



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

**Rafael Orlando Klee Morán**

**AVANCES EN LA UTILIZACIÓN DEL FOSFATO DE SODIO Y VANADIO**

**COMO ELECTRODO POSITIVO EN BATERÍAS DE ION SODIO**

Tesis Doctoral

**DIRECTORES**

**Dr. José Luis Tirado Coello**

Catedrático de Universidad

**Dr. Pedro Javier Lavela Cabello**

Catedrático de Universidad

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2017

TITULO: *Avances en la utilización del fosfato de sodio y vanadio como electrodo positivo en baterías de ion sodio*

AUTOR: *Rafael Orlando Klee Morán*

---

© Edita: UCOPress. 2017  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---



**TÍTULO DE LA TESIS:** “AVANCES EN LA UTILIZACIÓN DEL FOSFATO DE SODIO Y VANADIO COMO ELECTRODO POSITIVO EN BATERÍAS DE ION SODIO”

**DOCTORANDO:** Rafael Orlando KLEE MORÁN

### **INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS**

D. José Luis Tirado Coello y D. Pedro Javier Lavela Cabello, ambos catedráticos del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, informan que la Tesis Doctoral presentada por Rafael Orlando Klee Morán titulada

“AVANCES EN LA UTILIZACIÓN DEL FOSFATO DE SODIO Y VANADIO COMO ELECTRODO POSITIVO EN BATERÍAS DE ION SODIO”

se ha realizado dentro del Programa de Doctorado con Mención hacia la Excelencia de Química Fina en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba durante el desarrollo de un proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, con referencia MAT2014-56470-R, y ha estado favorecido por una adecuada formación previa del doctorando en el campo de investigación en el que se encuadra el trabajo, al haber realizado el Máster Erasmus Mundus "Materials for Energy Storage and Conversion". La presente memoria reúne, a juicio de los directores, los requisitos exigidos, y ha dado lugar a tres artículos publicados en revistas científicas incluidas en las relaciones de revistas del ámbito de la especialidad con índice de calidad relativo, dos de ellas en el primer cuartil de la relación, y en los cuales el doctorando es primer autor. Los directores de la Tesis informan además de la dedicación adecuada del doctorando, los conocimientos destacados en el campo objeto de su trabajo que ha adquirido, y su capacidad investigadora, incluyendo diseño y realización de experimentos, discusión de resultados y extracción de conclusiones.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis Doctoral.

Córdoba, 22 de noviembre de 2016

Firma de los directores

Fdo.: José Luis Tirado Coello

Fdo.: Pedro Javier Lavela Cabello

## INFORME DEL *JOURNAL CITATION REPORTS*

Los artículos que se exponen en la presente memoria han sido publicados en revistas cuya información de impacto según el *Journal Citation Reports* del *Institute for Scientific Information* de la *Web of Knowledge* del último año (2015) están recogidos en la siguiente tabla:

Cap	Revista	Índice de Impacto	Categoría	Número de Revistas en la Categoría	Ránking en la Categoría	Cuartil en la Categoría
2	<i>Journal of Power Sources</i>	6.333	<i>Physical Chemistry</i>	144	22	Q1
			<i>Electrochemistry</i>	27	2	Q1
			<i>Energy and Fuels</i>	88	8	Q1
			<i>Multidisciplinary Material Science</i>	271	26	Q1
3	<i>European Journal of Inorganic Chemistry</i>	2.686	<i>Inorganic and Nuclear Chemistry</i>	46	12	Q2
4	<i>ACS Applied Materials &amp; Interfaces</i>	7.145	<i>Nanoscience and Nanotechnology</i>	83	14	Q1
			<i>Multidisciplinary Material Science</i>	271	25	Q1

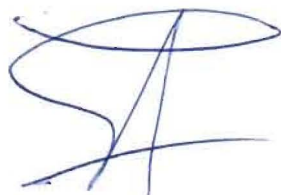
**AVANCES EN LA UTILIZACIÓN DEL FOSFATO DE SODIO Y VANADIO  
COMO ELECTRODO POSITIVO EN BATERÍAS DE ION SODIO**

Memoria presentada por **RAFAEL ORLANDO KLEE MORÁN** para optar al grado  
de **DOCTOR** por la **UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**




**Fdo.: Rafael Orlando Klee Morán**

VºBº de los directores de la tesis



**Fdo.: José Luis Tirado Coello**

Catedrático del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química



**Fdo.: Pedro Javier Lavela Cabello**

Catedrático del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer a todos los que de una manera u otra han colaborado a la realización de esta tesis doctoral.

Primeramente, a Dios de quien creo proviene y torna toda actividad humana. Gracias por la vida y oportunidades que hasta ahora me ha permitido vivir. Gracias a él, a la intercesión de la Bienaventurada virgen María y de todos los santos, he podido concluir este grado y soportar todas las situaciones vividas durante este período y puedo presentar esta obra.

También quiero agradecer a mi familia por su ayuda y apoyo incluso en la distancia. Estar lejos ha sido por sí mismo un gran desafío, y éste es un logro que quiero compartir con ustedes. Gracias por confiar en mí, por estar siempre allí conmigo, por las llamadas interminables, risas, cabreos y sobre todo, por sus ánimos. Ustedes son el pilar fundamental de mi vida, a nadie más en el mundo debo más amor y gratitud. Sin ustedes, sin sus luchas, esto no habría sido posible. ¡Los quiero papás!

Después de ellos, nada pudo haberse hecho sin la supervisión y ayuda tanto profesional como personal de mi profesor Pedro Lavela. Su apoyo, sus ánimos y conocimiento transmitido han sido invaluable. Gracias por confiar en mí y darme la oportunidad de trabajar en tu área, de conocer e indagar en los *nasicones*, por saber entender aquello de “*antes de ser monje fui cocinero*” y sobre todo por siempre estar atento a resolver mis dudas. Gracias por haber sido un apoyo y soporte real en el momento en que estaba por dejar de lado la investigación doctoral.

También quiero agradecer a mi profesor José Luis Tirado por la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación. Su apuesta por mí y por este proyecto ha permitido el soporte económico del mismo. Agradezco igualmente al resto de profesores del Grupo FQM-288 QEMI Ricardo Alcántara, Carlos Pérez y Gregorio Ortiz por la confianza depositada en mi trabajo. Vuestros conocimientos y discusiones han aportado mucho a mi formación y me han permitido aprender de vosotros la diversidad de formas que tiene la profesión investigadora.

Agradezco al personal del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba por ayuda para llevar a cabo muchos de los análisis que se han desarrollado para esta memoria. Gracias a Juan Isidro Corredor, Juan García y Francisco García por sus aclaraciones y cordial servicio. Asimismo a Daniel Hidalgo, compañero del departamento de Química Orgánica que muy atentamente me brindó su ayuda para la obtención de los espectros Raman. Colaboraciones que no sólo corresponden a la instrumentación o servicio del área, sino principalmente a través de la transmisión de conocimiento, paciencia y prontitud a resolver dudas.

Quiero dar las gracias a una valiosa mujer, compañera y sucedánea de madre: María José Aragón. Su ayuda, apoyo, consejos y colaboración en el laboratorio han sido impagables. Gracias a ella he aprendido las técnicas vitales para desarrollar mi investigación. Y no sólo a nivel profesional, sino a nivel personal. Gracias por escucharme, ser mi confidente y alentarme en medio de mis días grises y claros, compañera de celdas electroquímicas, de risas, desalientos e historias. Agradecimiento que extiendo a tu señor esposo Clemente. Ambos con su apoyo han hecho mis días en esta ciudad más alegres, llevaderos y sobre todo felices.

También agradecer a Marta Cabello por el buen ánimo y ambiente que juntos poníamos en el laboratorio en medio de las largas jornadas de trabajo. Gracias por saber leer mi cara y saber exactamente la emoción que escondía o expresaba; y por hacer de cada día del doctorado un momento más *“trambólico”*. Agradezco igualmente a Francisco Nacimiento por su cooperación y apoyo, y a María Carmen Mohedano por su continua y amable ayuda, consejos, correcciones y atención de *“madre laboratorista”*. Gracias a ellos las horas echadas en el laboratorio se hicieron más agradables, soportables y en medio de un entorno que siempre me hizo sentir como en casa, y que me ha enriquecido tanto profesional como humanamente con todo lo que he aprendido.

Doy las gracias también a Almudena Benítez, una *“mujéh”* que con su apoyo, cercanía y calidez siempre me ha puesto una sonrisa en el rostro. Gracias *“Armu”* por ser esa especie de ángel que con tu aliento me sacaste de muchos días de infierno, por estar siempre atenta a brindarme tu hombro en los momentos que más difíciles me fueron durante estos años. Gracias también a Álvaro Caballero por sus colaboraciones, a Adrián Pastor por sus ingenuidades, a Pilar Díaz por su compañía y a Celia Hernández

por su ayudas informáticas, y a todos los demás compañeros vecinos de la *clara* sección de Química Inorgánica, estudiantes visitantes, Maciek, excompañeros del máster MESC, a quienes doy las gracias por los buenos momentos vividos en el espacio de trabajo y fuera de él.

Agradezco también a Ignacio Jiménez por sus ánimos en la realización de la tesis. El verte tan emocionado con la química e interesarte por todo lo que esta tesis relacionó me animaron aún más a dar lo mejor de mí en este trabajo. Gracias también a Juan Diego Recio por su atención e impagable ayuda, no sólo como confesor, sino como amigo. A vosotros y al resto de mi comunidad de Córdoba, que Dios os pague por vuestras oraciones y ayuda.

Finalmente quiero dar las gracias a todas las personas que he conocido a lo largo de este camino, que han servido tanto con sus altas y bajas para aprender de éxitos y fracasos. Se puede intentar romper paredes y luego hacer muros gigantes. Al final, siempre queda el recuerdo de aquel momento que, aun en medio de los “*peores errores de nuestras vidas*”, fue perfecto; recuerdos de sonrisas que aun cansadas nunca se iban, de cafés intempóreos de 2 minutos, de las pequeñas cosas de la vida casi imperceptibles en medio de la rutina, de la lluvia, frío, calor... de todos los tonos de colores que a través de miradas siempre decían “*ama y haz lo que quieras*”.

A Córdoba, ¡infinitas gracias!



*A mis padres*

*Raúl y Delmy*

*“...Nuestros sueños no son rosas de vergel:  
nuestros sueños son coronas de laurel...”*

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: Introducción .....</b>	<b>11</b>
1.1 Baterías .....	13
1.2 Baterías de ion litio .....	15
1.3 Baterías de sodio.....	17
1.3.1 Baterías de sodio-azufre (Na-S) .....	17
1.3.2 Baterías sodio-aire (Na-O <sub>2</sub> ).....	18
1.3.3 Baterías <i>ZEBRA</i> .....	19
1.4 Baterías de ion sodio.....	20
1.5 Materiales para electrodos positivos en baterías de ion sodio.....	22
1.5.1 Óxidos laminares.....	22
1.5.2 Compuestos polianiónicos.....	23
1.5.2.1 Olivinos. ....	23
1.5.2.2 Materiales con estructura NASICON.....	25
1.6 Materiales para electrodos negativos en baterías de ion sodio. ....	30
Hipótesis, Objetivos y Plan de Trabajo .....	32
Bibliografía.....	35
<b>CAPÍTULO 2: Mejora del rendimiento a cinética elevada del Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C sustituido con manganeso como electrodo para baterías de ion sodio. ....</b>	<b>43</b>
2.1. <i>Introduction</i> .....	45
2.2. <i>Experimental</i> .....	47
2.3. <i>Results and discussion</i> .....	48
2.4. <i>Conclusions</i> .....	65
2.5. <i>Appendix A. Supplementary Data</i> .....	67
<b>CAPITULO 3: Cátodo de Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C con alto rendimiento en baterías de ion sodio, preparado mediante un método asistido por molienda mecánica.....</b>	<b>74</b>
3.1. <i>Introduction</i> .....	76
3.2. <i>Results and Discussion</i> .....	77

3.3.	<i>Conclusions</i> .....	91
3.4.	<i>Experimental Section</i> .....	92
3.5.	<i>References</i> .....	94

**CAPÍTULO 4: Nanobarras de Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C con interfaz electrodo-electrolito mejorada como material catódico para baterías de ion sodio..... 97**

4.1.	<i>Introduction</i> .....	99
4.2.	<i>Results and discussion.</i> .....	100
4.3.	<i>Conclusions</i> .....	118
4.4.	<i>Experimental section</i> .....	118
4.5.	<i>References</i> .....	120

**CAPÍTULO 5: Resumen y Conclusiones Finales ..... 126**

5.1.	Resumen.....	127
5.2.	<i>Summary</i> .....	135
5.3.	Conclusiones Finales .....	143

**ANEXO: Técnicas ..... 146**

	Difracción de Rayos X.....	147
	Análisis Elemental (CHNS).....	149
	Microscopía electrónica de transmisión ( <i>TEM</i> ).....	150
	Microscopía Electrónica de Barrido ( <i>SEM</i> ).....	151
	Espectroscopía Raman .....	153
	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X ( <i>XPS</i> ) .....	154
	Isotermas de adsorción de nitrógeno para la determinación de la superficie específica y volumen de poro. ....	156
	Caracterización galvanostática. ....	159
	Espectroscopia de impedancia .....	162

# **CAPÍTULO 1**

## ***Introducción***

Como consecuencia de una demanda energética cada vez mayor, el almacenamiento de energía se ha convertido en los últimos años en una creciente preocupación mundial. Actualmente, la matriz energética está basada, en un elevado porcentaje, en la utilización de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón y sus derivados). La inestabilidad en su precio y las innegables consecuencias medioambientales de su uso, han redirigido la atención al aprovechamiento de fuentes renovables de energía, caracterizadas por causar un menor impacto en el medio ambiente.

A pesar de que el creciente uso de la energía renovable ayuda a reducir la dependencia de las fuentes tradicionales, también presenta otros problemas tales como su carácter intermitente y dependiente de factores estacionales, la integración segura y sin problemas en la red eléctrica y el requerimiento de sistemas de almacenamiento medioambientalmente responsables que permitan optimizar su uso en periodos de menor actividad [1].

De las tecnologías para almacenamiento de energía a gran escala, los más utilizados han sido las centrales hidroeléctricas reversibles y las instalaciones de aire comprimido [2]. Las centrales hidroeléctricas reversibles emplean el exceso de electricidad en periodos de baja demanda para bombear agua desde una presa común a un estanque situado en altura. Posteriormente, el agua se libera para recuperar la electricidad almacenada. Este sistema de almacenamiento requiere una inversión considerable en infraestructura civil y un impacto desfavorable al ecosistema y paisaje. Por otro lado, los sistemas de aire comprimido, aunque muy eficientes en procesos industriales, poseen la desventaja de trabajar a elevadas presiones, lo cual representa un riesgo potencial de explosiones. Aun así, las fuentes más limpias de energía tales como la radiación solar, la energía eólica y de las mareas, requieren de otros sistemas para almacenar la energía producida en horas de menor demanda.

La forma más apropiada de almacenamiento energético en términos de densidad de energía son los sistemas electroquímicos. Para este propósito, las baterías se han comenzado a perfilar como sustitutos prometedores, ya que en los años recientes han mostrado considerables avances y mejoras. Sus características atractivas incluyen una alta eficiencia en el suministro de energía, potencia y características flexibles para satisfacer las necesidades de la red, ciclo de vida largo y bajo mantenimiento.

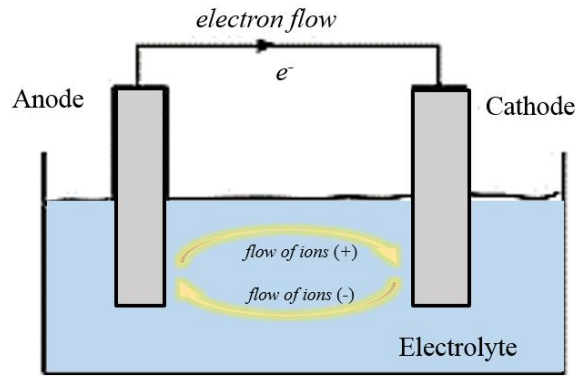
## 1.1 Baterías.

La celda galvánica, como se denominará en la presente memoria, es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica a través de una reacción redox. Su nombre es atribuido de manera conjunta a los científicos italianos Luigi Galvani y Alessandro Volta, respectivamente, quienes a finales del siglo XVIII describieron *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* [3].

Consiste en tres componentes básicos:

- Ánodo o electrodo negativo: es el electrodo que contiene a la especie que se oxida espontáneamente, cediendo electrones al circuito externo. La generación de electrones origina una carga negativa sobre él, determinando su polaridad. La selección de un ánodo adecuado para una celda conlleva a considerar que sea un buen agente reductor, que posea alta conductividad y estabilidad mecánica y estructural.
- Cátodo o electrodo positivo: Consiste en una especie oxidante la cual recibe los electrones que fluyen desde el ánodo a través del circuito externo y que son consumidos en su reducción espontánea durante la reacción electroquímica de descarga de la celda.
- Electrolito: Su principal propiedad es servir de buen conductor iónico y de aislante electrónico ubicado entre el ánodo y cátodo, permitiendo así la conductividad iónica entre éstos. Los iones del electrolito neutralizan las cargas generadas alrededor de los electrodos permitiendo que los electrones se fluyan a través del circuito externo y así mantener la reacción [4].

El esquema idealizado de una celda electroquímica se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Celda galvánica.

Estrictamente, el término batería se aplica a un conjunto de celdas galvánicas conectadas ya sea en serie, donde la terminal de salida de un dispositivo se enlaza a la terminal de entrada del siguiente sumando sus respectivos voltajes; o en paralelo, conectando los puertos de entrada de todos los dispositivos entre sí, lo mismo que sus terminales de salida, sumando sus capacidades. Ambas disposiciones se aprecian esquemáticamente en la Figura 2.



**Figura 2.** a) Esquema de celdas en serie. b) Esquema de celdas en paralelo.

Asimismo, de acuerdo a la Comisión Electroquímica Internacional, el término batería puede también utilizarse para describir una celda individual [5]. Por otro lado, coloquialmente los términos pila y batería suelen usarse indistintamente, aunque la Real Academia Española en las acepciones de ambos términos denomina ‘pila’ al dispositivo en el que la energía química se transforma en eléctrica [6], es decir la reacción electroquímica ocurre espontáneamente, y ‘batería’ a aquella que acumula energía durante la carga y la restituye en la descarga [7].

Esta diferenciación terminológica puede aclararse a través de la clasificación de las celdas electroquímicas en dos categorías:

1. *Celdas primarias, baterías no recargables o pilas*, las cuales transforman la energía química en energía eléctrica de manera irreversible, ya que los materiales electroquímicos cambian de manera irreversible durante la descarga ya sea en su composición o estructura. Algunos de estos tipos de baterías son las de cinc-carbón, la pila alcalina, la celda de Leclanché, las pilas de cinc-aire, entre otras. Se consideran una fuente primaria de energía ya que son usadas como una reserva que no puede ser reemplazada. Pueden suministrar energía justo después de su ensamblaje, proporcionando mayores capacidades respecto a las baterías recargables. Sin embargo, producen muchos más residuos de desecho, ya que han sido diseñadas para un solo uso.

2. *Celdas secundarias, baterías recargables o simplemente baterías*, caracterizadas por la reversibilidad de sus reacciones electroquímicas mediante el suministro de energía eléctrica a la celda, hasta el restablecimiento de su composición original, ofreciendo la opción de usarlas para varios ciclos de carga y descarga antes de reemplazarlas. Se consideran dispositivos de almacenamiento de energía ya que pueden almacenar energía eléctrica a partir de otras fuentes y suministrarla cuando sea necesario. Existen varios tipos de baterías de este tipo tales como las baterías de plomo-ácido, de níquel-cadmio, de ion litio y de ion sodio. A pesar de que reducen el impacto medioambiental debido al menor número de dispositivos necesarios para un largo funcionamiento, muchas necesitan un tratamiento especial de desechos debido a la toxicidad de algunos de sus componentes principales, como el caso del plomo, cadmio y níquel.

## **1.2 Baterías de ion litio.**

Entre las diversas tecnologías de almacenamiento de energía disponibles, la tecnología del ion litio ha conquistado el mercado electrónico portátil y se ha convertido en la



principal candidata para seguir aplicándose en las próximas generaciones de vehículos eléctricos. Actualmente las baterías de ion litio ofrecen la mayor densidad de energía y voltaje de operación de todas las tecnologías de baterías recargables en uso. Además, su química variada permite una amplia gama de materiales electródicos tanto positivos ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ) como negativos (C, Sn, Si, etc.) [8].

Sin embargo, la baja abundancia relativa del litio en la corteza terrestre y la concentración de minas en zonas geográficas específicas pueden conducir a una explotación económicamente insegura y en constante dependencia, haciendo que el crecimiento esperado en la demanda de litio para la fabricación de dispositivos de almacenamiento a gran escala sea insuficiente para satisfacer su abastecimiento en un futuro próximo (Figura 3) y volverse prohibitivamente caro [9,10].

*Figura 3. Demanda de litio para diversas aplicaciones y disponibilidad en el tiempo [Figura 1 en referencia 10].*

Por esta razón, algunos investigadores están previendo el desarrollo de celdas electroquímicas basadas en otros elementos que permitan materiales alternativos ajustables a los desafíos de escalamiento y costes inherentes a la planificación a largo plazo para nuevas baterías [11].

### **1.3 Baterías de sodio.**

Los minerales de sodio y las disoluciones acuosas de sales de sodio son ambientalmente inofensivos y su abundancia en la corteza terrestre permite una producción rentable del elemento y sus compuestos (Figura 4). Esto ha contribuido a considerar seriamente a las baterías de sodio como una alternativa a los dispositivos de litio, centrándose principalmente en la búsqueda de materiales electródicos adecuados que permitan almacenar una alta densidad de energía junto con un bajo coste.

*Figura 4. Abundancia elemental en la corteza terrestre [Figura 1 en referencia 9].*

Las baterías de sodio requieren la utilización de sodio metálico en su funcionamiento. Debido a que la conductividad electrónica en el estado sólido se ve afectada por las impurezas presentes, para una correcta operación de las baterías de sodio se requiere en la mayor parte de los casos que el metal se encuentre fundido. Por lo tanto, la temperatura de operación debe ser superior al punto de fusión del sodio (98°C). Dentro de las baterías más importantes de este tipo se encuentran los sistemas Na-S, Na-O<sub>2</sub> y ZEBRA [12].

#### **1.3.1 Baterías de sodio-azufre (Na-S)**

El sistema fundido Na-S ha sido utilizado como una batería de alta temperatura (aproximadamente 300°C). Estas celdas usan como electrolito sólido un tubo hecho con base de alúmina, el cual alberga al sodio fundido y es rodeado por el azufre líquido (Figura 5) [13]. A pesar de que el bajo coste del azufre, la alta capacidad del sistema y su sustentabilidad medioambiental hacen atractivo su implementación, el uso de materiales fundidos representa riesgos de operación y seguridad para ciertas aplicaciones; además ambos materiales son corrosivos a elevadas temperaturas.

**Figura 5:** Representación esquemática de una celda de sodio azufre [Tomado de la Figura 5 en referencia 13].

Durante la descarga de la celda el sodio es oxidado y los electrones pasan a través del circuito externo mientras que los iones sodio lo hacen a través del electrolito de  $\beta$ -alúmina al electrodo positivo donde reaccionan con el azufre. El comportamiento electroquímico es un tanto complejo debido a las diferentes reacciones que ocurren en el intervalo de potencial de operación y originan interacciones de dos fases líquidas inmiscibles (2.075 V) y soluciones sólido-sólido [14]. En una descarga total, la fase sólida con mayor punto de fusión forma polisulfuros de tal manera que se incrementa la resistencia en el electrodo positivo imposibilitando posteriores descargas.

### 1.3.2 Baterías sodio-aire (Na-O<sub>2</sub>)

Este tipo de celda electroquímica utiliza un ánodo de sodio metálico y un cátodo externo de aire donde la reacción entre el oxígeno atmosférico con el metal produce iones alcalinos. El electrodo positivo emplea carbón poroso como matriz conductora que suministra la corriente eléctrica necesaria para la reducción del oxígeno y como anfitriona del óxido producido (Figura 6). Usualmente, se añade un catalizador disperso en la matriz conductora de tal manera que durante la descarga haya un contacto simultáneo de los sitios activos del catalizador con los iones alcalinos, las moléculas de oxígeno presentes en el electrolito y los electrones suministrados por la matriz conductora [15]. El potencial de carga del sistema es de 2.9 V mientras que el de descarga de 1.8 V.

**Figura 6:** Representación esquemática de una celda Na-O<sub>2</sub> en descarga [Figura 2.a en referencia 12]

A pesar de que la investigación en los sistemas Li–O<sub>2</sub> es exitosa, las baterías Na–O<sub>2</sub> aún están en la fase de inicio, el mecanismo de oxidación de los productos formados no es completamente conocido y hasta ahora no se ha logrado reducir la temperatura de operación por debajo del punto de fusión del sodio [14].

### 1.3.3 Baterías ZEBRA

Las baterías ZEBRA se desarrollaron en la década de 1980 por el Proyecto de Investigación de actividades de Baterías de Cero Emisión (*Zero-Emission Battery Research Activities*). Este tipo de celdas contienen sodio líquido como electrodo negativo y un cloruro metálico, usualmente NiCl<sub>2</sub>, como electrodo positivo durante la carga y metal durante la descarga [16]. Ya que el metal y su cloruro elegidos para esta aplicación son prácticamente insolubles en soluciones neutras y básicas, el contacto entre electrolito y electrodos es posible, originando una muy baja resistencia a la transferencia de carga. Como electrolito sólido se utiliza un separador cerámico de β-alúmina (Figura 7).

*Figura 7: Diagrama esquemático de la batería ZEBRA (Na-NiCl<sub>2</sub>) [Figura 1 en referencia 16].*

Los elementos primarios usados en la fabricación de las baterías ZEBRA (sodio, cloro y aluminio) tienen una disponibilidad mundial y elevadas reservas totales. Estas baterías presentan buena ciclabilidad, capacidad (90 Wh/Kg) y potencia (150 W/kg), y su uso en vehículos eléctricos tiene buena aceptación. Sin embargo, su temperatura de operación está entre 270 °C y 350 °C, lo que requiere un excelente aislante para evitar pérdidas de térmicas y un itinerario de trabajo que reduzca las paradas técnicas para mantener el sodio fundido. Si se apaga y se permite que se solidifique, estas baterías se deben recalentar lo que se ve reflejado en tiempos muertos de operación [17].

## 1.4 Baterías de ion sodio.

Las baterías de ion sodio fueron investigadas originalmente junto con las de ion litio en la década de 1980. Sin embargo, el estudio de la inserción de sodio fue progresivamente abandonado debido a que el estudio en la inserción de litio arrojó resultados más prometedores. Se pensó entonces que la tecnología de ion sodio no sería competitiva pues el potencial de reducción más negativo del litio y su menor masa conducen a celdas con mayores densidades de energía. Hoy en día, el interés por las baterías de ion sodio se ha retomado debido al descubrimiento de nuevos materiales para electrodos positivo y negativo que minimizan las diferencias en rendimiento. De este modo, las ventajas iniciales de las actuales baterías de ion litio, pueden quedar subsanadas si se considera la importancia de factores tales como seguridad en el suministro y bajo impacto ambiental de los materiales conteniendo sodio [18].

Los principios electroquímicos que rigen ambos tipos de baterías son muy similares facilitando así la aplicación de esta nueva tecnología [19]. El sodio es el segundo metal alcalino más pequeño ( $1.8 \text{ \AA}$ ) y ligero (22.99 u.m.a.). La reacción electroquímica en el cátodo ocurre de manera análoga al litio por intercalación de iones sodio en su red atómica [20]; mientras que, al no utilizar sodio como electrodo negativo, los materiales ánodos también presentan una rica variedad composicional y de mecanismos de reacción tales como inserción, formación de aleaciones y reacciones de conversión [20, 21]. En la Figura 8 se muestra un esquema del funcionamiento de una batería de ion sodio.

*Figura 8. Ilustración esquemática de una batería de ion sodio [Figura 2.a en referencia 9].*

Durante la carga, los iones sodio se extraen desde el electrodo positivo, con un voltaje de trabajo alrededor o por encima de 3V frente a  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , viajan a través del electrolito (acuoso o no) y se insertan en el electrodo negativo, cuyo potencial de operación es idealmente inferior a 1V frente a  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . En la carga, los electrones se transportan desde el electrodo positivo al electrodo negativo a través del circuito externo; mientras que en la descarga ocurre lo contrario, donde la energía libre favorable del par redox permite que la reacción continúe espontáneamente, ofreciendo así energía para el dispositivo que está siendo alimentado por la batería.

Los compuestos de sodio y litio suelen formar análogos con estructuras cristalinas similares, aunque también pueden constituir diferentes tipos de redes para estequiometrías equivalentes [19,22]. Por ejemplo, al analizar compuestos análogos tales como los compuestos laminares  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{NaCoO}_2$ , se observa que la diferencia en la capacidad reversible práctica se reduce sólo un 14%, y al revisar sus capacidades volumétricas son aún más parecidas debido a las pequeñas diferencias en sus volúmenes molares ( $\Delta V = 5 \text{ \AA}^3$ ). A pesar del potencial más elevado de las celdas de basadas en litio, si el objetivo final es mejorar la tecnología de baterías basada en el ion sodio, puede llegarse al compromiso de reducir mínimamente la capacidad de almacenamiento y así volverse potencialmente competitivas [9]. Esto sugiere que el éxito en la investigación de los sistemas de sodio puede depender de una nueva química para superar el problema de la baja densidad energética [21, 23-28].

La implementación de la tecnología de las baterías de ion sodio no representa un gran desafío en cuanto a los tipos de materiales potencialmente utilizables, ya que el estudio electroquímico de los análogos del litio puede extrapolarse a los compuestos de ion sodio. En la Figura 9 se presenta un resumen de los potenciales teóricos y las capacidades teóricas y registradas experimentalmente tanto para electrodos positivos como negativos para baterías de ion sodio.

**Figura 9.** Principales materiales para electrodos positivos y negativos de intercalación para las baterías de ion Na. Las capacidades teóricas con sus respectivos potenciales de operación se muestran con óvalos verdes, mientras que las capacidades registradas experimentalmente se muestran como diagrama de barras [Figura 4 en referencia 12].

## **1.5 Materiales para electrodos positivos en baterías de ion sodio.**

Una gran variedad de compuestos están siendo estudiados como posibles materiales catódicos para las baterías de ion sodio, que abarcan desde óxidos con estructura bidimensional hasta fluorofosfatos y fosfatos con estructura tridimensional. Particularmente, éstos últimos son muy buenos candidatos debido a su elevado potencial de semicelda, buena respuesta cinética y alta estabilidad térmica.

### **1.5.1 Óxidos laminares.**

Los compuestos laminares con estequiometría general  $\text{NaMO}_2$  ( $M = \text{Fe, Co, Mn, Ni}$  o combinaciones de ellos) son materiales catódicos prometedores para baterías de ion sodio debido a su alta capacidad, bajo coste y aceptable seguridad [29]. Su estructura cristalina es similar a los compuestos laminares  $\text{LiMO}_2$ , la cual puede describirse como el resultado del apilamiento de láminas de octaedros  $\text{MO}_6$  que comparten aristas, en cuyo espacio interlaminar se encuentran los iones alcalinos los cuales pueden insertarse reversiblemente [30].

Así como los análogos del litio, los óxidos laminares se clasifican de acuerdo a la secuencia del empaquetamiento de oxígeno, generando diferentes posiciones de intercalación para el catión como se muestra en la Figura 10 [9]. Estos compuestos laminares de sodio pueden sintetizarse formando diferentes estructuras ordenadas con la misma fórmula unidad. Las fases formadas son llamadas O3, P2 y P3 donde la letra indica el entorno del oxígeno donde se encuentra localizado el sodio (O: octaédrico, P: prismático) y el número, las láminas que componen la celda unidad. Cada tipo muestra ligeras diferencias en su desempeño electroquímico; así, el P2 se acepta como mejor cátodo debido a su elevada tasa de difusión y alta conductividad iónica [31].

**Figura 10.** Clasificación de materiales laminares de fórmula  $\text{NaMO}_2$  con hojas formadas por octaedros  $\text{MO}_6$  compartiendo aristas y esquema de la transición de fase inducida por extracción de sodio [Figura 4 en referencia 9].

Los diferentes voltajes de operación y capacidades específicas asociadas a cada elemento de transición se evidencian en una variada electroquímica la cual permite un abanico de densidades energéticas [29]. En la Figura 11 se muestra una comparación entre las capacidades reversibles de óxidos laminares de inserción de sodio y sus voltajes de operación. La densidad energética se calculó respecto a un electrodo de sodio metálico. Los compuestos  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se muestran como referencia.

**Figura 11.** Comparación de la capacidad reversible e intervalos de voltaje de operación de algunos materiales laminares de inserción de sodio [Figura 4 en referencia 29].

## 1.5.2 Compuestos polianiónicos.

Recientemente se ha prestado especial atención a los polianiones de los metales de transición. El fuerte efecto inductivo ejercido por polianiones  $\text{PO}_4^{3-}$  con fuerte covalencia X-O es la responsable de voltajes de operación relativamente altos, por lo que se ha puesto énfasis en investigar los fosfatos de elementos de la primera serie de transición.

### 1.5.2.1 Olivinos.

Se sabe que el  $\text{LiFePO}_4$  cristaliza en la estructura de olivino, pero el compuesto análogo de sodio,  $\text{NaFePO}_4$  con una capacidad específica teórica con  $154 \text{ mA h g}^{-1}$ , lo hace preferentemente en la estructura de tipo maricita, la que es electroquímicamente inactiva



debido a la falta de un canal de transporte catiónico en la red [9]. Además, su obtención directa a través de vías de síntesis estándar es complicada.

El compuesto  $\text{NaFePO}_4$  con la estructura de olivino se ha obtenido por la inserción electroquímica de sodio en los sitios vacantes de  $\text{FePO}_4$ , el cual se puede obtener mediante deslitiación química o electroquímica del olivino  $\text{LiFePO}_4$ . En el 2010 se publicó por primera vez la estructura de  $\text{NaFePO}_4$  obtenida por intercalación electroquímica, confirmando que este compuesto conservaba la estructura olivino con un volumen de celda unitaria de  $320.14 \text{ \AA}^3$  [32]. La Figura 12 muestra la estructura cristalográfica de los dos compuestos.

**Figura 12.** Estructura de a) maricita  $\text{NaFePO}_4$ ; b) olivino  $\text{NaFePO}_4$ . Se han marcado los sitios cristalográficos 4a y 4c [Figura 6.a y c en referencia 8].

Se observó una contracción volumétrica en la extracción de sodio de casi el 15%, más del doble que la observada en el compuesto de litio (6.7%). Tales cambios de volumen en el proceso de inserción-deinserción son comunes para los materiales polianiónicos de sodio, debido al mayor tamaño del catión  $\text{Na}^+$  respecto al  $\text{Li}^+$ . Se obtuvieron buenas capacidades de descarga (alrededor de  $120 \text{ mA h g}^{-1}$ ) pero mala reversibilidad (una pérdida de hasta 50% en los dos primeros ciclos) [33].

Para comparar con precisión las propiedades electroquímicas entre  $\text{NaFePO}_4$  en baterías de ion sodio y el  $\text{LiFePO}_4$  en baterías de ion litio, ambas muestras deben tener las mismas propiedades estructurales, como el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula, y recubrimiento con carbono, debido a que ambos termodinámicamente y cinéticamente han demostrado ser muy sensibles a la influencia de dichos parámetros [34-38].

Zhu y colaboradores sintetizaron partículas de olivino  $\text{NaFePO}_4$  por un método cuya descripción esquemática se muestra en la Figura 13. Se obtuvo una retención de

capacidad durante el ciclado del 90% incluso después de 100 ciclos a una cinética de 0.1 C [39].

*Figura 13. Ilustración esquemática del proceso de síntesis de los olivinos con recubrimiento de carbono  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{NaFePO}_4$  con propiedades estructurales idénticas [Esquema 1 en referencia 39].*

La investigación sobre materiales de estructura olivino para las baterías de ion sodio se ha extendido a los compuestos de la familia  $\text{Na}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ) [40].

#### **1.5.2.2 Materiales con estructura NASICON.**

Los compuestos basados en la estructura tridimensional de tipo NASICON (*N*Atrium *S*uper *I*on *C*ONductor- Superconductor de iones sodio) han demostrado ser altamente competentes para la inserción de sodio debido a su elevado voltaje de funcionamiento y buena ciclabilidad [41-43]. Su estabilidad estructural, elevada conductividad iónica, favorables reacciones redox y bajo costo han sido las principales razones de estudio. Inicialmente fueron considerados como electrolitos sólidos y más recientemente como materiales de inserción [44].

Una de las características responsables de su rápido transporte iónico es su red tridimensional abierta, rígida y estable, altamente covalente con canales interconectados, creando así grandes espacios intersticiales que permiten un mejor acomodo de los cambios en composición a nivel local y favorecen una rápida difusión e inserción reversible de iones de sodio a través de una reacción topotáctica [45, 46]. Desde el punto de vista cristalográfico, las siguientes características son fundamentales para un rápido conductor iónico [47]:

- i. La existencia de túneles mono, bi o tridimensionales en la estructura rígida para el transporte iónico.
- ii. El túnel debe tener un tamaño adecuado para el transporte de los iones. Por ejemplo, el tamaño del cuello de botella del túnel debe ser al menos dos veces mayor que el radio de los iones móviles.
- iii. La estructura cristalina debe tener un desorden de subcelda unidad. Esto significa que el número de posibles posiciones para los iones móviles sea mucho mayor que el número real de iones. De esta manera, la energía de activación para el transporte iónico disminuye debido al aporte del movimiento iónico.
- iv. Los niveles de energía potencial de las diferentes posiciones cristalográficas deben ser muy parecidos para tener una pequeña barrera de potencial para la migración iónica.
- v. La red debe poseer enlaces covalentes muy fuertes para estabilizar el compuesto, y los enlaces entre el compuesto y los iones insertados debe ser preferentemente iónicos para favorecer su transporte.

La estructura NASICON posee la fórmula general  $A_xM_y(PO_4)_3$ , donde A es un ion alcalino y M un ion metálico multivalente; en nuestro caso, sodio y vanadio respectivamente. Éste está formado por una unidad básica repetitiva o linterna (*lantern*) compuesta por tres tetraedros de  $PO_4$  y dos octaedros de  $VO_6$  que forman cadenas infinitas a lo largo del eje *c* [48]. Éstas incluyen huecos con coordinación seis Na-I donde se alojan cationes inmóviles. Por otro lado, el espacio existente entre las cadenas formadas por las unidades repetitivas  $[V_2(PO_4)_3]$  genera canales donde existen huecos de coordinación ocho (Na-II) interconectados entre sí que permiten la difusión reversible de cationes. Si todos los iones alcalinos ocupan totalmente ambas posiciones Na-I y Na-II, por cada fórmula unidad pueden albergarse hasta cuatro iones sodio, uno en el Na-I y tres en el Na-II, originando el compuesto  $Na_4V_2(PO_4)_3$ . Sin embargo, debido a la mayor estabilidad del vanadio en su estado de oxidación +3 respecto al estado +2, el  $Na_3V_2(PO_4)_3$  es más favorable de ser sintetizado. En dicha estructura cristalina, la posición Na-I está ocupada en su totalidad y la Na-II en un 67%.

En la Figura 14 se muestra un esquema de la estructura del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  mostrando la vista desde el eje  $c$  y en detalle el bloque repetitivo linterna (“lantern”) [49].

**Figura 14.** Esquema de la estructura NASICON  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  a) Vista de la estructura del compuesto en el plano  $c$ ; b) Estructura básica del bloque “lantern” [ $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ] en la estructura del compuesto [Figura 1 en referencia 49].

La multivalencia del vanadio proporciona 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 y 1.6 V respecto al par  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , las cuales corresponden a los pares redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  ( $117 \text{ mA h g}^{-1}$ ) y  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  ( $50 \text{ mA h g}^{-1}$ ) respectivamente. Lim y colaboradores relacionaron ambas mesetas con las energías calculadas a través de métodos termodinámicos para diferentes distribuciones de sodio (Figura 15). Basado en las características estructurales, sus cálculos permitieron asignar tres diferentes mesetas de potencial para el  $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ : 1.84 V para  $3 \leq x \leq 4$ , 3.08 V para  $1 \leq x \leq 3$ , y 4.34 V para  $0 \leq x \leq 1$ . La meseta para  $1 \leq x \leq 3$  concuerda con la observada experimentalmente y corresponde a la reacción bifásica entre  $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  y  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [50].

Puesto que el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  posee dos sitios cristalográficos distintos para el sodio, la propuesta de Lim probó que el sitio M-I se mantiene totalmente ocupado con un ion sodio inmóvil, mientras que el sitio M-II se activa cuando el contenido de sodio disminuye desde la estequiometría  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  hasta  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ . Acorde a sus cálculos, los iones sodio que se extraen primero son los ubicados en los sitios Na-II y luego el que se halla en el sitio Na-I. Esta secuencia se atribuye a la diferencia de energía relativa entre ambos sitios Na-I y Na-II evaluadas a partir de la energía para una vacante individual en cada sitio cristalográfico. Asimismo, confirmaron mediante difracción de rayos X que dicha transición ocurre por una reacción en dos fases, ya que en los extremos del intervalo de potencial es energéticamente favorable para la formación de éstas.

Para activar la tercera meseta se requiere un voltaje superior de 4 V y así proceder con la extracción de más de dos iones sodio por fórmula unidad. Esta tendencia puede ser

atribuida al fuerte efecto inductivo de los seis grupos fosfato que rodean cada octaedro de vanadio en la estructura NASICON.

**Figura 15.** *Perfiles de voltaje estimados a través de cálculos termodinámicos para la reacción de inserción/deinserción de sodio en el  $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $1 < x < 4$  [Figura 4.a en referencia 50].*

Pivko y colaboradores también han evaluado la reacción electroquímica del compuesto  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  entre 2 y 4 V respecto al par  $\text{Na}^+/\text{Na}$  a través de espectroscopía de absorción de rayos X *in situ*. Los resultados de XANES (*X-ray absorption near edge structure*) mostraron que en la carga el estado de oxidación promedio del vanadio incrementaba gradualmente de +3 a + 3.8, lo cual es consistente con el valor de capacidad específica obtenido ( $90 \text{ mA h g}^{-1}$ , aproximadamente el 80% del valor teórico), Dicho proceso es completamente reversible. Los resultados de EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) en el entorno local de los átomos de vanadio durante la reacción electroquímica revelaron una disminución en las distancias interatómicas V-O y en la primera esfera de coordinación del vanadio durante la carga. Los resultados obtenidos por ambas técnicas indican que la estructura del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  es muy rígida y estable y que recupera su estado inicial durante la descarga [51].

Sin embargo, la conductividad electrónica todavía es mejorable para que cumpla las exigencias requeridas para ser utilizado como electrodo en celdas de sodio. Se han realizado esfuerzos a la elaboración de materiales electrónicos optimizados a través de la modificación de la composición química [52,53] y el diseño de nuevas morfologías [55-57].

La sustitución iónica ha sido comúnmente considerada como un método eficaz para mejorar la estabilidad estructural, conductividad electrónica intrínseca y la difusión iónica. Se ha demostrado que la cinética del transporte iónico puede mejorarse variando la composición del metal de transición.

Se han logrado mejoras excepcionales con la sustitución de vanadio por aluminio, hierro y cromo en el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [52, 53, 54]. El comportamiento electroquímico de estos materiales catódicos reveló por voltametría cíclica una pequeña meseta aproximadamente a 4 V, la cual a través de análisis de espectros de XPS se puede atribuir al par redox  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ , mientras que el estado trivalente del cromo se preservó durante la reacción electroquímica. Además, se observó que la baja polarización en las muestras de poca concentración de cromo tuvo una consecuencia positiva en la respuesta cinética a elevadas corrientes, baja impedancia interna y excelente ciclabilidad, obteniendo valores de capacidad de  $107 \text{ mA h g}^{-1}$  y eficiencia coulombica del 99 %.

Asimismo, los fosfatos de titanio con estructura NASICON presentan una estructura cristalina estable para la movilidad iónica del sodio y centros redox adecuados a un bajo potencial. Aragón y colaboradores sintetizaron y evaluaron electroquímicamente compuestos con estequiometría general  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 < x < 0.8$ ). Los cambios estructurales inducidos por la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  revelaron mediante difracción de rayos X un cambio anisotrópico en los parámetros de celda. En las muestras que contenían hierro, se observó una disminución continua de voltaje entre 2.6 y 2 V, lo cual se atribuye a la contribución del par redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Asimismo, la aparición de una meseta extendida a 2 V, fue atribuida a la reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  a través de un mecanismo bifásico [59].

Dentro de los metales de transición, el manganeso se presenta como un sustituto interesante ya que los materiales basados en este elemento han sido ampliamente estudiados como cátodos para baterías de ion litio, lo cual puede extrapolarse a la investigación con el ion sodio.

Para que exista una buena actividad electroquímica, debe existir un compromiso entre el transporte iónico y electrónico. Los compuestos polianiónicos característicos de la estructura NASICON tienen una baja conductividad electrónica debido a la ausencia de interconexión directa de los octaedros  $\text{MO}_6$  sino a través de grupos fosfato que actúan como puentes [60]. Para aplicaciones de baterías, esta limitación puede solucionarse mediante la preparación de composites de material activo y una fase conductiva de carbón íntimamente mezclados. Así mismo, la modificación de la forma y tamaño de las

partículas del material activo permiten optimizar la interfase electrodo/electrolito [60,61]. Existen publicaciones exitosas en la preparación de cátodos para baterías de ion sodio por molienda húmeda y posterior calcinación [62-64]. En ellas, la mejora del comportamiento electroquímico se ha atribuido a la reducción del tamaño de las partículas, a un aumento de la superficie específica, y a un efecto beneficioso del recubrimiento de carbono.

## **1.6 Materiales para electrodos negativos en baterías de ion sodio.**

Hasta la fecha, muy pocos materiales anódicos han demostrado ser viables para las baterías de ión-sodio. El sodio metálico no es una buena elección debido a su alta reactividad y la capa de pasivante que forman en su superficie la mayoría de los electrolitos orgánicos a temperatura ambiente. Por lo tanto, la búsqueda de un ánodo con un voltaje adecuadamente bajo, de gran capacidad reversible y alta estabilidad estructural es necesaria para el desarrollo de baterías de ion sodio. La investigación sobre materiales como electrodos negativos se ha desarrollado en cuatro categorías diferentes, que son básicamente idénticas a las usadas en baterías de ion litio: materiales carbonosos, óxidos y compuestos polianiónicos como materiales de inserción topotáctica de sodio.

Con respecto a las formas de carbono propuestas como ánodos, aún no se ha obtenido un material análogo a los utilizados en baterías de ion litio, adecuado para adaptarlo en baterías de ion sodio debido principalmente a la inexistencia de compuestos de grafito que intercalen sodio convenientemente, debido a la falta de correspondencia estructural entre ambos [64, 65]. Se han obtenido buenos resultados con carbones duros no grafitizables y altamente desordenados. Estos forman una estructura porosa compleja compuesta principalmente por microporos dispuestos entre capas desordenadas de carbono apiladas y que favorecen la reacción con sodio [4, 66, 67]. Desafortunadamente, se detectó una gran capacidad irreversible durante la primera descarga, que ha sido explicada por la descomposición del electrolito en la superficie del carbono [68,69]. Recientemente, se ha descubierto que la limitación de la inserción

de sodio en carbones grafitizados se puede evitar mediante el uso de fenómenos de cointercalation utilizando un electrolito basado en diglima, dando como resultado una pequeña pérdida irreversible durante el primer ciclo, y una mayor ciclabilidad [70].

Ciertos elementos del bloque p (metales y aleaciones, además de fósforo y fosfuros) exhiben sodiación/desodiación reversible a través de la formación de aleaciones con sodio. El empleo de Sn y P como ánodos en celdas de ión sodio ha permitido alcanzar una densidad energética gravimétrica de  $350 \text{ mW h g}^{-1}$ . Estos valores son considerablemente superiores a los registrados para materiales catódicos. Finalmente, óxidos y sulfuros de metales de transición reaccionan reversiblemente con sodio mediante reacciones de conversión [9].

El voltaje medio (V) y la densidad energética ( $\text{W h kg}^{-1}$ ) frente a la capacidad gravimétrica ( $\text{mA h g}^{-1}$ ) se muestra en la Figura 16 para algunos electrodos negativos en baterías de ion sodio [9].

**Figura 16.** Voltaje medio (V) y densidad energética ( $\text{W h kg}^{-1}$ ) frente a la capacidad gravimétrica ( $\text{mA h g}^{-1}$ ) para materiales anódicos para baterías de ion sodio: materiales carbonosos (círculos negros), óxidos y fosfatos para materiales de inserción de sodio (círculos rojos), aleaciones (círculos azules), fosfuros/fósforo (círculos verdes) y óxidos y sulfuros de reacciones de conversión (círculos grises) [Figura 39 en referencia 9].



## HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo principal de la presente memoria de tesis para la consecución del título de doctor en Ciencias Químicas es la síntesis y caracterización estructural, morfológica y electroquímica de fosfatos de vanadio con estructura NASICON utilizables como cátodos en baterías de ion sodio.

Los objetivos específicos pretenden:

- Preparar materiales por diferentes métodos de síntesis y bajo diferentes criterios de evaluación como
  - El efecto de la sustitución a diferentes composiciones de manganeso en el fosfato de sodio y vanadio. Con este fin se aplicará el método sol-gel para determinar la validez de su utilización como vía de síntesis.
  - El efecto en la morfología al utilizar diferentes tipos de métodos de síntesis de fosfato de sodio y vanadio asistida por molienda mecánica por vía húmeda y la asistencia con surfactante usando ácido oleico.
- Realizar una caracterización estructural detallada, en la que se utilizarán técnicas convencionales como difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, espectroscopía de Raman, isothermas de nitrógeno líquido para conocer el área superficial.
- Caracterizar electroquímicamente y evaluar los materiales sintetizados para ser utilizados como electrodos positivos en celdas de ion sodio, buscando mejorar la retención de capacidad, mayor capacidad específica y buena ciclabilidad.

Para alcanzar dichos objetivos, se diseñó un plan de trabajo detallado en el que se han indicado las tareas de síntesis y caracterización necesarias para extraer los resultados. Estos y sus conclusiones han sido presentados en las publicaciones que más adelante se exponen en esta memoria.

A continuación, se describen los puntos más destacados del citado plan:

#### 1. Síntesis de materiales catódicos:

- Síntesis de la familia de compuestos con fórmula  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) por el método sol-gel en ácido cítrico como agente quelante y fuente de carbono *in situ*; posterior secado en condiciones de vacío; y calcinación del producto final a 675 °C por 5 h en atmósfera de argón.

- Síntesis de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  por el método de molienda mecánica por vía húmeda con una razón 6:1 en masa de bolas respecto a masa de reactivos, utilizando etanol como agente homogeneizante del proceso de molienda y ácido cítrico como fuente de carbono *in situ*. La molienda se realizó a diferentes tiempos en las tres muestras preparadas con el objetivo de evaluar la influencia de este parámetro en el producto final, el cual se calcinó a 800 °C durante 8 h en atmósfera de argón.

- Síntesis de nanobarras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  utilizando ácido oleico como surfactante [71]. La cantidad de surfactante fue modificada en las muestras preparadas para examinar la influencia de este parámetro en el producto final, el cual se calcinó a 800 °C durante 8 h en atmósfera de argón.

2. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman para determinar la cristalinidad y nivel de amorfización del carbono presente en las muestras calcinadas.

3. Determinación del porcentaje de carbono presente en las muestras calcinadas mediante análisis elemental CHNS.

4. Caracterización morfológica y textural, mediante imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM) para

determinar el recubrimiento carbonoso efectivo sobre el material inorgánico, forma y tamaño y aglomeración de partículas.

5. Caracterización textural, mediante isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro.

6. Empleo de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en el nivel electrónico interno C1s, como referencia en los valores de energía de enlace. Análisis de los niveles electrónicos V2p y Mn2p para determinar el estado de oxidación promedio del vanadio y manganeso presentes, respectivamente.

7. Preparación de electrodos con las muestras de la familia  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) como mezcla en soporte de aluminio, con un 80% de material activo, 10 % de negro de carbono (como agente conductor) y 10 % de fluoruro de polivinilideno *PVDF* (como agente aglutinante).

8. Ensamblaje de celdas de prueba de dos electrodos utilizando como electrodo de trabajo los electrodos preparados según el punto 6 y sodio metálico como electrodos de referencia y auxiliar. Realización de ensayos galvanostáticos en la ventana de potencial de 2.0 V a 4.3 V en dichas celdas para la determinación de capacidades de carga y descarga de la batería a cinéticas variables.

9. Cálculo de la resistencia interna asociada a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito mediante espectroscopia de impedancia (EIS). Cálculo del coeficiente de difusión para las muestras analizadas.

10. Análisis de DRX y XPS *post-mortem* de los electrodos ciclados para determinar respectivamente cambios en la estructura cristalina y estado de oxidación de los elementos de transición durante el ciclado galvanostático.

11. Experimentos en celda completa (*full-cell*) utilizando como cátodo los electrodos preparados según el punto 6, como ánodo  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  [59] y sodio metálico como electrodos de referencia. Realización de ensayos galvanostáticos en dichas celdas para la determinación de capacidades de carga y descarga de la celda a varias cinéticas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wadia, C.; Albertus, P.; Srinivasan, V. Resource Constraints on the Battery Energy Storage Potential for Grid and Transportation Applications. *J. Power Sources* **2011**, *196* (3), 1593-1598.
- [2] Kundu, D.; Talaie, E.; Duffort, V.; Nazar, L. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3431-3448.
- [3] Volta, A. On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1800**, *90*, 403-431.
- [4] Lavela P.; Tirado J.L. *Baterías avanzadas*. **2003**.
- [5] International Electrotechnical Commission, «Battery». *International Standard IEC 61204-7*, Suiza. **2006**.
- [6] Real Academia Española. «Pila». *Diccionario de la lengua española*. 23<sup>a</sup> edición. España, **2014**.
- [7] Real Academia Española. «Batería». *Diccionario de la lengua española*. 23.<sup>a</sup> edición. España, **2014**.
- [8] Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K.B.; Carretero-González, J.; Rojo, T. Na-Ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (3), 5884-5901.
- [9] Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11636-11682.
- [10] Wanger, T.C. The Lithium Future-Resources, Recycling, and the Environment. *Conserv. Lett.* **2011**, *4* (3), 202-206.

- [11] Kim, S-W.; Seo, D-H.; Ma, X.; Ceder, G.; Kang, K. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (7), 710-721.
- [12] Ellis, B.L.; Nazar, L.F. Sodium and Sodium-Ion Energy Storage Batteries. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16* (4), 168-177.
- [13] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334* (6058), 928-935.
- [14] Oshima, T.; Kajita, M. Development of Sodium-Sulfur Batteries. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2004**, *1* (3), 269-276.
- [15] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Mazor, H.; Goor, M.; Avshalomov, S. Parameter Analysis of a Practical Lithium- and Sodium-Air Electric Vehicle Battery. *J. Power Sources* **2011**, *196* (16), 6835-6840.
- [16] Sudworth, J.L. The Sodium/Nickel Chloride (ZEBRA) Battery. *J. Power Sources* **2001**, *100* (1-2), 149-163.
- [17] Brett, D.J.L.; Aguiar, P.; Brandon, N.P. System Modelling and Integration of an Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell and ZEBRA Battery for Automotive Applications. *J. Power Sources* **2006**, *163*(1), 514-522.
- [18] Palomares, V.; Casas-Cabañas, M.; Castillo-Martínez, E.; Han, M. H.; Rojo T. Update on Na-Based Battery Materials. A Growing Research Path. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2312-2337.
- [19] Ong, S. P.; Chevrier, V. L.; Hautier, G.F.; Jain, A.; Moore, C.; Kim, S.; Ma X.; Ceder, G. Voltage, Stability and Diffusion Barrier Differences between Sodium-Ion and Lithium-Ion Intercalation Materials. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3680-3688.
- [20] Alcántara, R.; Jiménez-Mateos, J. M.; Lavela, P.; Tirado, J. L. Carbon Black: A Promising Electrode Material for Sodium-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3* (11), 639-642.

- [21] Alcántara, R.; Jaraba, M.; Lavela, P.; Tirado, J. L. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (7), 2847-2848.
- [22] Bridson, J. N.; Quinlan, S. E.; Tremaine, P. R. Synthesis and Crystal Structure of Maricite and Sodium Iron(III) Hydroxyphosphate. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (3), 763-768.
- [23] Kalapsazova, M.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E. Structural Characterization and Electrochemical Intercalation of Li<sup>+</sup> in Layered Na<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Obtained by Freeze-Drying Method. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18* (8), 2343-2350.
- [24] - - - - - , J. A.; Palacín, M. R. Study of Sodium Manganese Fluorides as Positive Electrodes for Na-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **2015**, *278*, 106-113.
- [25] Araujo, R. B.; Islam, M. S.; Chakraborty, S.; Ahuja, R. Predicting Electrochemical Properties and Ionic Diffusion in Na<sub>2+2x</sub>Mn<sub>2-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Crafting a Promising High Voltage Cathode Material. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (2), 451-457.
- [26] Mao, J. F.; Fan, X. L.; Luo, C.; Wang, C. S. Building Self-Healing Alloy Architecture for Stable Sodium-Ion Battery Anodes: A Case Study of Tin Anode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (11), 7147-7155.
- [27] Lee, J.; Chen, Y. M.; Zhu, Y.; Vogt, B. D. Fabrication of Porous Carbon/TiO<sub>2</sub> Composites through Polymerization-Induced Phase Separation and Use As an Anode for Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (23), 21011-21018.
- [28] Massé, R. C.; Uchaker, E.; Cao, G. Beyond Li-Ion: Electrode Materials for Sodium-and Magnesium-Ion Batteries. *Sci. China Mater.* **2015**, *58* (9), 715-766.
- [29] Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Iwatate, J.; Nishikawa, H.; Hitomi, S.; Okuyama, R.; Usui, R.; Yamada Y.; Komaba, S. P2-type Na<sub>x</sub>[Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> made earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (6), 512-517.

- [30] D'Arienzo, M.; Ruffo, R.; Scotti, R.; Morazzoni, F. Layered  $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$ : A Powerful Candidate for Viable and High Performance Na-Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (17), 5945-5952.
- [31] Mendiboure, A.; Delmas, C.; Hagemuller, P. Electrochemical Intercalation and Deintercalation of  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  Bronzes. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57* (3), 323-331.
- [32] Pahdi, A.K.; Nanjundaswamy, K.S.; Goodenough, J.B. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188-1194.
- [33] Zaghbi, K.; Trottier, J.; Hovington, P.; Brochu, F.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Julien, C. M. Characterization of Na-Based Phosphate as Electrode Materials for Electrochemical Cells. *J. Power Sources* **2011**, *196* (22), 9612-9617.
- [34] Meethong, N.; Huang, H.-Y.; Craig Carter, W.; Chiang, Y. M. Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ . *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (5), A134-A138.
- [35] Lee, K. T.; Kan W. H.; Nazar, L. F. Proof of Intercrystallite Ionic Transport in  $\text{LiMPO}_4$  Electrodes (M = Fe, Mn). *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6044-6045.
- [36] Gibot, P.; Casas-Cabañas, M. Laffont, L.; Levasseur, S.; Carlach, P.; Hamelet, S. P.; Tarascon, J-M.; Masquelier, C. Room-Temperature Single-Phase Li Insertion/Extraction in Nanoscale  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . *Nat. Mater.* **2008**, *7* (9), 741-744.
- [37] Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G. Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity. *Nano Lett.* **2010**, *10* (10), 4123-4127.
- [38] Zhu, Y.; Wang, C.; Strain Accommodation and Potential Hysteresis of  $\text{LiFePO}_4$  Cathodes during Lithium Ion Insertion/Extraction. *J. Power Sources* **2011**, *196* (3), 1442-1448.
- [39] Zhu, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Luo, C.; Wang, C. Comparison of Electrochemical Performances of Olivine  $\text{NaFePO}_4$  in Sodium-Ion Batteries and Olivine  $\text{LiFePO}_4$  in Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale* **2013**, *5* (2), 780-787.

- [40] Lee, K. T.; Ramesh, T. N.; Nan, F.; Botton, G.; Nazar, L. F. Topochemical Synthesis of Sodium Metal Phosphate Olivines for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (16), 3593-3600.
- [41] Jian, Z. L.; Zhao, L.; Pan, H. L.; Hu, Y. S.; Li, H.; Chen W.; Chen, L. Q. Carbon Coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  As Novel Electrode Material for Sodium Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, *14* (1), 86-89.
- [42] Plashnitsa, L. S.; Kobayashi, E.; Noguchi, Y.; Okada, S.; Yamaki, J. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (4), A536-A543.
- [43] Uebou, Y.; Kiyabu, T.; Okada, S.; Yamaki, J.-I. Electrochemical Sodium Insertion into 3D Framework of  $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$  (M= Fe,V). *Kyushu University NII-electronic library service, Rep. Inst. Adv. Mater. Study* **2002**, *16*, 1-5.
- [44] Kobayashi, E.; Plashnitsa, L.S.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J.I. Electrochemical Properties of Li Symmetric Solid-State Cell With Nasicon-Type Solid Electrolyte and Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12* (7), 894-896.
- [45] Jian, Z.; Han, W. ; Lu, X.; Yang, H.; Hu, H.; Zhou, J.; Zhou, Z.; Li, J.; Chen, W.; Chen, D. ; Chen, L. Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (2), 156-160.
- [46] Goodenough, J. B.; Hong, H.Y.P.; Kafalas, J. A. Fast  $\text{Na}^+$ -Ion Transport in Skeleton Structures. *Mat. Res. Bull.* **1976**, *11*(2), 203-220.
- [47] Zuxiang, L.; Shichun, L.; Shunbao, T.; Huijun, Y. Fast Ion Conductors of NASICON Structure. *Scientia Sinica* **1984**, *27*(6), 889-896.
- [48] Zatovsky, I.V.; NASICON-Type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, i12.
- [49] Christiansen, A. S.; Jensen, S. H.; Hansen, K. K; Johnsen, R. E.; Norby, P.; Frandsen, C.; Mørup, S.; Holtappels, P. *In Situ* Studies of  $\text{Fe}^{4+}$  Stability in



$\beta$ -Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathodes for Li Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*(4), A531-A537.

[50] Lim, S. Y. ; Kim, H.; Shakoor, R. A.; Jung, Y.; Choi, J. W. Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (9), A1393-A1397.

[51] Pivko, M.; Arcon, I.; Bele, M.; Dominko, R.; Gaberscek, M. A<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A=Na or Li) Probed by *In Situ* X-Ray Absorption Spectroscopy *J. Power Sources* **2012**, *216*, 145-151.

[52] Aragón, M. J.; Lavela, P.; Ortiz, G. F.; Tirado, J. L. Effect of Iron Substitution in the Electrochemical Performance of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (2), A3077-A3083.

[53] Aragón, M. J.; Lavela, P.; Alcántara, R.; Tirado, J. L. Effect of Aluminum Doping on Carbon Loaded Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, **2015**, *180*, 824-830.

[54] Aragón, M. J.; Lavela, P.; Ortiz, G.; Tirado, J. L. Benefits of Chromium Substitution in Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a Potential Candidate for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **2015**, *2* (7), 995-1002.

[55] Zhu, C.; Song, K.; van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y. Carbon-Coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Embedded in Porous Carbon Matrix: An Ultrafast Na-Storage Cathode with the Potential of Outperforming Li Cathodes. *Nano Lett.* **2014**, *14* (4), 2175-2180.

[56] Yang, J.; Han, D.-W.; Jo, M. R.; Song, K.; Kim, Y.-I.; Chou, S.-L.; Liu, H.-K.; Kang, Y.-M. Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Particles Partly Embedded in Carbon Nanofibers with Superb Kinetics for Ultra-High Power Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (3), 1005-1009.

[57] Shen, W.; Wang, C.; Liu, H.; Yang, W. Towards Highly Stable Storage of Sodium Ions: A Porous Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (43), 14712-14718.

- [58] Rui, X.; Yan, Q.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T.M.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *J. Power Sources* **2014**, *25*, 19-38.
- [59] Aragón, M. J.; Vidal-Abarca, C.; Lavela, P.; Tirado, J. L. High Reversible Sodium Insertion into Iron Substituted  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ . *J. Power Sources* **2014**, *252*, 208-213.
- [60] Morcrette, M.; Wurm, C.; Masquelier, C. On the Way to the Optimization of  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  Positive Electrode Materials. *Solid-State Sci.* **2002**, *4* (2), 239-246.
- [61] Tarascon, J. M.; Morcrette, M.; Saint, J.; Aymard, L.; Janot, R. On the Benefits of Ball Milling within the Field of Rechargeable Li-Based Batteries. *C. R. Chim.* **2005**, *8* (1), 17-26.
- [62] Bhide, A.; Hariharan, K. Physicochemical Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as a Cathode for Solid State Sodium Battery. *Solid State Ionics* **2011**, *192* (1), 360-363.
- [63] Zhong, Y.; Wu, Z.; Tang, Y.; Xiang, W.; Guo, X.; Zhong, B. Micro-Nano Structure  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{C}$  as Cathode Material with Excellent Sodium Storage Properties. *Mater. Lett.* **2015**, *145*, 269-272.
- [64] Vidal-Abarca, C.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Chadwick, A. V.; Alfredsson, M.; Kelder, E. Improving the Cyclability of Sodium-Ion Cathodes by Selection of Electrolyte Solvent. *J. Power Sources* **2012**, *197*, 314-318.
- [65] Komaba, S.; Itabashi, T.; Watanabe, M.; Groult, H.; Kumagai, N. Electrochemistry of Graphite in Li and Na Salt Codissolving Electrolyte for Rechargeable Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (4), A322-A330.
- [66] Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (4), 1271-1273.
- [67] Ponrouch, A.; Palacín, M. R. On the High and Low Temperature Performances of Na-Ion Battery Materials: Hard Carbon as a Case Study. *Electrochem. Commun.* **2015**, *54*, 51-54.

- [68] Alcántara, R.; Fernández Madrigal, F. J.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Jiménez Mateos, J. M.; Gómez de Salazar, C.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E. Characterisation of Mesocarbon Microbeads (MCMB) as Active Electrode Material in Lithium and Sodium Cells. *Carbon* **2000**, 38 (7), 1031-1041.
- [69] Alcántara, R.; Lavela, P.; Ortiz, G. F.; Tirado, J. L.; Menéndez, R.; Santamaría, R.; Jiménez Mateos, J. M. Electrochemical, Textural and Microstructural Effects of Mechanical Grinding on Graphitized Petroleum Coke for Lithium and Sodium Batteries. *Carbon* **2003**, 41(15), 3003-3013.
- [70] Jache, B.; Adelhelm, P. Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (38), 10169-10173.
- [71] Pan, A.; Choi, D.; Zhang, J.-G.; Liang, S.; Cao, G.; Nie, Z.; Arey, B. W.; Liu, J. High-Rate Cathodes Based on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Nanobelts Prepared Via Surfactant-Assisted Fabrication. *J. Power Sources* **2011**, 196 (7), 3646-3649.

## CAPÍTULO 2

*Mejora del rendimiento a cinética elevada del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sustituido con manganeso como electrodo para baterías de ion sodio.*

## 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.

*Journal of Power Sources* **2016**, 313, 73-80



---

R. Klee, P. Lavela, M.J. Aragón, R. Alcántara, J.L. Tirado

*Inorganic Chemistry, University of Córdoba, Marie Curie Building, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain*

### **Abstract.**

Composites with general stoichiometry  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0 < x < 0.7$ ) have been evaluated as cathode materials in sodium-ion batteries. The sol-gel method here employed favors the formation of a homogeneously dispersed carbon conductive phase. XRD patterns show a limited solubility of Mn in the NASICON structure. The substitution of 0.3-0.5 manganese per formula unit promotes the formation of a homogeneous composite. XPS spectra evidence an effective substitution of  $\text{V}^{3+}$  by  $\text{Mn}^{3+}$ . Galvanostatic cycling of sodium half-cell reveal a plateau at 3.4 V ascribable to the  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  redox couple. A small and reversible plateau at ca. 3.85 V is also observed for  $x \geq 0.3$ , and ascribed to the activation of the  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  redox couple, according to XPS spectroscopy. *Ex-situ* XRD patterns  $\text{Na}_y\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  evidence the occurrence of a reversible two phase mechanism of sodium insertion. An optimized performance is achieved for  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , reaching a capacity value of  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $C/2$  and  $92 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $2C$ . It is ascribed to the optimal morphology, leading to low internal resistance and favorable electrode-electrolyte interphase.

## 2.1. Introduction

Rechargeable lithium-ion batteries are powering many electronic devices which are widely spread as commercial products in the consumption market. Moreover, these electrochemical devices for energy storage are envisaged as crucial elements to solve inherent problems of employing clean renewable energy sources and electric vehicles in the next future. Although it remains a question of debate, lithium resources may become economically unsafe when dealing with the enormous quantities needed for new applications as transport and stationary batteries [1-3]. For this reason, researchers are envisaging the development of electrochemical cells based on new chemistries [4-6]. These new devices propose alternative electrochemical reactions for electricity storage which performances are still lower than those of Li-ion batteries. However, their high potentiality and sustainability is favoring an intense research.

Among them, Na-ion batteries are attracting much attention because of the abundance, environment-friendly and cost-effective manufacturing. Moreover, the electrochemical principles governing Li-ion and Na-ion batteries are quite similar, therefore, facilitating the implementation of this new technology [7-9]. Thus, the electrochemical reaction at the cathode similarly undergoes sodium intercalation into their atomic network [10,11]. In addition, anode materials also exhibit a rich compositional variety and reaction mechanism such as insertion into host framework [12,13], formation of sodium-metal alloys [14] and sodium driven conversion reactions [15].

Focusing on cathodes,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  has demonstrated to be a highly performing material for sodium insertion [16,17]. The NASICON structure provides an open and rigid framework favoring a fast diffusion of sodium ions through a topotactic reaction, despite of their large ionic radius [18]. In addition, the use of synthetic routes leading to the formation of an amorphous carbon phase coating the phosphate particles ensures a suitable electrical conductivity and good cycling performance [19,20]. The NASICON structure of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  can be described as a three-dimensional framework which backbone consists of  $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^-$  repeating units.  $\text{VO}_6$  octahedra and  $\text{PO}_4$  tetrahedra are sharing corners, while the alkaline cations are located at six-fold and eight-fold coordinated sites.

Ion-doping has been commonly envisaged as an efficient method to improve the structural stability, intrinsic electronic conductivity and ion diffusion. Many research groups have demonstrated that ion doping in the related  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  compound exerted beneficial effects on the capacity delivery, cycle life, and rate capability [21]. Particularly, Bini *et al.* found that the sol-gel synthesis favors the manganese doping, though to a limited extent [22]. Chen *et al.* reported that the replacement of  $\text{V}^{3+}$  by  $\text{Mn}^{3+}$ , using  $\text{MnOOH}$  as source, enhances the lithium diffusion ability and stability of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  during charge/discharge [23]. Also, the benefits of manganese doping have been determined for a related pyrophosphate with the nominal stoichiometry  $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ , being attributed to the optimization of particle size, electronic conductivity, lithium ion mobility and structural stability [24]. Moreover, co-doping of Ti-Mn [25] and MnO coating [26] have also been successful approaches to improve the electrochemical behavior of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Concerning the sodium compound, our group is pioneer in the study of the effect of metal doping in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . We have recently reported that the replacement of vanadium by either chromium or aluminum provides an increased capacity and exceptional cyclability [27,28].

The goal of this study is to determine the effect of manganese doping on the electrochemical properties of the  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) series as positive electrodes for sodium-ion batteries. Several samples were synthesized by a citric based sol-gel method. X-ray diffraction, electron microscopy, and Raman and X-ray photoelectron spectroscopies allowed to gather information about their microstructural and morphological properties. Sodium half cells were subjected to galvanostatic charge and discharge cycles to determine their electrochemical performance and kinetic response.

## 2.2. Experimental

Six samples with the nominal stoichiometry  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$  and  $1.0$ ) were synthesized by using a citric based sol-gel method. For this purpose, manganese(III) acetylacetonate (Aldrich, technical grade) and ammonium metavanadate (Panreac, 98%), in the appropriated molar ratio, were dissolved in a citric acid (Aldrich, 99%) solution. The metal-to-citrate ratio was kept at 2:3 to ensure the chelating effect of citrate anions and the formation of a carbon residue to enhance the electrical conductivity. After complete dissolution, a stoichiometric volume of a  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Aldrich, 98–102%) solution was dropwise poured. The colored solution was magnetically stirred for at least 1 h to promote the metal complexation. Then, the solvent was removed under vacuum conditions at  $70\text{ }^\circ\text{C}$  in a rotor evaporator. The resulting viscous gel was further dried overnight at  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . After grinding, the precursor was annealed at  $675\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h ( $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) in argon atmosphere. The carbon residuum provides a black color to the final product. The carbon content was accurately determined by using an Elemental CHNS Eurovector EA 3000 analyzer.

The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Bruker D8 Discover A25 diffractometer equipped with Cu  $K\alpha$  radiation and a graphite monochromator. The patterns were scanned between  $10$  and  $70^\circ$  (2-theta degrees) at a  $0.025^\circ\text{ s}^{-1}$  scan rate. Unit cell parameters were calculated by using *CELREF* software. Raman spectrometry was performed in a Renishaw Raman instrument (InVia Raman Microscope) equipped with a Leica microscope and a green laser light excitation source ( $532\text{ nm}$ ). The spectra were acquired between  $1000$  and  $2000\text{ cm}^{-1}$  and the deconvolution of the Gaussian and Lorentzian components was done with the help of Peakfit v.4.11 software package. Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded in a JEOL 200CX microscope. An X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) furnished with a Mg K source and a chamber pressure able to reach  $4 \times 10^{-9}$  mbar (SPECS Phoebos 150 MCD) allowed to analyse the chemical state. Powdered samples were subjected to high vacuum overnight. The C1s line ascribable to the adventitious carbon, located at  $284.6\text{ eV}$ , was used as a reference to determine the binding energy values.



The electrochemical behavior was evaluated in two-electrode Swagelok™ type cells assembled in an argon filled glove box under controlled O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O traces. The working electrodes consisted of the active material, carbon black and PVDF (polyvinylidene fluoride) in an 8:1:1 mass ratio. The mixture was stirred in N-methyl-2-pyrrolidone to ensure PVDF dissolution. The eventual homogenous paste was spread onto a 9 mm aluminum support and vacuum dried at 120 °C for at least 2 h. The working electrodes were eventually loaded with 3 mg of that mixture. A 9 mm sodium disk was used as counter electrode. Glass fiber disks (GF/A-Whatman) soaked in 1 M NaPF<sub>6</sub> (EC:DEC) (10% FEC) acted as separators. Galvanostatic cycles between 2.0 and 4.3 V at different C rates were monitored in a VMP system. The internal resistance at the electrode-electrolyte interphase was determined by Electrochemical Impedance Spectra (EIS) of cycled electrodes. These experiments were performed in three-electrode Swagelok™ type cells, containing a sodium disk as a reference electrode. In addition, the cycled cell was allowed to relax for at least 12 h to ensure a quasi-equilibrium potential before measuring the impedance spectrum on the cycled cell. The impedance spectra were recorded in an Autolab PGSTAT12 equipment, which perturbs the cell potential with an AC voltage signal of 5 mV from 100 kHz to 2 mHz.

### 2.3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns for the Na<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1.0) series. The profiles reveal highly crystalline phases. These diagrams are currently indexed in the *R-3c* space group of the trigonal system. However, it has been recently reported the occurrence of an order-disorder transition within the sodium sub-network in the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> compound which suggests the indexation in the *C2/c* space group of the monoclinic system [29]. Regardless this assumption, we verified that the calculation of the unit cell parameters according to the latter option led to lower mean square deviation than for the *R-3c* space group (Table S1). Thus, we have decided to adopt the *C2/c* space group to refine our cell parameters (Table 1). For x = 1.0, additional reflections ascribable to the presence of impurities are observed. It means that the level of solubility of Mn in the Na<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was reached. For this reason, the study will

be limited to the range between 0.0 and 0.7. For low manganese contents, the unit cell parameters remained almost constant, while a significant increase is detected for  $x \geq 0.5$ . This lack of linearity could be associated to the presence of distinct oxidation states for manganese. The crystal radii of  $\text{Mn}^{3+}$  (0.785 Å) and  $\text{V}^{3+}$  (0.78 Å) are quite similar, while  $\text{Mn}^{2+}$  has a larger size (0.97 Å). The reducing atmosphere existing during the annealing process may lead to the formation of divalent manganese, which contribution seems to be more evident for those samples with the highest manganese content. In addition, it is worthy to mention the low crystallinity of the sample with  $x = 0.1$ . After discarding errors during the synthesis or anomalous carbon contents, we must conclude that a low level manganese substitution hinders the proper crystallization process leading to highly defective samples. It will have a notorious influence on its electrochemical properties as will be below mentioned.

**Fig. 1.** X ray diffraction patterns of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). The hkl Miller indices are shown on the monoclinic C2/c group reflections.

**Table 1.** Carbon content and unit cell parameters in the C2/c space group for the  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.7$ ) samples.

<b>x</b>	<b>a/Å</b>	<b>b/Å</b>	<b>c/Å</b>	<b><math>\beta</math>/°</b>	<b>Vol/Å<sup>3</sup></b>	<b><sup>a</sup><math>\chi^2</math></b>	<b>Carbon content / %w</b>
<b>0</b>	15.1(2)	8.73(1)	8.81(9)	124.6(7)	959(12)	0.0336	11.239
<b>0.1</b>	15.1(1)	8.74(4)	8.85(3)	124.7(2)	960(4)	0.1304	13.213
<b>0.3</b>	15.1(1)	8.73(1)	8.83(6)	124.7(4)	959(8)	0.1229	12.184
<b>0.5</b>	15.2(1)	8.76(1)	8.84(6)	124.7(5)	970(8)	0.0751	12.821
<b>0.7</b>	15.2(2)	8.78(1)	8.84(7)	124.9(5)	967(9)	0.0803	13.929

<sup>a</sup> $\chi^2$ : Mean square deviation.

The black color of the product, annealed in inert atmosphere, reveals that the reducing conditions promoted the formation of a carbon phase. Nevertheless, no additional reflections ascribable to crystalline carbon were observed. In fact, the annealing temperature used during the synthesis is too low to expect otherwise. At this temperature, carbonaceous materials are characterized by a disordered stacking of buckled graphene layers yielding weak and broadened bands that undoubtedly are masked by the crystalline phase in the patterns of Fig. 1. Anyway, the amount of carbon existing in the active material was quantified by elemental analysis and the values are written in Table 1. A clear tendency of the carbon content as a function of the manganese stoichiometry cannot be inferred. Minor differences among these values should be attributed to undesirable deviations occurred during the synthesis of the samples. These values were used to calculate the actual contribution of the NASICON phase to the electrode material.

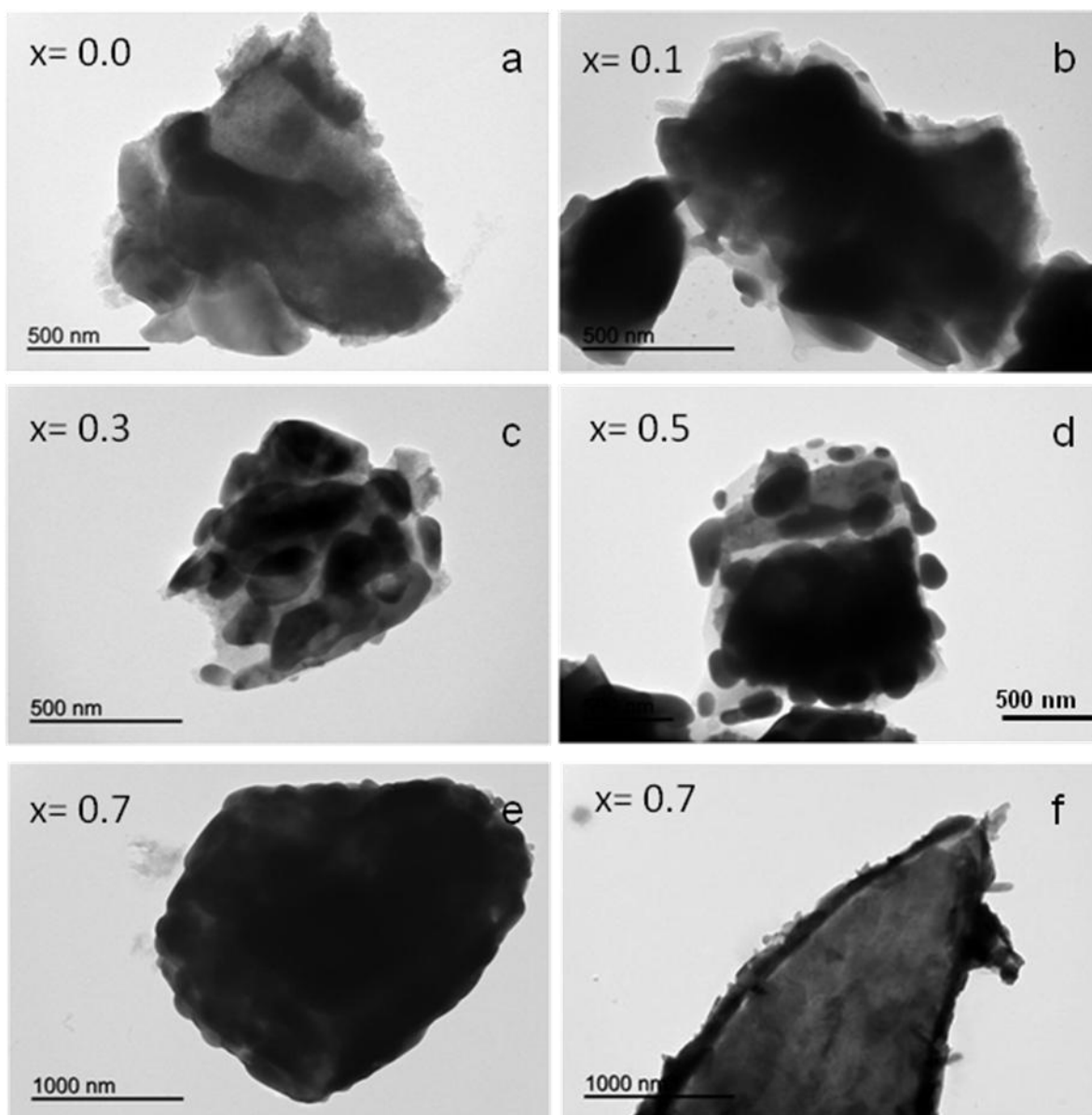
Raman spectroscopy is a valuable technique to gather information about the amorphous carbon phase. The Raman spectra recorded between 1000 and 2000  $\text{cm}^{-1}$  shows two overlapped and broadened bands, which are simply ascribed to the presence of disordered and ordered carbon (Fig. S1. Supplementary material file). Contrarily, we have fitted the whole spectrum to a several gaussian-lorentizan curves according to the

suggestion of Pöschl *et al.* Thus, the main components are ca.  $1351\text{ cm}^{-1}$  (D1 band) and ca.  $1597\text{ cm}^{-1}$  (G band) respectively attributed to the lack of long range translation symmetry in disordered carbons and ‘in plane’ displacement of carbon atoms in the graphene sheets [30]. In addition, small D2, D3 and D4 components are present [31]. The structural disordering of the carbon coating is responsible for the high  $I_{D1}/I_G$  ratio (2.51). Moreover, this value is inversely proportional to the in-plane correlation length ( $L_a$ ) according to the following equation [32]:

$$I_{D1}/I_G = C/L_a \quad (1)$$

being C a value that depends on the Raman laser excitation energy, e.g.  $C = 50\text{ \AA}$  for  $\lambda = 532\text{ nm}$ . It allowed to estimate an average size of  $20\text{ \AA}$  for the graphenic layers of the carbon particles existing in the conductive matrix. Their nanometric size undoubtedly facilitates an optimal dispersion to ensure the electrical contact among particles.

TEM images revealed drastic changes in the morphology of particles when the manganese content increased. Fig. 2 shows submicronic dense particles with irregular shape and size and a mesoporous structure intimately mixed. Recently, we have reported the electron diffraction diagrams of both domains in the related  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  stoichiometry. The diagrams evidenced that the former phase is crystalline and hence can be ascribed to the NASICON phosphate, while the latter one appears as concentric circles ascribable to the amorphous carbon phase [28]. For  $x = 0.1$ , the particles appear large and densely compacted (Fig. 2b). Then, a disaggregation process is detected for samples with  $x = 0.3$  and  $0.5$  (Fig. 2c and d). Small and rounded particles appear effectively embedded into the carbon matrix. The particular morphology observed for  $x = 0.1$  confirm the exceptional characteristics of this sample and allow to foresee a poor electrochemical behavior that will be out of the rule of this series. Further substitution of vanadium by manganese, led to a progressive densely packing in large agglomerates and the appearance of particles with drastically different morphologies (Fig. 2e and f).



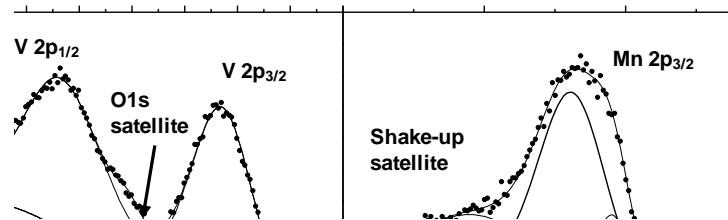
**Fig. 2.** Transmission electron micrographs of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  a)  $x = 0.0$ ; b)  $x = 0.1$ ; c)  $x = 0.3$ ; d)  $x = 0.5$ ; e and f)  $x = 0.7$ .

In order to determine the average oxidation state of the transition elements in the manganese substituted samples, XPS spectra of the original  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0.3 \leq x \leq 1.0$ ) samples were recorded at the V2p and Mn2p core levels (Fig. 3). Quantitative data from the intensity of these lines confirmed the incorporation of manganese in the solids (Fig. S2. Supplementary material file).

The V2p XPS spectra show two bands at  $516.4 \pm 0.2$  and  $522.6 \pm 0.3$  eV, which can be attributed to the V 2p<sub>3/2</sub> and V 2p<sub>1/2</sub> transitions, respectively. The minor signal observed at approximately  $520.2 \pm 0.1$  eV corresponds to the O1s X-ray satellite peak. The Mn 2p<sub>3/2</sub> core level spectra show a broadened signal and the corresponding shake-up satellite. The decomposition of the spectra yielded components at  $640.5 \pm 0.3$  and  $641.6 \pm 0.3$  eV attributed to the presence of Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>3+</sup>, respectively (Table S2) [33-35]. These results reveal that the carbothermal reaction promotes a partial reduction of trivalent to divalent manganese. The relative contribution of divalent manganese significantly increases for  $x \geq 0.5$  in good agreement with the XRD results.

The eventual location of Mn<sup>2+</sup> in the NASICON structure can be inferred from the distinct octahedral dimensions. Thus, the average length of the Na–O bond at the M1 sites is 2.5 Å, while this value is reduced to 2.0 Å for the V–O bond length in the VO<sub>6</sub> octahedra [36]. Therefore, Mn<sup>2+</sup> would be preferentially located at octahedral M1 sites, while Mn<sup>3+</sup> would substitute V<sup>3+</sup> at VO<sub>6</sub> octahedra. These conclusions have been confirmed in related systems [37]. We have performed Rietveld analyses, considering two alternative approaches. The location of Mn in either M1 sites for Na<sub>2.4</sub>Mn<sup>II</sup><sub>0.3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> or M2 sites in Na<sub>3</sub>V<sub>1.7</sub>Mn<sup>III</sup><sub>0.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was checked (Fig. S3. Supplementary material file).

As can be seen, both analyses were very close because of the similar X-ray dispersion strength of one Mn<sup>2+</sup> and two Na<sup>+</sup> atoms in M1 sites or one V<sup>3+</sup> and Mn<sup>3+</sup> in the M2 sites.



**Fig. 3.** X-ray photoelectron spectra at the V2p and Mn2p core levels for original  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  samples with  $x = 0.3, 0.5, 0.7$  and  $1.0$ .

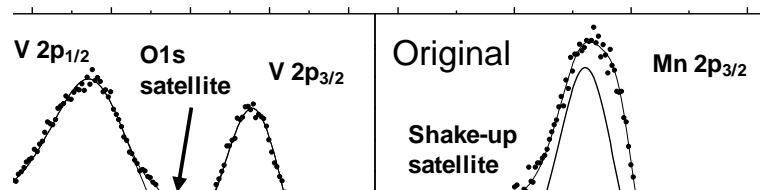
The location of sodium in the NASICON structure of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  is commonly associated to the full occupancy of octahedral M1 sites and partial one of eight-fold coordinated M2 sites. It is commonly accepted that the sodium ions located at M1 sites are immobilized. However, a direct M2–M2 conduction pathway allows to extract two  $\text{Na}^+$  ions per formula unit [38]. Other authors have reported an alternative mechanism involving a partial migration of  $\text{Na}^+$  from M1 sites to M2 sites, though preserving the extraction of only two  $\text{Na}^+$  [39]. Fig. 4 shows the charge and discharge galvanostatic curves recorded at three different C rates. The profiles reveal a large plateau at 3.35 and 3.4 V, for discharge and charge, respectively. These cell potentials are commonly assigned to the reversible insertion of sodium in M2 sites, while the  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  redox couple provides two electrons to the charge transfer reaction, though the participation of manganese cannot be discarded. Recently, it has been reported the difficulty of separating both contributions in manganese doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [33]. The incorporation of a low manganese content ( $x = 0.1$ ) provoked a significant decrease in capacity, as could be expected from the previous structural and morphological analysis. Otherwise, an increase of the level of substitution to  $x = 0.3$  and  $0.5$  allowed to reach capacity values higher than that of the Mn free sample. In addition, a small reversible plateau at ca. 3.85 V appears for samples with  $x \geq 0.3$ . A similar feature has been observed in iron and chromium substituted samples and ascribed to the activation of the  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  redox couple, which contributes to increase the overall capacity of the manganese substituted sample [27,28].

A further increase of the manganese content was not as advantageous as for the former samples. The interpretation of these results can be supported by the drastic morphological changes induced by the incorporation of manganese to the stoichiometry of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Thus, the disaggregating effect, promoted by the substitution of intermediate contents of manganese ( $0.3 \leq x \leq 0.5$ ) and observed in the TEM micrographs (Fig. 2c and d), would favor an intimate connection between the active material and the carbon conductive phase. Moreover, the electrode-electrolyte interphase can be enlarged enhancing the migration of sodium ions. A further increase of the manganese content to  $x = 0.7$  led to either highly packed particles or new electrochemically inactive phases that justify the decrease in capacity.



**Fig. 4.** Galvanostatic charge and discharge curves of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  series ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) recorded at C/2, 1C and 2C.

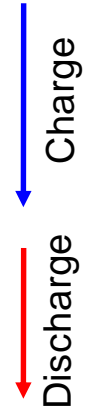
To unveil the changes in oxidation state undergoing during the electrochemical reaction, XPS spectra of  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  electrodes charged at 4.3 V, and subsequently discharged at 2 V were recorded (Fig. 5). The  $\text{Mn}2p_{3/2}$  core level spectrum of the charged electrode shows a band which decomposition reveals two signals at  $641.6 \pm 0.1$  and  $643.1 \pm 0.2$  eV which agree fairly well with the presence of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ , respectively. It is indicative of the oxidative effect of the charging process. On discharging to 2.0 V, the binding energies and relative contributions of these signals remained almost constant. It involves that manganese atoms are irreversibly oxidized upon the cell charging. A proper decomposition of the XPS  $\text{V}2p$  spectrum recorded on the charged electrode revealed main contributions at 516.9 and 523.4 eV for  $\text{V}2p_{3/2}$  and  $\text{V}2p_{1/2}$ , respectively. These shifts match fairly well with the presence of tetravalent vanadium  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  [40]. Otherwise, additional shoulders appear located at 518.1 and 525.4 eV, which positions are coincident to those of  $\text{V}^{5+}$  [41]. Further discharge to 2.0 V, reveals a shifting back to the positions of the spectrum of the pristine compound evidencing the high reversibility of the electrochemical reaction of vanadium.



**Fig. 5.** X-ray photoelectron spectra at the V2p and Mn2p core levels for original  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ , electrode charged at 4.3 V and subsequent discharged at 2.0 V.

*Ex-situ* XRD patterns were recorded on partially charged and subsequently discharged electrodes of  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  to unveil the structural changes promoted by the extraction and further insertion of sodium (Fig. 6). The patterns recorded at different steps of the large plateau at 3.4 V during charge revealed that the initial monoclinic structure is preserved. The occurrence of a two phase mechanism can be visually detected by the splitting of reflections. Particularly, the large reflection at  $23.8^\circ$  ( $2\theta$ ) appears as a doublet at  $y = 1.9$  ascribable to the presence of Na-rich and Na-poor phases.

This effect is confirmed by similar doublets at  $29.3^\circ$  and  $32.6^\circ$  for samples with  $y = 1.9$  and 1.78. Then, the doublets converge at the end of the first charge for  $y = 1.19$ . This effect is accompanied by a significant peak shifting towards high diffraction angles, reflecting the framework contraction when the extraction of sodium ions proceeds. The calculation of the unit cell parameters allowed to verify this assumption (Table 2). Thus, we could discern a sodium rich phase which progressively shrinks on charging and new sodium poor phase appearing along the large plateau, which cell parameters are significantly lower than those of the sodium rich one. It justifies the occurrence of a two phase mechanism. The presence of a two phase mechanism along the main plateau at 3.4 V agrees with previous reports on  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [17] and also related compounds derived from partial substitution of vanadium [27,42,43]. Further discharge revealed the reversibility of the biphasic mechanism and an expansion of the cell parameters to eventually recover values close to those of the original compound.



**Fig. 6.** Ex-situ X-ray diffraction patterns of charged and subsequent discharged  $\text{Na}_y\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  electrodes. Reflections ascribable to the plastic cover are indicated. P and Al denote the reflection ascribable to the plastic cover and aluminum support, respectively.

**Table 2.** Unit cell parameters in the C2/c space group for the  $\text{Na}_y\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  sample.

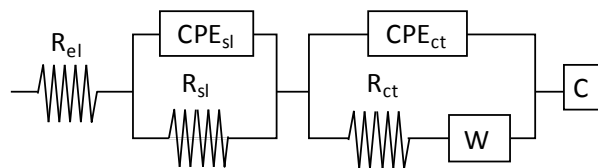
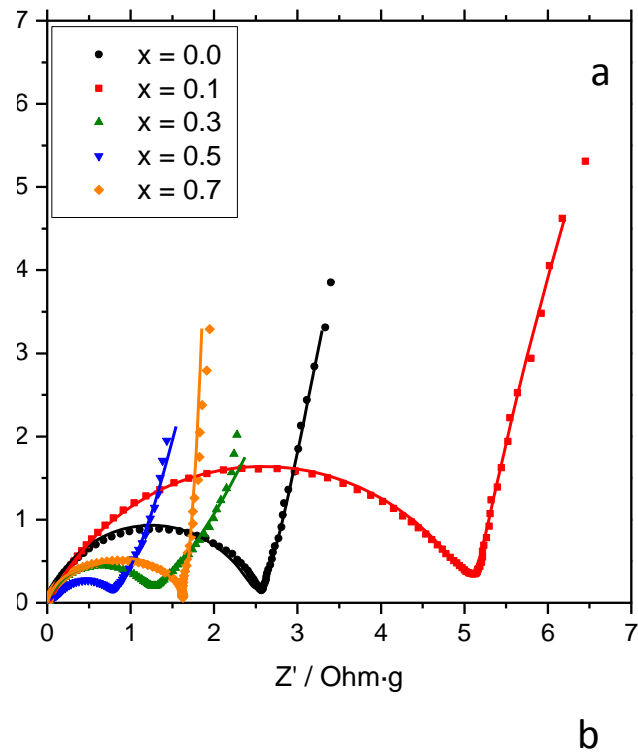
	<b>y</b>		<b><math>a/\text{\AA}</math></b>	<b><math>b/\text{\AA}</math></b>	<b><math>c/\text{\AA}</math></b>	<b><math>\beta/(\text{\textcircled{C}})</math></b>	<b>Volume/<math>\text{\AA}^3</math></b>
<b>Charge</b>	3.0	Na-rich	15.139 (4)	8.749 (3)	8.847 (2)	124.56 (1)	965.0 (4)
	1.9	Na-rich	15.0 (3)	8.63 (2)	8.7 (1)	124 (1)	938 (18)
		Na-poor	14.4(7)	8.54(6)	8.6(3)	124(2)	866(39)
	1.78	Na-rich	14.8 (3)	8.62 (2)	8.7(1)	124 (1)	915(20)
		Na-poor	14.4(6)	8.52(5)	8.6(3)	124(2)	867(34)
	1.23	Na-rich	14.4 (5)	8.60 (5)	8.7 (3)	125(2)	889(31)
		Na-poor	14.3(7)	8.56(6)	8.6(4)	125(3)	864(42)
	1.19	Na-rich	14.6(5)	8.61(4)	8.6(2)	125(2)	891(31)
		Na-poor	14.4(7)	8.56(6)	8.6(3)	125(2)	867(37)
<b>Discharge</b>	1.92	Na-rich	15.2(3)	8.68(2)	8.8(1)	125(1)	953(15)
		Na-poor	15.7(1)	8.57(8)	8.7(5)	124(4)	961(63)
	2.56	Na-rich	15.1 (3)	8.71 (2)	8.8 (1)	124.6 (9)	956 (15)

Sodium test half-cells assembled with  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  samples were galvanostatically cycled at increasing rates from C/2 to 2C and then decreasing again to C/2 for the last ten cycles (Fig. 7). Mn free samples showed capacity values close to  $90 \text{ mA h g}^{-1}$  when cycled at C/2. On increasing the C rate to 2C, a meaningful decrease to  $76 \text{ mA h g}^{-1}$  is observed. Contrarily, samples with  $x = 0.3$  and  $0.5$  performed average specific capacity values of  $104$  and  $100 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectively, when recorded at the lowest C rate. Then, the increase of the current passing through the cell in the galvanostatic experiment, led to capacity values of ca.  $92$  and  $87 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectively, at 2C. These values outperform those of the Mn free sample and demonstrated the beneficial effect of the partial substitution of vanadium by manganese. A further increase of the manganese content to  $x = 0.7$  and  $1.0$  led to low capacity values regardless the C rate. Also, the sample with  $x = 0.1$  perform capacity values exceptionally low, which were previously interpreted at the light of morphological and structural properties. Moreover, the change from C/2 to 2C involves the largest decrease in capacity from  $72$  to  $54 \text{ mA h g}^{-1}$ . Anyway, Fig. 7 shows that the capacity retention is quite good irrespective of the Mn content and the C rate applied. It evidences the exceptional stability of the NASICON structure to allow successive cycles of insertion/extraction of sodium.

**Fig. 7.** Capacity versus the number of cycles of half sodium cells assembled with  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) at several C rates.

Impedance spectra recorded after the first cycle of sodium insertion/extraction threw some light about the electrode performance under different C rates. The Nyquist plots of Fig. 8a were fitted to the equivalent circuit in Fig. 8b. According to this assumption, the surface layer (sl) and the charge transfer process (ct) are the main factors affecting to the internal resistance at the electrode-electrolyte interphase. The resistance  $R_{el}$ ,  $R_{sl}$  and  $R_{ct}$  refer respectively to the ionic migration through the electrolyte, the passivating layer and to the impedance of the charge-transfer reaction. These values are written in Table 3. The CPE elements describe the capacitive behavior at the interphases of rough electrodes, leading to depressed semicircles. Finally, W represents the diffusion impedance.





**Fig. 8.** a) Impedance spectra plotted as Nyquist diagrams of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) recorded after the first cycle at  $C/2$ ; b) Equivalent circuit used for the fitting of the spectra.

**Table 3.** Resistance values calculated from the impedance spectra of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  electrodes after 1 cycle at  $C/2$ .

$x$	$R_{el}/\text{Ohm}\cdot\text{g}$	$R_{sl}/\text{Ohm}\cdot\text{g}$	$R_{ct}/\text{Ohm}\cdot\text{g}$
<b>0.0</b>	0.008	2.514	0.018
<b>0.1</b>	0.024	5.067	0.458
<b>0.3</b>	0.004	1.209	0.013
<b>0.5</b>	0.003	0.632	0.095
<b>0.7</b>	0.007	1.086	0.559

The Nyquist plots in Fig. 8a show low internal resistances for samples with  $x = 0.3$  and  $0.5$ , justifying the good performance of these composition under cycling at several rates. Contrarily, the sample with  $x = 0.1$  showed an enhanced resistance which undoubtedly hinders the sodium ions migration during the insertion reaction leading to the low capacity values and enhanced decrease of performance when the C rate is increased from  $C/2$  to  $2C$ . The low performance of this sample should be ascribed to highly compacted morphology observed by electron microscopy that undoubtedly hinder the proper diffusion of sodium ions during the electrochemical reaction. Contrarily, the disaggregating effect, induced by the incorporation of intermediate amounts of manganese, favors both the ionic and electrical conductivities and hence provides electrode materials with good performances. In addition, these resistance values cannot be strictly correlated to the carbon content of the composite. Thus, the low values recorded for samples with  $x = 0.3$  and  $0.5$ , did not correspond to the highest content of the conductive phase.

## 2.4. Conclusions

A citric based sol-gel method has been used to prepare  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) composites with potential application as cathode materials in sodium-ion batteries. The *in-situ* generated carbon conductive phase was identified by Raman spectroscopy and electron microscopy revealing its highly disordered structure and nanometric size. The incorporation of manganese to the NASICON structure had a significant influence on the particle morphology. Thus, particles belonging to samples with  $x = 0.3$  and  $0.5$  appears highly disaggregated and intimately mixed with the carbon conductive phase. Contrarily, low ( $x = 0.1$ ) and high substituted samples show large and densely packed agglomerates. XPS spectra of the original compounds showed that an effective substitution of  $\text{V}^{3+}$  by  $\text{Mn}^{3+}$  is achieved under the synthesis conditions, at least for the studied range.

Galvanostatic cycling of sodium half-cell revealed the typical plateau at  $3.4\text{ V}$  ascribable to the  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  redox couple. A small and reversible plateau at ca.  $3.85\text{ V}$  was

also observed for  $x \geq 0.3$ , which was ascribed to the activation of the  $V^{5+}/V^{4+}$  redox couple, according to the XPS spectra of a charged electrode. In addition, the spectra showed the irreversible oxidation of manganese to the tetravalent state upon the first charge. *Ex-situ* XRD patterns of partially charged and subsequently discharged electrodes of  $Na_3V_{1.7}Mn_{0.3}(PO_4)_3$  evidenced the occurrence of a two phase mechanism for the reversible insertion of sodium. An optimized electrochemical performance was achieved for the sample with  $x = 0.3$ , reaching a capacity value of  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $C/2$  and  $92 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $2C$ , outperforming those of the Mn free sample. This outstanding behavior has been ascribed to the optimal morphology of the  $Na_3V_{1.7}Mn_{0.3}(PO_4)_3/C$  composite. The homogeneous dispersion of the active material particles in the carbon matrix favors both the ionic and electrical conductivities and hence provides a performing electrode material for sodium-ion batteries.

## 2.5. Appendix A. Supplementary data

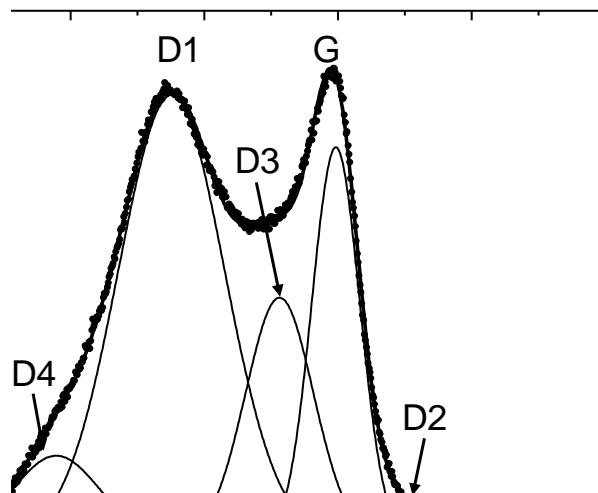
**Table S1.** Unit cell parameters in the  $R\bar{3}c$  space group for the  $Na_3V_{2-x}Mn_x(PO_4)_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.7$ ) samples.

x	a / Å	c / Å	Vol / Å <sup>3</sup>	<sup>a</sup> $\chi^2$
0	8.725(5)	21.817(2)	1438.27(1)	0.0336
0.1	8.72(2)	21.880(7)	1440.64(4)	0.1304
0.3	8.72(2)	21.837(6)	1438.22(4)	0.1229
0.5	8.77(1)	21.861(4)	1454.96(2)	0.0751
0.7	8.78(1)	21.785(4)	1452.98(2)	0.0803

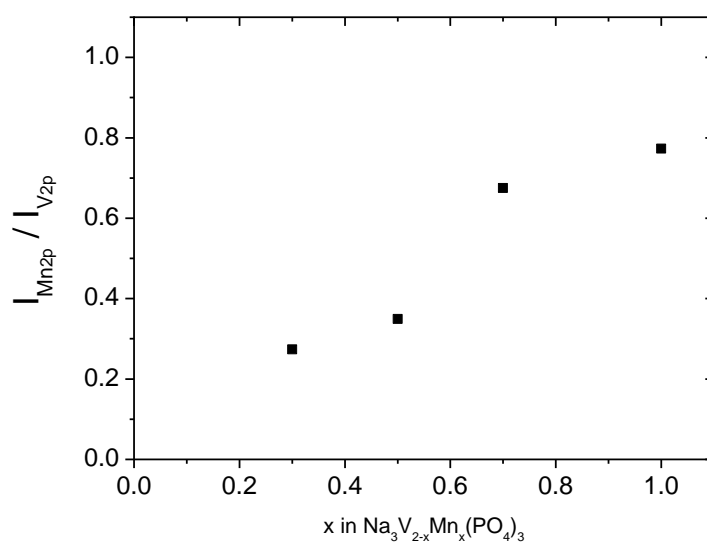
<sup>a</sup>: Mean square deviation.

**Table S2.** Binding energies and relative contributions of the deconvoluted components of the Mn  $2p_{3/2}$  core level spectra for the  $Na_3V_{2-x}Mn_x(PO_4)_3$  ( $0.3 \leq x \leq 1.0$ ) samples and the corresponding cycled electrodes for  $Na_3V_{1.7}Mn_{0.3}(PO_4)_3$ .

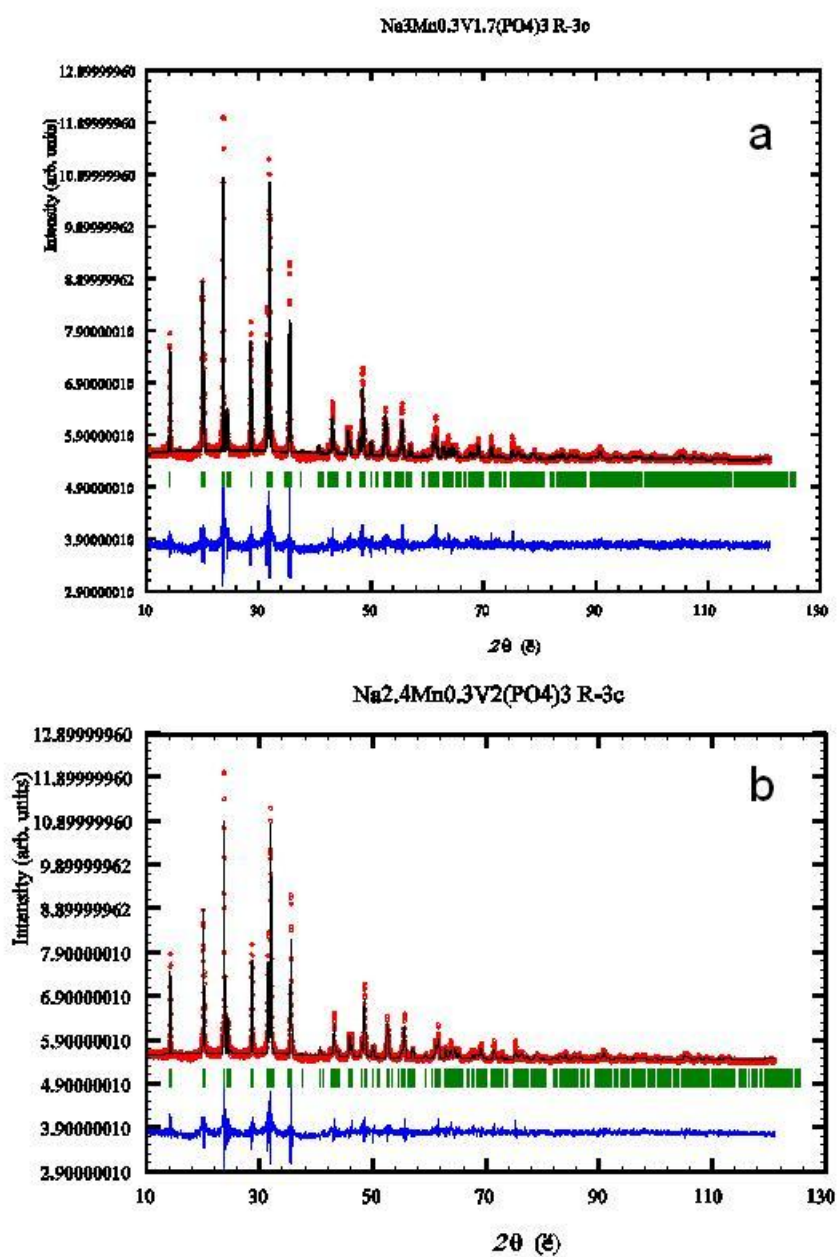
x	Binding energy / eV/	Contribution / %	Binding energy / eV/	Contribution / %
0.3	640.5	9.9	641.9	42.5
0.5	640.7	19.4	642.3	43.68
0.7	640.3	14.9	641.7	44.7
1.0	640.8	25.5	642.3	21.8
Charged at 4.3 V	641.6	7.7	642.9	41.0
Discharged at 2.0 V	641.6	8.7	643.2	30.8



**Figure S1.** Raman spectrum of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$  recorded with  $\lambda_0=532$  nm. The band assignment has been labeled.



**Figure S2.** Plot of the Mn2p and V2p intensities ratio versus manganese stoichiometry.



*Figure S3. Rietveld simulation for different manganese atoms occupancies in the NASICON structure. a)  $Mn^{2+}$  in M1 sites; b)  $Mn^{3+}$  in M2 sites.*

## 2.6. References

- [1] C. Wadia, P. Albertus, V. Srinivasan, J. Power Sources 196 (2011) 1593-1598.
- [2] T.C. Wanger, Conserv. Lett. 4 (2011) 202-206.
- [3] J.M. Tarascon, Nat. Chem. 2 (2010) 510.
- [4] V. Palomares, M. Casas-Cabañas, E. Castillo-Martínez, M.H. Han, T. Rojo, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2312-2337.
- [5] P. Saha, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, P.N. Kumta, Prog. Mater. Sci. 66 (2014) 1-86.
- [6] Q. Li, N.J. Bjerrum, J. Power Sources 110 (2002) 1-10.
- [7] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5884-5901.
- [8] H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 2338-2360.
- [9] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 710-721.
- [10] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Phys. B&C, 99 (1980) 81-85.
- [11] P. Moreau, D. Guyomard, J. Gaubicher, F. Boucher, Chem. Mater. 22 (2010) 4126-4128.
- [12] M.M. Doeff, Y.P. Ma, S.J. Visco, L.C. Dejonghe, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L169-L170.
- [13] R. Alcántara, J.M. Jimenez-Mateos, P. Lavela, J.L. Tirado, Electrochem. Commun. 3 (2001) 639-642.
- [14] Q. Sun, Q.-Q. Ren, H. Li, Z.-W. Fu, Electrochem. Commun. 13 (2011) 1462-1464.

- [15] R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Tirado, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2847-2848.
- [16] Y. Uebou, T. Kiyabu, S. Okada, J.-I. Yamaki, Kyushu University NII-electronic library service Rep. Inst. Adv. Mater. Study, 16 (2002) 1-4.
- [17] L.S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A536-A543.
- [18] Z. Jian, W. Han, X. Lu, H. Yang, Y.-S. Hu, J. Zhou, Z. Zhou, J. Li, W. Chen, D. Chen, L. Chen, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 156-160.
- [19] C. Zhu, K. Song, P.A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Nano Lett.* 14 (2014) 2175-2180.
- [20] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 86-89.
- [21] X. Rui, Q. Yan, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim, *J. Power Sources* 258 (2014) 19-38.
- [22] M. Bini, S. Ferrari, D. Capsoni, V. Massarotti, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2648-2655.
- [23] L. Chen, B. Yan, Y. Xie, S. Wang, X. Jiang, G. Yang, *J. Power Sources* 261 (2014) 188-197.
- [24] Z. Liang, Y. Zhao, *Electrochim. Acta* 94 (2013) 374-380.
- [25] S. Zhang, Q. Wu, C. Deng, F.L. Liu, M. Zhang, F.L. Meng, H. Gao, *J. Power Sources* 218 (2012) 56-64.
- [26] Z. Yang, C. Huang, R. Ke, J. Xi, Y. Guo, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 259-266.
- [27] M.J. Aragón, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, *ChemElectroChem* 2 (2015) 995-1002.



- [28] M.J. Aragón, P. Lavela, R. Alcántara, J.L. Tirado, *Electrochim. Acta* 180 (2015) 824-830.
- [29] F. Lalère, J.B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, *J. Power Sources* 247 (2014) 975-980.
- [30] F. Tuinstra, J.I. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126-1130.
- [31] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742.
- [32] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095-14107.
- [33] L. Chen, C. Wang, H. Wang, E. Qiao, S. Wang, X. Jiang, G. Yang, *Electrochim. Acta* 125 (2014) 338-346.
- [34] A. Perea, L. Castro, L. Aldon, L. Stievano, R. Dedryvère, D. Gonbeau, N. Tran, G. Nussli, J. Bréger, C. Tessier, *J. Solid State Chem.* 192 (2012) 201-209
- [35] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, P. Mustarelli, V. Massarotti, M.C. Mozzati, A. Spinella, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13872-13878.
- [36] Igor V. Zatovsky, *Acta Cryst. E*66 (2010) i12.
- [37] A. Aatiq, M. Ménétrier, A. El Jazouli, C. Delmas, *Solid State Ionics* 150 (2002) 391-405.
- [38] Z. Jian, C. Yuan, W. Han, X. Lu, L. Gu, X. Xi, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, Y. Ykuhara, L. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4265-4272.
- [39] W. Song, X. Ji, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, J. Chen, M. Jing, F. Li, C.E. Banks, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5358.
- [40] T.P. Moser, G.L. Schrader, *J. Catal.* 104 (1987) 99.
- [41] P. Delichre, K.E. Bere, M. Abon, *Appl. Catal. A* 172 (1998) 295.

[42] M.J. Aragón, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A3077-A3083.

[43] F. Lalère, V. Seznec, M. Courty, R. David, J.N. Chotard, C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 16198-16205.

## CAPÍTULO 3

*Cátodo de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  con alto rendimiento en baterías de ion sodio, preparado mediante un método asistido por molienda mecánica.*

# 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



*European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *19*, 3212–3218

Rafael Klee, María José Aragón, Ricardo Alcántara, José L. Tirado, and Pedro Lavela

*Inorganic Chemistry, University of Córdoba, Marie Curie Building, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain.*

## **Abstract**

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples are synthesized by a wet-ball-milling and *in situ* carbon-compositing process. The structural and morphological characterization of the milled samples shows that they are highly pure and crystalline composites, in which the specific surface undergoes an effective increase. The sample prepared by milling for 24 h shows an excellent electrochemical behavior and reaches a capacity value as high as  $108.5 \text{ mA h g}^{-1}$  at 40 C and full capacity recovery when returned to a C/2 rate at the end of the cycling. Furthermore, this sample is able to maintain  $111 \text{ mA h g}^{-1}$  at 10 C after 100 cycles. This exceptional performance is correlated to the good kinetic response, as evidenced by impedance spectroscopy and the analysis of the cell polarization at the charge and discharge branches.

### 3.1. Introduction

The research into  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  ions as charge carriers for room-temperature electrochemical batteries started almost in parallel in the 1970s. Classical examples of the initial interest in sodium insertion are the studies of  $\text{TiS}_2$  <sup>[1]</sup> and  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  <sup>[2]</sup>. Nevertheless, the lower standard potential of the  $\text{Na}^+/\text{Na}$  redox couple compared with that of the  $\text{Li}^+/\text{Li}$  couple inevitably leads to a decreased energy density in Na systems. Therefore, further efforts were mainly focused on lithium batteries, and studies on sodium-insertion materials for energy storage remained scarce <sup>[3]</sup>.

Recently, renewed attention has been paid to sodium-ion batteries. Owing to the great commercial success of Li-ion batteries in the electronic market and, more importantly, the large expectations for their use in transport media, a future scarcity of lithium resources has been predicted <sup>[4,5]</sup>. Although sodium and lithium compounds usually form analogues with similar crystal structures, they may also build different frameworks for related stoichiometries <sup>[6,7]</sup>. This suggests that successful research into sodium systems may rely on new chemistry to overcome the low-energy-density issue. For example,  $\text{NaFeF}_3$  is stable, whereas the Li analogue does not exist <sup>[8]</sup>.

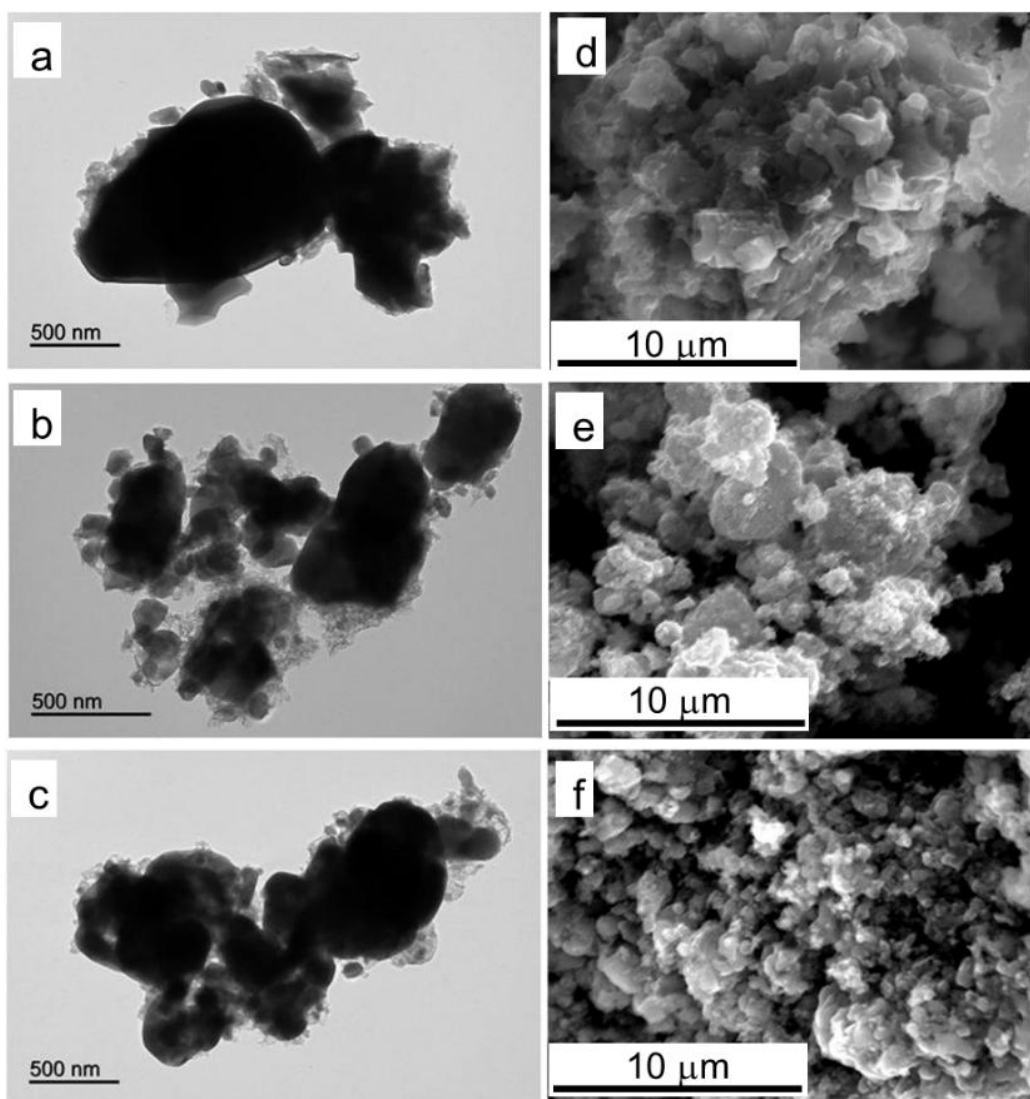
Polyanion compounds have 3D structures with open channels that facilitate the diffusion of large  $\text{Na}^+$  ions. In particular, compounds with the general formula  $\text{A}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$  (NASICON phosphates) have been studied as fast sodium-ion conductors. Their structures consist of corner-shared  $\text{MO}_6$  and  $\text{PO}_4$  polyhedra and provide highly stable frameworks for the reversible insertion of sodium. Recently, carbon-coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  was revealed to be a promising cathode for Na-ion batteries <sup>[9-12]</sup>. Great efforts are continuously devoted to the development of optimized electrode materials through the modification of chemical compositions <sup>[13,14]</sup> and the design of new morphologies <sup>[15-17]</sup>. For the latter case, mechanical milling is an efficient method to modify the particle morphology and, hence, to adjust the electrode/electrolyte interface by altering the particle surfaces <sup>[18,19]</sup>. The successful preparation of cathode materials for Na-ion batteries by wet ball milling and subsequent firing has been reported <sup>[20-22]</sup>. The enhancement of the electrochemical behavior was ascribed to the reduction of the size of the primary particles, an increase of the specific surface area, and a beneficial effect of the carbon coating <sup>[21]</sup>.

The aim of this work is to synthesize and characterize  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  electrodes prepared by a wet-ball-milling and *in situ* carbon-compositing process. X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and electron microscopy were used to unveil the microstructural and morphological properties. The electrochemical performance and kinetic response were tested in sodium half-cells by the galvanostatic method.

### 3.2. Results and Discussion

TEM images of NVP-BM0h [ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  prepared without ball milling, see Exp. Sect.] showed large dark particles with irregular shapes and sharp edges surrounded somewhat inhomogeneously by light flakelike particles (Figure 1, a). We have recently reported the electron diffraction patterns for a  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  sample with the same morphology. These patterns evidenced that the dark particles correspond to the crystalline phosphate compound, whereas the lighter particles belong to the amorphous carbon phase<sup>[23]</sup>. Ball milling led to a more homogeneous distribution of the carbon phase and active material (Figure 1, b and c). In the SEM images shown in Figure 1 (d-f) it can be seen that NVP-BM0h is characterized by large and highly compacted aggregates consisting of primary particles with irregular shapes and sharp edges (Figure 1, d).

The effect of ball milling in NVP-BM10h [ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  prepared with 10 h of ball milling] was a significant decrease of the agglomeration of the particles, which are now rounder (Figure 1, e). Finally, the long milling time (24 h) applied to the precursor of NVP-BM24 h provoked a significant decrease of the size of primary particles (Figure 1, f). This morphology was reflected in the specific surface calculated from the nitrogen isotherms recorded at  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . These values are included in Table 1 and reveal that the ball-milling step leads to a progressive increase of the surface area. This could contribute favorably to the enlargement of the interfacial contact between the electrolyte and the electrode and, hence, facilitate the sodium accessibility to the host framework.



**Figure 1.** TEM images of (a) NVP-BM0h, (b) NVP-BM10h, and (c) NVP-BM24h; SEM images of (d) NVP-BM0h, (e) NVP-BM10h, and (f) NVP-BM24h.

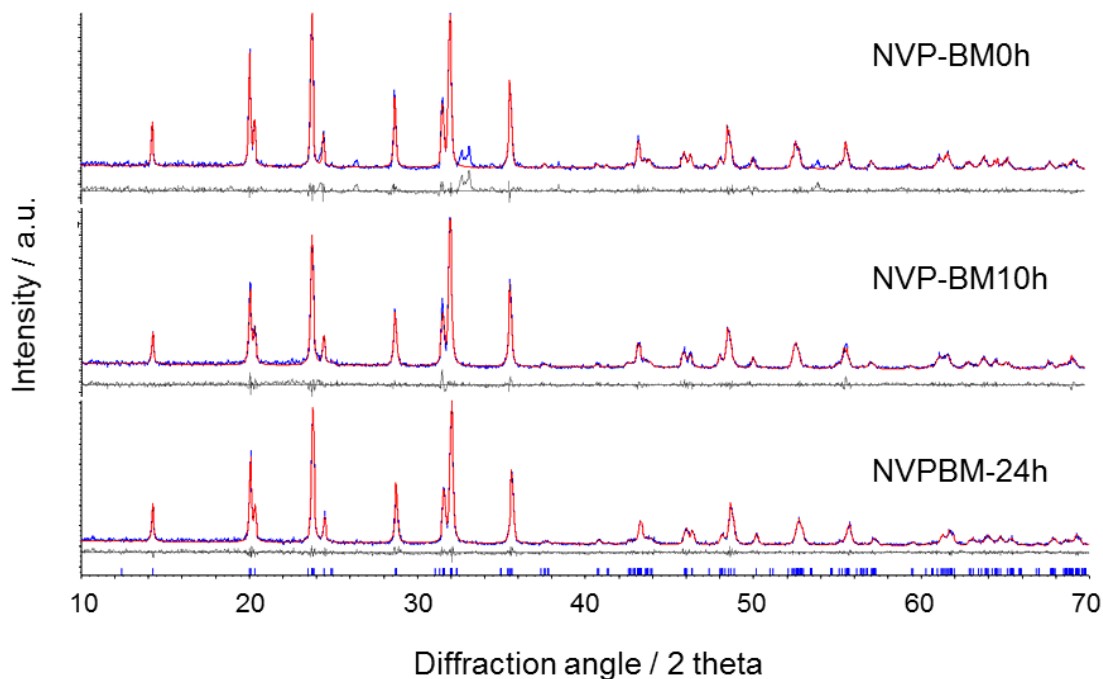
**Table 1.** Unit-cell parameters in the  $C2/c$  space group, integral-breadth-based volume-weighted column height (IB-LVol), strains, specific surface areas, and carbon content for the  $Na_3V_2(PO_4)_3/C$  samples

	<b>NVP-BM0h</b>	<b>NVP-BM10h</b>	<b>NVP-BM24h</b>
<b><math>a</math> [Å]</b>	15.113(3)	15.166(2)	15.139(3)
<b><math>b</math> [Å]</b>	8.726(2)	8.683(1)	8.723(1)
<b><math>c</math> [Å]</b>	8.834(1)	8.867(1)	8.864(1)
<b><math>\beta</math> [°]</b>	124.54(1)	124.88(1)	124.90(1)
<b>Volume [Å<sup>3</sup>]</b>	960.1(4)	957.9(3)	960.1(3)
<b>IB-LVol [nm]</b>	58(3)	61(2)	65(3)
<b>Strain</b>	0.10(2)	0.09(2)	0.05(4)
<b><math>S_{BET}</math> [m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>]</b>	32	42	70
<b>Carbon content [wt.-%]</b>	5	6.7	7.3

The XRD patterns of the  $Na_3V_2(PO_4)_3/C$  samples prepared by the wet-ball-milling and in situ carbon-compositing process consisted of narrow reflections, which evidence the presence of highly crystalline materials (Figure 2). They were indexed in the  $C2/c$  space group of the monoclinic system (Table 1). Minor impurity peaks of  $Na_4P_2O_7$  (JCPDS 10-1087) were detected in NVP-BM0h at  $2\theta = 32.5^\circ$  and  $54^\circ$  (Figure 2). This evidences that the ball milling of the precursors contributes favorably to the purity of the annealed samples. The cell parameters are listed in Table 1.

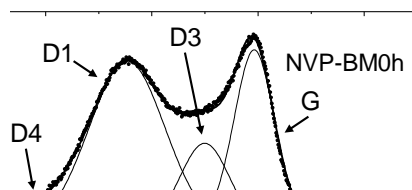
The calculated values are in good agreement with those previously reported for  $Na_3V_2(PO_4)_3$  [24, 25]. In addition, the size/strain analysis revealed a slight growth of the crystalline domains and decrease of strain for the samples that were milled before the thermal treatment. These results evidence that the milling of the precursor facilitates the crystallization process induced by the annealing treatment and, hence, diminishes the number of defects that would hinder the proper diffusion of sodium.





**Figure 2.** XRD patterns of ball-milled (NVP-BM10h and BM24h) and hand-ground (NVP-BM0h)  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples (blue). The theoretical pattern (red) and error curve (grey) are also included for each sample.

To gather more information about the amorphous carbon phase, Raman spectra were recorded (Figure 3). The overall profiles clearly disclose a broadened D1 band at  $\nu = (1352 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ , ascribable to disordered domains, and a G band at  $\nu = (1595 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ , owing to the “in-plane” displacement of carbon atoms in the graphene sheets of crystalline domains<sup>[26]</sup>. Nevertheless, a proper deconvolution of the spectra reveals additional Gaussian–Lorentzian components, namely, a D3 Gaussian band at  $\nu = (1507 \pm 7) \text{ cm}^{-1}$ , ascribable to amorphous carbon located at interstitial defects, and a broadened shoulder at  $\nu = (1204 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$  (D4 band) from the C–C and C=C stretching vibrations of polyene-like structures<sup>[26, 27]</sup>. Ferrari *et al.* propose a single relationship between the  $I_G/I_{D1}$  ratio, commonly used to determine the level of graphitization, and the in-plane correlation length ( $L_a$ )<sup>[28]</sup>. An evaluation of both values for the studied samples is shown in Figure 4. Ball milling induces defects and particle cracking that are eventually responsible for the decrease of both  $I_G/I_{D1}$  and  $L_a$ . These changes are more noticeable for NVP-BM24h, similarly to the evolution of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  crystallite size (Table 1), and these result justify the need for a long duration for the intensive milling process.



**Figure 3.** Raman spectra of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples recorded with a green light laser ( $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ ). The deconvoluted bands have been labeled.

**Figure 4.** Plots of  $I_{D1}/I_G$  and  $L_a$  versus milling time, as inferred from the deconvolution of the Raman spectra.

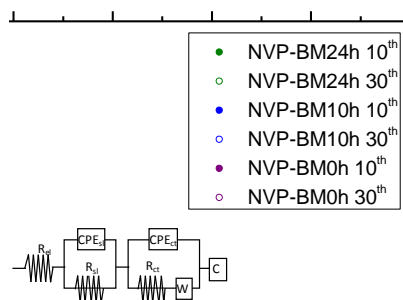
The occurrence of large electrode–electrolyte and active-material–carbon-phase interfaces would favor suitable ion and electron transport, respectively. Bearing this in mind, sodium test half-cells were charged and discharged to high C rates to unveil their electrochemical performances. The capacity values recorded for the studied samples during galvanostatic cycling at increasing rates from C/2 to 40 C are shown in Figure 5. Finally, the cycling rate was reduced to C/2 for several cycles to determine the capability of the electrode to restore capacity values. NVP-BM0h exhibited an initial capacity as low as 86.0 mA h g<sup>-1</sup> with a minor decrease to 85.1 mA h g<sup>-1</sup> after the fifth cycle at C/2. These values are far from the theoretical capacity of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (145.4 mA h g<sup>-1</sup>). However, the Coulombic efficiency was 99% after the first few cycles and 93 % at the end of the experiment, and the electrode revealed good reversibility at low C rates.

Contrarily, the cycling at high C rates evidenced a poor kinetic behavior, mainly at values over 10 C (3 mA cm<sup>-2</sup>). Thus, only 55.4 and 40.1 mA h g<sup>-1</sup> were recorded for 20 C (6 mA cm<sup>-2</sup>) and 40 C, respectively. After 10 h of milling, the initial capacity increased significantly to 108.2 mA h g<sup>-1</sup>, and a Coulombic efficiency of 99.7 % was calculated at the end of the cycling. Unfortunately, this good behavior at low rates was not confirmed for cycling at high rates, and only 77.9 and 54.5 mA h g<sup>-1</sup> were recorded for 20 C and 40 C, respectively. This is equivalent to a Coulombic efficiency of only 50.4 % at 40 C, which is, nevertheless, better than that of 46.6 % observed for NVP-BM0h.

Finally, NVP-BM24h revealed an excellent performance even at high C rates. The capacity plot in Figure 5 shows that this sample reached values of 108.5 and 95 mA h g<sup>-1</sup> at 20 C and 40 C, respectively. This leads to efficiencies as high as 89 and 78 %, that is, almost twice the values for NVP-BM0h. In addition, 100 % of the capacity was retrieved when the rate was decreased to C/2 at the end of the experiment. Therefore, the duration of the milling process influences the performance of the material, at least in terms of cycling at high rates.

**Figure 5.** Capacity versus number of cycles for sodium half-cells subjected to increasing C rates from C/2 ( $0.15 \text{ mA cm}^{-2}$ ) to 40 C ( $12 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

The improvement of the kinetic response evidenced by the galvanostatic cycling was checked by recording the impedance spectra of electrodes cycled at C/2. The Nyquist plots of the NVP-BM0h and NVP-BM24h samples are shown in Figure 6. The spectra were fitted according the equivalent circuit included as an inset in Figure 6 (a) to unveil the resistances involved in the migration of sodium ions through the electrode-electrolyte interface. The terms employed are defined as follows:  $R_{el}$  is the electrolyte Ohmic drop, which will be neglected for further discussion owing to its low value;  $R_{sl}$  is the resistance at the electrode surface layer, and  $R_{ct}$  is the charge-transfer resistance. The latter two values are the main contributors to the internal cell resistance. These values are included in Table 2. The constant-phase elements (CPEs) allow the fit of the depressed semicircles that originate from the polycrystalline character of the powdered sample. The Warburg element (W) refers to ion diffusion in the bulk of the particles <sup>[29]</sup>.



**Figure 6.** Nyquist plots of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples recorded after one charge and discharge cycle at  $C/2$  ( $0.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Inset: equivalent circuit used to fit the spectra.

**Table 2.** Resistance values calculated from the impedance spectra of NVP-SS and NVP-BM24h electrodes after several cycles at  $C/2$  ( $0.15 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Sample	Cycle	$R_{el}$ [ $\Omega\cdot\text{g}$ ]	$R_{sl}$ [ $\Omega\cdot\text{g}$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega\cdot\text{g}$ ]
<b>NVP-BM0h</b>	10 <sup>th</sup>	0.0004	2.929	1.429
	30 <sup>th</sup>	0.0002	4.602	2.414
<b>NVP-BM10h</b>	10 <sup>th</sup>	0.0070	0.068	0.533
	30 <sup>th</sup>	0.0098	0.046	0.535
<b>NVP-BM24h</b>	10 <sup>th</sup>	0.0009	0.107	0.427
	30 <sup>th</sup>	0.0010	0.0735	0.2622

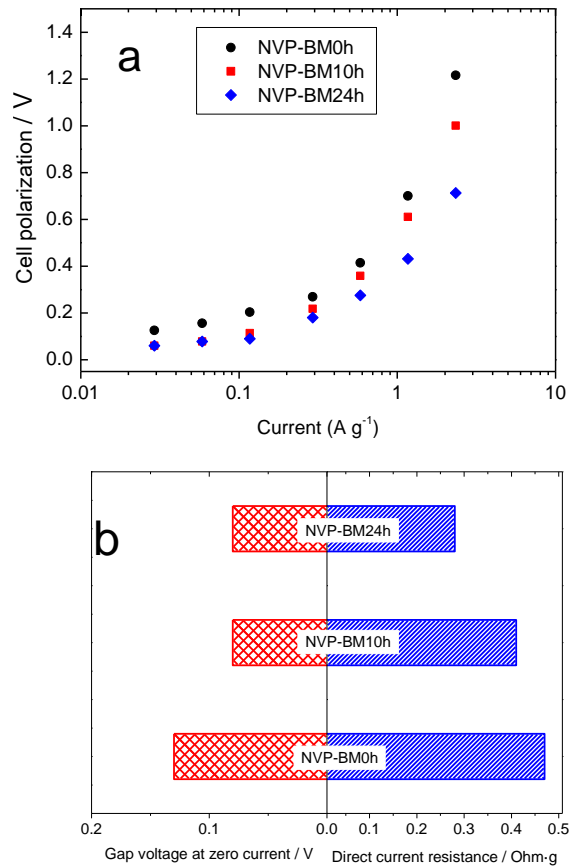
The high internal resistance, imposed on the migration of sodium at the electrode-electrolyte interface, for the nonmilled sample is evidenced by the larger semicircle compared with that recorded for NVP-BM24h (Figure 6). A more accurate evaluation of  $R_{sl}$  and  $R_{ct}$  can be performed in light of the resistance values in Table 2. Thus, NVP-BM0h is characterized by high  $R_{sl}$  values. Likely, the surface layer that is inevitably formed after partial electrolyte decomposition is thicker for the large particles of the reference sample than for the milled sample. Both resistance values increased upon cycling. In contrast, the low  $R_{sl}$  and  $R_{ct}$  values recorded for NVP-BM10h and NVP-BM24h confirm that the milling process contributes favorably to the synthesis of a  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material with optimized interfaces to promote the insertion of sodium at high rates.

The charge and discharge curves recorded at different C rates in the galvanostatic experiment discussed in Figure 4 are shown in Figure 7. The main electrochemical feature is a large plateau at ca. 3.4 V with a corresponding counterpart in the charge curve at ca. 3.5 V when the cells are cycled at the lowest C rate. The mechanism of the electrochemical sodium insertion at this plateau has been discussed extensively<sup>[30-34]</sup>. In summary, this feature is attributed to the reversible extraction/insertion of two  $\text{Na}^+$  ions into the large eight-coordinate sites in the NASICON structure. The charge is suitably balanced by the reversible oxidation of trivalent vanadium to the tetravalent state. A limiting composition of  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  is commonly expected after full sodium extraction.

**Figure 7.** Galvanostatic charge and discharge curves at several C rates for sodium half-cells assembled with  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples.

The increasing C rates that the cells were subjected to during cycling revealed progressive polarization between the charge and discharge curves. As discussed above, this effect arises from hindrance to the ion migration through the electrode interfaces. A visual inspection allows us to discern that this effect is more significant for NVP-BM0h and decreases progressively for milled samples. Thus, the hysteresis can be diminished by decreasing the cycling rate or more importantly minimizing the impedance to the charge transport. This can be achieved by decreasing the particle size or electrode thickness and would explain the impedance results discussed above and shown in Figure 6. Dreyer *et al.* determined that a finite voltage gap exists between the charge and discharge potential curve even as the current tends towards zero and arises from a sequential particle-by-particle mechanism <sup>[35]</sup>.

Following this approach, we have determined the zero-current polarization through the extrapolation of a polarization versus applied current plot (Figure 8, a). These values are plotted as red bars in Figure 8 (b) and reveal a polarization value of 0.13 V for NVP-BM0h, whereas values as low as 0.08 V were calculated for the samples prepared by ball milling. In addition, the direct-current resistance ( $R_{dc}$ ) at the voltage plateau can be calculated from the slope of the polarization versus current plot (Figure 8, a) [36]. These results have been plotted as blue bars in Figure 8 (b). A progressive decrease of the resistance values can be inferred as the milling time increases from NVP-BM0h ( $0.47 \Omega \cdot g$ ) to NVP-BM24h ( $0.28 \Omega \cdot g$ ). All of these results clearly confirm the positive contribution of the mechanical procedure to obtain a  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material with an optimized morphology to promote the charge-carrier transport at high rates.



**Figure 8.** (a) Plots of cell polarization versus cycling current. (b) Bar diagrams of direct-current resistance ( $R_{dc}$ ) and gap voltage at zero-current values.

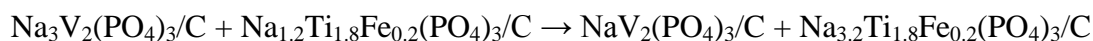


To verify the reversibility of the cathode materials, extended galvanostatic cycling experiments were performed with sodium half-cells assembled with NVP-BM0h and NVP-BM24h. The cells were cycled at two different C rates (Figure 9). The NVP-BM24h sample was able to maintain 113 and 111 mA h g<sup>-1</sup> at C/2 (0.15 mA cm<sup>-2</sup>) and 10C (12 mA cm<sup>-2</sup>), respectively, after 100 cycles. These values correspond to Coulombic efficiencies of 95 and 100 %, respectively. In contrast, a more pronounced capacity fading was observed for NVP-BM0h, which exhibited an efficiency of only 80 % at C/2. The exceptional Coulombic efficiency of the NVP-BM24h sample evidences that the mechanical treatment employed here before the annealing treatment contributes positively to the optimization of the electrochemical performance of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C composites as cathode materials for sodium-ion batteries.

*Figure 9. Extended galvanostatic cycling of sodium half-cells assembled with NVP-BM0h and NVP-BM24h.*

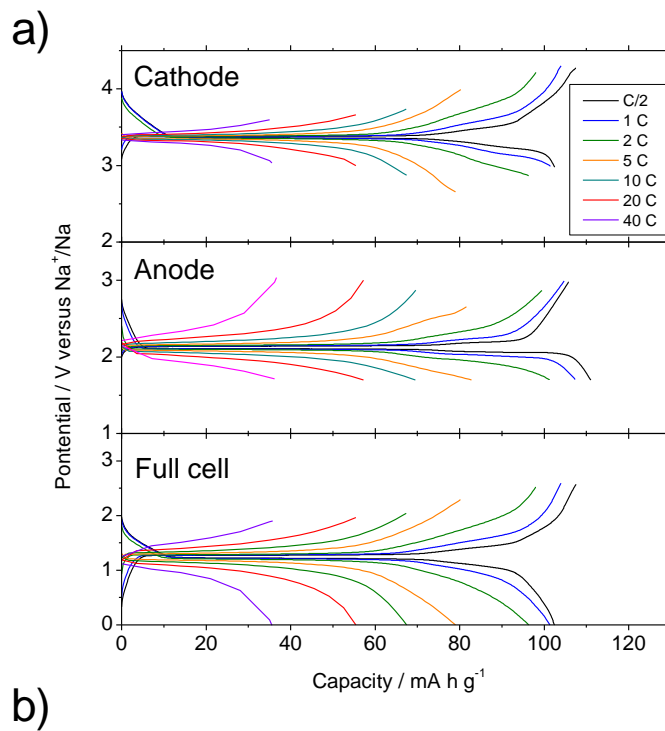
The galvanostatic cycling of a full sodium-ion cell assembled with the best performing NVP-BM24h cathode material and  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as the anode is shown in Figure 10. The stoichiometry of the latter is justified by previous results, which demonstrated its optimized electrochemical behavior as an anode in sodium cells [37]. The galvanostatic profiles recorded at each C rate for cathode and anode versus the metallic sodium used as a reference electrode are shown in Figure 10a.

These plots are highly coincident with those recorded for the sodium half-cells. The capacities delivered by both cathode and anode are close to those of their corresponding half-cells and, therefore, show that the selection of the  $m^+/m^-$  ratio and cutoff voltage are appropriate to reach the maximum deliverable capacity. Otherwise, the polarization between the charge and discharge branches remained quite low in both cases. The bottom part of Figure 10(a) shows the charge and discharge profiles of the full sodium-ion cell, for which the cell potential was measured between the cathode and anode. The following overall reaction describes the electrochemical reaction at this full cell:



This full cell delivered an initial discharge capacity of  $102.6 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $C/2$  ( $0.15 \text{ mA cm}^{-2}$ ), relative to the mass of the active material of the cathode. As the rate increased, the discharge capacity values were  $101.4 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $C$ ,  $97.3 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $2 C$ ,  $79.0 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $5 C$ ,  $67.4 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $10 C$ ,  $55.4 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $20 C$ , and  $35.5 \text{ mA h g}^{-1}$  at  $40 C$  (Figure 10, b). The average cell potentials along the main discharge and charge plateaus at  $C/2$  were  $1.22$  and  $1.27 \text{ V}$ , respectively. From these data, an energy-density value of  $125.2 \text{ W h kg}^{-1}$  is obtained for discharge at  $C/2$ . At a rate of  $10 C$  ( $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), the voltage plateaus increased slightly to  $1.13$  and  $1.36 \text{ V}$  for discharge and charge, respectively. This excellent performance encourages us to regard this ball-milling-based synthesis as an effective procedure for the preparation of

efficient  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites as promising positive electrodes for sodium-ion cells.



**Figure 10.** (a) Plots of the reversible galvanostatic charge and discharge curves of a full sodium-ion cell  $\text{NVP-BM24h}/\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  recorded at several rates including cathode versus reference, anode versus reference, and full cell. (b) Plot of the capacity versus cycle number for the full sodium-ion cell.

### 3.3. Conclusions

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples have been prepared by a wet-ball-milling and in situ carbon-compositing process. TEM images revealed an effective diminution of the particle size and a more homogeneous dispersion of the carbon conductive phase surrounding the active material. The mechanical treatment before the sample annealing also favored the synthesis of highly pure and crystalline samples, which are characterized by slightly larger crystalline domains, lower strains, and significantly larger specific surfaces than those of the nonmilled sample. Raman spectroscopy evidenced the low graphitization level of the carbon phase, along with a measurable decrease of the particle size, mainly for the sample ball-milled for 24 h.

The  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sample prepared by mechanical milling for 24 h evidenced an excellent behavior when cycled at both high and low rates, whereas a shorter milling time (10 h) was not enough to ensure high capacities at high rates. Thus, NVP-BM24h exhibited a capacity as high as  $108.5 \text{ mA h g}^{-1}$  at 40 C ( $12 \text{ mA cm}^{-2}$ ) with a Coulombic efficiency of 89 %. Moreover, 100 % of the capacity was retrieved at C/2 during the last cycles of the experiment. The good kinetic response of NVP-BM24h was evidenced by impedance spectroscopy and the analysis of the cell polarization at the charge and discharge branches. In this last case, the mechanical treatment favored low direct-current resistance and zero-current values, which justify the enhanced charge-carrier transport through the electrode. Finally, the extended galvanostatic cycling of NVP-BM24 led to  $111 \text{ mA h g}^{-1}$  at 10 C ( $3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) after 100 cycles. This value equates to an exceptional Coulombic efficiency of 100 %. These results revealed that the mechanical treatment of precursors before annealing favors the synthesis of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites with optimal morphologies for their performance as cathode materials for sodium-ion batteries.

### 3.4. Experimental Section

The synthesis of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites was performed by following a mechanical–thermal route. In an agate vessel,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Panreac, 98 %; 1.2 g),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Aldrich, 98–102 %, 2.1 g), and citric acid (Aldrich, 99 %; 2.9 g) were added at a 2:3:3 molar ratio. In addition, ethanol (10 mL) was added to the mixture to afford a solid–liquid rheological body. The resulting slurry was ball-milled at ball/reagent mass ratios of 6:1 for 10 or 24 h at 300 rpm in air. These samples were named as NVP-BM10h and NVP-BM24h, respectively. The milled precursors were dried in oven overnight at 70 °C and then ground with a pestle. The final product was prepared by thermal reaction at 800 °C for 8 h ( $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) in an argon atmosphere. The thermal treatment not only ensures the completion of the solid-state reaction but also contributes to the relaxation of the strain induced by the ball-milling process. A third sample was prepared for use as a blank sample by mixing the same reagents by hand in an agate mortar. The annealing process was performed in two sequential steps. First, the powdered precursor was heated at 350 °C for 4 h in an Ar atmosphere. The so-obtained intermediate was ground, pelletized, and subjected to a second annealing at 800 °C for 8 h under an Ar stream. This sample was named NVP-BM0h. The black color of the product evidences the presence of the carbon residue, the content of which was determined precisely with an Elemental CHNS Eurovector EA 3000 analyzer.

The XRD patterns were recorded with a BrukerD8 Discover A25 diffractometer equipped with a  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation source and a graphite monochromator. The patterns were scanned at 0.025°/s scan rate with a  $2\theta$  degree range of 10–70°. The TOPAS<sup>TM</sup> software was used to calculate the unit-cell parameters. The size of the coherently diffracting domains (volume-weighted mean column height) and microstrain content were determined by using the TOPAS<sup>TM</sup> software. The Gaussian and Lorentzian components of the integral breadths were calculated by assuming modified Voigt functions. The instrumental broadening was measured by recording the pattern of a highly crystalline  $\text{LaB}_6$  standard, and the results were corrected accordingly. The TEM micrographs were acquired with a JEOL 1400 microscope. The SEM images were obtained with a JEOL-SM6300 instrument. Raman spectroscopy was performed with a Renishaw Raman instrument (InVia Raman Microscope) with a green laser light

excitation source ( $\lambda_0 = 532$  nm) and a Leica microscope. The profiles were decomposed with the Peakfit v.4.12 software package. The specific surface areas were determined from the  $N_2$  adsorption–desorption isotherms measured at  $-196$  °C with an Autosorb iQ Station2 (Quantachrome). The samples were previously outgassed under primary vacuum at  $120$  °C overnight.

The sodium half-cells consisted of a working electrode prepared from a mixture of the active material (80 %), carbon black (10 %), and polyvinylidene fluoride (PVDF, 10 %). These constituents were stirred gently in *N*-methyl-2-pyrrolidone to form a homogeneous paste, which was then spread onto a 9 mm aluminum disk and vacuum-dried at  $120$  °C for several hours. As a counter electrode, a 9 mm sodium disk was cut and supported on the current collector. Both electrodes were separated by glass-fiber disks (GF/A, Whatman) soaked in an electrolyte solution consisting of 1 M  $NaPF_6$  in ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC) with 10% fluoroethylene carbonate (FEC). This assembly was packaged into a two-electrode Swagelok<sup>TM</sup>-type cell in an argon-filled glove box under controlled  $O_2$  and  $H_2O$  traces.

These sodium half-cells were cycled galvanostatically between 2.0 and 4.3 V at C rates of C/2 ( $0.15$  mA  $cm^{-2}$ ) to 40 C ( $12$  mA  $cm^{-2}$ ) with a VMP multichannel system. The electrical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed with an Autolab PGSTAT12 instrument by perturbing the open-circuit voltage with an alternating current (AC) signal of 5 mV from 100 kHz to 2 mHz. The working electrodes were assembled in three-electrode Swagelok<sup>TM</sup>-type cells with a sodium disk as a reference electrode. These cells were subjected to one cycle and allowed to relax for at least 12 h to reach a quasiequilibrium state before the measurement of the impedance spectra. The full sodium-ion cells consisted of a selected  $Na_3V_2(PO_4)_3/C$  as a cathode and  $Na_{1.2}Ti_{1.8}Fe_{0.2}(PO_4)_3/C$  as an anode. This assembly was mounted in a three-electrode Swagelok<sup>TM</sup>-type cell. The  $m+/m-$  mass ratio was eventually optimized to a 1:1 ratio. For this purpose, the stoichiometry of both compounds and carbon contents were initially considered, though several  $m+/m-$  mass ratio were eventually assayed until the optimized ratio was found. The capacity values of the full cell are relative to the active mass of the cathode material.

### 3.5. References

- [1] G. H. Newman, L. P. Klemann, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2097–2099.
- [2] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*, 165-169.
- [3] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636-11682.
- [4] J. M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 510.
- [5] C.-X. Zu, H. Li, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2614-2624.
- [6] S. P. Ong, V. L. Chevrier, G. Hautier, A. Jain, C. Moore, S. Kim, X. H. Ma, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3680-3688.
- [7] J. N. Bridson, S. E. Quinlan, P. R. Tremaine, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 763-768.
- [8] Y. Yamada, T. Doi, I. Tanaka, S. Okada, J.-i. Yamaki, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4837-4841.
- [9] G. Li, D. Jiang, H. Wang, X. Lan, H. Zhong, Y. Jiang, *J. Power Sources* **2014**, *265*, 325-334.
- [10] Z. Jian, L. Zhao, H. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, W. Chen, L. Chen, *Electrochem. Commun.* **2012**, *14*, 86-89.
- [11] K. Du, H. Guo, G. Hu, Z. Peng, Y. Cao, *J. Power Sources* **2013**, *223*, 284-288.
- [12] L. Si, Z. Yuan, L. Hu, Y. Zhu, Y. Qian, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 880-885.
- [13] M. J. Aragón, P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A3077-A3083.

- [14] M. J. Aragón, P. Lavela, R. Alcántara, J. L. Tirado, *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 824-830.
- [15] C. Zhu, K. Song, P. A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2175-2180.
- [16] J. Yang, D.-W. Han, M. R. Jo, K. Song, Y.-I. Kim, S.-L. Chou, H.-K. Liu, Y.-M. Kang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1005-1009.
- [17] W. Shen, C. Wang, H. Liu, W. Yang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14712-14718.
- [18] J. M. Tarascon, M. Morcrette, J. Saint, L. Aymard, R. Janot, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 17-26.
- [19] M. Morcrette, C. Wurm, C. Masquelier, *Solid-State Sci.* **2002**, *4*, 239-246.
- [20] A. Bhide, K. Hariharan, *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 360-363.
- [21] Y. Zhong, Z. Wu, Y. Tang, W. Xiang, X. Guo, B. Zhong, *Mater. Lett.* **2015**, *145*, 269-272.
- [22] C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J. L. Tirado, A. V. Chadwick, M. Alfredsson, E. Kelder, *J. Power Sources* **2012**, *197*, 314-318.
- [23] M. J. Aragón, P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 995-1002.
- [24] F. Lalère, J. B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 975-980.
- [25] F. Lalère, V. Seznec, M. Courty, R. David, J. N. Chotard, C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16198-16205.
- [26] F. Tuinstra, J. I. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126-1130.
- [27] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731-1742.



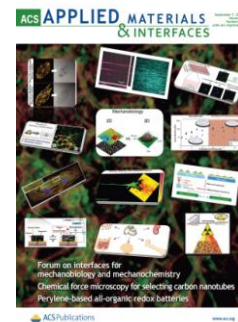
- [28] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095-14107.
- [29] A. Y. Shenouda, H. K. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1183-A1187.
- [30] M. Pivko, I. Arcon, M. Bele, R. Dominko, M. Gaberscek, *J. Power Sources* **2012**, *216*, 145-151.
- [31] L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, J.-I. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A536-A543.
- [32] Z. Jian, C. Yuan, W. Han, X. Lu, L. Gu, X. Xi, Y. S. Hu, H. L. W. Chen, D. Chen, Y. Ikuhara, L. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4265-4272.
- [33] W. Song, X. Cao, Z. Wu, J. Chen, K. Huangfu, X. Wang, Y. Huang, X. Ji, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17681-17687.
- [34] S. Y. Lim, H. Kim, R. A. Shakoor, Y. Jung, J. W. Choi, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1393-A1397.
- [35] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon, M. Gaberscek, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 448-453.
- [36] D. Cíntora-Juárez, C. Pérez-Vicente, S. Kazim, S. Ahmad, J. L. Tirado, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14254-14262.
- [37] M. J. Aragón, C. Vidal-Abarca, P. Lavela, J. L. Tirado, *J. Power Sources* **2014**, *252*, 208-213.

## CAPÍTULO 4

*Nanobarras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{c}$  con interfaz electrodo-electrolito mejorada como material catódico para baterías de ion sodio.*

# $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Nanorods with Improved Electrode–Electrolyte Interface as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries

*ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (35), 23151–23159



n, Pedro Lavela,

Luis Tirado

*rdoba, Spain*

## **Abstract**

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanocomposites are synthesized by an oleic acid-based surfactant-assisted method. XRD patterns reveal high-purity samples, whereas Raman spectroscopy evidences the highly disordered character of the carbon phase. Electron micrographs show submicron agglomerates with a sea-urchin like morphology consisting of primary nanorods coated by a carbon phase. The electrode material was tested in half and full sodium cells. The electrochemical performance is clearly improved by this optimized morphology, particularly at high  $C$  rates. Thus,  $76.6 \text{ mA h g}^{-1}$  was reached at  $40C$  for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanorods. In addition,  $105.3$  and  $96.7 \text{ mA h g}^{-1}$  are kept after 100 cycles at rates as high as 5 and  $10C$ . This exceptional Coulombic efficiency can be ascribed to the good mechanical stability and the low internal impedance at the electrode-electrolyte interphase.

## 4.1. Introduction

Sodium is an environmentally harmless element whose abundance allows a cost-effective manufacturing of compounds. It has contributed to envisage Na-ion batteries as serious competitors of Li-ion counterparts as long as an increasingly demand of lithium may provoke a nonsustainable increase of prices<sup>1,2</sup>. Despite this fact, it is commonly assumed that Na-ion batteries will deliver lower energy densities than lithium ones due to the less-reducing potential. Also, the large ionic radius of sodium may hinder ion diffusion and provokes undesirable structural changes upon cycling<sup>3</sup>. These limitations led to a less intensive research several decades ago. Notwithstanding, a renewed attention is being recently paid on the research on this kind of batteries<sup>4-9</sup>. Particularly, the study of sodium containing phosphates with NASICON structure has demonstrated that their rigid and open framework is highly suitable to ensure the ionic conductivity for a long number of cycles<sup>10-12</sup>. This three-dimensional framework is based on  $[V_2(PO_4)_3]^-$  repeating units consisting of  $VO_6$  octahedra and  $PO_4$  tetrahedra, while  $Na^+$  cations occupy 6-fold and 8-fold vacancies, which ensure a fast ionic diffusion<sup>13-15</sup>.

The nature of the transition element introduced in the stoichiometry of these compounds is responsible for the eventual operating voltage of the sodium cell. Thus, the presence of titanium in  $Li_{1-x}Na_xTi_2(PO_4)_3$  leads to a cell voltage close to 2.0 V<sup>16</sup>. Anyway, these working voltages are still low for reaching high energy densities. However, the use of vanadium boosts the operating voltage to values close to 3.5 V, at which the  $V^{4+}/V^{3+}$  redox couple is active, thus favoring the design of sodium batteries with acceptable energy densities<sup>17-20</sup>. Nevertheless, initial reports on this composition revealed moderated performances at high C rates. This was probably due to the use of solid state preparative methods needing for high temperature and/or long annealing time, which result in large particles hindering sodium ion diffusion and performing low electrical conductivities<sup>21-23</sup>. Contrarily, we have recently reported that the sol-gel method is a valuable preparation route for preparing partially substituted  $Na_3V_2(PO_4)_3/C$  with optimal electrochemical behavior of as cathode for Na-ion batteries<sup>24</sup>. Similarly, other authors have proposed interesting approaches to prepare new morphologies contributing

exceptionally to a superior electrochemical performance at high C rates<sup>25-27</sup>.

An oleic based surfactant assisted method has been used to prepare  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  with a nanorod-like morphology. Their morphology and structure characterization was performed by electron microscopy and X-ray diffraction. The electrochemical behavior was analyzed in sodium half and full cells galvanostatically cycled. Also, the determination of the kinetic response by impedance spectroscopy allowed to unveil the optimized performance for a particular content of oleic acid.

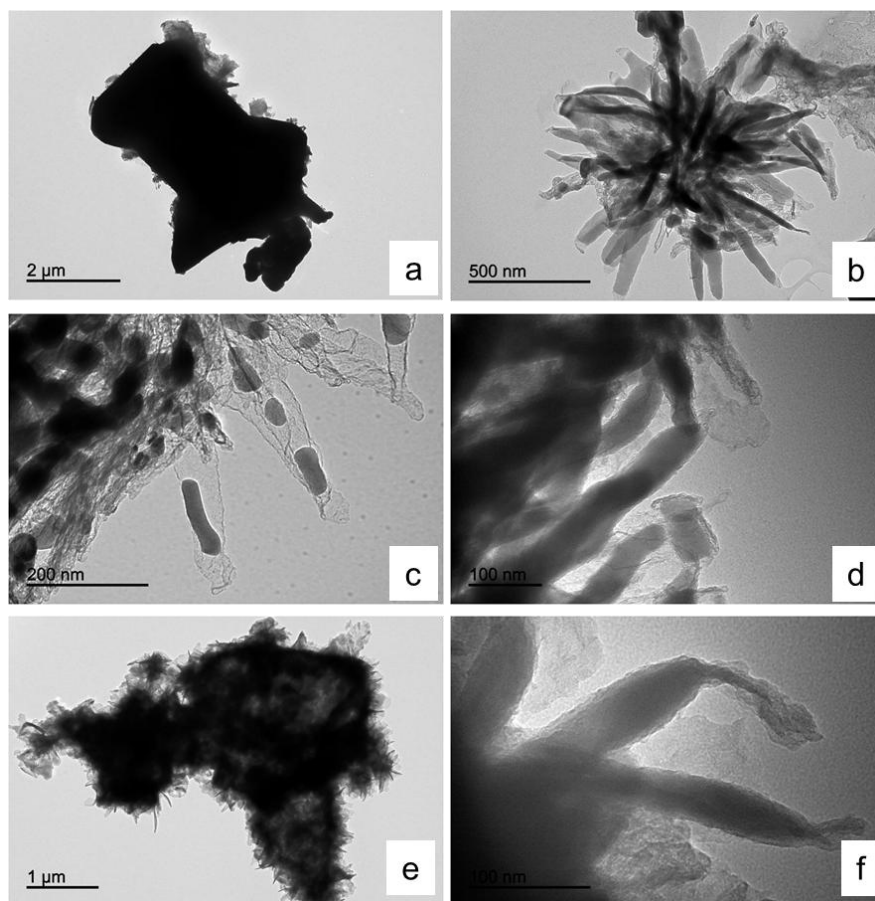
## 4.2. Results and discussion.

For comparative purposes, the micrograph of the sample prepared by solid state reaction showed large average particle size and denser packing (Figure 1a). Contrarily, NVP-OL1 appears as spherical aggregates of nanorods that eventually protrude from the surface (Figure 1b). A close inspection to the primary particles reveals the occurrence of nanorods with merely a few tenth nanometers of diameter (Figure 1c, d). From these images, two different morphologies can be easily discerned. Dark and elongated particles appear embedded in a translucent matrix, which mimics the elongated shape preserving the overall nanorod texture of the final assembly.

The orientating effect exerted by the phosphate substrate is similar to that observed in related nt-TiO<sub>2</sub> nanostructures<sup>28</sup>. Recently, we have characterized this texture for  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$  based on the electron diffraction diagram of both regions. They revealed that the former particles are unequivocally ascribable to the crystalline inorganic phosphate, while the latter matrix corresponds to an amorphous carbon phase<sup>24</sup>. The sample prepared with a decreased amount of the surfactant reagent (NVP-OL05) showed a similar morphology, though the protruding structures resemble nanoflakes, rather than cylindrical particles. It evidences the importance of the content of surfactant to the development of the eventual morphology at the primary particles (Figure 1e, f). This singular morphology offers numerous advantages such a flexible layout to support mechanical stress and large surface ensure a stable electrode-electrolyte interphase. As the carbon phase was *in situ* generated during the annealing process in an inert atmosphere, a proper electrical connectivity among the particles of the active material is expected. An elemental CHNS analyzer was used to measure the

100

carbon content (Table 1). The significant differences observed among these values could be related to the distinct textural properties. Data in Table 1 confirm this assumption. Thus, the microporosity of all samples is negligible. Otherwise, the protruding nanoflakes observed in NVP-OL05 are not sufficient to build a larger mesoporous structure than for NVP-SS. Finally, the nanorodlike morphology observed for NVP-OL1 may lead to the increase in mesoporosity and external surface.



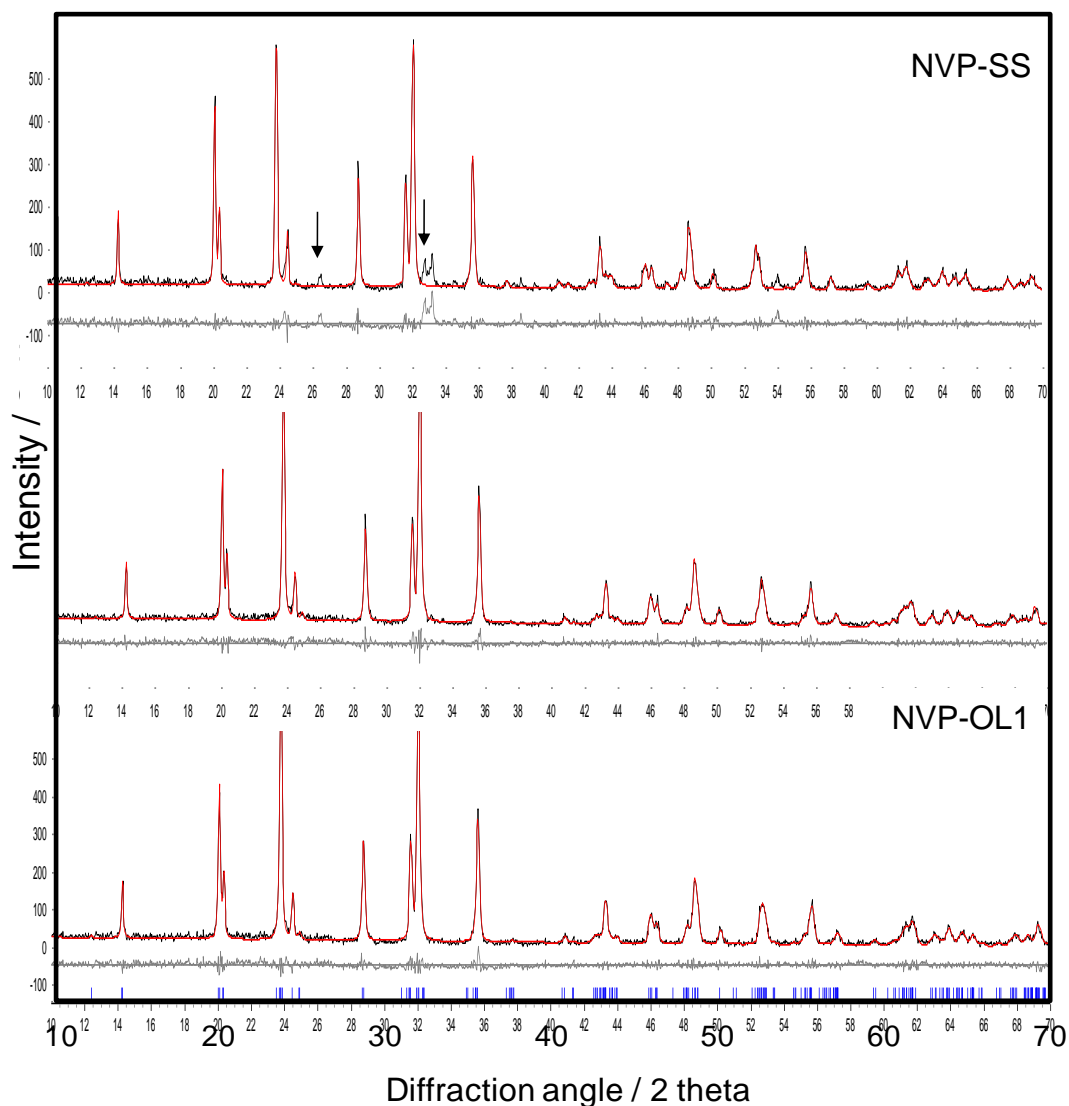
**Figure 1.** Transmission electron micrographs of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples (a) NVP-SS; (b–d) NVP-OL1; (e, f) NVP-OL05.

XRD patterns of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples consisted of narrow reflections ascribable to highly crystalline materials. Exceptionally, minor impurity peaks were observed for the NVP-SS sample, as indicated by arrows in Figure 2. In contrast, these peaks were absent in the patterns of NVP-OL05 and NVP-OL1, demonstrating the efficiency of this method to provide high purity samples. These phases belong to the monoclinic system

(C2/c space group) as recently proposed by Masquelier *et al.*<sup>29</sup>. Table 1 shows that the calculated cell parameters remained constant, regardless the preparative route and the amount of surfactant employed. This is a reasonable result evidencing the purity of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phases. Other authors have reported that changes in the cell dimension could be associated with oxygen vacancies and partial transition metal reduction, or cation disordering<sup>30,31</sup>. Unfortunately, the amorphous character of the carbon phase prevents its proper characterization by this technique. The chemical analysis revealed that the carbon content increased with the amount of oleic acid employed for the synthesis (Table 1). Thus, the large surface characteristic of the nanorodlike morphology seems to promote the coating of the carbon layer as observed in Figure 1.

**Table 1.** Cell Parameters Indexed in the C2/c Space Group, Textural Data, and Carbon Content for the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Samples

	NPV-SS	NVP-OL0.5	NVP-OL1
<b><i>a</i></b> (Å)	15.119(6)	15.125(7)	15.127(7)
<b><i>b</i></b> (Å)	8.726(4)	8.728(4)	8.728(4)
<b><i>c</i></b> (Å)	8.838(3)	8.873(2)	8.866(3)
<b><math>\beta</math></b> (deg)	124.56(3)	124.90(2)	124.91(2)
<b><i>V</i></b> (Å <sup>3</sup> )	960.2(7)	960.7(7)	959.8(7)
<b>Micropore volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0.004	0	0
<b>Mesopore volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0.037	0.038	0.102
<b>Surface area (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	19.4	18.9	34.5
<b>Carbon content (wt %)</b>	2.9	10.8	14.1



**Figure 2.** X-ray diffraction patterns of surfactant assisted and solid state reaction  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples indexed in  $\text{C}2/c$  space group. Impurities in NVP-SS have been indicated with arrows.

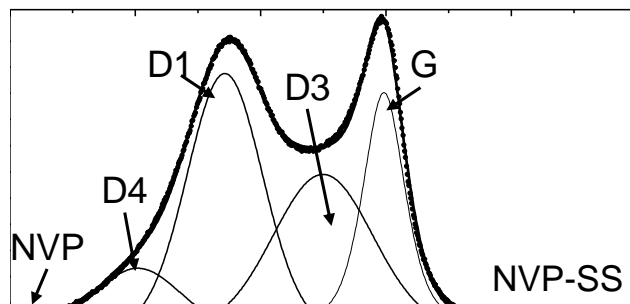
Figure 3 showed a close similarity between the XPS spectra at the V2p core level for the studied samples. They consist of two broadened bands at  $517.0 \pm 0.3$  eV and  $523.3 \pm 0.4$  eV ascribable to the contributions of  $\text{V}2\text{p}_{3/2}$  and  $\text{V}2\text{p}_{1/2}$  for vanadium in a trivalent state. In addition, a band at  $520.7 \pm 0.2$  eV assigned to O1s satellite. These results agree with the constancy of the unit-cell parameter previously discussed.

Either the use of the surfactant-assisted method or the oleic concentration did not eventually affect to the structure or chemical state of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . The amorphous carbon phase was characterized by Raman spectroscopy. Figure 4 shows profiles



characterized by two broadened and overlapped bands at  $1343 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  and  $1595 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  which are commonly named as D1 and G bands in disordered carbons (Table 2). These bands are respectively attributed to disordered domains and carbon atoms placed at the crystalline domains in graphene sheets<sup>32</sup>.

*Figure 3. XPS spectra at the V2p core level for the NVP-SS, NVP-OL05 and NVP-OL1 samples.*



**Figure 4.** Raman spectrum of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  recorded with  $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ . Labels refer to the band assignment.

**Table 2.** Raman Shift and Band Widths of the Deconvoluted Components  
Calculated from the Raman spectra of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Composites

		curve profile	shift <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	fwhm <sup>b</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>NVP-SS</b>	D4	Gauss	1203.7	157.9
	D1	Gauss	1342.9	141.2
	D3	Gauss	1499.5	186.5
	G	Lorentz+ Gauss	1596.4	79.6
	NVP	Lorentz	1041.4	45.3
<b>NVP-OL05</b>	D4	Gauss	1201.0	130.3
	D1	Gauss	1340.1	139.4
	D3	Gauss	1498.3	192.7
	G	Lorentz+ Gauss	1596.3	80.0
	NVP	Lorentz	1090.4	91.3
<b>NVP-OL1</b>	D4	Gauss	1201.3	108.5
	D1	Gauss	1343.0	137.3
	D3	Gauss	1499.5	153.7
	G	Lorentz+ Gauss	1593.7	79.3
	NVP	Lorentz	1030.3	54.6

However, the deconvolution of these profiles in several Gaussian–Lorentzian components allows discerning more contributions of the disordered domains to the Raman spectra of low-temperature carbons<sup>33</sup>. Thus, a D3 Gaussian band appears at  $1499 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , belonging to amorphous carbon. Finally, a D4 band at  $1202 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , which appears as a broadened shoulder, corresponds to C–C and C=C stretching vibrations of polyene-like structures (Table 2)<sup>32</sup>.

All samples featured  $I_{D1}/I_G$  ratios higher than 1 evidencing the predominance of disordered domains which confirm the absence of noticeable XRD reflections ascribable to graphitic carbon as expected from the annealing temperature employed in this synthesis (Table 2). According to Ferrari *et al.*, the  $I_{D1}/I_G$  ratio is inversely proportional to the size of in-plane domain, named as  $L_a$ <sup>34</sup>. It means that the carbon phase is composed by particles which mean size is at least less than 3.3 nm. The nanometric size of these carbon domains would favorably contribute to a good electrical contact among particles because of their homogeneous dispersion throughout the composite, as evidenced by the electron images in Figure 1. Finally, a barely discernible small shoulder over  $1000\text{ cm}^{-1}$  labeled as NVP, is commonly ascribed to  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ <sup>22</sup>.

Figure 5 shows the galvanostatic profiles upon cell charge and discharge for sodium half cells at several C rates. These curves disclose an extended plateau at ca. 3.41 V for the lowest rates. The main electrochemical reaction can be assigned to the reversible insertion of two sodium ions in vacant positions of the structure. In parallel,  $\text{V}^{3+}$  is reversibly oxidized to  $\text{V}^{4+}$ <sup>18,20</sup>. Thus,  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  is the limiting composition of the desodiated compound. Despite of this limitation, it has been reported that the original structure can be preserved when  $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  is chemically synthesized<sup>35</sup>. A plausible explanation for the difficult deinsertion of a third sodium ion was described by Lim *et al.* in terms of the large energy difference existing between  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and the fully desodiated compound<sup>36</sup>. However, the presence of an additional short plateau has recently been reported at 4 V in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  partially substituted with other metals<sup>24</sup>. A reversible oxidation to  $\text{V}^{5+}$  along to the extraction of additional sodium was considered as responsible for this electrochemical feature.

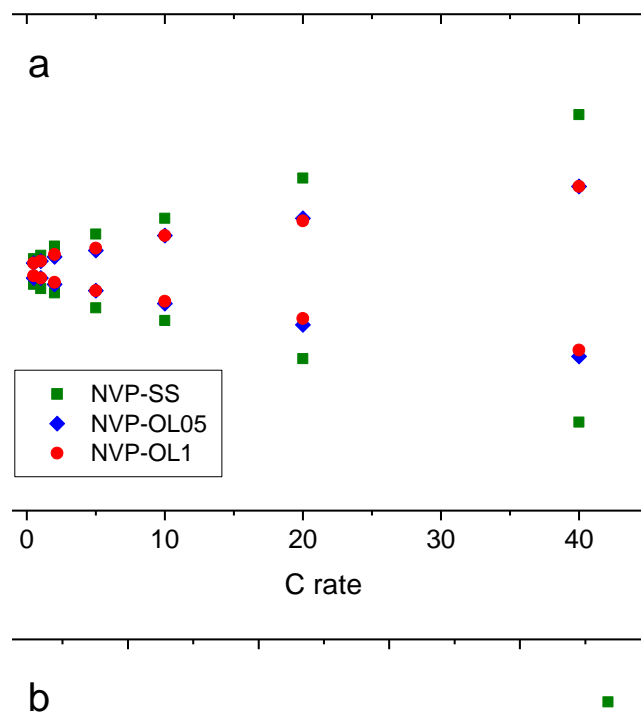
**Figure 5.** Galvanostatic cycles of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples recorded from C/2 to 40C.

Sodium test half-cells were subjected to a few cycles at increasing rates from C/2 to 40C and then the galvanostatic experiment finished by restoring a C/2 rate for several cycles (Figure 5 and 6). NVP-OL05 and NVP-OL1 reached values as high as 91.2 and 96.9  $\text{mA h g}^{-1}$  after the first discharge at C/2. Then, the capacity values slightly increased to 94.2 and 100.2  $\text{mA h g}^{-1}$  after 5 cycle at C/2. This effect can be ascribed to a progressive activation of the particle surface which slightly improves the electrode-electrolyte interphase upon several cycles. This effect is so notorious that the decrease of capacity expected when the cells are discharged at 5C is compensated and capacity values of 90.4 and 99.4  $\text{mA h g}^{-1}$  were measured for NVP-OL05 and NVP-OL1, respectively. These values were close or even higher than those recorded after the first cycle. In contrast, NVP-SS suffered a continuous capacity fading that led to 65.1  $\text{mA h g}^{-1}$  after the first five cycles at C/2 and 47.2  $\text{mA h g}^{-1}$  at 5C.

These results clearly evidence the benefits provided by these nanorod-like morphology with a larger surface, as compared to the densely packed texture of NVP-SS obtained by the solid state reaction. On increasing the C rate to 40C, the positive effect of the optimized morphology of NVP-OL05 and NVP-OL1 is more clearly observed. Thus, 76.6 mA h g<sup>-1</sup> were recorded for the latter samples, whereas only 25 mA h g<sup>-1</sup> were reached by NVP-SS. These capacity values are competitive with those recently reported for related Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C with an optimized carbon phase morphology. For instance, Jung *et al.* proposed graphene as carbon phase yielding 90.2 and 60.4 mA h g<sup>-1</sup> at C/2 and 30C, respectively<sup>37</sup>. Also, Tao *et al.* reported Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> successfully embedded into a matrix composed by acetylene carbon and carbon nanotubes that delivers 70 mA h g<sup>-1</sup> at 10C<sup>38</sup>. Moreover, the nanostructured samples demonstrated an enhanced Coulombic efficiency after restoring the rate to C/2. Thus, NVP-OL05 and NVP-OL1 respectively performed 94.4 and 100.1 mA h g<sup>-1</sup>. These values yield efficiencies as high as 99.8 and 100%, respectively.

**Figure 6.** Discharge rate capabilities of cells assembled with the studied samples and recorded at increasing C rates.

As expected, an increase in the C rate involves a significant increase of the polarization between the anodic and cathodic process. This effect is due to the thermodynamics of the insertion/extraction reaction and the transport hindrance through the electrode interfaces<sup>39</sup>. However, this effect seems to be more attenuated for those samples prepared by the oleic assisted procedure. It has been quantified in Figure 7a, where it can be easily observed the enhanced polarization of NVP-SS sample, irrespective of the kinetic regime applied to the cell. Recently, Dreyer *et al.* have interpreted the inherent charge/discharge hysteresis, observed in LiFePO<sub>4</sub>, at nearly zero current as arising from a sequential particle-by-particle mechanism<sup>40</sup>. The zero-current polarization was derived by extrapolating the linear plot of polarization to a zero-current value (Figure 7b). Data are included in Table 3. A polarization potential of 0.09 V was detected for the reference NVP-SS sample obtained by a single solid state procedure. In contrast, low values of 0.05 V were calculated for the oleic treated samples evidencing that the nanostructured morphology, created by the use of the surfactant agent, favors the electronic connectivity and ionic diffusivity even at high rates.



**Figure 7.** Plots of (a) cathodic and anodic potential of the main plateau versus *C* rate; (b) polarization voltage versus current.



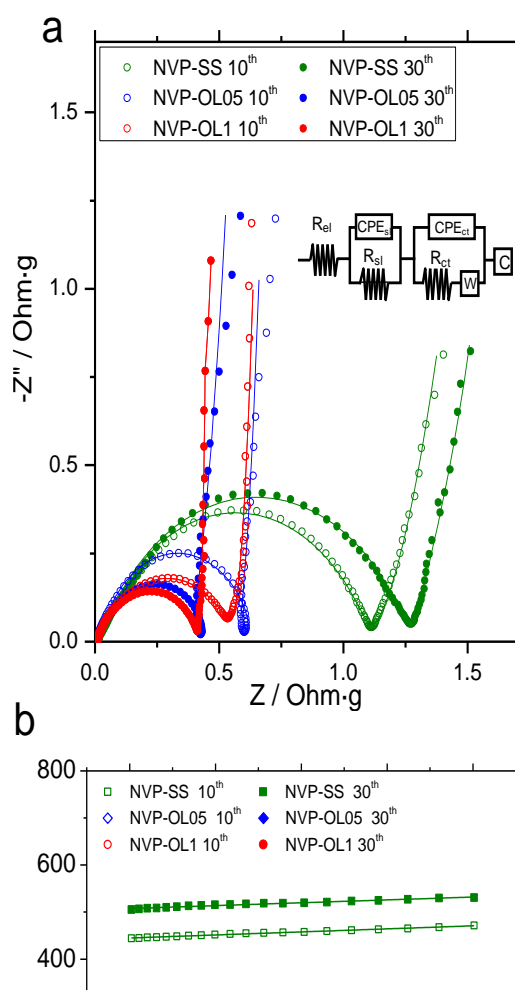
**Table 3.** Polarization Potential at Zero-Current ( $\Delta V$ ) and Direct Current Resistance ( $R_{dc}$ ) Values for the Studied  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Samples

	resistance (Ohm g)	$\Delta V$ at zero current (V)
<b>NVP-SS</b>	0.34(1)	0.09(1)
<b>NVP-OL05</b>	0.19(1)	0.05(1)
<b>NVP-OL1</b>	0.18(1)	0.05(1)

Impedance spectroscopy of cells cycled at  $C/2$  was helpful to unveil the role of the resistance at the electrode-electrolyte interphase limiting the ion migration. The Nyquist plots showed in Figure 8a revealed asymmetric semicircles typically attributed to the overlapping of two depressed semicircles at high and medium frequencies. These features are commonly ascribed to the ion migration through the electrode-electrolyte interphase, particularly through the surface layer ( $sl$ ) and the charge transfer reaction ( $ct$ ).

The fitting of these spectra to the equivalent circuit allows calculating the corresponding resistance values (Figure 8b). These values are referred as  $R_{el}$ , the ohmic drop of the electrolyte;  $R_{sl}$  is the resistance at the passivating surface layer and  $R_{ct}$  is the charge-transfer. The low value of  $R_{el}$  implies that is commonly considered as negligible to the overall resistance. Otherwise,  $R_{sl}$  and  $R_{ct}$  are the main contributors to the cell resistance. Also, the depression of the semicircles is attributed to the crystalline powdered sample which capacitive behavior is determined by the CPE element. The Warburg element ( $W$ ) represents the ion diffusion through the particles.

The Nyquist plots in Figure 8a reveal lower impedance for NVP-OL1 and NVP-OL05 than for NVP-SS irrespective the  $n^{\text{th}}$  cycle. The resistance values included in Table 4, show that nanorodlike NVP-OL1 features the lowest  $R_{sl}$  values evidencing the beneficial effect of this particular morphology. Otherwise, minor differences could be observed in  $R_{ct}$  values for the surfactant treated samples. In addition, both values tend to decrease with the number of cycles. This amazing result tells us about the flexible layout of the nanorod morphology which is able to accommodate the mechanical stresses generated during the insertion process, hence facilitating the ion migration through the interphase during the cycling process.



**Figure 8.** Impedance spectra recorded on the studied electrode materials cycled after several cycles at  $C/2$ . (a) Nyquist plots. Inset: Equivalent circuit used for the fitting of the spectra. (b) Plot of  $Z'$  versus  $\omega^{-1/2}$  at low frequencies.

**Table 4.** Kinetic Parameters Calculated from the Impedance Spectra of the Studied Electrode Materials after Several Cycles at C/2

sample	nth cycle	$R_{el}$ (Ohm g)	$R_{sl}$ (Ohm g)	$R_{ct}$ (Ohm g)	$\sigma_w$ (Ohm s <sup>-1/2</sup> )	$D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
NVP-SS	10	0.007	0.247	0.847	65	$4.1 \times 10^{-5}$
	30	0.007	0.182	1.054	61	$4.7 \times 10^{-5}$
NVP-OL05	10	0.001	0.127	0.464	126	$1.1 \times 10^{-5}$
	30	0.001	0.078	0.350	123	$7.5 \times 10^{-6}$
NVP-OL1	10	0.006	0.044	0.499	73	$3.3 \times 10^{-5}$
	30	0.009	0.041	0.362	41	$1.0 \times 10^{-4}$

Concerning of NVP-SS, this adaptative behavior is more limited. Thus,  $R_{sl}$  similarly tends to decrease, but  $R_{ct}$  remained at high values after cycling. These kinetic results were confirmed at the light of the direct current resistance ( $R_{dc}$ ) at the voltage plateau. These values are inferred from the slope of the polarization versus current plot (Figure 7b) and are included in Table 3<sup>41</sup>. NVP-OL1 featured lower resistance values than for the NVP-SS sample. Thus, a values as low as 0.18 Ohm g was calculated for NVP-OL1. These result would justify the capability of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C nanorods to bear high C rates. The impedance spectra allow to calculate the diffusion coefficients for the sodium migration into the bulk of the particles, according to the eq 1

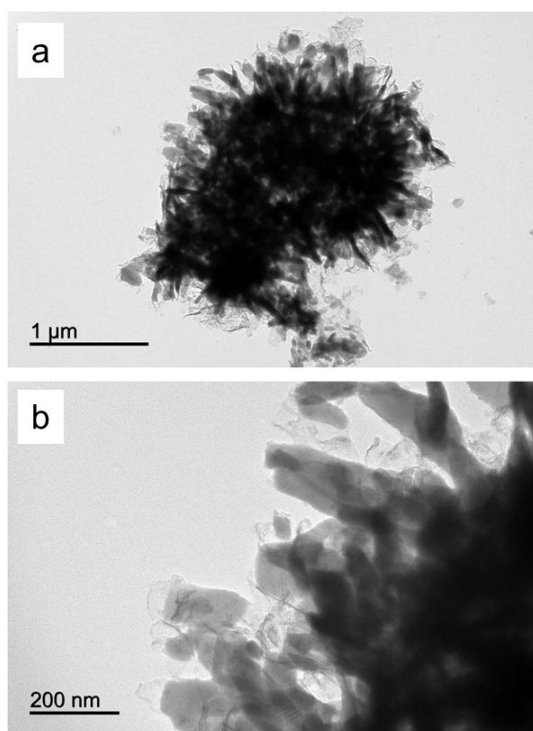
$$D = \frac{1}{2} \left( \frac{RT}{AF^2 \sigma_w C} \right)^2 \quad (1)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient,  $T$  the absolute temperature in Kelvin,  $R$  the gas constant,  $F$  is Faraday's constant,  $C$  is the sodium concentration, and  $A$  is the electrode area. The slope of the  $Z'$  versus  $\omega^{-1/2}$  linear plot at low frequencies defines the Warburg impedance coefficient,  $\sigma_w$ <sup>42</sup>. The latter values and the diffusion coefficients  $D$  for the measured samples are written in Table 4. As can be seen, the coefficients determined after only 10 cycles were very similar for both samples. However, further cycling led to a notorious increase of this value for NVP-OL1, whereas the coefficient remained almost invariable for NVP-SS. It is indicative of the exceptional structural flexibility and stability of NVP-OL1 nanorods allowing enhanced sodium diffusion even for a

large number of cycles. Surprisingly, the lowest diffusion coefficients were recorded for NVP-OL05, indicating that the optimization of the amount oleic added is crucial for reaching good sodium diffusivity.

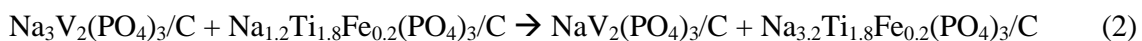
Figure 9 shows capacity retention exhibited by NVP-SS and NVP-OL1 as active materials. NVP-SS, revealed an enhanced capacity fading yielding capacity values as low as  $45 \text{ mA h g}^{-1}$  after 100 cycles. Contrarily, NVP-OL1 performed outstanding capacity retention after 100 cycles. Thus, 105.3 and  $96.7 \text{ mA h g}^{-1}$  were recorded after 100 cycles at C/2 and 10C, respectively. This exceptional Coulombic efficiency can be ascribed to the good mechanical stability of the NVP-OL1 nanorods. In fact, a progressive activation of capacity is observed for NVP-OL1 when cycling at 10C. It is evident that the flexible layout of the nanorod aggregates is able to accommodate the structural stress occurring upon cycling, and even give access to new active sites upon cycling. As can be seen in Figure 10a, the particle morphology is preserved after 100 cycles at 10C. This fact is crucial for ensuring an optimal connectivity between the electrode surface and the electrolyte. A close inspection at the particle surface, allows discerning that the size and shape of the primary particles is preserved (Figure 10b). In addition, the carbon coating remains homogeneously dispersed among the nanorods.

**Figure 9.** Evolution of capacity versus cycle number for galvanostatically cycled half sodium cells assembled with the studied  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples.



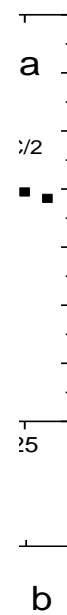
**Figure 10.** (a, b) Transmission electron micrographs of NVP-OL1 after 100 cycles at 10C displayed at two different magnifications.

The optimized behavior of feasibility of NVP-OL1 led us to propose a full Na ion cell assembled with this material as positive electrode and  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as negative one to be cycled from C/2 to 40C (Figure 11a). The use of this specific stoichiometry as anode material is due to its optimized performance as recently reported by our group.<sup>43</sup> According to the overall charge reaction described by the eq 2, a positive-to-negative electrode mass ratio close to one was considered.



It delivered a first discharge capacity of  $95.1 \text{ mA h g}^{-1}$  (referred to the cathode active material). On increasing the rate, discharge capacity values of  $94.5 \text{ mA h g}^{-1}$  for C;  $91.7 \text{ mA h g}^{-1}$  for 2C;  $86.8 \text{ mA h g}^{-1}$  for 5C;  $81.8 \text{ mA h g}^{-1}$  for 10C,  $74.4 \text{ mA h g}^{-1}$  for 20C; and  $61.4 \text{ mA h g}^{-1}$  for 40C. Thus, this full cell retained 66% of the initial capacity at the highest rate. The discharge and charge potential were respectively 1.22 and 1.28 V at

C/2, corresponding to  $116 \text{ W h kg}^{-1}$  after discharge (Figure 11 (b)). The latter voltage values were only slightly modified to 1.16 and 1.33 V, respectively, when the rate increased 20 times until 10C. A more enhanced polarization was recorded for a 40C rate (Figure 11 (b)). These performing results disclose that  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanorods could be a potential candidate as positive electrode in sodium-ion cells.



**Figure 11.** Discharge and charge profiles of a  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C} // \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (NVP-OL1) Na-ion cell cycled at different C rates. (a) Variation in the cell discharge capacity versus number of cycles and (b) curves of cell charge and discharge reactions.

### 4.3. Conclusions

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanorods were synthesized by surfactant assisted method. Electron micrographs revealed primary nanorods coated by a carbon phase. XRD patterns of the oleic-based samples showed high purity and crystalline materials. The galvanostatic profiles of half cells revealed an extended plateau due to the reversible insertion of two sodium ions alongside with the reversible oxidation of  $\text{V}^{3+}$  to  $\text{V}^{4+}$ . This nanostructured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite also favored a diminished charge/discharge hysteresis. The influence of this optimized morphology on the electrochemical performance was more clearly seen when the kinetic regimen was increased. Thus,  $76.6 \text{ mA h g}^{-1}$  were preserved at 40C for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanorods, while only  $25 \text{ mA h g}^{-1}$  were reached for the sample prepared by a solid state reaction. Also,  $105.3$  and  $96.7 \text{ mA h g}^{-1}$  were recorded after 100 cycles at 5C and 10C. This exceptional Coulombic efficiency can be ascribed to the good mechanical stability, which preserves the pristine morphology after a large number of cycles. Also, the sodium cell assembled with the oleic based sample developed low internal cell impedance at the electrode–electrolyte interphase after a number of cycles. It undoubtedly contributed to its good electrochemical performance as positive electrode for full sodium-ion batteries.

### 4.4. Experimental section.

The synthesis of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite was carried out by following a procedure similar to that reported by Pan *et al.* for the related lithium compound<sup>44</sup>. For this purpose,  $\text{VOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was previously prepared by dissolving in deionized water  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99.6%, Alfa Aesar) and oxalic acid (>99%, Sigma–Aldrich) in a 1:3 molar ratio under vigorous stirring at room temperature until obtaining a clear blue solution. The vanadyl compound was eventually obtained by water evaporation in a rotor evaporator and subsequent drying in an oven at 70 °C. Equimolar amounts of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\geq 99\%$ , Sigma–Aldrich) and oleic acid (PRS reagent, Panreac) were ball milled at 300 rpm for 1.5 h. Then, an amount of vaseline oil twice the weight of the oleic acid was added to the  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{oleic acid}$  mixture and the resulting mixture was newly milled for 30 min. Finally,  $\text{VOCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (reagent grade, Sigma-Aldrich)

were subsequently added and milled for 10 and 30 min, respectively. It is expected that the fatty acid molecules act like surfactant, with the polar head linked to the surface of the inorganic particles and the nonpolar tail driven toward the hydrocarbon phase (Vaseline). The eventual viscous slurry was kept in an oven at 120 °C overnight and then annealed at 800 °C for 8 h (5 °C min<sup>-1</sup>) under an Ar stream. This sample will be named as NVP-OL1. The calcined product is black evidencing the presence of the carbon conducting phase. A sample containing half the amount of oleic was also prepared, NVP-OL05. To determine the effect of the morphology, a control sample was also synthesized by single solid state reaction. Thus, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, and citric acid were mixed in a 3:2:3 molar ratio, manually ground in a mortar and annealed at 800 °C for 8 h. The sample was named as NVP-SS. A precise analysis of the carbon content was measured in an Elemental CHNS Eurovector EA 3000 analyzer. The A BrukerD8 Discover A25 diffractometer equipped with a graphite monochromator and Cu K $\alpha$  radiation was employed. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained in the 10–70° (2 $\theta$ ) range with 0.025°/s rate. The unit cell dimensions were computed by using TOPAS software. Specific surface data were determined by N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms, measured at –196 °C in a (Autosorb iQ Station2, Quantachrome). For this purpose, samples were outgassed overnight at 120 °C under primary vacuum. X-ray photoelectron spectra were recorded on a SPECS Phoebos 150 MCD spectrometer furnished with a MgK $\alpha$  source. Samples were pelletized and outgassed to high vacuum overnight prior to measurement. The binding energy was calibrated by referring to the adventitious carbon C1s line, located at 284.6 eV.

The sodium half test cells were mounted in two-electrode Swagelok cells. The working electrodes consisted of an active material, carbon black and PVDF (polyvinylidene fluoride) ratio of 80:10:10. These components were homogenized by stirring in *N*-methyl-2-pyrrolidone. The paste was further casted onto a aluminum disk ( $\phi = 9$  mm) and dried at 120 °C in vacuum for several hours. The mass loading of each working electrodes was ca. 3 mg. As regard to the counter electrode, sodium disks ( $\phi = 9$  mm) were used. Glass fiber disks (GF/AWhatman) soaked in 1 M NaPF<sub>6</sub> (EC:DEC) (10% FEC), as the electrolyte solution, were used as separators. The assembly of these cells was carried out in an argon drybox sensing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O traces. The cells were galvanostatically cycled within the potential window between 2.0 and 4.3 V at different C rates using a VMP galvanostat. Electrochemical Impedance Spectra (EIS)



were recorded on cycled electrodes to unveil the internal resistance at the interphase between the electrode and the electrolyte. In order to discard the contribution of the interphase at the counter electrode, the measurements were performed in three-electrode Swagelok type cells, using metallic sodium as reference. A relaxation period of at least 12 h was allowed to reach a quasi-equilibrium state before measuring the impedance spectrum. The impedance spectra were recorded in an SP-150 Biologic by perturbing the open circuit voltage with an AC signal of 5 mV from 100 kHz to 0.001 mHz.

#### 4.5. References

- (1) Wanger, T. C. The Lithium future-resources, recycling, and the environment. *Conserv. Lett.* **2011**, *4*, 202–206.
- (2) Tarascon, J. M. Is Lithium the New Gold? *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 510.
- (3) Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Ma, X.; Ceder, G. Kang, K. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 710-721.
- (4) Kalapsazova, M.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E.; Structural characterization and electrochemical intercalation of Li<sup>+</sup> in layered Na<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> obtained by freeze-drying method. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 2343-2350.
- (5) Nava-Avenidaño, J.; Arroyo-de Dompablo, M. E.; Frontera, C.; Ayllón, J. A.; Palacín, M. R. Study of sodium manganese fluorides as positive electrodes for Na-ion batteries. *Solid State Ion.* **2015**, *278*, 106-113.
- (6) Araujo, R.B.; Islam, M.S.; Chakraborty, S.; Ahuja, R. Predicting electrochemical properties and ionic diffusion in Na<sub>2+2x</sub>Mn<sub>2-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: crafting a promising high voltage cathode material. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *4*, 451-457.
- (7) Mao, J. F.; Fan, X. L.; Luo, C.; Wang, C. S. Building Self-Healing Alloy Architecture for Stable Sodium-Ion Battery Anodes: A Case Study of Tin Anode

- Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 7147-7155.
- (8) Lee, J.; Chen, Y. M.; Zhu, Y.; Vogt, B. D. Fabrication of Porous Carbon/TiO<sub>2</sub> Composites through Polymerization-Induced Phase Separation and Use As an Anode for Na-Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21011-21018.
- (9) Massé, R.C.; Uchaker, E.; Cao G. Beyond Li-ion: Electrode Materials for Sodium- and Magnesium-Ion Batteries. *Sci. China Mater.* **2015**, *58*, 715–766.
- (10) Masquelier, C.; Croguennec, L. Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulphates,...) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 10182-10192.
- (11) Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K.B.; Carretero-González, J.; Rojo, T. Na-Ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5884-5901.
- (12) Pan, H.; Hu, Y.-S.; Chen, L. Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries for Large-Scale Electric Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2338-2360.
- (13) Goodenough, J. B.; Hong, H. Y. P.; Kafalas, J. A. Fast Na<sup>+</sup>-Ion Transport in Skeleton Structures. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203-220.
- (14) Yin, S. C; Grondy, H; Strobel, P; Anne, M; Nazar, L. F. Electrochemical Property: Structure Relationships in Monoclinic Li<sub>3-y</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10402-10411.
- (15) Song W; Cao, X.; Wu, Z.; Chen, J.; Zhu, Y.; Hou, H.; Lan, Q.; Ji X. Investigation of the Sodium Ion Pathway and Cathode Behavior in Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> Combined Via a First Principles Calculation. *Langmuir* **2014**, *30*, 12438-12446.
- (16) Aragón, M. J.; Vidal-Abarca, C.; Lavela, P.; Tirado, J. L. Improving the Electrochemical Performance of Titanium Phosphate-Based Electrodes in Sodium Batteries by Lithium Substitution. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13963-13969.

- (17) Uebou, Y.; Kiyabu, T.; Okada, S.; Yamaki, J.-I. 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* **2002**, *6*, 1-4.
- (18) Li, G.; Jiang, D.; Wang, H.; Lan, X.; Zhong, H.; Jiang, Y. Glucose-Assisted Synthesis of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Composite as an Electrode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *265*, 325-334.
- (19) Guo, J. Z.; Wu, X. L.; Wan, F.; Wang, J.; Zhang, X. H.; Wang, R. S. A Superior  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Nanocomposite Enhanced by Both N-Doped Coating Carbon and Graphene as the Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17371-17378.
- (20) Song, W.; Cao, X.; Wu, Z.; Chen, J.; Huangfu, K.; Wang, X.; Huang, Y.; Ji, X. 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.
- (21) Plashnitsa, L. S.; Kobayashi, E.; Noguchi, Y.; Okada, S.; Yamaki, J.-I. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A536-A543.
- (22) Jian, Z.; Zhao, L.; Pan, H.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Chen, W.; Chen, L. Carbon Coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as Novel Electrode Material for Sodium Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2012**, *14*, 86-89.
- (23) Du, K.; Guo, H.; Hu, G.; Peng, Z.; Cao, Y.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as Cathode Material for Hybrid Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *223*, 284-288.
- (24) Aragón, M. J.; Lavela, P.; Ortiz, G. F.; Tirado, J. L. 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.
- (25) Kajiyama, S.; Kikkawa, J.; Hoshino, J.; Okubo, M.; Hosono, Assembly of

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Nanoparticles Confined in a One-Dimensional Carbon Sheath for Enhanced Sodium-Ion Cathode Properties. *E. Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12636–12640.

(26) Mao, J.; Luo, C.; Gao, T.; Fan, X.; Wang, C. Scalable Synthesis of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Porous Hollow Spheres as a Cathode for Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10378–10385.

(27) Zhu, C.; Song, K.; Van Aken, P. A.; Maier, J.; Yu, Y. Carbon-Coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Embedded in Porous Carbon Matrix: An Ultrafast Na-Storage Cathode with the Potential of Outperforming Li Cathodes. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2175-2180.

(28) Ortiz, G.F.; Hanzu, I.; Lavela, P.; Tirado, J.L.; Knauth, P.; Djenizian, T. A Novel Architected Electrode for Li-Ion Microbatteries Based on Titania Nanotubes and Iron Oxide Nanowires. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4041–4046.

(29) Lalère, F.; Leriche, J.B.; Courty, M.; Boulineau, S.; Viallet, V.; Masquelier, C.; Seznec, V. An All-Solid State NASICON Sodium Battery Operating at 200 C. *J Power Sources* **2014**, *247*, 975-980.

(30) Uchaker, E.; Jin, H.; Yi, P.; Cao, G. Elucidating the Role of Defects for Electrochemical Intercalation in Sodium Vanadium Oxide. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7082–7090.

(31) Uchaker, E.; Cao, G. The Role of Intentionally Introduced Defects on Electrode Materials for Alkali-Ion Batteries. *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 1608–1617.

(32) Tuinstra, F.; Koenig, J.I. Raman Spectrum of Graphite *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126–1130.

(33) Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.

(34) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Physical Rev. B* **2000**, *61*, 14095-14107.

(35) Gopalakrishnan, J.; Rangan, K. K. Vanadium phosphate ( $V_2(PO_4)_3$ ): A Novel NASICON-Type Vanadium Phosphate Synthesized by Oxidative Deintercalation of Sodium From Sodium Vanadium Phosphate ( $Na_3V_2(PO_4)_3$ ). *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 745-747.

(36) Lim, S. Y.; Kim, H.; Shakoor, R. A.; Jung, Y.; Choi, J. W. Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured  $Na_3V_2(PO_4)_3$  as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *59*, A1393-A1397.

(37) Jung, Y. H.; Chek, H. L.; Kim, D. K. Graphene Supported  $Na_3V_2(PO_4)_3$  as a High Rate Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11350-11354.

(38) Tao, S.; Cui, P.; Huang, W.; Yu, Z.; Wang, Xingbo; Wei, S.; Liu, D.; Song, L.; Chu, W. Sol-Gel Design Strategy for Embedded  $Na_3V_2(PO_4)_3$  Particles into Carbon Matrices for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Carbon* **2016**, *96*, 1028-1033.

(39) Atebamba, J. M.; Moskon, J.; Pejovnik, S.; Gaberscek, M. On the Interpretation of Measured Impedance Spectra of Insertion Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1218-A1228.

(40) Dreyer, W.; Jamnik, J.; Gohlke, C.; Huth, R.; Moskon, J.; Gaberscek, M. The Thermodynamic Origin of Hysteresis in Insertion Batteries. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 448-453.

(41) Cíntora-Juárez, D.; Pérez-Vicente, C.; Kazim, S.; Ahmad, S.; Tirado, J. L. Judicious Design of Lithium Iron Phosphate Electrodes Using Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) for High Performance Batteries. *J. Mater. Chem. A*

**2015**, 3, 14254-14262.

(42) Shenouda, A. Y.; Liu, H. K. 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.

(43) Aragón, M.J.; Vidal-Abarca, C.; Lavela, P.; Tirado, J.L. High Reversible Sodium Insertion into Iron Substituted  $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ . *J. Power Sources* **2014**, 252, 208-213.

(44) Pan, A.; Choi, D.; Zhang, J.-G.; Liang, S.; Cao, G.; Nie, Z.; Arey, B.W.; Liu, J. High-Rate Cathodes Based on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Nanobelts Prepared Via Surfactant-Assisted Fabrication. *J. Power Sources* **2011**, 196, 3646–3649.

## **CAPÍTULO 5**

### ***Resumen y Conclusiones Finales***

## 5.1. RESUMEN

Los resultados expuestos en la presente memoria de Tesis Doctoral titulada “Avances en la utilización del fosfato de sodio y vanadio como electrodo positivo en baterías de ion sodio” se expondrán resumidamente a continuación. Con el objeto de proceder a una exposición ordenada de los mismos, se ha procedido a diferenciarlos según los siguientes capítulos:

- Mejora del rendimiento a cinética elevada del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sustituido con manganeso como electrodo para baterías de ion sodio.
- Cátodo de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  con alto rendimiento en baterías de ion sodio, preparado mediante un método asistido por molienda mecánica.
- Nanobarras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  con interfaz electrodo-electrolito mejorada como material catódico para baterías de ion sodio.

*Mejora del rendimiento a cinética elevada del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sustituido con manganeso como electrodo para baterías de ion sodio.*

Se evaluó el comportamiento como materiales catódicos para baterías de ion sodio de composites con estequiometría general  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0 < x < 0.7$ ). Éstos fueron sintetizados mediante el método de sol-gel, el cual favoreció la formación de la fase fosfato de elevada pureza, especialmente para las muestras con  $x \leq 0.7$  y la obtención de una fase carbonosa homogéneamente dispersa.

Los difractogramas de rayos X mostraron una solubilidad limitada de manganeso dentro de la estructura NASICON característica para el compuesto  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Para todas las muestras aparecieron fases altamente cristalinas indexables en el grupo espacial  $C2/c$  del sistema monoclinico. Sin embargo, para composiciones de manganeso mayores a 0.7 por fórmula unidad, se observó la aparición de impurezas no coincidentes con los



difractogramas de la estructura NASICON. Además, para la muestra con  $x=0.1$ , se observó una baja cristalinidad, indicando que un bajo contenido de manganeso por fórmula unidad impide una cristalización idónea llevando a una muestra altamente defectiva.

Los espectros Raman revelaron la presencia de un elevado desorden en la fase carbonosa con tamaño nanométrico que indudablemente facilita su dispersión óptima y asegura el contacto eléctrico entre las partículas.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión revelaron cambios drásticos en la morfología de las partículas cuando se aumentaba el contenido de manganeso. Para  $x = 0.1$ , las partículas son grandes y densamente compactas. Luego, se aprecia una desagregación de las mismas para composiciones  $x = 0.3$  y  $0.5$  presentándose partículas pequeñas y redondeadas embebidas en la matriz carbonosa. Una sustitución con cantidades mayores de manganeso lleva a la aparición de aglomerados grandes y de partículas con morfologías drásticamente diferentes.

Los espectros de XPS demostraron la presencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ , de modo que la reacción carbotérmica conduce a una reducción parcial del manganeso trivalente al divalente. La contribución relativa de este incremento significativamente para  $x \geq 0.5$ , en buen acuerdo con los cambios observados en los parámetros de celda.

El ciclado galvanostático de las semiceldas de sodio mostró una meseta de potencial a 3.4 V atribuible al par redox  $V^{4+}/V^{3+}$ . La incorporación de un bajo contenido de manganeso ( $x = 0.1$ ) provocó un descenso significativo en la capacidad, lo cual cabía esperar a partir del previo análisis morfológico y estructural. Por otro lado, un incremento en el nivel de sustitución para  $x = 0.3$  y  $0.5$  permitió alcanzar valores de capacidad superiores a los de la muestra no sustituida. Para valores de sustitución mayores de 0.3, se observó una pequeña meseta reversible de potencial aproximadamente a 3.85 V, la cual se atribuyó a la activación del par redox  $V^{5+}/V^{4+}$ , de acuerdo a los resultados de XPS. Un posterior aumento del contenido de manganeso ( $x= 0.7$ ) resultó no ser apropiado para la mejora de capacidad, lo cual pudo deberse a cambios drásticos en la morfología.

La técnica de XPS también se utilizó para revelar los cambios en los estados de oxidación ocurridos durante la reacción electroquímica de los electrodos de  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  cargados a 4.3 V, y posteriormente descargados hasta 2 V. Los resultados mostraron señales atribuibles a la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , indicando el efecto oxidante del proceso de carga. Durante la descarga, las contribuciones relativas de estas señales se mantuvieron prácticamente invariables, apuntando a una oxidación irreversible del manganeso durante la carga de la celda.

Por otro lado, los espectros XPS de los niveles internos del vanadio arrojaron como resultado la presencia de  $\text{V}^{4+}$  y  $\text{V}^{5+}$  al finalizar la carga. Durante la descarga a 2.0 V, los espectros recuperaron las posiciones correspondientes a las señales del compuesto en el estado original, indicando una elevada reversibilidad en la reacción electroquímica del vanadio. Asimismo, los difractogramas de rayos X *ex-situ* del electrodo parcialmente cargado y descargado desvelaron cambios estructurales debido a la extracción y posterior inserción de sodio a través de, observándose un mecanismo reversible de dos fases.

Durante el ciclado galvanostático a diferentes cinéticas de C/2 a 2C y luego regresando a C/2 de las muestras ensambladas como semiceldas de sodio, se observó un mejor comportamiento para la muestra con estequiometría  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , alcanzando una capacidad  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  a (C/2) y  $92 \text{ mA h g}^{-1}$  a cinética moderada (2C). Esto se atribuye a su morfología en forma de agregados partículas pequeñas y redondeadas embebidas en la matriz carbonosa lo que permite una resistencia interna baja y una interfase favorable para la migración de iones entre el electrodo y el electrolito.

Los espectros de impedancia registrados tras el primer ciclo de inserción/extracción de sodio pueden aclarar el comportamiento de los electrodos ciclados a diferentes cinéticas. Estos mostraron una baja resistencia para las muestras con  $x = 0.3$  y  $0.5$ , lo cual justifica su buen comportamiento electroquímico durante el ciclado a diferentes cinéticas. En cambio, la muestra con  $x = 0.1$  mostró una resistencia elevada, lo cual sin duda obstaculiza la migración iónica del sodio durante la reacción de inserción/deinserción conduciendo a valores bajos de capacidad. El bajo rendimiento de esta muestra puede ser atribuido a su morfología altamente compacta observada a través de las imágenes de TEM que indudablemente dificultan la difusión adecuada de los iones sodio durante la

reacción electroquímica. La desagregación inducida por la incorporación de cantidades intermedias de manganeso favorece tanto la conductividad iónica como electrónica y por lo tanto proporciona materiales electródicos con buenos rendimientos.

*Cátodo de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  con alto rendimiento en baterías de ion sodio, preparado mediante un método asistido por molienda mecánica.*

Se sintetizaron muestras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  siguiendo una ruta mecano-térmica. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión del  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  preparado sin molienda mecánica (NVP-BM0h) mostraron partículas grandes con formas irregulares y bordes afilados, rodeadas no homogéneamente por partículas tenues de carbón con forma de escamas. El efecto de la molienda mecánica en la muestra molida durante 10 horas (NVP-BM10h) fue un significativo descenso en la aglomeración de las partículas, las cuales eran más redondeadas. La molienda más larga (24 h) provocó una disminución considerable en el tamaño de partículas primarias. Asimismo, la molienda mecánica del precursor conllevó a una distribución homogénea de la fase carbonosa y del material activo. El efecto de estas modificaciones morfológicas se vio reflejado en un aumento progresivo de la superficie específica con el tiempo de molienda. Esto contribuyó favorablemente al aumento del contacto interfacial entre el electrolito y el electrodo, facilitando así la accesibilidad del sodio a la red anfitrión.

En los diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas pudieron observarse reflexiones muy estrechas que demuestran la presencia de materiales altamente cristalinos. Dichos diagramas pudieron indexarse en el grupo espacial  $C2/c$  del sistema monoclinico. Pequeños picos de impurezas asignados a la presencia de pirofosfato se detectaron en NVP-BM0h. En cambio, la caracterización morfológica y estructural de las muestras molidas mecánicamente mostró su alta pureza y cristalinidad con un incremento efectivo de la superficie específica.

Se realizaron experimentos de carga y descarga de semiceldas de ión sodio a diferentes cinéticas (desde  $C/2$  a  $40 C$  y regreso a  $C/2$ ) para revelar el comportamiento

electroquímico de las muestras. Se observó una capacidad inicial para la muestra NVP-BM0h de  $86.0 \text{ mA h g}^{-1}$  con un mínimo descenso a  $85.1 \text{ mA h g}^{-1}$  después del quinto ciclo a  $C/2$ , y presentó una eficiencia coulombica del 99% después de los primeros ciclos y de 93 % al final del experimento, exhibiendo buena reversibilidad a baja cinética, pero mal comportamiento a cinéticas mayores de 10 C, obteniendo valores de sólo  $55.4$  y  $40.1 \text{ mA h g}^{-1}$  para 20 C y 40C respectivamente.

Para la muestra NVP-BM10h, la capacidad inicial a cinética  $C/2$  aumentó significativamente a  $108.2 \text{ mA h g}^{-1}$  y se obtuvo una eficiencia coulombica de 99.7 % al finalizar la experiencia. Desafortunadamente, el buen comportamiento a baja cinética no se mantuvo en el ciclado a cinética elevada, obteniendo una eficiencia coulombica de sólo 50.4 % a 40 C. La muestra NVP-BM24h mostró un excelente comportamiento electroquímico y alcanzó valores de capacidad de  $108.5 \text{ mA h g}^{-1}$  a 40 C, implicando una eficiencia coulombica del 78 %. Además, se recuperó la capacidad al 100 % al volver a  $C/2$  al final de la experiencia. Por lo tanto, la duración del proceso de molienda influye en el rendimiento del material, al menos en términos de ciclado a elevadas cinéticas. Dicha muestra también es capaz de mantener una capacidad de  $111 \text{ mA h g}^{-1}$  a 10 C después de 100 ciclos. Este excepcional rendimiento se correlaciona a la buena respuesta cinética demostrada los bajos valores de resistencia registrados mediante espectroscopía de impedancia y por el análisis de la polarización de la celda durante la carga y descarga.

Se propuso una celda completa de ion sodio con el material catódico con mejor rendimiento (NVP-BM24h) y  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  como ánodo. Los perfiles galvanostáticos registrados a diferentes cinéticas utilizando sodio metálico como electrodo de referencia mostraron para ambos electrodos valores de capacidad similares a los obtenidos en las semiceldas respectivas. Además, una adecuada selección de la proporción de masas  $m+/m-$  y elección de ventana de potencial de ciclado permiten obtener un máximo de capacidad. Asimismo, la polarización entre carga y descarga se mantuvo baja y constante en ambos casos. Esta celda completa permitió registrar valores de capacidad de descarga inicial de  $102.6 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $C/2$  relacionada a la masa del material activo del cátodo. Al incrementar la cinética, los valores de capacidad fueron  $101.4 \text{ mA h g}^{-1}$  a 1 C,  $97.3 \text{ mA h g}^{-1}$  a 2 C,  $79.0 \text{ mA h g}^{-1}$  a 5 C,  $67.4 \text{ mA h g}^{-1}$  a 10 C,  $55.4 \text{ mA h g}^{-1}$  a 20 C y  $35.5 \text{ mA h g}^{-1}$  a 40 C. Los voltajes promedio para la celda

en las mesetas de carga y descarga a C/2 fueron de 1.27 y 1.22V, respectivamente. De estos datos, se puede obtener un valor de densidad energética gravimétrica de  $125.2 \text{ W h kg}^{-1}$  para la descarga a C/2. Este excelente comportamiento permite concluir que el uso de una síntesis asistida por molienda mecánica por vía húmeda es un procedimiento efectivo para la preparación de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  como prometedores electrodos positivos en baterías de ion sodio.

*Nanobarras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  con interfaz electrodo-electrolito mejorada como material catódico para baterías de ion sodio.*

Se sintetizaron varias muestras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  mediante un método asistido por surfactante utilizando ácido oleico. Las micrografías electrónicas de transmisión mostraron aglomerados submicrónicos con forma de erizos de mar, los cuales consistieron en nanobarras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  recubiertas con carbón. Una inspección más cercana de las nanobarras muestran tamaños de apenas unas décimas de nanómetro de diámetro para la muestra NVP-1OL donde se usó ácido oleico en proporción equimolar al reactivo conteniendo fosfato. A partir de estas imágenes, se pueden distinguir fácilmente dos morfologías diferentes. Las partículas oscuras y alargadas aparecen incrustadas en una matriz translúcida, que imita la forma alargada y preserva la textura general de nanobarras.

La muestra preparada con una menor proporción de agente surfactante (NVP-OL05) mostró una morfología similar, aunque la mayoría de estructuras protuberantes tienen un aspecto más parecido a escamas. Esto demostró la importancia del contenido de surfactante para el desarrollo de la morfología de nanobarras en las partículas primarias. La microporosidad de todas las muestras fue despreciable. Asimismo, las protuberancias en forma de escamas observadas en la muestra NVP-OL05 no son suficientes para crear una estructura de mesoporos mayor que la formada para la muestra sin surfactante (NVP-SS). En cambio, la morfología de nanobarras observada en la muestra NVP-OL1 podría incrementar la microporosidad y la superficie externa.

Los difractogramas de rayos X de las muestras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  consistieron en reflexiones estrechas atribuibles a materiales altamente cristalinos. Impurezas menores fueron observadas en la muestra NVP-SS. Estos picos no estaban presentes en los diagramas de las muestras NVP-OL05 y NVP-OL1, demostrando la eficiencia del método de síntesis para obtener muestras de elevada pureza. El análisis elemental reveló que el contenido de carbono incrementó con la cantidad de ácido oleico empleado como surfactante.

A través de la espectroscopía de Raman se demostró que dicho carbono era altamente desordenado, confirmando así la ausencia de reflexiones en los DRX atribuibles al carbón grafitico tal como se esperaba a partir de la temperatura de calcinación empleada en la síntesis. El tamaño nanométrico del carbón favoreció el contacto eléctrico adecuado entre las partículas debido a su dispersión homogénea en el composite.

Las semiceldas de sodio se sometieron a ciclado galvanostático con cinéticas desde  $C/2$  a 40 C y posterior reducción a  $C/2$ . Las muestras NVP-OL05 y NVP-OL1 registraron valores elevados de capacidad de 94.2 y 100.2  $\text{mA h g}^{-1}$ , respectivamente después del quinto ciclo a  $C/2$  y de 76.6  $\text{mA h g}^{-1}$  para ambas a la cinética de 40 C. En cambio, la muestra NVP-SS experimentó una caída de la capacidad desde 65.1  $\text{mA h g}^{-1}$  después de 5 ciclos a  $C/2$  hasta 25  $\text{mA h g}^{-1}$  a 40 C. Estos resultados demuestran claramente la mejora en capacidad de las muestras con una morfología de nanobarras, con una mayor superficie comparada con la textura de las partículas compactadas del NVP-SS obtenido por una reacción en estado sólido. Las muestras nanoestructuradas alcanzaron una eficiencia coulombica del 99.8 % para la muestra NVP-OL05 y 100% para la NVP-OL1, respectivamente, después de recuperar la cinética  $C/2$  al final del ciclado. Además, la polarización entre carga y descarga fue más atenuada para las muestras preparadas con surfactante, demostrando que la morfología nanoestructurada creada por éste, favorece la conectividad electrónica y la difusión iónica incluso a cinéticas elevadas. Por otro lado, la muestra NVP-SS experimentó una caída de capacidad hasta alcanzar valores tan bajos de 45  $\text{mA h g}^{-1}$  para  $C/2$  y 10C después de 100 ciclos de carga y descarga, mientras que la muestra NVP-OL1 exhibió una excelente retención de la capacidad registrando valores de 105.3 y 96.7  $\text{mA h g}^{-1}$  tras 100 ciclos a  $C/2$  y 10C, respectivamente.

La espectroscopía de impedancia fue muy útil para revelar el rol limitante de la migración iónica de la resistencia en la interfase electrodo-electrolito. Las muestras preparadas con ácido oleico presentaron menores valores de impedancia que la preparada sin surfactante. Este resultado mostró la flexibilidad de la morfología de nanobarras, la cual es capaz de acomodar las tensiones mecánicas generadas durante el proceso de inserción, facilitando así la migración de iones a través de la interfase durante el proceso de ciclado. Por otro lado, la muestra NVP-OL05 presentó los coeficientes de difusión más bajos, indicando que la optimización de la cantidad de ácido oleico añadido es crucial para alcanzar una buena difusión del sodio.

Debido al excelente comportamiento electroquímico de la muestra NVP-OL1, se propuso una celda completa de ion sodio usando este material como electrodo positivo y como ánodo  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  en experimentos de ciclado a diferentes cinéticas desde C/2 a 40 C. Después de la primera descarga, se alcanzó un valor de capacidad referido al material activo del cátodo de  $95.1 \text{ mA h g}^{-1}$ . Al incrementar la cinética, se obtuvieron valores de capacidad de descarga de  $94.5 \text{ mA h g}^{-1}$  para 1 C;  $81,8 \text{ mA h g}^{-1}$  para 10 C, y  $61,4 \text{ mA h g}^{-1}$  para 40 C. Esta celda retuvo el 66% de la capacidad inicial a la cinética más elevada. Los voltajes de carga y descarga a C/2 fueron 1.22 y 1.28 V, respectivamente, correspondientes a  $116 \text{ W h kg}^{-1}$  después de la descarga, valores que apenas se vieron modificados incluso a cinéticas moderadamente altas de 10 C (1.16 y 1.33 V, respectivamente). Estos resultados muestran que las nanobarras de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  sintetizadas por el método del surfactante son buenos candidatos como electrodos positivos en baterías de ion sodio.

## 5.2. SUMMARY

The results presented in this *Philosophiae Doctor* Thesis, about “**Advances on the use of sodium and vanadium phosphate as positive electrode for sodium-ion batteries**”, are showed below. In order to proceed with their ordered exposition, the following chapters have been distinguished:

- 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.
- 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.
- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanorods with improved electrode-electrolyte interface as cathode material for sodium-ion batteries

### 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

It has been evaluated the performance of composites with general stoichiometry  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0 < x < 0.7$ ) as cathode materials for sodium ion batteries. They were synthesized by a sol-gel method which favored the formation of a highly pure phosphate phase, especially for samples with  $x \leq 0.7$  and the obtention of a homogeneously dispersed carbon conductive phase.

XRD patterns showed a limited solubility of manganese in the NASICON structure. It was observed highly crystalline phases ascribable to the space group  $C2/c$ . But the appearance of additional reflections for manganese contents higher than  $x=0.7$  evidenced the presence of impurities not matching with the NASICON pattern. In addition, a low crystalline sample was observed for  $x = 0.1$ . It involves that a low level manganese substitution hinders the proper crystallization process leading to highly defective samples.



The Raman spectra revealed the presence of a highly disordered carbon phase with nanometric size undoubtedly facilitating an optimal dispersion and ensuring the electrical contact among particles.

TEM images revealed drastic changes in the morphology of particles when the manganese content increased. For  $x = 0.1$ , the particles appear large and densely packed. Then, a disaggregation process is detected for samples with  $x = 0.3$  and  $0.5$  where small and rounded particles appeared effectively embedded into the carbon matrix. Further substitution of vanadium by manganese, led to a progressive densely packing in large agglomerates and the appearance of particles with drastically different morphologies

XPS spectra evidence the presence of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ . These results reveal that the carbothermal reaction promotes a partial reduction of trivalent to divalent manganese. The relative contribution of divalent manganese significantly increased for  $x \geq 0.5$  in good agreement with the changes of cell parameters.

Galvanostatic cycling of sodium half-cell revealed a voltage plateau at 3.4 V ascribable to the  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  redox couple. The incorporation of a low manganese content ( $x = 0.1$ ) provoked a significant decrease in capacity, as could be expected from the previous structural and morphological analysis. Otherwise, an increase of the level of substitution to  $x = 0.3$  and  $0.5$  allowed to reach capacity values higher than that of the Mn free sample. A small and reversible plateau at ca. 3.85 V is also observed for  $x \geq 0.3$ , and ascribed to the activation of the  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  redox couple, according to XPS spectroscopy. A further increase of the manganese content was not as advantageous as for the former samples. The interpretation of these results can be supported by the drastic morphological changes induced by the incorporation of manganese to the stoichiometry of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

To unveil the changes in oxidation state undergoing during the electrochemical reaction, XPS spectra of  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$  electrodes charged at 4.3 V, and subsequently discharged at 2 V were recorded. These results revealed signals which agree fairly well with the presence of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ , as indicative of the oxidative effect of the charging process. On discharging to 2.0 V, the binding energies and relative contributions of

these signals remained almost constant, involving that manganese atoms are irreversibly oxidized upon the cell charging. In the other hand, V2p core level spectra showed the presence of V<sup>4+</sup> and V<sup>5+</sup> after electrode charging. Further discharge to 2.0 V, revealed a shifting back to the positions of the spectrum of the pristine compound evidencing the high reversibility of the electrochemical reaction of vanadium. *Ex-situ* XRD patterns were recorded on partially charged and subsequently discharged electrodes of Na<sub>3</sub>V<sub>1.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> to unveil the structural changes promoted by the extraction and further insertion of sodium. It was observed the occurrence of a reversible two phase mechanism for the process.

Sodium test half-cells assembled with Na<sub>3</sub>V<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> samples were galvanostatically cycled at increasing rates from C/2 to 2C and then decreasing again to C/2 for the last ten cycles. An optimized performance is achieved for Na<sub>3</sub>V<sub>1.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C, reaching a capacity value of 104 mA h g<sup>-1</sup> at C/2 and 92 mA h g<sup>-1</sup> at 2 C. It is ascribed to the optimal morphology in small rounded particles embedded into the carbonous matrix, leading to low internal resistance and favorable electrode-electrolyte interphase.

Impedance spectra recorded after the first cycle of sodium insertion/extraction threw some light about the electrode performance under different C rates. They showed low internal resistances for samples with x = 0.3 and 0.5, justifying the good performance of these composition under cycling at several rates. Contrarily, the sample with x = 0.1 showed an enhanced resistance which undoubtedly hinders the sodium ions migration during the insertion reaction leading to the low capacity values and enhanced decrease of performance when the C rate is increased from C/2 to 2C. The low performance of this sample should be ascribed to highly compacted morphology observed by electron microscopy that undoubtedly hinder the proper diffusion of sodium ions during the electrochemical reaction. Contrarily, the disaggregating effect, induced by the incorporation of intermediate amounts of manganese, favors both the ionic and electrical conductivities and hence provides electrode materials with good performances.

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

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples are synthesized by a mechanical–thermal route. TEM images of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  prepared without ball milling (NVP-BM0h) showed large dark particles with irregular shapes and sharp edges surrounded inhomogeneously by light flake-like particles. The effect of ball milling in the sample milled for 10 h (NVP-BM10h) was a significant decrease of the agglomeration of particles, which were rounder. The longest milling time (24 h) provoked a significant decrease of the size of primary particles. Ball milling of precursor led to a more homogeneous distribution of the carbon phase and active material. This morphology leads to a progressive increase of the surface area. This could contribute favorably to the enlargement of the interfacial contact between the electrolyte and the electrode and, hence, facilitates the sodium accessibility to the host framework.

The XRD patterns of the samples prepared consisted of narrow reflections, which evidence the presence of highly crystalline materials. They were indexed in the  $C2/c$  space group of the monoclinic system. Minor impurities peaks ascribable to some pyrophosphates were detected in NVP-BM0h. Contrarily, the structural and morphological characterization of the milled samples shows that they are highly pure and crystalline composites, in which the specific surface undergoes an effective increase.

Sodium test half-cells were charged and discharged to high C rates to unveil their electrochemical performances. The capacity values recorded for the studied samples during galvanostatic cycling at increasing rates from C/2 to 40 C and finally decreased again to C/2 for several cycles to determine the capability of the electrode to restore capacity values. NVP-BM0h exhibited an initial capacity as low as  $86.0 \text{ mA h g}^{-1}$  with a minor decrease to  $85.1 \text{ mA h g}^{-1}$  after the fifth cycle at C/2. The Coulombic efficiency was 99% after the first few cycles and 93 % at the end of the experiment, and the electrode revealed good reversibility at low C rates. Contrarily, the cycling at high C rates evidenced a poor kinetic behavior, mainly at values over 10 C. Thus, only  $55.4$  and  $40.1 \text{ mA h g}^{-1}$  were recorded for 20 C and 40 C, respectively.

After 10 h of milling, the initial capacity increased significantly to  $108.2 \text{ mA h g}^{-1}$ , and a coulombic efficiency of 99.7 % was calculated at the end of the cycling. Unfortunately, this good behavior at low rates was not confirmed for cycling at high rates, obtaining a coulombic efficiency of only 50.4 % at 40 C. The sample prepared by milling for 24 h shows an excellent electrochemical behavior and reaches a capacity value as high as  $108.5 \text{ mA h g}^{-1}$  at 40 C. This leads to an efficiency value as high as 78 %. In addition, 100 % of the capacity was retrieved when the rate was decreased to C/2 at the end of the experiment. Therefore, the duration of the milling process influences the performance of the material, at least in terms of cycling at high rates. The NVP-BM24h sample is able also to maintain  $111 \text{ mA h g}^{-1}$  at 10 C after 100 cycles. This exceptional performance is correlated to the good kinetic response, as evidenced by impedance spectroscopy and the analysis of the cell polarization at the charge and discharge branches.

A full sodium-ion cell was proposed with the best performing NVP-BM24h cathode material and  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as anode. The galvanostatic profiles recorded for both electrodes versus the reference metallic sodium reveal capacity values close to those of their corresponding half-cells and, therefore, showing that the selection of the  $m+/m-$  ratio and voltage windows are appropriate to reach the maximum deliverable capacity. Otherwise, the polarization between charge and discharge branches remained quite low in both cases. This full cell delivered an initial discharge capacity of  $102.6 \text{ mA h g}^{-1}$  at C/2 relative to the mass of the active material of the cathode. As the rate increased, the discharge capacity values were  $101.4 \text{ mA h g}^{-1}$  at C,  $97.3 \text{ mA h g}^{-1}$  at 2 C,  $79.0 \text{ mA h g}^{-1}$  at 5 C,  $67.4 \text{ mA h g}^{-1}$  at 10 C,  $55.4 \text{ mA h g}^{-1}$  at 20 C, and  $35.5 \text{ mA h g}^{-1}$  at 40 C. The average cell potentials along the main discharge and charge plateaus at C/2 were 1.22 and 1.27 V, respectively. From these data, an energy-density value of  $125.2 \text{ W h kg}^{-1}$  is obtained for discharge at C/2. At a rate of 10 C, the voltage plateaus increased slightly to 1.13 and 1.36 V for discharge and charge, respectively. This excellent performance encourages us to regard this ball-milling-based synthesis as an effective procedure for the preparation of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as promising positive electrodes for sodium-ion cells.

*Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C nanorods with improved electrode–electrolyte interface as cathode material for sodium-ion batteries.*

Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C samples were synthesized by an oleic acid-based surfactant-assisted method. Transmission electron micrographs show submicron agglomerates with a sea-urchin like morphology consisting of nanorods coated by a carbon phase. A close inspection to the nanorods shows particles with merely a few tenth nanometers of diameter for the sample where oleic acid was added equimolarly to the phosphate source (NVP-1OL). From these images, two different morphologies can be easily discerned. Dark and elongated particles appear embedded in a translucent matrix, which mimics the elongated shape preserving the overall nanorod texture of the final assembly.

The sample prepared with a decreased amount of the surfactant reagent (NVP-OL05) showed a similar morphology, though the protruding structures resemble nanoflakes, rather than cylindrical particles. It evidenced the importance of the content of surfactant to the development of the nanorod-like morphology at the primary particles. The microporosity of all samples is negligible. Otherwise, the protruding nanoflakes observed in NVP-OL05 are not sufficient to build a larger mesoporous structure than for the sample without surfactant (NVP-SS). Contrarily, the nanorod-like morphology observed for NVP-OL1 may lead to the increase of mesoporosity and external surface.

XRD patterns of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C samples consisted of narrow reflections ascribable to highly crystalline materials. Exceptionally, minor impurity peaks were observed for the NVP-SS sample. In contrast, these peaks were absent in the patterns of NVP-OL05 and NVP-OL1, demonstrating the efficiency of this method to provide high purity samples. The chemical analysis revealed that the carbon content increased with the amount of oleic acid employed for the synthesis.

The amorphous carbon phase was characterized by Raman spectroscopy. All samples evidenced the predominance of disordered domains which confirm the absence of noticeable XRD reflections ascribable to graphitic carbon as expected from the

annealing temperature employed in this synthesis. The nanometric size of these carbon domains would favorably contribute to a good electrical contact among particles because of their homogeneous dispersion throughout the composite.

Sodium test half-cells were subjected to galvanostatic cycling at increasing rates from C/2 to 40 C and further retrieving of the C/2 rate for several cycles. NVP-OL05 and NVP-OL1 reached values as high as 94.2 and 100.2 mA h g<sup>-1</sup>, respectively, after 5 cycle at C/2 and for a fast kinetic (40C) it was obtained a value of 76.6 mA h g<sup>-1</sup> for both samples. In contrast, NVP-SS suffered a continuous capacity fading that led to 65.1 mA h g<sup>-1</sup> after the first five cycles at C/2 and 25 mA h g<sup>-1</sup> at 40C.

These results clearly evidence the benefits provided by these nanorod-like morphology with a larger surface, as compared to the densely packed texture of NVP-SS obtained by the solid state reaction. The nanostructured samples demonstrated an enhanced Coulombic efficiency after restoring the rate to C/2. Thus, NVP-OL05 and NVP-OL1 respectively yield efficiencies as high as 99.8 and 100%, respectively.

The polarization between the anodic and cathodic process seems to be more attenuated for those samples prepared by the oleic assisted procedure evidencing that the nanostructured morphology, created by the use of the surfactant agent, favors the electronic connectivity and ionic diffusivity even at high rates.

On the other hand, the sample NVP-SS reported a capacity fading up to low values as 45 mA h g<sup>-1</sup> at C/2 and 10C after 100 cycles of charge and discharge. Meanwhile the sample NVP-OL1 exhibited excellent capacity retention recording values of 105.3 and 96.7 mA h g<sup>-1</sup> after 100 cycles at C/2 and 10C, respectively.

Impedance spectroscopy was helpful to unveil the role of the resistance at the electrode–electrolyte interphase limiting the ion migration. Samples prepared with oleic acid had lower impedances than those prepared without surfactant. This result showed the flexible layout of the nanorod morphology which is able to accommodate the mechanical stresses generated during the insertion process, hence facilitating the ion migration through the interphase during the cycling process. In other hand, the lowest diffusion coefficients were recorded for NVP-OL05, indicating that the optimization of the amount oleic added is crucial for reaching good sodium diffusivity.

The good behavior of NVP-OL1 led us to propose a full Na ion cell assembled with this material as positive electrode and  $\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as negative one to be cycled from C/2 to 40C. It delivered a first discharge capacity of  $95.1 \text{ mA h g}^{-1}$  (referred to the cathode active material). On increasing the rate, discharge capacity values of  $94.5 \text{ mA h g}^{-1}$  for C;  $81.8 \text{ mA h g}^{-1}$  for 10C, and  $61.4 \text{ mA h g}^{-1}$  for 40C. Thus, this full cell retained 66% of the initial capacity at the highest rate. The discharge and charge cell potentials were respectively 1.22 and 1.28 V at C/2, corresponding to  $116 \text{ W h kg}^{-1}$  after discharge. The latter voltage values were only slightly modified to 1.16 and 1.33 V, respectively, when the rate increased 20 times until 10C. These performing results disclose that  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanorods could be a potential candidate as positive electrode in sodium-ion cells.

### 5.3. CONCLUSIONES FINALES

Las conclusiones generales que se han obtenido a la vista de los resultados presentados y discutidos en esta memoria son las siguientes:

1. Se ha desarrollado un método sol-gel basado en ácido cítrico para sintetizar composites de  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) con vistas a su aplicación potencial como materiales catódicos en baterías de ion sodio. Los difractogramas de rayos X mostraron fases altamente cristalinas indexables en el grupo espacial  $C2/c$  del sistema monoclinico. La fase carbonosa generada *in situ* fue identificada por espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión revelando su estructura altamente desordenada y de tamaño nanométrico.
2. La incorporación de manganeso a la estructura NASICON tiene una influencia significativa sobre la morfología de las partículas. Así, las partículas pertenecientes a muestras con  $x = 0.3$  y  $0.5$  aparecen desagregadas e íntimamente mezcladas con la fase conductora de carbono. Por el contrario, muestras con contenidos extremos ( $x = 0.1$  y  $0.7$ ) muestran aglomerados grandes y densamente compactados.
3. La reacción carbotérmica conduce a una reducción parcial del manganeso trivalente al divalente, mientras que el vanadio aparece como  $\text{V}^{3+}$ , como mostraron los espectros XPS de los compuestos preparados.
4. El ciclado galvanostático de las semiceldas de sodio reveló una meseta de potencial a 3.4 V atribuible al par redox  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ . De acuerdo con los espectros XPS de los electrodos completamente cargados, se observó también para  $x \geq 0.3$  una pequeña meseta reversible a aproximadamente 3.85 V que se atribuyó a la activación del par redox  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ . Además, dichos espectros mostraron la oxidación irreversible del manganeso al estado tetravalente después de la primera carga.
5. La existencia de un mecanismo bifásico para la inserción reversible de sodio ha sido demostrada a partir de los difractogramas de rayos X *ex-situ* de



electrodos parcialmente cargado y posteriormente descargado de la muestra  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ .

6. Se obtuvo un rendimiento electroquímico optimizado para la muestra con  $x = 0.3$ , alcanzando un valor de capacidad de  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $C/2$  y  $92 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $2C$ , mejorando las capacidades de la muestra sin Mn. Este comportamiento excepcional se ha atribuido a la morfología óptima del compuesto  $\text{Na}_3\text{V}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , donde la dispersión homogénea de las partículas de material activo en la matriz de carbono favorece tanto las conductividades iónicas como eléctricas y, por lo tanto, proporciona un material electroquímico con potencial aplicación en baterías de ion sodio.

Las conclusiones de la 1 a la 6 se deducen del Capítulo 2 de esta memoria.

7. Se ha logrado la preparación de muestras con  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  y carbono íntimamente mezclados mediante un proceso de molienda mecánica en vía húmeda del precursor y generación de carbono *in situ*. Las imágenes de microscopía electrónica revelaron una disminución efectiva del tamaño de partícula y una dispersión más homogénea de la fase conductora de carbono que rodea al material activo en las muestras preparadas por dicho método.
8. El tratamiento mecánico antes de la calcinación de los precursores también favorece la obtención de muestras altamente puras y cristalinas, caracterizadas por dominios cristalinos ligeramente mayores, microtensiones más bajas y superficies específicas significativamente mayores que las de la muestra no molida.
9. La espectroscopía Raman evidenció el bajo nivel de grafitización de la fase carbonosa, junto con una disminución perceptible del tamaño de partícula, principalmente para la muestra molida durante 24 h.
10. La muestra de  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  preparada por molienda mecánica durante 24 h mostró un comportamiento electroquímico excelente cuando se cicló galvanostáticamente tanto a altas como bajas cinéticas, mientras que un tiempo de molienda más corto (10 h) no fue suficiente para asegurar tan buenas capacidades a elevadas cinéticas. Así, la muestra NVP-BM24h exhibió una capacidad de  $108.5 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $40 \text{ C}$  con una eficiencia coulombica del 89%; recuperando el 100% de la capacidad al volver a la cinética baja de  $C/2$  durante

los últimos ciclos del experimento.

11. La buena respuesta cinética de NVP-BM24h se demostró a través de espectroscopia de impedancia y el análisis de la polarización de celda durante la carga y descarga. En este último caso, el tratamiento mecánico favoreció la baja resistencia de corriente continua y los valores de corriente cero, justificado por la mejora en el transporte de carga a través del electrodo.
12. Finalmente, el ciclado galvanostático extendido de la muestra NVP-BM24h permitió obtener un valor de capacidad de  $111 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $10 \text{ C}$  después de 100 ciclos. Este valor equivale a una eficiencia coulombica excepcional del 100%.

Las conclusiones de la 7 a la 12 se deducen del Capítulo 3 de esta memoria.

13. Se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de mezclas  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  mediante un método asistido con ácido oleico como surfactante. Las micrografías electrónicas de transmisión revelaron nanobarras recubiertos por una fase de carbono.
14. Las muestras obtenidas por este método resultaron ser materiales de alta pureza y cristalinos, según sus difractogramas de rayos X.
15. Los perfiles galvanostáticos de las semiceldas de sodio muestran una meseta de potencial con baja histéresis de carga/descarga correspondiente a la inserción reversible de dos iones de sodio junto con la actividad redox del par  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ .
16. La influencia de esta morfología optimizada para el comportamiento electroquímico se observó más claramente en cinéticas elevadas para el ciclado, obteniendo  $76.6 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $40\text{C}$  para las nanobarras, mientras que sólo se alcanzaron  $25 \text{ mA h g}^{-1}$  para la muestra preparada mediante una reacción en estado sólido. Además, se registraron  $105.3$  y  $96.7 \text{ mA h g}^{-1}$  después de 100 ciclos a  $5\text{C}$  y  $10\text{C}$  para la muestra de nanobarras. Esta excepcional eficiencia coulombica se puede atribuir a la buena estabilidad mecánica que permite preservar la morfología original después de un elevado número de ciclos.
17. La celda completa de ion sodio ensamblada con la muestra preparada con ácido oleico mostró una baja impedancia interna en la interfase electrodo-electrolito después de varios ciclos.

Las conclusiones de la 13 a la 17 se deducen del Capítulo 4 de esta memoria.

**ANEXO**

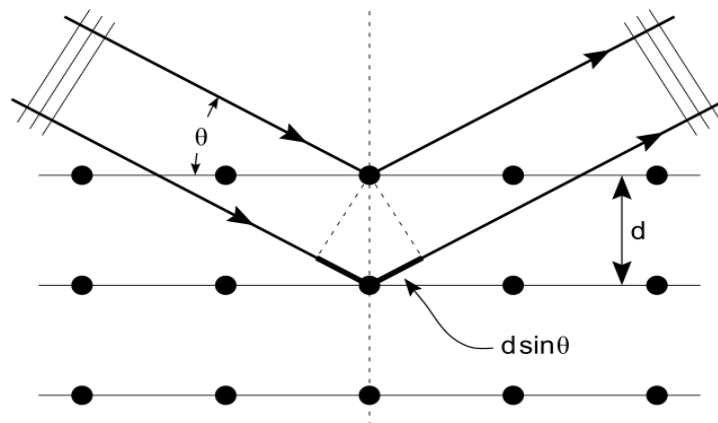
***TÉCNICAS***

## Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Es una técnica no destructiva de caracterización que ha sido utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras empleadas por medio del método de polvo.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, tal y como se muestra esquemáticamente en la Figura 1:



**Figura 1:** Esquema de la difracción de un haz de rayos X.

El haz incidente es difractado por dos planos sucesivos  $hkl$  con espaciado interlaminar  $d$ . Cuando la diferencia de caminos recorridos por los dos haces es  $n$  veces la longitud de onda incidente, se produce una interferencia constructiva que da lugar al fenómeno de la difracción. Esta condición se formula matemáticamente por la ley de Bragg, la cual puede expresarse según la ecuación:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

Ec.1

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  es la distancia entre los planos que produce la difracción y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación, es decir, el formado entre el haz incidente y el plano sobre el que ocurre la difracción. Cada serie de planos de átomos o iones paralelos del cristal se caracteriza por un valor determinado de  $d$  para el que un valor de ángulo  $\theta$  produce el fenómeno de la difracción, de acuerdo con la Ec.1.

El dispositivo experimental consiste en un tubo emisor de rayos X a una determinada longitud de onda. El haz se genera al hacer incidir un haz de electrones sobre una placa de cobre metálico. En el mismo plano del emisor se halla también un detector de rayos X que se desplaza a una velocidad angular constante describiendo una semicircunferencia alrededor de un punto en el que se coloca la muestra de material policristalino. La muestra gira también con una velocidad que es la mitad que la del detector, de manera que el ángulo formado entre el detector y el plano de la muestra sea el mismo que el ángulo formado entre el plano de la muestra y la fuente.

Cuando el ángulo de incidencia entre el haz y la muestra se satisface para alguno de los planos cristalográficos, según la ecuación (1), se producirá una interferencia constructiva y en el detector se registrará un máximo de intensidad. Así, cada conjunto de planos de la misma multiplicidad se caracteriza por un valor definido del ángulo  $\theta$ . A partir de los valores de espaciado se determinan los parámetros de la red cristalina y a partir de las intensidades de difracción se pueden calcular la ocupación de los sitios cristalográficos.

### *Condiciones experimentales*

El material se muele finamente con un mortero de mano después de su calcinación en atmósfera inerte hasta obtener un polvo homogéneo. La muestra se coloca en un portamuestras dispuesto para el equipo, asegurando una superficie plana del polvo.

En el caso de la técnica de los electrodos *post mortem*, una vez alcanzado el potencial correspondiente en el proceso de carga o descarga, éste se detiene aplicando un pulso potencioestático con el voltaje deseado por 1 h. Luego, la celda se introduce en la caja de guantes con atmósfera controlada de argón y se desensambla. El electrodo recuperado

se lava con disolvente (polietilencarbonato), y se deja secar a vacío a temperatura ambiente. Finalmente, se coloca en portamuestras y se protege con una lámina autoadherente de cinta kapton con el objetivo de evitar el contacto con el oxígeno atmosférico.

Los difractogramas de rayos X se han registrado en un difractómetro *BrukerD8 Discover A25* perteneciente al Instituto de Química Fina y Nanoquímica de la Universidad de Córdoba, equipado con un monocromador de grafito y una radiación de  $\text{CuK}\alpha$ . Las muestras se escanearon entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) a una velocidad de barrido de  $0.025^\circ/\text{s}$ .

### **Análisis Elemental (CHNS).**

#### *Fundamento*

Esta técnica se basa en la combustión completa de la muestra, en condiciones óptimas (entre  $950$  a  $1300$  °C y atmósfera de oxígeno puro), para convertir los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que estén presentes en la muestra en gases simples (anhídrido carbónico, nitrógeno, agua y anhídrido sulfuroso), los cuales después de ser separados a través de una columna cromatográfica, son cuantificados y procesados para determinar el contenido porcentual del elemento respectivo en la muestra. Un patrón de BBOT (2,5-bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil)tiofeno) sirve para calibrar el equipo y de comparación elemental para determinar el porcentaje presente.

#### *Condiciones experimentales*

Se pesa exactamente una pequeña cantidad de la muestra que se coloca directamente en un portamuestras de aluminio adecuado a la técnica experimental del equipo. Junto con las muestras, se colocan dos muestras del patrón pesadas exactamente. Todo se coloca en el instrumento el cual realiza la medición automatizadamente. El análisis se realizó en 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.

## **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

### *Fundamento*

El objeto de esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con la materia. Una muestra delgada se irradia con un fino haz de electrones acelerados de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 80 a 200 keV. Al impactar los electrones con la muestra producen distintos fenómenos (emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc.), los cuales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza morfológica y composicional de la misma.

Las señales generadas se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. Los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando el tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas incluso nanométricas. Mediante la difracción de electrones, puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado a partir de los electrones dispersados elásticamente. Y con el analizador de energías dispersivas se puede además determinar la composición elemental de la muestra.

Los electrones se generan por efecto termoiónico en un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano que actúa como cátodo, y se aceleran seleccionando un potencial fijo en un sistema sometido a vacío. El vacío casi total en el interior del microscopio evita su dispersión debida a las moléculas del aire, asegurando el principio de la técnica. La imagen se forma en dos etapas: primero, el haz de electrones incidente atraviesa la muestra y se dispersa en varios haces que llegan totalmente separados al plano focal posterior de la lente objetivo; segundo, al atravesar el resto de lentes, dichos

haces divergentes vuelven a converger y forman la imagen ampliada. Con esta técnica se puede aumentar 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 alícuota del compuesto dispersado ultrasónicamente en acetona y se coloca sobre una rejilla de cobre dispuesta para el instrumento de medición. Una vez evaporada la acetona al ambiente, se asegura la fijación de partículas de la muestra en la rejilla.

Para obtener las imágenes de TEM se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución *JEOL 200CX*, perteneciente al área de microscopía del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

## **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

### *Fundamento*

Esta técnica proporciona imágenes de la morfología externa de una muestra basadas principalmente en el contraste topográfico, bastante similares en apariencia a las percibidas por el ojo humano. Permite observar y estudiar superficies de un área muy reducida de cualquier tipo de material eléctricamente conductor previamente secado.

Se basa en iluminar una muestra con un haz focalizado de electrones. Las señales producidas por la interacción entre los átomos y el haz electrónico son captadas por diferentes tipos de detectores:

- El detector de electrones secundarios obtiene información de aquellos producidos cuando un electrón del haz pasa muy cerca al núcleo átomo de la



muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para abandonar la muestra. Dicha interacción proporciona imágenes topográficas de la superficie de la muestra, pues son electrones de muy baja energía (por debajo de 5 eV), característicos de la superficie muestral.

- El detector de electrones retrodispersados percibe aquellos generados cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra, generalmente en escala de grises relativas a los elementos constituyentes de la misma.
- El detector por dispersión de energías de rayos X permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos constituyentes de la muestra.

Posee un excelente poder de resolución (3.5 nm) que unido a la gran profundidad de campo y al efecto de sombreado le convierten en una herramienta de un alto potencial a la hora de realizar análisis tridimensionales de estructuras.

#### *Condiciones experimentales*

La muestra se coloca en un portamuestras de bronce sobre un adhesivo conductor de doble cara. Las muestras se introducen en el equipo y se aplica vacío para evitar interferencias entre los electrones generados y la humedad o el aire. La instrumentación utilizada para obtener las imágenes fue un Microscopio Electrónico de Barrido *JEOLSM6300*, perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

## Espectroscopía Raman

### *Fundamento*

Es una técnica espectroscópica no destructiva basada 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.

El efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube electrónica de sus enlaces, excitándola desde el estado fundamental a un estado de energía virtual. La mayor parte de la luz dispersada tendrá la misma frecuencia que el haz incidente (dispersión de Rayleigh), aunque también habrá luz dispersada con energía diferente (dispersión Raman). En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman, por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

Un análisis espectral de la luz dispersada con menor energía que la incidente, revelará líneas espectrales satélites por debajo del pico de dispersión de Rayleigh a la frecuencia incidente. Estas líneas son las llamadas de Raman Stokes. Si hay excitación significativa de estados excitados vibracionales de las moléculas en dispersión, entonces también es posible observar dispersión a frecuencias superiores a la frecuencia incidente, ya que se añade la energía de vibración a la energía del fotón incidente. Estas líneas, por lo general más débiles, se llaman líneas Raman anti-Stokes.

En la presente memoria, esta técnica se ha utilizado para determinar el grado de ordenamiento del recubrimiento de carbono sobre el compuesto inorgánico en la región de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ . En el perfil del espectro predominan las bandas *DI* y *G*. La banda *DI*, llamada desorden inducido, es atribuida a la falta de simetría de traslación en los átomos de carbono fuertemente acoplados en las láminas hexagonales. La banda *G* se debe al desplazamiento en el plano de los carbonos fuertemente acoplados en las láminas hexagonales característica de grafitos bien estructurados. La predominancia de ambas señales se atribuye a la alta polarizabilidad de los enlaces *p* conjugados de los

sitios  $sp^2$ . Una deconvolución adecuada del espectro en componentes gaussianas y lorentzianas exige la presencia de bandas de menor contribución. La banda  $D2$  es el componente Lorentziano que describe la vibración del entramado de las capas de grafeno que no están directamente intercaladas entre otras dos capas de grafeno. La componente Gaussiana  $D3$  se atribuye a los enlaces amorfos  $sp^2$  que forman defectos intersticiales en los carbones desordenados y finalmente la banda  $D4$  se asigna a los enlaces  $sp^2$ - $sp^3$  o a vibraciones de los enlaces  $C-C$  y  $C=C$  en las estructuras de polieno.

#### *Condiciones experimentales*

Una pequeña cantidad de la muestra en polvo se coloca en un portamuestras de vidrio, y con ayuda de lentes ópticas de diferente magnificación se localiza y enfoca el área de la muestra deseada donde dirigir el haz de luz láser. Los espectros se obtuvieron mediante excitación con un láser verde a 532 nm en un intervalo de 1000 a 2000  $cm^{-1}$ . Se empleó un espectrómetro Raman *Renishaw* equipado con un microscopio Leica. Este equipo pertenece al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba. El ajuste de los espectros se realizó con ayuda del software *Peakfit v. 4.11*.

### **Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica analítica que permite obtener información de la composición química y estados de oxidación en regiones superficiales de la muestra. Se basa en el efecto fotoeléctrico, donde un fotón al incidir en una superficie provoca la extracción de un electrón. La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. En XPS 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  $EB$ , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética;

$$EK_{in} = h\nu - EB - e\phi \quad Ec.2$$

donde 'e' es la función de trabajo del instrumento, la cual debe ser pequeña y casi constante.

El electrón emitido puede proceder de un nivel interno o de la banda de valencia. Ya 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 Ec.2 indica que los cambios en las energías de enlace se relacionan con las energías cinéticas de los electrones emitidos, lo que significa que los cambios de las energías fotoelectrónicas evidencian cambios en el entorno químico de un átomo, permitiendo identificarle. Los únicos elementos no analizables por esta técnica son el hidrógeno y el helio.

### *Condiciones experimentales*

La muestra se coloca en una cámara a ultra-alto vacío, propiciando así la conservación de energía cinética de los electrones desde la muestra hasta el detector, la operatividad de la fuente de rayos X y la invariabilidad en la superficie de la muestra durante el experimento. Cada elemento químico tiene un espectro XPS único. El espectro de una mezcla es aproximadamente igual a la suma de los picos de los constituyentes individuales. Los átomos asociados con diferentes entornos químicos producen señales con pequeñas diferencias en las energías de enlace, las cuales se deben al grado de fortaleza del enlace químico. Los distintos estados químicos con energías similares pueden deconvolucionarse usando programas de ajuste.

La muestra se prepara a partir de polvo prensando en pastillas a  $5 \cdot 10^3$  kgf. En el caso de las muestras previamente cicladas galvanostáticamente, se prepararon electrodos de 13 mm de diámetro las cuales se conservaron en atmósfera inerte de Ar hasta su incorporación a la precámara de vacío del equipo.

En el caso de la técnica de los electrodos *post mortem*, una vez alcanzado el potencial correspondiente en el proceso de carga o descarga, éste se detiene aplicando un pulso potencioestático con el voltaje deseado por 1 h. Luego, la celda se introduce en la caja de guantes con atmósfera controlada de argón y se desensambla. El electrodo recuperado se lava con disolvente (polietilencarbonato), y se deja secar bajo vacío en el interior de la caja. Finalmente, se coloca en un porta muestras adecuado para el transporte y se sella a con atmósfera de argón.

Después de introducir las muestras en el instrumento de medición de XPS se someten a ultravacío durante varias horas para evitar las interferencias de los electrones con partículas de aire.

Los espectros se registraron en un espectrofotómetro *SPECS Phoibos 150MCD*, de la unidad de XPS del área de Análisis del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Se empleó una fuente de excitación de  $MgK\alpha$  y unas condiciones de vacío de  $4 \cdot 10^{-9}$  mbar. Se registraron las regiones asociadas a los niveles internos C1s, O1s, V2p y Mn2p de los diversos compuestos sintetizados y, en el caso correspondiente, ciclados hasta puntos de voltaje apropiados para el análisis de estado de oxidación de los elementos presentes.

Los espectros se resolvieron con la ayuda del software *CasaXPS*, el cual permite deconvolucionarlos en componentes gaussianas-lorentzianas, asignables a los distintos grupos funcionales presentes. Las posiciones de las señales se calibraron empleando como referencia la posición del carbono fijado en 284.6 eV.

### **Isotermas de adsorción de nitrógeno para la determinación de la superficie específica y volumen de poro.**

Las técnicas de adsorción de gases se basan en la determinación de la cantidad de gas necesaria para formar una capa monoatómica sobre la superficie de la muestra. Si esta cantidad se expresa en número de moléculas, y se conoce o puede estimarse el área ocupada por cada molécula puede determinarse el área superficial del sólido. Así, estas técnicas suministran tanto información cualitativa como cuantitativa sobre la porosidad que es accesible a la molécula de gas que se adsorbe y permiten por tanto extraer información sobre la superficie específica y la distribución de tamaño de poro. El gas generalmente empleado es nitrógeno pues permite caracterizar mesoporos y microporos de mayor tamaño gracias a su baja difusión a su punto de ebullición.

El registro de las isotermas de adsorción-desorción a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) es muy útil para determinar la superficie específica en sólidos porosos.

La cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido depende de la presión de equilibrio, la temperatura y de la naturaleza del gas (adsorbato) y del sólido (adsorbente).

Los sólidos en sentido estricto, poseen una superficie externa y una interna. Se considera superficie externa todas las prominencias y fracturas que son más amplias que profundas; mientras que la superficie formada por las paredes de todas las fracturas, poros y cavidades que sean más profundas que amplias es la que se denomina superficie interna. La forma y tamaño de los poros puede variar ampliamente entre distintos sólidos o dentro de una misma muestra. Según su tamaño, los poros se suelen clasificar en macroporos, con tamaño superior a 50 nm, mesoporos con tamaño entre 50 y 2 nm, y microporos con tamaño inferiores a 2 nm.

El estudio experimental de la adsorción ha revelado que las isothermas obtenidas al representar el volumen de gas adsorbido frente a la presión relativa del gas, pueden asociarse a seis tipos diferentes, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC que se muestra en la Figura 2.

**Figura 2:** Clasificación IUPAC de las isothermas de adsorción [Figura 1.2 en Rouquerol, F.*et al.*; *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*, 2ª Edición, Polonia, **2014**, p12]

Los cinco primeros tipos de la clasificación fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) y posteriormente fueron incluidas las isothermas del tipo VI. A esto se le incluye una última actualización que incorpora las isothermas del tipo Ib, Iib y IVb.

La isoterma tipo Ia es característica de procesos de quimisorción donde el llenado de microporos en superficies muy homogéneas sigue la ecuación de Langmuir. La isoterma tipo Ib es una variante de la Ia con microporos anchos, acentuando la concavidad de la curva.

La isoterma tipo IIa corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporosos, con marcada superficie heterogénea y donde la adsorción-desorción es totalmente reversible. La isoterma tipo IIb es característica de agregados no rígidos, como pigmentos o cementos y presenta un ciclo de histéresis con un bucle a presiones relativas altas.

La isoterma tipo III aparece normalmente asociada a procesos de adsorción en sólidos macroporosos o no porosos con interacciones débiles con el gas o vapor.

La isoterma tipo IVa se caracteriza por presentar ciclos de histéresis y es típica de sólidos mesoporosos. A presiones relativas altas aparece la condensación capilar en los mesoporos. La forma del bucle de histéresis depende tanto del adsorbato como del adsorbente. La isoterma tipo IVb, no presenta ningún bucle y se obtiene en sólidos mesoporosos ordenados.

El tipo V es poco común y presenta una adsorción débil con el adsorbato, seguida de condensación capilar. Es característica de adsorción de vapor de agua en vidrios y carbones activados.

Por último, las isotermas de tipo VI siendo poco habituales, son características de procesos de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente homogéneas. En ellas cada capa comienza a formarse cuando la anterior ya está prácticamente completa. Se trata de procesos de adsorción cooperativa, donde cada capa ejerce un efecto positivo en la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

Las medidas de adsorción de gases son ampliamente empleadas para la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro. El método BET desarrollado por los científicos Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller, consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área ocupada por una de estas moléculas adsorbidas individualmente, es posible estimar el área del sólido. La superficie BET se ha calculado en el intervalo de  $P/P_0$  0.05-0.3. De la isoterma de adsorción-desorción se puede calcular también el volumen total de los poros y la distribución de tamaño de poros mediante el método DFT (*Density Functional Theory*) suponiendo un modelo de poro tipo hendidura; y el

volumen y tamaño de diámetro medio de los microporos a través del método de Dubinin-Raduskevich (DR).

### *Condiciones experimentales*

La muestra se coloca en el tubo adecuado para el instrumento y se degasifica a 300 °C durante 24 horas a una razón de calentamiento de 1 °C·min<sup>-1</sup>). Después de dejar enfriar a temperatura ambiente, se pesa cuidadosamente. Se introduce en la celda de medición una varilla de vidrio para eliminar el “volumen muerto” de la misma y se procede a la medición. Se utiliza nitrógeno líquido a una temperatura del baño de 77.35 K. El equipo utilizado para esta medición corresponde a una estación *Autosorb iQ* perteneciente al Instituto de Química Fina y Nanoquímica de la Universidad de Córdoba.

## **Caracterización galvanostática.**

### *Preparación de electrodos*

La mezcla de trabajo se compone de material activo (80%), negro de carbón (10%) y fluoruro de polivinilideno (PVDF) (10%) como aglutinante, dispersados en *N*-metilpirrolidona, previa completa disolución del PVDF a la adición del resto de componentes. Del polvo obtenido de la evaporación del disolvente se toman aproximadamente 4 mg para cada electrodo y se extiende homogéneamente sobre láminas circulares de aluminio de diámetro de 9 mm, previamente pesado, que sirve de soporte y colector de corriente previamente humedecidas con *N*-metilpirrolidona. El electrodo se deja secar a 120 °C al menos 2 horas en una estufa de vacío. Una vez seco, se pesa para determinar la cantidad exacta de material activo.



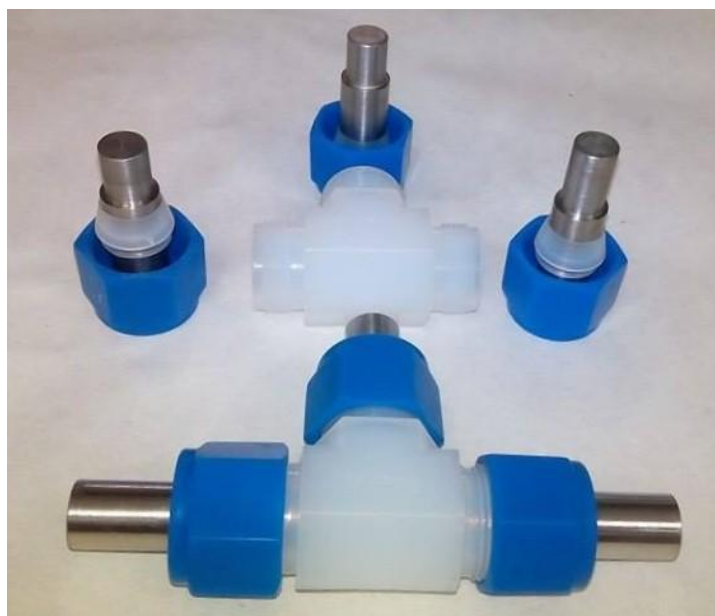
### *Técnicas de ciclado galvanostático*

El electrodo de trabajo se ensambla dentro de una “caja de guantes” (*Glove-Box*) *MbraunLabMaster 130* en atmósfera de argón, con control de las trazas de  $O_2$  y  $H_2O$  presentes. La celda de trabajo es del tipo tipo *Swagelok*<sup>®</sup> de dos electrodos (Figura 3) empleando como contraelectrodo sodio metálico y como separador de corriente una hoja de fibra de vidrio *Whatman* la cual se empapa del electrolito a usar.



**Figura 3:** Celda del tipo *Swagelok*<sup>®</sup> de dos electrodos utilizada para experimentos de ciclado galvanostático.

En el caso de la evaluación de la celda completa, se empleó una celda del tipo *Swagelok*<sup>®</sup> de tres electrodos (Figura 4), utilizando como electrodo positivo el fosfato de sodio y vanadio obtenido por el método de síntesis correspondiente; y como electrodo negativo,  $Na_{1.2}Ti_{1.8}Fe_{0.2}(PO_4)_3/C$ . Como electrodo de referencia se empleó sodio metálico; y como separador, una hoja de fibra de vidrio *Whatman* impregnado del electrolito correspondiente.



**Figura 4:** Celda del tipo *Swagelok*<sup>®</sup> de tres electrodos utilizada para experimentos de ciclado galvanostático de celda completa y medición de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Para el estudio de la ciclabilidad de la celda, las capacidades reversible

. En primer lugar, las celdas ensambladas se mantienen en relajación durante un mínimo de 15 minutos para estabilizar el voltaje inicial y, posteriormente, se someten a una serie de ciclos sucesivos de carga y descarga entre 4.0 y 2.3 V a diferentes cinéticas ' $nC$ ', siendo ésta la corriente eléctrica necesaria para que, teóricamente toda la masa del electrodo alcance la capacidad teórica para el electrodo en  $1/n$  horas. El ciclado se realizó en un equipo galvanostático multicanal *VMP*. La corriente constante requerida para la cinética deseada se aplicó a la celda y se monitoreó la variación del potencial frente a la capacidad durante los procesos de carga y descarga.

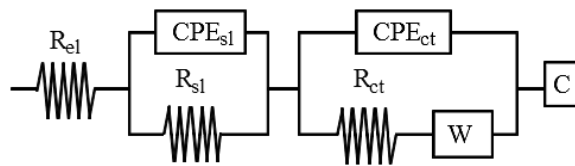
Para obtener el gráfico de polarización de celda, se reportaron los valores de valores de voltaje a los que se presentaron las mesetas de carga y descarga de los electrodos. El valor absoluto de esta diferencia se graficó contra el valor de la corriente aplicada.

## Espectroscopia de impedancia

### *Fundamento*

La impedancia,  $Z$ , se define como la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico. Los valores de impedancia se suelen representar en formato de números complejos y representar a través del diagrama de Nyquist, donde 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 ( $-Z''$ ).

Los diagramas de impedancia experimentales se ajustan matemáticamente a la representación de un circuito eléctrico equivalente, tal que la geometría del perfil puede descomponerse en parámetros con sentido físico. La Figura 5 muestra el circuito equivalente empleado en los ajustes realizados:



**Figura 5.** Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia.

Donde  $R_{el}$ ,  $R_{sl}$  y  $R_{ct}$  cuantifican los valores de resistencia a la migración iónica a través del electrolito, la capa pasivante y la reacción de transferencia de carga, respectivamente. Los elementos de fase constante (CPE) describen el comportamiento capacitivo originado en las interfaces de la capa pasivante y superficie de los electrodos, respectivamente. Finalmente,  $W$  representa la difusión de las especies iónicas en el interior de la partícula, descrito en el diagrama como una línea recta con ángulo de pendiente de aproximadamente  $45^\circ$ .

### Condiciones experimentales

Para realizar el experimento de espectroscopia de impedancia se utilizó la celda de tres electrodos tipo *Swagelok*<sup>®</sup> (Figura 4) utilizando como contraelectrodo y electrodo de referencia sodio metálico. Los datos fueron adquiridos en un sistema *SP-150 Biologic* por perturbación del voltaje a circuito abierto con una señal de CA de 5 mV desde 100 kHz a 0.001 mHz.

A partir de los valores de impedancia obtenidos en los diagramas de Nyquist, se procedió a calcular los valores de resistencia a corriente cero y los coeficientes de difusión de las muestras analizadas.

Bajo una excitación alterna de baja amplitud, la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal. Con el fin de evaluar la respuesta a la excitación alterna dos tipos de información son necesarios:

- a) Las velocidades de reacción en cada sentido (oxidación y reducción)
- b) Las velocidades de difusión de las especies redox en los alrededores del electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno.

Cuando la señal alterna se aplica, se genera una capa de difusión dependiente del tiempo. Debido a que al inicio la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de varios ciclos. Esta situación de difusión doble y electroquímica ha sido resuelta considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor donde

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad \text{y} \quad C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}} \quad \text{Ec 3}$$

$R_{ct}$  se denomina la “resistencia de transferencia de carga” y  $C_s$  es una pseudo capacitancia. Por lo tanto, un gráfico de  $R_s$  contra  $1/\omega^{1/2}$ , para el sistema en cuestión, permite obtener una línea recta de pendiente  $\sigma$  y ordenada al origen igual a  $R_{ct}$ , a partir de la cual el valor de  $i_o$  puede ser estimado.