rango de voltaje de 2,38-3,68 V, durante 20 ciclos de carga y descarga, a una velocidad de 0,1 C. Además, se comparó el desempeño electroquímico entre el cátodo de LNCMO puro y el recubierto con Li_2ZrO_3 . Luego del ciclado, el LNCMO puro sólo retuvo el 19,5 % de su capacidad inicial (127,0 A.h.Kg⁻¹ a 0,1C), mientras que el LNCMO recubierto con 3% p/p de Li_2ZrO_3 retuvo el 71,8% del valor inicial (136,3 A.h.Kg⁻¹ a 0,1 C), indicando que el Li_2ZrO_3 continúa suprimiendo la generación de interfases de gran resistencia iónica sobre el cátodo, aún en contacto con electrolitos sólidos [108].

5. Otras aplicaciones de los LZO

5.1 Producción catalítica de biocombustibles

En el actual contexto de agotamiento de fuentes fósiles, la búsqueda de combustibles renovables alternativos a partir de biomasa ha llamado la atención. Los triglicéridos presentes en aceites y grasas son compuestos derivados del glicerol que contienen entre 12 y 24 átomos de carbono [8]. A pesar de que almacenan gran cantidad de energía en sus enlaces, no pueden utilizarse directamente en un motor debido a su elevada viscosidad y baja volatilidad, y deben

ser transformados de manera catalítica previamente a su utilización como combustibles. De esta forma, el biocombustible o biodiésel se obtiene a través de la reacción de transesterificación catalítica de los triglicéridos presentes en aceites y grasas con un alcohol simple, como metanol o etanol (reacción 7) [9], [109], [110].



(7)

Los catalizadores que se utilizan en la industria de los biocombustibles se clasifican en homogéneos, enzimáticos y heterogéneos [109]. Los primeros no son reutilizables y se requiere de subsecuentes pasos de neutralización, separación y purificación del producto obtenido, implicando grandes pérdidas de tiempo y de enormes gastos de agua [109], [111]. En ese sentido, los biocatalizadores o enzimas presentan importantes ventajas, sin embargo, son sistemas muy costosos y requieren de tiempos de reacción de uno o varios días para lograr conversiones superiores al 95%. A su vez, son difíciles de recuperar y reutilizar, por lo que los vuelven ineficientes a escala industrial [109], [112]. Ante estas dificultades los sistemas catalíticos heterogéneos se presentan como alternativas viables. En la catálisis heterogénea, el material catalizador y el medio de reacción se encuentran en distintas fases y la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores heterogéneos son generalmente sólidos y fáciles de filtrar por lo que se evita el post-procesamiento del producto de reacción una vez finalizado el proceso. Además, los catalizadores heterogéneos son seguros de usar, fáciles de almacenar y transportar, y se pueden reciclar y reutilizar de manera simple, al mismo tiempo que no producen productos secundarios por reacción con los ácidos grasos libres que contaminan el biocombustible. Por lo tanto, mediante su implementación es posible reducir los tiempos y costos de producción, al mismo tiempo que el proceso se vuelve más ecológico debido a la reducción de efluentes [109], [110].

En la última década, se han publicado varios estudios sobre la utilización de LZO como catalizadores heterogéneos, mostrando gran interés como sustitutos de los catalizadores homogéneos convencionales. Empleando Li_2ZrO_3 como catalizador en la transesterificación de los aceites de soja, algodón y canola se alcanzaron porcentajes de conversión de triglicéridos en ésteres de ácidos grasos mayores al 95% en tiempos cortos, cercanos a 1 hora, y a temperaturas bajas de entre 60-70 °C, sumado a que pudo ser reutilizado durante 9 ciclos catalíticos sin que la conversión caiga por debajo del 90% [111], [113]–[116].

La fase monoclinica resultó ser más activa que la fase tetragonal y, a su vez, ambas fases resultaron ser más activas que el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ [113]. En cambio, el m-ZrO₂ utilizado como soporte no logró acelerar la reacción de transesterificación de triglicérido sin la adición de iones Li⁺ u otros metales alcalinos en sus sitios activos [111], [114], [115].

Por otra parte, grandes cantidades de glicerol de alta pureza pueden obtenerse directamente como producto secundario de la transesterificación de grasas y aceites. No obstante, no es un producto económicamente apreciado. Recientemente, se logró producir carbonato de glicerol (GLC) de manera directa y no tóxica por medio de la reacción de transesterificación del glicerol

con carbonato de dimetilo (CDM) catalizada por Li_2ZrO_3 a 95 °C, lográndose valores de conversión de hasta el 95% y sin la formación de productos secundarios [116]. Como el CGL es un compuesto relativamente nuevo que tiene potencial aplicación en la fabricación de polímeros [117], esta reacción podría resultar de suma importancia para otorgarle valor agregado al glicerol y lograr amortiguar los costos de producción del biodiesel [116].

5.2 Celdas de combustible

Una celda de combustible aire- H_2 es un dispositivo electroquímico que genera energía eléctrica a través de la reacción de formación de H_2O a partir de H_2 y O_2 . Como su funcionamiento no involucra procesos térmicos ni mecánicos, además de contribuir a la disminución de emisiones de CO_2 , logra eficiencias mayores a las máquinas térmicas, las cuales están limitadas por la eficiencia del ciclo de Carnot. A diferencia de una pila o batería en donde los reactivos se encuentran en su interior, las celdas de combustible son abastecidas externamente con los combustibles y oxidantes que se consumen durante la reacción electroquímica para generar corriente eléctrica y así impulsar eléctricamente un vehículo de manera ininterrumpida [10].

Tsuchiya et al. [118] reportaron que es posible utilizar un compuesto de Li_2ZrO_3 recubierto en platino (Pt) como sistema almacenador de H_2 , es decir, generar H *in situ* a partir de la adsorción y disociación catalítica de H_2O del aire y almacenarlo en su estructura, sin necesidad de contar con un suministro externo de H . La gran ventaja que presenta este material es que la adsorción de agua ocurre a presión y temperatura ambiente, mientras que el H y H_2O pueden ser desorbidos a temperaturas menores a 60 °C. Se cree que la formación de óxidos complejos de Pt-Li-Zr-O en la interface Pt/ Li_2ZrO_3 asociados a vacancias de oxígeno en la misma interface, podrían ser responsable de la disociación catalítica del H_2O y la consecuente acumulación de H dentro de la estructura. No obstante, aún son requeridos diversos estudios espectroscópicos y simulaciones computacionales para corroborar si la especie formada es H atómico, H_2 molecular o iones OH^- y para comprender el mecanismo de formación, absorción y liberación de la especie generada dentro del material [118].

5.3 Celdas solares sensibilizadas por colorante

Las celdas solares son dispositivos fotovoltaicos que transforman a los fotones de cierta longitud de onda provenientes del sol en electricidad. A diferencia de los paneles solares tradicionales fabricados a partir de semiconductores inorgánicos, las celdas solares sensibilizadas por colorante (CSSC) más modernas tienen la ventaja de no ser tan costosas, aunque su eficiencia energética es sumamente menor [119].

Una CSSC se compone de 5 componentes: un fotoelectrodo transparente a la luz visible, una lámina semiconductor inorgánica, un colorante orgánico sensibilizador, un electrolito (mediador redox) y el contraelectrodo o catalizador. Todos estos componentes se ensamblan formando un apilamiento laminar delgado compuesto de vidrio/semiconductor/colorante/electrolito/ contraelectrodo. Diversas investigaciones se están llevando a cabo para incrementar la eficiencia energética de las CSSC. Una estrategia es aplicar una lámina fluorescente y transparente sobre el fotoelectrodo. Los compuestos fluorescentes tienen la propiedad de absorber luz de determinada longitud de onda y luego emitirla parcialmente como luz de otra longitud de onda. Esta capa adicional podría absorber luz que no se encuentra en el rango de absorción primario del colorante y luego transferirla parcialmente por medio de resonancia fluorescente (transferencia de Forster). Se ha reportado la fabricación de láminas transparentes y delgadas, de 0,10-0,13 mm de espesor, que contienen nanopartículas de Li_2ZrO_3 soportadas en una matriz de alcohol polivinílico (LZO-PVA), que emiten fluorescencia en la región de 320-440 nm [120]. El PVA es un polímero dieléctrico que estabiliza nanopartículas en su matriz e impide su aglomeración, y presenta buena estabilidad química, térmica y mecánica, por lo que se lo utiliza para fabricar láminas delgadas, flexibles y transparentes con aplicaciones optoelectrónicas. Además, el PVA es biodegradable, no-tóxico y soluble en agua, por lo que las láminas de LZO-PVA pueden fabricarse a partir del secado de suspensiones acuosas de Li_2ZrO_3 y PVA, evitando el uso de solventes tóxicos. El espectro de transmitancia de la lámina de LZO-PVA sólo muestra señales en el rango de 220-300 nm, por lo

que resulta transparente en la región del visible (400-700 nm). A su vez, la misma presenta absorción en la región del UV entre los 220-300 nm, que se incrementa con la concentración de las nanopartículas de Li_2ZrO_3 , mientras que emite fluorescencia en el rango 320-440 nm, cuya intensidad también se incrementa con la concentración del zirconato. De esta forma, el espectro de absorción de la lámina de LZO-PVA no se solapa con los espectros de absorción de los colorantes (300-900 nm), mientras que este espectro si se solapa con la emisión fluorescente de la lámina, sumado a que la misma es transparente y no afecta la penetración de luz en el fotoelectrodo. En consecuencia, las láminas de LZO-PVA tienen potencial aplicación como recubrimiento delgado fluorescente en CSSC para incrementar su eficiencia energética [120].

Conclusiones

En el presente artículo se hizo una revisión de cómo los LZO cobraron relevancia en la transición de la matriz energética hacia fuentes de energía renovables, desde la fusión nuclear hasta la fabricación de baterías de estado sólido, celdas de combustible de H_2 , paneles solares, catalizadores y materiales destinados a la absorción industrial del CO_2 .

Durante más de dos décadas el Li_2ZrO_3 fue considerado como posible candidato para ser aplicado como cerámico generador de T en reactores nucleares de fusión debido a su gran desempeño en la producción y liberación de T, a su excelente comportamiento termo-mecánico frente a la irradiación neutrónica prolongada a elevadas temperaturas, a su sumamente elevado punto de fusión (~1700 °C), y a su inercia química frente a los cerámicos de Be multiplicadores de neutrones y aceros estructurales del reactor. A su vez, ha cobrado gran relevancia el Li_8ZrO_6 por su mayor densidad en átomos de Li y extremadamente alto rendimiento en la producción de T, sumado a sus muy buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas y su punto de fusión mayor a 1300 °C. No obstante, el potencial riesgo de la activación gamma de los átomos de Zr, que puede producir isotopos radiactivos con tiempos de vida de miles de años, cuestiona la implementación de ambos cerámicos en el desarrollo de la fusión nuclear.

Por otra parte, el Li_2ZrO_3 podría emplearse como material absorbente selectivo de CO_2 a temperaturas relativamente elevadas en plantas termoeléctricas y en plantas de generación de H_2 . Debido a que la absorción de CO_2 ocurre entre los 400-600 °C, no serían necesarios realizar los pasos de pre-enfriamiento de la mezcla gaseosa y de pre-separación del N_2 para capturar este gas, además de que el Li_2ZrO_3 es completamente regenerable entre los 650-700 °C y podría utilizarse durante múltiples ciclos de absorción-desorción. La fase tetragonal posee mayor velocidad de absorción que la fase monoclinica y, en ambos casos, la incorporación de 10-12,5% molar de K^+ en sus estructuras logra incrementar hasta 40 veces la velocidad de absorción de CO_2 . Además, tanto el Li_8ZrO_6 como el Li_6ZrO_7 absorben mayores porcentajes de este gas con respecto al Li_2ZrO_3 , aunque requieren de mayores temperaturas y no son regenerables, por lo que no resultarían aplicables a gran escala.

Tanto en baterías de ion litio (BIL) como en baterías de litio de estado sólido (BLES) se ha implementado la deposición de recubrimientos ultra-delgados y homogéneos de LZO sobre cátodos de $\text{LNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ con el objetivo de suprimir o apaciguar su reactividad frente a los electrolitos, mejorando su rendimiento electroquímico durante el ciclado de la batería. Debido a que el Li_2ZrO_3 es un material que presenta gran inercia química y estabilidad mecánica, sumado a que no experimenta variación volumétrica durante el ciclado, este cerámico actúa como una coraza que le otorga estabilidad química, micro-estructural, volumétrica y térmica al cátodo, mejorando también el transporte iónico entre éste y el electrolito. A su vez, los LZO podrían tener potencial aplicación como recubrimientos cerámicos estabilizadores de electrolitos sólidos para anular la formación de interfases de alta resistencia eléctrica en la zona de contacto entre los electrodos y el electrolito sólido. Este es el mayor reto a superar si se quieren desarrollar BLES comerciales que sobrepasen la eficiencia electroquímica de las BIL convencionales.

En la última década se ha estudiado la implementación de los LZO en la producción de biocombustibles. Empleando Li_2ZrO_3 como catalizador en la transesterificación de los aceites de

soja, algodón y canola se alcanzaron porcentajes de conversión de triglicéridos en ésteres de ácidos grasos mayores al 95 % en tiempos cercanos a 1 hora y a temperaturas de entre 60-70 °C. Además, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ también resultó catalíticamente activo, aunque no de manera tan eficiente como el Li_2ZrO_3 . A su vez, el Li_2ZrO_3 logra catalizar la reacción de conversión del glicerol en su respectivo carbonato, dándole gran valor agregado a este compuesto y amortiguando los costos de producción del biodiesel.

Por último, el Li_2ZrO_3 podría aplicarse en sistemas energéticos de emisión cero. Por una parte, el composito $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{Pt}$ tiene la propiedad de generar H_2 *in situ* a partir de la adsorción y disociación catalítica del H_2O del aire y almacenarlo en su estructura, por lo que podría tener potencial aplicación en la fabricación de celdas de combustible aire- H_2 . Por otra parte, el composito Li_2ZrO_3 -PVA podría aplicarse como recubrimiento transparente y fluorescente para incrementar la eficiencia energética de las CSSC.

Agradecimientos

El grupo de trabajo quiere agradecer al CONICET por financiar nuestros estudios doctorales y postdoctorales, al CETMIC y al INIFTA por brindarnos el espacio, insumos y compañerismo requeridos para nuestra formación y especialmente al Dr. Visintin por sus valiosos aportes y apoyo.

Referencias

- [1] J. Mohtasham, «Review Article-Renewable Energies», *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 1289-1297, ago. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.774.
- [2] J. Morales Pedraza, «General Overview of the Energy Sector in the North America Region», en *Conventional Energy in North America*, Elsevier, 2019, pp. 1-87.
- [3] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, y M. M. Maroto-Valer, «An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 426-443, nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [4] D. L. Greene, J. L. Hopson, y J. Li, «Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from an optimist's perspective», *Energy Policy*, vol. 34, n.º 5, pp. 515-531, mar. 2006, doi: 10.1016/j.enpol.2005.11.025.
- [5] P. Grammelis, N. Margaritis, y E. Karampinis, «Solid fuel types for energy generation», en *Fuel Flexible Energy Generation*, Elsevier, 2016, pp. 29-58.
- [6] T. R. Anderson, E. Hawkins, y P. D. Jones, «CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models», *Endeavour*, vol. 40, n.º 3, pp. 178-187, sep. 2016, doi: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- [7] European Commission y Directorate General for Research, *Fusion research an energy option for Europe's future*. Luxembourg: Publications Office, 2005.
- [8] A. Srivastava y R. Prasad, «Triglycerides-based diesel fuels», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, n.º 2, pp. 111-133, jun. 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00013-1.
- [9] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, y N. M. N. Sulaiman, «The effects of catalysts in biodiesel production: A review», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, n.º 1, pp. 14-26, ene. 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.07.009.
- [10] A. Adnan Rashad *et al.*, «Hydrogen in fuel cells: An overview of promotions and demotions», *Interdiscip. J. Chem.*, vol. 2, n.º 2, 2017, doi: 10.15761/IJC.1000119.
- [11] G. P. Wyers y E. H. P. Cordfunke, «Phase relations in the system Li₂O-ZrO₂», *J. Nucl. Mater.*, vol. 168, n.º 1-2, pp. 24-30, oct. 1989, doi: 10.1016/0022-3115(89)90560-6.
- [12] M. Zocchi, I. N. Sora, L. E. Depero, y R. S. Roth, «A Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of Lithium Zirconate, Li₆Zr₂O₇, a Solid-State Ionic Conductor», *J. Solid State Chem.*, vol. 104, n.º 2, pp. 391-396, jun. 1993, doi: 10.1006/jssc.1993.1174.
- [13] I. Abrahams, P. Lightfoot, y P. G. Bruce, «Li₆Zr₂O₇, a New Anion Vacancy ccp Based Structure, Determined by ab initio Powder Diffraction Methods», *J. Solid State Chem.*, vol. 104, n.º 2, pp. 397-403, jun. 1993, doi: 10.1006/jssc.1993.1175.
- [14] A. Skokan, «PHASE STABILITY INVESTIGATIONS IN THE CERAMIC BREEDER SYSTEMS Li₂O-Al₂O₃ and Li₂O-ZrO₂», en *Fusion Technology 1990*, Elsevier, 1991, pp. 772-776.
- [15] J. Schenck, «Neutron-Detecting Phosphors», *Nucleonics*, vol. 10, n.º 8, pp. 54-56, 1952.
- [16] R. Scholder, D. Rade, y H. Schwarz, «Über Zirkonate, Hafnate und Thorate von Barium, Strontium, Lithium und Natrium», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 362, n.º 3-4, pp. 149-168, oct. 1968, doi: 10.1002/zaac.19683620306.
- [17] D. J. Suiter, «Lithium-based oxide ceramics for tritium-breeding applications», MDC-E-2677, 5781793, jun. 1983. doi: 10.2172/5781793.
- [18] G. Ditttrich y R. Hoppe, «Die Kristallstruktur von Li₂ZrO₃ und Li₂HfO₃», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 371, n.º 5-6, pp. 306-317, dic. 1969, doi: 10.1002/zaac.19693710513.
- [19] J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Santoro, y R. S. Roth, «Neutron profile refinement of the structures of Li₂SnO₃ and Li₂ZrO₃», *J. Solid State Chem.*, vol. 45, n.º 2, pp. 170-179, nov. 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90273-0.
- [20] P. Quintana, J. Leal, R. A. Howie, y A. R. West, «Li₂ZrO₃: A new polymorph with the α-LiFeO₂ structure», *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, n.º 11, pp. 1385-1389, nov. 1989, doi: 10.1016/0025-5408(89)90144-X.
- [21] R. Czekalla y W. Jeitschko, «Preparation and crystal structure of Li₆Zr₂O₇ and Li₆Hf₂O₇», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 619, n.º 12, pp. 2038-2042, dic. 1993, doi: 10.1002/zaac.19936191212.
- [22] E. Hellstrom y W. Vangool, «Li ion conduction in Li₂ZrO₃, Li₄ZrO₄, and LiScO₂», *Solid State Ion.*, vol. 2, n.º 1, pp. 59-64, feb. 1981, doi: 10.1016/0167-2738(81)90021-7.
- [23] K. Persson, «Materials Data on Li₂ZrO₃ (SG:15) by Materials Project». LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2014, doi: 10.17188/1207897.
- [24] K. Persson, «Materials Data on Li₆Zr₂O₇ (SG:15) by Materials Project». LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2014, doi: 10.17188/1266097.
- [25] K. Persson, «Materials Data on Li₈ZrO₆ (SG:148) by Materials Project». LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2016, doi: 10.17188/1289839.
- [26] J. Hauck, «Notizen: Über Lithiumhexaoxometallate», *Z. Für Naturforschung B*, vol. 24, n.º 8, pp. 1067-1068, ago. 1969, doi: 10.1515/znb-1969-0831.
- [27] R. Scholder y H. Glaser, «Über Lithium- und Natriumuranate(V) und Über strukturelle Beziehungen zwischen den Verbindungstypen Li₇AO₆ und Li₈AO₆», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 327, n.º 1-2, pp. 15-27, feb. 1964, doi: 10.1002/zaac.19643270104.
- [28] C. Mühle, R. E. Dinnebier, L. van Wüllen, G.

- Schwering, y M. Jansen, «New Insights into the Structural and Dynamical Features of Lithium Hexaaxometalates Li_xMO_6 (M = Nb, Ta, Sb, Bi)», *Inorg. Chem.*, vol. 43, n.º 3, pp. 874-881, feb. 2004, doi: 10.1021/ic030208w.
- [29] S. Takeda y R. Pearson, «Nuclear Fusion Power Plants», en *Power Plants in the Industry*, T. Taner, Ed. IntechOpen, 2019.
- [30] L. Tuck, «REVIEW OF CONTROLLED THERMONUCLEAR RESEARCH AT LOS ALAMOS 1965». 1965, [En línea]. Disponible en: <https://fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/lib-www/la-pubs/00403632.pdf>.
- [31] S. C. Cowley, «The quest for fusion power», *Nat. Phys.*, vol. 12, n.º 5, pp. 384-386, may 2016, doi: 10.1038/nphys3719.
- [32] G. W. Hollenberg, C. E. Johnson, y M. Abdou, «Tritium breeding materials», International Nuclear Information System (INIS), Estados Unidos, Conferencia CONF-8404137--1, 1984. [En línea]. Disponible en: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/15/071/15071170.pdf?r=1.
- [33] T. Giegerich, K. Battes, J. C. Schwenzer, y C. Day, «Development of a viable route for lithium-6 supply of DEMO and future fusion power plants», *Fusion Eng. Des.*, vol. 149, p. 111339, dic. 2019, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.111339.
- [34] C. E. Johnson, «Ceramic breeder materials», *Ceram. Int.*, vol. 17, n.º 4, pp. 253-258, ene. 1991, doi: 10.1016/0272-8842(91)90019-V.
- [35] N. Roux, C. Johnson, y K. Noda, «Properties and performance of tritium breeding ceramics», *J. Nucl. Mater.*, vol. 191-194, pp. 15-22, sep. 1992, doi: 10.1016/S0022-3115(09)80005-6.
- [36] N. Roux, G. Hollenberg, C. Johnson, K. Noda, y R. Verrall, «Summary of experimental results for ceramic breeder materials», *Fusion Eng. Des.*, vol. 27, pp. 154-166, mar. 1995, doi: 10.1016/0920-3796(95)90123-X.
- [37] C. E. Johnson, R. G. Clemmer, y G. W. Hollenberg, «Solid breeder materials», *J. Nucl. Mater.*, vol. 103, pp. 547-553, ene. 1981, doi: 10.1016/0022-3115(82)90656-0.
- [38] F. A. Hernández *et al.*, «Consolidated design of the HCPB Breeding Blanket for the pre-Conceptual Design Phase of the EU DEMO and harmonization with the ITER HCPB TBM program», *Fusion Eng. Des.*, vol. 157, p. 111614, ago. 2020, doi: 10.1016/j.fusengdes.2020.111614.
- [39] H. Kwast, R. Conrad, L. Debarberis, A. J. Flipot, P. Kennedy, y J. D. Elen, «Tritium release from the various solid breeder materials irradiated in exotic experiments 1, 2 and 3», *J. Nucl. Mater.*, vol. 155-157, pp. 558-562, jul. 1988, doi: 10.1016/0022-3115(88)90310-8.
- [40] H. Kwast *et al.*, «COMPARISON OF THE TRITIUM RESIDENCE TIMES OF VARIOUS CERAMIC BREEDER MATERIALS IRRADIATED IN EXOTIC EXPERIMENTS 4 AND 5», en *Fusion Technology 1990*, Elsevier, 1991, pp. 847-851.
- [41] N. Roux *et al.*, «The Sibelius experiment: Study of the irradiation behaviour of beryllium/ceramic and beryllium/steel compacts», *J. Nucl. Mater.*, vol. 179-181, pp. 827-830, mar. 1991, doi: 10.1016/0022-3115(91)90216-T.
- [42] C. E. Johnson, D. L. Baldwin, y J. P. Kopasz, «Tritium release from beryllium discs and lithium ceramics irradiated in the SIBELIUS experiment», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 966-970, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90978-4.
- [43] N. Roux, J. J. Abassin, M. Bricc, D. Cruz, T. Flament, y I. Schuster, «Compatibility behavior of beryllium with LiAlO_2 and Li_2ZrO_3 ceramics, with 316 L and 1.4914 steels in SIBELIUS», *J. Nucl. Mater.*, vol. 191-194, pp. 168-172, sep. 1992, doi: 10.1016/S0022-3115(09)80026-3.
- [44] B. Rasneur, G. Thevenot, y Y. Bouilloux, «Irradiation behavior of LiAlO_2 and Li_2ZrO_3 ceramics in the ALICE 3 experiment», *J. Nucl. Mater.*, vol. 191-194, pp. 243-247, sep. 1992, doi: 10.1016/S0022-3115(09)80043-3.
- [45] J. M. Miller y R. A. Verrall, «Performance of a Li_2ZrO_3 sphere-pac assembly in the CRITIC-II irradiation experiment», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 897-901, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90965-2.
- [46] P. Gierszewski *et al.*, «Canadian ceramic breeder technology: recent results», *Fusion Eng. Des.*, vol. 27, pp. 297-306, mar. 1995, doi: 10.1016/0920-3796(95)90142-6.
- [47] R. A. Verrall, O. D. Slagle, G. W. Hollenberg, T. Kurasawa, y J. D. Sullivan, «Irradiation of lithium zirconate pebble-bed in BEATRIX-II Phase II», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 902-907, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90966-0.
- [48] P. Hofmann y W. Dienst, «Chemical interactions of beryllium with lithium-based oxides and stainless steel», *J. Nucl. Mater.*, vol. 171, n.º 2-3, pp. 203-214, may 1990, doi: 10.1016/0022-3115(90)90367-V.
- [49] O. Renoult, J.-P. Boilot, J.-P. Korb, y M. Boncoeur, «Lithium sol-gel ceramics for tritium breeding applications», *J. Nucl. Mater.*, vol. 223, n.º 2, pp. 126-134, may 1995, doi: 10.1016/0022-3115(95)00018-6.
- [50] T. Hoshino, «Pebble fabrication of super advanced tritium breeders using a solid solution of $\text{Li}_2+x\text{TiO}_3+y$ with Li_2ZrO_3 », *Nucl. Mater. Energy*, vol. 9, pp. 221-226, dic. 2016, doi: 10.1016/j.nme.2016.05.004.
- [51] F. A. Hernández y P. Pereslavl'tsev, «First principles review of options for tritium breeder and neutron multiplier materials for breeding blankets in fusion reactors», *Fusion Eng. Des.*, vol. 137, pp. 243-256, dic. 2018, doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.09.014.
- [52] M. S. Ortman y E. M. Larsen, «Preparation and Melting Point of Octalithium Zirconate», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, n.º 8, p. C-142-C-144, ago. 1983, doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10114.x.
- [53] K. Shin-mura, S. Honda, T. Hoshino, y K. Sasaki, «Li vaporization property of Li_8ZrO_6 and Li_5AlO_4 as tritium breeders», *Fusion Eng. Des.*, vol. 136, pp. 869-873, nov. 2018, doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.025.

- [54] N. Roux, J. Mougin, B. Rasneur, E. Proust, L. Giancarli, y J. F. Salavy, «Current material and design studies for the utilization of Li₂ZrO₃ in the BIT blanket concept», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 862-867, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90958-X.
- [55] B. Rasneur, J. Mougin, y N. Roux, «Study of the thermomechanical and tritium release behaviour of Li₂ZrO₃ as tritium breeding ceramic for the European BIT blanket concept», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 923-926, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90970-9.
- [56] N. Roux, S. Tanaka, C. Johnson, y R. Verrall, «Ceramic breeder material development», *Fusion Eng. Des.*, vol. 41, n.º 1-4, pp. 31-38, sep. 1998, doi: 10.1016/S0920-3796(97)00140-3.
- [57] J. D. Lulewicz, N. Roux, G. Piazza, J. Reimann, y J. van der Laan, «Behaviour of Li₂ZrO₃ and Li₂TiO₃ pebbles relevant to their utilization as ceramic breeder for the HCPB blanket», *J. Nucl. Mater.*, vol. 283-287, pp. 1361-1365, dic. 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00298-1.
- [58] H. Pfeiffer, «Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors», en *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, vol. 1056, Y. H. Hu, Ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2010, pp. 233-253.
- [59] H. Pfeiffer y P. Bosch, «Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)», *Chem. Mater.*, vol. 17, n.º 7, pp. 1704-1710, abr. 2005, doi: 10.1021/cm047897+.
- [60] K. Nakagawa, «A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n.º 4, p. 1344, 1998, doi: 10.1149/1.1838462.
- [61] J. Ida y Y. S. Lin, «Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n.º 9, pp. 1999-2004, may 2003, doi: 10.1021/es0259032.
- [62] J. Ida, R. Xiong, y Y. S. Lin, «Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 36, n.º 1, pp. 41-51, abr. 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00151-5.
- [63] E. Ochoa-Fernández, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, y D. Chen, «Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation», *Catal. Today*, vol. 106, n.º 1-4, pp. 41-46, oct. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.146.
- [64] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, y D. Chen, «Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High-Temperature CO₂ Capture», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 6, pp. 1383-1385, mar. 2006, doi: 10.1021/cm052075d.
- [65] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, y D. Chen, «Synthesis and CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 25, pp. 6037-6046, dic. 2006, doi: 10.1021/cm061515d.
- [66] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, y D. Chen, «Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO₂ Capture Properties», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n.º 2, pp. 434-442, ene. 2008, doi: 10.1021/ie0705150.
- [67] Y. Duan y J. Lekse, «Regeneration mechanisms of high-lithium content zirconates as CO₂ capture sorbents: experimental measurements and theoretical investigations», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n.º 35, pp. 22543-22547, 2015, doi: 10.1039/C5CP03968A.
- [68] M. Armand y J.-M. Tarascon, «Building better batteries», *Nature*, vol. 451, n.º 7179, pp. 652-657, feb. 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [69] P. Kurzweil y K. Brandt, «Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems», en *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, 2019, pp. 47-82.
- [70] J. B. Goodenough y K.-S. Park, «The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 4, pp. 1167-1176, ene. 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [71] N. E. Galushkin, N. N. Yazvinskaya, y D. N. Galushkin, «Mechanism of Gases Generation during Lithium-Ion Batteries Cycling», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n.º 6, pp. A897-A908, 2019, doi: 10.1149/2.0041906jes.
- [72] M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen, y J. Wang, «Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 125, pp. 1061-1074, oct. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.131.
- [73] V. Natalia, F. Rahmawati, A. Wulandari, y A. Purwanto, «Graphite/Li₂ZrO₃ anode for a LiFePO₄ battery», *Chem. Pap.*, vol. 73, n.º 3, pp. 757-766, mar. 2019, doi: 10.1007/s11696-018-0626-0.
- [74] M.-Q. Li, M.-Z. Qu, X.-Y. He, y Z.-L. Yu, «Electrochemical properties of Li₂ZrO₃-coated silicon/graphite/carbon composite as anode material for lithium ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 188, n.º 2, pp. 546-551, mar. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.010.
- [75] H. Zhang, Y. Liu, T. Wang, Y. Yang, S. Shi, y G. Yang, «Li₂ZrO₃-coated Li₄Ti₅O₁₂ with nanoscale interface for high performance lithium-ion batteries», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 56-62, abr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.244.
- [76] J. Ni, H. Zhou, J. Chen, y X. Zhang, «Improved electrochemical performance of layered LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ via Li₂ZrO₃ coating», *Electrochimica Acta*, vol. 53, n.º 7, pp. 3075-3083, feb. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.026.
- [77] X. Yi et al., «Effective enhancement of electrochemical performance for spherical spinel LiMn₂O₄ via Li ion conductive Li₂ZrO₃ coating», *Electrochimica Acta*, vol. 134, pp. 143-149, jul. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.148.
- [78] J. Zhang et al., «Boosted electrochemical

- performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ via synergistic modification of Li⁺-Conductive Li₂ZrO₃ coating layer and superficial Zr-doping», *Electrochimica Acta*, vol. 343, p. 136105, may 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136105.
- [79] J. Li, Y. Liu, W. Yao, X. Rao, S. Zhong, y L. Qian, «Li₂TiO₃ and Li₂ZrO₃ co-modification LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material with improved high-voltage cycling performance for lithium-ion batteries», *Solid State Ion.*, vol. 349, p. 115292, jun. 2020, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115292.
- [80] C. Wang et al., «Li₂ZrO₃ coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for high performance cathode material in lithium batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 119, pp. 236-242, feb. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.038.
- [81] H. Wu, Z. Wang, S. Liu, L. Zhang, y Y. Zhang, «Fabrication of Li⁺-Conductive Li₂ZrO₃-Based Shell Encapsulated LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Microspheres as High-Rate and Long-Life Cathode Materials for Li-Ion Batteries», *ChemElectroChem*, vol. 2, n.º 12, pp. 1921-1928, dic. 2015, doi: 10.1002/celec.201500303.
- [82] Z. Shao, Y. Liu, Y. Chen, Z. Yu, y J. Li, «Significantly improving energy density of cathode for lithium ion batteries: the effect of Li-Zr composite oxides coating on LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂», *Ionics*, vol. 26, n.º 3, pp. 1173-1180, mar. 2020, doi: 10.1007/s11581-019-03306-9.
- [83] S. Huang et al., «Y-doped Li₂ZrO₆ : A Li-Ion Battery Cathode Material with High Capacity», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n.º 34, p. 10992-11003, sep. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04690.
- [84] Mauger, Julien, Paoletta, Armand, y Zaghbi, «Building Better Batteries in the Solid State: A Review», *Materials*, vol. 12, n.º 23, p. 3892, nov. 2019, doi: 10.3390/ma12233892.
- [85] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, y J. Zhang, «Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries», *Nano Energy*, vol. 33, pp. 363-386, mar. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.01.028.
- [86] C.-Z. Zhao et al., «Designing solid-state interfaces on lithium-metal anodes: a review», *Sci. China Chem.*, vol. 62, n.º 10, pp. 1286-1299, oct. 2019, doi: 10.1007/s11426-019-9519-9.
- [87] J. G. Kim et al., «A review of lithium and non-lithium based solid state batteries», *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 299-322, may 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.054.
- [88] G. K. Moiseev y N. A. Vatolin, «Interaction of Lithium Zirconates with Lithium under Equilibrium Conditions», *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 388, n.º 4/6, pp. 33-37, 2003, doi: 10.1023/A:1022583230330.
- [89] M. S. Shchelkanova, G. Sh. Shekhtman, A. V. Kalashnova, y O. G. Reznitskikh, «Lithium ion conductivity of solid solutions based on Li₈ZrO₆», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 22, n.º 9, pp. 2959-2964, sep. 2018, doi: 10.1007/s10008-018-3993-0.
- [90] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Synthesis and electrochemical properties of Li_{8-x}Zr_{1-x}Nb_xO₆ solid solutions», *Phys. Solid State*, vol. 55, n.º 4, pp. 707-709, abr. 2013, doi: 10.1134/S1063783413040227.
- [91] R. P. Rao, M. V. Reddy, S. Adams, y B. V. R. Chowdari, «Preparation and mobile ion transport studies of Ta and Nb doped Li₆Zr₂O₇ Li-fast ion conductors», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, n.º 1, pp. 100-105, ene. 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2011.09.015.
- [92] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Ionic conduction of Li_{8-2x}Mg_xZrO₆ solid solutions», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 46, n.º 7, pp. 780-783, jul. 2010, doi: 10.1134/S1023193510070104.
- [93] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Ionic conductivity of Li_{8-2x}Sr_xZrO₆», *Inorg. Mater.*, vol. 48, n.º 4, pp. 382-385, abr. 2012, doi: 10.1134/S0020168512030119.
- [94] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Electrochemical properties of solid solutions in the Li₈Zr_{1-x}Ce_xO₆ system», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 49, n.º 2, pp. 144-148, feb. 2013, doi: 10.1134/S1023193513020146.
- [95] A. V. Kalashnova, S. V. Plaksin, y G. Sh. Shekhtman, «Effect of Dopants on the Lithium Metazirconate Conductivity», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 56, n.º 6, pp. 467-476, jun. 2020, doi: 10.1134/S1023193520060075.
- [96] M. I. Pantyukhina, V. P. Obrosof, A. P. Stepanov, V. I. Voronin, y N. N. Batalov, «Study of ion transport in Li₂ZrO₃ solid electrolytes with different lithium isotope ratios», *Crystallogr. Rep.*, vol. 49, n.º 4, pp. 676-679, jul. 2004, doi: 10.1134/1.1780636.
- [97] O. L. Andreev, «Synthesis and Electrical Properties of Lithium Metazirconate», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 36, n.º 12, pp. 1335-1337, 2000, doi: 10.1023/A:1026672202194.
- [98] Y. Zou y A. Petric, «Thermodynamic stability of the lithium zirconates and lithium yttrate», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 55, n.º 6, pp. 493-499, jun. 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90154-6.
- [99] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, A. P. Stepanov, y A. L. Buzlukov, «Investigation of ion transport in Li₈ZrO₆ and Li₆Zr₂O₇ solid electrolytes», *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, vol. 74, n.º 5, pp. 653-655, may 2010, doi: 10.3103/S1062873810050199.
- [100] Y. Liu y X. Hua, «Preparation of Li₆Zr₂O₇ Nanofibers with High Li-Ion Conductivity by Electrospinning», *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13, n.º 3, pp. 579-583, may 2016, doi: 10.1111/ijac.12529.
- [101] C. Delmas, A. Maazaz, F. Guillen, C. Fouassier, J. M. Réau, y P. Hagenmuller, «Des conducteurs ioniques pseudo-bidimensionnels: Li₈MO₆ (M = Zr, Sn), Li₇LO₆ (L = Nb, Ta) et Li₆In₂O₆», *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, n.º 5, pp. 619-625, may 1979, doi: 10.1016/0025-5408(79)90044-8.
- [102] S. Cao et al., «Modeling, Preparation, and Elemental Doping of Li₇La₃Zr₂O₁₂ Garnet-Type Solid Electrolytes: A Review», *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 56, n.º

- 2, pp. 111-129, mar. 2019, doi: 10.4191/kcers.2019.56.2.01.
- [103] A. J. Samson, K. Hofstetter, S. Bag, y V. Thangadurai, «A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries», *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n.º 10, pp. 2957-2975, 2019, doi: 10.1039/C9EE01548E.
- [104] A. V. Kalashnova, S. V. Plaksin, E. G. Vovkotrub, y G. Sh. Shekhtman, «Electric Conductivity of Lithium Metazirconate», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 54, n.º 9, pp. 709-713, sep. 2018, doi: 10.1134/S1023193518090033.
- [105] Y. Liao, P. Singh, K.-S. Park, W. Li, y J. B. Goodenough, « $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ interstitial lithium-ion solid electrolyte», *Electrochimica Acta*, vol. 102, pp. 446-450, jul. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.029.
- [106] Ya. V. Baklanova *et al.*, «Synthesis and physicochemical properties of $\text{Li}_2\text{MxZr}_{1-x}\text{O}_3-\delta$ (M = Nb, Ti; x = 0.05, 0.1) solid solutions», *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, vol. 78, n.º 4, pp. 320-322, abr. 2014, doi: 10.3103/S1062873814040054.
- [107] S. Ito *et al.*, «A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ coated $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$ and a sulfide based electrolyte», *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 943-950, feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.005.
- [108] Y.-J. Kim, R. Rajagopal, S. Kang, y K.-S. Ryu, «Novel dry deposition of LiNbO_3 or LiZrO_3 on $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$ for high performance all-solid-state lithium batteries», *Chem. Eng. J.*, vol. 386, pp. 123975, abr. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123975.
- [109] A. Bohlouli y L. Mahdavian, «Catalysts used in biodiesel production: a review», *Biofuels*, pp. 1-14, feb. 2019, doi: 10.1080/17597269.2018.1558836.
- [110] G. Sahu *et al.*, «A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route», *ChemBioEng Rev.*, vol. 5, n.º 4, pp. 231-252, ago. 2018, doi: 10.1002/cben.201700014.
- [111] Y. Ding, H. Sun, J. Duan, P. Chen, H. Lou, y X. Zheng, «Mesoporous Li/ZrO_2 as a solid base catalyst for biodiesel production from transesterification of soybean oil with methanol», *Catal. Commun.*, vol. 12, n.º 7, pp. 606-610, mar. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2010.12.019.
- [112] S. Al-Zuhair, «Production of biodiesel: possibilities and challenges», *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 1, n.º 1, pp. 57-66, sep. 2007, doi: 10.1002/bbb.2.
- [113] N. Kaur y A. Ali, «Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 489, pp. 193-202, ene. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.013.
- [114] K. Narasimharao y T. T. Ali, «Effect of preparation conditions on structural and catalytic properties of lithium zirconate», *Ceram. Int.*, vol. 42, n.º 1, pp. 1318-1331, ene. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.068.
- [115] G. Aguila, D. Salinas, R. Jiménez, S. Guerrero, y P. Araya, « ZrO_2 -SUPPORTED ALKALI METAL (Li, Na, K) CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION», *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 61, n.º 4, pp. 3233-3238, dic. 2016, doi: 10.4067/S0717-97072016000400017.
- [116] A. Kaur y A. Ali, «Lithium Zirconate as a Selective and Cost-Effective Mixed Metal Oxide Catalyst for Glycerol Carbonate Production», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n.º 7, pp. 2667-2679, feb. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05747.
- [117] J. C. J. Bart, N. Palmeri, y S. Cavallaro, «Valorisation of the glycerol by-product from biodiesel production», en *Biodiesel Science and Technology*, Elsevier, 2010, pp. 571-624.
- [118] B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga, y K. Morita, «The Effect of Platinum-coatings on Hydrogen- and Water-absorption and Desorption Characteristics of Lithium Zirconate», *Phys. Procedia*, vol. 66, pp. 287-291, 2015, doi: 10.1016/j.phpro.2015.05.036.
- [119] K. Ebrahim, «Dye Sensitized Solar Cells - Working Principles, Challenges and Opportunities», en *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, L. A. Kosyachenko, Ed. InTech, 2011.
- [120] H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, y Siddaramaiah, «Preparation of Polyvinyl Alcohol-Lithium Zirconate Nanocomposite Films and Analysis of Transmission, Absorption, Emission Features, and Electrical Properties.», *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n.º 9, pp. 4771-4781, mar. 2013, doi: 10.1021/jp311828n.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Nicolás G. Orsetti

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
norsetti@quimica.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Licenciado en Química de la UNLP. Actualmente se encuentra realizando su doctorado sobre la síntesis, procesamiento y caracterización de láminas delgadas de zirconato de litio. Tiene experiencia en asfaltenos presentes en petróleos nacionales.

Sofía Gómez

Diag. 113 y 64
La Plata 1900 - Argentina
sofia.gomez@ing.unlp.edu.ar
<http://www.inifta.unlp.edu.ar>

Ingeniera Química, Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, y docente de la UNLP. Actualmente se desempeña como becaria postdoctoral de CONICET en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas INIFTA.

Juan Pablo Yasnó

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
jpyasno@cetmic.unlp.edu.ar; jpyasno@hotmail.com
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Ingeniero Físico, Magíster y Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Actualmente es Investigador Postdoctoral en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC. Tiene experiencia en materiales cerámicos avanzados.

Martina Gamba

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
martina.gamba@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Docente de la UNLP e Investigadora de CONICET. Investiga materiales para baterías de litio e integra el Grupo de Estudios en Geopolítica y Bienes Comunes de la UBA. Forma parte del Foro Interuniversitario de Especialistas en Litio de la Argentina.

Gustavo Suárez

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
gsuarez@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Investigador independiente de CONICET y profesor adjunto en la UNLP. Autor de más de 50 trabajos publicados en revistas internacionales. Tiene experiencia en el procesamiento de materiales basados en zirconia y compuestos de NTC.