



## MÁSTER INTERUNIVERSITARIO EN QUÍMICA

---

# MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

---

CURSO ACADÉMICO:

CONVOCATORIA:  1ª

2ª

UNIVERSIDAD:

**TÍTULO DEL TRABAJO:**

Síntesis y caracterización de derivados composicionales del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  como electrodos positivos en baterías de ion sodio.

**ESTUDIANTE:**

Ana Elisa Criado Delgado

**TUTOR(es):**

- Pedro Lavela Cabello
- Carlos Pérez Vicente

Fecha: 05/07/2019

**VºBº Tutor(es)**

Fdo: Pedro Lavela Cabello  
Carlos Pérez Vicente

**El Estudiante**

Fdo: Ana Elisa Criado Delgado

## Índice general

Resumen.....	1
1. Introducción.....	2
1.1. Celda galvánica.....	3
1.1.1. Potencial de celda.....	5
1.1.2. Capacidad de la celda.....	5
1.2. Baterías de ion litio.....	6
1.2.1. Sostenibilidad de un mercado basado exclusivamente en baterías de ion litio.....	7
1.3. Baterías de ion sodio.....	9
1.3.1. Mecanismos de reacción electroquímica con sodio.....	11
1.4. Materiales para cátodos.....	12
1.5. Compuestos polianiónicos. Estructura NASICON.....	13
2. Objetivos.....	19
3. Materiales y métodos.....	20
3.1. Síntesis de $\text{Na}_3\text{VAl}(\text{PO}_4)_3$ .....	20
3.2. Técnicas de caracterización de los materiales.....	22
4. Resultados y discusión.....	38
4.1. Difracción de Rayos X.....	38
4.2. Espectroscopía Raman.....	41
4.3. Contenido de carbón.....	44
4.4. Análisis morfológico.....	46
4.5. Espectroscopía XPS.....	50
4.6. Estudios teóricos previos sobre la extracción de sodio.....	51
4.7. Caracterización electroquímica.....	52
4.7.1. Ciclado galvanostático.....	52
Conclusiones.....	63
Bibliografía.....	65

## Índice de figuras

Figura 1. Esquema de una celda galvánica.....	4
Figura 2. Estimación de la demanda anual de equivalentes de carbonato de litio (inglés, LCE) para diversas aplicaciones de las baterías de ion litio.....	7
Figura 3. Mapa de los recursos naturales de litio indicando los recursos y reservas disponibles. Los países con salmueras parecen en azul, aquellos con mineral en azul, y con ambos en violeta.....	8
Figura 4. Funcionamiento de una batería de ion sodio.....	9
Figura 5. Diagrama esquemático que muestra la influencia de la covalencia M-O en el nivel de energía orbital. Es la energía necesaria para conducir un electrón al estado de vacío.....	15
Figura 6. Estructura NASICON del $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .....	17
Figura 7. Esquema del procedimiento de síntesis basado en el método sol-gel empleado para la preparación de las muestras.....	21
Figura 8. Esquema del fenómeno de difracción de rayos-X.....	23
Figura 9. Un fotón incidente causa la expulsión de un fotoelectrón.....	31
Figura 10. Celdas tipo Swagelok <sup>TM</sup> de dos y tres electrodos.....	35
Figura 11. Diagramas de DRX de las muestras con composición $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ obtenidas a pH=9 y calentadas a diferentes temperaturas. ....	38
Figura 12. Diagramas de DRX de la muestra con composición nominal $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ obtenidos a diferentes valores de pH y $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ obtenidos a pH = 9.....	40
Figura 13. Gráfico de los parámetros de celdas unidad frente al contenido de Al.....	41
Figura 14. Espectros Raman de las muestras seleccionadas. Para mayor claridad, las bandas descompuestas han sido etiquetadas.....	42
Figura 15. Espectros de RNM de $^{27}\text{Al}$ para las muestras objeto de estudio registradas a 15 KHz.....	45

Figura 16. Imágenes SEM y TEM de las muestras de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sustituidas con Al.....	47
Figura 17. Espectro EDX y mapas para los elementos Na, V, Al P y O Si en a) NVAIP-7; b) NVAIP-9; c) NVAIP-11 y d) NVAI08P-9.....	48
Figura 18. Espectros fotoelectrónicos de rayos X a nivel de núcleo V2p para muestras de NVAIP-9 y NVAI08P-9 y para el electrodo de NVAIP cargado a 4,3 V.....	50
Figura 19. Perfil de voltaje calculado para $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_x\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ frente a sodio en función del contenido de sodio.....	52
Figura 20. Curva de valoración intermitente galvanostática para el NVAIP-9.....	54
Figura 21. Gráficos de la región lineal de impedancia real frente a la frecuencia recíproca utilizada para el cálculo de los coeficientes de difusión aparentes para a) NVAIP-7 y b) NVAIP-11 y c) Diagrama de los coeficientes de difusión aparentes frente a la capacidad normalizada.....	56
Figura 22. Carga y descarga galvanostática y curvas de descarga de los tres primeros ciclos de semiceldas de sodio ensambladas con las muestras estudiadas como electrodos de trabajo. Velocidad cinética: C/5.....	58
Figura 23. Curva de carga y descarga del primer ciclo de semiceldas de sodio ensambladas con una muestra de NVAIP9 como electrodo de trabajo y cicladas a diferentes temperaturas. Velocidad cinética: C/10.....	59
Figura 24. Curvas de carga y descarga a velocidades comprendidas entre C/5 y 5C de semiceldas de sodio ensambladas con muestras de $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ .....	60
Figura 25. a) Gráfico de la capacidad de semiceldas de sodio ensambladas con las muestras estudiadas como electrodos de trabajo frente al número de ciclos desde la cinética C/5 a 5C y luego un ciclado a C/5 durante un tiempo; b) Gráfico de la polarización de la celda de carga y descarga frente a la corriente aplicada.....	61

Figura 26. Gráficos de Nyquist para las muestras de $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ sustituido con Al y obtenidas a valores de pH de 7 a 11.....	63
---	----

## **Índice de tablas**

Tabla 1. Propiedades de los elementos litio y sodio usados en baterías..	11
Tabla 2. Parámetros de los componentes utilizados en la descomposición de los espectros de Raman de las muestras seleccionadas representadas en la Figura 14 (NVAIP-9(700), NVAIP-9 y NVAI08P-9).....	43
Tabla 3. Parámetros de celda unitaria romboédrica y contenido de carbono para las muestras de $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ calentadas a $650^\circ\text{C}$ .....	44

## Resumen

Se han sintetizado compuestos  $C@Na_3V_{2-x}Al_x(PO_4)_3$  altamente sustituidos con Al y que presentan una estructura tipo NASICON mediante una ruta sol-gel sencilla, fácilmente escalable y muy reproducible. Se prepararon varias muestras modificando el valor de pH de la disolución precursora, la temperatura de calcinación y el contenido de Al para optimizar el comportamiento electroquímico de este material como cátodo en baterías de ion sodio. Se han estudiado sus características estructurales, químicas y morfológicas utilizando técnicas de estado sólido, como la difracción de rayos X, espectroscopías Raman y XPS,  $^{27}Al$  MAS NMR y microscopías electrónicas.

La extracción electroquímica de Na se caracteriza por la presencia de dos mesetas bien diferenciadas. La primera meseta, que aparece aproximadamente a 3.4 V, muestra una elevada ciclabilidad y se debe al par redox  $V^{4+}/V^{3+}$ . La segunda meseta, a aproximadamente 4.0 V, corresponde al par redox  $V^{5+}/V^{4+}$ , como demuestra la técnica de XPS. Esta segunda meseta es menos reversible durante la siguiente descarga. La muestra  $Na_3V_{1.2}Al_{0.8}(PO_4)_3$  proporciona una capacidad de  $89 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  y una excelente eficiencia coulombica incluso en la meseta de alto voltaje.

## Abstract

Highly Al substituted  $C@Na_3V_{2-x}Al_x(PO_4)_3$  compounds, with a NASICON structure, are synthesized by a single and easily scalable sol-gel route. Several samples were prepared by changing the pH value of the precursor solution, calcination temperature and Al content to optimize the electrochemical behavior as cathode for sodium-ion batteries. Their structural, chemical and morphological features will be described at the light of solid state powerful techniques such as X-Ray diffraction, Raman, and XPS spectroscopies,  $^{27}Al$  MAS NMR and electron microscopies.

The electrochemical Na extraction is characterized by the presence of two plateaus. The first one at ca. 3.4 V is assigned to the  $V^{4+}/V^{3+}$  redox pair, and show a good cyclability. The second plateau at ca. 4.0 V can be assigned to the  $V^{5+}/V^{4+}$  pair, as evidenced by XPS. This second plateau is less reversible during further discharge.  $Na_3V_{1.2}Al_{0.8}(PO_4)_3$  delivers  $89 \text{ mA h g}^{-1}$  and excellent coulombic efficiency even at the high voltage plateau.

## **1. Introducción**

Las baterías de ion litio son indudablemente los dispositivos de almacenamiento recargables más populares. Debido a su éxito, han llegado hasta el punto de desplazar del mercado casi por completo a otros sistemas como las baterías Ni-metal hidruro, que han tenido gran éxito en anteriores décadas. Entre sus ventajas se encuentran su elevada densidad de energía, bajo peso y buena ciclabilidad, y por ello, han conquistado el mercado de la electrónica portátil y su miniaturización.

Después de su gran éxito, la sociedad actual se plantea si estos dispositivos pueden ser la base para conseguir un uso más racional de la energía que implique una gestión eficaz de la demanda y una sustitución de combustibles fósiles por fuentes renovables. Éstas son muy importantes ya que tienen una serie de ventajas como la protección del medio ambiente, la estabilidad de su precio y que son hipotéticamente ilimitadas. Mientras que entre sus desventajas se encuentran que dependen de factores estacionales y, por tanto, tienen carácter intermitente, por lo que no es fácil su integración en la red eléctrica de forma segura. Por ello, son necesarios sistemas que puedan almacenar la energía sobrante y liberarla en periodos de menor producción [1, 2].

Actualmente, se están ensayando sistemas de largo plazo que permiten almacenar grandes cantidades de energía para una gestión eficaz de la producción y consumo de energía. Entre ellos podemos destacar las centrales de aire comprimido y las centrales hidráulicas de bombeo. Estos sistemas pueden ser muy eficientes, pero dependen fuertemente de que exista una localización geográfica adaptada a sus características [3, 4]. En cambio, las baterías, cuyos avances han aumentado en los últimos años, poseen ventajas como sistemas de almacenamiento energético tales como [5]:

- Alta densidad energética.
- Alta eficiencia en el abastecimiento de energía, potencia y capacidad.

- Capaces de satisfacer las necesidades de la red.
- Ciclos de vida largos.
- Bajo mantenimiento.
- Tiempos de fabricación cortos y posibilidad de diseños flexibles según las distintas aplicaciones a las que se destine.

La madurez tecnológica alcanzada y el progresivo abaratamiento de costes han logrado que las baterías se estén ensayando actualmente como sistemas de almacenamiento en instalaciones de generación de energía renovable [6, 7]. La selección apropiada de batería, como plomo-ácido, ion litio, y vanadio redox, entre otras, permite abarcar un rango significativo de capacidad de almacenaje y potencia. Con ello es posible abastecer las necesidades de almacenamiento de energía desde corto plazo (segundos a minutos) hasta largo plazo (horas a días) [6]. La empresa A123 Systems ha instalado un conjunto de baterías de ion litio con capacidad de 9 MW h en varias localizaciones que permiten integrar establemente fuentes de energía renovable a la red [7].

### **1.1. Celda galvánica**

Una celda galvánica es un dispositivo capaz de transformar la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica a través de una reacción redox. Su nombre se debe a los científicos italianos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes describieron al final del siglo XVIII, “experiencias de la electricidad generada por el simple contacto mutuo de metales de diferente especie, o simplemente conductores también diferentes entre ellos, ya sean líquidos o conteniendo algún humor, a lo que deben propiamente su poder conductor” [8].

El término batería procede de la posibilidad de ensamblar las celdas en serie o en paralelo. Si las celdas se conectan en serie, el terminal de salida de un dispositivo se enlaza al terminal de entrada de la siguiente celda sumando sus respectivos voltajes. Mientras que, si las pilas están

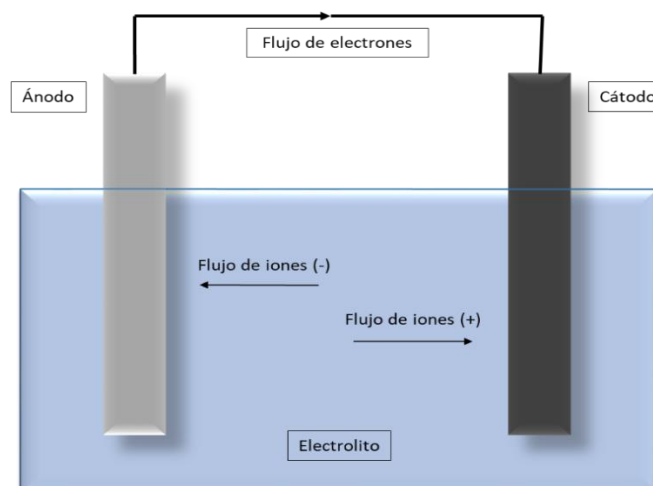


conectadas en paralelo, se conectan los puntos de entrada de todos los dispositivos entre sí, de forma que se suman sus capacidades.

Las partes principales de una celda galvánica son:

- Cátodo: es aquel electrodo donde se produce la reducción durante la descarga.<sup>1</sup>
- Ánodo: es aquel electrodo donde se produce la oxidación durante la descarga.<sup>1</sup>
- Electrolito: es el medio conductor de los iones y está formado generalmente por un disolvente en el que se encuentra disuelta una sal.

En cuanto al funcionamiento de la celda galvánica, durante la descarga el ánodo se oxida espontáneamente y cede electrones al circuito externo. De esta forma, se genera una fuerza electromotriz. Por otra parte, el cátodo recibe estos electrones del circuito y se reduce. La transferencia de carga eléctrica que tiene lugar a través del circuito eléctrico tiene que ser compensada produciéndose una migración de iones positivos desde el ánodo hasta el cátodo gracias al electrolito (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema de una celda galvánica.

<sup>1</sup> Si bien hay que tener en cuenta que los términos cátodo y ánodo se encuentran referidos a la descarga, durante la carga dichos términos se invierten. En esta memoria los términos cátodo y ánodo se referirán siempre a su función durante la descarga de la batería independientemente de que realmente se esté cargando o descargando.

Comúnmente, se denomina 'pila' al dispositivo que transforma directamente la energía química en energía eléctrica, mediante una reacción electroquímica espontánea pero irreversible, por tanto, son no recargables. Podemos citar como ejemplo más extendido las pilas alcalinas de manganeso. En cambio, se denomina 'batería' al dispositivo que acumula energía durante la carga y la libera en la descarga. Se basan en reacciones químicas reversibles, siendo las baterías de ion litio el ejemplo más conocido actualmente.

La energía liberada (E) por una celda galvánica viene dada por la siguiente expresión:

$$E = \int V dQ \quad (1)$$

donde los dos parámetros que definen la energía liberada por una pila o batería son el potencial de celda (V) y la capacidad (Q).

### 1.1.1. Potencial de celda

Cuando el electrodo, que es normalmente un conductor electrónico (M), se pone en contacto con un electrólito que contiene sus iones ( $M^+$ ), puede mostrar dos tendencias. Bien, los átomos del metal se oxidan espontáneamente y pasan a disolución liberando electrones al electrodo o los átomos de la disolución se reducen espontáneamente tomando electrones del metal y se incorporan a la superficie del metal. Si dos materiales con tendencia opuesta se conectan por un circuito externo se produce un flujo de electrones. Para compensar la carga, los iones positivos desprendidos del metal fluyen a través de la disolución electrolítica. El potencial de la celda vendrá dado por los valores de los potenciales de los electrodos implicados según la ecuación:

$$E^0_{\text{Celda}} = E^0_{\text{Cátodo}} - E^0_{\text{Ánodo}} \quad (2)$$

### 1.1.2. Capacidad de la celda

La capacidad hace referencia al total de carga (Q) liberada o almacenada por la reacción redox. Se expresa como el producto de la corriente del circuito externo (I) y durante un tiempo (t). Este concepto procede

directamente de la primera ley de Faraday que expresa como la masa de una sustancia producida en una electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad empleada. Lo cual se puede expresar también de forma inversa para la generación de electricidad. Por tanto, la cantidad de carga que puede acumular una celda dependerá directamente del número de moles de sustancia que contengan los electrodos de la batería y del número de electrones que participen en la reacción redox (valencia). Se mide en unidades de carga. Basándonos en las leyes de Faraday, un equivalente gramo de material de electrodo suministra 96485 C o 26.8 A h.

En el campo de las baterías, los valores de capacidad se normalizan en términos gravimétricos (habitualmente en mA·h·g<sup>-1</sup>) o volumétricos (mA·h·mL<sup>-1</sup>). Se utiliza los términos gravimétricos cuando las baterías son utilizadas para dispositivos que requieren movilidad y autonomía, los términos volumétricos se utilizan cuando se requieren aplicaciones para almacenamiento de energía a gran escala.

## **1.2. Baterías de ion litio**

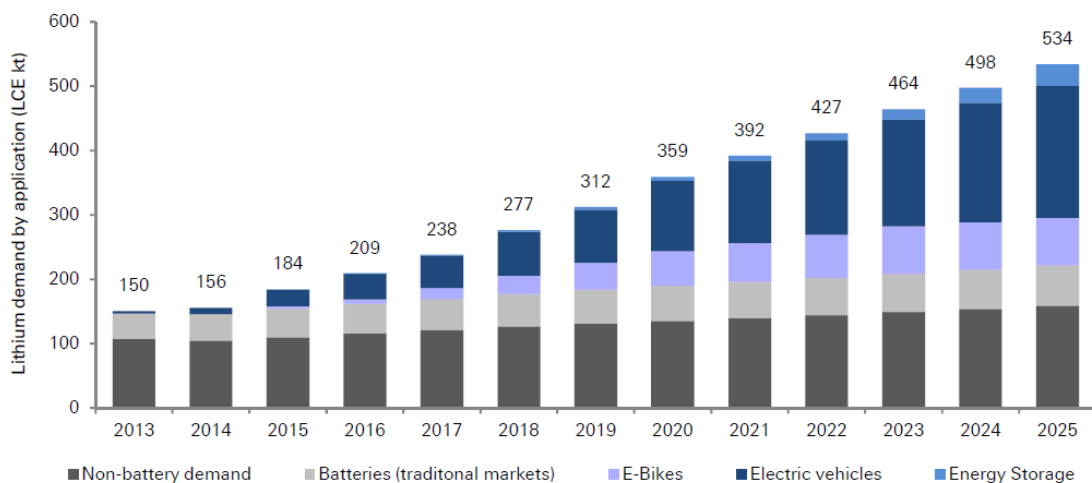
El concepto de batería de ion litio se basa en la sustitución del ánodo de litio metal por un material que pueda reaccionar reversiblemente con el litio por encima de 0 V frente al par redox Li<sup>+</sup>/Li [9]. El movimiento de los iones litio entre los dos polos de la celda durante la carga y la descarga se permite debido a la existencia de dos electrodos de intercalación y siguen un movimiento que se puede describir como el de una mecedora. Simultáneamente, los electrones circulan por el circuito externo de la celda. Estas baterías son denominadas como ion litio, batería mecedora o rocking chair. La transferencia de iones en estas baterías fue propuesto por primera vez por Armand [10] y fue demostrado de forma experimental por Lazzari y Scrosati [11].

La primera batería de ion litio empleó un electrodo de carbono como material anódico y como material catódico  $\text{LiCoO}_2$ . Fue desarrollada en 1990 por los laboratorios Sony [12].

Estas baterías permiten el uso de diferentes materiales para electrodos negativos como C, Sn, Si, etc. Mientras que como electrodos positivos se pueden usar materiales tales como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  [13, 14]. Muchos de estos sistemas no han sido comercializados con éxito.

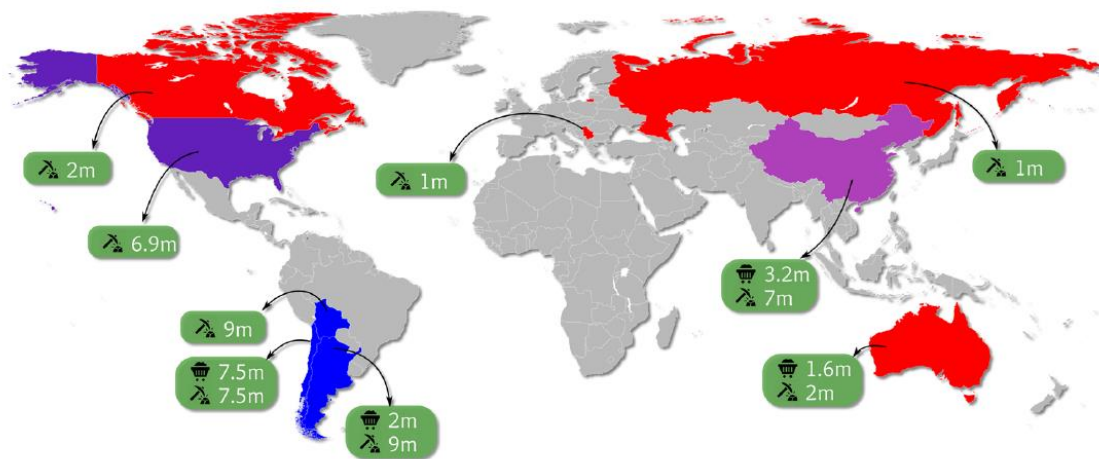
### 1.2.1. Sostenibilidad de un mercado basado exclusivamente en baterías de ion litio.

La aplicación de las baterías de ion litio a nuevos mercados como el transporte eléctrico y el almacenamiento de energías renovables producirá un aumento considerable de la demanda del litio (Figura 2). En los últimos años, se ha alcanzado la producción de 160.000 toneladas de carbonato de litio al año, de las cuales cerca de un 25% es destinado al mercado de las baterías, lo que contribuye a un aumento acusado del precio del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  durante la primera década del presente siglo [15, 16].



**Figura 2.** Estimación de la demanda anual de equivalentes de carbonato de litio (inglés, LCE) para diversas aplicaciones de las baterías de ion litio [17].

Se debe considerar también que los sistemas ion litio presentan diversas limitaciones, tales como fallos de seguridad en condiciones extremas de temperaturas, choque y abuso; así como una velocidad de carga limitada. Además, la alta demanda del público para su implementación en vehículos eléctricos necesitará satisfacer requisitos tales como un significativo incremento de las capacidades y velocidades máximas de carga, así como una vida útil más larga. Aunque quizás aquello que provoca más recelos es la dificultad de establecer un mercado seguro de suministros de minerales. Ello puede ocasionar implicaciones ambientales, pero principalmente, importantes tensiones sociales y políticas, ya que las reservas de litio están fuertemente concentradas en la zona de los Andes, región conocida comúnmente como el triángulo ABC (Argentina, Bolivia y Chile). Cabe esperar que una amplia adopción de las baterías de ion litio para vehículos eléctricos añada tensiones al mercado. En algunos escenarios, se predice incluso que el suministro de litio sea insuficiente para satisfacer su abastecimiento (Figura 3). ¿Estamos por tanto creando una burbuja de litio?



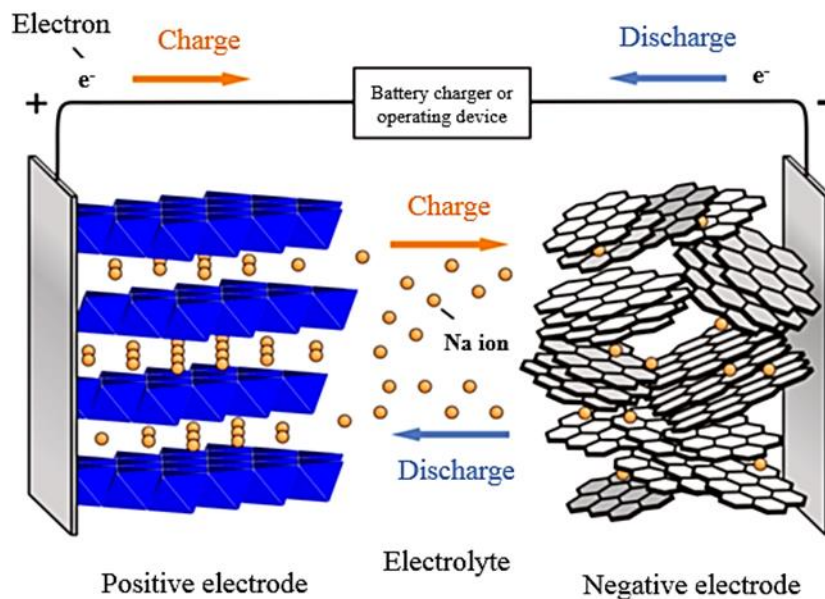
**Figura 3.** Mapa de los recursos naturales de litio indicando los recursos y reservas disponibles. Los países con salmueras parecen en azul, aquellos con mineral en azul, y con ambos en violeta [18].

Esta es la razón por la que empieza a contemplarse la idea de no poder abastecer todas las expectativas tecnológicas de almacenamiento eléctrico

sólo con el uso de las baterías de ion litio. Las investigaciones se tienen que centrar por tanto, en encontrar sistemas electrónicos alternativos que sustituyan el litio por otros elementos. Entre las alternativas a las baterías de ion Li destacamos las baterías de ion sodio [19], ion magnesio [20], ion calcio [21] e ion aluminio [22].

### 1.3. Baterías de ion sodio

Las baterías de ion sodio (SIB) poseen los mismos componentes que cualquier celda galvánica. Los materiales de los electrodos son capaces de reaccionar reversiblemente con los iones sodio que proceden del contra-electrodo a través de electrólito. En la figura 4 se muestra un esquema del funcionamiento de una celda de ion sodio.



**Figura 4.** Funcionamiento de una batería de ion sodio [23].

Como se puede observar en el esquema, durante la carga, los iones sodio del electrodo positivo se extraen con un voltaje de trabajo alrededor o por encima de 3 V frente al par  $Na^+/Na$ . Estos iones viajan a través del electrólito (acuoso o no) y se insertan en el electrodo negativo, cuyo potencial de

operación es idealmente inferior a 1V frente a  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Los electrones, durante la carga se transportan desde el electrodo positivo al electrodo negativo a través del circuito externo, mientras que durante la descarga ocurre lo contrario. La energía libre del par redox permite que la reacción continúe espontáneamente, ofreciendo energía para el dispositivo que está siendo alimentado por la batería.

La similitud entre la química de inserción de litio y sodio permite emplear compuestos muy similares como electrodos positivos y, por esta razón, los conocimientos adquiridos en la era del litio pueden servir de base para el desarrollo de nuevos sistemas. Quizás por esta razón, las baterías de ion sodio son las que más han avanzado recientemente. De esta forma, en los últimos años ha crecido enormemente el interés por el estudio del ion sodio como elemento huésped en procesos de inserción electroquímica [19, 23-29].

Ya en el año 1980 se investigaron algunas baterías de ion sodio, pero los mejores resultados usando el material de litio hicieron que se abandonara su estudio de forma temporal. Actualmente, el interés por el estudio de las baterías de ion sodio ha aumentado ya que se han descubierto nuevos materiales catódicos y anódicos que han disminuido la diferencia de rendimiento respecto a las baterías de ion litio. En cualquier caso, no debemos considerar los dispositivos de ion Na como sustitutos de los análogos de ion Li altamente competitivos, sino considerar que estos dispositivos de almacenamiento de electricidad deben encontrar su propia aplicabilidad. Por ejemplo, su uso en grandes baterías estacionarias y de transporte, que requieren enormes cantidades de materiales de electrodos, en cuyo caso el uso de reactivos de sodio más baratos puede ser beneficioso.

Aunque la electroquímica es similar en ambos tipos de baterías, también hay diferencias entre estos dos elementos. Los iones de sodio tienen mayor radio iónico que los iones de litio, el peso molecular del sodio es  $22,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mayor que en el caso del litio que es  $6,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Además, el sodio tiene menor potencial de reducción frente al hidrógeno,  $-2,71\text{V}$ , que el del litio que es  $-3,04\text{V}$ . Estas diferencias se pueden observar en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades de los elementos litio y sodio usados en baterías [23, 28].

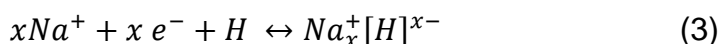
	<b>Litio</b>	<b>Sodio</b>
<b>Peso atómico (g·mol<sup>-1</sup>)</b>	6,96	22,99
<b>Radio iónico de Shannon (Å)</b>	0.76	1.02
<b>Capacidad gravimétrica (A·h·kg<sup>-1</sup>)</b>	3861	1166
<b>Punto de fusión (°C)</b>	180.5	97.7
<b>Potencial (V)*</b>	-3,04	-2,71
<b>Energía de solvatación en PC (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	215.8	158.2
<b>Coordinación preferente</b>	Octaédrico y tetraédrico	Octaédrico y prisma trigonal

**\*Referido al potencial estándar de hidrógeno**

### 1.3.1. Mecanismos de reacción electroquímica con sodio

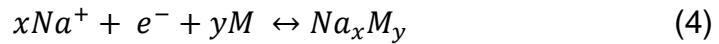
Los mecanismos por los que el sodio reacciona con el material del electrodo son variados. El mecanismo de inserción es propio de los materiales que actúan como cátodo. En cuanto a los materiales que actúan como ánodos, se conocen materiales que reaccionan reversiblemente por mecanismos de inserción (carbones), aleación (estaño o silicio) y conversión (óxidos de níquel, hierro o cobalto). A continuación, se describen brevemente los fundamentos de cada mecanismo.

- Reacciones de inserción: ocurren cuando los iones sodio se introducen en la red anfitrión que forma el electrodo (H). Cuando los cambios estructurales en la red anfitrión son muy pequeños, generalmente una expansión del retículo cristalino, se dice que la reacción es topotáctica. En ese caso, el proceso de inserción es muy reversible y estos electrodos pueden ser cargados y descargados varias veces sin perder su estabilidad mecánica. La reacción de forma simplificada es:



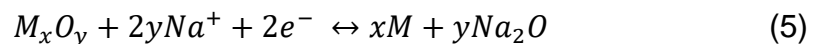


- Reacciones de aleación: ocurren cuando reacciona el sodio con un elemento matriz que puede ser Si, Sn, Al, etc. [30]. En estos casos se forma un compuesto intermetálico. Esta reacción reversible es la siguiente:



Los compuestos intermetálicos tienen la ventaja de que pueden almacenar y liberar una gran cantidad de sodio. En cambio, sufre cambios importantes en el volumen del electrodo que finalmente provocan su degradación.

- Reacciones de conversión: ocurren cuando el sodio reacciona con óxidos de metales de transición a través del proceso de conversión, desplazando el metal de su unión con el oxígeno [31]. La reacción de forma simplificada es:



donde M es el metal (Co, Cu, Ni, etc). En este tipo de reacciones, el óxido de metal de transición se reduce y se forman nanopartículas del metal M que se encuentran embebidas en una matriz de Na<sub>2</sub>O. Durante la carga, se forma el óxido de metal de transición de nuevo y se conserva el carácter nanométrico de las partículas que se forman en la descarga. La naturaleza nanométrica hace que estos materiales proporcionen altas capacidades para almacenar sodio durante un gran número de ciclos.

#### **1.4. Materiales para cátodos**

Entre los materiales que se usan como electrodos positivos podemos distinguir dos grandes familias que incluyen a los óxidos de estructura laminar y los compuestos polianiónicos. En ambos casos, la inserción es el mecanismo de reacción con el sodio.

Los óxidos laminares de estequiometría ( $\text{NaM}_T\text{O}_2$ ) ( $M_T$ : Mn, Fe, Co, Ni, etc.) tienen una red estructural resistente a los cambios estructurales durante el ciclado, aunque tienen tendencia a absorber moléculas de agua en el espacio interlaminar [32-34]. Cada elemento de transición tiene diferente potencial de trabajo y capacidad que hace que tengan una electroquímica diversa que permite un ajuste fino de la densidad energética [35]. Las estructuras cristalinas de estas compuestas son ligeramente diferentes a los compuestos de litio con estequiometría  $\text{LiM}_T\text{O}_2$ . El sodio se localiza bien en huecos octaédricos o prismáticos originando apilamientos del tipo O3 (ABCABC) o bien P2 (ABBA) y P3 (ABBCCA) [36]. Los iones sodio se transportan de una forma más rápida en las fases P2 que en las fases O3, además la transición de una fase P2 a otra tiene lugar más difícilmente ya que implica la rotación de octaedros  $\text{MO}_6$  y la ruptura de los enlaces M-O. Por ello, es de esperar que las fases P2 tengan un mejor rendimiento electroquímico debido a la ausencia de cambios estructurales importantes. Es importante determinar el contenido de sodio en los espacios interlaminares de estos materiales. Su presencia, así como la de otros cationes electroquímicamente inactivos en dicha interlámina, tales como,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , etc. pueden estabilizar la estructura de la fase P2.

### **1.5. Compuestos polianiónicos. Estructura NASICON**

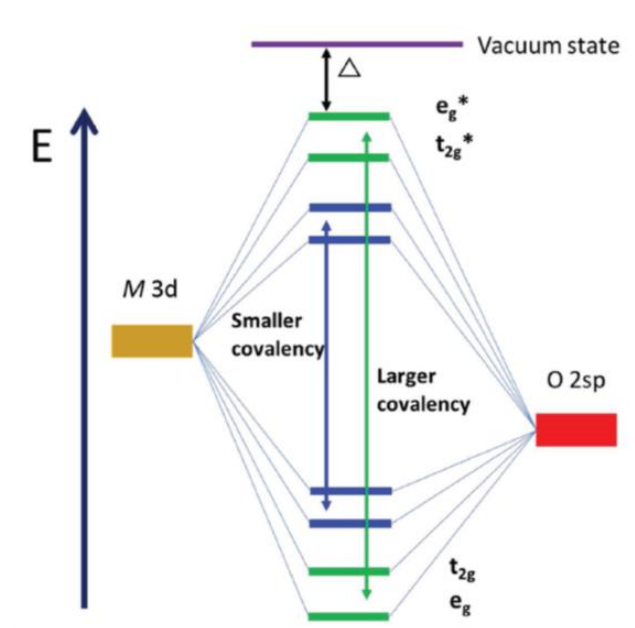
La carencia de voltajes suficientemente altos en los óxidos laminares descritos, en comparación con sus análogos de litio, es considerado como un inconveniente significativo de las baterías de ion sodio. En cambio, los compuestos polianiónicos forman una familia de compuestos que pueden conducir hacia materiales de cátodo más estables que funcionan a más de 3.5 V en las baterías de sodio. Polianiones ligeros y de pequeño tamaño, como pueden ser  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $(\text{BO}_3)^{3-}$ ,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , han sido ampliamente estudiados como componentes principales en los cátodos de las baterías de iones litio, ofreciendo dos ventajas importantes [37-39]:

- El aumento del potencial redox en comparación con óxidos con un par redox idéntico.

- Proporcionar seguridad inherente al sistema de la batería.

El voltaje relativamente alto generado en cátodos polianiónicos se explica por el efecto inductivo. Éste es un concepto aceptado ampliamente y basado en los principios de orbitales moleculares del enlace químico local catión-anión-catión [40, 41]. La Figura 5 presenta un diagrama esquemático del nivel de energía que muestra la interacción entre el metal de transición M 3d y los orbitales O 2sp. La interacción covalente da como resultado orbitales antienlazantes principalmente de carácter M 3d (posición superior) y orbitales enlazantes de carácter mayoritariamente O 2sp (posición inferior).

Cuando la covalencia entre M-O es más fuerte, la división de energía entre los orbitales de enlace antienlazante y enlazante será mayor y los orbitales de enlace se elevarán. En consecuencia, la diferencia de energía ( $\Delta$ , Figura 5) entre los orbitales antienlazantes y el vacío será menor y, por lo tanto, dará como resultado un potencial redox más bajo. El efecto inductivo entra en juego cuando se introduce otro átomo X para formar enlaces M-O-X. Si X tiene una electronegatividad más fuerte que M, la covalencia entre M-O se reducirá, lo que conduce a un mayor  $\Delta$ , por lo tanto, un mayor voltaje. Con el objeto de favorecer este efecto, se introdujeron como materiales de cátodo los grupos polianiónicos  $(XO_4)^{n-}(Z)^{m-}$  (X= B, P, S, Si, etc. y Z= F, OH, etc.), lo que conduce un incremento de voltaje en comparación con los óxidos.



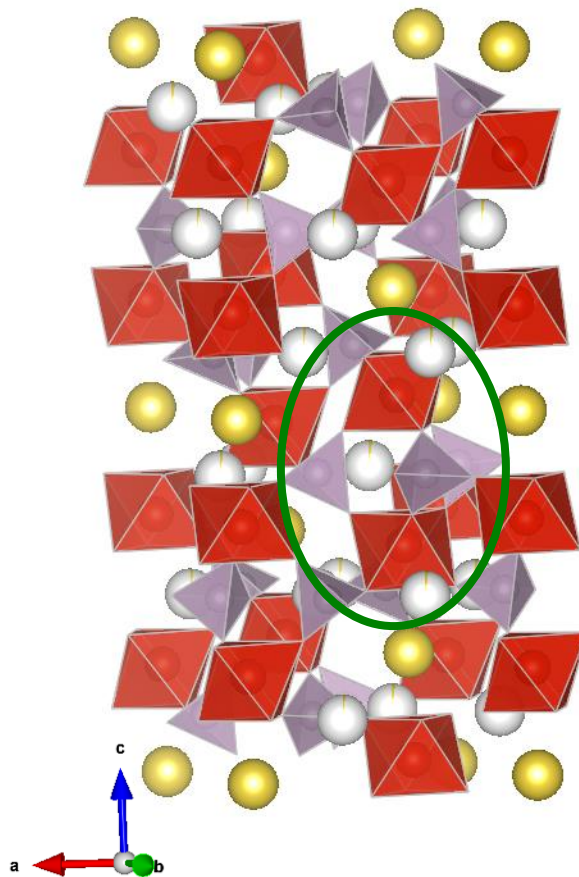
**Figura 5.** Diagrama esquemático que muestra la influencia de la covalencia M-O en el nivel de energía orbital. Es la energía necesaria para conducir un electrón al estado de vacío [37].

Por otro lado, los materiales seleccionados deben ser buenos conductores iónicos. En ese sentido, la estructura NASICON (NATrium Super Ion CONductor) tiene una serie de características que hacen que sea un buen conductor iónico:

1. Presenta túneles mono, bi o tridimensionales en su estructura rígida que permite el transporte iónico.
2. Estos túneles tienen un tamaño que permite el transporte de los iones.
3. La estructura permite que el número de posibles posiciones para los iones móviles sea mayor que el número real de iones. Así, se consigue que la energía de activación para el transporte de los iones disminuya debido al movimiento iónico.
4. La red posee enlaces covalentes muy fuertes para que el compuesto esté estabilizado y estos enlaces entre el compuesto y los iones insertados deben ser iónicos para que se favorezca su transporte.

5. Los niveles de energía potencial de todas sus posiciones deben ser parecidos para que la barrera de potencial para la migración iónica sea pequeña.

En particular, el compuesto  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (NVP) es un candidato prometedor que satisface los requisitos para ser un cátodo de alto rendimiento. Su estructura estable como anfitrión 3D debido a la fuerte unión covalente del átomo de oxígeno en los poliedros de polianión conduce a una mejor estabilidad térmica, una vida útil más larga y mejores características de seguridad. Estas excelentes características lo han hecho bastante popular en aplicaciones SIB [42-44]. Su estructura está formada por una unidad básica repetitiva compuesta por tres tetraedros de  $\text{PO}_4$  y dos octaedros de  $\text{VO}_6$  que forman cadenas muy largas a lo largo del eje c (enmarcada en verde en la Figura 6). Estas estructuras incluyen huecos con coordinación seis donde se alojan cationes  $\text{Na}^+$  prácticamente inmóviles (de muy difícil extracción) Estos huecos se nombran normalmente como Na1. Por otro lado, debido al espacio existente entre las cadenas formadas por las unidades repetitivas  $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$  (Figura 6) en la estructura hay canales donde existen huecos de coordinación ocho, conocidos como Na2. Estos huecos están interconectados entre sí y esto permite la difusión reversible de cationes. Si todos los iones alcalinos ocupan totalmente ambas posiciones Na1 y Na2, por cada fórmula unidad pueden albergarse hasta cuatro iones sodio, uno en el Na1 y tres en el Na2, originando el compuesto  $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Sin embargo, el vanadio es más estable en su estado de oxidación +3 que en el estado +2, por lo que, el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  es más favorable para ser sintetizado. En dicha estructura cristalina, la posición Na-1 está ocupada en su totalidad y la Na-2 en un 67 % [45].



**Figura 6.** Estructura NASICON del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Debido a que el vanadio tiene varias valencias, tenemos dos pares redox activos en la reacción electroquímica con sodio. Así pues, el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  presenta dos mesetas de potencial ubicadas teóricamente a 3.4 V ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ) y 1.6 V ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ) respecto al par  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , las cuales corresponden a la inserción de 2  $\text{Na}^+$  ( $130 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) y 1  $\text{Na}^+$  ( $65 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), respectivamente, referidas a  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ .

En los últimos años, el estudio de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  como electrodo positivo para SIB ha tenido mucho éxito. La estructura tipo NASICON promueve la inserción reversible de sodio [46-48]. Esta reacción topotáctica debe ser paralela a la transferencia de electrones desde el elemento de transición. De

esta forma, el elemento de vanadio proporciona varios pares redox que van desde  $V^{2+}$  a  $V^{5+}$  [49-50]. Usado como cátodo, el  $Na_3V_2(PO_4)_3$  presenta una meseta plana y reversible a aproximadamente 3.4 V durante la carga atribuible a la oxidación completa de  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$  y la extracción de 2 iones  $Na^+$  de grandes sitios cúbicos distorsionados [51]. Los cálculos previos sobre la extracción del  $Na^+$  restante de un sitio octaédrico distorsionado requeriría un potencial muy alto. Los autores propusieron 4.64 V vs  $Na^+/Na$  para el par  $V^{5+}/V^{4+}$  [52]. Algunos estudios previos han demostrado que la sustitución parcial del vanadio por otros elementos electroquímicamente activos como Fe [53, 54] y Mn [55], o incluso no activos como Cr [56] y Al [57, 58] puede conducir a la aparición de una pequeña meseta 4 V, habitualmente, atribuida a la oxidación reversible de  $V^{+4}$  a  $V^{+5}$ , al menos de forma limitada. Siguiendo esta estrategia, Liu et al. dieron a conocer una composición altamente sustituida como es el  $Na_3VCr(PO_4)_3$  en la cual la extensión de la meseta de 4 V, debido a la participación del par redox  $V^{5+}/V^{4+}$ , que representa el 33% de la capacidad total cuando la celda se cicla a  $-15^\circ C$  [59]. Estos resultados parecen sugerir que el alto voltaje de la extracción del tercer ion  $Na^+$  del  $Na_3V_2(PO_4)_3$  se debe más probablemente a la extracción desfavorable del tercer ion  $Na^+$  de su posición cristalográfica, en lugar de a la oxidación de  $V^{+4}$  a  $V^{+5}$ .

## 2. Objetivos

Teniendo en cuenta los problemas y posibles soluciones planteadas en la introducción, los principales objetivos de este Trabajo Fin de Máster son los siguientes:

1. Sintetizar materiales de fórmula general  $\text{Na}_3\text{V}_{1-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con estructura NASICON con buenas propiedades conductoras mixtas iónicas y electrónicas para su uso como cátodo en baterías de ion sodio.
2. Evaluar la influencia de parámetros de síntesis tales como el pH de la disolución precursora, la temperatura de calcinación y la proporción V/Al que puedan dar un mejor comportamiento electroquímico.
3. Estudiar las propiedades estructurales, químicas y morfológicas de los materiales de partida mediante técnicas de caracterización tales como difracción de Rayos X, espectroscopías Raman y XPS, RMN, análisis del porcentaje de carbón y microscopía electrónica (TEM y SEM).
4. Determinar el rendimiento electroquímico de los materiales como electrodos en baterías de sodio mediante ensayos electroquímicos basados en el método galvanostático y relacionarlos con su respuesta cinética a partir de medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica.



### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Síntesis de $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$

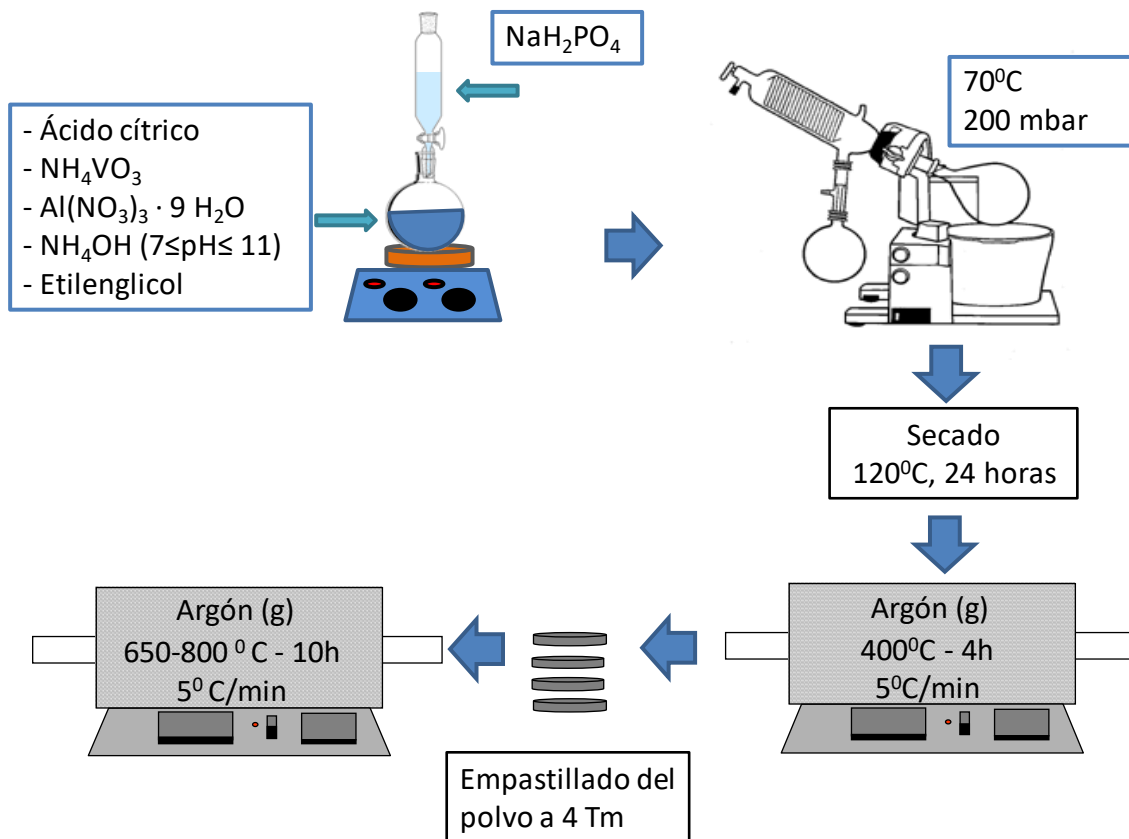
El procedimiento se llevó a cabo usando como reactivos ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Aldrich, 99%), metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Panreac, 98%), nitrato de aluminio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, 98%) y dihidrógenofosfato de sodio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Aldrich, 98 a 102%). Se disolvieron 15 mmoles de ácido cítrico, 5 mmoles de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  y 5 mmoles de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de agua destilada (disolución A). A continuación, se añadió 15 mmoles de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  en otros 50 mL de agua destilada (disolución B). La disolución B se añadió gota a gota sobre la disolución A con agitación continua.

Se prepararon tres precursores diferentes ajustando el pH respectivamente a 7, 9 y 11 usando hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Panreac, 30%). Posteriormente, se añadió 75 mmoles de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , Panreac,) a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y se agitó durante una hora para favorecer la gelificación (color azul intenso). A continuación, se eliminó el disolvente usando un rotavapor ( $70^\circ\text{C}$ ; 200 mbar) y el gel homogéneo se secó durante una noche a  $120^\circ\text{C}$ . Durante el secado de la muestra, se observó como el color cambia de azul intenso a color verdoso. Las muestras se nombrarán como NVAIP-X, siendo X el valor de pH fijado.

Este precursor sólido de color verdoso se molió en un molino de bolas durante 10 minutos y se sometió a precalcincación a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas con el objetivo de eliminar las moléculas orgánicas. El polvo obtenido fue de color negro. Tras la precalcincación, el sólido negro se trituroó y se preparó en forma pastillas (3 toneladas), que se calcinaron durante 10 horas a temperaturas entre  $650$  y  $800^\circ\text{C}$ . La rampa de calentamiento fue de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Todo el proceso se realizó en atmósfera inerte, mediante una corriente de Ar ( $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En la Figura 7 se muestra de forma esquemática el procedimiento de síntesis.

El ácido cítrico es un agente quelante de metales, cuya descomposición térmica en la atmósfera de Ar proporciona un residuo carbonoso para la mejora de la conductividad electrónica. Otra muestra se preparó reduciendo

ligeramente el contenido de Al a 0,8 por unidad de fórmula. Esta muestra se etiquetará como NVAI08P-9.



**Figura 7.** Esquema del procedimiento de síntesis basado en el método sol-gel empleado para la preparación de las muestras.

### 3.2. Técnicas de caracterización de los materiales

#### 1. Difracción de rayos-X

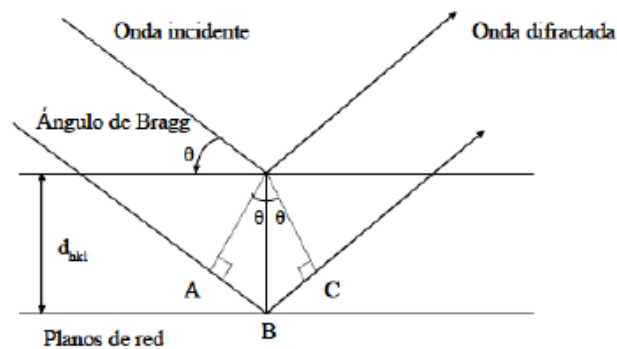
Se trata de una técnica no destructiva que permite estudiar la pureza y la cristalinidad de los materiales. Consiste en un fenómeno físico que se produce cuando interacciona un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción se origina por una interferencia constructiva, cuando los rayos dispersados por planos consecutivos tienen un desfase que coincide con un número entero de longitudes de onda ( $\lambda$ ); es decir, cuando la diferencia de caminos recorridos por dos rayos es  $n$  veces  $\lambda$  (Figura 8). Podemos expresar esta condición matemáticamente en la ecuación conocida como ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta_{hkl} \quad (6)$$

donde:

- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes.
- $d_{hkl}$  es la distancia entre planos  $hkl$  en los que se produce la difracción.
- $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación: ángulo formado entre el haz incidente y el plano sobre el que ocurre la radiación.

Cada serie de planos de átomos o iones paralelos del cristal estará caracterizada por un determinado valor de  $d_{hkl}$  y por un valor del ángulo  $\theta_{hkl}$  de incidencia de la radiación para el cual se producirá el fenómeno de la difracción, de acuerdo con la ecuación 6.



**Figura 8.** Esquema del fenómeno de difracción de rayos-X.

El difractómetro consiste en un tubo emisor de rayos X que emite radiación característica a una determinada longitud de onda, un soporte en el que se coloca la muestra y un detector de rayos X. El haz se produce al hacer incidir un haz de electrones sobre una placa de cobre metálico. El detector se encuentra en el mismo plano que el tubo emisor y se desplaza a una velocidad angular constante que describe una circunferencia con respecto a un punto en el cual se coloca la muestra de material policristalino. La muestra también gira, pero su velocidad es la mitad que la del detector. De esta forma el ángulo formado entre el detector y el plano de la muestra es el mismo que el ángulo formado entre el plano de la muestra y la fuente.

El detector registrará un máximo de intensidad cuando se produzca una interferencia constructiva y esto ocurre cuando el ángulo de incidencia entre el haz y la muestra satisface la ecuación 6 para alguno de los planos cristalográficos. De esta forma, cada plano se caracteriza por un valor definido del ángulo  $\Theta$ . Usando los valores de espaciado se pueden calcular los parámetros de red cristalina y a partir de las intensidades de difracción se pueden calcular la ocupación de los sitios cristalográficos.

### Condiciones experimentales

La pureza de las fases y sus parámetros estructurales se determinaron mediante difracción de rayos X en polvo (DRX). Los diagramas se registraron

entre 10 y 80 °(2θ) con un paso de 0.02 °(2θ) y 0.3 s/paso en un difractómetro BrukerD8 Discover A25 equipado con radiación de Cu Kα, monocromador de Ge y detector Lynxeye, perteneciente al Instituto de Química Fina y Nanoquímica de la Universidad de Córdoba (IUNAN). Se coloca una pequeña porción de la muestra en un porta-muestras. La muestra debe de estar en forma de polvo homogéneo, que es obtenido moliendo la muestra finamente con un mortero tras su calcinación en atmósfera inerte. Para el análisis de los electrodos post mortem, una vez alcanzado el potencial que deseamos en el proceso de carga o descarga, éste se detiene aplicando un pulso potencioestático con el voltaje deseado por un tiempo. Luego, la celda se introduce en la caja de guantes con atmósfera controlada de argón y se desensambla. Se recupera el electrodo, se lava con disolvente (carbonato de propileno) y se seca a vacío. Por último, se coloca en un porta-muestras cubriéndolos con cinta de Kapton para evitar el contacto con el agua y oxígeno atmosférico durante la medida. Los parámetros de la red fueron refinados por el método de mínimos cuadrados utilizando el software TOPAS.

## 2. Espectroscopía Raman

### Fundamento

Se trata de una técnica espectroscópica no destructiva que se basa en los fenómenos de dispersión inelástica de la luz monocromática, generalmente de un láser en el intervalo de luz visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano.

Cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube electrónica de sus enlaces, se excita desde el estado fundamental a un estado de energía virtual. Esto es lo que se conoce como efecto Raman. La mayoría de la luz dispersada tendrá la misma frecuencia que el haz incidente (dispersión de Rayleigh), y otra parte de la luz es dispersada con energía diferente (dispersión Raman). El desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, por tanto, la intensidad de dispersión Raman se

determina por el cambio de polarizabilidad, y el patrón de frecuencias será determinado por los estados rotacionales y vibracionales característicos de la muestra que se quiere estudiar.

### Condiciones experimentales

Una pequeña porción de muestra en polvo se coloca en un porta-muestras de vidrio. Se usan lentes ópticas de diferente magnificación para localizar y enfocar el área deseada de muestra donde se quiere dirigir la luz láser. Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un láser verde para la excitación de la muestra y se registró a 532 nm en un intervalo de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Para las medidas se utilizó un espectómetro Raman Renishaw equipado con microscopia Leica. Este equipo pertenece al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba. Los espectros se descompusieron empleando el software Peakfit 4.12.

### 3. Análisis elemental

#### Fundamento

Esta técnica se basa en la combustión de la muestra empleada, por lo que los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que están presentes en la muestra se convierten en gases simples como anhídrido carbónico, nitrógeno, agua y dióxido de azufre. Estos gases son separados a través de una columna cromatográfica, cuantificados y procesados para determinar el contenido porcentual del elemento en la muestra. Se utiliza un patrón de BBOT (2,5-bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil)tiofeno) para la calibración del equipo y como comparación elemental para determinar el porcentaje de la muestra. Las condiciones óptimas a las cuáles trabaja el equipo son entre 950 y 1300°C y atmósfera de oxígeno puro.

## Condiciones experimentales

Se pesa una pequeña cantidad de muestra y se coloca en un porta-muestras de aluminio. El equipo realiza la medición de forma automática y junto con las muestras se colocan dos muestras del patrón pesadas exactamente.

El análisis se realiza usando un Analizador Elemental CHNS Eurovector EA 3000 perteneciente a la unidad de Espectroscopía NIR/MIR del área de Análisis del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

### 4. Resonancia magnética nuclear

#### Fundamento

Se trata de una técnica espectroscópica que se utiliza para el estudio de la estructura molecular. Se basa en someter los núcleos con número cuántico de espín nuclear  $I \neq 0$ , a un campo magnético que provoca el desdoblamiento de los niveles energéticos del espín nuclear y esto permite absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias.

Cuando se aplica un campo magnético, los espines de los núcleos que se encuentran orientados al azar, se pueden disponer en dos sentidos. Por un lado, pueden disponerse paralelos al vector de magnetización del campo o también llamados de baja energía. Por otro lado, pueden disponerse de forma antiparalela al vector de magnetización o de alta energía. La diferencia de energía entre estos dos tipos de orientación dentro del rango de las radiofrecuencias es:

$$\Delta E = \frac{h\omega}{2\pi} = \hbar 2\pi\nu = \hbar \gamma B \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que  $\omega = 2\pi\nu_0 = \gamma B$ , donde  $\gamma$  es la constante giromagnética y B el campo magnético.

Se produce el fenómeno de RMN cuando la energía de radiofrecuencia cambia la orientación de los momentos magnéticos nucleares desde la orientación de baja energía a la de alta energía, con la condición de que esta energía sea igual a  $\Delta E$ . La energía que se emite es la relajación de los espines.

La posición que tiene la señal depende del parámetro de apantallamiento. Este fenómeno ocurre porque los electrones de enlace próximos al núcleo lo “apantallan” del campo magnético externo. El parámetro de apantallamiento de cada núcleo es distinto, por lo que entrarán en resonancia según el tipo de átomo o grupo al que está unido el núcleo objeto de estudio. Este fenómeno es conocido como desplazamiento químico. Y se expresa en ppm con la siguiente expresión:

$$\delta = (v - v_{ref})/v_{ref} \quad (8)$$

La intensidad de la señal de RMN es proporcional a la diferencia de población entre el estado de mayor energía y el de menor. La espectroscopía de RMN es una técnica bastante sensible, y por tanto, se pueden detectar variaciones muy pequeñas de población.

Las muestras líquidas proporcionan espectros bien resueltos mientras que las muestras sólidas producen señales muy anchas, dificultando la interpretación de los mismos. Por tanto, para la obtención de espectros de alta resolución en sólidos, se aplican técnicas especiales como MAS NMR (siglas en inglés).

### Condiciones experimentales

Los espectros de MAS RMN se registraron a una velocidad de giro de 15 KHz en un espectrómetro Bruker Avance III HD 400 WB, perteneciente al SCAI. Estos espectros se analizaron con la ayuda del software dmfit32 [60].



## 5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

### Fundamento

Esta técnica es utilizada obtener información sobre el hábito de las partículas y se basa en la interacción de un haz de electrones con la materia.

El microscopio electrónico de transmisión emplea aproximadamente un haz de electrones de entre 80 y 200 keV de energía, que se dirige al objeto que se desea estudiar. Una parte de estos electrones rebotan o son absorbidos por el objeto en estudio pero otros lo atraviesan, pasan por lentes electromagnéticas y forman una imagen aumentada. Para obtener la imagen se debe colocar una pantalla debajo del objeto.

Cuando los electrones impactan con la muestra también se producen rayos X y éstos son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo estudiar zonas nanométricas incluso. Usando la difracción de los electrones, se puede realizar un estudio cristalográfico del material investigado a partir de los electrones dispersados de forma elástica. Además, se puede conocer la composición elemental de la muestra en estudio con el analizador de energías dispersivas.

Los electrones usados en el microscopio se generan por efecto termoiónico en un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano que actúa como cátodo, y se aceleran fijando un potencial fijo en un sistema sometido a vacío. El vacío en el interior del microscopio evita que los electrones se dispersen debido a las moléculas de aire que puedan existir. La formación de la imagen ocurre en dos pasos. Primero, el haz de electrones que incide sobre la muestra se dispersa en varios haces. Después, los haces divergentes vuelven a converger y así se forma la imagen ampliada. Este tipo de microscopio es capaz de ampliar la imagen de un objeto hasta un millón de veces, dependiendo de sus características particulares de voltaje y aberración esférica de la lente objetivo.

## Condiciones experimentales

Para preparar la muestra se toma una pequeña cantidad de compuesto y se dispersa ultrasónicamente en acetona, después se añade la suspensión gota a gota sobre una rejilla de cobre hasta la evaporación de la acetona a temperatura ambiente. Para obtener las imágenes de TEM se ha utilizado el microscopio electrónico JEOL EM 1400, pertenecientes al SCAI.

## 6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

### Fundamento

Se trata de una técnica basada en la interacción electrón-materia que estudia la morfología y la textura de la superficie de cualquier tipo de material.

El microscopio electrónico de barrido emplea un haz fino de electrones de una energía aproximada de 5 a 50keV, que se proyecta sobre una pequeña región de la muestra en estudio y la barre en series de trazos paralelos, a lo largo de toda la superficie. De esta forma, la muestra emitirá electrones, tanto secundarios como retrodispersados. Las señales producidas por la interacción entre los átomos y el haz de electrones son captadas por tres tipos de detectores diferentes:

- Detector de electrones secundarios. Se trata de los electrones más comunes para construir imágenes. Se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo del átomo de la muestra, proporcionando la energía para que uno o varios electrones interiores puedan abandonar la muestra. Son electrones de baja energía que producen imágenes topográficas de la superficie de la muestra en estudio.
- Detector de electrones retrodispersados. Percibe los electrones generados cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra y es repelido en sentido contrario fuera de la muestra. Son electrones de alta energía y la intensidad de dicho efecto varía de forma proporcional con el número atómico de la muestra. Se

usan para obtener mapas con información sobre la composición superficial de la muestra.

- Detector de rayos X. El detector para la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) es el más usado dentro de este tipo. Se basa en que los electrones del haz incidente excitan a los electrones de la muestra, arrancan electrones e inducen tránsitos de los electrones entre orbitales de los átomos que hay en la muestra que pueden dar lugar a la emisión de fotones de energías características. Se usa para análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos constituyentes de la muestra.

Este tipo de microscopios electrónicos pueden ampliar la imagen de un objeto hasta más de 200000 veces.

### Condiciones experimentales

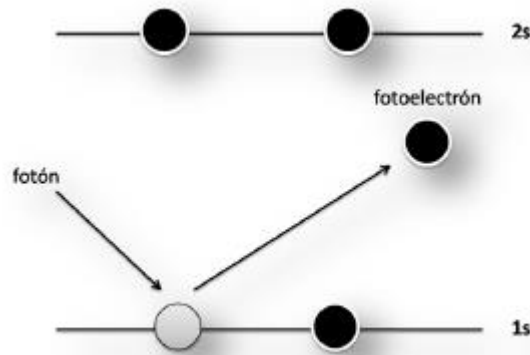
Las muestras se colocan en un porta-muestras de bronce sobre un adhesivo conductor de doble cara. Se introducen en el equipo y se hace vacío para evitar interferencias entre los electrones generados y el aire o la humedad que pueda existir. La instrumentación utilizada para obtener las imágenes fue un Microscopio Electrónico de Barrido Prime JSM 7800F, perteneciente al SCAI.

## 7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

### Fundamento

Se trata de una técnica que nos da información sobre la composición química y los estados de oxidación de las regiones superficiales de la muestra. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico que consiste en la expulsión de electrones de un átomo de un sólido cuando incide sobre él radiación electromagnética. Si esta radiación está dentro del rango de rayos X, como por ejemplo radiación  $AlK\alpha$  (1486.6 eV), se pueden expulsar electrones tanto desde orbitales de niveles internos, como de orbitales de valencia. Mediante la

espectroscopia de fotoelectrones de rayos X se determina la energía e intensidad de los fotoelectrones generados.



**Figura 9.** Un fotón incidente causa la expulsión de un fotoelectrón.

La superficie que se analiza se irradia con rayos X blandos. Las fuentes de rayos X más comunes son la de Al K $\alpha$  (1486.6 eV) y la de Mg K $\alpha$  (1253.6 eV). Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace  $E_B$ , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \varphi \quad (9)$$

donde  $\varphi$  es la denominada función de trabajo del instrumento, la cual debe ser pequeña y casi constante.

El electrón que se emite puede proceder tanto de un nivel interno como de una banda de valencia. Teniendo en cuenta que el conjunto de energías de enlace electrónico es único para cada elemento, la medida de las energías cinéticas permite un análisis elemental preciso. La anterior ecuación (ecuación 9) indica que los cambios de las energías de enlace se relacionan con las energías cinéticas de los electrones emitidos, lo que quiere decir que los

cambios de las energías fotoelectrónicas evidencian cambios en el entorno químico de un átomo, permitiendo su caracterización.

En XPS cada elemento tiene un espectro característico. Los únicos elementos que no pueden analizarse con esta técnica son el hidrógeno y el helio.

### Condiciones experimentales

Las muestras son preparadas prensando el polvo en pastillas a 4 toneladas. La pastilla se adhiere al porta-muestras mediante una cinta conductora de carbono de doble cara y se coloca en una cámara a ultra-alto vacío durante varias horas. Esto permite que los electrones conserven su energía cinética desde la muestra hasta el detector, la operatividad de la fuente de rayos X y la invariabilidad en la superficie de la muestra durante la realización del experimento. Cuando se realiza la técnica de los electrodos post mortem, se recupera el electrodo, se lava con disolvente (carbonato de propileno) y se seca a vacío. Por último, se coloca en un porta-muestras hermético para su transporte hasta el equipo.

Los espectros se registraron en un espectrofotómetro SPECS Phoebos 150MCD, de la unidad de XPS del SCAI. Se empleó una fuente de excitación de Al K $\alpha$  y unas condiciones de vacío de  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar. Para resolver los espectros se utilizó el software CasaXPS, el cual permite deconvolucionarlos en componentes gaussianas-lorentzianas, asignables a los distintos estados químicos del elemento. Las posiciones de las señales se calibraron empleando como referencia la posición del carbono en 284.6 eV.

## 8. Caracterización galvanostática:

### Fundamento

La técnica galvanostática se basa en la aplicación de una corriente constante de intensidad conocida medida a la vez que se mide la variación de voltaje producida en la celda durante los procesos de carga y descarga.

Cuando se estudian compuestos de inserción, este método tiene ventajas con respecto a las técnicas de inserción química, y es que permite controlar de forma directa la cantidad de catión insertado.

La diferencia de potencial en una celda electroquímica, viene dada por la diferencia de potenciales de los dos electrodos:

$$\Delta E = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (10)$$

Cuando se emplea sodio metal como ánodo, este actúa como valor de referencia, por lo que se indica en el eje vertical que los voltajes se miden frente al par  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , en lugar de hacerlo respecto al electrodo normal de hidrógeno, como es habitual en otros casos. El voltaje experimental medido en una celda electroquímica está afectado por la polarización de la celda debido a la aparición de resistencias a la migración a través de la capa superficial y la transferencia de carga a través de la interfase electrodo/electrolito y también debido a la caída óhmica en el electrolito. Por tanto, el voltaje que se mide en la celda es:

$$\Delta E_{medido} = \Delta E_{termodinámico} - \Delta E_{polarización} \quad (11)$$

La cinética que utilizamos en el proceso galvanostático se representa como  $C/t$ , donde  $t$  es el tiempo en horas necesario para insertar/extraer un átomo gramo de sodio (Na) por mol de sustancia activa. La intensidad de corriente que se debe aplicar a cada celda para obtener una cinética determinada se puede obtener a partir de una expresión deducida a partir de las leyes de Faraday y es la siguiente:

$$I = \frac{m_A \cdot 26800}{Pm_A \cdot t} \quad (12)$$

donde  $I$  es la intensidad de corriente expresada en ( $\mu\text{A}$ ),  $m_A$  es la masa de material activo en mg,  $Pm_A$  es el peso molecular del material activo en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  y

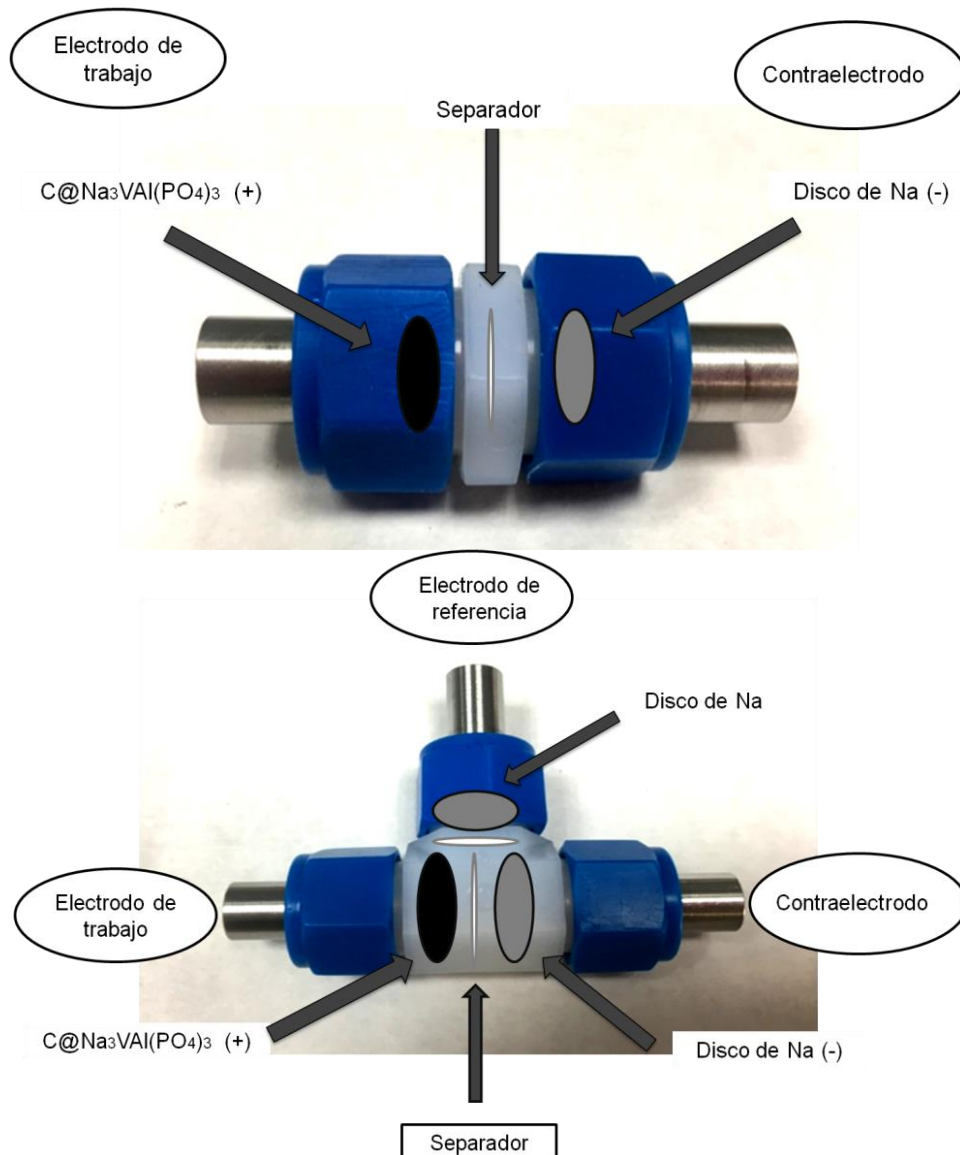
t es el número de horas necesarias para que se inserte/extraiga un átomo gramo de sodio por mol de sustancia activa.

### Preparación de electrodos y celdas

Para la realización de las experiencias se han usado celdas de dos y de tres electrodos del tipo Swagelok<sup>TM</sup> (Figura 10). Estas pilas se componen de un cuerpo de copolímero perfluoroalcohexil (PFA) y colectores de corriente de acero inoxidable. Como ánodo se usa sodio metal cortado en forma de disco de 9mm de diámetro. Este sodio metal se utiliza como referencia para medir el potencial frente al electrodo de trabajo. Para el cátodo se utilizó el material sintetizado mezclado con PVDF (Fluoruro de Polivinilideno) que es un agente aglomerante que le confiere buenas propiedades mecánicas y proporciona adherencia al soporte de aluminio. También se añadió negro de carbono y todos estos componentes se dispersaron en NMP (N-metilpirrolidona) y se agitaron hasta su completa disolución.

La proporción de material activo fue del 80%, el PVDF se añadió en un 10% y el negro de carbono en un 10% también. Una vez secada esta mezcla, se utiliza una gota de NMP para dispersar unos 3 mg de esta mezcla sólida en una lámina de aluminio la cual se va a usar como colector/soporte para el cátodo. El electrodo se deja secar al menos 2 horas a 120°C en una estufa de vacío BÜCHI B-580. Una vez seco se pesa para saber la cantidad exacta de material activo.

El montaje de las celdas electroquímicas se realiza en el interior de una caja seca o de guantes MBraun Lab Master 130 con atmósfera de argón. Las trazas de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O están controladas mediante sensores. Para el montaje de las baterías se utilizan celdas tipo Swagelok<sup>TM</sup> de dos y tres electrodos (Figura 10).



**Figura 10.** Celdas tipo Swagelok™ de dos y tres electrodos.

En estas celdas se introduce el electrodo de trabajo, el contra-electrodo (sodio metal) y el electrodo de referencia, si lo hubiera. Para separar los distintos electrodos se utilizan dos hojas de fibra de vidrio empapadas del electrolito que se va a utilizar.

Técnicas de ciclado galvanostático



La caracterización electroquímica del material objeto de estudio se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato multicanal. Para conseguirlo, se aplicaron pulsos de corriente constantes a las celdas y se monitorizó la variación de voltaje en función de la capacidad durante los procesos de carga y descarga. Entre estos procesos de carga y descarga, las celdas se dejaron relajar durante 15 minutos. El comportamiento electroquímico de las celdas se probó a varias cinéticas (C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 5C, C/5) dentro de la ventana de potencial de entre 2 y 4.3V.

## 9. Espectroscopía de impedancia compleja:

### Fundamento

La impedancia,  $Z$ , es la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico. Los valores que obtenemos de impedancia se representan en formato de números complejos y a través del diagrama de Nyquist. En este diagrama, en el eje de abscisas se sitúan los valores de la componente real de la impedancia ( $Z'$ ) y en el eje de ordenadas los valores de la componente imaginaria con signo cambiado ( $Z''$ ).

Para medir los valores de impedancia se debe tener el sistema en equilibrio (o pseudoequilibrio). Conseguir este estado es complicado a veces, ya que dicho estado se afecta por los cambios de temperatura, absorción de impurezas del disolvente, etc.

### Condiciones experimentales

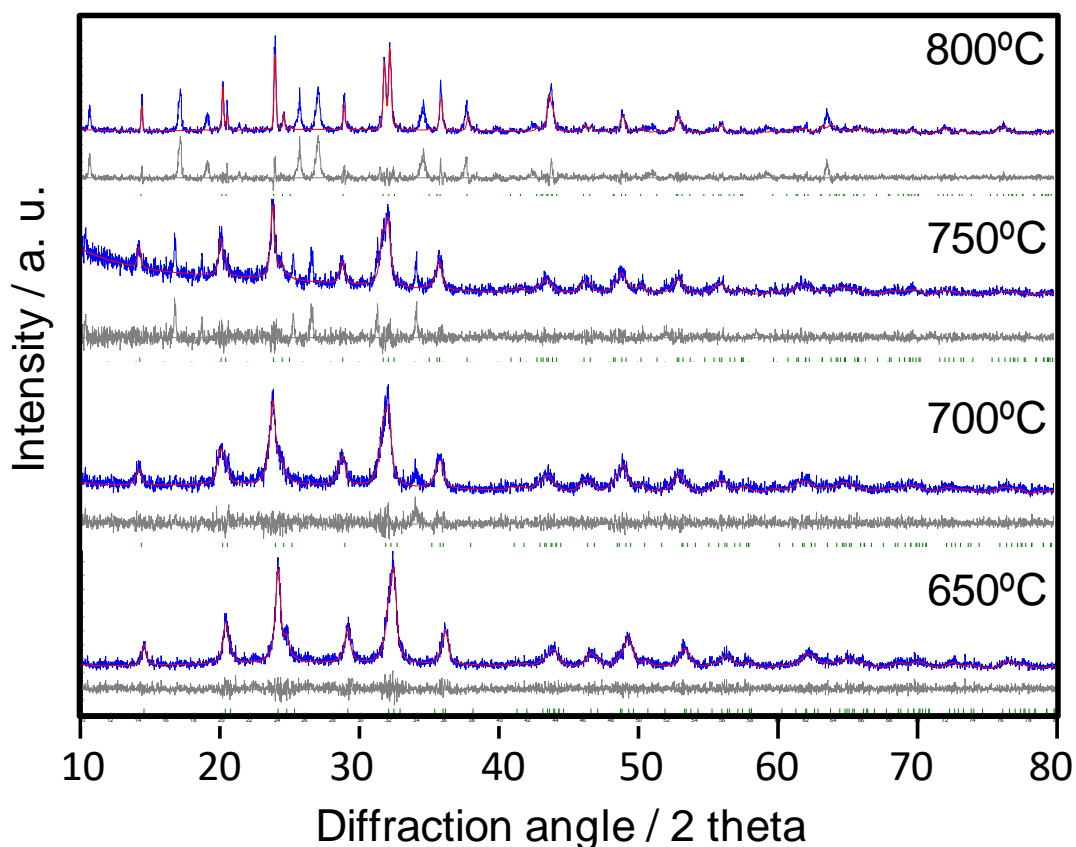
Para medir la impedancia interna de la celda en la interfase electrodo/electrolito se utilizó espectros de impedancia electroquímica (EIS) de electrodos previamente ciclados. Para llevar a cabo estos experimentos se utilizaron celdas de tipo Swagelok<sup>TM</sup> de tres electrodos para separar el efecto de la interfase en el contra-electrodo. El disco de sodio se usó como electrodo

de referencia. Las celdas se sometieron a ciclos a velocidad de 10Cy se dejaron relajar durante al menos 12 horas a un voltaje de circuito abierto para obtener un estado de casi equilibrio antes de medir la impedancia. Los espectros de impedancia se registraron en un equipo VMP, que perturba el potencial de la celda con una señal de voltaje de CA de 5 mV de 100 KHz a 2 MHz y se analizó con el software EC-Lab.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Difracción de Rayos X

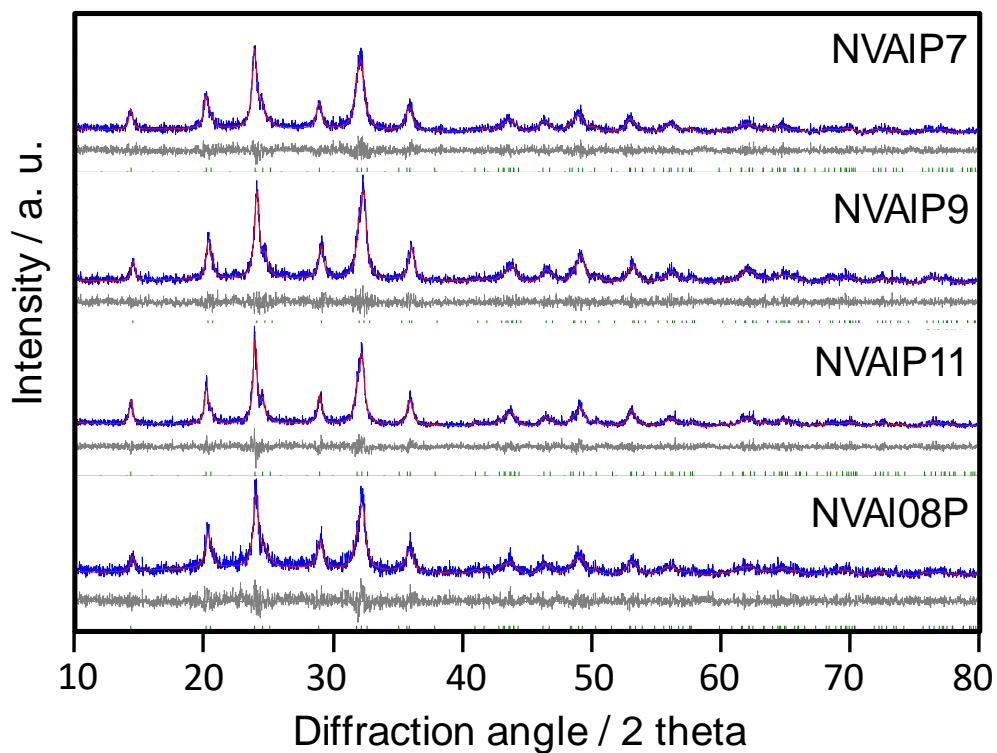
El diagrama de difracción de rayos X de la muestra obtenida a pH=9 y calcinada a 650°C muestra un conjunto de reflexiones ensanchadas que pueden indexarse en el grupo espacial R-3c del sistema romboédrico. Ello está de acuerdo con la estructura NASICON propuesta para la estequiometría sin aluminio del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figura 11). No se detectaron reflexiones atribuibles a impurezas.



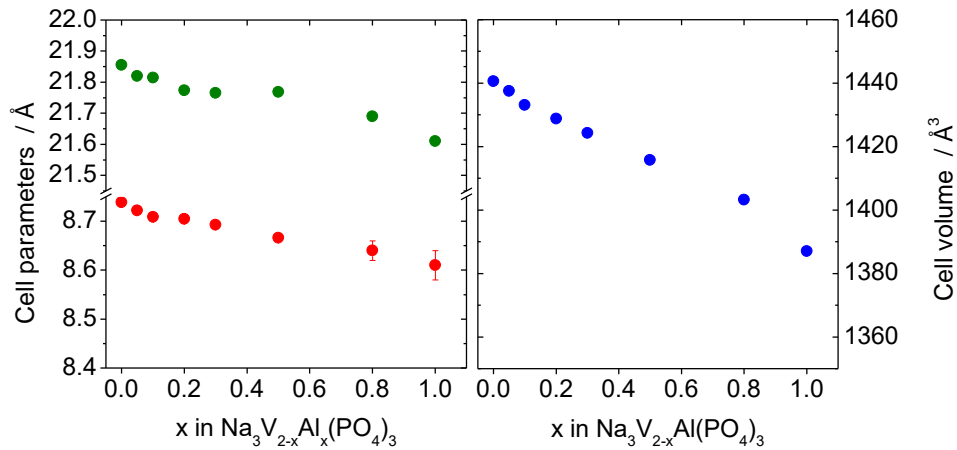
**Figura 11.** Diagramas de DRX de las muestras con composición  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$  obtenidas a pH=9 y calentadas a diferentes temperaturas. Los diagramas experimentales y calculados, y la curva de diferencia se han trazado respectivamente en color azul, rojo y gris. Aparece también el diagrama DIF (Diffraction-Data-File) de  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$  que se muestra como líneas verdes.

Al aumentar la temperatura de calcinación, desde 650 hasta 800°C con el objetivo de mejorar la cristalinidad de la muestra, se observaron cambios significativos en los perfiles. A la temperatura de 700°C, tenemos en el diagrama de DRX una pequeña reflexión a  $34.6^\circ 2\theta$  que puede asignarse a una impureza menor de  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ . Cabe destacar que a pesar de la presencia de impurezas, los parámetros de celda de la fase principal fueron similares a los de la muestra calentada a 650 °C, con un volumen del celda unidad  $V=1391 \text{ \AA}^3$ . Desafortunadamente, el aumento de la temperatura de calcinación a 750 y 800 °C provocó la aparición de nuevas reflexiones, principalmente en  $10.6, 17.1, 19.1, 25.7$  and  $27.1^\circ 2\theta$  (Figura 11). Estas nuevas reflexiones podrían atribuirse a las impurezas  $\text{AlPO}_4$  (JCPDS # 45-0118) y  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS # 31-1265). Además, el volumen de celda unidad de la fase principal aumenta de  $1391 \text{ \AA}^3$  a  $1392 \text{ \AA}^3$  para las muestras calentadas a 650 y 700 °C. Dicho volumen aumenta hasta  $1415$  y  $1421 \text{ \AA}^3$  para las muestras calcinadas respectivamente a 750 y 800 °C. Estos valores de volumen son considerablemente más altos que los de  $\text{Na}_3\text{VAl}(\text{PO}_4)_3$  y más pequeños que los de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , lo que sugiere una posible estequiometría  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  con  $x \leq 1$ . Estos datos parecen indicar que para temperaturas de calcinación a partir de 750 °C, el  $\text{Na}_3\text{VAl}(\text{PO}_4)_3$  se descompone en una fase pobre en aluminio y fosfatos de Al.

Para determinar si el contenido de aluminio se refleja en los parámetros de la celda unidad, se sintetizó una muestra con un contenido nominal de Al de 0.8 ( $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$ ). La Figura 12 muestra el diagrama de difracción de la muestra NVAI0.8P a pH9. La ausencia de reflexiones adicionales confirma la pureza de la fase obtenida. En la Figura 13 se puede observar la variación de los parámetros de celda unidad de la serie  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$  en función del contenido de Al, a partir de los datos obtenidos en este trabajo y otros de la literatura [61, 62]. Como puede verse en la figura, los parámetros de celda disminuyen linealmente con el contenido de aluminio. Esta disminución es de esperar debido a la sustitución de  $\text{V}^{3+}$  ( $0.64 \text{ \AA}$ , en CN = 6) por  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.535 \text{ \AA}$ ), de menor tamaño. Se trata de una prueba directa de la sustitución efectiva del vanadio por el aluminio en la estructura NASICON.



**Figura 12.** Diagramas de DRX de la muestra con composición nominal  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$  obtenidos a diferentes valores de pH y  $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$  obtenidos a pH = 9. Todas las muestras se calentaron a 650°C. Los patrones experimentales y calculados, y la curva de diferencia se han trazado respectivamente en color azul, rojo y gris. Aparece también el diagrama DIF (Diffraction-Data-File) de  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$  que se muestra como líneas verdes.

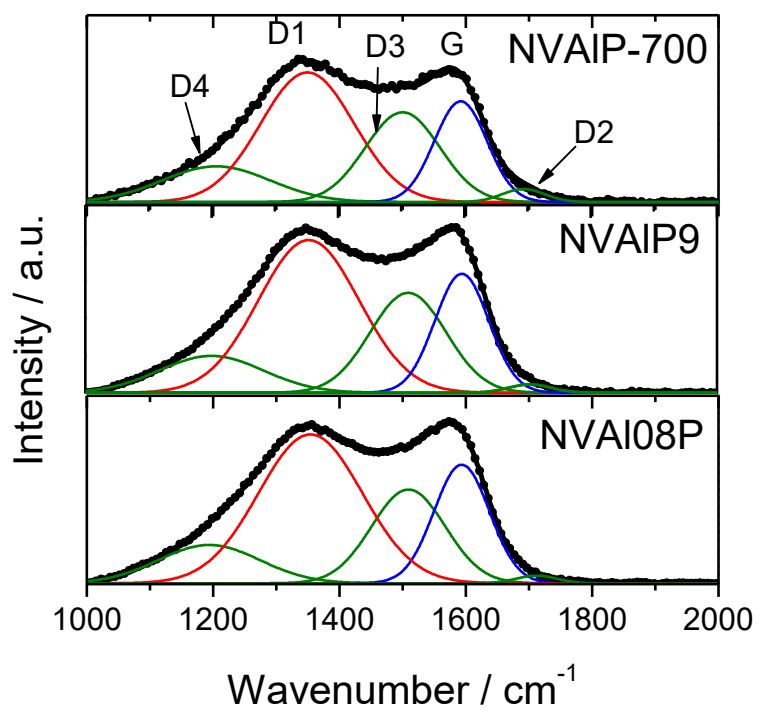


**Figura 13.** Gráfico de los parámetros de celdas unidad frente al contenido de Al. Los valores de Al desde  $x=0$  a  $x=0.3$  se obtuvieron de Aragón et al. [61], para  $x = 0.5$  de Lalere et. al. [62] y para  $x = 0.8$  y  $1.0$  de este trabajo.

Los diagramas de difracción de las muestras preparadas a diferentes valores de pH, desde 7 a 11 aparecen en la Figura 12. Los diagramas correspondieron nuevamente a fases puras poco cristalinas en las que no se encontraron variaciones significativas, ni en los parámetros de la celda unidad ni en los diagramas de difracción (Figura 12).

#### 4.2. Espectroscopía Raman

La presencia de la fase conductora de carbono no se observa por difracción de rayos X. A estas bajas temperaturas de calcinación, los carbonos sólo presentan una reflexión (002) poco intensa y ensanchada a unos  $25^\circ 2\theta$  que está enmascarada por las intensas reflexiones de la fase principal más cristalina de fosfato. Para obtener alguna información estructural de la fase carbonosa se registraron los espectros Raman de las muestras objeto de estudio en el rango entre  $1000$  y  $2000 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 14).



**Figura 14.** Espectros Raman de las muestras seleccionadas. Para mayor claridad, las bandas descompuestas han sido etiquetadas.

**Tabla 2.** Parámetros de los componentes utilizados en la descomposición de los espectros de Raman de las muestras seleccionadas representadas en la Figura 14 (NVAIP-9(700), NVAIP-9 y NVAI08P-9). Las tres muestras están sintetizadas a pH 9 pero la primera está calcinada a 700 °C y la segunda y tercera a 650 °C.

Muestra	Componente gaussiana	Desplazamiento/ cm <sup>-1</sup>	Anchura a media altura/ cm <sup>-1</sup>
NVAIP-9(700) <i>I<sub>G</sub>/I<sub>D1</sub></i> =0.42	D4	1200.4	209.6
	D1	1354.0	190.8
	D3	1503.9	127.3
	G	1591.8	102.0
	D2	1699.4	104.2
NVAIP-9 <i>I<sub>G</sub>/I<sub>D1</sub></i> =0.42	D4	1199.6	193.3
	D1	1353.7	187.6
	D3	1511.1	141.5
	G	1596.1	100.4
	D2	1703.8	78.8
NVAI08P-9 <i>I<sub>G</sub>/I<sub>D1</sub></i> =0.42	D4	1200.6	193.5
	D1	1353.7	186.8
	D3	1510.5	144.8
	G	1594.3	102.3
	D2	1697.8	78.9

Los perfiles se pueden descomponer en cinco componentes. Las componentes más notables aparecen sobre 1354 cm<sup>-1</sup> y 1594 cm<sup>-1</sup> (etiquetados como D1 y G en la Figura 14 y la Tabla 2). La señal anterior (D1) se atribuye a dominios desordenados, mientras que la señal G pertenece al desplazamiento “en plano” de los átomos de carbono en los dominios de grafeno cristalino [63]. También aparecen unas componentes adicionales atribuibles al carbono amorfo sobre 1507 cm<sup>-1</sup> (D3), 1200 cm<sup>-1</sup> (D4) y 1701 cm<sup>-1</sup> (D2) [64]. La



relación entre las áreas integradas de las bandas G y D1 está relacionada con el nivel de grafitización [63]. Este valor fue 0,42 para todas las muestras analizadas, independientemente de la muestra y la temperatura de calcinación (650 o 700 °C). Este valor implica un bajo nivel de grafitización.

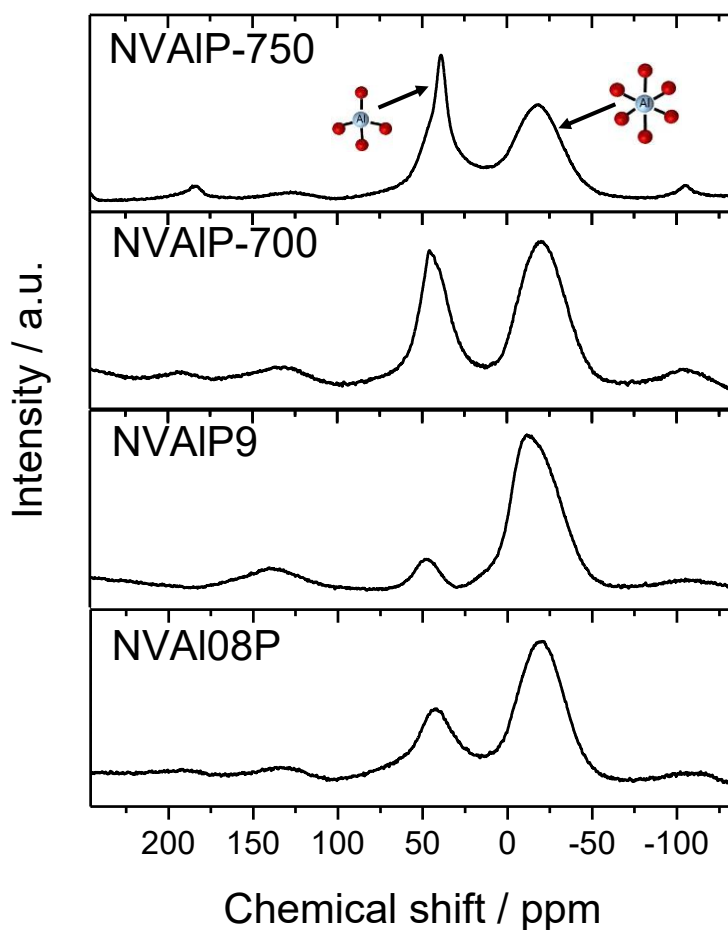
### 4.3. Contenido de carbón

Cuando calentamos las muestras en atmósfera de argón obtenemos un producto de color negro que es una evidencia visual de la formación de la fase de carbono en las muestras. La formación de la fase de carbono es debida a la descomposición de las moléculas que contienen carbono, como el ácido cítrico, en condiciones no oxidantes por la presencia de un gas inerte (Ar).

Determinamos el contenido de carbono por análisis elemental. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Como se puede observar, el contenido de carbono fue muy similar para todas las muestras, variando entre el 10 y el 13% en peso.

**Tabla 3.** Parámetros de celda unidad romboédrica y contenido de carbono para las muestras de  $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$  calentadas a 650°C.

Muestra	Contenido de Al	pH	Parámetros de la celda unidad hexagonal			Carbón/ %w
			a / Å	c / Å	Vol / Å <sup>3</sup>	
NVAIP-7	1.0	7	8.62(3)	21.67(8)	1394(11)	12.4
NVAIP-9	1.0	9	8.61(1)	21.63(3)	1389(8)	10.6
NVAIP-11	1.0	11	8.62(3)	21.65(7)	1392(9)	10.1
NVA08IP-9	0.8	9	8.64(3)	21.69(8)	1403(12)	13.0



**Figura 15.** Espectros de RNM de  $^{27}\text{Al}$  para las muestras objeto de estudio registradas a 15 KHz.

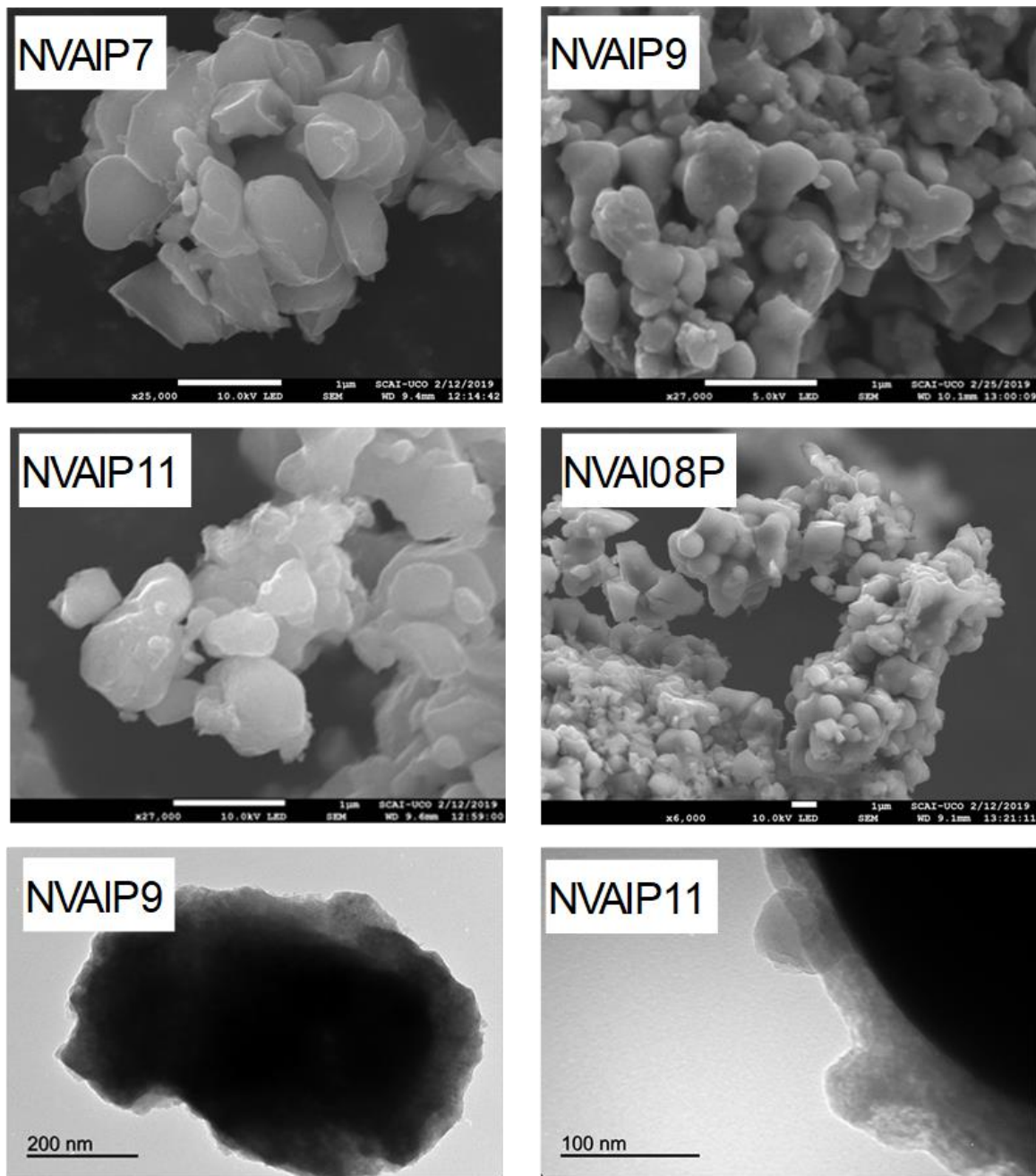
Esto implica que el vanadio es reemplazado por aluminio en los sitios octaédricos. Sólo a la temperatura de calcinación más baja se observó la menor contribución del Al tetraédrico. La posibilidad de encontrar Al tetraédrico que reemplace al fósforo en la estructura NASICON, como es el caso de los fosfatos de Al como el AIPO-5, puede discutirse comparando las distancias Al-O con las distancias AIPO-5 y P-O en  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , tomado de los datos cristalográficos en las referencias [45, 65], respectivamente. Las distancias promedio de los tetraedros  $[\text{AlO}_4]$  siempre son superiores a 1.68 Å [65], mientras que todas las distancias en los tetraedros  $[\text{PO}_4]$  son inferiores a 1.54 Å [45]. En consecuencia, no se espera que los tetraedros de  $[\text{AlO}_4]$  sustituyan a las unidades de  $[\text{PO}_4]$ , ya que los parámetros de celda del Al sustituido en la

estructura NASICON son más pequeños que en el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . En conclusión, la señal tetraédrica  $[\text{AlO}_4]$  en los espectros de RMN debe atribuirse a las impurezas de fosfato de aluminio ya observadas por difracción de rayos X.

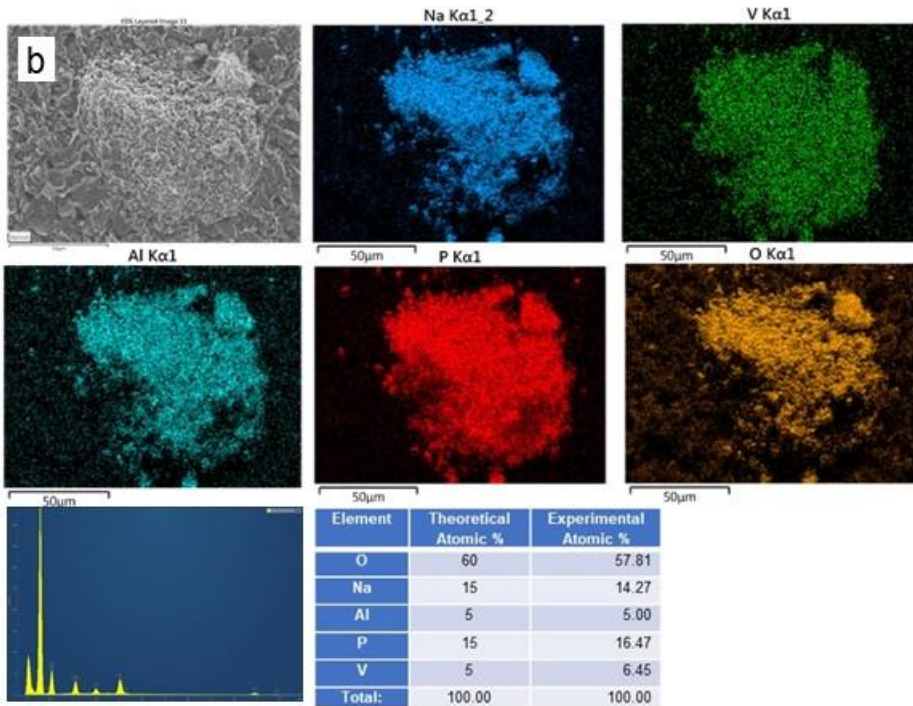
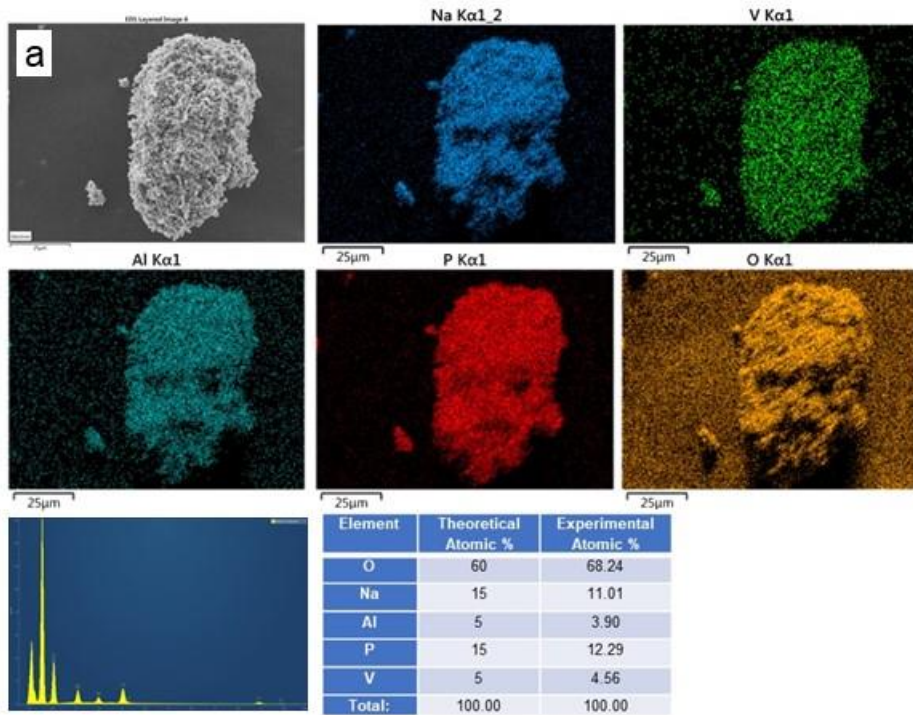
#### 4.4. Análisis morfológico

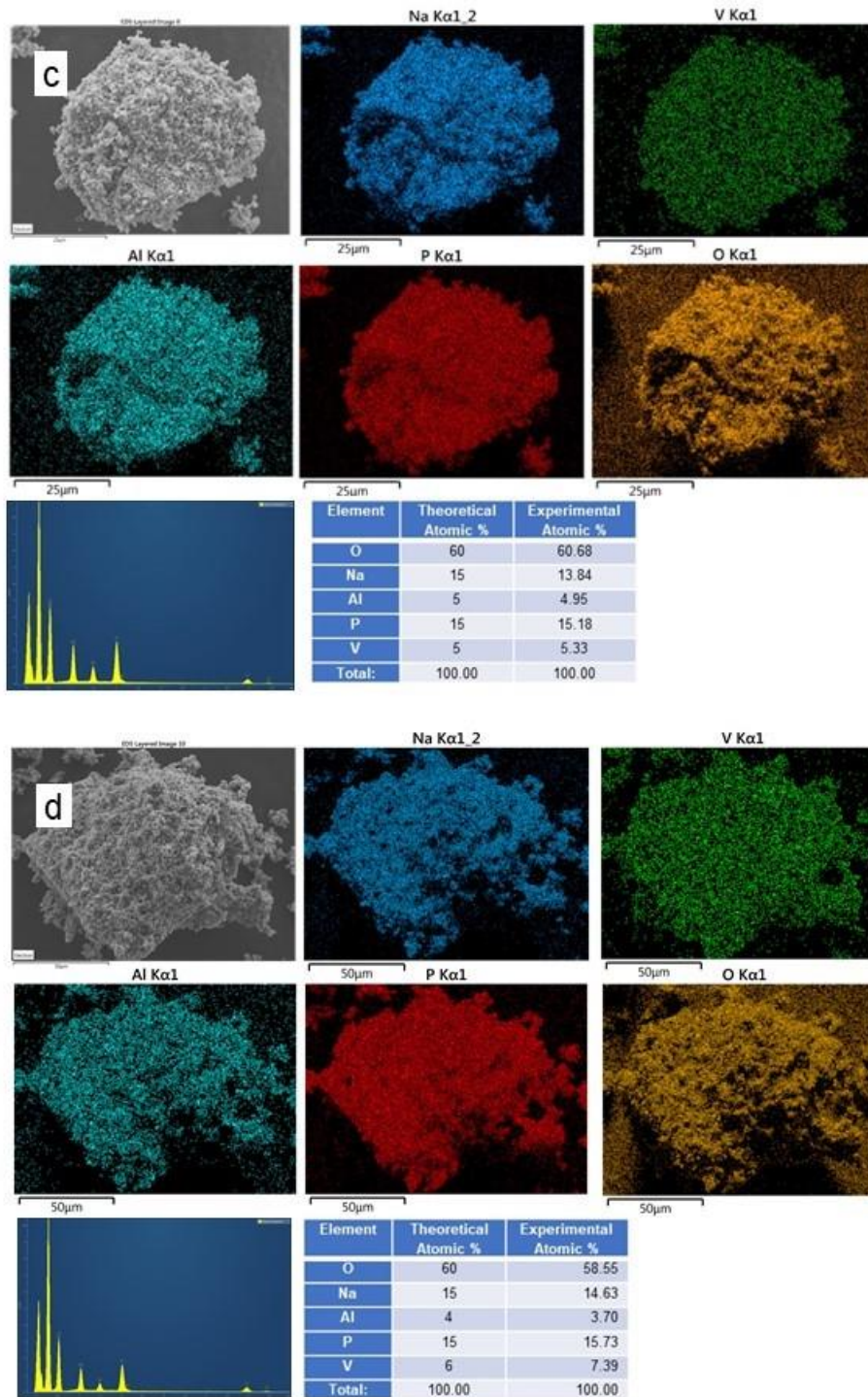
Las imágenes SEM que se muestran en la Figura 16 revelan aspectos de la textura y la morfología de las muestras estudiadas. En estas imágenes se pueden observar gran cantidad de partículas con bordes afilados y tamaño heterogéneo. Ni los cambios en el valor de pH ni en el contenido de Al ejercieron cambios significativos en la morfología de las partículas estudiadas.

Los mapas de composición obtenidos mediante EDX para los elementos que constituyen la muestra revelan su distribución homogénea en la superficie de las partículas (Figura 17). Además, se incluyen los espectros de fluorescencia y su análisis cuantitativo, mostrando una estrecha similitud entre la composición atómica teórica deducida del compuesto estequiométrico y los valores experimentales. Las imágenes TEM permitieron una inspección detallada de las partículas para discernir la disposición eficiente del recubrimiento de carbono generado in situ. Esta fase carbonosa se muestra como una capa rugosa de aproximadamente 20 nm que rodea a las partículas (Figura 16-Última imagen).



**Figura 16.** Imágenes SEM y TEM de las muestras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  sustituidas con Al.

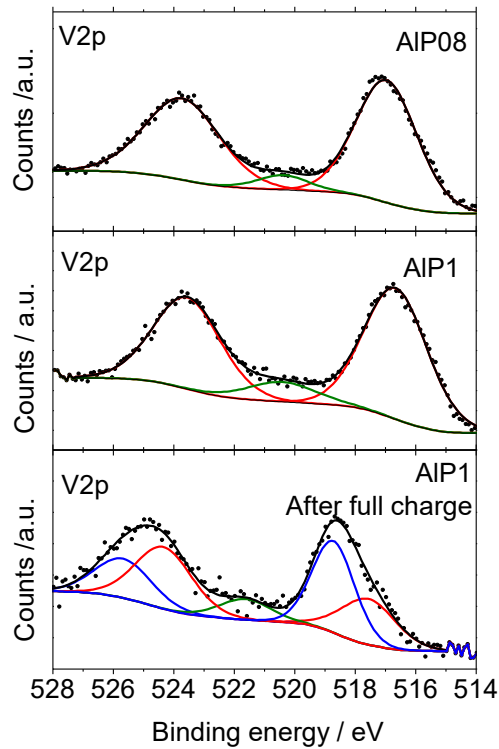




**Figura 17.** Espectro EDX y mapas para los elementos Na, V, Al P y O Si en a) NVAIP-7; b) NVAIP-9; c) NVAIP-11 y d) NVAI08P-9.

#### 4.5. Espectroscopía XPS

Para evaluar el estado de oxidación del vanadio se utilizó la técnica de XPS. En la figura 18 podemos ver los niveles básicos de V2p en muestras originales y cargadas.



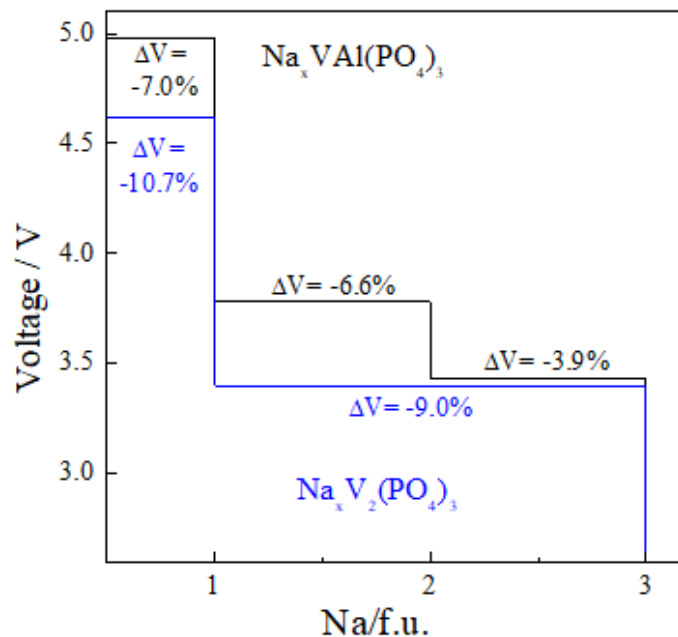
**Figura 18.** Espectros fotoelectrónicos de rayos X a nivel de núcleo V2p para muestras de NVAIP-9 y NVAI08P-9 y para el electrodo de NVAIP cargado a 4,3 V.

La deconvolución de los perfiles que se registraron para las muestras originales nos muestran tres señales distintas. Las más relevantes aparecen a  $516.8 \pm 0.2$  eV y  $523 \pm 0.1$  eV, que se atribuyen respectivamente a los niveles centrales de vanadio  $V2p_{3/2}$  y  $V2p_{1/2}$  en el estado trivalente [66, 67]. Además, una pequeña señal de O1s aparece a  $520.4 \pm 0.1$  eV. El espectro XPS de la muestra de NVAIP-11, que está cargada a 4.3 V, revela bandas asimétricas y ligeramente desplazadas a valores de energía de ligadura superiores. Por lo

tanto, el  $V2p_{3/2}$  se descompuso en dos componentes a 517.6 eV y 518.7 eV, mientras que las señales de nivel de núcleo  $V2p_{1/2}$  aparecieron a 524.3 eV y 525.7 eV. En trabajos anteriores, estos valores se asignaron respectivamente a la presencia de  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ , lo que demuestra que el vanadio puede alcanzar el estado pentavalente al final de la meseta de 4 V [53, 56].

#### 4.6. Estudios teóricos previos sobre la extracción de sodio

El voltaje calculado para la reacción de dos fases  $NaV_2(PO_4)_3/Na_3V_2(PO_4)_3$  es de 3.2 V. Hay que destacar que este valor de voltaje del par  $V^{4+}/V^{3+}$  es aproximadamente 0.2 V más bajo que el valor experimental. Esta tendencia a subestimar el voltaje es similar a la observada en varios trabajos para  $Na_3V_2(PO_4)_3$  [68].



**Figura 19.** Perfil de voltaje calculado para  $Na_x V_2(PO_4)_3$  y  $Na_x VAl(PO_4)_3$  frente a sodio en función del contenido de sodio. Se indica la variación de volumen relativo calculado durante la extracción de sodio. Las variaciones son relativas a la fase correspondiente con 3 Na/f.u.



El perfil de voltaje representado en la Figura 19 se ha calculado obteniendo las diferencias de energía entre las fases iniciales, con 3 Na/f.u. y las fases correspondientes extraídas de Na, corregidas para un desplazamiento de 0.18 eV.

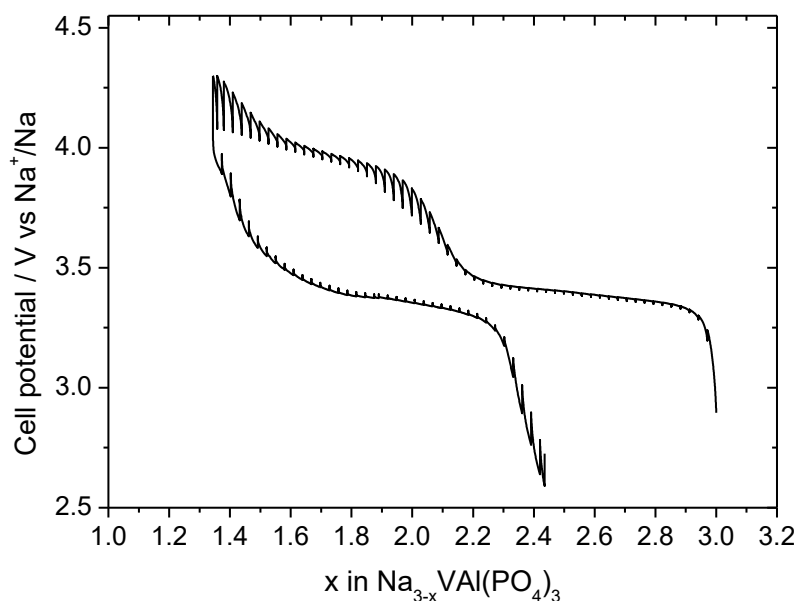
En el caso de la fase  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ , el voltaje para la extracción del primer Na es casi el mismo que para la fase de V pura, y puede asignarse a la oxidación de  $\text{V}^{3+}$  a  $\text{V}^{4+}$  [69]. Por el contrario, para la extracción del segundo Na, el voltaje de la fase con Al aumenta hasta valores cercanos a 4 V. Esta meseta se puede asignar a la oxidación de  $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ . De hecho, el voltaje calculado para la oxidación hipotética de  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Al}^{4+}$  en el compuesto  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  es de 5 V. Esto confirma la asignación del voltaje de 4 V al par redox  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ .

Según estos cálculos, se espera que la extracción del último Na de  $\text{NaVAI}(\text{PO}_4)_3$  tenga lugar a un alto voltaje, cercano a 5 V. También podría pensarse que este alto voltaje puede ser debido a la oxidación improbable de  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Al}^{4+}$ . Pero para la fase V pura, donde el Al no está presente, el voltaje de la extracción del último Na, correspondiente a la oxidación de un solo átomo de V/f.u. de  $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ , también tiene lugar a un alto voltaje. Por lo tanto, este alto voltaje parece estar relacionado con la extracción del último Na en sí mismo, dada su alta estabilidad en su posición cristalográfica, más que con el  $\text{V}^{5+}$  o el hipotético estado de oxidación de  $\text{Al}^{4+}$ .

## **4.7. Caracterización electroquímica**

### **4.7.1. Ciclado galvanostático**

Se realizó una curva de valoración intermitente galvanostática para obtener el perfil de la curva de carga y descarga en un estado de casi-equilibrio para el material de NVAIP a pH 9 (Figura 20).



**Figura 20.** Curva de valoración intermitente galvanostática para el NVAIP-9.

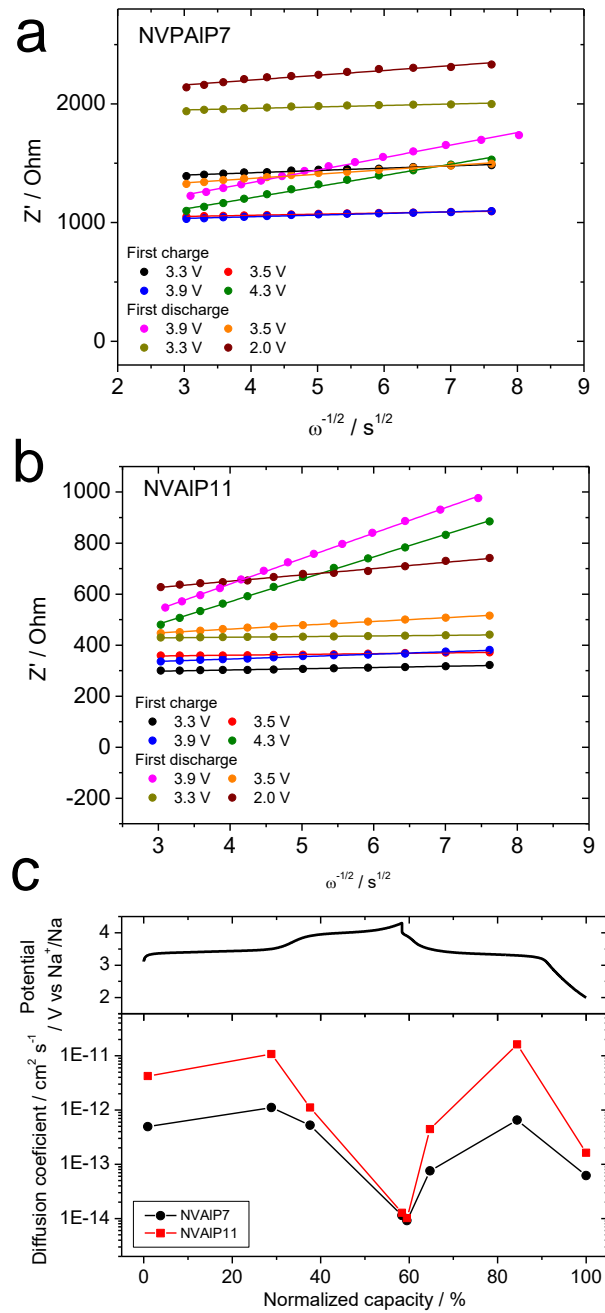
Como se puede observar, al cargar aparece una meseta 3.4 V, lo que está de acuerdo con los cálculos descritos. La capacidad de esta meseta está relacionada con la extracción de un ion de  $\text{Na}^+$ . Estos valores coinciden con los obtenidos para el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  y se atribuye a la oxidación completa del  $\text{V}^{3+}$  al  $\text{V}^{4+}$  y a la extracción de  $\text{Na}^+$  de sitios octacoordinados distorsionados (Na2) [66, 67, 70-72]. Esta meseta es bastante reversible y esto se deduce del alcance de la curva durante la descarga de la celda. Sus relajaciones cortas implican una respuesta cinética rápida del proceso de inserción. Una segunda meseta aparece a 4.0 V. Aunque este valor es 0.2 V más alto que el calculado, es similar al observado en anteriores trabajos para el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  sustituido con Al [62]. Estos autores sugirieron también la oxidación del vanadio al estado pentavalente. Su extensión es más corta que la de la oxidación de  $\text{V}^{3+}$  a  $\text{V}^{4+}$  y la reversibilidad en la descarga posterior es bastante limitada. Además, las curvas de relajación registradas en la meseta parecen más extensas que las del plató a 3.4 V. Este hecho puede relacionarse con el impedimento cinético que ocurre cuando el sodio se extrae y se vuelve a insertar a 4.0 V.

Para aclarar esta cuestión, se calcularon los coeficientes de difusión a lo largo del primer ciclo de carga y descarga en diferentes puntos. Para ello, se registraron los espectros de impedancia. Las Figuras 22a y 22b muestran la correlación lineal entre la impedancia real ( $Z'$ ) y la raíz cuadrada recíproca de las frecuencias angulares a valores bajos. Esto permite calcular los coeficientes de Warburg ( $\sigma_w$ ) a partir de la pendiente de las líneas rectas [73, 74]. Los coeficientes de difusión aparentes del sodio pueden calcularse aplicando la ecuación siguiente:

$$D = \frac{1}{2} \left( \frac{RT}{AF^2 \sigma_w C} \right)^2 \quad (13)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, A es el área geométrica del electrodo, F es la constante de Faraday y C es la cantidad de iones  $\text{Na}^+$  por fórmula unidad.

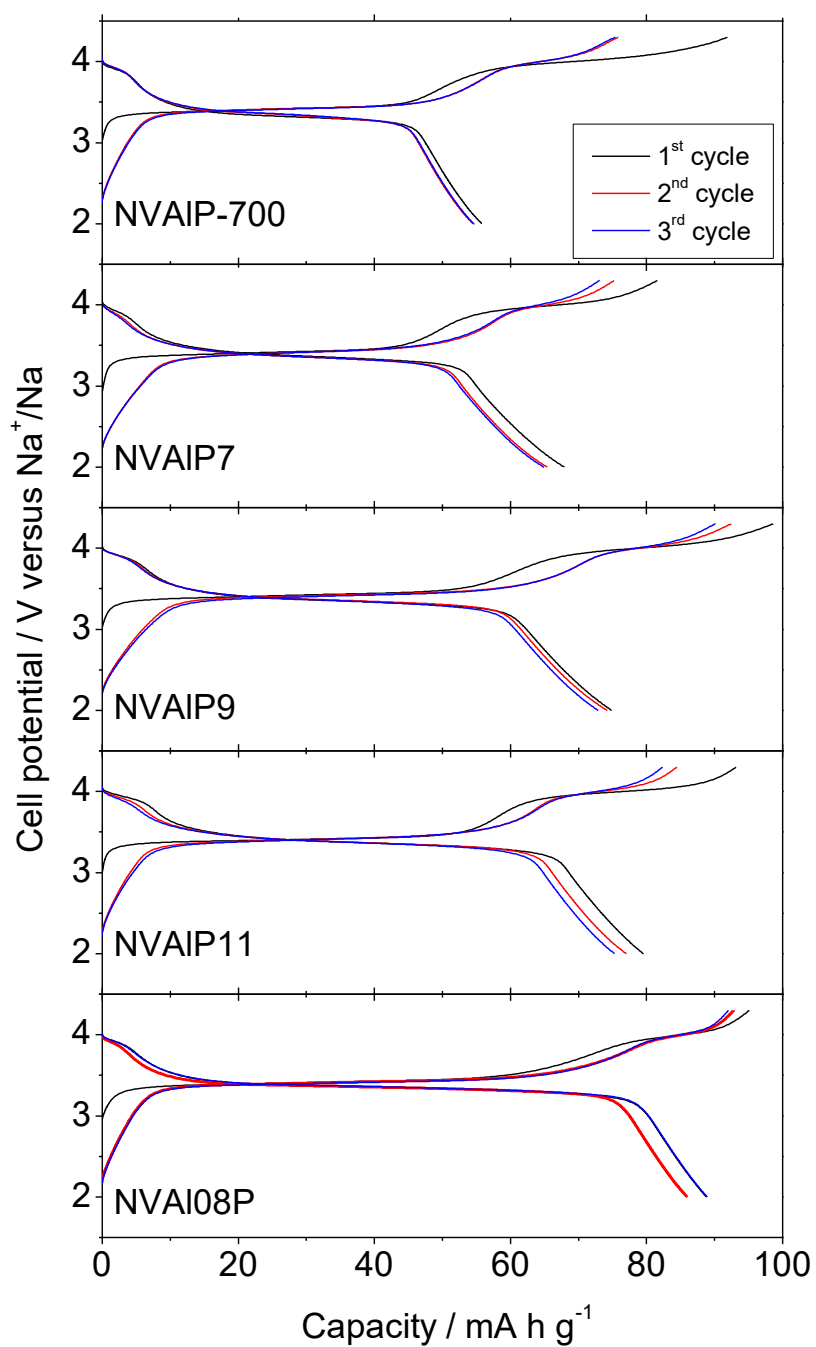
La Figura 21 C nos muestra los cambios de estos coeficientes para dos muestras seleccionadas en función de la capacidad normalizada. Se puede observar que ambas muestras tienen perfiles similares. Los coeficientes aumentan ligeramente a lo largo de la primera meseta a 3.4V, pero luego se observa una disminución brusca durante la meseta de 4.0V. Afortunadamente, recuperamos estos valores durante la descarga posterior, lo cual indica que a pesar de las dificultades para insertar de manera reversible el sodio en la última meseta, la estructura NASICON se conserva y el sodio puede reinsertarse de manera efectiva en los sitios vacíos en la región de bajo voltaje.



**Figura 21.** Gráficos de la región lineal de impedancia real frente a la frecuencia recíproca utilizada para el cálculo de los coeficientes de difusión aparentes para a) NVAIP-7 y b) NVAIP-11 y c) Diagrama de los coeficientes de difusión aparentes frente a la capacidad normalizada

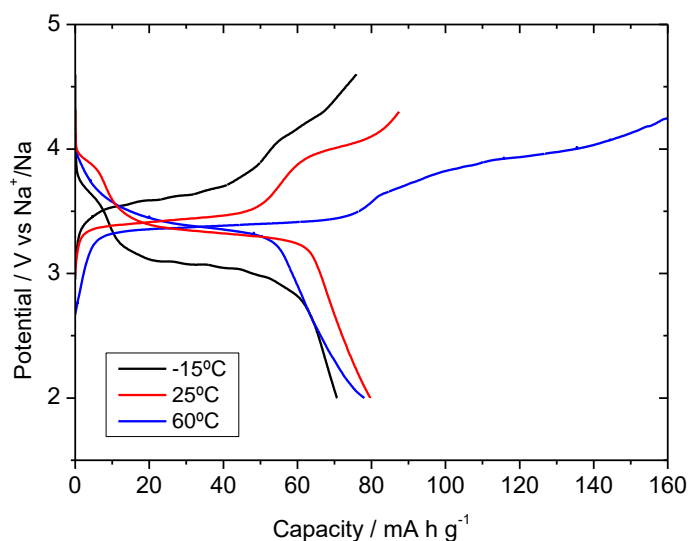
Es de esperar que la extracción de sodio esté acompañada por una disminución del volumen de la celda. Experimentalmente, la extracción de 2 Na<sup>+</sup> de la muestra de Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> da como resultado una reducción de volumen de aproximadamente 8.1%, que se compara bastante bien con los cálculos que dan un 9.0%. En el caso del Na<sub>3</sub>V<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> parcialmente sustituido, la extracción de 2 Na dio como resultado una reducción de volumen de aproximadamente el 6.9% [62]. Para el Na<sub>3</sub>VAI(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, se estudiaron dos muestras parcialmente desodiadas por DRX, interrumpiendo la curva de carga a 3.7 V (aproximadamente en la extracción de 1 Na<sup>+</sup>) y 4.3 V (extracción de 2 Na<sup>+</sup>). El estudio de los parámetros de celda dio los siguientes valores de volumen: 1392.6 Å<sup>3</sup>, 1342.8 Å<sup>3</sup> y 1300.7 Å<sup>3</sup> para Na<sub>3</sub>VAI(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>VAI(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y NaVAI(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, respectivamente. La reducción de volumen relativa es aproximadamente 3.6 % y 6.6 % para la extracción sucesiva de 1 y 2 Na<sup>+</sup>. Estos valores concuerdan muy bien con los cálculos realizados (Figura 19) [69].

La Figura 22 muestra los tres primeros ciclos galvanostáticos de semiceldas de sodio a una cinética de C/5. Se puede comprobar la buena reversibilidad de la meseta de bajo voltaje. En la meseta de 4 V, esta característica se observa en los ciclos posteriores a pesar de la baja eficiencia coulombica. Con el fin de proponer una estrategia de optimización del comportamiento electroquímico para la muestra de Na<sub>3</sub>VAI(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, se propusieron tres enfoques ya explicados anteriormente como son el aumento de la temperatura de calcinación, la modificación del pH durante la formación del gel y una ligera disminución del contenido de Al (muestra de NVAI08P9). Con respecto a la temperatura, se limitó a 700 °C debido a la aparición de impurezas a una temperatura más alta, como se ha descrito anteriormente. La muestra de AIP9-700 mostró la capacidad total más baja (54 mA h g<sup>-1</sup>) y la peor eficiencia coulombica. Al variar el valor de pH de 7 a 11, observamos un ligero aumento de la capacidad de 67 a 79 mA h g<sup>-1</sup>.



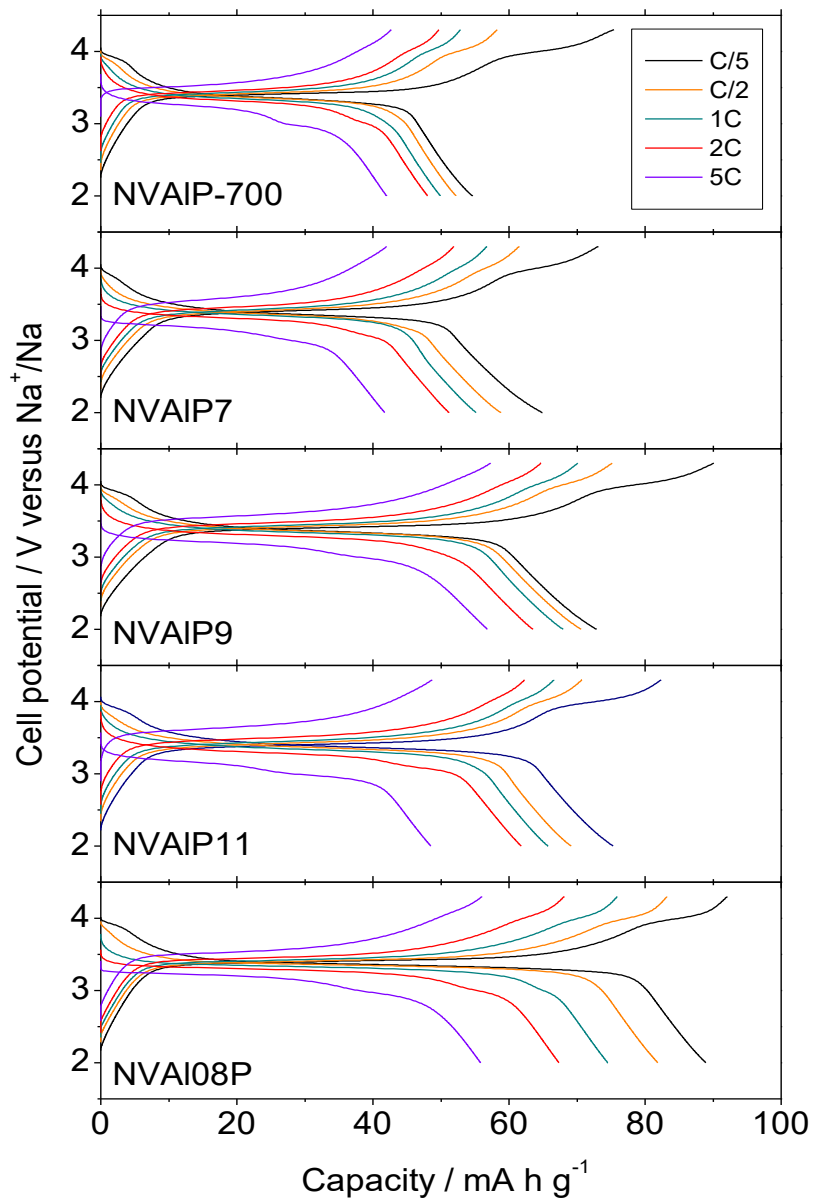
**Figura 22.** Carga y descarga galvanostática y curvas de descarga de los tres primeros ciclos de semiceldas de sodio ensambladas con las muestras estudiadas como electrodos de trabajo. Velocidad cinética: C/5.

Finalmente, se disminuyó ligeramente el contenido de Al para optimizar la composición final del electrodo. Por lo tanto, NVAI08P-9 mostró la capacidad total más alta ( $89 \text{ mA h g}^{-1}$ ) y la eficiencia culómbica más elevada incluso en la meseta de alto voltaje. Recientemente, Liu et al. encontraron una meseta similar a cuatro voltios en el compuesto  $\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3$  con estequiometría relacionada. Las muestras también mostraron una pobre reversibilidad de esta meseta a temperatura ambiente. Sin embargo, las pruebas electroquímicas realizadas a baja temperatura ( $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) suprimieron los cambios estructurales que llevaron a la irreversibilidad. Desafortunadamente, los intentos para mejorar la reversibilidad de la meseta de cuatro voltios mediante la realización de ciclos de las muestras en condiciones de baja o alta temperatura fueron menos fructíferos (Figura 24).



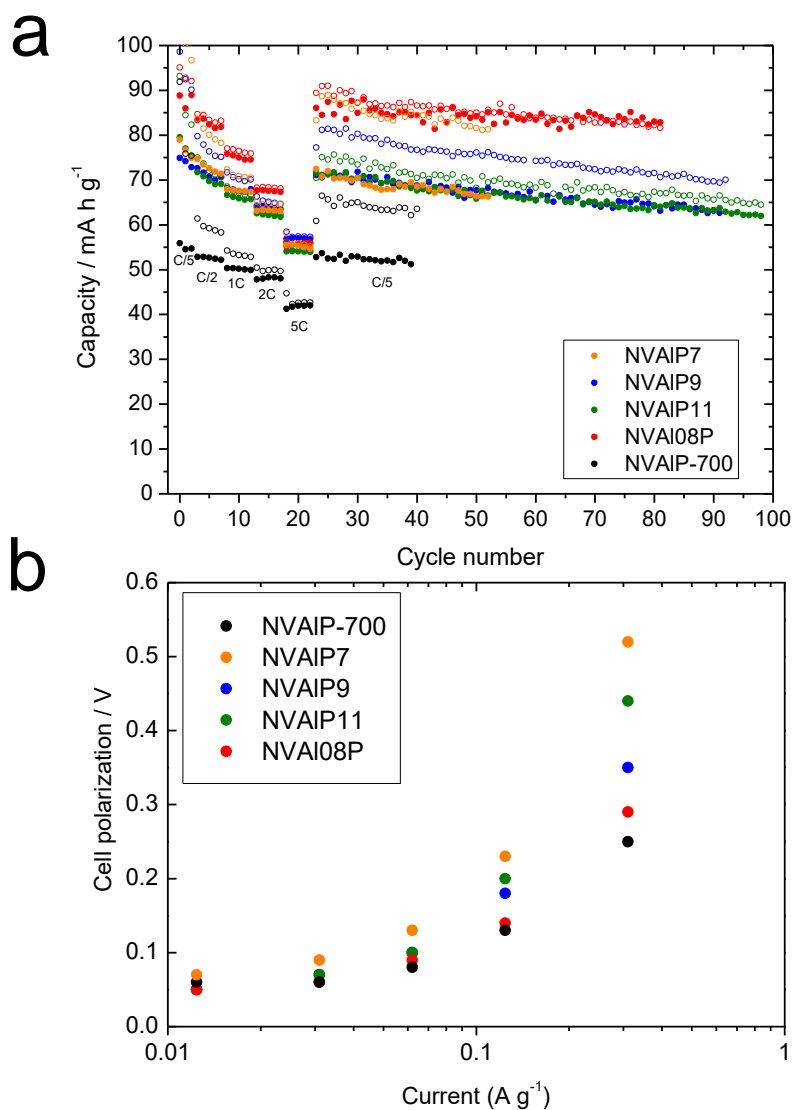
**Figura 23.** Curva de carga y descarga del primer ciclo de semiceldas de sodio ensambladas con una muestra de NVAIP9 como electrodo de trabajo y cicladas a diferentes temperaturas. Velocidad cinética: C/10.

A pesar de ello, se estudió la capacidad de las muestras para conocer su rendimiento electroquímico en la ventana de potencial entre 2 y 4.3V (Figuras 25 y 26).



**Figura 24.** Curvas de carga y descarga a velocidades comprendidas entre C/5 y 5C de semiceldas de sodio ensambladas con muestras de  $\text{Na}_3\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.8}(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$ .





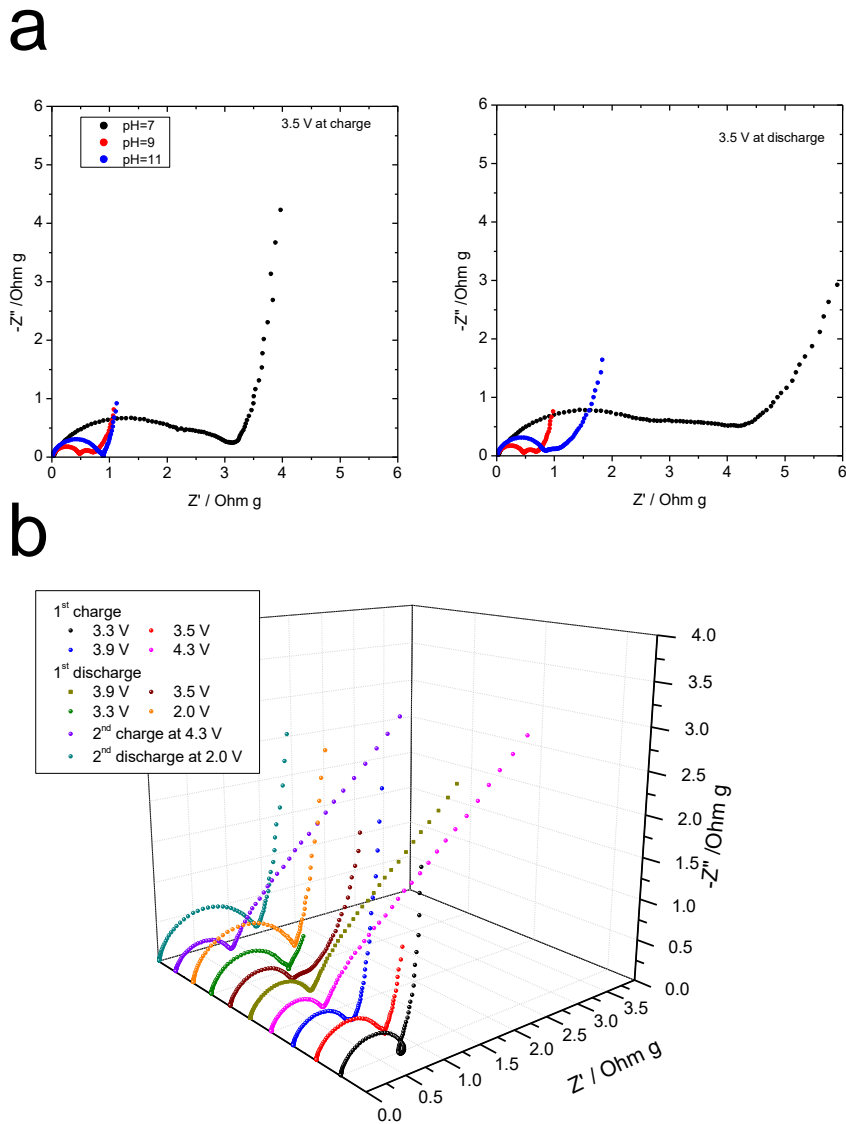
**Figura 25.** a) Gráfico de la capacidad de semiceldas de sodio ensambladas con las muestras estudiadas como electrodos de trabajo frente al número de ciclos desde la cinética C/5 a 5C y luego un ciclado a C/5 durante un tiempo; b) Gráfico de la polarización de la celda de carga y descarga frente a la corriente aplicada.

Las curvas registradas al aumentar la cinética de C/5 a 5C nos muestran una disminución de la capacidad y una mayor polarización de carga/descarga debido al impedimento que tiene lugar cuando se impone una cinética rápida de migración de los iones sodio (Figura 24).

El estudio comparativo se centró en dos parámetros distintos. Por un lado, la capacidad frente al número de ciclos registrados en la Figura 25a. Los valores más bajos de capacidad fueron para NVAIP-9 a 700 °C, lo que llevó a centrarse en 650 °C como la temperatura de calcinación optimizada. Si bien los cambios en los valores de pH tuvieron un efecto menor en la capacidad de descarga, el resultado más relevante es la disminución de la eficiencia coulombica cuando los valores de pH se redujeron de 11 a 7 durante la formación del gel. La capacidad más alta y la mejor ciclabilidad se obtuvieron para la muestra de NVAI08P-9, llegando a alcanzar valores de 83 mAhg<sup>-1</sup> después de 80 ciclos. De las curvas de la Figura 25a, se puede obtener más información sobre la polarización de la descarga y la carga. La histéresis del plató de bajo voltaje entre las curvas de carga y descarga se determinó como la diferencia entre los voltajes promedios de ambos platós. Este valor de polarización de la celda se representa en función de la corriente aplicada en la Figura 25b. Las muestras con estequiometría Na<sub>3</sub>AlV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mostraron los valores más altos de polarización, aunque se minimizaron para NVAIP-9. Por otra parte, NVAI08P-9 mostró valores bajos de polarización. Desafortunadamente, la baja polarización de NVAIP9-700 no compensa la baja capacidad y la pobre eficiencia culómbica evidenciada por esta muestra.

Los espectros de impedancia electroquímica muestran la estrecha relación entre la polarización de la celda en la Figura 25b y la resistencia interna para las muestras de Na<sub>3</sub>AlV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> preparadas a diferentes valores de pH. La Figura 26a muestra los gráficos de Nyquist registrados en las etapas intermedias de la primera carga (3.5 V) y en la primera descarga (3.5 V). Está claro que la muestra NVAIP-7 tiene los valores más altos de impedancia real, que se correlacionan directamente con la resistencia de la celda, mientras que los valores más bajos son de la muestra de NVAIP-11 y especialmente para NVAIP-9. Para la muestra de NVAIP-11, el estudio de la impedancia se extendió a varios puntos del primer ciclo (Figura 26b). Como se puede observar, la resistencia interna de la celda experimentó cambios menores al realizar ciclos entre 3 y 4.3 V. Sólo cuando se descargan a 2.0 V, se observó un aumento brusco de la resistencia. A pesar de esta variabilidad de la

resistencia interna durante el primer ciclo, los perfiles de los diagramas de Nyquist después de las segundas carga y descarga no mostraron variaciones perceptibles, lo que sería indicativo de la elevada reversibilidad del proceso de inserción de sodio.



**Figura 26.** Gráficos de Nyquist para las muestras de  $\text{Na}_3\text{VAI}(\text{PO}_4)_3$  sustituido con Al y obtenidas a valores de pH de 7 a 11: a) a 3.5 V durante la carga (izquierda) y descarga (derecha) de la celda, en C/10; b) Gráfico de Nyquist registrado para la muestra de NVAIP-11 a diferentes profundidades de la primera carga, descarga posterior y al final de la segunda carga y segunda descarga usando la cinética C/10.

## CONCLUSIONES

Se han sintetizado muestras de  $C@Na_3VAl(PO_4)_3$  con estructura NASICON mediante una ruta sol-gel. La temperatura de calcinación fue esencial para obtener un producto de alta pureza. Cuando se utilizaron temperaturas superiores a 700 °C, la muestra se descompuso en una fase pobre de Al y otros compuestos de fosfato de Al. Los cambios realizados en el pH durante el procedimiento de síntesis no tuvieron efecto ni en la estructura ni en la pureza de la fase. El volumen de la celda unidad disminuyó al aumentar el contenido de aluminio, debido a que el  $Al^{3+}$  tiene un tamaño menor que el  $V^{3+}$ .

Los espectros de  $^{27}Al$  MAS NMR permitieron detectar la presencia de impurezas de fosfato de Al. Se comprobó que estas impurezas son especialmente significativas para muestras calentadas a más de 650 °C. La espectroscopia Raman confirmó la presencia de una fase conductora de carbono de baja grafitización, que surge de la descomposición de los precursores orgánicos en atmósfera inerte. Los espectros XPS mostraron el estado de oxidación trivalente del vanadio en la muestra original. Las imágenes de TEM indicaron que las partículas de la fase principal de  $Na_3VAl(PO_4)_3$  están recubiertas de una película delgada de fase carbonosa. Además, los análisis de EDX revelaron que los elementos que constituyen la muestra presentan una distribución homogénea.

La extracción electroquímica de Na del  $Na_3VAl(PO_4)_3$ , realizada por el método galvanostático, mostró la presencia de dos mesetas a aproximadamente 3.4 y 4.0 V. Esta segunda meseta a 4.0 V no se observa en el compuesto sin Al ( $Na_3V_2(PO_4)_3$ ). El espectro XPS de un electrodo completamente cargado confirmó la oxidación del vanadio a  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$ , lo que demuestra que el vanadio puede alcanzar el estado pentavalente al final de la meseta de cuatro voltios. Los datos de DRX para electrodos desodiados mostraron que el volumen de la celda unidad disminuye aproximadamente 3.6 % y 6.6 % para la extracción sucesiva de 1 y 2 iones  $Na^+$  por unidad de fórmula. Estos valores concuerdan muy bien con los cálculos teóricos.

Los coeficientes de difusión aparentes, calculados a partir del espectro de impedancia, aumentan durante la primera meseta de carga a 3.4 V, pero disminuyeron durante la meseta de alto voltaje a 4.0 V. Afortunadamente, estos valores se recuperan durante la descarga posterior, lo que indica que la estructura NASICON se conserva y el sodio puede reinsertarse. La muestra preparada a pH=9 y calentada a 650 °C mostró el mejor rendimiento electroquímico. No obstante, cuando se disminuyó el contenido de Al, hasta  $Na_3V_{1.2}Al_{0.8}(PO_4)_3$ , se mejoraron ligeramente los rendimientos electroquímicos, sin sacrificar el buen comportamiento a velocidades altas.

## CONCLUSIONS

It was possible to synthesize  $C@Na_3VAl(PO_4)_3$  with NASICON-related structure via a sol-gel route. The calcination temperature was critical to obtain a high purity product. Thus, the product decomposes into a poor Al-phase and Al phosphate compounds at temperatures higher than  $700^\circ\text{C}$ . Changes of pH during the sol-gel procedure had no effect (from DRX point of view) neither on the structure nor in the purity of the phase. The unit cell volume decreased with increasing Al content, as expected from the smaller size of  $Al^{3+}$  in octahedral coordination as compared to  $V^{3+}$ .

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra allowed to detect the presence of Al phosphate impurities. These impurities are especially significant for samples heated at temperatures higher than  $650^\circ\text{C}$ . Raman spectroscopy confirms the presence of a low graphitized carbon conductive phase, arising from the decomposition of the organic precursors. XPS spectra confirmed the trivalent oxidation state of vanadium in the pristine material. TEM images showed that a thin film of the carbonaceous phase is coating the particles of the  $Na_3VAl(PO_4)_3$  main phase. Also, EDX analyses unveiled a homogeneous distribution of the constituent elements.

The electrochemical extraction of Na from  $Na_3VAl(PO_4)_3$ , performed by the galvanostatic method, revealed the presence of two plateaus at ca. 3.4 y 4.0 V, not being the second one present in Al-free  $Na_3V_2(PO_4)_3$ . The XPS spectrum of a fully charged electrode confirms the oxidation of vanadium to  $V^{4+}$  and  $V^{5+}$ , evidencing that vanadium may reach the pentavalent state at the end of the four-volt plateau. XRD data recorded on desodiated electrodes revealed a relative volume reduction of ca. 3.6 % and 6.6 % for the successive extraction of 1 and 2  $Na^+$  per formula unit. These values agree very well with our calculations.

The apparent diffusion coefficients, calculated from the impedance spectra, revealed a significant increase during the first charge plateau at 3.4 V, but decreasing during the high voltage plateau at 4.0 V. Fortunately, these values are retrieved during the subsequent discharge indicating that the NASICON structure is preserved and sodium can be effectively reinserted. The best electrochemical performance was determined for the sample prepared at pH=9 and heated at  $650^\circ\text{C}$ . Notwithstanding, a slight decrease of the Al content, down to  $Na_3V_{1.2}Al_{0.8}(PO_4)_3$  allowed to slightly improve the electrochemical performances, without sacrificing the good behavior at high rates.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] C. Wadia, P. Albertus, V. Srinivasan, Resource Constraints on the Battery Energy Storage Potential for Grid and Transportation Applications. *J. Power Sources*. 2011, **196**, 1593-1598.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani. The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angew. Chem*. 2007, **46**, 52–66.
- [3] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.* 2011, **111**, 3577–3613.
- [4] R. A. Huggins. 2012. *Energy Storage*. Springer New York.
- [5] P. Lavela, J.L. Tirado. 2003. *Baterías avanzadas*. Universidad de Córdoba.
- [6] J. Leadbetter, L. G. Swan, Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity. *J. Power Sources*. 2012, **216**, 376-386.
- [7] C. Vartanian and N. Bentley, A123 systems advanced battery energy storage for renewable integration. *Power Syst. Conf. Expo*. 2011, 1–6.
- [8] A. Volta. On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. 1800, **90**, 403-431.
- [9] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998, **10**, 725.
- [10] M. Armand, *Materials for Advanced Batteries*, Springer, 1980.
- [11]. M. Lazzari, B. Scrosati, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1980, **127**, 773-774.
- [12]. T. Nagaura, K. Tazawa, Paper presented at, 4th Int. Rechargeable Battery Seminar, Deerfield Beach. *Prog. Batt. Col. Cells*. 1990, **9**, 20.
- [13]. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy Environ. Sci.* 2012, **5**, 5884-5901.
- [14]. M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2013, **113**, 5364-5457.

- [15] Lithium 101; Deutsche Bank Markets Research, May 9, 2016.
- [16] C. Grosjean, P. H. Miranda, M. Perrin, P. Poggi, Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renew. Sust. Ener. Rev.*, 2012, **16**, 1735-1744.
- [17] A. Stamp, D. J. Lang, P. A. Wager, Environmental impacts of a transition toward e-mobility: the present and future role of lithium carbonate production. *J. Clean. Prod.* 2012, **23**, 104-112.
- [18] A. Eftekhari, Lithium Batteries for Electric Vehicles: From Economy to Research Strategy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, **7**, 5602–5613.
- [19] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 102 – 120.
- [20] R. Mohtadi, F. Mizuno, Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, **5**, 1291–1311.
- [21] R. Gummow, G. Vamvounis, M. B. Kannan, Y. He. Calcium-Ion Batteries: Current State-of-the-Art and Future Perspectives. *Adv. Mater.* 2018, **30**, 1801702.
- [22] F. Wu, H. Yang, Y. Bai, C. Wu, Paving the Path toward Reliable Cathode Materials for Aluminum-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2019, **31**, 1806510.
- [23] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014, **114**, 11636.
- [24] J. Deng, W. B. Luo, S. L. Chou, H. K. Liu, S. X. Dou, Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization. *Adv. Energy Mater.* 2018, **8**, 1701428.
- [25] C. Delmas, Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Adv. Energy Mater.* 2018, **8**, 1703137.
- [26] X. Pu, H. Wang, D. Zhao, H. Yang, X. Ai, S. Cao, Z. Chen, Y. Cao, Recent Progress in Rechargeable Sodium-Ion Batteries: toward High-Power Applications. *Small* 2019, 1805427.

- [27] A. Eftekhari, D. W. Kim, Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium. *J. Power Sources*. 2018, **395**, 336–348.
- [28] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion”. *Chem. Rec.* 2018, **18**, 1–22.
- [29] L. Yu, L. P. Wang, H. Liao, J. Wang, Z. Feng, O. Lev, J. S. C. Loo, M. T. Sougrati, Z. J. Xu, Understanding Fundamentals and Reaction Mechanisms of Electrode Materials for Na-Ion Batteries. *Small* 2018, 1703338.
- [30] M. S. Balogun, Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, Y. Tong, A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon*. 2016, **98**, 162-178.
- [31] X. Deng, Z. Chen, Y. Cao, Transition metal oxides based on conversion reaction for sodium-ion battery anodes. *Mater. Today Proc.* 2018, **9**, 114-132.
- [32] M. D’Arienzo, R. Ruffo, R. Scotti, F. Morazzoni, C.M. Mari, S. Polizzi, Layered  $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ : a powerful candidate for viable and high performance Na-batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 5945 5952.
- [33] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Nakayama, A. Ogata, T. Ishikawa, I. Nakai, Study on the reversible electrode reaction of  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  for a rechargeable sodium-ion battery. *Inorg.Chem.* 2012, **51**, 6211- 6220.
- [34] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C.S. Johnson, Layered  $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathodes for Na-ion battery application. *Electrochem.Comm.* 2012, **18**, 66-69.
- [35] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, P2-type  $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$  made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nat. Mater.* 2012, **11**, 512 –517.
- [36] S. Doubaji, M. Valvo, I. Saadoune, M. Dahbi, K. Edström, Synthesis and characterization of a new layered cathode material for sodium ion batteries. *J. Power Sources*. 2014, **266**, 275 -281.
- [37] P. Barpanda, L. Lander, S. Nishimura, A. Yamada, Polyanionic Insertion Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018, 1703055.



- [38] C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.* 2013, **113**, 6552-6591.
- [39] K. S. Nanjundaswamy, A. K. Padhi, J. B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki, Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics*. 1996, **92**, 1-10.
- [40] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources*. 2001, **97–98**, 503-507.
- [41] A. K. Padhi, V. Manivannan, J. B. Goodenough, Tuning the Position of the Redox Couples in Materials with NASICON Structure by Anionic Substitution. *J. Electrochem. Soc.* 1998, **145**, 1518 -1520.
- [42] Q. Zheng, H. Yi, X. Li, H. Zhang, Progress and prospect for NASICON-type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  for electrochemical energy storage. *J. Energy Chem.* 2018, **27**, 1597–1617.
- [43] X. Zhang, X. Rui, D. Chen, H. Tan, D. Yang, S. Huang, Y. Yu,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ : an advanced cathode for sodium-ion batteries. *Nanoscale*. 2019, **11**, 2556-2576.
- [44] S. Chen, C. Wu, L. Shen, C. Zhu, Y. Huang, K. Xi, J. Maier, Y. Yu, Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2017, **29**, 1700431.
- [45] I. V. Zatorovsky, NASICON-type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Acta Cryst.* 2010, **E66**, i12.
- [46] S.P. Ong, V.L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. Ma and G. Ceder, Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium ion intercalation materials, *Energy Environ. Sci.* 2011, **4**, 3680–3688.
- [47] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen, Carbon coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as novel electrode material for sodium ion batteries, *Electrochem. Comm.* 2012, **14**, 86–89.

- [48] W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, J. Chen, M. Jing, F. Li, C.E. Banks, First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , *J. Mater. Chem.* 2014, **A2**, 5358–5362.
- [49] Y. Fang, J. Zhang, L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, Phosphate Framework Electrode Materials for Sodium Ion Batteries. *Adv. Sci.* 2017, **4**, 1600392.
- [50] Q. Wang, J. Xu, W. Zhang, M. Mao, Z. Wei, L. Wang, C. Cui, Y. Zhu, J. Ma, Research progress on vanadium-based cathode materials for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 8815-8838.
- [51] D. Wang, N. Chen, M. Li, C. Wang, H. Ehrenberg, X. Bie, Y. Wei, G. Chen, F. Du,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite as the intercalation-type anode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-cycle life. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 8636–8642.
- [52] W. Song, X. Cao, Z. Wu, J. Chen, K. Huangfu, X. Wang, Y. Huang, X. Ji, A study into the extracted ion number for NASICON structured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  in sodium-ion batteries. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2014, **16**, 17681-17687.
- [53] M. J. Aragón, P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, Effect of Iron Substitution in the Electrochemical Performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2015, **162**, A3077–A3083.
- [54] B. Mortemard de Boisse, J. Ming, S. Nishimura, A. Yamada, Alkaline Excess Strategy to NASICON-Type Compounds towards Higher-Capacity Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2016, **163**, A1469-A1473.
- [55] R. Klee, P. Lavela, M.J. Aragón, R. Alcántara, J.L. Tirado, Enhanced high-rate performance of manganese substituted  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as cathode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2016, **313**, 73-80.
- [56] M.J. Aragón, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, Benefits of Chromium Substitution in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as a Potential Candidate for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem.* 2015, **2**, 995-1002.
- [57] M.J. Aragón, P. Lavela, R. Alcántara, J.L. Tirado, Effect of aluminum doping on carbon loaded  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2015, **180**, 824-830.

- [58] F. Lalere, V. Seznec, M. Courty, R. David, J. N. Chotard, C. Masquelier, Improving the energy density of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based positive electrodes through V/Al substitution. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 16198-16205.
- [59] R. Liu, G. Xu, Q. Li, S. Zheng, G. Zheng, Z. Gong, Y. Li, E. Kruskop, R. Fu, Z. Chen, K. Amine and Y. Yang, Exploring Highly Reversible 1.5-Electron Reactions ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ) in  $\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3$  Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, **9**, 43632–43639.
- [60] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra. *Magn Reson Chem*. 2002, **40**, 70-76.
- [61] M.J. Aragón, P. Lavela, R. Alcántara, J.L. Tirado, Effect of aluminum doping on carbon loaded  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2015, **180**, 824-830.
- [62] F. Lalere, V. Seznec, M. Courty, R. David, J. N. Chotard, C. Masquelier, Improving the energy density of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based positive electrodes through V/Al substitution. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 16198-16205.
- [63] F. Tuinstra and J.I. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970, **53**, 1126–1130.
- [64] J.N. Rouzaud, A. Oberlin and C. Beny-Bassez, Carbon films: structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy), *Thin Solid Films*. 1983, **105**, 75–96.
- [65] G.J. Klap, H. van Koningsveld, H. Graafsma, A.M.M. Schreurs. Absolute configuration and domain structure of  $\text{AlPO}_4$ -5 studied by single crystal X-ray diffraction. *Microporous Mesoporous Mater*. 2000, **38**, 403-412.
- [66] R. Klee, M.J. Aragón, P. Lavela, R. Alcántara and J. L. Tirado.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Nanorods with Improved Electrode–Electrolyte Interface As Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016, **8**, 23151–23159.
- [67] M.J. Aragón, P. Lavela, G.F. Ortiz, R. Alcántara, J. L. Tirado. Induced Rate Performance Enhancement in Off-Stoichiometric  $\text{Na}_{3+3x}\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  with Potential Applicability as the Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Eur. J*. 2017, **23**, 7345–7352.

- [68]. S.Y. Lim, H. Kim, R.A. Shakoor, Y. Jung, J.W. Choi. Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Electrochem. Soc.* 2012, **159**, A1393-A1397.
- [69] Carlos Pérez, Pedro Lavela y José Luis Tirado. Comunicación privada.
- [70] L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, J.I. Yamaki. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2010, **157**, A536–A543.
- [71] Y. Uebou, T. Kiyabu, S. Okada, J.I. Yamaki. Electrochemical Sodium Insertion into 3D Framework of  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M= Fe,V). *Rep. Inst. Adv. Mater. Study, Kyushu Univ.* 2002, **16**, 1-4.
- [72] R. Klee, M.J. Aragón, R. Alcántara, J. L. Tirado, P. Lavela, High-Performance  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Cathode for Sodium-Ion Batteries Prepared by a Ball-Milling-Assisted Method. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, **19**, 3212–3218.
- [73] A. Y. Shenouda, H. K. Liu. Preparation, Characterization, and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CuSnSiO}_6$  Electrodes for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2010, **157**, A1183–A1187.
- [74] S. Li, Y. Dong, L. Xu, X. Xu, L. He, L. Mai. Effect of carbon matrix dimensions on the electrochemical properties of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  nanograins for high-performance symmetric sodium-ion batteries. *Adv. Mater.* 2014, **26**, 3545–3553.