

UNIVERSIDAD CEU SAN PABLO
CEINDO – CEU Escuela Internacional de Doctorado

PROGRAMA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LA SALUD



CEU
*Escuela Internacional
de Doctorado*

ÓXIDOS Y OXIFLUORUROS DE VANADIO COMO ELECTRODOS POSITIVOS DE BATERÍAS DE ION SODIO

TESIS DOCTORAL
presentada por
Rafael Córdoba Rojano

Dirigida por
Flaviano García Alvarado
Alois Karl Kuhn

MADRID

2022

AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE TESIS PARA SU PRESENTACIÓN

Título / Title: Óxidos y oxifluoruros de vanadio como electrodos positivos de baterías de ion sodio (Mención de Doctorado Internacional) / *Vanadium oxides and oxyfluorides as positive electrodes for sodium ion batteries (International Doctoral Mention)*

Programa de Doctorado / Doctorate program: Doctorado en Ciencia y Tecnología de la Salud / *Doctorate in Health Sciences and Technology*

Línea de investigación / Line of research: Tecnologías electrónicas y electroquímicas en salud y medio ambiente / *Health and environmental electronic and electrochemical technologies*

Por la presente, los Directores de la Tesis Doctoral realizada por D. Rafael Córdoba Rojano consideran que el trabajo realizado ha sido satisfactorio y solicitan que se proceda a tramitar su presentación, lectura y defensa siguiendo las normas establecidas para el caso.

Fdo. Dr. Flaviano García Alvarado
Director de la Tesis

Fdo. Dr. Alois Karl Kuhn
Codirector de la Tesis

Madrid, DD de MMMM de 2021

Resumen

Durante los últimos 20 años, se ha constatado que el uso de baterías de ion litio, como sistemas de almacenamiento de energía, es una tecnología de éxito. En mayor medida, esto responde a una nueva mentalidad de consumo en la que los dispositivos inteligentes portátiles (desde *smartphones* y *smartwatches* hasta vehículos eléctricos, pasando por aspiradoras inteligentes) se han vuelto cotidianos, así como a una gran preocupación por problemas medioambientales que está conduciendo a una disminución del uso de combustibles fósiles como fuente de energía. Su éxito también radica en el sobresaliente rendimiento de las baterías de ion litio frente a otras tecnologías de almacenamiento de energía. Sin embargo, a causa de la gran demanda de litio, el precio de este tipo de baterías se encuentra en aumento, y su producción a gran escala puede verse afectada debido a un agotamiento de los recursos de litio del planeta. En este contexto, la generación de baterías post-litio está experimentando un interés creciente. Entre éstas se encuentran las baterías de ion sodio.

Las baterías de ion sodio se presentan como una alternativa a las baterías de ion litio económicamente más asequible, así como más respetuosa con el medio ambiente. Por este motivo, en la última década, las investigaciones de materiales aptos para este tipo de baterías se han incrementado notablemente. Dado que el litio y el sodio presentan propiedades muy similares (ambos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos de la tabla periódica), la mayoría del conocimiento adquirido en cuanto al papel del litio en baterías de ion litio puede ser aplicado a las baterías de ion sodio, permitiendo en algunos casos el uso de materiales similares. En cuanto al carácter de estos materiales, aunque exista todo un abanico de tipos y propiedades, destacan los óxidos de metales de

transición respecto a su aplicación como electrodos positivos. Concretamente, los óxidos basados en vanadio presentan altos valores de voltaje de trabajo y capacidad específica, lo cual conduce a unos elevados valores de densidad de energía, haciendo de este tipo de compuestos un candidato de interés para su aplicación como electrodos positivos de baterías de ion sodio.

Este tipo de compuestos conforman el objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral, cuyo principal objetivo es contribuir al conocimiento y desarrollo de nuevos materiales avanzados con unas prestaciones electroquímicas mejoradas para su aplicación en baterías de ion sodio y de esta forma, aliviar el uso exhaustivo y el agotamiento de los recursos de litio, centrándose en el estudio de óxidos y oxifluoruros de vanadio. Concretamente, los materiales objeto de estudio han sido el polimorfo de alta presión HP- β - V_2O_5 y los bronceos β - $Na_{0.33}V_2O_5$ y β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$. De forma general, el trabajo de investigación presentado en esta Tesis Doctoral consiste en la evaluación del comportamiento electroquímico de los materiales estudiados, así como en una exhaustiva caracterización estructural de los compuestos de intercalación que forman, estableciendo de esta forma una relación entre composición, estructura, propiedades y prestaciones electroquímicas.

En cuanto a la estructura de esta Memoria de Tesis, tras una introducción en la que se describen los materiales y compuestos usados como electrodos tanto en baterías de ion litio como de ion sodio, así como el fundamento teórico de las técnicas de caracterización empleadas en el curso de la investigación, la sección de resultados y su interpretación se halla dividida en cinco capítulos:

1. El primero de estos capítulos consiste en un estudio preliminar del polimorfo de alta presión HP- β - V_2O_5 . Por un lado, se establece una comparativa entre este compuesto y su homólogo, el polimorfo de presión ambiente α - V_2O_5 , que se trata del compuesto de partida para la síntesis de alta presión del HP- β - V_2O_5 . Dicha comparativa

muestra cómo las propiedades morfológicas y estructurales, así como electroquímicas en cuanto a su uso como electrodo positivo de baterías de ion sodio, cambian de forma radical con la transición de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ a $\text{HP-}\beta\text{-V}_2\text{O}_5$. Por otro lado, los resultados electroquímicos $\text{HP-}\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ revelan un cambio estructural irreversible producido por la intercalación de iones sodio. A pesar del carácter irreversible de esta transformación, la reacción de inserción y extracción de sodio es reversible. Por lo tanto, con el objetivo de profundizar en este aspecto, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de un electrodo *pristine* y un electrodo ciclado (*post-mortem*).

2. La riqueza estructural del $\text{HP-}\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ encontrada en la reacción de intercalación de iones sodio en este compuesto ha dado lugar a la investigación incluida en el capítulo posterior. Éste comprende una caracterización estructural exhaustiva del $\text{HP-}\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ y las fases sodiadas $\text{HP-}\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Este estudio estructural demuestra que es posible comprobar que el mencionado cambio irreversible conlleva un cambio en el grupo espacial del compuesto, desde $P2_1/m$ a $C2/m$, así como a un aumento de su celda unidad al doble del tamaño original, a lo largo de la dirección *a*. El estudio de las fases sodiadas $\text{HP-}\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ se extiende al ámbito cinético y del entorno químico, revelándose cambios en el estado de oxidación del vanadio y en el coeficiente de difusión de sodio acordes con la intercalación de iones sodio y la formación de fases sodiadas en el sistema $\text{Na} - \text{HP-}\beta\text{-V}_2\text{O}_5$.
3. A continuación, se incluye el trabajo llevado a cabo para la optimización de las prestaciones electroquímicas del $\text{HP-}\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ en celdas de sodio, concretamente, en cuanto a su ciclabilidad y a su comportamiento a altas densidades de corriente. Por un lado, se ha pretendido disminuir el tamaño de partícula, con el objetivo de

aumentar la superficie específica y favorecer la reacción electroquímica del material con los iones sodio, acortando la longitud del recorrido de difusión. Por otro lado, se ha procedido al recubrimiento del HP- β -V₂O₅ con carbón para mejorar la conductividad eléctrica del composite. Asimismo, se han empleado distintos electrolitos, algunos de ellos no basados en carbonatos, que podrían ser la principal razón de la reacción del electrolito con el electrodo de sodio que provoca la pérdida de capacidad observada. Finalmente, se ha evaluado la respuesta de celdas electroquímicas que combinan varios de los aspectos de optimización descritos con la intención de obtener las mejores prestaciones electroquímicas posibles.

4. En el siguiente capítulo, se presenta la investigación tanto estructural como electroquímica del sistema Li – HP- β -V₂O₅ que completa los resultados encontrados en la literatura. La principal motivación de dicho estudio es establecer una comparativa con el sistema Na – HP- β -V₂O₅. Realizando experimentos *in situ/operando* análogos en este sistema es posible comparar las diferentes estructuras de las fases litiadas/sodiadas en ambos sistemas. Entre estos resultados estructurales, destaca la ausencia de cambios estructurales irreversibles durante la intercalación de litio, debido probablemente al menor tamaño de éste respecto al sodio. Asimismo, se estudia el rendimiento electroquímico de este sistema, además de la respuesta cinética y la difusión de litio en el HP- β -V₂O₅, que ponen de relieve las diferencias entre los sistemas de litio y sodio.
5. Una sustitución parcial de oxígeno por flúor en un óxido dado puede dar lugar a un aumento del potencial de reducción del compuesto en cuestión (lo cual se traduce en un aumento de la densidad de energía que puede alcanzar el mismo), ya que el flúor, al tratarse de un elemento más electronegativo que el oxígeno, provoca un

aumento de la ionicidad del enlace con el vanadio. Al mismo tiempo, la sustitución parcial hace posible que se mantenga la funcionalidad de la estructura tipo óxido, en el caso de que sea apropiada para la intercalación de litio y sodio. Así, el último capítulo referente a resultados experimentales aborda el estudio de la sustitución parcial de oxígeno por flúor en el óxido (bronce) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, dando lugar al oxifluoruro $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$. La investigación realizada compara ambos bronce, tanto en lo referente a su morfología y estructura, como al comportamiento electroquímico de ambos compuestos, con el objetivo de analizar cómo afecta la fluoración del óxido.

Abstract

During the last 20 years, it is evident the fact that the use of lithium ion batteries as energy storage systems has become a successful technology. This is largely caused by a new consumer behavior, which implies a higher use of smart, portable devices (like, smartphones, smartwatches, electric vehicles, vacuum cleaner robots...); as well as by environmental concerns, which are leading people to refraining to use fossil fuels as energy source. In addition, the success of the lithium ion batteries also lies in their excellent performance when compared with other energy storage technologies. However, the price of this kind of batteries is increasing, and they may face some limitations regarding large-scale production due to a shortage of lithium resources. All of which is caused by such a high demand of this metal. Because of that, the generation of post-lithium batteries is showing a rising interest among which sodium ion batteries are included.

Sodium ion batteries are a cheaper, more environmentally friendly alternative to the lithium ion batteries. Therefore, during the last decade, investigations are focused on the search of suitable materials for this kind of batteries. Since lithium and sodium exhibit similar properties (both belonging to the alkali group in the periodic table), most of the knowledge acquired in lithium ion batteries concerning the role of lithium ions can be applied to sodium ion batteries, thus, similar materials can be used in some cases. Regarding the nature of these materials, even if there is a huge variety of types and properties, transition metal oxides stand out as positive electrodes. Specifically, the oxides based on vanadium show high operating voltage and specific capacity, which leads to high values of energy density. Therefore, vanadium oxides constitute an interesting candidate for positive electrodes of sodium ion batteries.

ABSTRACT

This kind of compounds are the main subject of study of this Thesis, whose main objective is to contribute to the knowledge and development of new advanced materials that exhibit an improved electrochemical performance for sodium ion batteries, focusing on the study of vanadium oxides and oxyfluorides and therefore, to alleviate the exhaustive use and the shortage of the lithium resources. Specifically, the studied compounds have been the high-pressure polymorph HP- β - V_2O_5 and the bronzes β - $Na_{0.33}V_2O_5$ and β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$. In a general manner, the researching work presented in this Thesis consists in the evaluation of the electrochemical behavior of the studied compounds, as well as in their exhaustive structural characterization, thus establishing a relation between composition, structure, properties and electrochemical performance.

Regarding the structure of this Thesis, firstly, there is an introduction where the materials and compounds used as electrodes for lithium ion and sodium ion batteries are described, as well as the theoretical background of the characterization techniques that have been employed along this work. After that, the experimental section, including the results and their interpretation, is divided into five chapters:

1. The first chapter reports a preliminary study of the high-pressure polymorph HP- β - V_2O_5 . On one hand, a comparison between this compound and its homologous, the ambient pressure polymorph α - V_2O_5 , is established. This ambient pressure phase is the starting material for the high-pressure synthesis of HP- β - V_2O_5 . The said comparison exposes radical changes caused by the α -to- β phase transition concerning morphology and structure, as well as the electrochemical behavior as positive electrode for sodium ion batteries. On the other hand, the electrochemical results of HP- β - V_2O_5 reveal an irreversible structural change caused by the intercalation of sodium ions. In spite of this irreversibility, the reaction of (de)intercalation of sodium is reversible. Therefore, a comparative study of pristine and cycled (*post-mortem*) electrodes is included in this chapter as well.

2. The following chapter presents an exhaustive structural study of HP- β -V₂O₅ and its HP- β -Na_xV₂O₅ sodiated phases, motivated by the structural richness of HP- β -V₂O₅ upon sodium intercalation. This structural study allows to determine that the previously mentioned structural irreversibility causes the space group of the compound to change from *P2₁/m* to *C2/m*, as well as an increase of the unit cell, which is roughly doubled along the *a* direction. The study of the sodiated HP- β -Na_xV₂O₅ phases is extended to their kinetics and chemical environment, which reveals changes in the oxidation state of vanadium and in the sodium diffusion coefficient upon sodium intercalation and progressive formation of the sodiated phases within the Na – HP- β -V₂O₅ system.

3. Afterwards, a process of optimization of the electrochemical response of HP- β -V₂O₅ vs. Na is presented. Specifically, an improvement of its cyclability and its behavior at high current rates is intended. One of the optimization procedures applied consists in decreasing the size of particles of HP- β -V₂O₅, aiming to increase the specific surface and to enhance the electrochemical reaction of the compound with sodium ions, shortening the diffusion path length. Another applied procedure is the carbon coating of HP- β -V₂O₅ in order to improve its electrical conductivity. Besides, different electrolytes were evaluated, including non-carbonate based electrolytes, due to the fact that solvents based on carbonates may react with the sodium electrode and therefore, cause the previously observed loss of capacity. Finally, the response of electrochemical cells bearing several optimization procedures are evaluated, in order to obtain the best electrochemical performance as possible.

4. In the next chapter, a structural and electrochemical characterization of the Li – HP- β -V₂O₅ system is reported, which complements the results found in the literature. The main objective of this study is to establish a comparison with the Na – HP- β -V₂O₅ system. Carrying out analogous *in situ/operando* experiments upon this system allows to compare the different structures of the lithiated/sodiated phases formed in both systems. Among these structural results, particularly noteworthy is the absence of irreversible structural changes upon lithium intercalation, likely due to lithium being smaller than sodium. In addition, the electrochemical performance of this system is studied, as well as the kinetics and lithium diffusion in HP- β -V₂O₅, which exposes the differences between lithium and sodium systems.

5. A partial substitution of oxygen by fluorine in a given oxide may cause an increase of the redox potential of the compound, which leads to a higher energy density. This is due to the properties of fluorine, more electronegative than oxygen, entails an increase of the ionicity of the bond with vanadium. In addition, the partial substitution allows to keep the functionality of the structure of the oxide regarding its capacity to intercalate lithium or sodium, that being the case. The last chapter of experimental results consists in the study of the partial substitution of oxygen by fluorine in the oxide β -Na_{0.33}V₂O₅, leading to the oxyfluoride Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}. The researching work compares both bronzes not only concerning their morphology and structure, but also the electrochemical behavior of both compounds, aiming to study the influence of the incorporation of fluorine to the oxide.

Agradecimientos / *Acknowledgements*

Son muchas las personas que han hecho posible que hoy esté escribiendo estas líneas. Sin su contribución, la cual pretendo hacer constar por escrito en este apartado, no habría sido posible que esta Tesis Doctoral se hubiera llevado a cabo.

Me gustaría empezar dando las gracias a mis directores de Tesis, el Dr. Flaviano García y el Dr. Alois Kuhn, por haberme brindado la oportunidad de poder realizar este trabajo bajo su dirección. Muchas gracias no sólo por permitirme vivir mi primera experiencia verdadera como investigador y contribuir enormemente en mi formación científica, sino también por la confianza depositada en mí y por el apoyo prestado a largo de todos estos años. En pocas palabras, trabajar codo con codo con ellos ha sido toda una experiencia.

De igual modo, quiero extender este agradecimiento a todos los investigadores que forman parte del grupo CEU ESYMAT: Pilar Díaz, Ulises Amador, Maite Azcondo y todos los *juniors* que han pasado por el 2.04. A nivel profesional por su ayuda y apoyo, y a nivel personal por acogerme y tratarme como uno más.

No podría dejarme atrás a mis compañeros del Departamento de Química y Bioquímica, los/las investigadores/as del grupo CEMBIO. Gracias por los buenos momentos compartidos a lo largo de todos estos años.

También quiero expresar mi agradecimiento al Laboratorio de Altas Presiones de la Universidad Complutense de Madrid y en especial, a José

AGRADECIMIENTOS / ACKNOWLEDGEMENTS

Manuel Gallardo, que tiene bastante culpa de que este trabajo se haya llevado a cabo, siendo el artífice de la síntesis del principal compuesto estudiado en esta tesis

Por supuesto, al personal del CAI de difracción de rayos X de la Universidad CEU – San Pablo, a Ulises Amador y María Mellado, por los servicios (y paciencia) prestados, que constituyen prácticamente la mitad de este trabajo.

A María José Torralvo del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid, por las medidas BET, que han resultado ser imprescindibles para gran parte de esta tesis.

A François Fauth, por la inestimable ayuda prestada durante la estancia en el sincrotrón ALBA, en Barcelona, sin la cual, el análisis estructural de los compuestos estudiados a partir de experimentos *in situ/operando* incluido en este trabajo no habría sido posible.

I would like to express my gratitude to Helmut Ehrenberg and Sonia Dzoke for allowing me to work within their group at the Institute of Applied Materials – Energy Storage Systems (IAM – ESS), at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT). It could not have been a more fruitful stay because of the great amount of new techniques that I used and learnt about. Also, I would like to thank all the people from that group I worked with for being so kind to me. Qiang, Angelina, Julian, Kristina, Noha, everybody... it was very nice to meet you. Of course, I want to thank Oleksandr Dolotko for his help and services concerning the *in situ* XRD experiments and for the interesting, scientific discussions we had about my compounds; as well as Julia Maibach, not only for the XPS measurements but also for her kindness and willingness to explain me how this technique works. Finally, I would also like to thank Heinz Goebel and Luis Sanchez-Neudeck for being so kind and for their willingness to help me with any IT issue I had. I hope to see all these people soon.

También me gustaría agradecer al personal del Grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba, en especial a Julián Morales y Álvaro Caballero, que supieron inculcarme el interés por el mundo de las baterías y la electroquímica allá por 2016.

Por último, para cerrar este bloque científico, me gustaría hacer una mención especial a Emilio Morán, quien creo que es la persona a la que más le debo el haber realizado esta investigación. Emilio no sólo supo transmitirme su conocimiento durante mi máster, hacer que me interesara por las baterías de sodio, orientarme y animarme a empezar una tesis, sino que se podría decir que fue la mente pensante que puso la primera piedra de gran parte del trabajo de investigación de esta tesis. Por todo ello, no puedo estarle más agradecido.

Ya en el marco personal, me gustaría agradecer a mis amigxs por ser lxs mejores amigxs que se pueden tener. Muchas gracias por alegraros de mis alegrías y estar ahí con mis penas, y por cuidarme en general. Os quiero mucho.

También, como no, a mi familia, especialmente a mi madre, a mi padre y a mi hermano. Gracias a ellos, a su educación y a su esfuerzo, soy quien soy a día de hoy, así que un pedacito de esta tesis también se la debo a ellos. También os quiero mucho (aunque no lo diga tanto).

Y por último, a la persona que ha sido lo más importante para mí a lo largo de todo este camino que ha sido la tesis (y también en lo que sea que venga después). Muchas gracias por enseñarme todo lo bueno y lo bonito que se puede enseñar, por estar tan orgullosa de mí, por tu cariño, por hacerme sentir tan bien, por conseguir que me ría tanto...(puedo estar así todo el día). Son cosas por las que no se tiene que dar las gracias pero yo te estoy muy agradecido. Te quiero mucho, Elena.

*Let's keep rising to the top
and don't let nobody stop us.*

*Just keep trying,
keep on giving to each other,
spread some love a little further.*

*Keep on giving all you got,
I said we're rising to the top.*

"Rising to the top", Keni Burke

Lista de abreviaturas

AC	Corriente alterna
AEY	Auger Electron Field
BVS	Bond-valence sum
CE	Contraelectrodo
CEI	Cathode-Electrolyte Interface
CPE	Elemento de fase constante
CV	Voltametría cíclica
DEC	Carbonato de dietilo
DMC	Carbonato de dimetilo
DPL	Longitud del recorrido de difusión
DRX/XRD	Difracción de rayos X / X-ray diffraction
EC	Carbonato de etileno
ED	Difracción de electrones
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EXAFS	Extended X-ray Absorption
GITT	Galvanostatic Intermittent Titration Technique
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
LCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
LMO	LiMnO_2

LISTA DE ABREVIATURAS

LNMO	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$
LNO	LiNiO_2
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
MS	Espectrometría de masas
NASICON	Na Super Ionic Conductor
ND	Difracción de neutrones
NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PC	Carbonato de propileno
PEIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática
PITT	Potentiostatic Intermittent Titration Technique
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
RE	Electrodo de referencia
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEI	Solid Electrolyte Interface
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SD	Difracción sincrotrón
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEY	Total Electron Yield
TFY	Total Fluorescence Yield
UV-VIS	Ultravioleta-visible
WE	Electrodo de trabajo
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Spectrum
XAS	Espectroscopía de absorción de rayos X
XEDS	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XWDS	Espectroscopía de rayos X por dispersión de longitud de onda

Índice general

Capítulo 1. Introducción	1
1. Aspectos básicos de una batería	4
2. Baterías secundarias o recargables.....	6
2.1. Baterías de plomo-ácido	7
2.2. Baterías de níquel-cadmio y níquel-metal hidruro	7
2.3. Baterías de sal fundida	8
2.4. Baterías de litio metal e ion litio	9
2.4.1. Electrodo positivo	12
2.4.2. Electrodo negativo	18
2.4.3. Electrolitos	21
2.5. Generación de baterías post-litio	25
3. Baterías de ion sodio	27
3.1. Electrodo negativo	29
3.1.1. Compuestos carbonáceos	29
3.1.2. Óxidos de titanio	30
3.1.3. Aleaciones de sodio.....	31
3.2. Electrodo positivo.....	33
3.2.1. Óxidos de metales de transición.....	33
3.2.1.1. Óxidos laminares.....	34
3.2.1.2. Óxidos con estructura tipo túnel	39
3.2.2. Compuestos tipo azul de Prusia	40
3.2.3. Compuestos polianiónicos	41
3.2.3.1. Fosfatos.....	41
3.2.3.2. Pirofosfatos	42
3.2.3.3. Fluorofosfatos.....	43

3.2.3.4. Sulfatos	44
3.2.4 Comparativa de los electrodos positivos descritos	44
4. Electrodos positivos basados en vanadio para baterías de ion Na.....	47
4.1. Óxidos de vanadio	48
4.1.1. V_2O_5	48
4.1.1.1. Polimorfo de alta presión: HP- β - V_2O_5	51
4.1.2. VO_2	54
4.2. Bronces de vanadio	55
4.2.1. Na_xVO_2	55
4.2.2. NaV_3O_8	56
4.2.3. β - $Na_{0.33}V_2O_5$	57
4.3. Compuestos polianiónicos basados en vanadio	61
4.3.1. Fosfatos y pirofosfatos.....	62
4.3.2. Oxifluoruros	64
4.3.2.1. β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$	66
4.3.3. Fluorofosfatos	67
Referencias.....	69

Capítulo 2. Motivación, hipótesis y objetivos..... 89

Capítulo 3. Métodos y técnicas experimentales..... 97

1. Métodos de síntesis	99
1.1. Síntesis a alta presión	99
1.2. Método cerámico	101
1.3. Preparación de muestras oxidadas	102
1.4. Molienda mecánica.....	103
1.5. Recubrimiento con carbón.....	105
2. Caracterización estructural y morfológica	106
2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	106
2.1.1. Difracción de rayos X <i>in situ/operando</i>	110
2.2. Difracción sincrotrón	111
2.3. Difracción de neutrones (ND)	113

2.4. Microscopía electrónica	114
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	115
2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	116
2.4.3. Difracción de electrones (ED)	117
2.5. Método BET: adsorción – desorción de nitrógeno	118
3. Caracterización química	119
3.1. Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (XEDS) y de longitud de onda (XWDS)	119
3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	120
3.3. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	122
3.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)	125
3.5. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	127
3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	128
3.7. Método de la suma del enlace de valencia	129
4. Preparación de los electrodos	130
5. Celdas electroquímicas.....	132
5.1. Celdas tipo botón	132
5.2. Celdas Swagelok de 2 electrodos.....	133
5.3. Celdas Swagelok de 3 electrodos.....	134
5.4. Celdas para medidas <i>in situ</i>	136
6. Caracterización electroquímica.....	137
6.1. Técnicas galvanostáticas.....	137
6.2. Técnicas potencioestáticas.....	139
6.2.1. Determinación del comportamiento capacitivo/faradaico del mecanismo de intercalación	140
6.2.2. Determinación del tipo de mecanismo de intercalación	143
6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica potencioestática..	148
6.3.1. Transporte iónico a través del electrolito	148
6.3.2. Transferencia de carga.....	149
6.3.3. Doble capa eléctrica	150
6.3.4. Capa de pasivación SEI	151
6.3.5. Difusión.....	152

6.3.6. Circuito Randles	153
7. Determinación del coeficiente de difusión por métodos electroquímicos.....	155
7.1. Factor dinámico determinado mediante PEIS.....	156
7.2. Factor dinámico determinado mediante PITT	160
Referencias.....	162

Chapter 4. Study and characterization of high-pressure polymorph β -V₂O₅ as positive electrode for sodium ion batteries .. 167

1. Structural and morphological characterization	169
2. Chemical characterization.....	176
3. Electrochemical characterization	182
4. Comparison of pristine and <i>post-mortem</i> HP- β -V ₂ O ₅	188
Conclusions.....	196
References	197

Chapter 5. Characterization of sodium intercalated HP- β -Na_xV₂O₅ phases (0 < x ≤ 1)..... 201

1. The phase diagram of the Na – HP- β -V ₂ O ₅ system	203
2. Structural characterization of HP- β -Na _x V ₂ O ₅ phases.....	209
3. Chemical characterization of HP- β -Na _x V ₂ O ₅ phases	218
4. Evaluation of kinetics and mass diffusion of sodium in HP- β -Na _x V ₂ O ₅ phases	223
4.1. Determination of sodium diffusion coefficient from EIS.....	223
4.2. Determination of sodium diffusion coefficient from PITT	229
Conclusions.....	231
References	232

Chapter 6. Optimization of electrochemical performance of HP- β -V₂O₅ as positive electrode for sodium ion bateries 235

1. Optimization of electrochemical performance of HP- β -V ₂ O ₅	237
1.1. Particle size reduction.....	238
1.2. Carbon coating	246

1.3. Use of different electrolytes	250
2. Combination of investigated optimization procedures.....	252
3. Evaluation of mass diffusion of sodium and kinetics of optimized cells	255
4. Comparison of faradaic/capacitive contributions to the mechanism of sodium ion migration in as-prepared and optimized HP- β -V ₂ O ₅	261
Conclusions.....	268
References	267

Chapter 7. Study and characterization of HP- β -V₂O₅ as positive electrode for lithium ion batteries 271

1. The phase diagram of the Li – HP- β -V ₂ O ₅ system.....	273
2. Structural characterization of HP- β -Li _x V ₂ O ₅ phases.....	278
3. Electrochemical characterization of HP- β -V ₂ O ₅ as positive electrode for lithium ion batteries	285
4. Comparison of faradaic/capacitive contributions to the mechanism of lithium ion migration in HP- β -V ₂ O ₅	286
5. Evaluation of kinetics and mass diffusion of lithium in HP- β -Li _x V ₂ O ₅ phases	289
5.1. Determination of lithium diffusion coefficient from EIS.....	291
5.2. Determination of lithium diffusion coefficient from PITT	292
Conclusions.....	293
References	296

Chapter 8. Study and characterization of bronzes β -Na_{0.33}V₂O₅ and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}: influence of partial substitution of oxygen by fluorine 299

1. Structural, compositional and morphological characterization	302
2. Chemical characterization.....	310
2.1. X-ray Absorption Spectroscopy	310
2.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy	312
2.3. Bond-valence sum method	315
2.4. Computational study and determination of density of states.....	318
3. Electrochemical characterization	322

4. Preparation of oxidized bronzes β' -V ₂ O ₅ and β' -V ₂ O _{4.67} F _{0.33}	329
5. Evaluation of kinetics and mass diffusion of sodium.....	330
5.1. Determination of sodium diffusion coefficient from EIS.....	334
Conclusions.....	332
References	336

Chapter 9. Conclusions 343

Appendix A. Structural results of sodiated HP- β -Na_xV₂O₅ phases.. 355

1. Structural results of Na _{0.4} V ₂ O ₅	358
2. Structural results of Na _{0.7} V ₂ O ₅	360
3. Structural results of κ -V ₂ O ₅	362

Appendix B. Structural results of lithiated HP- β -Li_xV₂O₅ phases.....365

1. Structural results of Phase 1 – Li _{0.1} V ₂ O ₅	368
2. Structural results of Phase 2-3 – Li _{0.5} V ₂ O ₅	370
3. Structural results of Phase 2-3 – Li _{0.8} V ₂ O ₅	372
4. Structural results of Phase 4 – Li _{1.6} V ₂ O ₅	374
5. Structural results of Phase 5 – Li ₂ V ₂ O ₅	376

Appendix C. Structural results of bronzes β -Na_{0.33}V₂O₅ and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}.....379

1. Structural results of β -Na _{0.33} V ₂ O ₅ oxide.....	382
2. Structural results of β -Na _{0.33} V ₂ O _{4.67} F _{0.33} oxyfluoride.....	383

Índice de figuras

1.1.	Representación esquemática de una celda electroquímica.....	5
1.2.	Estimación del número de ventas de vehículos eléctricos a escala mundial en la nueva década.....	11
1.3.	Representación esquemática que ilustra las diferencias entre las baterías de ion litio y las baterías de litio	12
1.4.	Estructura de los óxidos laminares tipo LiMO_2 compuesta por láminas de octaedros MO_6 entre las que se encuentran los iones Li^+	14
1.5.	Estructura de los compuestos tipo espinela compuesta por octaedros MO_6 entre los que se encuentran los iones Li^+ ocupando las posiciones tetraédricas.....	15
1.6.	Estructura tipo olivino, característica del LiFePO_4 , formada por octaedros FeO_6 y tetraedros PO_4 que forman túneles en los que se encuentran los iones Li^+	16
1.7.	Compuestos basados en carbón con distintas estructuras: a) grafito, b) fullereno C_{60} y c) nanotubo de carbono	19
1.8.	Distribución mundial de los distintos recursos naturales de litio	26
1.9.	Número de publicaciones relacionadas con baterías de ion sodio por año desde 1975 hasta 2020.....	27
1.10.	Comparativa de los costes de producción de baterías Li ion y Na ion	29
1.11.	Estructuras y patrones estructurales de los óxidos laminares a) tipo O3 y b) tipo P2.....	35
1.12.	Estructuras y patrones estructurales de los óxidos laminares a) tipo O2 y b) tipo birnesita.....	36
1.13.	Estructura característica de los óxidos laminares tipo túnel	40
1.14.	Estructura característica de los pirofosfatos $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$: a) trigonal y b) ortorrómbica.....	43

ÍNDICE DE FIGURAS

1.15. Estructura ortorrómbica característica de los fluorofosfatos $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$	44
1.16. Distribución de la capacidad específica y voltaje de trabajo de los distintos tipos de electrodos positivos descritos para baterías de ion Na	46
1.17. Estructura laminar del V_2O_5	49
1.18. Coordinación octaédrica de los átomos de vanadio V1 y V2	53
1.19. Estructura laminar del HP- β - V_2O_5	54
1.20. Estructura del VO_2 (B)	55
1.21. Perfil E vs. x de una celda con Na_xVO_2 como electrodo positivo	56
1.22. Nomenclatura aplicada a las distintas fases del bronce $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ en cuanto a su contenido en sodio	57
1.23. Estructura correspondiente a la fase β - del bronce $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	58
1.24. Coordinación de los átomos de vanadio V, V' y V'' que conforman la estructura del bronce β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	59
1.25. Estructura característica del NASICON $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	63
1.26. Estructura característica del fluorofosfato $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	68
3.1. a) Prensa de alta presión Conac y controlador; b) Componentes de la celda de presión	100
3.2. a) Molino planetario Frisch modelo Pulverisette 7; b) Tarro de molienda con bolas de circonia en su interior	104
3.3. Esquema del fundamento de la técnica de difracción de rayos X	107
3.4. Difractómetro de alta resolución Bruker D8	109
3.5. Representación esquemática de una instalación sincrotrón	112
3.6. Esquema del funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido.....	115
3.7. Esquema del funcionamiento de la microscopía electrónica de transmisión	116
3.8. Espectro característico de espectroscopía de absorción de rayos X.....	123
3.9. Representación esquemática de los fenómenos que tienen lugar durante un experimento de espectroscopía de absorción de rayos X.....	124

3.10. a) Celda tipo botón CR2032 ensamblada junto a un portapilas; b) Componentes de una celda tipo botón CR2032; c) Representación de la disposición de los componentes de la celda	133
3.11. a) Componentes de una celda Swagelok; b) Celda Swagelok ensamblada; c) Representación de la disposición de los componentes en el interior de la celda	135
3.12. a) Celda Swagelok de 3 electrodos ensamblada; b) Representación de la disposición de los componentes en el interior de la celda	136
3.13. Representación de la caras interior y exterior de una carcasa para celdas <i>in situ</i>	137
3.14. a) Serie de voltametrías cíclicas obtenidas a distintas velocidades de barrido; b) Vista en detalle de la zona recuadrada en la Fig. 3.14a; c) Representación y ajuste de los puntos tomados en la Fig. 3.14b en una gráfica $I/v^{1/2}$ frente a $v^{1/2}$; d) Voltamperograma en el que se señala en gris el área correspondiente a la contribución capacitiva al mecanismo de intercalación	143
3.15. Representación esquemática del mecanismo de intercalación monofásico o de solución sólida.....	144
3.16. Representación esquemática del mecanismo de intercalación bifásico	145
3.17. Representaciones de voltaje y corriente frente al tiempo en sistemas que a) se comportan según un mecanismo de segundo orden; b) se comportan según un mecanismo de primer orden con la velocidad de avance de la interfase como factor limitante; c) se comportan según un mecanismo de primer orden con la difusividad de la especie en la nueva fase como factor limitante; y d) se comportan según un mecanismo de primer orden en el que se produce un incremento del área superficial de la interfase	147
3.18. Gráfica Nyquist de la impedancia opuesta al transporte iónico a través del electrolito.....	149
3.19. Gráfica Nyquist de la impedancia opuesta a la transferencia de carga.....	151
3.20. Gráfica Nyquist de la impedancia opuesta a la difusión.....	153
3.21. Gráfica Nyquist de la impedancia de un circuito Randles	154

3.22. a) Gráfico Nyquist de un sistema ideal que se comporta según un circuito Randles con dos pares R-C en serie; b) Método gráfico para la determinación de A_w , cuyo valor equivale a la pendiente de la recta obtenida.....	157
3.23. a) Gráfico Nyquist de un sistema no ideal; b) Método gráfico para la determinación de A_w	159
3.24. a) Evolución de I respecto a t a un voltaje dado; b) Método gráfico para la determinación de $(I\sqrt{t})^2$ donde se cumplen condiciones de difusión semi-infinita	161
4.1. XRD patterns from α -V ₂ O ₅ and HP- β -V ₂ O ₅ polymorphs	170
4.2. HP- β -V ₂ O ₅ patterns fitted by the Rietveld method and obtained by means of a) X-ray diffraction, b) neutron diffraction and c) synchrotron diffraction	172
4.3. SEM images of a) α -V ₂ O ₅ and b) HP- β -V ₂ O ₅	175
4.4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of HP- β -V ₂ O ₅	176
4.5. a) Diffuse reflectance spectrum of HP- β -V ₂ O ₅ powder; b) Kubelka-Munk plot of diffuse reflectance spectrum of HP- β -V ₂ O ₅	177
4.6. XPS spectra of a) α -V ₂ O ₅ and b) HP- β -V ₂ O ₅ in the selected region 506 – 545 eV	179
4.7. a) X-ray absorption spectra of α -V ₂ O ₅ and HP- β -V ₂ O ₅ polymorphs; b) Derivative plot of X-ray absorption spectra of α -V ₂ O ₅ and HP- β -V ₂ O ₅	181
4.8. Cyclic voltammograms corresponding to the first three cycles of a HP- β -V ₂ O ₅ vs. Na cell.....	183
4.9. First three discharge-charge cycles at C/20 of a HP- β -V ₂ O ₅ vs. Na cell	184
4.10. Specific capacity vs. Na ⁺ /Na as a function of number of cycles for HP- β -V ₂ O ₅ at different current rates and commercial α -V ₂ O ₅ at C/20 rate.....	186
4.11. Variation of specific capacity of a sodium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ at different, successive C/n current rates.....	187
4.12. SEM images of a) a pristine HP- β -V ₂ O ₅ electrode, and b) a HP- β -V ₂ O ₅ electrode after 150 discharge-charge cycles at C/5 rate.....	189

4.13. XRD patterns of a) pristine and b) <i>post-mortem</i> HP- β -V ₂ O ₅ after 150 cycles.....	190
4.14. a) Nyquist plots of HP- β -V ₂ O ₅ and their fitting: pristine and after cycles 4 and 150; b) Detailed view of the selected region of Fig 4.14a.....	193
4.15. Graphic determination of the Warburg coefficient A_W of pristine HP- β -V ₂ O ₅ and after 150 cycles.....	195
5.1. Open circuit voltage discharge-charge cycle of HP- β -V ₂ O ₅	205
5.2. Potential/current evolution with time of a HP- β -V ₂ O ₅ vs. Na cell run under potentiostatic intermittent conditions	206
5.3. Detailed view of selected sections of the potential/current vs. time plots displayed in Figure 5.2	207
5.4. Potential/current as a function of intercalated sodium of a HP- β -V ₂ O ₅ vs. Na cell run under potentiostatic intermittent conditions.....	209
5.5. a) E vs. x profile of an <i>in situ</i> sodium half-cell bearing HP- β -V ₂ O ₅ as positive electrode; b) Contour plot of SD patterns for selected regions collected during the electrochemical cycling	210
5.6. Representation of the structural change of HP- β -V ₂ O ₅ caused by the sodium intercalation	211
5.7. Evolution of cell parameters a , b , c , angle β and unit cell volume obtained from an <i>in situ</i> HP- β -V ₂ O ₅ versus Na cell	215
5.8. Selected angular range of SD patterns of the sodiated phases formed during an electrochemical cycle	217
5.9. a) Waterfall plot of X-ray absorption spectra measured in an <i>in situ</i> sodium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ during a discharge-charge cycle; and b) derivative plot of absorption spectra displayed in Fig. 5.9a.....	220
5.10. a) X-ray absorption spectra of HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases, b) derivative plot of absorption spectra displayed in Fig. 5.10a.....	221
5.11. XPS spectra of <i>ex situ</i> HP- β -Na _x V ₂ O ₅ electrodes with different sodium contents.....	223
5.12. Nyquist plots of HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases formed during the electrochemical cycling	224

5.13. Evolution of total resistance with the progressive formation of sodiated HP- β -Na _x V ₂ O ₅ phases.....	225
5.14. a) and c) Nyquist plot of impedance measured between electrodes of a 3-electrode cell, with a) pristine HP- β -V ₂ O ₅ and c) Na _{0.7} V ₂ O ₅ as working electrode; b) and d) Impedance imaginary part versus frequency profile of a 3-electrode cell, with b) pristine HP- β -V ₂ O ₅ and d) Na _{0.7} V ₂ O ₅ as working electrode.....	227
5.15. Graphic determination of Warburg coefficient A_W of pristine HP- β -V ₂ O ₅ , Na _{0.7} V ₂ O ₅ and κ -V ₂ O ₅ compounds	228
5.16. a) Current relaxation versus time obtained through PITT technique from pristine HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases; b) Graphic determination of \sqrt{t} values for pristine HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases	230
5.17. Evolution of sodium diffusion coefficient, determined through PITT and EIS techniques, with the progressive formation of sodiated HP- β -Na _x V ₂ O ₅ phases.....	231
6.1. XRD patterns of the powder obtained after milling with and without carbon (planetary mill)	239
6.2. Evolution of specific capacity vs. Na ⁺ /Na at C/20 with the number of cycles for as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and milled with carbon (planetary mill)	240
6.3. XRD patterns from as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and HP- β -V ₂ O ₅ after milling with and without carbon (vibration mill).....	241
6.4. Evolution of specific capacity vs. Na ⁺ /Na at C/20 with number of cycles for as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and after milling with carbon (vibration mill)	242
6.5. XRD patterns from as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and milled under the most energetic conditions of the vibration mill	243
6.6. Evolution of specific capacity vs. Na ⁺ /Na at C/20 with the number of cycles for as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and milled for 45 minutes at 22 Hz in a vibration mill	244
6.7. SEM images of a) as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and b) HP- β -V ₂ O ₅ -1515	245
6.8. IR spectra of glucose and C@HP- β -V ₂ O ₅	247
6.9. XRD pattern of C@HP- β -V ₂ O ₅	247

6.10. TEM images of selected particles of C@HP- β -V ₂ O ₅	249
6.11. Evolution of specific capacity vs. Na ⁺ /Na at C/20 with number of cycles for as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ and C@HP- β -V ₂ O ₅	250
6.12. Evolution of specific capacity with number of cycles for as-prepared HP- β -V ₂ O ₅ vs. Na ⁺ /Na at C/20 rate employing different electrolytes.....	252
6.13. Evolution of specific capacity with number of cycles for HP- β -V ₂ O ₅ vs. Na ⁺ /Na after different optimization processes at C/20 rate	253
6.14. Variation of specific capacity with different, successive C/n current rates for optimized and non-optimized cells.....	254
6.15. Nyquist plots corresponding to impedance of the working electrode made of a) κ -V ₂ O ₅ (electrolyte: NaClO ₄ -EC:PC) and b) κ -V ₂ O ₅ -1515 (electrolyte: NaPF ₆ -diglyme)	258
6.16. Graphic determination of Warburg coefficient A_W from κ -V ₂ O ₅ -1515.....	260
6.17. Cyclic voltammograms at several scan rates of a sodium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ with NaPF ₆ -diglyme electrolyte.....	262
6.18. Plot of $I/v^{1/2}$ vs. $v^{1/2}$ employed for determining a_1 and a_2 for three selected potential values during charge and discharge	262
6.19. Cyclic voltammograms of a sodium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ at a) 0.02 mV/s and b) 0.5 mV/s scan rates.....	263
6.20. Percentages of capacitive and diffusion-controlled contributions at low and high scan rates for the insertion of sodium in HP- β -V ₂ O ₅	264
6.21. Cyclic voltammograms at several scan rates of a sodium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ -1515 with NaPF ₆ -diglyme electrolyte	264
6.22. Comparison of percentages of capacitive and diffusion-controlled contributions at low and high scan rates for the insertion of sodium in HP- β -V ₂ O ₅ -1515.....	265
6.23. Cyclic voltammograms of a sodium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ -1515 at a) 0.02 mV/s and b) 0.5 mV/s scan rates.....	266

7.1. Potential-current evolution with time of a HP- β -V ₂ O ₅ vs. Li cell run under potentiostatic intermittent conditions.....	274
7.2. Detailed view of selected regions of potential-current vs. time plots displayed in Figure 7.1	276
7.3. Potential-current evolution with amount of intercalated lithium for a HP- β -V ₂ O ₅ vs. Li cell run under potentiostatic intermittent conditions.....	277
7.4. a) E vs. x profile of an <i>in situ</i> lithium half-cell bearing HP- β -V ₂ O ₅ as positive electrode; b) Contour plot of SD patterns for selected regions collected during the electrochemical cycling.....	280
7.5. Evolution of cell parameters <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , angle β and unit cell volume obtained from an <i>in situ</i> HP- β -V ₂ O ₅ versus Li cell	282
7.6. Selected angular range of XRD patterns of selected lithium contents of the lithiated phases formed upon cycling	284
7.7. Variation of the specific capacity of a lithium half-cell bearing HP- β -V ₂ O ₅ as positive electrode at different, successive C/n current rates.....	285
7.8. Cyclic voltammograms of a lithium half-cell of HP- β -V ₂ O ₅ at several scan rates.....	286
7.9. Cyclic voltammograms at a) 0.02 mV/s and b) 0.5 mV/s scan rates	287
7.10. Percentages of capacitive and diffusion-controlled contributions for the insertion of lithium in HP- β -V ₂ O ₅ at low and high scan rates	288
7.11. Nyquist plots of HP- β -V ₂ O ₅ and selected lithium contents of its lithiated phases formed upon cycling.....	289
7.12. Graphic determination of Warburg coefficient A_W of Phase 2-3 ($x = 0.8$), Phase 4 and Phase 5 of HP- β -Li _{<i>x</i>} V ₂ O ₅ phases.....	291
7.13. a) Current relaxation versus time obtained through the PITT technique for pristine HP- β -V ₂ O ₅ and selected lithium contents of its lithiated phases; b) Graphic determination of h/t values for pristine HP- β -V ₂ O ₅ and selected lithium contents of its lithiated phases	294
7.14. Evolution of lithium diffusion coefficient, determined through PITT and EIS techniques, with the progressive formation of lithiated HP- β -V ₂ O ₅ phases	295

8.1. Graphic results of Rietveld refinement from XRD patterns of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	303
8.2. SEM images of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	306
8.3. Electron diffraction patterns of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide collected along two different zone axis	307
8.4. Electron diffraction patterns of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride collected along two different zone axis	308
8.5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	309
8.6. X-ray absorption spectra of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	311
8.7. XPS spectra of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	312
8.8. XPS spectra (selected regions are shown) of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	314
8.9. Detailed view of the structure of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ showing Na^+ surroundings.....	318
8.10. Most stable structure concerning the position of fluorine atoms found in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride through DFT computational method	320
8.11. Full discharge-charge cycles corresponding to the first cycle of oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells at C/20 rate down to a) 1 V; and b) 2 V.....	323
8.12. GITT discharge-charge curves corresponding to the first cycle of oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells under quasi-equilibrium conditions down to a) 2 V and b) 1 V vs. Na^+/Na	325
8.13. Quasi-equilibrium first discharge-charge cycle of oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells, as a function of the oxidation state of vanadium	326
8.14. Percent ratio of discharge capacity at different current rates and initial discharge capacity for oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells	329
8.15. Nyquist plots corresponding to the impedance of the working electrode, based on a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride.....	331

8.16. Graphic determination of Warburg coefficient A_W of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride	335
A.1. Structure of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$	358
A.2. Graphic results of Rietveld refinement from SD data of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase.....	358
A.3. Structure of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$	360
A.4. Graphic results of Rietveld refinement from SD data of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase.....	360
A.5. Structure of κ - V_2O_5	362
A.6. Graphic results of Rietveld refinement from SD data of κ - V_2O_5	362
B.1. Structure of Phase 1 ($x = 0.1$ Li)	368
B.2. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 1 ($x = 0.1$ Li)	368
B.3. Structure of Phase 2 ($x = 0.5$ Li).....	370
B.4. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 2 ($x = 0.5$ Li).....	370
B.5. Structure of Phase 3 ($x = 0.8$ Li).....	372
B.6. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 3 ($x = 0.8$ Li)	372
B.7. Structure of Phase 4 ($x = 1.6$ Li)	374
B.8. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 4 ($x = 1.6$ Li)	374
B.9. Structure of Phase 5 ($x = 2$ Li)	376
B.10. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 5 ($x = 2$ Li)	376

Índice de tablas

1.1. Comparativa de prestaciones electroquímicas de electrodos positivos de baterías de ion Li	17
1.2. Comparativa de prestaciones electroquímicas de electrodos negativos de baterías de ion Li.....	20
1.3. Comparativa de prestaciones electroquímicas de los distintos tipos de baterías secundarias descritos.....	21
1.4. Propiedades fisicoquímicas de los alquilcarbonatos mencionados utilizados como disolventes para electrolitos a 25 °C	23
1.5. Comparativa de las características de las sales de litio más utilizadas en baterías de ion Li	24
1.6. Comparativa de prestaciones electroquímicas de los electrodos negativos más representativos de baterías de ion Na	32
1.7. Comparativa de prestaciones electroquímicas de los electrodos positivos más representativos de baterías de ion Na	45
4.1. Refined crystallographic parameters of α -V ₂ O ₅ and HP- β -V ₂ O ₅ polymorphs	170
4.2. Refined lattice parameters of HP- β -V ₂ O ₅ obtained by XRD, ND and SD.....	171
4.3. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of HP- β -V ₂ O ₅ obtained by neutron diffraction and synchrotron diffraction techniques	173
4.4. Bond distances of HP- β -V ₂ O ₅ obtained by neutron diffraction and synchrotron diffraction techniques	174
4.5. Position and contribution of the different signals from XPS spectra of α -V ₂ O ₅ and HP- β -V ₂ O ₅	180
4.6. Refined lattice parameters for pristine and <i>post-mortem</i> HP- β -V ₂ O ₅	190

4.7. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for HP- β -V ₂ O ₅ at pristine state, after 4 cycles and after 150 cycles	194
4.8. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient in pristine HP- β -V ₂ O ₅ and after 150 cycles	196
5.1. Refined crystallographic parameters for pristine HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases formed during the electrochemical cycling.....	218
5.2. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases	225
5.3. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of pristine HP- β -V ₂ O ₅ , Na _{0.7} V ₂ O ₅ and fully charged κ -V ₂ O ₅ phases through EIS	228
5.4. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of pristine HP- β -V ₂ O ₅ and its sodiated phases through PITT.....	231
6.1. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for κ -V ₂ O ₅ and κ -V ₂ O ₅ -1515	257
6.2. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of κ -V ₂ O ₅ and κ -V ₂ O ₅ -1515 through EIS	260
6.3. Calculated values of a_1 and a_2 at each selected potential value	263
7.1. Refined crystallographic parameters of pristine HP- β -V ₂ O ₅ and its lithiated phases formed during the electrochemical cycling.....	283
7.2. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for HP- β -V ₂ O ₅ and its lithiated phases formed during the electrochemical cycling.....	290
7.3. Parameters required for the determination of lithium diffusion coefficients of Phase 3, Phase 4 and Phase 5 of HP- β -Li _x V ₂ O ₅ phases through EIS	292

7.4. Parameters required for the determination of lithium diffusion coefficient of pristine HP- β - V_2O_5 and its lithiated phases through PITT.....	295
8.1. Refined crystallographic parameters of both oxide and oxyfluoride from XRD data.....	302
8.2. Elemental analysis results of oxide and oxyfluoride obtained from EDS and WDS techniques.....	305
8.3. Position and contribution of the different signals deduced from the XPS spectra of β - $Na_{0.33}V_2O_5$ oxide and β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ oxyfluoride	315
8.4. Results of BVS calculations concerning oxidation state of the three different vanadium atoms in β - $Na_{0.33}V_2O_5$ oxide and β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ oxyfluoride.....	317
8.5. Comparison of unit cell parameters of β - $Na_{0.33}V_2O_5$ oxide obtained from experimental methods (XRD) and with DFT computational method	319
8.6. Comparison of unit cell parameters of β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ oxyfluoride obtained with experimental methods (XRD) and DFT computational method	321
8.7. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for β - $Na_{0.33}V_2O_5$ oxide and β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ oxyfluoride	333
8.8. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of β - $Na_{0.33}V_2O_5$ oxide and β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ oxyfluoride through EIS	334
A.1. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of $Na_{0.4}V_2O_5$ phase obtained by SD.....	359
A.2. Refined bond distances of $Na_{0.4}V_2O_5$ phase obtained by SD.....	359
A.3. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of $Na_{0.7}V_2O_5$ phase obtained by SD.....	361
A.4. Refined bond distances of $Na_{0.7}V_2O_5$ phase obtained by SD.....	361
A.5. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of κ - V_2O_5 obtained by SD.....	363

ÍNDICE DE TABLAS

A.6.	Refined bond distances of κ -V ₂ O ₅ obtained by SD.....	363
B.1.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of Phase 1 (x = 0.1 Li) obtained by XRD	369
B.2.	Refined bond distances of Phase 1 (x = 0.1 Li) obtained by XRD	369
B.3.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of Phase 2 (x = 0.5 Li) obtained by XRD.....	371
B.4.	Refined bond distances of Phase 2 (x = 0.5 Li) obtained by XRD.....	371
B.5.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of Phase 3 (x = 0.8 Li) obtained by XRD.....	373
B.6.	Refined bond distances of Phase 3 (x = 0.8 Li) obtained by XRD	373
B.7.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of Phase 4 (x = 1.6 Li) obtained by XRD.....	375
B.8.	Refined bond distances of Phase 4 (x = 1.6 Li) obtained by XRD	375
B.9.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of Phase 5 (x = 2 Li) obtained by XRD	377
B.10.	Refined bond distances of Phase 5 (x = 2 Li) obtained by XRD	377
C.1.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of β -Na _{0.33} V ₂ O ₅ oxide obtained by XRD.....	382
C.2.	Refined bond distances of β -Na _{0.33} V ₂ O ₅ oxide obtained by XRD...	382
C.3.	Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of β -Na _{0.33} V ₂ O _{4.67} F _{0.33} oxyfluoride obtained by XRD.....	383
C.4.	Refined bond distances of β -Na _{0.33} V ₂ O _{4.67} F _{0.33} oxyfluoride obtained by XRD	383

1 | Introducción

1. Aspectos básicos de una batería
2. Baterías secundarias o recargables
 - 2.1. Baterías de plomo-ácido
 - 2.2. Baterías de níquel-cadmio y níquel-metal hidruro
 - 2.3. Baterías de sal fundida
 - 2.4. Baterías de litio metal e ion litio
 - 2.5. Generación de baterías post-litio
3. Baterías de ion sodio
 - 3.1. Electrodo negativo
 - 3.2. Electrodo positivo
4. Electrodo positivo basado en vanadio para baterías de ion Na
 - 4.1. Óxidos de vanadio
 - 4.2. Bronces de vanadio
 - 4.3. Compuestos polianiónicos basados en vanadio

Referencias

Actualmente, la investigación científica en el campo de la producción de energía se halla inmersa en el desarrollo de tecnologías que permitan llevar a cabo, de forma exitosa, la transición desde los combustibles fósiles que se han venido utilizando de forma intensiva durante el pasado siglo y comienzos del presente, a sistemas de producción de energía más adecuados, desde el punto de vista económico, medioambiental y social. Aunque cada vez menos, el petróleo y demás combustibles fósiles como el gas natural o el carbón, siguen siendo la fuente de producción de energía más consumida en todo el mundo, comprendiendo el 80% de la demanda actual de energía a nivel mundial.¹ Este hecho encuentra su explicación en la cantidad de energía que son capaces de generar, siendo sencilla la extracción de ésta debido a la naturaleza del proceso de combustión. Sin embargo, la emisión de CO₂ producida a nivel actual por su combustión es tal, que conforma dos tercios de las emisiones globales de CO₂ del planeta,¹ lo cual causa un aumento en la concentración de este gas en la atmósfera, dando lugar al llamado efecto invernadero y por consiguiente, contribuyendo al calentamiento global. Ello, unido a la alta dependencia de los combustibles fósiles a los que se halla sometida la humanidad, la cual provoca conflictos de carácter económico y político; y al agotamiento inminente de las reservas de petróleo, hace imprescindible la búsqueda de alternativas energéticas sostenibles,² que sean capaces de satisfacer la demanda global de energía, y que a la vez, contribuyan a la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera.

De cara al futuro, energías de carácter renovable como la solar o la eólica han despertado gran interés debido a su capacidad de generar energía de forma indefinida. Sin embargo, presentan una limitación fundamental: su carácter intermitente; lo cual hace necesarios sistemas de almacenamiento de energía para su uso posterior y su uso en distintos lugares en los que se genera. Por lo tanto, dichos sistemas constituyen una pieza clave hacia un futuro basado en fuentes de energía renovables.

Un tipo de sistema de almacenamiento de energía de especial interés son las baterías, y más concretamente, las baterías de ion litio. Estas baterías

conforman la principal causa del reciente y vertiginoso desarrollo de la tecnología en el ámbito del almacenamiento de energía, dando lugar a mejoras como la combinación de mejores prestaciones y un menor tamaño en dispositivos electrónicos portátiles (móviles, tablets, ordenadores portátiles...). Es por ello que, desde su salida al mercado en 1991, han sido líderes en cuanto a este tipo de dispositivos, además de su entrada en el sector automovilístico con su implantación en vehículos híbridos o eléctricos. Este gran éxito ha hecho que las baterías de ion litio constituyan la base de la investigación y el desarrollo de otros sistemas de almacenamiento de energía: la llamada generación de baterías post-litio. Dicho éxito en el mercado se traduce en un incremento en la demanda de baterías ion litio, principalmente para vehículos eléctricos,³ conllevando así a la extracción de litio a un ritmo idéntico. Por esta razón, los recursos de litio del planeta podrían agotarse en un corto periodo de tiempo, además de que están muy localizados: alrededor del 50% de la producción anual de litio proviene de Sudamérica, de la zona conocida como “el triángulo del litio”, situada entre Bolivia, Chile y Argentina.³ En cuanto a Europa, la situación es parecida: a pesar de que su nivel de producción se halla muy alejado del de Sudamérica, los dos principales yacimientos de litio del continente se encuentran en Portugal y en Cáceres, España. En este sentido, se hace necesaria la búsqueda de sistemas de almacenamiento de energía alternativos a las baterías de ion litio para aliviar dicha demanda. Es aquí donde toma importancia la generación de baterías post-litio, entre las que se encuentran las baterías ion sodio.

1. Aspectos básicos de una batería

Es importante diferenciar los términos *batería* y *celda electroquímica*, ya que se suelen usar de forma indiscriminada. Una batería se trata de un conjunto de unidades electroquímicas básicas, conectadas en serie o en paralelo. Cada una de estas unidades básicas se conoce por celda electroquímica, y consiste en un dispositivo capaz de transformar la energía

química almacenada en el material activo en cuestión, en energía eléctrica. Esta transformación de energía se realiza mediante una reacción electroquímica de oxidación-reducción o redox.⁴ Esta reacción, que implica una transferencia de electrones, puede ser reversible o irreversible. Las baterías en las que tiene lugar una reacción irreversible se denominan baterías primarias, mientras que, si se trata de una reacción reversible, estaríamos ante una batería secundaria o recargable. Como su propio nombre indica, las baterías recargables tienen la posibilidad, al conectarlas a una fuente eléctrica externa, de ser sometidas a un proceso de carga o recarga, debido al carácter reversible de la reacción que tiene lugar en ellas. Una celda electroquímica (Fig. 1.1) consta de tres componentes principales: el electrodo positivo (cátodo), donde tiene lugar la reacción de reducción durante el proceso de descarga; el electrodo negativo (ánodo), donde ocurre la reacción de oxidación durante el proceso de descarga; y por último el electrolito, que actúa como conductor iónico poniendo en contacto ambos electrodos. Los electrodos también están en contacto mediante un circuito eléctrico externo, el cual es el medio por el que se produce la transferencia de electrones que implica la reacción redox.

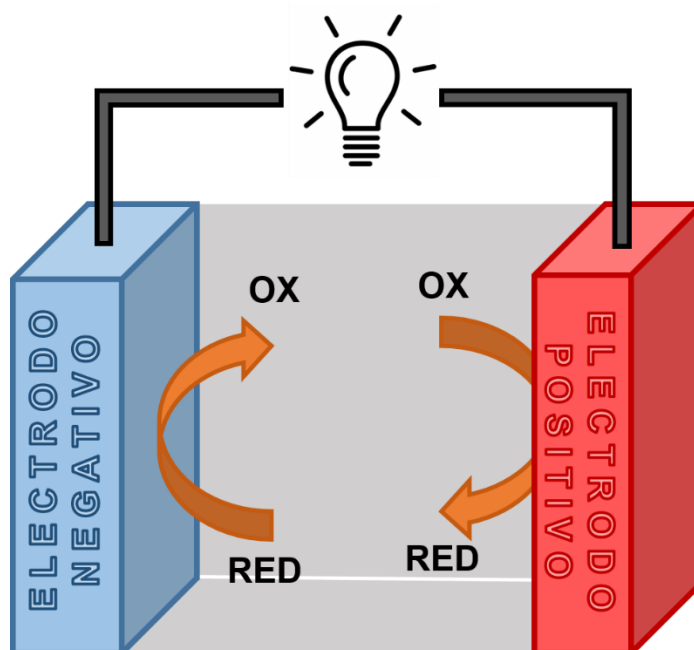


Figura 1.1. Representación esquemática de una celda electroquímica.

Normalmente, se designa como electrodo positivo aquel cuyo par redox tiene un potencial de reducción superior, mientras que el electrodo negativo es aquel cuyo par redox tiene un potencial de reducción inferior. Es especialmente importante que el electrodo positivo y el electrodo negativo presenten un alto y un bajo potencial electroquímico, respectivamente, además de que la capacidad específica de los materiales activos empleados (una medida de la carga eléctrica almacenada en éstos, que se suele expresar en función de la masa del material) sea elevada, ya que estos aspectos definen el voltaje y la capacidad total de la batería, cuyo producto es la densidad de energía. Por otro lado, las prestaciones de una batería también se ven influidas por la cinética de la reacción redox que tiene lugar y por la facilidad, o dificultad, que tengan los iones para moverse entre los componentes de la batería. Es importante a la hora de diseñar una batería, por tanto, escoger los materiales adecuados teniendo en cuenta todos estos factores.

2. Baterías secundarias o recargables

Las baterías secundarias, debido a sus prestaciones en cuanto a densidades de energía y potencia, representan la mayoría de los sistemas de almacenamiento de energía de dispositivos móviles o portátiles, aunque dichas prestaciones también las hacen aptas para uso estacionario.⁵ Al haber tantos factores que afectan al rendimiento de una batería, es de esperar que exista todo un abanico de tipos de baterías secundarias, de los cuales, los más relevantes se desarrollan a continuación. Al final de este apartado, se incluye una comparativa de las principales características electroquímicas de los distintos tipos de baterías secundarias descritos en la Tabla 1.3.

2.1. Baterías de plomo-ácido

Este tipo de baterías constan de un electrodo de plomo metal y otro electrodo de óxido de plomo, en contacto eléctrico mediante una solución de ácido sulfúrico como electrolito. Debido a los materiales utilizados, estas baterías tienen un coste bajo y son fácilmente reutilizables. También son resistentes tanto al aire como a la humedad, por lo que sus componentes internos pueden manipularse sin mayor dificultad. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes, como la toxicidad del plomo o la posible formación de H_2 , que es un gas inflamable, en el electrodo positivo.⁶ Además, debido al peso moderadamente alto de los materiales que conforman los electrodos, presentan bajas densidades de energía (40 Wh/kg) y potencia (200 W/kg). El voltaje medio al que operan es de 2.1 V.^{5, 6}

Las baterías de plomo-ácido se comercializan desde 1890 y conforman una de las baterías más utilizadas a escala mundial. Su aplicación más extendida es como baterías de vehículos, concretamente para su uso en arranque del motor y alumbrado, aunque también se utilizan a mayor escala, como en grupos electrógenos de emergencia. También encuentran aplicación en el transporte ferroviario.⁷

2.2. Baterías de níquel-cadmio y níquel-metal hidruro

Las baterías níquel-cadmio (Ni-Cd) se componen de un electrodo de hidróxido de níquel, $Ni(OH)_2$, y un electrodo de cadmio metal. El electrolito consiste en una solución de hidróxido de potasio, KOH. La principal ventaja de este tipo de baterías es su durabilidad, en cuanto a que presentan un largo tiempo de vida y son capaces de desempeñar sus funciones en un amplio rango de temperatura. No obstante, el cadmio es un material tóxico, lo cual hace que sea más complejo de reciclar cuando acabe la vida útil de la batería. De hecho, la venta de estas baterías en la Unión Europea está restringida a unos pocos usos muy específicos (alumbrados de emergencia, sistemas de alarma o equipamiento médico)^{8, 9}. Además,

presentan efecto memoria, es decir, su capacidad disminuye si no se usan por espacios prolongados de tiempo. Operan a un voltaje medio de 1.35 V y tienen la capacidad de desarrollar una densidad de energía de entre 40 y 60 Wh/kg.⁵

Las baterías de níquel-metal hidruro (Ni-MH) fueron desarrolladas con el objetivo de reemplazar a las baterías Ni-Cd, debido a la toxicidad de éstas.⁵ Uno de sus electrodos se constituye de oxihidróxido de níquel, NiO(OH), mientras que el otro electrodo está compuesto de un hidruro metálico, MH. El electrolito, también en este caso, se trata de una solución de hidróxido de potasio. Comparando las baterías Ni-MH frente a las de Ni-Cd, operan a un menor voltaje, 1.2 V, y también sufren efecto memoria, pero presentan una mayor densidad de energía, entre 60 y 120 Wh/kg. También superan en densidad de energía a las baterías plomo-ácido, y son aptas para su uso a temperatura ambiente, por lo que han sido muy usadas para aplicaciones móviles. De hecho, a partir de su salida al mercado en 1989, su implantación en dispositivos portátiles estuvo bastante extendida antes del auge de las baterías ion litio.^{10, 11}

2.3. Baterías de sal fundida

Esta familia de baterías usa metales y sales fundidas como electrodos y electrolitos. Normalmente, usan elementos que sean baratos, abundantes y asequibles como Na, S, Al, Ni o Cl, con el objetivo de hacer de estas baterías una opción competitiva frente a otros tipos de baterías.⁵ Para que el metal o la sal utilizados permanezcan en estado líquido, la batería se calienta a una temperatura cerca de 300 °C. Para mantener esta elevada temperatura se emplea parte de la energía que generan, provocando una disminución de la eficiencia. Sin embargo, su especial naturaleza también presenta ventajas, por ejemplo, pueden ser almacenadas a temperatura ambiente y permanecer sin ser usadas durante años, ya que el metal o la sal solidificados evitan cualquier proceso de autodescarga. Asimismo, las

sales fundidas presentan una elevada conductividad, lo cual hace que la densidad de potencia también sea alta.^{12, 13}

Existen varios tipos de baterías de sal fundida. Por ejemplo, las baterías sodio-azufre, Na-S, las cuales son utilizadas en el sector espacial. Éstas operan a 2.1 V y tienen una elevada densidad de energía, 200 Wh/kg.¹² Otro tipo son las baterías de cloruro de sodio y níquel, las denominadas baterías ZEBRA, implantadas comercialmente en los vehículos Modec en la década de los 2000, y que actualmente se emplean en almacenamiento energético en red. El voltaje al que operan es de 2.6 V y su densidad de energía es de 100 Wh/kg.^{5, 13}

2.4. Baterías de litio metal e ion litio

El litio es el elemento que tiene el potencial de reducción más bajo de todos los de la tabla periódica, -3.04 V vs. ENH (electrodo normal de hidrógeno), y a su vez es uno de los más ligeros, con una masa atómica de 6.941 g/mol y una densidad de 0.53 g/cm³, y de los más pequeños (su radio atómico es de 1.52 Å), lo que hace que los iones Li tengan facilidad para ser insertados en diversos compuestos inorgánicos, dando lugar a compuestos de intercalación con relativamente alta movilidad de Li⁺. Estas propiedades hacen que el litio sea un metal idóneo para el desarrollo de baterías con unas densidades de energía y de potencia superiores a las del resto, esto es, con mejores prestaciones.¹⁴

En la década de los 70 se empiezan a desarrollar las primeras baterías de Li metal, cuyo electrodo negativo está compuesto de litio metálico. Aquellas primeras baterías eran primarias, o no recargables, y fueron implantadas en relojes, calculadoras y dispositivos médicos, como marcapasos, donde aún en la actualidad se siguen usando. Simultáneamente, se investigaron compuestos inorgánicos que reaccionaban de forma reversible con metales alcalinos mediante procesos de intercalación y desintercalación,¹⁵ lo cual impulsó el desarrollo de baterías secundarias, o recargables, de Li

metal.¹⁶⁻¹⁹ Exxon fue la primera empresa en desarrollar una batería secundaria de Li metal,^{16, 20} cuyo electrodo positivo consistía en TiS_2 , un sulfuro con estructura laminar. Sin embargo, el sistema resultó inviable debido a problemas de seguridad derivados precisamente del electrodo negativo de litio metálico, ya que la formación y crecimiento de dendritas durante sucesivos procesos de carga y descarga conduce al cortocircuito de la celda. Las investigaciones trataron de desarrollar tecnologías que permitieran paliar estos efectos adversos, como por ejemplo, la modificación y aleación del electrodo negativo de Li con aluminio,²¹ pero la tendencia que se impuso fue la de reemplazar el litio metálico por otros compuestos de intercalación, formulándose así las *baterías de ion litio*.^{22, 23} Cabe mencionar que esta tecnología supuso un avance de gran impacto: el desarrollo de este tipo de baterías llevó a J. B. Goodenough, S. Whittingham y A. Yoshino a ser galardonados con el Premio Nobel de Química en 2019.

Las baterías de ion litio presentan varias ventajas frente a otros sistemas de almacenamiento de energía, como una alta densidad de energía, comparable a la de las baterías Ni-MH, y la capacidad de ser utilizadas a temperatura ambiente.⁵ Además, presentan un alto voltaje de trabajo, cerca de 3.7 V, triplicando así el valor de voltaje medio de las baterías Ni-MH, lo que implica que se obtienen similares niveles de energía con baterías mucho más ligeras. Asimismo, exhiben una alta eficiencia coulombica (en torno a un 97%) y se ven afectadas en menor medida por el efecto memoria y por fenómenos de autodescarga: en un mes, pierden un 2% de la capacidad total, mientras que en el mismo espacio de tiempo, las baterías basadas en níquel o plomo sufren una pérdida del 20-50%.⁵ Debido a todas estas características, se convirtieron en líderes en el mercado de los dispositivos portátiles desde su comercialización en 1991 por parte de Sony Corporation,²⁴ desplazando a las baterías Ni-MH. Actualmente, las baterías de ion litio siguen gozando de gran éxito, encontrándose en pleno auge: por un lado, se encuentran en casi cualquier dispositivo electrónico doméstico que funcione a partir de una batería (smartphones, *tablets*,

ordenadores portátiles, altavoces, aspiradoras, robots...) y por otro lado, forman parte de la próxima generación de vehículos, los llamados vehículos híbridos o eléctricos. El auge es tal, que en cuanto al sector automovilístico, desde 2017, se han duplicado las ventas de vehículos híbridos o eléctricos, y se prevé que dicho crecimiento siga una tendencia exponencial en esta nueva década (Fig. 1.2).

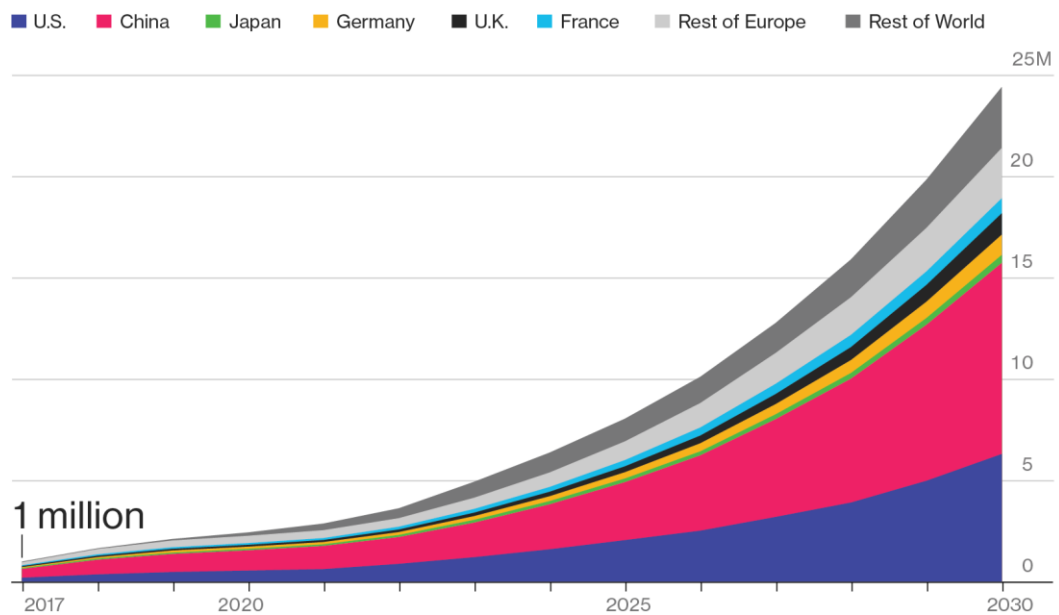


Figura 1.2. Estimación del número de ventas de vehículos eléctricos a escala mundial en la nueva década. Fuente: Bloomberg New Energy Finance Ltd.³

En cuanto a la composición de sus electrodos, ambos consisten en compuestos de intercalación, evitando así el problemático uso de litio metálico. Al contrario que en las baterías Li metal, el litio se encuentra en su forma iónica, siendo el ion “móvil” que migra desde el electrodo negativo hasta el electrodo positivo durante el proceso de descarga, y viceversa, durante el proceso de carga (Fig. 1.3). Este mecanismo de transporte reversible se conoce como “rocking-chair”.²⁵ Como ejemplo, la primera batería de ion litio comercializada por Sony constaba de un electrodo negativo de carbón grafitico, un electrodo positivo de LiCoO_2 y una solución

de la sal de litio LiPF_6 en una mezcla de disolventes orgánicos. En los años posteriores, se han investigado y desarrollado diferentes compuestos de intercalación (tanto electrodos positivos como electrodos negativos) para baterías de ion litio, además de distintos tipos de electrolitos, los cuales se resumen a continuación.

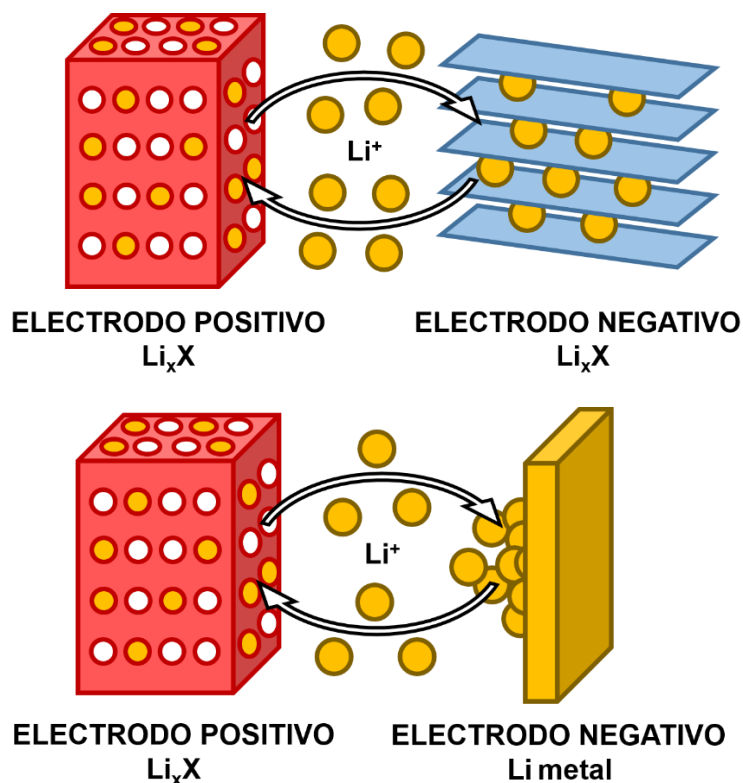


Figura 1.3. Representación esquemática que ilustra las diferencias entre las baterías de ion litio (arriba) y las baterías de litio (abajo).

2.4.1. Electrodo positivos

Los principales materiales para electrodos positivos se pueden dividir en tres categorías, según su estructura cristalina: óxidos laminares, compuestos tipo espinela y compuestos tipo olivino basados en aniones poliatómicos. Cada una de estas estructuras presenta una topología y un entramado atómico distintos (Figs. 1.4 – 1.6), que va a determinar la cantidad de litio y facilidad de difusión de los iones Li^+ y por tanto, su

comportamiento electroquímico. Así, en los óxidos laminares, los iones Li^+ se intercalan entre planos cristalinos, siendo su difusión bidimensional; en los compuestos tipo espinela, en cambio, el proceso de difusión es tridimensional; por último, el proceso de difusión que tiene lugar en los compuestos tipo olivino es de tipo unidimensional.

En cuanto a los óxidos laminares, destaca el LiCoO_2 , (LCO) propuesto por Goodenough *et al.*²⁶ en 1980. Fue el primer electrodo positivo comercializado para baterías de ion litio y aún en la actualidad, se sigue empleando como electrodo positivo para este tipo de baterías.¹⁴ Este óxido laminar presenta una elevada capacidad teórica, 274 mAh/g, un alto voltaje de descarga, 3.8 V vs. Li^+/Li , y un buen comportamiento electroquímico en cuanto a ciclabilidad (ciclos sucesivos de inserción y extracción de litio).²⁶ Sin embargo, presenta algunos inconvenientes: no es posible extraer todo el litio disponible, ya que a partir de cierta cantidad de litio extraído, tienen lugar cambios estructurales irreversibles, limitando así su capacidad práctica a 137 mAh/g, que corresponde a 0.5 Li^+ por fórmula unidad.²⁷ Además, presenta un elevado coste y toxicidad,^{28, 29} y es muy sensible al aire y la humedad, lo que dificulta su manipulación.¹⁴ Por ello, surgieron alternativas al LCO, como el también óxido laminar LiNiO_2 (LNO). El LNO es más barato que el LCO, pero en cuanto a voltaje de trabajo y capacidad específica, presentan valores similares. Además, exhibe una peor ciclabilidad debido a las distintas transiciones de fase que experimenta durante el ciclado electroquímico,³⁰ por lo que se investigó la sustitución parcial del Ni por otros metales como Co, Mg y Al, obteniéndose los compuestos $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LCA) y $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC), ambos comerciales.¹⁴ Estos dos compuestos presentan un voltaje de trabajo de 3.7 V vs. Li^+/Li y una capacidad específica de 280 mAh/g, pero también presentan un problema de limitación de su capacidad útil, a 150 mAh/g, debido a cambios irreversibles al extraer más allá de cierta cantidad de Li.^{31, 32}

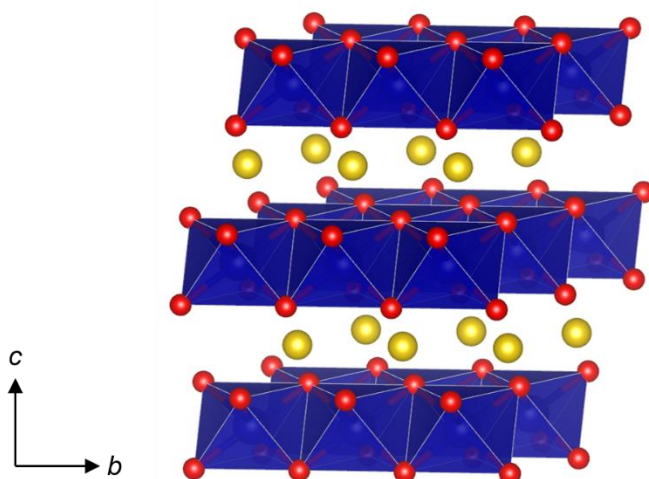


Figura 1.4. Estructura de los óxidos laminares tipo LiMO_2 compuesta por láminas de octaedros MO_6 (metal en azul, oxígeno en rojo) entre las que se encuentran los iones Li^+ (en amarillo).

Los compuestos tipo espinela también han sido ampliamente estudiados como electrodos positivos para baterías de ion litio, constituyendo una alternativa económica, segura y respetuosa con el medio ambiente, como el LiMn_2O_4 (LMO),³³ que es el compuesto más representativo de este grupo. Su voltaje de trabajo es similar al de los óxidos laminares, 4 V, pero exhibe una menor capacidad teórica, 150 mAh/g. Además, su ciclabilidad no es buena, debido a problemas relacionados con la disolución de Mn^{3+} en el electrolito y con distorsiones estructurales relacionadas con el efecto Jahn-Teller.³⁴ Para paliar estos problemas de distorsión estructural, se optó por la sustitución parcial de Mn por Ni, como es el caso de la espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO). El voltaje de trabajo del LNMO es de 4.7 V y presenta una capacidad de 147 mAh/g.^{34, 35} Tal voltaje de trabajo supone un problema, debido a que muy pocos electrolitos resisten sin degradarse a tan altos voltajes.

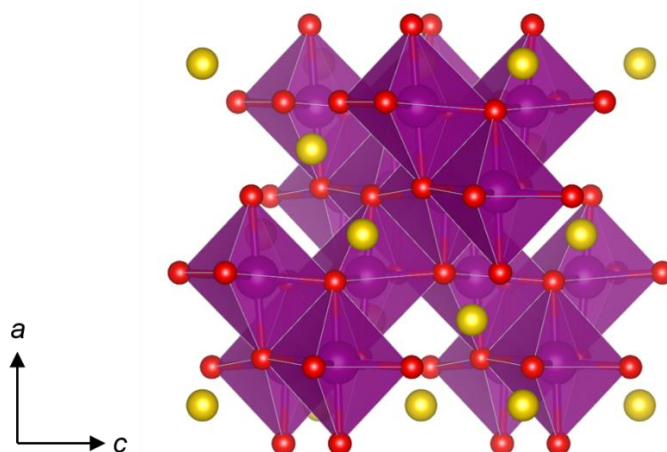


Figura 1.5. Estructura de los compuestos tipo espinela compuesta por octaedros MO_6 entre los que se encuentran los iones Li^+ (en amarillo) ocupando las posiciones tetraédricas.

Por último, los compuestos polianiónicos son el grupo de electrodos positivos investigados más recientemente y probablemente de mayor éxito. Destaca el $LiFePO_4$ (LFP), con estructura tipo olivino, propuesto por Goodenough *et al.* en 1997.³⁶ Se trata de una alternativa más barata a los óxidos laminares, de menor toxicidad y más sostenible, ya que utiliza elementos más abundantes y respetuosos con el medio ambiente. Su voltaje de trabajo, 3.4 V, y su capacidad específica, 160 mAh/g, son relativamente bajos, aunque exhibe una mejor ciclabilidad que la espinela LMO y una mayor estabilidad que los óxidos laminares, ya que soporta los sucesivos procesos de intercalación y desintercalación sin sufrir cambios estructurales ni descomposición. Su principal inconveniente radica en su baja conductividad eléctrica, el cual se ha resuelto mediante procedimientos como la reducción del tamaño de partícula o el recubrimiento de la superficie del compuesto con carbón (carbon coating).^{37, 38} A pesar de ello, los costes de procesado del LFP siguen siendo bajos comparados con los de los óxidos laminares,³⁶ debido a que ciertas propiedades del LFP como su estabilidad en aire³⁹ permiten

abaratando gastos. Por ello, el LFP se trata de un compuesto de gran éxito comercial.³⁴

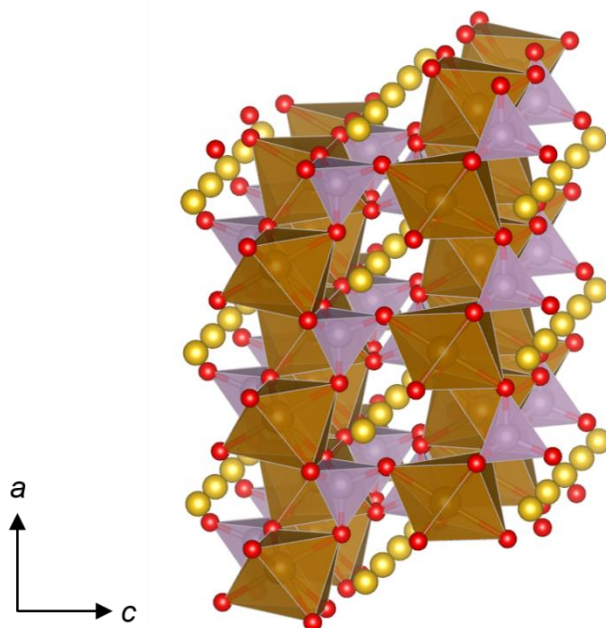


Figura 1.6. Estructura tipo olivino, característica del LiFePO_4 , formada por octaedros FeO_6 (marrón) y tetraedros PO_4 (lila) que forman túneles en los que se encuentran los iones Li^+ (amarillo).

En la Tabla 1.1, se recogen valores de capacidad teórica y práctica, voltaje de trabajo y densidad de energía, así como su coste y tiempo de vida útil relativos, de los distintos electrodos positivos que se han descrito.

Los compuestos previamente descritos pertenecen al grupo de los denominados óxidos litiados o bronce, ya que pertenecen al grupo $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$. Sin embargo, cabe destacar algunos otros óxidos no litiados, principalmente aquellos basados en vanadio, como el V_2O_5 o el V_6O_{13} . La investigación de estos compuestos, llevada a cabo principalmente en Burdeos por el grupo de C. Delmas y P. Hagenmuller^{40, 41} a partir de los años 70 del siglo pasado, se produjo con anterioridad a la de los óxidos litiados descritos; lo cual es debido, probablemente, a la ausencia de un agente litiante apropiado, lo cual fue resuelto con el descubrimiento de los procedimientos de litiación mediante n-butil litio, o mediante síntesis

Tabla 1.1. Comparativa de prestaciones electroquímicas de electrodos positivos de baterías de ion Li.

Material	Laminar			Espinela	Olivino
	LCO	NMC	LCA	LMO	LFP
Capacidad específica teórica / mAh/g	272	280	280	280	170
Capacidad específica práctica / mAh/g	148	160	199	120	170
Voltaje de trabajo vs. Li ⁺ /Li / V	3.8	3.7	3.7	4.1	3.4
Densidad de energía / Wh/kg*	391	402	466	362	385
Coste	Medio	Alto	Alto	Bajo	Medio
Tiempo de vida útil	Medio	Alto	Medio	Bajo	Alto
Referencia	14, 26, 47	14, 30, 47	14, 31, 47	14, 40, 47	14, 43, 47

*valores obtenidos vs. grafito como electrodo negativo

electroquímica.⁴² El pentóxido de vanadio, que lleva siendo investigado desde hace más de 40 años,^{43, 44} presenta una estructura de láminas plegadas y destaca por la riqueza de fases que presenta durante el proceso de intercalación de litio. El V₂O₅ adopta hasta cinco fases litiadas, estudiadas por C. Delmas *et al.*,⁴⁴ según su contenido en Li: la fase α , que es la fase inicial, seguida de la fase ϵ , con unas láminas más plegadas; en $x = 1$ aparece la fase δ , en la que las láminas se desplazan las unas sobre las otras; más allá de $x = 1$ se producen cambios irreversibles en la estructura, dando lugar a la fase γ , que es capaz de insertar y extraer de forma reversible 2 átomos de Li, lo que corresponde a una capacidad de

396 mAh/g; y por último, la fase ω , que tiene la capacidad de intercalar 3 átomos de Li. En cuanto al V_6O_{13} , un óxido de valencia mixta estudiado por Murphy *et al.*,⁴⁵ también es electroquímicamente activo, llegando a insertar hasta 7 átomos de Li por fórmula unidad. Su correspondiente proceso de intercalación de litio presenta cierta complejidad, debido a los distintos sitios disponibles para dicha intercalación.^{46, 47}

2.4.2. Electroodos negativos

De forma análoga a los electrodos positivos, entre los electrodos negativos se pueden distinguir varios grupos, atendiendo a su naturaleza: carbonáceos, óxidos metálicos y aleaciones de litio.

Entre los electrodos negativos carbonáceos, el más utilizado comercialmente es el grafito, debido a sus múltiples ventajas: es barato, abundante, respetuoso con el medio ambiente y tiene un bajo potencial de trabajo (característica deseable en un electrodo negativo), comprendido entre 0.1 y 0.23 V vs. Li^+/Li .⁴⁸ Su uso como electrodo negativo para baterías de litio fue descubierto por el japonés A. Yoshino en 1985, lo cual ha llevado a este investigador a ser galardonado con el Premio Nobel de Química en 2019, que comparte con J. B. Goodenough y S. Whittingham. El grafito presenta una estructura laminar (Fig. 1.7), lo que le permite insertar iones litio de forma reversible mediante reacciones de intercalación, dando lugar a compuestos interlaminares Li_xC_n . Este material es capaz de intercalar un átomo de litio por cada seis átomos de carbono, formando LiC_6 , lo que corresponde a una capacidad teórica de 372 mAh/g. Entre sus inconvenientes, se encuentra la posibilidad de que, al trabajar a tan bajos potenciales, se produzca la formación de dendritas de litio y descomposición del electrolito, originando problemas de seguridad.^{14, 48, 49} Otros materiales basados en diferentes alótropos de carbón que han sido objeto de investigación, son los nanotubos de carbono⁵⁰⁻⁵² y los fullerenos.⁴⁸

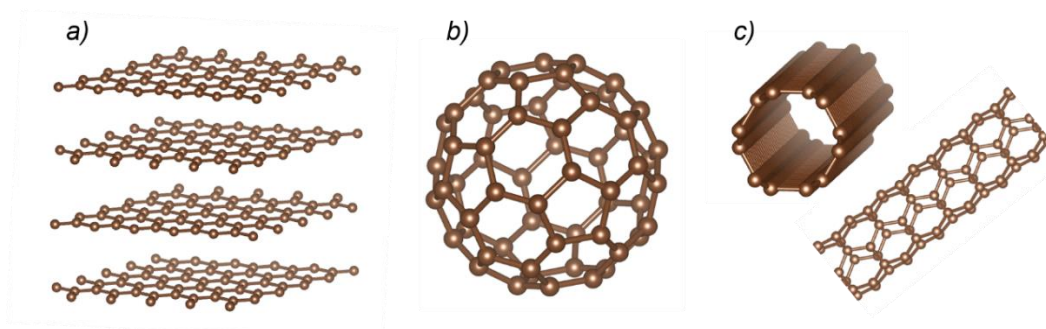


Figura 1.7. Compuestos basados en carbón con distintas estructuras: a) grafito, b) fullereno C_{60} y c) nanotubo de carbono (perspectivas transversal y longitudinal).

En cuanto a electrodos negativos basados en óxidos metálicos, hay que destacar el titanato $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), de tipo espinela (Fig. 1.5). Si bien, comparado con el grafito, el LTO es más caro, presenta menor capacidad (175 mAh/g) y su voltaje de trabajo es mayor (1.55 V vs. Li^+/Li)^{49, 53-55} este material compensa estos inconvenientes con unas mayores estabilidad térmica y seguridad, ya que al no trabajar a un voltaje tan bajo, evita la formación de dendritas y la descomposición del electrolito. Sus prestaciones electroquímicas han hecho que este compuesto se haya convertido en un caso de éxito comercial.

Por último, en los electrodos negativos basados en aleaciones de litio, los metales más comúnmente utilizados para dichas aleaciones son el Si y el Sn. Ambos elementos son capaces de alearse de forma reversible con el litio a temperatura ambiente, dando lugar a capacidades muy elevadas, de 4000 mAh/g en el caso del Si y 1158 mAh/g en el caso del Sn. También destacan por su bajo voltaje de trabajo, entre 0.3 y 0.5 V vs. Li^+/Li . Sin embargo, presentan un gran inconveniente: sufren grandes cambios de volumen en los procesos de inserción y extracción de litio, lo que provoca una serie de tensiones mecánicas, que derivan en una pulverización del material,⁵⁶ perdiendo así el contacto eléctrico entre las partículas de material activo y el colector de corriente, lo que tiene como consecuencia una caída de la capacidad específica a los pocos ciclos,^{34, 57, 58} o en otras

palabras, una mínima vida útil de la batería.⁵⁸ Una estrategia para evitar los drásticos cambios de volumen es la incorporación de una matriz que amortigüe dichas variaciones, como el carbón, mediante uso de mezclas o composites.⁵⁹ De hecho, los composites Si-C y Sn-Co-C son electrodos negativos comerciales, con capacidades específicas de 1200 mAh/g y 400 mAh/g, respectivamente, y operando a un voltaje de 0.45 V vs. Li⁺/Li.⁶⁰

Como anteriormente en el caso de los electrodos positivos, en la Tabla 1.2 se muestran distintos parámetros que definen las prestaciones electroquímicas de los electrodos negativos descritos, incluyendo valores de capacidad específica teórica y práctica, voltaje de trabajo y densidad de energía, así como el coste y el tiempo de vida útil relativos.

Tabla 1.2. Comparativa de prestaciones electroquímicas de electrodos negativos de baterías de ion Li.

Material	Carbón	Óxidos metálicos	Aleaciones	
	Grafito	LTO	Si-C	Sn-Co-C
Capacidad específica teórica / mAh/g	372	175	4000	917
Capacidad específica práctica / mAh/g	372	175	1200	400
Voltaje de trabajo vs. Li ⁺ /Li / V	0.1	1.55	0.3	0.45
Densidad de energía / Wh/kg*	391	180	499	361
Coste	Medio	Alto	Bajo	Medio
Tiempo de vida útil	Medio	Alto	Bajo	Bajo
Referencia	14, 47, 60	14, 53, 54, 60	14, 55, 59	14, 55

*valores obtenidos vs. LCO como electrodo positivo

Tabla 1.3. Comparativa de prestaciones electroquímicas de los distintos tipos de baterías secundarias descritos a lo largo del presente apartado.

Tipo de batería	Voltaje medio de trabajo / V	Densidad de energía / Wh/kg	Temperatura de trabajo / °C	Auto-descarga / % pérdida al mes	Eficiencia energética	Coste / \$/kWh	Referencia
Plomo-ácido	2.1	30 – 40	-40 – 60	5 – 50	50 – 75	100 – 200	5-7, 60
Ni-Cd	1.35	40 – 60	-50 – 70	5 – 20	55 – 70	300 – 600	8, 60
Ni-MH	1.2	60 – 120	-30 – 75	5	65	300 – 600	11
Na-S	2.1	150 – 240	300 – 350	Nula	75 – 90	300	12, 60
ZEBRA	2.6	95 – 120	300 – 350	Nula	75 – 90	300	13, 60
Ion Li (LCO vs. C)	3 – 4	155	-25 – 40	2	94 – 99	300 – 1000	14, 60
Ion Li (LFP vs. LTO)	1.7	50 – 70	-25 – 40	2	94 – 99	300 – 1000	14, 60

2.4.3. Electrolitos

Los electrolitos conforman el medio por el cual están en contacto eléctrico los dos electrodos de una celda electroquímica, y a través del cual migran los iones que se intercalan en uno y otro electrodo. Por ello, se trata de un elemento crucial de la batería en cuanto a rendimiento electroquímico, seguridad y coste.^{61, 62} Los electrolitos líquidos usados en baterías de ion litio consisten en una sal de litio disuelta en disolventes orgánicos apróticos, ya que los protones móviles se reducirían a H₂ a bajos potenciales, y

polares, para favorecer una buena disolución de la sal y por tanto una mejor conductividad del electrolito. Dichas conductividades se encuentran en torno a $10^{-2} - 10^{-3}$ S/cm a temperatura ambiente. Tras varios años de investigación, se impuso la elección de los alquilcarbonatos, debido a que son los compuestos que más se ajustan a las condiciones mencionadas. Los disolventes más empleados son compuestos con una elevada constante dieléctrica ($\epsilon_T > 30$), como por ejemplo, el carbonato de propileno (PC) o el carbonato de etileno (EC). Sin embargo, una alta constante dieléctrica unida a un momento dipolar elevado, da lugar a una gran viscosidad (Tabla 1.4). Es por esta razón por la que los disolventes suelen emplearse en forma de mezclas con otros disolventes de menor viscosidad a fin de mejorar la conductividad iónica del electrolito mediante la reducción de la viscosidad total. Entre estos otros disolventes menos viscosos se hallan el carbonato de dimetilo (DMC) y el carbonato de dietilo (DEC). Por otro lado, un buen electrolito debe de asegurar la estabilidad y la solubilización de la sal de litio empleada en un amplio rango de temperatura, además de tener un bajo peso molecular y no ser el causante de reacciones secundarias con otros componentes de la batería. Por último, debe no ser tóxico y en la medida de lo posible, barato.

Entre las distintas sales de litio más empleadas para electrolitos de baterías ion Li se encuentran los LiPF_6 , LiAsF_6 , LiTFSI [bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio], $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4 , LiClO_4 o LiBOB ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$). El LiPF_6 es la sal más utilizada a nivel industrial, ya que ofrece un buen balance entre conductividad iónica, estabilidad y coste, en comparación con las otras sales. La composición más usada como electrolito de baterías ion Li consta de una disolución de LiPF_6 en una mezcla de EC, PC y DMC. En la Tabla 1.5, se muestra una comparativa de las ventajas y los inconvenientes de las distintas sales mencionadas.

Tabla 1.4. Propiedades fisicoquímicas de los alquilcarbonatos mencionados utilizados como disolventes para electrolitos a 25 °C.

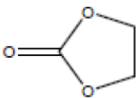
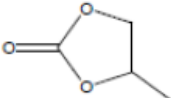
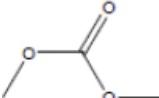
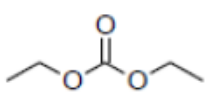
Disolvente	EC	PC	DMC	DEC
Estructura				
Peso molecular / g/mol	88	102	90	118
Punto de fusión / °C	36.4	-48.8	4.6	-74.3
Punto de ebullición / °C	248	242	91	126
Viscosidad / mPa	1.90	2.53	0.59	0.75
Constante dieléctrica	89.78	64.92	3.107	2.805
Momento dipolar / D	4.61	4.81	0.76	0.96
Densidad / g/cm ³	1.321	1.200	1.063	0.969

Tabla 1.5. Comparativa de las características de las sales de litio más utilizadas en baterías de ion Li.

Sal	Ventajas	Inconvenientes
LiPF ₆	<ul style="list-style-type: none"> • Conductividad (en solución) muy elevada • Excelente estabilidad electroquímica • Escasa toxicidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy higroscópico (formación de HF en presencia de H₂O) • Coste elevado • Baja estabilidad térmica
LiAsF ₆	<ul style="list-style-type: none"> • Conductividad (en solución) elevada • Excelente estabilidad electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> • Tóxico (no utilizado a nivel industrial)
LiClO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Coste bajo • Conductividad (en solución) moderada • Excelente estabilidad electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> • Peligroso y explosivo (no utilizado a nivel industrial)
LiBF ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Coste moderado 	<ul style="list-style-type: none"> • Conductividad pobre
LiTFSI	<ul style="list-style-type: none"> • Coste moderado • Toxicidad nula • Excelente estabilidad térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Conductividad pobre • Provoca la corrosión del colector de corriente de Al a altos potenciales
LiBOB	<ul style="list-style-type: none"> • Buena estabilidad térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Coste elevado

Se ha considerado apropiado incluir en este apartado la descripción de los electrolitos disponibles para las baterías de ion Na, debido a la gran similitud dada con los electrolitos para baterías de ion Li. La única diferencia entre ambos sistemas es la utilización de sales de sodio, en lugar de sales de litio, análogas aun así a las ya mencionadas, a saber: NaPF₆, NaClO₄, etc. Las características descritas en la Tabla 1.5 son igualmente válidas para estos electrolitos. En cuanto a los disolventes, se utilizan exactamente los mismos que se han descrito previamente en este apartado.

2.5. Generación de baterías post-litio

El gran éxito que han tenido, y siguen teniendo actualmente, las baterías de ion litio ha hecho que este tipo de baterías constituyan la base sobre la que se asientan las investigaciones a la hora de desarrollar nuevas tecnologías de almacenamiento de energía. Un motivo que impulsa estas investigaciones es la búsqueda de alternativas que superen las prestaciones de las baterías de ion litio, sobre todo en los problemas de seguridad causados por la formación incontrolable de dendritas.⁶³ Por ejemplo, las baterías de litio azufre (Li-S), que presentan unos prometedores valores de capacidad teórica de 1675 mAh/g y trabajan a un voltaje de 2 V vs. Li⁺/Li, aunque con problemas de ciclabilidad.^{64, 65} O también, las baterías de litio oxígeno, que utilizan el oxígeno del aire como electrodo positivo, las cuales a pesar de problemas con la reversibilidad de los procesos electroquímicos que tienen lugar en ellas,⁶⁶ presentan un elevado voltaje de trabajo, 3.4 V vs. Li⁺/Li, y unas prestaciones aceptables en cuanto a densidad de energía.

Otro motivo, quizás más urgente, que impulsa el desarrollo de baterías más allá de la tecnología ion litio es el causado precisamente por el éxito del que gozan este tipo de baterías. Como consecuencia de este éxito, el consumo total de litio se ha duplicado en los últimos 10 años y se prevé un incremento anual del 8% en los próximos 10 años.³ Tal consumo se ve reflejado en la tendencia del número de ventas de vehículos eléctricos, también en pleno crecimiento (Fig. 1.2). Esta gran demanda de litio se traduce en una explotación masiva de los recursos naturales de este metal con la intención de extraer la cantidad suficiente para satisfacer dicha demanda, causando de este modo el agotamiento de los recursos de litio. A ello se le añade que dichos recursos están muy localizados: como se mencionó anteriormente, una zona denominada como “el triángulo del litio” situada en Sudamérica, concretamente entre Bolivia, Chile y Argentina, da lugar a aproximadamente la mitad de la producción anual de litio a nivel mundial (Fig. 1.8). Todos estos factores apuntan a una subida en el precio del litio a lo largo esta década. Debido a esta situación, durante los últimos años se

han venido desarrollando tecnologías con el mismo principio de funcionamiento que las baterías ion litio, pero sustituyendo este ion por otros iones alcalinos o alcalinotérreos, como el sodio o el magnesio, más baratos y con una mayor disponibilidad. De esta forma surgió la generación de baterías post-litio.

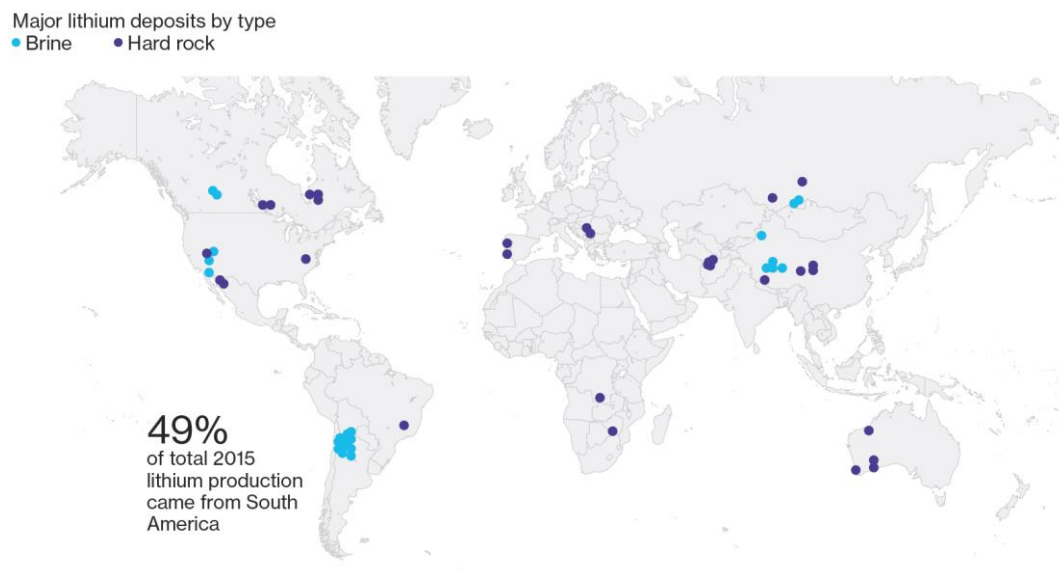


Figura 1.8. Distribución mundial de los distintos recursos naturales de litio.
Fuentes: Deutsche Bank, USGS, Bloomberg New Energy Finance Ltd.³

Las baterías de ion magnesio ofrecen la ventaja de reacciones electroquímicas en la que intervienen 2 electrones, lo que supone una mayor capacidad. Actualmente, se encuentran en fase de investigación y desarrollo.^{67, 68} Por otro lado, las propiedades físicas y químicas del sodio son muy similares a las del litio, por lo que estos dos elementos pueden ser intercalados en compuestos similares. Al usar el mismo funcionamiento que las baterías de ion litio, las baterías de ion sodio partieron con la ventaja de aprovechar la mayor parte del conocimiento adquirido en el caso de las baterías de ion litio, lo que hizo de ellas una tecnología de almacenamiento de energía muy competitiva, sobre todo en lo que se refiere a una rápida comercialización.^{69, 70}

3. Baterías de ion sodio

Las baterías de ion sodio comenzaron a ser objeto de investigación cuando se descubrió el gran potencial de las baterías de ion litio, pero debido a la popularidad que empezó a presentar este tipo de baterías, las baterías ion sodio prácticamente cayeron en el olvido.⁷¹ Sin embargo, queda patente el interés que han despertado las baterías de ion sodio a lo largo de los últimos años, dado el crecimiento del número de publicaciones científicas relativas a este campo publicadas desde 2010 (Fig. 1.9), lo cual ha contribuido a la puesta a punto de este tipo de baterías.⁷² De hecho, actualmente se están produciendo las primeras comercializaciones de baterías ion sodio.⁷³

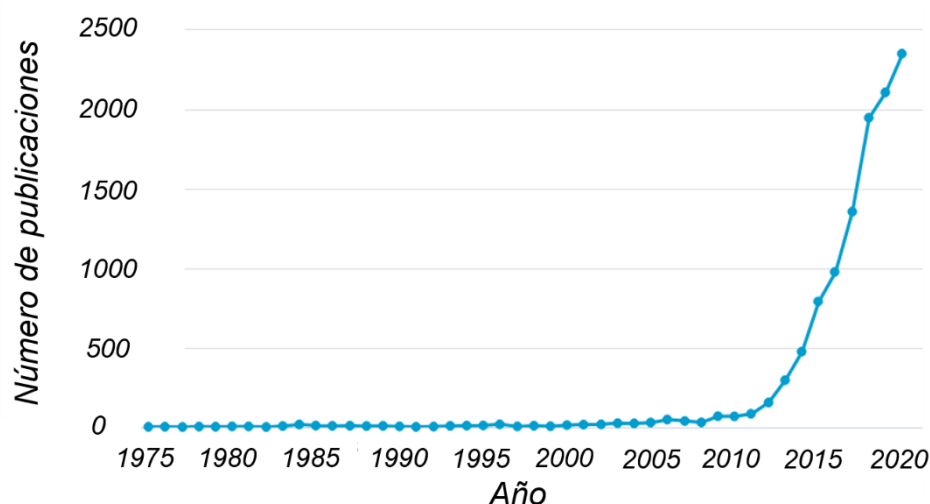


Figura 1.9. Número de publicaciones relacionadas con baterías de ion sodio por año desde 1975 hasta 2020. Resultados arrojados por la búsqueda de “sodium ion batteries” en la base de datos Scopus (Elsevier).

Debido a la naturaleza similar en algunos aspectos del litio y del sodio (ambos son metales alcalinos, con iones monovalentes y pertenecientes al mismo grupo en la tabla periódica), los compuestos de intercalación destinados a las baterías de ion sodio son a su vez similares, y en algunos casos los mismos, a aquellos usados para baterías de ion litio.^{36, 74} Sin

embargo, se dan ciertas diferencias entre ambos cationes. Por ejemplo, en tamaño: el radio iónico del litio es de 0.60 Å mientras que en el caso del sodio tiene un valor de 0.95 Å, lo cual afecta a la estabilidad y a la formación de fases del compuesto de intercalación, así como a la difusión del catión dentro de la estructura del mismo.⁶⁸ Otras diferencias afectan a la energía específica del compuesto de intercalación, como la masa de ambos cationes: el sodio (23 g/mol) es tres veces más pesado que el litio (7 g/mol); o el mayor valor de potencial redox que presenta el litio (-3.04 V vs. ENH) frente al sodio (-2.71 V vs ENH).^{75, 76} No obstante, dicha diferencia de masa es lo suficientemente pequeña como para no ser un factor limitante en el desarrollo de este tipo de baterías. De hecho dicha diferencia de masa puede ser compensada ya que, en las baterías ion sodio es posible utilizar aluminio como colector de corriente tanto en el electrodo positivo como en el electrodo negativo, el cual se trata de un material más ligero que el cobre utilizado en las baterías ion litio, dado que el aluminio forma una aleación con el litio mientras que en el caso del sodio este fenómeno no tiene lugar.^{75, 76}

En cuanto al coste de producción, destaca el menor precio de los precursores de síntesis de los compuestos de intercalación de sodio frente a los de litio, aunque supone un mayor ahorro la sustitución del cobre de los colectores de corriente usados en baterías de ion Li por el más barato y ligero aluminio usado en ion Na. Este menor coste de producción (Fig. 1.10) hace de las baterías de ion Na una alternativa realista y económica a las baterías ion Li con unas prestaciones electroquímicas similares.

La mayoría de los compuestos de intercalación comercializados para baterías de ion sodio pertenecen a la misma familia de compuestos que en el caso de las baterías de ion litio. A continuación, se describen las propiedades y características electroquímicas a destacar tanto de los electrodos negativos como de los electrodos positivos más relevantes para baterías de ion sodio.

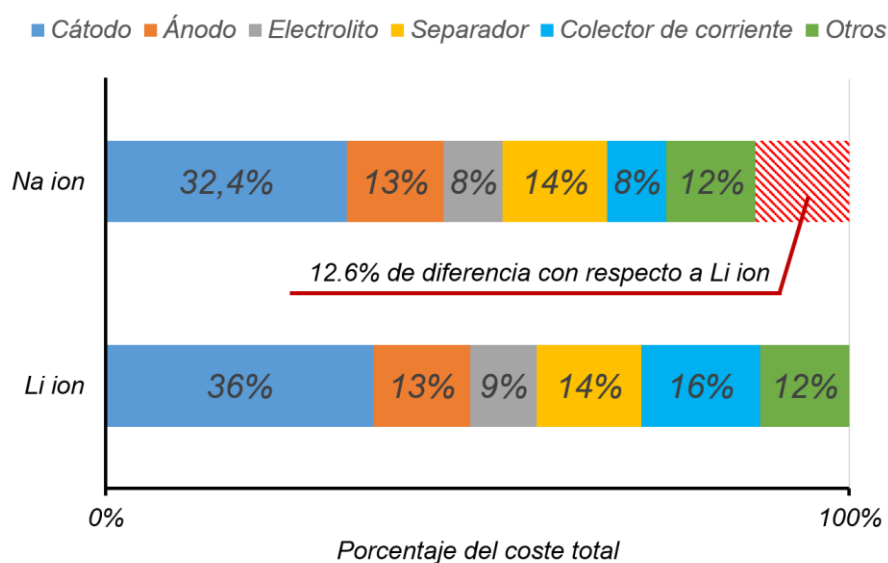


Figura 1.10. Comparativa de los costes de producción de baterías Li ion y Na ion. Adaptada de ref.⁷⁵

3.1. Electrodo negativo

La formación de dendritas, similar a la del electrodo negativo de litio metálico en el caso de las baterías de litio, un menor punto de fusión del sodio (97.7 °C) y procesos de corrosión provocados por el electrolito, impiden el uso de sodio metálico como electrodo negativo.⁷⁷ De forma análoga a ion Li, los principales electrodos negativos para baterías de ion Na consisten en compuestos carbonáceos, óxidos de titanio y aleaciones de sodio. Las ventajas de estos materiales, como ocurría en el caso de ion Li, son su bajo coste, la disponibilidad y abundancia de sus elementos, su sostenibilidad, facilidad de síntesis y no-toxicidad.⁷⁸ Al final del apartado, se incluye una comparativa de las principales características de los electrodos negativos descritos (Tabla 1.6).

3.1.1. Compuestos carbonáceos

Mientras que el grafito, consistente en láminas de grafeno ordenadas de forma paralela (Fig. 1.7), es el electrodo negativo más utilizado en baterías

de ion Li, la capacidad reversible que exhibe para la inserción y extracción de Na se encuentra limitada a 30 mAh/g, lo cual hace que este material no sea tan interesante para baterías de ion sodio.⁷⁹ Otro material de este tipo es el llamado *hard carbon*, que se trata de un compuesto carbonáceo con estructura desordenada y no grafitizable, es decir, que no experimenta una transformación a grafito incluso a alta temperatura. El *hard carbon* presenta una capacidad reversible de 300 mAh/g, trabajando a un voltaje de 0.3 – 0.5 V vs. Na⁺/Na. El mecanismo de inserción de los iones sodio en la estructura del *hard carbon* es algo complejo, barajándose diversas hipótesis,^{69, 79, 80} aunque aparentemente consiste en una combinación de intercalación, pseudo-adsorción y formación de clústeres de Na en el seno de su estructura de nanoporos. Debido a sus buenas prestaciones electroquímicas, el *hard carbon* está considerado el electrodo negativo más competente para la primera generación de baterías de ion sodio.

3.1.2. Óxidos de titanio

Los compuestos basados en óxidos de titanio tienen una menor capacidad específica y un mayor voltaje de trabajo que el *hard carbon*. Sin embargo, su mayor voltaje, a pesar de reducir la energía total de la batería, previene la formación de dendritas. Los principales compuestos de este tipo son el TiO₂ y titanatos de litio y sodio como el LTO, Na₄Ti₅O₁₂ o Na₂Ti₃O₇.^{78, 81}

Entre todas las formas estructurales del TiO₂, la más estudiada es la anatasa.^{72, 78} Este compuesto tiene una capacidad teórica de 336 mAh/g, aunque, en un principio, se consideró inactiva en cuanto a inserción y extracción de Na. Sin embargo, tras una reducción del tamaño de partícula a nivel nanométrico (< 30 nm) y carbon coating, se obtuvieron capacidades de más de 150 mAh/g, a un voltaje medio de 1 V.⁸² Otras formas estructurales del TiO₂ también se hallan en fase de investigación, como el rutilo, que tras un proceso de dopado con un 6% de Nb, presenta una capacidad reversible de 160 mAh/g y una excelente ciclabilidad.⁸³ En general, la capacidad real o práctica del TiO₂ en todas sus formas

estructurales se ve limitada por una cinética lenta de intercalación de los iones Na, debido al tamaño de estos. Entre las estrategias de optimización del comportamiento electroquímico, se encuentran la reducción del tamaño de partícula y la incorporación de carbón conductor, dando lugar a composites.⁸⁴

En el apartado anterior, correspondiente a las baterías de ion litio, se describió al LTO como un electrodo negativo muy usado en este tipo de baterías. En cuanto a la intercalación de sodio, el LTO nanométrico exhibe una capacidad reversible de 145 mAh/g, operando a un voltaje de 1 V vs. Na⁺/Na.⁸⁵ También en este caso es posible mejorar los valores de capacidad mediante procesos de reducción de tamaño de partícula y carbon coating: en partículas con un tamaño de 44 nm, se alcanzaron los 175 mAh/g, valor que corresponde a la inserción de 3 átomos de Na por fórmula unidad.^{81, 86} El homólogo de sodio del LTO, el Na₄Ti₅O₁₂, presenta capacidades en torno a los 50 mAh/g, a un voltaje de trabajo de 1 V vs. Na⁺/Na.^{87, 88}

Por último, el titanato de sodio Na₂Ti₃O₇ también se trata de un electrodo negativo interesante, dado que opera a un voltaje de 0.6 V vs. Na⁺/Na y es capaz de insertar de forma reversible 2 átomos de sodio, lo que corresponde a una capacidad de 115 mAh/g. No obstante, presenta algunos problemas como una baja eficiencia coulombica y una caída de la capacidad debido a reacciones secundarias en la superficie de las partículas del electrodo, las cuales deben prevenirse mediante recubrimientos que protejan dicha superficie.^{78, 81}

3.1.3. Aleaciones de sodio

Si bien el Si presenta un pobre comportamiento electroquímico vs. Na,⁸⁹ las aleaciones a partir de Sn y Sb, o los composites con carbón Sn/C y Sb/C, han sido ampliamente investigados debido a sus elevadas capacidades teóricas y bajos voltajes de trabajo.⁷⁸ Sin embargo, al igual que sus

homólogos de ion litio, los grandes cambios de volumen que tienen lugar en los procesos de inserción y extracción de sodio conllevan una baja estabilidad del electrodo y una consecuente pérdida de capacidad, la cual puede prevenirse mediante el uso de composites con otros elementos, Sn-M-C o Sb-M-C, siendo M un elemento metálico activo o inactivo, como Co, Fe, Cu o Ni.⁷⁸ Entre otros compuestos interesantes, sujetos a estudio, el composite de fósforo rojo amorfo y carbón exhibe una capacidad reversible de 1890 mAh/g y una buena ciclabilidad.⁹⁰

Tabla 1.6. Comparativa de prestaciones electroquímicas de los electrodos negativos más representativos de baterías de ion Na.

Material		Capacidad específica teórica / mAh/g	Capacidad específica práctica / mAh/g	Voltaje de trabajo vs Na ⁺ /Na / V	Densidad de energía / Wh/kg*	Referencia
Carbón	<i>Hard carbon</i>	300	300	0.4	260	80
Óxidos metálicos	Anatasa	336	150	1	150	82
	Rutilo, 6% Nb	336	160	1	154	83
	LTO	175	145	1	147	85, 86
	Na ₄ Ti ₅ O ₁₂	137	5	1	81	87, 88
	Na ₂ Ti ₃ O ₇	177	115	0.6	156	91
Aleaciones	Con Sn	847	600	0.5	300	92
	Con Sb	660	629	0.5	363	93
	P rojo	2596	1890	0.4	361	90

*valores obtenidos vs. NaCoO₂ como electrodo positivo

3.2. Electroodos positivos

Los grupos en los que se dividen los principales electroodos positivos para baterías de ion sodio son similares a aquellos para baterías de ion litio: óxidos de metales de transición, compuestos tipo azul de Prusia y compuestos polianiónicos. Hasta la fecha, las prestaciones electroquímicas de estos materiales, en cuanto a capacidad, son parecidas o inferiores que las de los compuestos comerciales para baterías de ion Li. Sin embargo, las investigaciones se hallan inmersas en cómo mejorar las prestaciones de los materiales para baterías de ion Na; por ejemplo, recientemente, se han incorporado a las baterías de ion sodio diseños y tecnologías a escala nano que confieren un alto rendimiento a baterías de ion litio.⁹⁴ No obstante, al igual que en las baterías ion Li, las baterías ion Na se ven limitadas por las densidades de potencia y energía de los electroodos positivos.⁹⁵ Es por ello que la investigación, el desarrollo y la optimización de electroodos positivos con una ventana de voltaje adecuada, una elevada capacidad reversible y una estructura relativamente estable, adquieren una gran importancia de cara a la aplicación y comercialización de este tipo de baterías.⁹⁶ Cabe realizar una mención especial a los electroodos positivos basados en vanadio, los cuales han ido despertando un creciente interés debido a sus altos voltajes de operación, a sus elevadas capacidad teórica y densidad de potencia. Por esta razón, este tipo de electroodos positivos serán desarrollados en otra sección diferenciada, a continuación de la actual.

3.2.1. Óxidos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición Na_xMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni} \dots$) han despertado un gran interés como electroodos positivos para baterías de ion Na, debido a características como su proceso de síntesis controlable o su elevada actividad electroquímica.⁹⁷ La estructura de los óxidos Na_xMO_2 es sensible a las condiciones de síntesis y al contenido en Na, debido a las distintas distribuciones catiónicas definidas por la minimización, en

términos de energía, de las repulsiones Na-Na, Na-M y M-M. Los óxidos de este tipo electroquímicamente activos pueden ser clasificados en dos categorías: óxidos laminares y óxidos con estructura tipo túnel.

3.2.1.1. Óxidos laminares

Estos compuestos poseen dos polimorfos estructurales atendiendo a la ocupación de iones Na de los sitios interlaminares y a su número de empaquetamiento: prismáticos (P2) y octaédricos (O3).⁴⁰ La fase O3 (Fig. 1.11) se compone de capas de Na y del metal de transición M rodeado de iones óxido, dispuestas de forma alternada y compacta siguiendo un patrón tipo ABCABC, en el cual los iones Na⁺ y los iones M se colocan, respectivamente, en los sitios octaédricos de las capas de Na y de M. Por otro lado, la fase P2 presenta un empaquetamiento tipo ABBAABBA, en el que los iones Na⁺ se encuentran en los sitios prismáticos trigonales de las capas Na⁴⁰ (Fig. 1.11). Los iones Na⁺ tienen la capacidad de ser insertados y extraídos entre las láminas (MO₂)_n, formadas por octaedros MO₆ compartiendo aristas. Ambos polimorfos pueden ser fácilmente sintetizados mediante reacción en estado sólido, rutas de co-precipitación y métodos hidrotermales.⁹⁸

El Na_xCoO₂ fue considerado un gran candidato como electrodo positivo para baterías de ion Na debido al éxito de su análogo LiCoO₂ en las baterías de ion Li. Sin embargo, el Na_xCoO₂ no presenta un rendimiento electroquímico llamativo debido al mayor tamaño del ion Na⁺, con una baja capacidad práctica de entre 70 y 100 mAh/g.⁹⁹ Se pueden sintetizar varias fases de Na_xCoO₂ de forma selectiva mediante reacción en estado sólido a alta temperatura, ajustando la relación Na/Co de los precursores de reacción. Así, las fases O3 y P2, ambas electroquímicamente activas, presentan distintos contenidos en sodio: $x = 0.83 - 1$ y $0.67 - 0.8$, respectivamente.^{100, 101}

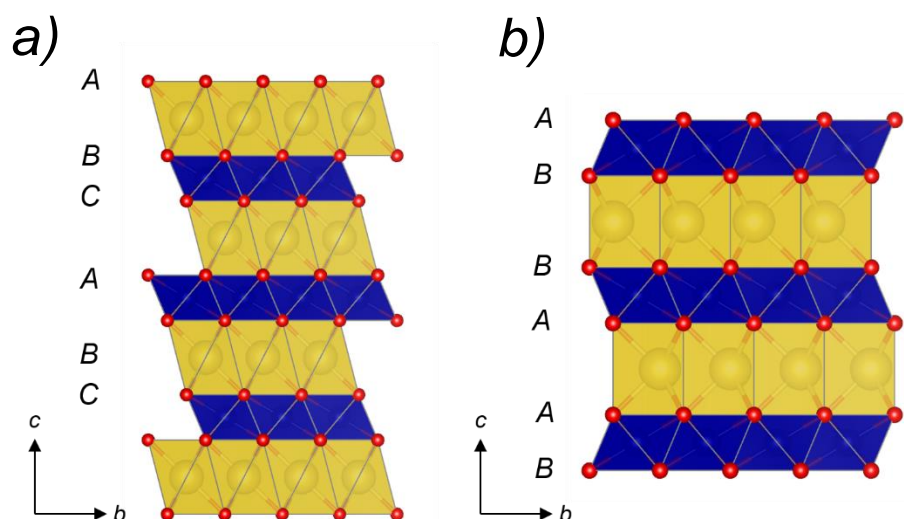


Figura 1.11. Estructuras y patrones estructurales de los óxidos laminares a) tipo O3 y b) tipo P2. El metal de transición está representado en azul, los átomos de oxígeno en rojo y los átomos de sodio en amarillo.

El Na_xMnO_2 es un material más competitivo que el Na_xCoO_2 debido a su elevada capacidad teórica, 243 mAh/g, así como por su menor coste. Además de las fases O3 y P2, el Na_xMnO_2 presenta otros dos posibles polimorfos: la fase O2 y la fase birnesita, ambas electroquímicamente activas. Esta fase O2 (Fig. 1.12) se compone de láminas dispuestas en zigzag, formadas por octaedros MnO_6 compartiendo aristas, estando los sitios octaédricos ocupados por iones Na^+ .⁹⁸ Por otro lado, la fase birnesita (Fig. 1.12) consiste en un empaquetamiento laminar, sintetizada mediante método hidrotérmal, a partir de NaOH , H_2O_2 y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.¹⁰² Todos los polimorfos estructurales del Na_xMnO_2 exhiben altas capacidades prácticas (los valores oscilan entre 163 y 219 mAh/g, según el polimorfo), pero a su vez, presentan problemas de ciclabilidad, debido al colapso estructural y a la amorfización que sufre el material al ser sometido constantemente a procesos de tensión y distorsión.^{98, 102, 103}

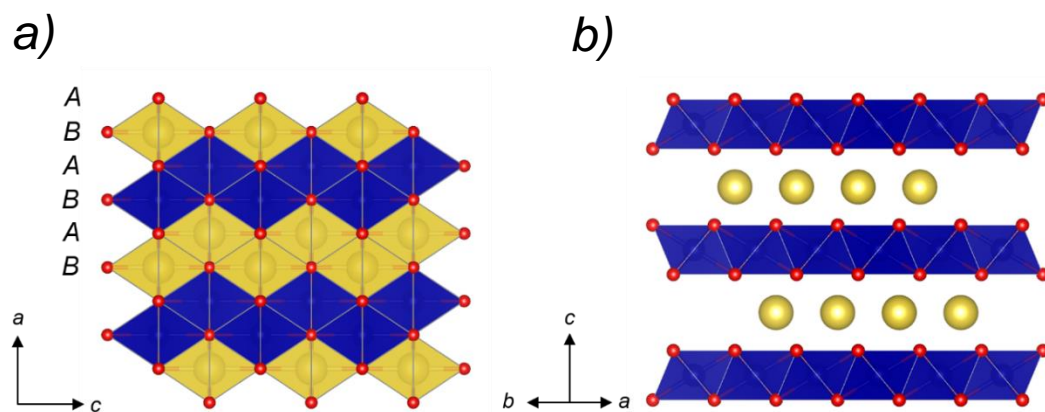


Figura 1.12. Estructuras y patrones estructurales de los óxidos laminares a) tipo O2 y b) tipo birnesita.

Otro material perteneciente a esta categoría es el NaFeO_2 , que resulta interesante debido a la abundancia de Fe y la actividad redox del par $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$.¹⁰⁴ Su rendimiento electroquímico depende en gran medida de la ventana de potencial de trabajo: hasta 3.4 V presenta un valor estable de capacidad de entre 80 y 100 mAh/g; sin embargo, al incrementar la ventana de potencial hasta 3.5 V, se producen cambios estructurales irreversibles que afectan gravemente a la reversibilidad del proceso, y por tanto, a la capacidad.¹⁰⁵

Además de los óxidos mencionados, cabe destacar algunos más, como el NaCrO_2 ,^{106, 107} el NaNiO_2 ⁹⁷ y la familia NaV_xO_y .¹⁰⁸ El NaCrO_2 posee una alta actividad electroquímica basada en el par redox $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, principalmente en electrolitos orgánicos, alcanzando capacidades de 120 mAh/g y operando a un voltaje medio de 3 V. Además, retiene bien la capacidad: mantiene un 83% de su capacidad inicial tras 50 ciclos.¹⁰⁹ El NaNiO_2 , de estructura monoclinica, permite la extracción e inserción de Na de forma reversible llegando a 120 mAh/g, a un voltaje medio de trabajo de 2.5 V. Sin embargo, al extender el proceso de carga por encima de 4.5 V, cae abruptamente la capacidad debido a la formación de fases inactivas.⁹⁷

Basándose en las buenas propiedades electroquímicas de estos óxidos metálicos, como la buena difusividad del Na_xCoO_2 , la elevada capacidad

específica del Na_xMnO_2 , o el alto potencial redox del NaFeO_2 , se ha llevado a cabo el desarrollo de óxidos que combinan varios metales, con el objetivo de obtener nuevos materiales que reunieran varias de las ventajas mencionadas.

Un ejemplo es el $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, de estructura tipo O3, que consiste en Ni^{2+} activo y Mn^{4+} inactivo.¹⁰⁹ Presenta una capacidad de 125 mAh/g, en un rango de voltaje de 2.2 – 3.8 V, y reteniendo el 75% de la capacidad inicial tras 50 ciclos. Este valor de capacidad puede extenderse hasta alcanzar los 185 mAh/g al aumentar dicha ventana de potencial hasta 4.5 V, aunque ello supondría una pérdida de ciclabilidad (60% de retención de la capacidad inicial tras 20 ciclos), la cual se atribuye a la co-intercalación de especies provenientes del electrolito, proceso inducido por un ensanchamiento excesivo del espacio interlamilar. Una sustitución parcial de Fe podría paliar esta expansión, debido a la migración del Fe desde los sitios octaédricos de las capas M a los sitios tetraédricos u octaédricos de las capas Na, mejorando así la ciclabilidad del material.^{105, 110} De esta forma, el $\text{NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$, que exhibe una capacidad inicial de 131 mAh/g, retiene hasta el 95% de este valor tras 30 ciclos.¹¹⁰

La sustitución parcial de Co en el $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ también produce un efecto positivo en el rendimiento electroquímico de este compuesto. Así, el $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ exhibe una capacidad reversible de 120 mAh/g y una excelente ciclabilidad, sin producirse una pérdida observable de capacidad tras 50 ciclos. La inserción y extracción de Na corresponde a las reacciones redox de los pares $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ y $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$.¹¹¹ Cabe destacar que este compuesto es inestable en aire, y una exposición prolongada podría dar lugar a la hidratación del compuesto.¹¹²

Otro óxido compuesto por varios metales a destacar es el $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, con estructura P2, dado que ha despertado gran interés^{113, 114} al ser descrito por Komaba *et al.*¹⁰⁹ como un electrodo positivo con una elevada capacidad para baterías ion Na. Basado en la actividad redox del par $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$, presenta una capacidad reversible de 190

mAh/g.¹⁰⁹ Presenta ciertos problemas de pérdida de capacidad, que pueden ser aliviados aumentando la ventana de potencial.¹¹⁴ Este compuesto también es sensible a la exposición al aire: el CO₂ y la humedad del ambiente provocan la intercalación de iones CO₃²⁻ en los espacios interlaminares del material, lo que produce un aumento de la polarización y una pérdida de la capacidad.¹¹⁵

En cuanto a estrategias para mejorar el rendimiento electroquímico de esta familia de electrodos positivos, una de ellas consiste en la sustitución catiónica con metales inactivos, que aportarían una mayor estabilidad estructural, mejorando de esta manera la ciclabilidad del compuesto. Los metales inactivos que se han investigado son el Mg²⁺, el Ti⁴⁺ y el Ca²⁺. Por ejemplo, un contenido en Mg del 5% es suficiente para mejorar la ciclabilidad del Na_{0.67}Mn_{1-x}Mg_xO₂ sin afectar a la capacidad.¹¹⁶ La sustitución por Ca también mejora la ciclabilidad del Na_{2/3-x}Ca_xCoO₂ debido a que inhibe la separación de fases que sufre este compuesto.¹¹⁷ Por otro lado, debido a la efectividad de la sustitución de Ti, los óxidos laminares basados en Ti están de actualidad en el ámbito de la investigación de electrodos positivos para baterías ion Na, como por ejemplo el NaTi_{0.5}Ni_{0.5}O₂,¹¹⁸ el Na_{0.8}Ni_{0.3}Co_{0.2}Ti_{0.5}O₂,¹¹⁹ Na_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O₂,¹²⁰ el Na_{0.6}Cr_{0.6}Ti_{0.4}O₂¹²¹ o el NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ti_{0.2}O₂.¹²²

Otra de estas estrategias para mejorar el comportamiento electroquímico de estos óxidos consiste en obtener morfologías jerárquicas, como nanofibras o estructuras columnares, ya que este tipo de morfologías favorece la cinética de reacción. Por ejemplo, las nanofibras de Na_{2/3}Fe_{1/3}Mn_{1/2}O₂ (estructura P2), obtenidas mediante electrospinning, ofrecen una capacidad reversible de 195 mAh/g, superior a la obtenida por el mismo compuesto con morfología de nanopartículas.¹²³ Algo similar ocurre en el caso del NaNi_{0.60}Co_{0.05}Mn_{0.35}O₂, que con morfología en forma de columnas presenta un rendimiento electroquímico considerablemente mejor que el mismo material tipo bulk.¹²⁴

3.2.1.2. Óxidos con estructura tipo túnel

En los óxidos Na_xMO_2 con estructura tipo túnel (Fig. 1.13), de simetría ortorrómbica, los iones M^{4+} , junto con la mitad de los iones M^{3+} , ocupan los sitios octaédricos (MO_6); mientras que la mitad restante de iones M^{3+} presenta una coordinación tipo pirámide de base cuadrada (MO_5). Estas unidades MO_5 comparten aristas y se encuentran conectadas por los vértices tanto a una cadena de octaedros triple como a dos cadenas dobles, dando lugar a galerías o túneles en forma de S. Dicha estructura hace que los iones Na^+ difundan principalmente a lo largo de la dirección cristalográfica *c*.¹²⁵ Un compuesto perteneciente a este tipo de óxidos es el $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, el cual ha sido ampliamente investigado como electrodo positivo para baterías de ion Na, exhibiendo una capacidad teórica de 120 mAh/g.¹²⁵⁻¹³⁰ En cuanto a su síntesis, este óxido puede obtenerse por varios métodos: reacción en estado sólido,¹²⁷ método hidrotermal,¹²⁸ síntesis sol-gel¹²⁹ o reacción de combustión.¹³⁰ El método de síntesis influye en la morfología del material resultante, y por tanto, en su comportamiento electroquímico. Como ejemplo, el $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ sintetizado por reacción en estado sólido, cuya morfología consta de micropartículas, presenta una capacidad de 80 mAh/g y una alta polarización,¹²⁷ mientras que aquel obtenido mediante métodos hidrotermales, con una morfología consistente en nanohilos, exhibe 115 mAh/g.¹²⁸

Un ejemplo de óxidos tipo túnel basados en varios metales de transición es el $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$, recientemente estudiado para baterías de ion Na, el cual presenta una capacidad de 86 mAh/g a un voltaje medio de 2.9 V.¹¹⁹

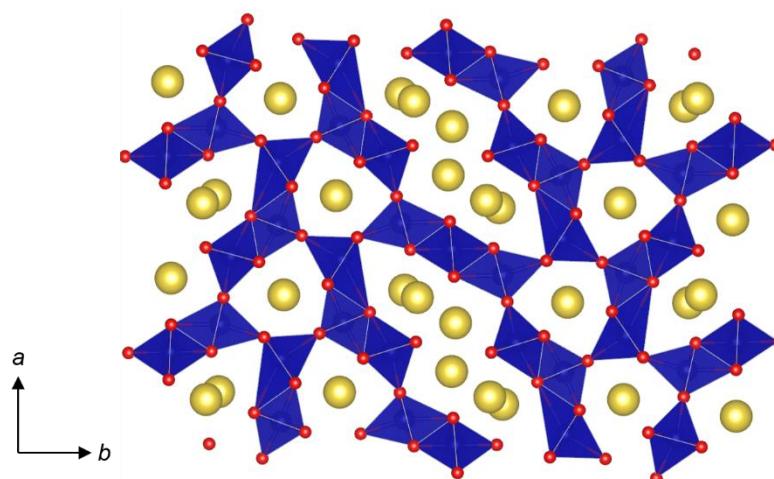


Figura 1.13. Estructura característica de los óxidos laminares tipo túnel.

3.2.2. Compuestos tipo azul de Prusia

La fórmula de los compuestos tipo azul Prusia, también denominados hexacianometalatos, es $A_xMM'(CN)_6$, siendo $A = Na, K$; M y $M' = Mn, Fe, Co, Ni$. Esta familia de compuestos tiene estructura de simetría cúbica, en la que los iones metálicos se colocan en los vértices de estos cubos, mientras que los iones cianuro CN^- lo hacen en las aristas, por lo que los iones metálicos tienen una coordinación octaédrica con respecto a los iones CN^- . Debido a esta estructura, abierta y con vacantes intersticiales, se ve favorecida la inserción y extracción reversible de metales alcalinos. Sin embargo, presenta problemas de baja eficiencia coulombica, derivados de la presencia de agua estructural en las vacantes del compuesto; y de estabilidad térmica, lo que hace necesario un estudio más a fondo para mejorar su rendimiento. Los hexacianometalatos pueden dividirse en dos grupos mayoritarios: $KM[Fe(CN)_6]$ y $Na_xM[M'(CN)_6]$.

En la estructura cúbica del $KFe[Fe(CN)_6]$ se distinguen dos tipos de Fe: Fe^{3+} , de bajo spin, y Fe^{2+} , de alto spin. En el proceso electroquímico de carga/descarga, cada tipo de Fe experimenta una reacción redox independiente, teniendo así dos procesos redox diferenciados en cada semiciclo. Este compuesto exhibe una capacidad reversible de algo menos

de 100 mAh/g. El Fe^{2+} de alto spin puede ser reemplazado por otros iones de metales de transición para formar la familia $\text{KM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn ,¹³¹ aunque se obtienen unos valores similares de capacidad, oscilando entre los 50 y los 100 mAh/g.

La estructura abierta de la especie $\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]$ puede intercalar hasta 2 átomos de Na^+ , con el consecuente cambio de estado de los iones metálicos, dando lugar a la familia $\text{Na}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]$, siendo $0 < x < 2$.¹³²⁻¹³⁷ Algunos ejemplos con un buen rendimiento electroquímico son el $\text{Na}_{1.6}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.902} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,¹³⁵ $\text{Na}_{1.32}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ ¹³⁶ o el $\text{Na}_{1.72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.¹³⁷

3.2.3 Compuestos polianiónicos

Los compuestos polianiónicos gozan de gran popularidad entre el mundo de la investigación de baterías de ion Na debido su riqueza y estabilidad estructurales, así como al fuerte efecto inductivo de sus aniones. Generalmente, se caracterizan por operar a un voltaje elevado, además de por una excelente ciclabilidad. Los compuestos polianiónicos conocidos se pueden clasificar en cuatro categorías: fosfatos, pirofosfatos, fluorosulfatos y sulfatos.

3.2.3.1. Fosfatos

Un ejemplo de fosfato es el análogo al LFP para baterías de ion sodio, el NaFePO_4 , en cuya estructura tipo olivino los iones metálicos (Na y Fe) ocupan la mitad de los sitios octaédricos, mientras que los átomos de P se encuentran en 1/8 de los huecos tetraédricos disponibles de un armazón de átomos de oxígeno³⁶ (Fig. 1.6). Los iones de Na y Fe, debido a que presentan distintos tamaño y carga, se localizan en dos sitios octaédricos cristalográficamente diferentes. En cuanto a su electroquímica, el NaFePO_4 fase olivino es un electrodo positivo interesante, ya que ofrece una elevada capacidad teórica de 154 mAh/g y un potencial medio de trabajo de 2.9 V

vs. Na^+/Na , a partir del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.¹³⁸ No obstante, su capacidad práctica queda lejos de la teórica, debido a la baja conductividad electrónica y a la morfología unidimensional de los canales de difusión por los que circulan los iones Na^+ .⁷⁴ Por esta razón, la práctica más común es someter al NaFePO_4 olivino a tratamientos como carbon coating o técnicas de reducción del tamaño de partícula a escala nanométrica. Además, es importante mencionar que la fase termodinámicamente estable del NaFePO_4 no es el olivino, sino la fase maricita.¹³⁹

Este NaFePO_4 fase maricita se considera como electroquímicamente inactivo para baterías de ion Na debido a la ausencia de canales de transporte iónico.¹³⁹ A pesar de ello, el NaFePO_4 maricita en tamaño nano sí que presenta actividad electroquímica, ya que la movilidad de los iones Na^+ se ve favorecida por la transformación estructural que tiene lugar. De hecho, recientemente se ha descubierto que esta fase de NaFePO_4 , en nanopartículas de 50 nm, presenta una capacidad de 142 mAh/g con una excelente retención de la misma: 95% de la capacidad inicial tras 200 ciclos.¹⁴⁰

3.2.3.2. Pirofosfatos

La familia de pirofosfatos de fórmula $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) conforma un interesante conjunto de electrodos positivos para baterías de ion Na, debido a la variedad de estructuras que incluye y a la estabilidad de las mismas, así como por su alta difusividad de los iones Na^+ .¹⁴¹ Así, dependiendo del metal de transición M y de las condiciones de síntesis, el $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ puede cristalizar en dos polimorfos diferentes: fases triclínica y ortorrómbica. Por ejemplo, la fase triclínica (Fig. 1.14) es, termodinámicamente, la más estable para el $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ y el $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, mientras que para el $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, la más estable sería la fase ortorrómbica. El $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ofrece una capacidad teórica de 90 mAh/g, operando a un potencial medio de 3 V,¹⁴² valores similares al $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$: 80 – 90 mAh/g de capacidad y un potencial medio de 3.7 V.¹⁴³ Por su parte, el $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$,

con una estructura a base de láminas (Fig. 1.14), alcanza una capacidad reversible de 80 mAh/g y presenta un potencial medio de 3 V.¹⁴⁴

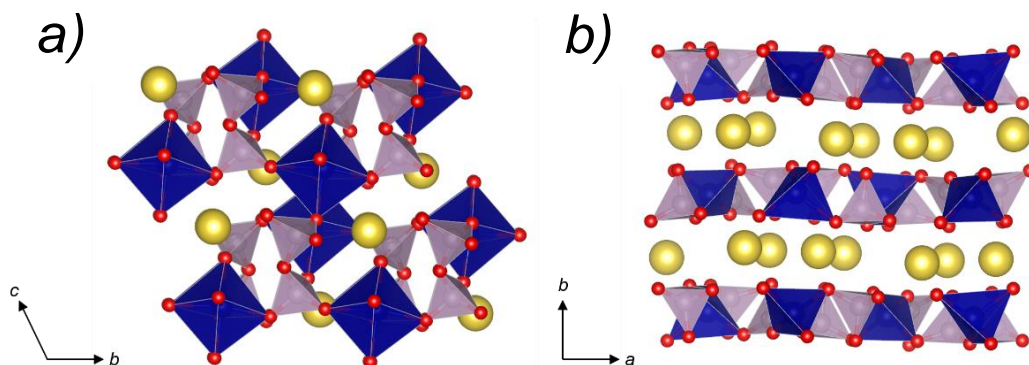


Figura 1.14. Estructura característica de los pirofosfatos $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$: a) trigonal y b) ortorrómbica.

3.2.3.3. Fluorofosfatos

De la familia de fluorofosfatos $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$, cabe destacar el $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ y el $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, ambos de estructura ortorrómbica (Fig. 1.15). En ellos, la difusión de los iones Na^+ se produce de forma bidimensional, en el plano a - c .¹⁴⁵ El $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, tras un tratamiento de carbon coating, exhibe una capacidad reversible de 100 mAh/g, a un voltaje de 3 V.¹⁴⁶ Su homólogo de Co, tras el mismo tratamiento, presenta una capacidad similar, pero un voltaje medio superior, 4.3 V vs. Na^+/Na , por lo que alcanza la mayor densidad de energía de esta familia de fluorofosfatos, por encima de los 400 Wh/kg.¹⁴⁷ Otro miembro de este grupo es el $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, con una estructura diferente a los dos fluorofosfatos descritos: en este caso, se trata de una estructura monoclinica. Su capacidad reversible es relativamente baja, 50 mAh/g, aunque puede ser incrementada hasta 100 mAh/g al ampliar la ventana de voltaje de trabajo.¹⁴⁸

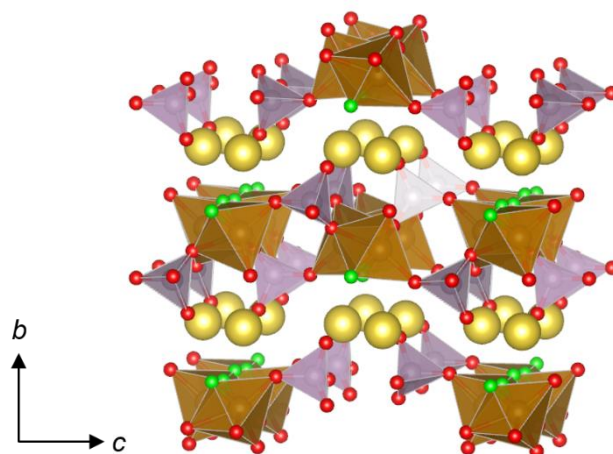


Figura 1.15. Estructura ortorrómbica característica de los fluorofosfatos $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ en la que los iones Na^+ difunden a lo largo del plano a - c . Las esferas verdes representan los átomos de flúor.

3.2.3.4. Sulfatos

Además de los compuestos polianiónicos descritos hasta ahora, existen algunos sulfatos considerados como electrodo positivo de baterías ion Na. Uno de ellos es el $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, de tipo alluaudita,¹⁴⁹ que supera los 100 mAh/g de capacidad reversible, con un voltaje medio de trabajo de 3.8 V vs. Na^+/Na . Además, exhibe una buena ciclabilidad sin necesidad de procesos de optimización. Otro sulfato interesante es el $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, de tipo kröhnita y con una estructura monoclinica, que presenta canales ramificados por los que puede difundir el Na. Su capacidad es algo baja, 70 mAh/g, debido a su alto peso molecular, y opera a un voltaje medio de 3.25 V.

3.2.4 Comparativa de los electrodos positivos descritos

Para poder comparar de forma más inmediata las propiedades electroquímicas de las principales familias de electrodos positivos para baterías de ion Na, se han resumido estas en la Tabla 1.7 y en la Figura 1.16.

Tabla 1.7. Comparativa de prestaciones electroquímicas de los electrodos positivos más representativos de baterías de ion Na.

Material		Capacidad específica teórica / mAh/g	Capacidad específica práctica / mAh/g	Voltaje de trabajo vs. Na ⁺ /Na / V	Densidad de energía / Wh/kg*	Referencia
Óxidos de metales de transición	NaCoO ₂	239	150	3	260	40
	NaFe _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	264	190	3	300	97
Compuesto tipo azul de Prusia	KFe ₂ (CN) ₆	170	100	3	195	131
Compuestos polianiónicos	NaFePO ₄ maricita	154	142	2.3	183	140
	NaFePO ₄ olivino	154	123	2.8	209	150
	Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃	141	120	3.8	291	149
	Na ₂ FePO ₄ F	122	110	2.9	201	151
	Na ₂ FeP ₂ O ₇	97	80	2.7	145	152

*valores obtenidos vs. electrodo negativo de *hard carbon*

Aunque los óxidos de metales de transición presentan relativamente bajos potenciales de operación (alrededor de 2.8 V), algunos de ellos ofrecen elevadas capacidades reversibles de aproximadamente 200 mAh/g, alcanzando unos valores de densidad de energía de gran interés, en torno a 600 Wh/kg. Sin embargo, estos materiales sufren, por lo general, de una

no muy buena ciclabilidad (en otras palabras, pérdida progresiva de la capacidad) debido a ensanchamientos excesivos del espaciado interlaminar. Por otro lado, los compuestos tipo azul de Prusia o hexacianometalatos exhiben una amplia distribución de valores de voltaje de trabajo y capacidad reversible debido a su variedad composicional y estructural. Sus valores de densidad de energía pueden alcanzar los 500 o 600 Wh/kg, aunque a costa de un tiempo de vida relativamente corto. Pasando a los fosfatos, éstos exhiben bajas densidades de energía, 300 – 400 Wh/kg, ya que los valores de capacidad reversible que presentan apenas superan los 100 mAh/g, debido a una lenta cinética de reacción o un alto peso molecular. Sin embargo, ostentan la ventaja de una buena ciclabilidad y una gran vida útil. Los pirofosfatos, por su parte, también presentan bajas capacidades reversibles de 80 a 100 mAh/g, operando a altos voltajes, lo que supone un problema de cara a la descomposición de los electrolitos más comunes utilizados actualmente.

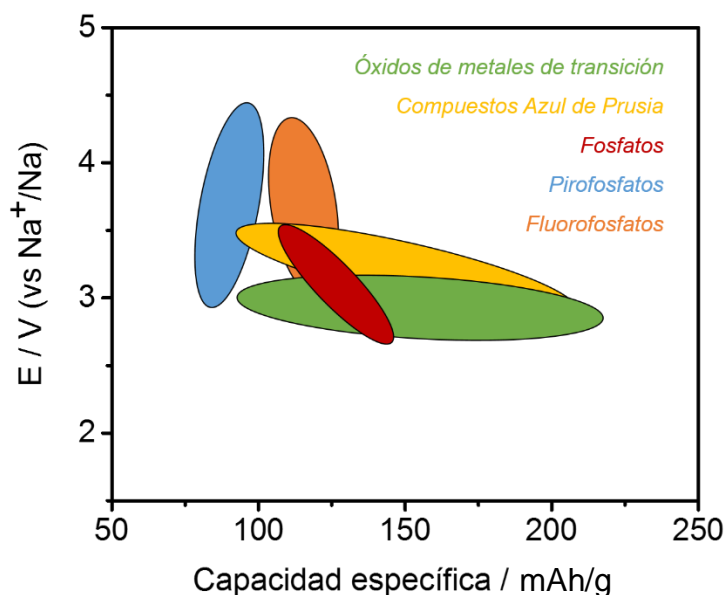


Figura 1.16. Distribución de la capacidad específica y voltaje de trabajo de los distintos tipos de electrodos positivos descritos para baterías de ion Na. Adaptado de ref.¹⁵³

Continuando con los fluorofosfatos, esta familia de compuestos exhibe un interesante comportamiento electroquímico en términos de voltajes moderadamente altos (3.8 – 3.9 V), capacidades de valor aceptable (110 – 120 mAh/g) y un tiempo de vida razonable. En términos generales, los óxidos de metales de transición son, actualmente, los electrodos positivos para baterías de ion Na de mayor interés, a causa de sus altos valores de densidad de energía y las expectativas de optimización de la ciclabilidad que recaen sobre esta familia de compuestos.

4. Electrodos positivos basados en vanadio para baterías de ion Na

Se ha considerado apropiado discutir los electrodos positivos para baterías de ion Na basados en vanadio en otro apartado diferenciado de los demás compuestos. Esta disposición obedece a varias razones: por un lado, la presente Tesis Doctoral aborda algunos ejemplos de electrodos positivos de este tipo, y así, en este apartado, se describen los materiales que han sido objeto de estudio en la investigación llevada a cabo en el marco de dicha Tesis Doctoral; por otro lado, el vanadio despierta un gran interés como elemento principal de electrodos positivos para baterías ion Na: los materiales basados en vanadio presentan altos potenciales de trabajo y elevadas capacidades teóricas, lo cual implica unos excelentes valores de densidad de energía, además de su alta reactividad electroquímica con los iones Na^+ . Todo ello hace que los electrodos positivos basados en vanadio constituyan unos importantes candidatos para conformar los electrodos positivos de las baterías de ion Na.

El vanadio tiene una capa de valencia $3d^3 4s^2$, lo que corresponde a 5 electrones de valencia. Todos estos electrones son susceptibles de ser extraídos, lo cual explica el abanico de estados de oxidación que ofrece el V: desde V^{2+} hasta V^{5+} , lo que da lugar a procesos de intercalación que involucran más de un electrón. Además, el bajo coste y la abundancia de

recursos disponibles de los que pueden extraerse, hacen de los materiales basados en V una opción a tener muy en cuenta al hablar de electrodos positivos de baterías de ion Na.

Los electrodos positivos basados en V conocidos hasta la fecha se pueden clasificar principalmente en tres categorías, siendo análogas a algunas descritas en el apartado anterior: óxidos de vanadio, bronce de vanadio y compuestos polianiónicos basados en vanadio.

4.1. Óxidos de vanadio

La estructura de los óxidos de vanadio viene determinada por varios aspectos: el estado de oxidación, el tipo de coordinación y la tendencia a formar estructuras bidimensionales.¹⁵⁴ Generalmente, las estructuras bidimensionales (2D) de los óxidos de vanadio se disponen en capas formadas por dos unidades de octaedros VO_6 compartiendo bien vértices, caras o aristas. Estos octaedros suelen estar distorsionados, con un enlace V–O largo (de 2.1 a 2.79 Å) y otro enlace V=O corto (de 1.55 a 1.75 Å), dando la impresión de ser pirámides de base cuadrada. El carácter laminar de la estructura de los óxidos de vanadio, junto con unos amplios espaciados interlaminares, son aspectos cruciales para la intercalación de iones, como Na^+ , y a la vez, para favorecer su difusión.¹⁵⁵

4.1.1. V_2O_5

El pentóxido de vanadio, V_2O_5 , presenta la estructura característica formada por capas o láminas descrita en el anterior párrafo en cualquiera de sus polimorfos. El α - V_2O_5 , de estructura ortorrómbica y de grupo espacial Pmmn, es el polimorfo más estable termodinámicamente, y su estructura está formada por láminas apiladas de pirámides de base cuadrada VO_5 a lo largo del eje c, que se mantienen unidas mediante fuerzas de Van der Waals. Estas pirámides están unidas entre sí compartiendo aristas o vértices de forma alternada, lo que da lugar a un

patrón arriba-[vértice]-arriba-[arista]-abajo-[vértice]-abajo formando así las mencionadas láminas (Fig. 1.17). La estructura del V_2O_5 sugiere la existencia de dos direcciones de difusión para los iones: a lo largo de los ejes b y c .¹⁵⁶

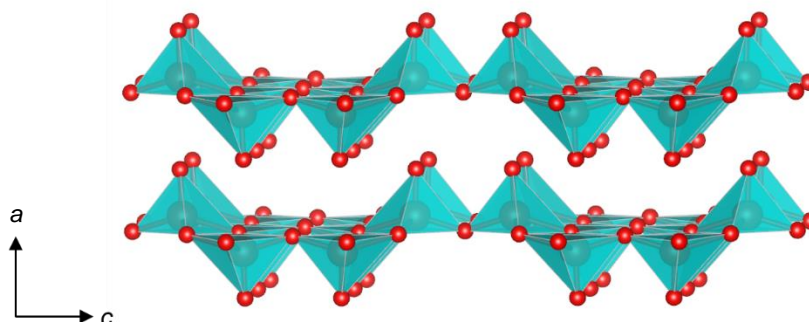


Figura 1.17. Estructura laminar del V_2O_5 , compuesta por pirámides de base cuadrada VO_5 . Los poliedros VO_5 están representados en celeste y los átomos de oxígeno en rojo.

A pesar de los prometedores resultados del V_2O_5 como electrodo positivo para baterías de ion Li descritos desde los años 70,^{42, 157, 158} no se investigó de la misma forma su funcionalidad para baterías ion Na. Fueron muy escasas las publicaciones sobre la inserción de Na en V_2O_5 durante las últimas décadas del siglo pasado: West *et al.* logró demostrar la inserción de sodio en α - V_2O_5 a 80 °C usando un electrolito polimérico;¹⁵⁹ por su parte, el grupo de Pereira-Ramos investigó el comportamiento electroquímico del α - V_2O_5 a 150 °C usando $NaClO_4$ disuelto en dimetilsulfona fundida como electrolito.¹⁶⁰ No fue hasta la década del 2010 cuando se realizó un estudio electroquímico del V_2O_5 a temperatura ambiente,¹⁶¹ como electrodo positivo para baterías ion Na. En dicho estudio, se demostró que el V_2O_5 llegaba a insertar 1 Na^+ , dando lugar a la formación irreversible de α' - NaV_2O_5 , siendo a su vez este nuevo compuesto electroquímicamente activo. Desde entonces, las propiedades tanto electroquímicas como estructurales del α - V_2O_5 y sus polimorfos han sido objeto de investigación en cuanto a su comportamiento electroquímico respecto a la inserción de

sodio. Varios de dichos polimorfos han sido sintetizados, y posteriormente estudiados, mediante la extracción química de la especie metálica de bronce del pentóxido de vanadio, $M_xV_2O_5$. Este procedimiento presenta la ventaja de obtener nuevas estructuras con un bajo contenido del metal en cuestión, lo que supone la posibilidad de alcanzar una capacidad elevada (en caso de que la especie sintetizada sea activa electroquímicamente). Esta estrategia ha sido llevada a cabo por varios autores para describir nuevos polimorfos del V_2O_5 . Por ejemplo, García-Alvarado *et al.* logró obtener las fases β' - y ϵ' - V_2O_5 ,^{162, 163} a partir de la extracción química de Cu de los bronce β - $Cu_{0.55}V_2O_5$ y ϵ - $Cu_{0.9}V_2O_5$ mediante la utilización de agentes oxidantes potentes. Otro polimorfo obtenido mediante esta ruta es el γ' - V_2O_5 , por Cocciantelli *et al.*,¹⁵⁶ a través de la extracción de Li del bronce γ - LiV_2O_5 . Además, ambos polimorfos obtuvieron unos buenos resultados electroquímicos en cuanto a inserción de Li: tanto la fase ϵ' - como la fase γ' - son capaces de insertar alrededor de 1.8 Li⁺/f.u. En cuanto a la inserción de Na, recientemente se ha demostrado que la fase γ' - exhibe una capacidad reversible de 60 – 80 mAh/g, a un potencial de 3.3 V vs. Na⁺/Na,¹⁶⁴ lo que supone 1.5 V por encima del potencial de trabajo del polimorfo α .¹⁶¹ Dicha capacidad se duplica, alcanzando los 120 mAh/g, al someter el material a un proceso de molienda mecánica.¹⁶⁵ Por su parte, el ϵ' - V_2O_5 también se trata de un material susceptible de intercalación de sodio, siendo capaz de alcanzar y mantener una capacidad de 200 mAh/g tras 50 ciclos, a un potencial medio de 2.8 V vs. Na⁺/Na.¹⁶⁵

A pesar de que el espaciado interlaminar del α - V_2O_5 , 4.37 Å, es suficiente para la inserción y extracción de Li⁺, dicho proceso se ve más impedido para el Na⁺ debido al mayor radio atómico de éste.^{166, 167} Por tanto, para alcanzar las prestaciones del V_2O_5 en baterías ion Li, se han desarrollado varias estrategias: controlar la morfología del V_2O_5 , crear compuestos derivados del V_2O_5 mediante su combinación con otros compuestos o modificar su estructura. Entre otros autores, Su *et al.*¹⁶⁸ recurrió al control de la morfología, mediante la síntesis de nanoesferas de V_2O_5 con una mayor exposición del plano cristalográfico (110), de alta actividad

electroquímica, con lo que se obtuvo una buena ciclabilidad: 93 mAh/g tras 100 ciclos. En cuanto a la combinación del V_2O_5 con otros compuestos, se aprovecha la estructura en láminas del V_2O_5 para intercalar determinadas especies en ciertas cantidades, que determinarán en gran medida el rendimiento electroquímico. Un ejemplo es el xerogel $V_2O_5 \cdot 0.5 H_2O$:¹⁶⁹ la cantidad de agua intercalada es crucial, debido a que grandes cantidades afectarían a la electroquímica del material, pero una composición apropiada supondría una ventaja ya que aumenta el espaciado interlaminar, favoreciendo así la inserción y extracción de Na^+ . Por último, la estrategia de modificar la estructura del V_2O_5 también puede ser de utilidad para mejorar su comportamiento electroquímico de cara a la inserción de sodio. Algunos trabajos han descrito los beneficios de llevar a cabo la amorfización de la estructura cristalina del V_2O_5 ,¹⁷⁰ lo cual habilita un mayor número de canales para la difusión de los iones, además de que dicha amorfización es un proceso relativamente fácil, realizable a baja temperatura y de corta duración.¹⁷¹

4.1.1.1. Polimorfo de alta presión: HP- β - V_2O_5

Las rutas de síntesis de alta presión y temperatura son muy utilizadas en química de estado sólido para inducir transformaciones estructurales en ciertos compuestos, dando lugar a nuevos polimorfos, cuya obtención no sería posible a presión ambiente. En el ámbito de la electroquímica, los materiales de alta presión casi siempre se han descartado como compuestos de inserción ya que presentan estructuras más compactas (es decir, celdas unidades más pequeñas) y números de coordinación mayores^{172, 173} que sus análogos a presión ambiente. Es el caso de los polimorfos de alta presión de los compuestos $LiMnVO_4$,¹⁷⁴ $LiMXO_4$ ($M = Fe, Co, Ni$; $X = P, As$),^{175, 176} $FePO_4$ ¹⁷⁷ y $CuMoO_4$ ¹⁷⁸ cuya electroquímica es más bien pobre para baterías de ion Li. Sin embargo, existen algunas excepciones, como el VO_2F obtenido por síntesis de alta presión, que alcanza una capacidad de 215 mAh/g descargando hasta 2.15 V vs.

Li^+/Li ;¹⁷⁹ o como el propio V_2O_5 , cuyo polimorfo de alta presión HP- β - V_2O_5 , no sufre una gran reducción de volumen tras ser sometido al proceso de síntesis.^{175, 180} Cabe destacar que la estructura del compuesto sometido a la alta presión debe ser topológicamente favorable: en el caso del HP- β - V_2O_5 se trata de una estructura laminar, y el VO_2F presenta estructura abierta, tipo ReO_3 , lo cual no se da en el caso de los compuestos tipo LiMXO_4 , mencionados anteriormente.

El HP- β - V_2O_5 también presenta unas buenas propiedades electroquímicas como electrodo positivo para baterías de ion Li: llega a insertar 2 Li^+ por fórmula unidad al descargar la celda hasta 1 V, alcanzando 250 mAh/g de capacidad y manteniendo este valor tras 80 ciclos.¹⁸¹ Estos resultados tan prometedores fueron la referencia para plantear en esta Tesis Doctoral el estudio de las propiedades electroquímicas del polimorfo de alta presión HP- β - V_2O_5 como electrodo positivo para baterías de ion Na. De esta forma, se ha recorrido la línea de investigación que han seguido numerosos autores y grupos a lo largo de las últimas décadas, consistente en testar materiales en baterías de ion Na que obtuvieron buenos resultados electroquímicos en baterías de ion Li, lo cual ha resultado en numerosas ocasiones en electrodos positivos aptos para ambos tipos de batería, como se ha discutido en apartados anteriores. De esta forma, el HP- β - V_2O_5 constituye uno de los principales sistemas estudiados en esta Tesis Doctoral.

En cuanto a su estructura cristalina, Volkov *et al.*¹⁸² fue quien originalmente indexó el patrón de difracción de rayos X del HP- β - V_2O_5 , según una celda tetragonal de gran tamaño: $a = b = 14.259 \text{ \AA}$, $c = 12.576 \text{ \AA}$ ($V = 2557 \text{ \AA}^3$). Casi tres décadas después, Filonenko *et al.*¹⁸⁰ resolvió la estructura cristalina del HP- β - V_2O_5 mediante difracción de rayos X y neutrones. Determinó que el HP- β - V_2O_5 cristaliza en una celda monoclinica, grupo espacial $P2_1/m$, con parámetros $a = 7.1140(2) \text{ \AA}$, $b = 3.5718(1) \text{ \AA}$, $c = 6.2846(2) \text{ \AA}$ y $\beta = 90.069(3)^\circ$ ($V = 159.67 \text{ \AA}^3$). En la estructura del HP- β - V_2O_5 , el vanadio se encuentra en coordinación octaédrica, rodeado de seis átomos de oxígeno, formando octaedros VO_6 distorsionados (Fig.

1.18). Dichos octaedros se agrupan en unidades cuádruples compartiendo aristas, extendiéndose a lo largo de la dirección b , formando largas cadenas. Estas cadenas están conectadas entre sí mediante los vértices de los octaedros en la dirección c , dando lugar a láminas bidimensionales de composición V_4O_{10} en planos perpendiculares a la dirección a . Dichas láminas se encuentran unidades entre sí mediante fuerzas de Van der Waals (Fig. 1.19). Volviendo a los octaedros VO_6 , las distancias más cortas corresponden a los enlaces $V1-O1$ (1.649 Å) y $V2-O3$ (1.583 Å), siendo éste un grupo vanadilo. Por otro lado, los enlaces más largos son los correspondientes a $V1-O2$ (2.308 Å) y $V2-O2$ (2.295 Å). Los octaedros correspondientes a $V1$ y $V2$ se agrupan en pares a $y = \frac{1}{4}$ e $y = \frac{3}{4}$. Estos pares se suceden uno a otro, con giros relativos de 180° , compartiendo aristas, formando así las unidades cuádruples mencionadas.

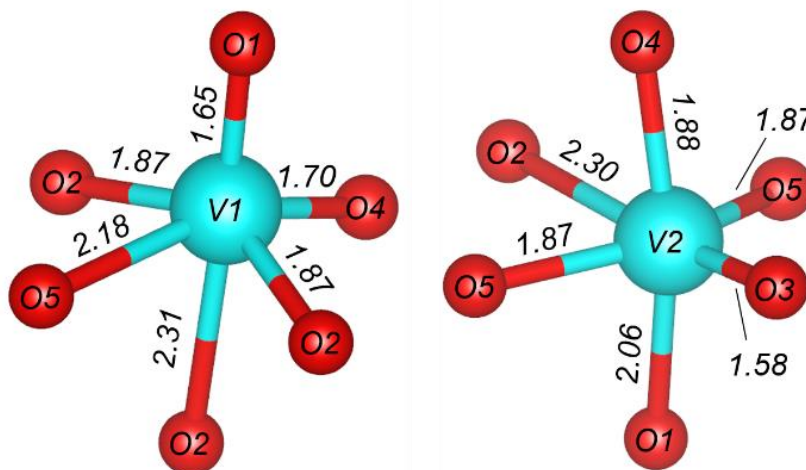


Figura 1.18. Coordinación octaédrica de los átomos de vanadio V1 y V2. Las distancias indicadas se miden en Å. Adaptado de ref.¹⁸⁰

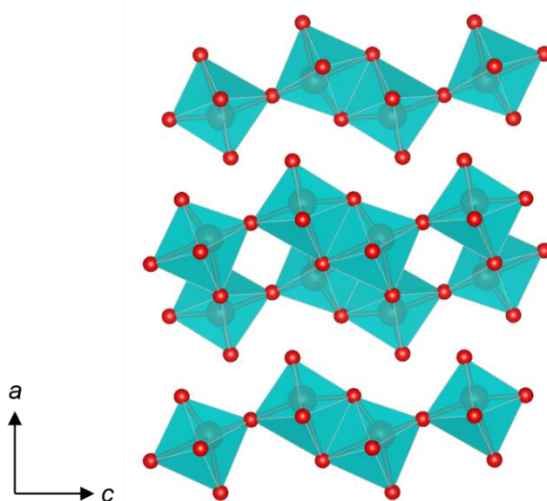


Figura 1.19. Estructura laminar del HP- β - V_2O_5 . Obsérvese una de las unidades cuádruples mencionadas en el centro de la representación.

En posteriores capítulos de esta Memoria de Tesis, se desarrollarán los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización electroquímica para la inserción de Na de este compuesto, así como los resultados correspondientes a la caracterización estructural de las distintas fases, asignadas a distintos contenidos en sodio, que exhibe el HP- β - V_2O_5 a lo largo de la inserción y extracción de Na.

4.1.2. VO_2

El VO_2 presenta una estructura similar a la del V_2O_5 , compuesta por octaedros VO_6 dispuestos de forma alternada. Existen 4 polimorfos del VO_2 denominados R, M, A y B. El polimorfo VO_2 (B) ha sido ampliamente investigado en cuanto a su electroquímica. Su estructura presenta túneles unidimensionales¹⁸³ en la dirección cristalográfica b (Fig. 1.20), que favorecen la inserción y extracción de iones Na^+ , razón por la cual esta fase ha sido estudiada como electrodo positivo para baterías ion Na.¹⁸⁴ Para mejorar las propiedades electroquímicas del VO_2 , la técnica más comúnmente utilizada consiste en la formación de composites de nanopartículas de VO_2 con carbón o grafeno.¹⁸⁵

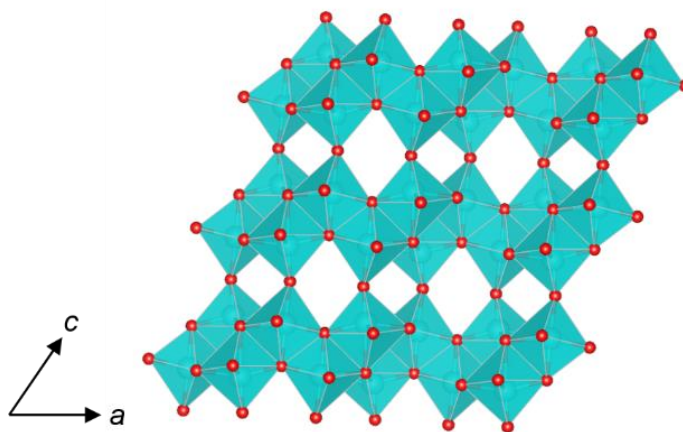


Figura 1.20. Estructura del VO_2 (B), compuesta por octaedros que forman túneles a lo largo de la dirección cristalográfica b .

4.2. Bronces de vanadio

Estos bronce de fórmula $\text{A}_x\text{V}_y\text{O}_z$, son análogos a los descritos en el apartado anterior. Por tanto, van a presentar la serie de características comunes de los óxidos de metales de transición: el carácter laminar de sus estructuras, elevadas capacidades teóricas y rutas de síntesis sencillas.¹¹⁶

4.2.1. Na_xVO_2

Este tipo de bronce pertenece a la familia Na_xMO_2 , descrita en el apartado anterior. Hubo que esperar hasta el siglo XXI para que se publicaran los primeros estudios acerca de este bronce,¹⁸⁶ debido a la dificultad de obtener el compuesto sin impurezas, cuya aparición se debe a la reactividad entre el oxígeno y el V^{3+} , que se oxida con facilidad.¹⁸⁷ Hamani *et al.*¹⁸⁸ demostró que el $\text{Na}_{0.7}\text{VO}_2$ fase P2 y el NaVO_2 fase O3 pueden intercalar 0.5 Na^+ por fórmula unidad, lo que corresponde a 120 mAh/g de capacidad. Por otro lado, el grupo de Delmas¹⁰⁸ sintetizó NaVO_2 puro mediante la reducción del NaVO_3 y estudió las transiciones de fase a lo largo del proceso de extracción de Na. Se demostró que el proceso era

reversible hasta $x = 0.5$, obteniendo una capacidad de 126 mAh/g. Este grupo también investigó los cambios estructurales del $\text{Na}_{0.71}\text{VO}_2$ fase P2 con la inserción y extracción de Na mediante la técnica de DRX *in situ*.¹⁸⁹ En la Figura 1.21, se observa el gran número de dichas transiciones de fase a lo largo del perfil voltaje vs. contenido en sodio.

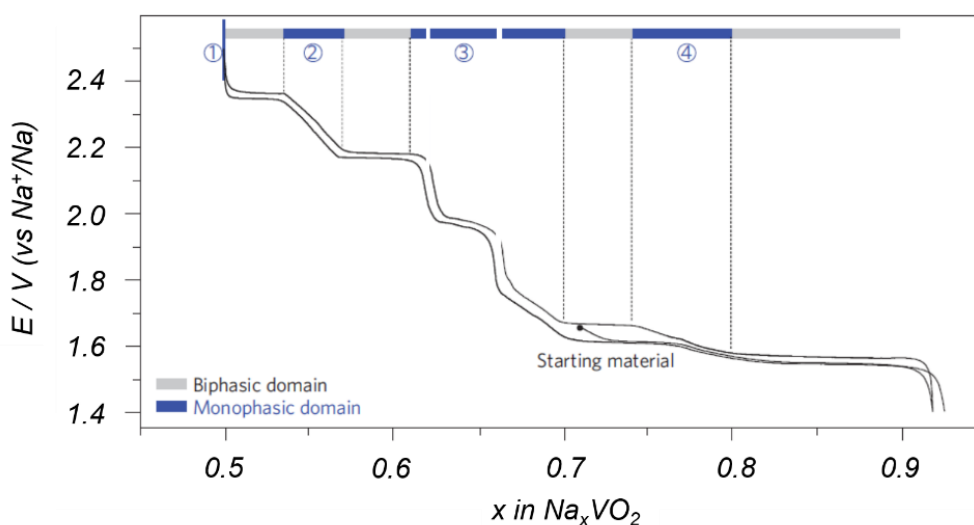


Figura 1.21. Perfil E vs. x de una celda con Na_xVO_2 como electrodo positivo. Se indican las regiones correspondientes a dominios monofásicos y bifásicos.¹⁸⁹

4.2.2. NaV_3O_8

En la estructura del NaV_3O_8 , los iones Na^+ se encuentran ocupando los sitios octaédricos entre las láminas de V_3O_8 . Estos iones Na^+ actúan como soporte, dotando a la estructura de una gran estabilidad, lo que a su vez permite la inserción de Na para formar $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. Este compuesto y por tanto, la electroquímica del NaV_3O_8 fue descrita por primera vez por West *et al.*¹⁵⁹ Como se ha descrito para otros compuestos, una estrategia para mejorar la electroquímica es modificar la morfología o la estructura del material. Por ejemplo, los nanohilos de $\text{Na}_{1.25}\text{V}_3\text{O}_8$, con estructura en zigzag, exhiben una capacidad inicial de 159 mAh/g, además de una buena

ciclabilidad.¹⁹⁰ Actualmente, aún está pendiente determinar los sitios estructurales en los que se aloja el Na⁺ durante la inserción y extracción del mismo en este compuesto, además de la asignación de cada plateau de la curva E vs. x con su fase correspondiente.

4.2.3. β -Na_{0.33}V₂O₅

Este compuesto, también conocido por NaV₆O₁₅, presenta estructura tipo β -, según la terminología aplicada al grado de contenido en sodio a partir del α -V₂O₅ (Fig. 1.22). A diferencia del α -V₂O₅ (grupo espacial: *Pmmn*),^{191, 192} el bronce β -Na_{0.33}V₂O₅ cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial: *A2/m*), en el rango composicional Na_{0.22}V₂O₅ – Na_{0.4}V₂O₅.¹⁹³ La estructura, originalmente descrita por Wadsley *et al.*,¹⁹³ consiste en cadenas dobles en zigzag de octaedros VO₆, unidas entre sí por los vértices de estos octaedros, dando así lugar a una disposición en láminas. Dispuestas entre dichas láminas, se encuentran cadenas adicionales formadas por pirámides de base cuadrada VO₅, formando túneles unidimensionales a lo largo de la dirección *b*, en los cuales se encuentran los iones Na⁺ (Fig. 1.23).

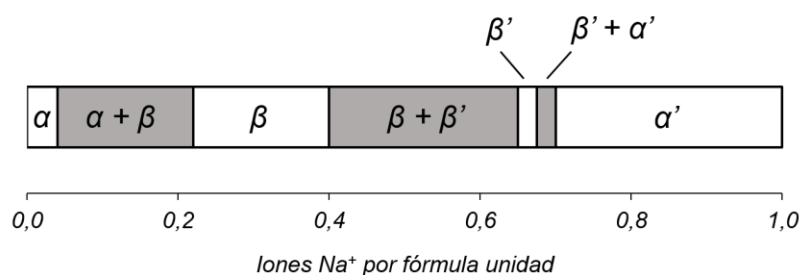


Figura 1.22. Nomenclatura aplicada a las distintas fases del bronce Na_xV₂O₅ en cuanto a su contenido en sodio.

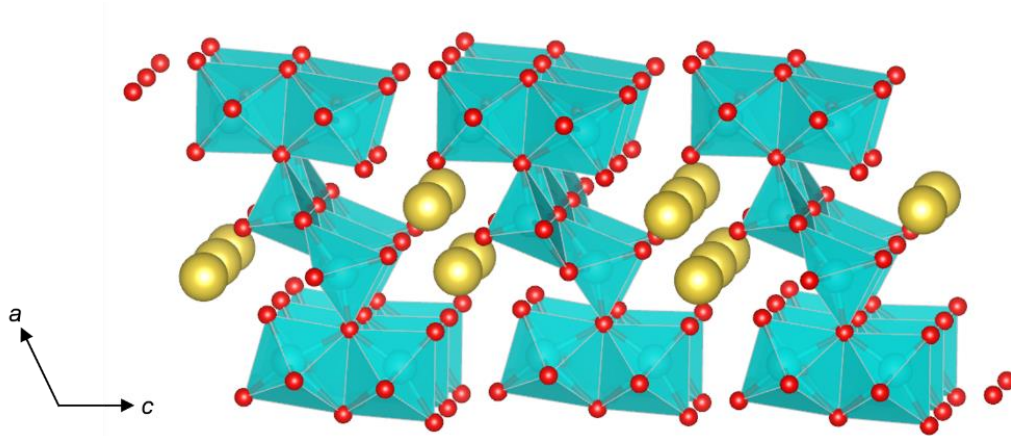


Figura 1.23. Estructura correspondiente a la fase β - del bronce $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. Los iones Na^+ difunden a lo largo de la dirección cristalográfica b .

Pasando a una descripción más detallada de la estructura (Fig. 1.24), la celda unidad contiene 44 átomos (6 unidades V_2O_5 y 2 átomos de Na). Los parámetros de dicha celda unidad son $a = 10.08 \text{ \AA}$, $b = 3.61 \text{ \AA}$, $c = 15.41 \text{ \AA}$ y $\beta = 109.5^\circ$. En la estructura cristalina, los átomos de oxígeno de grupo vanadilo denominados O(1) y O(1)', se unen a los átomos de vanadio V y V' mediante un doble enlace (paralelo a la dirección c) con unas distancias interatómicas de 1.56 y 1.66 \AA , respectivamente. Los átomos de oxígeno del grupo vanadilo O(1)'' forman enlaces con distancia de 1.63 \AA con los átomos V'', orientados en la dirección a. El átomo de oxígeno O(2) actúa como "puente" entre dos átomos V'' a lo largo de la dirección c con sendas distancias de 1.79 \AA . Los átomos de oxígeno O(3), con coordinación 3, presentan dos enlaces cortos (1.88 \AA) y un enlace largo (1.98 \AA) paralelos a la dirección b con los átomos de vanadio V.

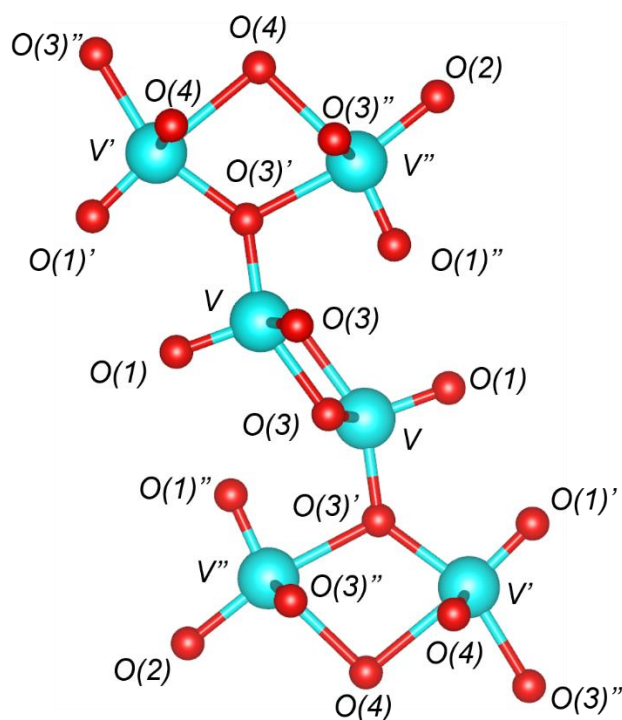


Figura 1.24. Coordinación de los átomos de vanadio V, V' y V'' que conforman la estructura del bronce $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$.

Los átomos de oxígeno O(3)' forman enlaces con los átomos V, V' y V'' de 1.80, 1.91 y 2.18 Å, respectivamente. En cambio, los átomos de oxígeno O(3)'' forman dos enlaces cortos (1.88 Å) con los átomos V'' y un enlace largo (2.03 Å) con los átomos V' a lo largo de la dirección *b*.

Los átomos de oxígeno de coordinación 4, O(4), presentan dos enlaces cortos (1.86 Å) con los átomos V y dos enlaces largos con los átomos V' (2.41 Å) y V'' (2.33 Å). Cada átomo de vanadio se coordina a cinco (para V) o seis (para V' y V'') átomos de oxígeno. Como resultado, en la estructura del $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ se pueden distinguir 8 tipos de átomos de oxígeno y 3 tipos de átomos de vanadio diferentes, cada uno de ellos exhibiendo distintas propiedades químicas.

Esta disposición V–O que conforma una estructura tridimensional con los túneles descritos a lo largo de la dirección [010] tiene la capacidad de alojar diferentes especies metálicas, monovalentes y divalentes, en varios sitios

estructurales: los sitios M1/M1' de número de coordinación 7, los sitios M2/M2' de coordinación octaédrica (n. c. = 6) y los sitios M3/M3' de coordinación tetraédrica (n. c. = 4).^{193, 194} En el caso del Na, éste ocupa la mitad de los sitios M1/M1' en la composición $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. Una ocupación total de estos sitios produciría unas distancias Na–Na demasiado cortas (alrededor de 1.90 Å), lo cual no sería estable debido a la repulsión interiónica. Por tanto, aunque la ocupación total de Na de los 3 sitios descritos resultaría en la composición $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$, esta composición es difícil de obtener por razones de estabilidad; en otras palabras, alcanzar la capacidad teórica de este compuesto, 225 mAh/g, presenta gran dificultad. Los primeros estudios de inserción de Na en $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ demostraron la intercalación de $x = 1.33$ Na/fórmula unidad en la ventana de voltaje 3.5 – 1.0 V vs. Na^+/Na .¹⁵⁹ Poco después, Bach *et al.*¹⁹⁵ investigó la inserción de Na en el rango de voltaje 3.4 – 2.4 V vs. Na^+/Na para dos muestras distintas: una preparada mediante reacción en estado sólido, y la otra mediante síntesis sol-gel. Para esta última, la inserción electroquímica de sodio resultó ser reversible, dando lugar a distintas fases $\text{Na}_{0.33+x}\text{V}_2\text{O}_5$ a lo largo del proceso, hasta llegar a $x = 0.66$ (que correspondería a una composición NaV_2O_5 y a la ocupación de la mitad de los sitios M1/M1', M2/M2' y M3/M3').¹⁹⁵ Los autores de este estudio determinaron que la “anisotropía estructural” que se consigue mediante la síntesis sol-gel es la razón de la mejor respuesta electroquímica al comparar con la muestra obtenida por síntesis cerámica.

En cuanto a la extracción de sodio del $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ para obtener el $\beta'\text{-V}_2\text{O}_5$, como algunos autores anteriormente mencionados llevaron a cabo para distintos cationes en varios polimorfos del V_2O_5 ,^{156, 162} Pereira-Ramos *et al.* concluyó que el sodio no podía ser extraído de este compuesto, en este caso sintetizado por síntesis sol-gel, llegando a la conclusión de que el Na es muy estable en la estructura del $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$.¹⁹⁶ Sin embargo, un estudio más reciente logró la extracción de sodio de una muestra de $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ sintetizada por una ruta cerámica y de intercambio químico.¹⁹⁷ Cabe mencionar que García-Alvarado *et al.*¹⁶² obtuvo la fase $\beta'\text{-V}_2\text{O}_5$

mediante la extracción de Cu a partir el bronce β - $\text{Cu}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5$, demostrando así que el polimorfo β' - V_2O_5 es estable.

Tanto el β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ como el β' - V_2O_5 conforman uno de los sistemas de electrodos positivos estudiados en esta Tesis Doctoral. Por parte del bronce, se describirán tanto su caracterización estructural como su caracterización electroquímica en cuanto a inserción de sodio y también inserción de litio para establecer la oportuna comparación. Además, el estudio del β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ servirá para compararlo con el oxifluoruro análogo β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$, que se describirá más adelante. En cuanto al óxido β' - V_2O_5 , los resultados obtenidos por García-Alvarado *et al.*¹⁶² de cara a la electroquímica del óxido para la inserción de Li inducen a este grupo de investigación a comprobar si existe una respuesta electroquímica igualmente satisfactoria para el caso de la inserción de Na, incluyendo así al β' - V_2O_5 en los materiales investigados en esta Memoria de Tesis. Cabe incluir un apunte para diferenciar el β -bronce y el β -óxido del polimorfo de alta presión del V_2O_5 , HP- β - V_2O_5 . Son compuestos distintos y por tanto, sus estructuras son distintas: mientras el bronce β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ exhibe una estructura de túneles y pertenece al grupo espacial $A2/m$,¹⁹³ el polimorfo de alta presión HP- β - V_2O_5 tiene una estructura laminar y pertenece al grupo espacial $P2_1/m$.¹⁸⁰

4.3. Compuestos polianiónicos basados en vanadio

Se ha considerado apropiado dividir los compuestos polianiónicos basados en vanadio en tres categorías diferentes: a) fosfatos y pirofosfatos, que se consideran un electrodo positivo con una aptitud considerable para baterías de ion Na debido a su elevado potencial de trabajo, a su gran estabilidad tanto estructural como térmica y a sus altas capacidades teóricas,¹⁹⁸ características derivadas del efecto inductivo del polianión PO_4^{3-} y al fuerte enlace P-O;¹⁹⁹ b) oxifluoruros y c) fluorofosfatos, recurriendo ambos al

incremento del voltaje que ofrece la incorporación de flúor a la estructura derivado de la elevada electronegatividad de este elemento.²⁰⁰

4.3.1. Fosfatos y pirofosfatos

Probablemente, el denominado NASICON (abreviatura de Na Super Ionic Conductor), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, sea el más conocido entre los fosfatos como electrodo positivo de baterías ion Na, y es que se postuló como un muy interesante candidato para electrodos positivos de este tipo baterías debido a la reacción reversible del par redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ a un potencial de 3.4 V, además de presentar una estructura con canales para la difusión de iones sodio. La estructura del NASICON (Fig. 1.25) consiste en tetraedros PO_4 y octaedros VO_6 compartiendo vértices dando lugar a un armazón tridimensional de composición $\text{V}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, colocándose los 3 átomos de Na en los sitios intersticiales Na(1) y Na(2).²⁰¹ Sin embargo, solamente dos tercios de los iones Na^+ pueden ser extraídos de dicha estructura por debajo de un límite de potencial de 4.5 V,²⁰² dando lugar a una baja capacidad teórica de 117 mAh/g. Tal comportamiento electroquímico es susceptible de ser significativamente optimizado, mediante combinaciones con carbón, como recubrimientos o formación de composites, lo cual acelera la cinética de reacción.^{152, 203, 204} Por último, cabe destacar que el NASICON también puede actuar como electrodo negativo para baterías de ion sodio debido a las vacantes intersticiales y al estar disponible el par redox $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$.²⁰⁵

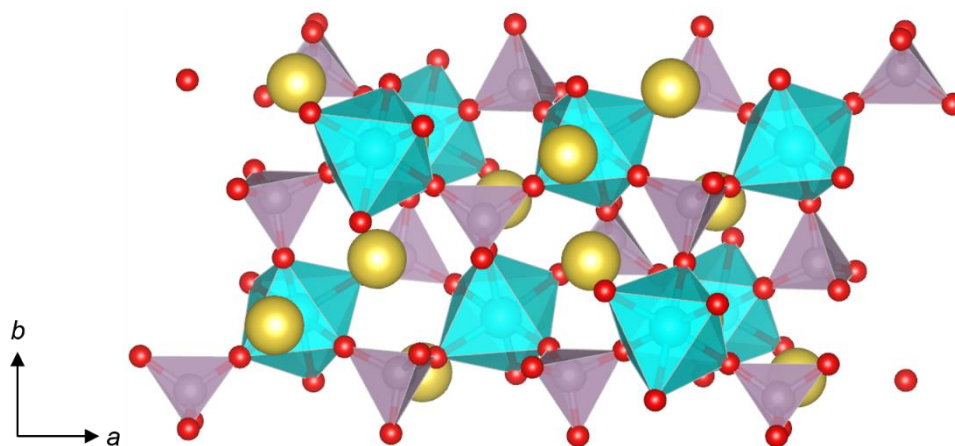


Figura 1.25. Estructura característica del NASICON $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ formada por octaedros VO_6 y tetraedros PO_4 .

Otro fosfato que puede incluirse en este apartado es el VOPO_4 , cuya estructura se compone de octaedros VO_6 compartiendo vértices con tetraedros PO_4 . El VOPO_4 tiene una capacidad teórica de 165 mAh/g. He *et al.*²⁰⁶ fue el primer grupo que sintetizó VOPO_4 , mediante la extracción química de litio del compuesto $\alpha_1\text{-LiVOPO}_4$, y que investigó sus propiedades electroquímicas como electrodo positivo para baterías de ion Na. Este compuesto exhibe una capacidad reversible de 110 mAh/g, la cual puede extenderse hasta los 150 mAh/g (lo que corresponde a la inserción de 0.9 Na^+) al incorporar óxido de grafeno reducido (rGO), de elevada conductividad. La sodiación de este compuesto lleva al NaVOPO_4 , que se trata de otro fosfato basado en vanadio electroquímicamente activo, y apto como material para baterías de ion Na. Su estructura se compone de cadenas de octaedros VO_6 unidos por los vértices a lo largo del eje c , y entre las cuales se sitúan los átomos de Na y P.²⁰⁷ Su capacidad teórica es de 145 mAh/g, lo que corresponde a la inserción de 1 Na^+ .²⁰⁸ Es el par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ el que dota a este fosfato de actividad electroquímica. Sin embargo, dicho comportamiento electroquímico se ve afectado por una pérdida de capacidad provocada por procesos irreversibles.²⁰⁹

Por otro lado, los pirofosfatos de sodio y vanadio son considerados unos candidatos competentes como electrodos positivos para baterías de ion Na, debido a su estabilidad estructural y a un elevado coeficiente de difusión de los iones Na^+ .²¹⁰ Estos pirofosfatos se componen de unidades VO_6 y P_2O_7 conectadas entre sí, dando lugar a la formación de estructuras 3D y de túneles por los que difunden los iones Na^+ . Concretamente, el $\text{Na}_2\text{VOP}_2\text{O}_7$ tetragonal presenta una capacidad reversible de 80 mAh/g (la cual no está muy alejada de su capacidad teórica, 90 mAh/g) a un elevado potencial, 3.8 V vs. Na^+/Na , debida a la actividad redox del par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$.²¹¹ Recientemente, otro pirofosfato, el $\text{Na}_7\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ha sido estudiado como electrodo positivo de baterías ion Na,²¹² dando lugar a una capacidad reversible de 80 mAh/g, similar a la del $\text{Na}_2\text{VOP}_2\text{O}_7$.

4.3.2. Oxifluoruros

Una estrategia de mejorar el rendimiento energético de los electrodos positivos es incrementar el potencial del par redox correspondiente a la actividad electroquímica del compuesto mediante el cambio de la esfera de coordinación del metal. Por ejemplo, una forma de incrementar el potencial consiste en la sustitución del oxígeno por el más electronegativo flúor, como es el caso al comparar el potencial del par $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ en el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1.5 V vs. Li^+/Li)²¹³ con el del fluoruro Li_2TiF_6 (2.8 V vs. Li^+/Li).²¹⁴ Por otro lado, la topología y la actividad electroquímica de los fluoruros son diferentes a la de los óxidos, lo que hace que existan nuevos estados de oxidación disponibles, de cara a la inserción de litio o sodio: en el caso del V, la intercalación reversible de litio en los óxidos de vanadio está normalmente asociada a los pares redox $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ y $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, no siendo así en el caso del par $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$. Los fluoruros estabilizan los estados de oxidación bajos de los metales de transición, por lo que en este caso sí que se alcanzarían estos nuevos pares redox, como el de $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$.

Conseguir este incremento de voltaje a la vez que se mantienen la topología y los estados de oxidación elevados propios de los óxidos es

posible mediante la sustitución parcial de oxígeno por flúor en determinados compuestos. Estos compuestos, la familia de los oxifluoruros, conforman un grupo no tan estudiado como el de los óxidos y abren la puerta a una química “ajustable”, ya que, mediante el ajuste de la estructura atómica y electrónica de un determinado material, es posible cambiar las propiedades químicas y físicas del mismo. Por lo tanto, al reemplazar el anión O^{2-} (muy común en este tipo de compuestos) por otro ligando, se obtienen nuevos compuestos polianiónicos de gran interés. Existen varios casos acerca de este tipo de estrategia que ilustran la variedad de propiedades y de compuestos posibles de obtener mediante este método: oxinitruros como materiales de fotocatalisis o pigmentos, oxifluoruros y oxihidruros como materiales para baterías, oxicloruros como materiales pleocroicos...²¹⁵ Las ventajas que presenta esta nueva química, de cara ya a los materiales para almacenamiento de energía, residen en dos conceptos: a) en la obtención de nuevos compuestos electroquímicamente activos que incorporan ajustes en la topología, conectividad y desdoblamiento del campo cristalino²¹⁶ y b) en el incremento del potencial redox, como en el caso del $Ag_4V_2O_6F_2$ ²¹⁷ cuyo potencial vs. Li^+/Li es 750 mV superior al del óxido $Ag_2V_4O_{11}$.²¹⁸

Un caso especialmente llamativo, en cuanto a la obtención de nuevos materiales de intercalación mediante la estrategia descrita, es el VO_2F , debido a la elevada capacidad que exhibe en celdas de Li a partir de procesos multielectrónicos.¹⁷⁹ Sin embargo, de acuerdo con resultados no publicados obtenidos por este grupo de investigación, el tamaño de los túneles de la estructura 3D del VO_2F no permite la intercalación de sodio, observándose una reducción irreversible del oxifluoruro. Este no es el caso del $FeOF$: este compuesto no sólo presenta un excelente comportamiento electroquímico respecto a la inserción de Li, con una elevada capacidad (885 mAh/g),²¹⁹ sino que, movidos por la similitud entre el fundamento de las baterías de ion Li y el de las baterías de ion Na (razonamiento que han seguido gran parte de las investigaciones de materiales para este tipo de baterías), ciertos autores han explorado las posibilidades de este

compuesto de cara a la inserción de Na, obteniendo resultados que ponen de manifiesto un buen comportamiento electroquímico a este respecto. Así, se demostró que el FeOF con morfología de nanorods, alcanza una capacidad reversible respecto a la inserción de Na por encima de los 200 mAh/g.²²⁰

4.3.2.1. β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}

En el marco de esta Tesis Doctoral, se pretende aplicar la estrategia de sustitución de flúor por oxígeno anteriormente descrita mediante la síntesis y la caracterización electroquímica de nuevos oxifluoruros como materiales de intercalación de Na. Concretamente, se ha aplicado sobre el óxido β -Na_{0.33}V₂O₅, descrito anteriormente en el apartado 4.2.3, con la intención de sustituir parcialmente el oxígeno por flúor para incrementar el potencial de inserción de este óxido. Galy *et al.*²²¹ demostró la existencia de la fase β -Na_xV₂O_{5-x}F_x, correspondiente al rango $x = 0.18 - 0.33$, con una estructura análoga a la del β -Na_{0.33}V₂O₅. Con la intención de obtener y estudiar el efecto máximo de la sustitución de oxígeno por flúor sobre las propiedades electroquímicas, se ha investigado la composición β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}, con $x = 0.33$, constituyendo el último de los sistemas de electrodos positivos estudiados en esta Tesis. En capítulos posteriores de esta Memoria, se desarrollarán los resultados de la caracterización estructural, así como los de la caracterización electroquímica, planteados en forma de comparativa con el óxido β -Na_{0.33}V₂O₅, de forma que puedan percibirse los cambios inducidos por la sustitución de oxígeno por flúor. Cabe añadir, que de forma paralela al óxido extraído β' -V₂O₅, también se llevará a cabo un estudio comparativo, tanto estructural como electroquímico, del oxifluoruro extraído β' -V₂O_{4.67}F_{0.33}.

4.3.3. Fluorofosfatos

El atractivo que exhiben los fluorofosfatos de vanadio, al igual que los oxifluoruros, reside en el hecho de que, al sustituir el oxígeno por flúor en los fosfatos de vanadio aptos como electrodo positivo para baterías de ion Na, se obtienen compuestos que presentan un mayor potencial de trabajo debido a la electronegatividad y al potente efecto inductivo del anión fluoruro, lo cual se traduce en una mayor densidad de energía de la batería.²⁰⁰

Uno de estos fluorofosfatos es el NaVPO_4F , descrito por Barker *et al.*²²² como un electrodo positivo con un potencial medio de 3.7 V vs. Na^+/Na , el cual presenta una estructura tetragonal. En cambio, otros autores, de forma independiente,^{223, 224} concluyeron que este compuesto posee una estructura monoclinica, con un menor potencial, 3.4 V vs. Na^+/Na . Estas discrepancias se atribuyen a cambios en la estructura y en la composición según las condiciones de síntesis aplicadas.²²⁵ Cualquiera de los compuestos de los estudios mencionados, sin embargo, mostraban capacidades reversibles no superiores a los 100 mAh/g, aunque con la incorporación de grafeno, este valor puede alcanzar los 121 mAh/g.²²⁶

Otro miembro de este grupo es el $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, cuya estructura se compone de unidades de dos octaedros $\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3$ y tetraedros PO_4 . Dicha disposición da lugar a la formación de canales de difusión a lo largo de las direcciones cristalográficas *a* y *b* (Fig. 1.26), en los que se encuentran los átomos de Na.²²⁷ En cuanto a su electroquímica, únicamente son susceptibles de extracción 2 iones Na^+ , debido a la formación de una fase intermedia de gran estabilidad, estableciéndose por tanto su capacidad teórica en 128 mAh/g. En este proceso, el par redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ se ve involucrado en una reacción electroquímica consistente en dos pasos.^{228, 229}

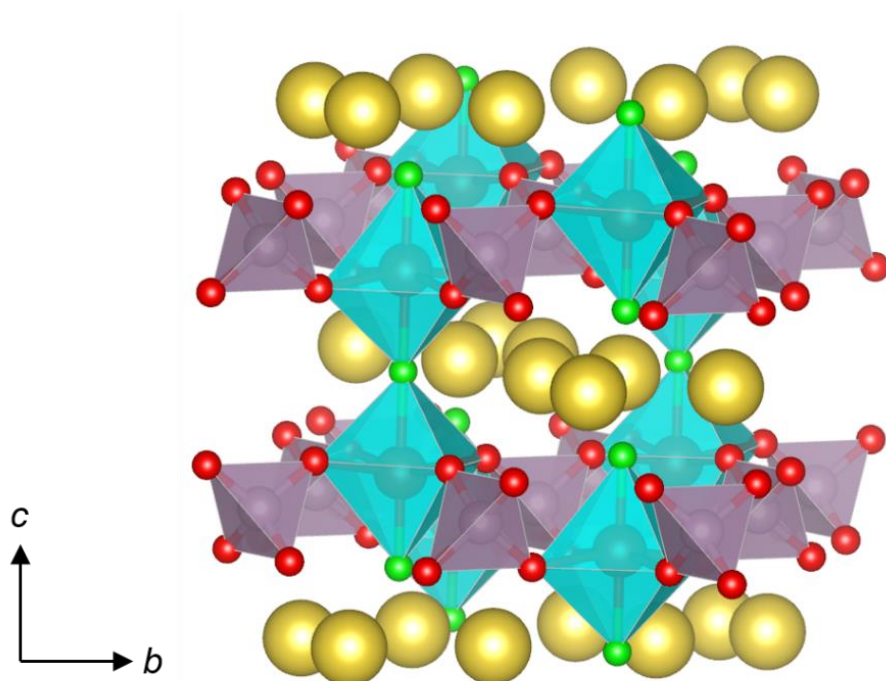


Figura 1.26. Estructura característica del fluorofosfato $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Referencias

1. Foster, S.; Elzinga, D. The role of fossil fuels in a sustainable energy system. <https://www.un.org> (Acceso: Febrero 2021)
2. Larcher, D.; Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* **2015**, 7 (1), 19-29.
3. Shankleman, J.; Biesheuvel, T.; Ryan, J.; Merrill, D. We're going to need more lithium. <https://www.bloomberg.com> (Acceso: Febrero 2021)
4. Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of batteries*. 3rd ed.; McGraw-Hill: New York, USA, **2002**; p 1-3.
5. Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews* **2011**, 111 (5), 3577-3613.
6. Ruetschi, P. Review on lead-acid-battery science and technology. *Journal of Power Sources* **1977**, 2 (1), 3-24.
7. Enos, D. G. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*; Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M., Lim, T. M., Ed.; Woodhead Publishing: **2015**; pp 57-71.
8. Putois, F. Market for nickel-cadmium batteries. *Journal of Power Sources* **1995**, 57 (1-2), 67-70.
9. MEPs ban cadmium from power tool batteries and mercury from button cells. <https://www.europarl.europa.eu/> (Acceso: Febrero 2021)
10. Young, K.; Wang, C.; Wang, L. Y.; Strunz, K. in *Electric Vehicle Integration into Modern Power Networks*; Garcia-Valle, R., Peças Lopes, J. A., Ed.; Springer New York: New York, NY, USA, **2013**; pp 15-56.
11. Ruetschi, P.; Meli, F.; Desilvestro, J. Nickel-metal hydride batteries. The preferred batteries of the future? *Journal of Power Sources* **1995**, 57 (1-2), 85-91.
12. Dustmann, C. H. Advances in ZEBRA batteries. *Journal of Power Sources* **2004**, 127 (1-2), 85-92.
13. Kumar, D.; Rajouria, S. K.; Kuhar, S. B.; Kanchan, D. K. Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *Solid State Ionics* **2017**, 312, 8-16.
14. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, 18 (5), 252-264.
15. Whittingham, M. S. History, evolution, and future status of energy storage. *Proceedings of the IEEE* **2012**, 100, 1518-1534.

16. Whittingham, M. S. Electrical energy-storage and intercalation chemistry. *Science* **1976**, 192 (4244), 1126-1127.
17. Ikeda, H.; Saito, T.; Tamura, H. Kozawa, A., Brodd, R. J., Ed.; I.C. Sample Office: Cleveland, OH, USA, **1975**; Vol. 1.
18. Steele, B. C. H. Gool, W. v., Ed.; North-Holland Publ. Co.: Amsterdam, **1973**; pp 103-109.
19. Armand, M. Gool, W. v., Ed.; North-Holland Publ. Co.: Amsterdam, **1973**; pp 665-673.
20. Whittingham, M. S. Chalcogenide battery. US Patent 4009052, **1976**.
21. Rao, B. M. L.; Francis, R. W.; Christopher, H. A. Lithium-aluminum electrode. *Journal of the Electrochemical Society* **1977**, 124 (10), 1490-1492.
22. Murphy, D. W.; Disalvo, F. J.; Carides, J. N.; Waszczak, J. V. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Materials Research Bulletin* **1978**, 13 (12), 1395-1402.
23. Lazzari, M.; Scrosati, B. Cyclable lithium organic electrolyte cell based on 2 intercalation electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* **1980**, 127 (3), 773-774.
24. Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes- the LiCoO₂-C system. *Solid State Ionics* **1994**, 69 (3-4), 212-221.
25. Guyomard, D.; Tarascon, J. M. Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* **1994**, 6 (5), 408-412.
26. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0 < x < 1) - A new cathode material for batteries of high-density *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (6), 783-789.
27. Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics* **1996**, 83 (1-2), 167-173.
28. Hayner, C. M.; Zhao, X.; Kung, H. H. in *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 3*; Prausnitz, J. M., Ed.; **2012**; Vol. 3, pp 445-471.
29. Kraysberg, A.; Ein-Eli, Y. Higher, Stronger, Better... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2 (8), 922-939.
30. Kim, T.; Song, W.; Son, D.-Y.; Ono, L. K.; Qi, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (7), 2942-2964.
31. Albrecht, S.; Kumpers, J.; Kruff, M.; Malcus, S.; Vogler, C.; Wahl, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M. Electrochemical and thermal behavior of aluminum-

- and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}$). *Journal of Power Sources* **2003**, 119, 178-183.
32. Yabuuchi, N.; Ohzuku, T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2003**, 119, 171-174.
 33. Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature* **1996**, 381 (6582), 499-500.
 34. Kim, T.-H.; Park, J.-S.; Chang, S. K.; Choi, S.; Ryu, J. H.; Song, H.-K. The current move of lithium ion batteries towards the next phase. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2 (7), 860-872.
 35. Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (3), 691-714.
 36. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, 144 (4), 1188-1194.
 37. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M. Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources* **2001**, 97-8, 503-507.
 38. Gaberscek, M.; Dominko, R.; Jamnik, J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (12), 2778-2783.
 39. Prosini, P. P. in *Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries: The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries*; Prosini, P. P., Ed.; Springer London: London, **2011**; pp 67-71.
 40. Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B & C* **1980**, 99 (1-4), 81-85.
 41. Delmas, C.; Braconnier, J. J.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ionics* **1981**, 3-4 (AUG), 165-169.
 42. Whittingham, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews* **2004**, 104 (10), 4271-4301.
 43. Whittingham, M. S. Role of ternary phases in cathode reactions. *Journal of the Electrochemical Society* **1976**, 123 (3), 315-320.
 44. Delmas, C.; Cognac-Auradou, H.; Cocciantelli, J. M.; Menetrier, M.; Doumerc, J. P. The $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ system - An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics* **1994**, 69 (3-4), 257-264.

45. Murphy, D. W.; Christian, P. A.; Disalvo, F. J.; Carides, J. N. Vanadium-oxide cathode materials for secondary lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society* **1979**, 126 (3), 497-499.
46. Bjork, H.; Lidin, S.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. Superlattice formation in the lithiated vanadium oxide phases $\text{Li}_{0.67}\text{V}_6\text{O}_{13}$ and $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials* **2001**, 57, 759-765.
47. Bergstrom, O.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. Electrochemically lithiated vanadium oxide, $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1998**, 54, 1204-1206.
48. Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Lithium storage ion carbon nanostructures. *Advanced Materials* **2009**, 21 (25-26), 2664-2680.
49. Bruce, P. G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* **2008**, 179 (21-26), 752-760.
50. Meunier, V.; Kephart, J.; Roland, C.; Bernholc, J. Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems. *Physical Review Letters* **2002**, 88 (7).
51. Frackowiak, E.; Beguin, F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon* **2002**, 40 (10), 1775-1787.
52. Yang, Z. H.; Wu, H. Q.; Simard, B. Charge-discharge characteristics of raw acid-oxidized carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications* **2002**, 4 (7), 574-578.
53. Yi, T.-F.; Yang, S.-Y.; Xie, Y. Recent advances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (11), 5750-5777.
54. Zhu, G.-N.; Wang, Y.-G.; Xia, Y.-Y. Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (5), 6652-6667.
55. Chen, Z.; Belharouak, I.; Sun, Y. K.; Amine, K. Titanium-based anode materials for safe lithium-ion batteries. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23 (8), 959-969.
56. Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy negative electrodes for Li-ion Batteries. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (23), 11444-11502.
57. Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* **1998**, 10 (10), 725-763.
58. Zhang, W.-J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (1), 13-24.

59. Croguennec, L.; Palacin, M. R. Recent achievements on inorganic electrode materials for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (9), 3140-3156.
60. Fan, Q.; Chupas, P. J.; Whittingham, M. S. Characterization of amorphous and crystalline tin-cobalt anodes. *Electrochemical and Solid State Letters* **2007**, 10 (12), A274-A278.
61. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews* **2004**, 104 (10), 4303-4417.
62. Xu, K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (23), 11503-11618.
63. Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybutin, E.; Zhang, Y.; Zhang, J.-G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7 (2), 513-537.
64. He, X.; Ren, J.; Wang, L.; Pu, W.; Jiang, C.; Wan, C. Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **2009**, 190 (1), 154-156.
65. Manthiram, A.; Fu, Y.; Chung, S.-H.; Zu, C.; Su, Y.-S. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (23), 11751-11787.
66. Luntz, A. C.; McCloskey, B. D. Nonaqueous Li-air batteries: A status report. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (23), 11721-11750.
67. Aurbach, D.; Suresh, G. S.; Levi, E.; Mitelman, A.; Mizrahi, O.; Chusid, O.; Brunelli, M. Progress in rechargeable magnesium battery technology. *Advanced Materials* **2007**, 19 (23), 4260-+.
68. Choi, J. W.; Aurbach, D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1 (4).
69. Palomares, V.; Serras, P.; Villaluenga, I.; Hueso, K. B.; Carretero-Gonzalez, J.; Rojo, T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (3), 5884-5901.
70. Pan, H.; Hu, Y.-S.; Chen, L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (8), 2338-2360.
71. Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Iwatate, J.; Nishikawa, H.; Hitomi, S.; Okuyama, R.; Usui, R.; Yamada, Y.; Komaba, S. P2-type $\text{Na}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature Materials* **2012**, 11 (6), 512-517.
72. Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research development on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (23), 11636-11682.

73. Adiós al litio: así son las nuevas baterías de sodio que llevarán coches y móviles. <https://www.elmundo.es/> (Acceso: Septiembre 2021)
74. Oh, S.-M.; Myung, S.-T.; Hassoun, J.; Scrosati, B.; Sun, Y.-K. Reversible NaFePO₄ electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry Communications* **2012**, 22, 149-152.
75. Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23 (8), 947-958.
76. Kim, Y.; Ha, K.-H.; Oh, S. M.; Lee, K. T. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chemistry-a European Journal* **2014**, 20 (38), 11980-11992.
77. Iermakova, D. I.; Dugas, R.; Palacin, M. R.; Ponrouch, A. On the comparative stability of Li and Na metal anode interfaces in conventional alkyl carbonate electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, 162 (13), A7060-A7066.
78. Munoz-Marquez, M. A.; Zarrabeitia, M.; Castillo-Martinez, E.; Eguia-Barrio, A.; Rojo, T.; Casas-Cabanas, M. Composition and evolution of the solid-electrolyte interphase in Na₂Ti₃O₇ electrodes for Na-ion batteries: XPS and Auger parameter analysis. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (14), 7801-7808.
79. Stevens, D. A.; Dahn, J. R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147 (4), 1271-1273.
80. Bommier, C.; Surta, T. W.; Dolgos, M.; Ji, X. New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon. *Nano Letters* **2015**, 15 (9), 5888-5892.
81. Mei, Y.; Huang, Y.; Hu, X. Nanostructured Ti-based anode materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, 4 (31), 12001-12013.
82. Legrain, F.; Malyi, O.; Manzhos, S. Insertion energetics of lithium, sodium, and magnesium in crystalline and amorphous titanium dioxide: A comparative first-principles study. *Journal of Power Sources* **2015**, 278, 197-202.
83. Usui, H.; Yoshioka, S.; Wasada, K.; Shimizu, M.; Sakaguchi, H. Nb-doped rutile TiO₂: a potential anode material for Na-ion battery. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (12), 6567-6573.
84. Kim, K.-T.; Ali, G.; Chung, K. Y.; Yoon, C. S.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K.; Lu, J.; Amine, K.; Myung, S.-T. Anatase titania nanorods as an intercalation anode material for rechargeable sodium batteries. *Nano Letters* **2014**, 14 (2), 416-422.
85. Sun, Y.; Zhao, L.; Pan, H.; Lu, X.; Gu, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Armand, M.; Ikuhara, Y.; Chen, L.; Huang, X. Direct atomic-scale confirmation of three-

- phase storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for room-temperature sodium-ion batteries. *Nature Communications* **2013**, 4.
86. Yu, X.; Pan, H.; Wan, W.; Ma, C.; Bai, J.; Meng, Q.; Ehrlich, S. N.; Hu, Y.-S.; Yang, X.-Q. A size-dependent sodium storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ investigated by a novel characterization technique combining in situ X-ray diffraction and chemical sodiation. *Nano Letters* **2013**, 13 (10), 4721-4727.
 87. Woo, S. H.; Park, Y.; Choi, W. Y.; Choi, N.-S.; Nam, S.; Park, B.; Lee, K. T. Trigonal $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ phase as an intercalation host for rechargeable batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 159 (12), A2016-A2023.
 88. Naeyaert, P. J. P.; Avdeev, M.; Sharma, N.; Ben Yahia, H.; Ling, C. D. Synthetic, structural, and electrochemical study of monoclinic $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a sodium-ion battery anode material. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (24), 7067-7072.
 89. Ellis, L. D.; Wilkes, B. N.; Hatchard, T. D.; Obrovac, M. N. In situ XRD study of silicon, lead and bismuth negative electrodes in nonaqueous sodium cells. *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, 161 (3), A416-A421.
 90. Kim, Y.; Park, Y.; Choi, A.; Choi, N.-S.; Kim, J.; Lee, J.; Ryu, J. H.; Oh, S. M.; Lee, K. T. An amorphous red phosphorus/Carbon composite as a promising anode material for sodium ion batteries. *Advanced Materials* **2013**, 25 (22), 3045-3049.
 91. Senguttuvan, P.; Rouse, G.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M.; Rosa Palacin, M. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries. *Chemistry of Materials* **2011**, 23 (18), 4109-4111.
 92. Baggetto, L.; Ganesh, P.; Meisner, R. P.; Unocic, R. R.; Jumas, J.-C.; Bridges, C. A.; Veith, G. M. Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory. *Journal of Power Sources* **2013**, 234, 48-59.
 93. Qian, J.; Chen, Y.; Wu, L.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications* **2012**, 48 (56), 7070-7072.
 94. Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews* **2017**, 46 (12), 3529-3614.
 95. Wang, L.; Sun, Y.-G.; Hu, L.-L.; Piao, J.-Y.; Guo, J.; Manthiram, A.; Ma, J.; Cao, A.-M. Copper-substituted $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries with suppressed P2-O2 phase transition. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 (18), 8752-8761.
 96. Nayak, P. K.; Yang, L.; Brehm, W.; Adelhelm, P. From lithium-ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises. *Angewandte Chemie-International Edition* **2018**, 57 (1), 102-120.

97. Han, M. H.; Gonzalo, E.; Singh, G.; Rojo, T. A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (1), 81-102.
98. Billaud, J.; Clement, R. J.; Armstrong, A. R.; Canales-Vazquez, J.; Rozier, P.; Grey, C. P.; Bruce, P. G. beta-NaMnO₂: A high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (49), 17243-17248.
99. Rai, A. K.; Ly Tuan, A.; Gim, J.; Mathew, V.; Kim, J. Electrochemical properties of Na_xCoO₂ (x similar to 0.71) cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *Ceramics International* **2014**, 40 (1), 2411-2417.
100. Berthelot, R.; Carlier, D.; Delmas, C. Electrochemical investigation of the P2-Na_xCoO₂ phase diagram. *Nature Materials* **2011**, 10 (1), 74-U3.
101. Lei, Y.; Li, X.; Liu, L.; Ceder, G. Synthesis and stoichiometry of different layered sodium cobalt oxides. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (18), 5288-5296.
102. Guo, S.; Yu, H.; Jian, Z.; Liu, P.; Zhu, Y.; Guo, X.; Chen, M.; Ishida, M.; Zhou, H. A high-capacity, low-cost layered sodium manganese oxide material as cathode for sodium-ion batteries. *Chemsuschem* **2014**, 7 (8), 2115-2119.
103. Ma, X.; Chen, H.; Ceder, G. Electrochemical properties of monoclinic NaMnO₂. *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, 158 (12), A1307.
104. Zhao, J.; Zhao, L.; Dimov, N.; Okada, S.; Nishida, T. Electrochemical and thermal properties of alpha-NaFeO₂ cathode for Na-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, 160 (5), A3077-A3081.
105. Yabuuchi, N.; Yano, M.; Yoshida, H.; Kuze, S.; Komaba, S. Synthesis and electrode performance of O3-Type NaFeO₂-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ solid solution for rechargeable sodium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, 160 (5), A3131-A3137.
106. Chen, C.-Y.; Matsumoto, K.; Nohira, T.; Hagiwara, R.; Fukunaga, A.; Sakai, S.; Nitta, K.; Inazawa, S. Electrochemical and structural investigation of NaCrO₂ as a positive electrode for sodium secondary battery using inorganic ionic liquid NaFSA-KFSA. *Journal of Power Sources* **2013**, 237, 52-57.
107. Kubota, K.; Ikeuchi, I.; Nakayama, T.; Takei, C.; Yabuuchi, N.; Shiiba, H.; Nakayama, M.; Komaba, S. New insight into structural evolution in layered NaCrO₂ during electrochemical sodium extraction. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119 (1), 166-175.
108. Didier, C.; Guignard, M.; Denage, C.; Szajwaj, O.; Ito, S.; Saadoune, I.; Darriet, J.; Delmas, C. Electrochemical Na-deintercalation from NaVO₂. *Electrochemical and Solid State Letters* **2011**, 14 (5), A75-A78.
109. Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Nakayama, T.; Ogata, A.; Ishikawa, T.; Nakai, I. Study on the reversible electrode reaction of Na_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for a

- rechargeable sodium-ion battery. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (11), 6211-6220.
110. Yuan, D. D.; Wang, Y. X.; Cao, Y. L.; Ai, X. P.; Yang, H. X. Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (16), 8585-8591.
111. Su, J.; Pei, Y.; Yang, Z.; Wang, X. First-principles investigation on crystal, electronic structures and diffusion barriers of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced rechargeable Na-ion batteries. *Computational Materials Science* **2015**, 98, 304-310.
112. Sathiya, M.; Hemalatha, K.; Ramesha, K.; Tarascon, J. M.; Prakash, A. S. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Chemistry of Materials* **2012**, 24 (10), 1846-1853.
113. Singh, G.; Miguel Lopez del Amo, J.; Galceran, M.; Perez-Villar, S.; Rojo, T. Structural evolution during sodium deintercalation/intercalation in $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (13), 6954-6961.
114. Pang, W. K.; Kalluri, S.; Peterson, V. K.; Sharma, N.; Kimpton, J.; Johannessen, B.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Guo, Z. Interplay between electrochemistry and phase evolution of the P2-type $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ cathode for use in sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (8), 3150-3158.
115. Duffort, V.; Talaie, E.; Black, R.; Nazar, L. F. Uptake of CO_2 in Layered P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$: Insertion of carbonate anions. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (7), 2515-2524.
116. Billaud, J.; Singh, G.; Armstrong, A. R.; Gonzalo, E.; Roddatis, V.; Armand, M.; Rojob, T.; Bruce, P. G. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): a high capacity cathode for sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7 (4), 1387-1391.
117. Matsui, M.; Mizukoshi, F.; Imanishi, N. Improved cycling performance of P2-type layered sodium cobalt oxide by calcium substitution. *Journal of Power Sources* **2015**, 280, 205-209.
118. Yu, H.; Guo, S.; Zhu, Y.; Ishida, M.; Zhou, H. Novel titanium-based O3-type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for sodium ion batteries. *Chemical Communications* **2014**, 50 (4), 457-459.
119. Guo, S.; Yu, H.; Liu, D.; Tian, W.; Liu, X.; Hanada, N.; Ishida, M.; Zhou, H. A novel tunnel $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries. *Chemical Communications* **2014**, 50 (59), 7998-8001.
120. Guo, S.; Yu, H.; Liu, P.; Ren, Y.; Zhang, T.; Chen, M.; Ishida, M.; Zhou, H. High-performance symmetric sodium-ion batteries using a new, bipolar O3-type material, $\text{Na}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (4), 1237-1244.

121. Wang, Y.; Xiao, R.; Hu, Y.-S.; Avdeev, M.; Chen, L. P2-Na_{0.6}Cr_{0.6}Ti_{0.4}O₂ cation-disordered electrode for high-rate symmetric rechargeable sodium-ion batteries. *Nature Communications* **2015**, 6.
122. Sun, X.; Jin, Y.; Zhang, C.-Y.; Wen, J.-W.; Shao, Y.; Zang, Y.; Chen, C.-H. NaNi_{0.4}Fe_{0.2}Mn_{0.4-x}Ti_xO₂: a cathode of high capacity and superior cyclability for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (41), 17268-17271.
123. Kalluri, S.; Seng, K. H.; Pang, W. K.; Guo, Z.; Chen, Z.; Liu, H.-K.; Dou, S. X. Electrospun P2-type Na_{2/3}(Fe_{1/2}Mn_{1/2})O₂ hierarchical nanofibers as cathode material for sodium-ion batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6 (12), 8953-8958.
124. Hwang, J.-Y.; Oh, S.-M.; Myung, S.-T.; Chung, K. Y.; Belharouak, I.; Sun, Y.-K. Radially aligned hierarchical columnar structure as a cathode material for high energy density sodium-ion batteries. *Nature Communications* **2015**, 6.
125. Li, Z.; Young, D.; Xiang, K.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: the NaTi₂(PO₄)₃/Na_{0.44}MnO₂ system. *Advanced Energy Materials* **2013**, 3 (3), 290-294.
126. Zhan, P.; Wang, S.; Yuan, Y.; Jiao, K.; Jiao, S. Facile synthesis of nanorod-like single crystalline Na_{0.44}MnO₂ for high performance sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, 162 (6), A1028-A1032.
127. Sauvage, F.; Laffont, L.; Tarascon, J. M.; Baudrin, E. Study of the insertion/deinsertion mechanism of sodium into Na_{0.44}MnO₂. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46 (8), 3289-3294.
128. Hosono, E.; Saito, T.; Hoshino, J.; Okubo, M.; Saito, Y.; Nishio-Hamane, D.; Kudo, T.; Zhou, H. High power Na-ion rechargeable battery with single-crystalline Na_{0.44}MnO₂ nanowire electrode. *Journal of Power Sources* **2012**, 217, 43-46.
129. Xu, M.; Niu, Y.; Chen, C.; Song, J.; Bao, S.; Li, C. M. Synthesis and application of ultra-long Na_{0.44}MnO₂ submicron slabs as a cathode material for Na-ion batteries. *Rsc Advances* **2014**, 4 (72), 38140-38143.
130. Saint, J. A.; Doeff, M. M.; Wilcox, J. Electrode materials with the Na_{0.44}MnO₂ structure: Effect of titanium substitution on physical and electrochemical properties. *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (10), 3404-3411.
131. Lu, Y.; Wang, L.; Cheng, J.; Goodenough, J. B. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chemical Communications* **2012**, 48 (52), 6544-6546.
132. Wessells, C. D.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nature Communications* **2011**, 2.

133. Lee, H.-W.; Wang, R. Y.; Pasta, M.; Lee, S. W.; Liu, N.; Cui, Y. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. *Nature Communications* **2014**, 5.
134. Gao, H.; Guo, B.; Song, J.; Park, K.; Goodenough, J. B. A composite gel-polymer/Glass-fiber electrolyte for sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* **2015**, 5 (9).
135. Takachi, M.; Matsuda, T.; Moritomo, Y. Cobalt hexacyanoferrate as cathode material for Na⁺ secondary battery. *Applied Physics Express* **2013**, 6 (2).
136. Matsuda, T.; Takachi, M.; Moritomo, Y. A sodium manganese ferrocyanide thin film for Na-ion batteries. *Chemical Communications* **2013**, 49 (27), 2750-2752.
137. Wang, L.; Lu, Y. H.; Liu, J.; Xu, M. W.; Cheng, J. G.; Zhang, D. W.; Goodenough, J. B. A superior low-cost cathode for a Na-ion battery. *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, 52 (7), 1964-1967.
138. Casas-Cabanas, M.; Roddatis, V. V.; Saurel, D.; Kubiak, P.; Carretero-Gonzalez, J.; Palomares, V.; Serras, P.; Rojo, T. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO₄-NaFePO₄. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (34), 17421-17423.
139. Koleva, V.; Boyadzhieva, T.; Zhecheva, E.; Nihtianova, D.; Simova, S.; Tyuliev, G.; Stoyanova, R. Precursor-based methods for low-temperature synthesis of defectless NaMnPO₄ with an olivine- and maricite-type structure. *Crystengcomm* **2013**, 15 (44), 9080-9089.
140. Kim, J.; Seo, D.-H.; Kim, H.; Park, I.; Yoo, J.-K.; Jung, S.-K.; Park, Y.-U.; Goddard, W. A., III; Kang, K. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO₄ as a high-performance electrode for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (2), 540-545.
141. Barpanda, P.; Nishimura, S.-i.; Yamada, A. High-voltage pyrophosphate cathodes. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2 (7), 841-859.
142. Barpanda, P.; Ye, T.; Nishimura, S.-i.; Chung, S.-C.; Yamada, Y.; Okubo, M.; Zhou, H.; Yamada, A. Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **2012**, 24, 116-119.
143. Park, C. S.; Kim, H.; Shakoor, R. A.; Yang, E.; Lim, S. Y.; Kahraman, R.; Jung, Y.; Choi, J. W. Anomalous manganese activation of a pyrophosphate cathode in sodium ion batteries: A combined experimental and theoretical study. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (7), 2787-2792.
144. Barpanda, P.; Lu, J.; Ye, T.; Kajiyama, M.; Chung, S.-C.; Yabuuchi, N.; Komaba, S.; Yamada, A. A layer-structured Na₂CoP₂O₇ pyrophosphate cathode for sodium-ion batteries. *Rsc Advances* **2013**, 3 (12), 3857-3860.

145. Tripathi, R.; Wood, S. M.; Islam, M. S.; Nazar, L. F. Na-ion mobility in layered $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and olivine $\text{Na}[\text{Fe},\text{Mn}]\text{PO}_4$. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (8), 2257-2264.
146. Langrock, A.; Xu, Y.; Liu, Y.; Ehrman, S.; Manivannan, A.; Wang, C. Carbon coated hollow $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ spheres for Na-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources* **2013**, 223, 62-67.
147. Zou, H.; Li, S.; Wu, X.; McDonald, M. J.; Yang, Y. Spray-drying synthesis of pure $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ as cathode material for sodium ion batteries. *ECS Electrochemistry Letters* **2015**, 4 (6), A53-A55.
148. 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. *Materials Letters* **2015**, 145, 269-272.
149. Barpanda, P.; Oyama, G.; Ling, C. D.; Yamada, A. Krohnkite-type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (3), 1297-1299.
150. Moreau, P.; Guyomard, D.; Gaubicher, J.; Boucher, F. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 . *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (14), 4126-4128.
151. Kawabe, Y.; Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Fukuhara, N.; Inamasu, T.; Okuyama, R.; Nakai, I.; Komaba, S. A comparison of crystal structures and electrode performance between $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ synthesized by solid-state method for rechargeable Na-ion batteries. *Electrochemistry* **2012**, 80 (2), 80-84.
152. Saravanan, K.; Mason, C. W.; Rudola, A.; Wong, K. H.; Balaya, P. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries. *Advanced Energy Materials* **2013**, 3 (4), 444-450.
153. Xiang, X.; Zhang, K.; Chen, J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries. *Advanced Materials* **2015**, 27 (36), 5343-5364.
154. Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1999**, 55, 627-663.
155. Shao, L.; Jeon, J.-W.; Lutkenhaus, J. L. Polyaniline/vanadium pentoxide layer-by-layer electrodes for energy storage. *Chemistry of Materials* **2012**, 24 (1), 181-189.
156. Cocciantelli, J. M.; Gravereau, P.; Doumerc, J. P.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. On the preparation and characterization of a new polymorph of V_2O_5 . *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, 93 (2), 497-502.
157. Whittingham, M. S. Mechanism of reduction of fluorographite cathode. *Journal of the Electrochemical Society* **1975**, 122 (4), 526-527.

158. West, K.; Zachaachristiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S. Lithium insertion into vanadium pentoxide bronzes. *Solid State Ionics* **1995**, 76 (1-2), 15-21.
159. West, K.; Zachaachristiansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S. Sodium insertion in vanadium-oxides. *Solid State Ionics* **1988**, 28, 1128-1131.
160. Pereira-Ramos, J. P.; Messina, R.; Perichon, J. Electrochemical formation of vanadium pentoxide bronzes $M_xV_2O_5$ in molten dimethylsulfone. *Journal of the Electrochemical Society* **1988**, 135 (12), 3050-3057.
161. Muller-Bouvet, D.; Baddour-Hadjean, R.; Tanabe, M.; Huynh, L. T. N.; Le, M. L. P.; Pereira-Ramos, J. P. Electrochemically formed α' - NaV_2O_5 : A new sodium intercalation compound. *Electrochimica Acta* **2015**, 176, 586-593.
162. Garcia-Alvarado, F.; Tarascon, J. M.; Wilkens, B. Synthesis and electrochemical study of new copper vanadium bronzes and of 2 new V_2O_5 polymorphs - β' - V_2O_5 and ϵ' - V_2O_5 . *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139 (11), 3206-3214.
163. Garcia-Alvarado, F.; Tarascon, J. M. New vanadium bronzes $M_yV_2O_5$ (M = Cu or Ag, $0 < y < 0.85$) - Structure and lithium intercalation. *Solid State Ionics* **1993**, 63-5, 401-406.
164. Renard, M. S.; Emery, N.; Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. γ' - V_2O_5 : A new high voltage cathode material for sodium-ion battery. *Electrochimica Acta* **2017**, 252, 4-11.
165. Baddour-Hadjean, R.; Renard, M. S.; Emery, N.; Huynh, L. T. N.; Le, M. L. P.; Pereira-Ramos, J. P. The richness of V_2O_5 polymorphs as superior cathode materials for sodium insertion. *Electrochimica Acta* **2018**, 270, 129-137.
166. Murphy, D. W.; Christian, P. A.; Disalvo, F. J.; Waszczak, J. V. Lithium incorporation by vanadium pentoxide. *Inorganic Chemistry* **1979**, 18 (10), 2800-2803.
167. Su, L. Y.; Winnick, J.; Kohl, P. Sodium insertion into vanadium pentoxide in methanesulfonyl chloride-aluminum chloride ionic liquid. *Journal of Power Sources* **2001**, 101 (2), 226-230.
168. Su, D. W.; Dou, S. X.; Wang, G. X. Hierarchical orthorhombic V_2O_5 hollow nanospheres as high performance cathode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (29), 11185-11194.
169. Wei, Q.; Liu, J.; Feng, W.; Sheng, J.; Tian, X.; He, L.; An, Q.; Mai, L. Hydrated vanadium pentoxide with superior sodium storage capacity. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (15), 8070-8075.
170. Huang, Y.; Lin, Z.; Zheng, M.; Wang, T.; Yang, J.; Yuan, F.; Lu, X.; Liu, L.; Sun, D. Amorphous Fe_2O_3 nanoshells coated on carbonized bacterial cellulose nanofibers as a flexible anode for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, 307, 649-656.

171. Liu, S.; Tong, Z.; Zhao, J.; Liu, X.; Wang, J.; Ma, X.; Chi, C.; Yang, Y.; Liu, X.; Li, Y. Rational selection of amorphous or crystalline V_2O_5 cathode for sodium-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18 (36), 25645-25654.
172. Baur, W. H. Computer-simulated crystal-structures of observed and hypothetical Mg_2SiO_4 polymorphs of low and high-density. *American Mineralogist* **1972**, 57 (5-6), 709-&.
173. Reid, A. F.; Ringwood, A. E. The crystal chemistry of dense M_3O_4 polymorphs: High pressure Ca_2GeO_4 of K_2NiF_4 structure type. *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1 (3-4), 557-565.
174. Padhi, A. K.; Archibald, W. B.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Ambient and high-pressure structures of $LiMnVO_4$ and its Mn^{3+}/Mn^{2+} redox energy. *Journal of Solid State Chemistry* **1997**, 128 (2), 267-272.
175. Garcia-Moreno, O.; Alvarez-Vega, M.; Garcia-Alvarado, F.; Garcia-Jaca, J.; Gallardo-Amores, J. M.; Sanjuan, M. L.; Amador, U. Influence of the structure on the electrochemical performance of lithium transition metal phosphates as cathodic materials in rechargeable lithium batteries: A new high-pressure form of $LiMPO_4$ (M = Fe and Ni). *Chemistry of Materials* **2001**, 13 (5), 1570-1576.
176. Arroyo-de Dompablo, M. E.; Amador, U.; Alvarez, M.; Gallardo, J. M.; Garcia-Alvarado, F. Novel olivine and spinel $LiMAsO_4$ (M=3d-metal) as positive electrode materials in lithium cells. *Solid State Ionics* **2006**, 177 (26-32), 2625-2628.
177. Arroyo-de Dompablo, M. E.; Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U. Lithium insertion in the high-pressure polymorph of $FePO_4$ - Computational predictions and experimental findings. *Electrochemical and Solid State Letters* **2005**, 8 (11), A564-A569.
178. Leyzerovich, N. N.; Bramnik, K. G.; Buhrmester, T.; Ehrenberg, H.; Fuess, H. Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates $MMoO_4$ (M : Cu, Zn, Ni and Fe). *Journal of Power Sources* **2004**, 127 (1-2), 76-84.
179. Pérez-Flores, J. C.; Villamor, R.; Ávila-Brandé, D.; Gallardo Amores, J. M.; Morán, E.; Kuhn, A.; García-Alvarado, F. VO_2F : a new transition metal oxyfluoride with high specific capacity for Li ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (41), 20508-20515.
180. Filonenko, V. P.; Sundberg, M.; Werner, P. E.; Zibrov, I. P. Structure of a high-pressure phase of vanadium pentoxide beta- V_2O_5 . *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2004**, 60, 375-381.
181. Arroyo-de Dompablo, M. E.; Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U.; Moran, E. Are high pressure materials suitable for electrochemical applications? HP- V_2O_5 as a novel electrode material for Li batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (6), 1305-1310.

182. Volkov, V. L.; Golovkin, B. G.; Fedyukov, A. S.; Zainulin, Y. G. Synthesis and properties of the oxide beta-V₂O₅. *Inorganic Materials* **1988**, 24 (11), 1568-1571.
183. Oka, Y.; Yao, T.; Yamamoto, N.; Ueda, Y.; Hayashi, A. Phase-transition and V⁴⁺-V⁴⁺ pairing in VO₂(B). *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, 105 (1), 271-278.
184. Xia, X.; Chao, D.; Ng, C. F.; Lin, J.; Fan, Z.; Zhang, H.; Shen, Z. X.; Fan, H. J. VO₂ nanoflake arrays for supercapacitor and Li-ion battery electrodes: performance enhancement by hydrogen molybdenum bronze as an efficient shell material. *Materials Horizons* **2015**, 2 (2), 237-244.
185. Balogun, M.-S.; Luo, Y.; Lyu, F.; Wang, F.; Yang, H.; Li, H.; Liang, C.; Huang, M.; Huang, Y.; Tong, Y. Carbon quantum dot surface-engineered VO₂ interwoven nanowires: A flexible cathode material for lithium and sodium ion batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (15), 9733-9744.
186. Didier, C.; Guignard, M.; Darriet, J.; Delmas, C. O₃-Na_xVO₂ system: A superstructure for Na_{1/2}VO₂. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (20), 11007-11016.
187. Chamberland, B. L.; Porter, S. K. A study on the preparation and physical property determination of NaVO₂. *Journal of Solid State Chemistry* **1988**, 73 (2), 398-404.
188. Hamani, D.; Ati, M.; Tarascon, J.-M.; Rozier, P. Na_xVO₂ as possible electrode for Na-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **2011**, 13 (9), 938-941.
189. Guignard, M.; Didier, C.; Darriet, J.; Bordet, P.; Elkaim, E.; Delmas, C. P₂-Na_xVO₂ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. *Nature Materials* **2013**, 12 (1), 74-80.
190. Dong, Y.; Li, S.; Zhao, K.; Han, C.; Chen, W.; Wang, B.; Wang, L.; Xu, B.; Wei, Q.; Zhang, L.; Xu, X.; Mai, L. Hierarchical zigzag Na_{1.25}V₃O₈ nanowires with topotactically encoded superior performance for sodium-ion battery cathodes. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (4), 1267-1275.
191. Enjalbert, R.; Galy, J. A refinement of the structure of V₂O₅. *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry* **1986**, 42, 1467-1469.
192. Goclon, J.; Grybos, R.; Witko, M.; Hafner, J. Relative stability of low-index V₂O₅ surfaces: a density functional investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21 (9).
193. Wadsley, A. D. The crystal structure of Na_{2-x}V₆O₁₅. *Acta Crystallographica* **1955**, 8 (11), 695-701.
194. Galy, J.; Darriet, J.; Casalot, A.; Goodenough, J. B. Structure of the M_xV₂O₅-β and M_xV_{2-y}T_yO₅-β phases. *Journal of Solid State Chemistry* **1970**, 1 (3), 339-348.

195. Bach, S.; Baffier, N.; Pereiramos, J. P.; Messina, R. Electrochemical sodium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze synthesized by a sol-gel process. *Solid State Ionics* **1989**, 37 (1), 41-49.
196. Pereira-Ramos, J. P.; Messina, R.; Znaidi, L.; Baffier, N. Electrochemical lithium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze prepared by sol-gel processes. *Solid State Ionics* **1988**, 28, 886-894.
197. Kim, J. K.; Senthilkumar, B.; Sahgong, S. H.; Kim, J. H.; Chi, M. F.; Kim, Y. New chemical route for the synthesis of beta- $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and its fully reversible Li intercalation. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (12), 7025-7032.
198. Fang, Y.; Zhang, J.; Xiao, L.; Ai, X.; Cao, Y.; Yang, H. Phosphate framework electrode materials for sodium ion batteries. *Advanced Science* **2017**, 4 (5).
199. Kim, H.; Park, I.; Seo, D.-H.; Lee, S.; Kim, S.-W.; Kwon, W. J.; Park, Y.-U.; Kim, C. S.; Jeon, S.; Kang, K. New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries: combined first principles calculations and experimental study. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (25), 10369-10372.
200. Khasanova, N. R.; Drozhzhin, O. A.; Storozhilova, D. A.; Delmas, C.; Antipov, E. V. New form of $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode material for Li-ion batteries. *Chemistry of Materials* **2012**, 24 (22), 4271-4273.
201. Kabbour, H.; Coillot, D.; Colmont, M.; Masquelier, C.; Mentre, O. alpha- $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Ti, Fe): Absolute cationic ordering in NASICON-type phases. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (31), 11900-11903.
202. 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. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (33), 17681-17687.
203. 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 Letters* **2014**, 14 (4), 2175-2180.
204. Yang, J.; Han, D.-W.; Jo, M. R.; Song, K.; Kim, Y.-I.; Chou, S.-L.; Liu, H.-K.; Kang, Y.-M. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles partly embedded in carbon nanofibers with superb kinetics for ultra-high power sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (3), 1005-1009.
205. Jian, Z.; Sun, Y.; Ji, X. A new low-voltage plateau of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode for Na-ion batteries. *Chemical Communications* **2015**, 51 (29), 6381-6383.
206. He, G.; Kan, W. H.; Manthiram, A. A 3.4 V layered VOPO_4 cathode for Na-ion batteries. *Chemistry of Materials* **2016**, 28 (2), 682-688.

207. Lii, K. H.; Li, C. H.; Chen, T. M.; Wang, S. L. Synthesis and structural characterization of sodium vanadyl(IV) orthophosphate NaVOPO₄. *Zeitschrift Fur Kristallographie* **1991**, 197 (1-2), 67-73.
208. Song, J.; Xu, M.; Wang, L.; Goodenough, J. B. Exploration of NaVOPO₄ as a cathode for a Na-ion battery. *Chemical Communications* **2013**, 49 (46), 5280-5285.
209. He, G.; Huq, A.; Kan, W. H.; Manthiram, A. beta-NaVOPO₄ obtained by a low-temperature synthesis process: A new 3.3 V cathode for sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials* **2016**, 28 (5), 1503-1512.
210. Kee, Y.; Dimov, N.; Staikov, A.; Barpanda, P.; Lu, Y.-C.; Minami, K.; Okada, S. Insight into the limited electrochemical activity of NaVP₂O₇. *Rsc Advances* **2015**, 5 (80), 64991-64996.
211. Barpanda, P.; Liu, G.; Avdeev, M.; Yamada, A. t-Na₂(VO)P₂O₇: A 3.8 V pyrophosphate insertion material for sodium-ion batteries. *Chemelectrochem* **2014**, 1 (9), 1488-1491.
212. Kim, J.; Park, I.; Kim, H.; Park, K.-Y.; Park, Y.-U.; Kang, K. Tailoring a new 4V-class cathode material for Na-ion batteries. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (6).
213. Lin, C. Y.; Duh, J. G. Porous Li₄Ti₅O₁₂ anode material synthesized by one-step solid state method for electrochemical properties enhancement. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509 (8), 3680-3685.
214. Gocheva, I. D.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J.-i. Electrochemical properties of trirutile-type Li₂TiF₆ as cathode active material in Li-ion batteries. *Electrochemistry* **2010**, 78 (5), 471-474.
215. Kageyama, H.; Hayashi, K.; Maeda, K.; Attfield, J. P.; Hiroi, Z.; Rondinelli, J. M.; Poeppelmeier, K. R. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nature Communications* **2018**, 9.
216. Liang, Z. T.; Zhang, X. F.; Liu, R.; Ortiz, G. F.; Zhong, G. M.; Xiang, Y. X.; Chen, S. J.; Mi, J. X.; Wu, S. Q.; Yang, Y. New dimorphs of Na₅V(PO₄)₂F₂ as an ultrastable cathode material for sodium-ion batteries. *Acs Applied Energy Materials* **2020**, 3 (1), 1181-1189.
217. Sauvage, F.; Bodenez, V.; Vezin, H.; Albrecht, T. A.; Tarascon, J.-M.; Poeppelmeier, K. R. Ag₄V₂O₆F₂ (SVOF): A high silver density phase and potential new cathode material for implantable cardioverter defibrillators. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (19), 8464-8472.
218. Sauvage, F.; Bodenez, V.; Tarascon, J.-M.; Poeppelmeier, K. R. Room-temperature synthesis leading to nanocrystalline Ag₂V₄O₁₁. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (19), 6778-6782.
219. Sina, M.; Nam, K. W.; Su, D.; Pereira, N.; Yang, X. Q.; Amatucci, G. G.; Cosandey, F. Structural phase transformation and Fe valence evolution in

- FeO_xF_{2-x}/C nanocomposite electrodes during lithiation and de-lithiation processes. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1 (38), 11629-11640.
220. Zhu, J.; Deng, D. Wet-chemical synthesis of phase-pure FeOF nanorods as high-capacity cathodes for sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie-International Edition* **2015**, 54 (10), 3079-3083.
221. Galy, J.; Carpy, A. Synthesis and crystalline structure of vanadium oxyfluoride with formula Na_xV₂O_{5-x}F_x (0 < x < 1). *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* **1969**, 268 (25), 2195-&.
222. Barker, J.; Saidi, M. Y.; Swoyer, J. L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO₄F. *Electrochemical and Solid State Letters* **2003**, 6 (1), A1-A4.
223. Zhuo, H.; Wang, X.; Tang, A.; Liu, Z.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. The preparation of NaV_{1-x}Cr_xPO₄F cathode materials for sodium-ion battery. *Journal of Power Sources* **2006**, 160 (1), 698-703.
224. Lu, Y.; Zhang, S.; Li, Y.; Xue, L.; Xu, G.; Zhang, X. Preparation and characterization of carbon-coated NaVPO₄F as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, 247, 770-777.
225. Sauvage, F.; Quarez, E.; Tarascon, J. M.; Baudrin, E. Crystal structure and electrochemical properties vs. Na⁺ of the sodium fluorophosphate Na_{1.5}VOPO₄F_{0.5}. *Solid State Sciences* **2006**, 8 (10), 1215-1221.
226. Ruan, Y.-L.; Wang, K.; Song, S.-D.; Han, X.; Cheng, B.-W. Graphene modified sodium vanadium fluorophosphate as a high voltage cathode material for sodium ion batteries. *Electrochimica Acta* **2015**, 160, 330-336.
227. Shakoor, R. A.; Seo, D.-H.; Kim, H.; Park, Y.-U.; Kim, J.; Kim, S.-W.; Gwon, H.; Lee, S.; Kang, K. A combined first principles and experimental study on Na₃V₂(PO₄)₂F₃ for rechargeable Na batteries. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (38), 20535-20541.
228. Bianchini, M.; Fauth, F.; Brisset, N.; Weill, F.; Suard, E.; Masquelier, C.; Croguennec, L. Comprehensive investigation of the Na₃V₂(PO₄)₂F₃-NaV₂(PO₄)₂F₃ system by operando high resolution synchrotron X-ray diffraction. *Chemistry of Materials* **2015**, 27 (8), 3009-3020.
229. Bianchini, M.; Brisset, N.; Fauth, F.; Weill, F.; Elkaim, E.; Suard, E.; Masquelier, C.; Croguennec, L. Na₃V₂(PO₄)₂F₃ revisited: A high-resolution diffraction study. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (14), 4238-4247.

2 | Motivación, hipótesis y objetivos

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral, así como la presente memoria, se encuadra dentro de la escuela de doctorado CEINDO, en la línea de investigación “Tecnologías electrónicas y electroquímicas en salud y medio ambiente” desarrollada por el grupo de Química del Estado Sólido y de los Materiales de la Universidad CEU – San Pablo, cuyo objetivo es el desarrollo de tecnologías transversales con impacto en dispositivos que mejoren los aspectos tecnológicos de equipamiento y reduzcan el impacto ambiental de la actividad humana con la mejora de la calidad del entorno y la salud. Concretamente, dicho grupo aborda la síntesis, caracterización y optimización de materiales inorgánicos para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía, y particularmente, en baterías de litio, sodio y pilas de combustible.

Dentro de este contexto, la principal motivación de esta Tesis Doctoral es contribuir al desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento de energía, mediante la investigación de nuevos materiales. A su vez, éstos deberían contribuir a la implantación a mayor escala de energías renovables, como la solar o la eólica, que al no ser capaces de producir energía de manera indefinida, consigan superar la actual limitación de su carácter intermitente mediante el almacenamiento de energía.

Como se ha desarrollado en el capítulo de Introducción de esta memoria, actualmente el consumo de litio a nivel mundial se encuentra a unos niveles muy elevados debido al éxito comercial de las baterías de ion litio. Además, dicho consumo sigue una tendencia en alza, lo cual se ve reflejado no sólo en la venta de teléfonos móviles o portátiles, ya instaurados totalmente en la sociedad actual, sino en el incipiente y creciente mercado de los vehículos híbridos o eléctricos, cuyas predicciones de venta también vaticinan un gran éxito. Esta gran demanda de litio está provocando una explotación masiva de los recursos materiales de este metal, con el objetivo de satisfacer una demanda de tales dimensiones, lo que puede conducir al agotamiento de dichos recursos. A su vez, otro efecto negativo para el consumidor causado por esta alta demanda es la subida del precio del litio que se producirá a lo largo de los próximos años. Esta situación ha venido

impulsando el desarrollo y la investigación de sistemas de almacenamiento de energía más allá de la tecnología basada en litio: la generación de baterías post-litio. En este grupo se incluyen las baterías de ion sodio, principal objeto de investigación de esta Tesis Doctoral. Así, en este contexto, se podría definir el objetivo principal de la presente Tesis como **contribuir al conocimiento y desarrollo de nuevos materiales avanzados con unas prestaciones electroquímicas mejoradas para su aplicación en baterías de ion sodio** y de esta forma, aliviar el uso exhaustivo y el agotamiento de los recursos de litio.

La consecución de este objetivo puede abordarse desde dos puntos de vista. Por un lado, el punto de vista práctico o de resultados, por el cual la meta a alcanzar es implantar materiales en baterías de sodio y a través de su diseño y optimización, alcanzar su comercialización. Por otro lado, dicho objetivo puede enfocarse desde una perspectiva académica o de aprendizaje, probablemente la más importante, mediante la cual se pretende conocer, comprender y estudiar los materiales desarrollados, así como justificar sus propiedades electroquímicas, para lo cual es necesario conocer e investigar asimismo sus propiedades estructurales, atómicas o físico-químicas, estableciendo de esta forma una relación entre composición, estructura, propiedades y prestaciones electroquímicas, lo que permitiría a su vez la exploración de nuevos materiales.

En este sentido, este trabajo reúne los resultados obtenidos referentes a la investigación de nuevos materiales basados en óxidos y oxifluoruros de vanadio para su aplicación como electrodos positivos para baterías de ion sodio. Para ello, se plantearon las siguientes hipótesis y sus correspondientes objetivos específicos:

Hipótesis 1: el polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅ ha sido investigado previamente como electrodo positivo para baterías de ion litio.¹ Dicho trabajo arrojó unos resultados interesantes en cuanto a prestaciones electroquímicas: este compuesto alcanza a insertar 2 iones Li⁺ por fórmula unidad al descargar una celda electroquímica hasta 1 V, lo cual

corresponde a una capacidad específica de 250 mAh/g y además, mantiene este valor de capacidad durante más de 80 ciclos. Estos resultados inducen a estudiar las prestaciones electroquímicas del polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅ como electrodo positivo para baterías de ion sodio, siguiendo la misma línea de investigación que ha llevado a numerosos grupos a evaluar el rendimiento electroquímico en baterías de sodio de materiales que previamente obtuvieron buenos resultados electroquímicos en baterías de ion litio. Dicha línea de investigación ha resultado en numerosas ocasiones en electrodos positivos aptos para ambos tipos de baterías.

Con respecto a dicha hipótesis, se planteó el **Objetivo 1**: evaluar las prestaciones electroquímicas, en términos de capacidad específica y ciclabilidad del polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅ como electrodo positivo para baterías de ion sodio, así como llevar a cabo la caracterización estructural de las fases sodiadas del sistema HP- β -Na_xV₂O₅.

Hipótesis 2: la síntesis de alta presión es una técnica interesante para la obtención de nuevos polimorfos. Sin embargo, no es tan común a la hora de sintetizar electrodos positivos ya que, en una primera impresión, puede parecer que la intercalación de iones Li⁺ o Na⁺ no se vea favorecida en un compuesto de alta presión, debido a su, normalmente, mayor densidad. Por ello, resulta interesante la comparación del compuesto comercial, el polimorfo α -V₂O₅, antes de ser sometido a la síntesis de alta presión, y el compuesto obtenido tras ella, el polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅.

Para la determinación de esta hipótesis, se planteó el **Objetivo 2**: comparar y establecer semejanzas y diferencias entre los polimorfos α - y HP- β -V₂O₅ mediante su caracterización estructural, morfológica y química.

Hipótesis 3: a la vista de los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización electroquímica del polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅, se consideró apropiado el intento de abordar la optimización de dichas prestaciones electroquímicas, mediante el uso de electrolitos diferentes, que minimicen posibles reacciones secundarias del electrolito empleado con uno o ambos electrodos, o la reducción del tamaño de partícula, que

llevaría a una mayor superficie específica y a una disminución de la longitud del recorrido de difusión y con ello, a una mayor actividad electroquímica.

De esta forma, se planteó el **Objetivo 3**: mejorar los resultados electroquímicos obtenidos inicialmente por el polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅ como electrodo positivo para baterías de ion sodio. Para ello, se plantearon diversos métodos como la molienda mecánica del HP- β -V₂O₅ o el empleo de electrolitos de distinta naturaleza.

Hipótesis 4: teniendo en cuenta una vez más los resultados obtenidos a raíz de la caracterización electroquímica frente a sodio del polimorfo de alta presión HP- β -V₂O₅, se propuso comparar éstos con el sistema de intercalación de litio, centrándose asimismo en aspectos de su caracterización no descritos hasta la fecha en este sistema, como es la caracterización estructural de las fases formadas a lo largo del ciclado electroquímico o una evaluación de la cinética de los iones litio en este compuesto de intercalación. Además, esta comparación permitiría explicar algunas de las diferencias en las prestaciones electroquímicas derivadas de la reacción de intercalación de sodio y litio.

Por lo tanto, el **Objetivo 4** quedaría definido como sigue: evaluar el sistema HP- β -V₂O₅ versus litio, caracterizando las fases del sistema HP- β -Li_xV₂O₅, y comparar los resultados obtenidos con los correspondientes al sistema de inserción de sodio.

Hipótesis 5: la sustitución parcial de oxígeno por flúor en el bronce β -Na_xV₂O₅, daría lugar al oxifluoruro β -Na_xV₂O_{5-x}F_x. Dicha sustitución derivaría en un incremento del potencial redox al cual se produce la reducción/oxidación de los átomos de vanadio en una celda electroquímica, debido a la mayor electronegatividad del flúor con respecto al oxígeno. Dicho aumento de potencial conlleva un incremento en la energía producida por la celda, según el producto *energía = capacidad específica x potencial*.

Por tanto, para esta hipótesis, se definiría el **Objetivo 5**: síntesis tanto del bronce β -Na_xV₂O₅ como del oxifluoruro β -Na_xV₂O_{5-x}F_x y su posterior

caracterización electroquímica, así como estructural, morfológica y química, con la intención de investigar el efecto de la incorporación de flúor en la estructura, mediante la comparación de los resultados obtenidos a partir de ambos compuestos.

Referencias

1. Arroyo-de Dompablo, M. E.; Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U.; Moran, E. Are high pressure materials suitable for electrochemical applications? HP-V₂O₅ as a novel electrode material for Li batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (6), 1305-1310.

3 | Métodos y técnicas experimentales

Contenido

1. Métodos de síntesis
2. Caracterización estructural y morfológica
3. Caracterización química
4. Preparación de los electrodos
5. Celdas electroquímicas
6. Caracterización electroquímica
7. Determinación del coeficiente de difusión por métodos electroquímicos

Referencias

En el presente capítulo, se describen, por un lado, los métodos de síntesis utilizados para obtener los materiales objeto de estudio, así como las condiciones experimentales empleadas. También se describe el procedimiento de preparación de los electrodos compuestos a partir de los materiales electroactivos estudiados, además de las celdas electroquímicas donde se someten a ensayo. Por otro lado, se introducen las técnicas de caracterización tanto estructural como electroquímica empleadas durante la investigación de los compuestos estudiados. Esta forma de abordar la caracterización permite establecer una correlación entre la estructura y ciertas propiedades físico-químicas de estos materiales con su comportamiento electroquímico.

1. Métodos de síntesis

A continuación, se describen, por un lado, los métodos empleados para la síntesis de los compuestos estudiados; y por otro lado, los métodos empleados para diferentes procedimientos de optimización que pretenden mejorar o modificar las propiedades de dichos compuestos anteriormente sintetizados.

1.1. Síntesis a alta presión

Este método de síntesis se empleó para la obtención del polimorfo de alta presión del V_2O_5 , el HP- β - V_2O_5 . Esta síntesis se llevó a cabo en el Laboratorio Complutense de Altas Presiones de la Universidad Complutense de Madrid, con la ayuda y bajo la supervisión de su responsable técnico.

El polimorfo de presión ambiente α - V_2O_5 , que se trata de un producto comercial (Sigma-Aldrich), se somete a un secado previo a 180 °C durante 18 horas para eliminar la posible humedad absorbida por el mismo. A continuación, la muestra seca se introduce en una cápsula de oro, y ésta a

su vez en un horno de grafito que se sella con tapones de nitruro de boro, BN. El cilindro de grafito se introduce en la celda de presión, hecha de calcita y de forma cónica. Esta celda se somete a 40 kbar de presión, y posteriormente, se eleva la temperatura hasta 800 °C durante 30 minutos. La síntesis se lleva a cabo por medio de una prensa tipo Conac 40, la cual permite obtener aproximadamente 1 g de producto tras cada proceso de síntesis. Tras la síntesis, el producto queda muy sinterizado debido a la alta presión y temperatura, por lo que se realiza una molienda de éste al retirarlo de la prensa.

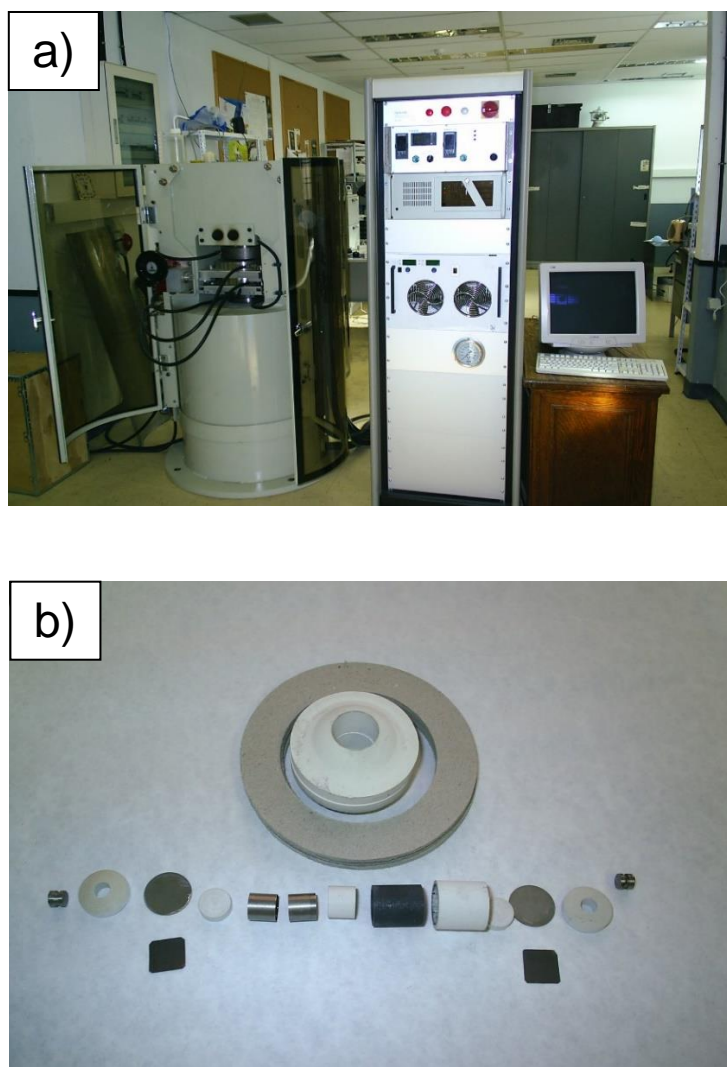


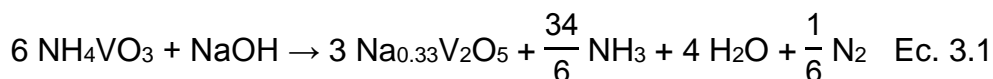
Figura 3.1. a) Prensa de alta presión Conac (izquierda) y controlador (derecha); b) Componentes de la celda de presión.

1.2. Método cerámico

Este método de síntesis consiste en realizar una mezcla íntima de los reactivos a reaccionar, normalmente óxidos o precursores de óxidos en estado sólido, en cantidades estequiométricas, y posteriormente, someterlos a temperaturas lo suficientemente altas como para permitir la interdifusión de los elementos de los reactivos y que éstos experimenten reacciones en estado sólido.¹ Usualmente, se suele compactar la mezcla de reactivos en formas de pastillas o *pellets*, lo que propicia el contacto íntimo, y por tanto el avance de reacción, entre los distintos reactivos. Para llevar a cabo este tipo de síntesis, se utiliza un horno, bien tipo mufla o bien tipo tubular si es necesario que la síntesis ocurra en atmósfera controlada. Para ello, también es común introducir los reactivos en el interior de un tubo sellado en atmósfera del gas adecuado.

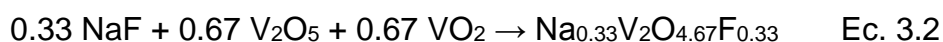
En particular para la investigación presentada en esta Memoria, el método cerámico ha permitido sintetizar el bronce β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y el oxifluoruro β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$. De forma general, los reactivos se mezclan y se muelen en un mortero de ágata, junto con una pequeña cantidad de acetona para favorecer la mezcla, hasta su homogenización. A continuación, se someten al proceso de alta temperatura en horno tubular, bajo una corriente continua de argón.

Para la síntesis del bronce β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, se siguió el procedimiento descrito en la patente de Mukainakano,² el cual consiste en mezclar NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich) y NaOH (VWR) según la relación estequiométrica dada por la Ecuación 3.1:



A continuación, la mezcla se transfiere a una navecilla de alúmina, que se introduce en el horno tubular. Bajo corriente de Ar, la mezcla se somete a una temperatura de 300 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min durante 5 horas. Una vez finalizado el tratamiento térmico, la muestra se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente.

Por otro lado, el oxifluoruro β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$, fue sintetizado por una ruta descrita por Galy *et al.*³ Tanto la mezcla de reactivos (Sigma-Aldrich) mostrados en la Ecuación 3.2, como su prensado en forma de pastillas y el sellado del tubo de Au en el que fueron introducidas se realizaron, igualmente, bajo atmósfera de Ar. A continuación, se realizan dos tratamientos térmicos de 500 °C durante 12 horas, entre los cuales la mezcla vuelve a ser sometida a molienda y empastillado.



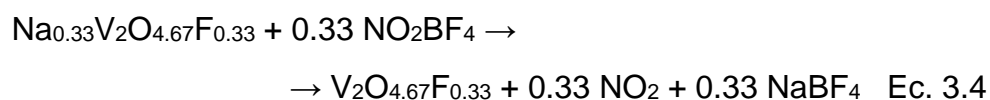
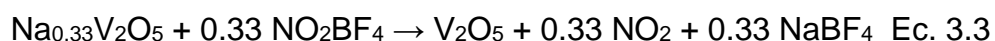
1.3. Preparación de muestras oxidadas

Se procedió a la extracción del catión Na^+ del bronce β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ y del oxifluoruro β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ para obtener el óxido β' - V_2O_5 y el oxifluoruro β' - $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$. Para ello, se optó por utilizar dos procedimientos de oxidación: la vía electroquímica y la vía química.

En primer lugar, en la vía electroquímica se ensambla una celda tipo Swagelok, cuyo electrodo positivo consiste en una pastilla de aproximadamente 20 mg con una relación de componentes 85:10:5 en material activo (bronce u oxifluoruro de sodio), carbón conductor Timcal Super P y PVDF (que actúa como aglutinante), respectivamente. Como electrodo negativo se usa Na metal y como electrolito se emplea una disolución 1M de NaClO_4 en EC:PC (1:1). La celda electroquímica se lleva hasta un potencial de 4.5 V (el máximo permitido por el rango de estabilidad del electrolito) en condiciones potencioestáticas a razón de 10 mV/10 min y se mantiene en ese voltaje hasta que se alcanza el equilibrio. Se consideró que el equilibrio se alcanza cuando la variación de la corriente fuera menor que 1 nA/s.

Por otro lado, para la oxidación o extracción por vía química se emplea tetrafluoroborato de nitronio, NO_2BF_4 ,⁴ un agente oxidante muy potente ($E^\circ \text{NO}_2^+/\text{NO}_2 = 5.1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), con objeto de extraer la totalidad del catión Na^+ . Para ello, en un matraz de fondo redondo de dos bocas se introduce

acetonitrilo, que constituye el medio de reacción (Ecs. 3.3 y 3.4) junto con NO_2BF_4 (Alfa Aesar), en exceso del 25%, bajo atmósfera de Ar en una caja de guantes. A continuación, en una campana de gases, se acopla un condensador de reflujo y se añade el óxido a extraer. La mezcla se calienta a reflujo hasta alcanzar una temperatura de 82°C . El contenido se mantiene en agitación durante 24 horas y una vez transcurrido ese tiempo, se realizan varios lavados con acetonitrilo para eliminar los restos de NaBF_4 y por último, se introduce en una estufa a 60°C para obtener un producto totalmente seco. Todo el proceso se lleva a cabo bajo Ar, ya que el NO_2BF_4 es inestable en aire.



1.4. Molienda mecánica

Este tipo de molienda, mucho más energético que una molienda manual, permite conseguir menores tamaños de partícula, lo cual en algunos casos mejora las propiedades electroquímicas de un material dado, ya que aumenta la superficie específica del mismo y por tanto, la superficie activa para la reacción e incorporación de los iones hacia el interior (*bulk*) de las partículas, mejorando así el rendimiento electroquímico de los electrodos. En esta Tesis, se han utilizado dos tipos de molino: molino de vibración y molino de bolas, o planetario, siendo este último más energético.

Respecto al molino de vibración, éste realiza un movimiento de vaivén lineal, en una dirección. Los tarros están hechos de carburo de wolframio, y la mínima cantidad de muestra que se debe depositar en cada uno de ellos es de 300 mg. Por otro lado, las condiciones más energéticas que se pueden alcanzar corresponden a una frecuencia de 50 Hz.

En cambio, el molino de bolas o molino planetario, modelo Fritsch Pulverisette 7 (Fig. 3.2a), describe un movimiento circular, con la posibilidad

de invertir y alternar el sentido del mismo. Los tarros son de circonia, y dentro de ellas, se introducen bolas del mismo material, que imprimen más energía a la molienda (Fig. 3.2b). La mínima cantidad de muestra con la que deben llenarse los tarros empleados es de 1 g, y las condiciones más energéticas que alcanza este molino corresponden a una frecuencia de 1000 rpm. Existen dos tamaños de bolas disponibles según necesidad: 5 y 10 mm de diámetro.



Figura 3.2. a) Molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 7; b) Tarro de molienda con bolas de circonia en su interior.

1.5. Recubrimiento con carbón

La técnica del *carbon coating* es comúnmente empleada cuando se pretende minimizar las limitaciones electroquímicas debidas a la baja conductividad electrónica de un material activo dado, ya que la agregación de carbón confiere a los electrones una “vía conductora” desde una partícula electroactiva a otra en el seno del electrodo, proceso denominado *wiring*. En el transcurso de la investigación realizada, se han seguido dos estrategias de *carbon coating*: mediante molienda con molino de bolas del material electroactivo en presencia de carbón y mediante la descomposición térmica de glucosa.

En el caso de la molienda con molino de bolas, el procedimiento consiste en lograr una mezcla íntima del material electroactivo con carbón conductor mediante molienda de alta energía. Además, a ello se le añade una disminución del tamaño de partícula, lo que hace que se alcance más rápidamente la circulación de la especie móvil por la totalidad del volumen de las partículas del electrodo al reducir el camino de difusión, de forma que se produce una mejora en la cinética del proceso electroquímico.

Por otro lado, la segunda estrategia consiste en mezclar el material activo con glucosa (cualquier glúcido también sería válido) y depositar esta mezcla en una navecilla de alúmina. A continuación, se introduce esta navecilla en un horno tubular y se somete a un tratamiento térmico por encima de los 300 °C, temperatura de descomposición de la glucosa. Dicho tratamiento debe de hacerse bajo corriente de gas inerte, como Ar, para evitar que el oxígeno participe en la reacción. De ser así, el carbono no se depositaría sobre el material activo, sino que se perdería en forma de gas, ya que tendría lugar la formación de CO y CO₂.

2. Caracterización estructural y morfológica

Con el objetivo de obtener información de las características y propiedades de los compuestos estudiados, se han empleado diferentes técnicas de caracterización que aportan: a) información estructural: difracción de rayos X (XRD) y difracción de electrones (ED); y b) información morfológica: microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), y adsorción-desorción de nitrógeno (método BET).

2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se trata de una técnica analítica de sólidos cristalinos muy utilizada que permite identificar las fases presentes en una muestra, determinar su estructura cristalina y cuantificar la composición relativa de dichas fases. Se trata de una técnica no destructiva, es decir, es posible recuperar la muestra una vez realizada la medida.

En cuanto al fundamento de esta técnica, un haz de rayos X, cuya longitud de onda es de unos pocos angstroms (similar a las distancias interatómicas), incide sobre la muestra a analizar. Algunos de los fotones que forman el haz atraviesan la muestra, pero sin embargo, otros fotones son dispersados de forma elástica por la nube de electrones de los átomos que constituyen dicha muestra, dando lugar a unas ondas de fotones secundarias (Fig. 3.3). Cuando se trata de un ordenamiento periódico de átomos, como en el caso de un cristal, se produce una cierta cantidad de estas ondas secundarias, las cuales interactúan entre sí. La mayoría de estas interacciones se trata de interferencias destructivas, es decir, dos ondas cuyas contribuciones son opuestas se cancelan entre sí. Sin embargo, también se dan interferencias constructivas en ciertas ocasiones, lo cual depende de la disposición de los electrones y por lo tanto, de las posiciones de los átomos que forman la muestra.

La condición para que estas interferencias constructivas tengan lugar está relacionada con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra y con la

distancia entre los planos cristalinos del compuesto estudiado. Dicha condición viene dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ec. 3.5}$$

en la cual, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia entre los planos cristalinos de la muestra, θ es el ángulo que forma el haz con el plano cristalino de la muestra y n es un número entero, denominado orden de difracción.

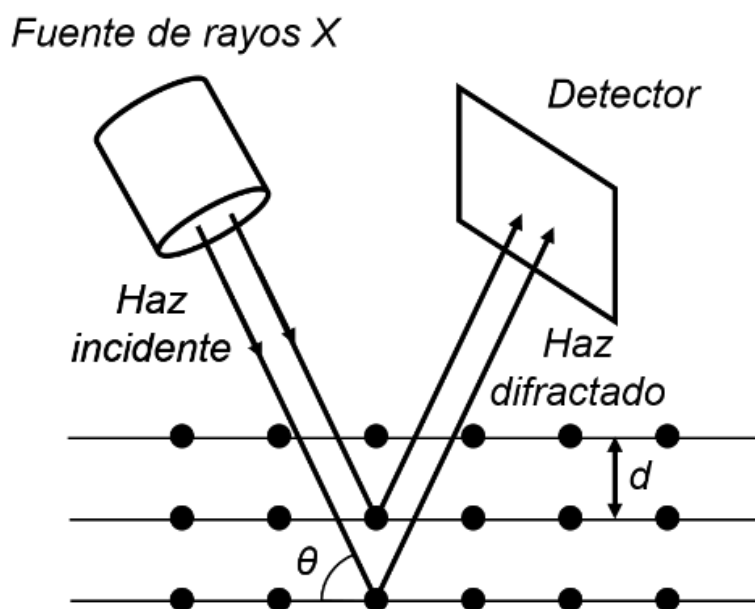


Figura 3.3. Esquema del fundamento de la técnica de difracción de rayos X.

En una medida de DRX, el ángulo de incidencia se va variando a modo de barrido, con lo que el haz difractado de ondas secundarias comprende una serie de interacciones, constructivas y destructivas, de una determinada intensidad en función de dicho ángulo de incidencia. Dicha intensidad será máxima cuando se trate de una interferencia constructiva, y mínima cuando se dé una interferencia destructiva. Así, se obtiene una relación de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia, lo que se conoce como difractograma o patrón de rayos X de una sustancia. Cada

sustancia da lugar a un difractograma único, dependiendo de la distancia entre sus planos cristalinos, a modo de huella dactilar del compuesto;⁵ si bien es cierto que la intensidad de las señales puede variar según el método de preparación de la muestra, pudiéndose dar fenómenos como la orientación preferente, que consiste en la tendencia de gran parte de los cristales que conforman una muestra a orientarse en una determinada dirección. Para evitar el fenómeno de orientación preferente, la medida de DRX se realiza sobre un capilar rotatorio en el que está introducida la muestra.

Las medidas de DRX convencional incluidas en este trabajo fueron llevadas a cabo por medio de los siguientes difractómetros:

- a) Para medidas en superficie plana (geometría Bragg-Brentano), se empleó un difractómetro de alta resolución Bruker D8 (Fig. 3.4), equipado con un detector sensible a la posición (PSD) LynxEye, usando radiación Cu K α ($\lambda_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$), servicio prestado por el CAI (Centro de Apoyo a la Investigación) de difracción de rayos X de la Universidad CEU San Pablo.
- b) Para medidas en capilar rotatorio ($\phi = 0.5 \text{ mm}$), se empleó un difractómetro PANalytical modelo X'pert PRO ALPHA 1, en geometría de transmisión, con la intención de evitar fenómenos de orientación preferente. Este servicio fue prestado por el CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

Para el tratamiento de datos de DRX, mediante el cual es posible obtener información sobre el grupo espacial, los parámetros de celda, o las posiciones atómicas, se ha empleado el método Rietveld.^{6, 7} Este método o ajuste, calcula un perfil de DRX mediante un modelo estructural aproximado y, mediante iteraciones, trata de ajustar o de minimizar las diferencias de éste con el perfil obtenido experimentalmente, en cuanto a posición e intensidad de las reflexiones.



Figura. 3.4. Difractómetro de alta resolución Bruker D8.

La calidad de este ajuste se cuantifica en función de un conjunto de valores denominados factores de acuerdo o factores residuales, los cuales se describen a continuación:

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i |I_{\text{obs},i} - I_{\text{calc},i}|}{\sum_i |I_{\text{obs},i}|}$$

$$R_{\text{wp}} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i}|^2}{\sum_i w_i y_{\text{obs},i}^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{n - p}{\sum_i w_i y_{\text{obs},i}^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$$

donde R_{Bragg} es el factor de Bragg, R_{wp} el factor de perfil ponderado, R_{exp} el factor previsto de perfil ponderado, n el número de puntos experimentales,

p el número de parámetros ajustados, w el peso estadístico de cada punto experimental, $y_{obs,i}$ la intensidad experimental en el punto i , $y_{calc,i}$ la intensidad calculada en el punto i , $I_{obs,i}$ la intensidad experimental en la reflexión i , e $I_{calc,i}$ la intensidad calculada en la reflexión i .

Dicho ajuste se ha llevado a cabo mediante el *software* Fullprof.^{8,9}

2.1.1. Difracción de rayos X *in situ/operando*

Mediante esta modificación de la técnica de difracción de rayos X ha sido posible realizar un seguimiento de la evolución del diagrama de DRX, esto es, de la estructura del compuesto estudiado y la aparición de otras fases dentro de una celda electroquímica (*in situ*) en funcionamiento (*operando*), es decir, durante los procesos de inserción y extracción de sodio. Cabe destacar que, además de la difracción de rayos X,¹⁰ varias técnicas de caracterización estructural han sido desarrolladas y adaptadas para realizar experimentos en condiciones *in situ/operando* para el estudio de materiales para baterías,¹¹ como por ejemplo la difracción de neutrones¹² o las espectroscopías de resonancia magnética nuclear (RMN),¹³ de absorción de rayos X (XAS por sus siglas en inglés),¹⁴ Raman¹⁵ y Mössbauer.^{16, 17}

Mediante DRX en condiciones *in situ/operando* es posible obtener información sobre la estructura y el rango de existencia (en cuanto a composición en sodio) de las distintas fases intermedias que se forman a lo largo del ciclado electroquímico, con la inserción y extracción de sodio. Este estudio también es posible llevarlo a cabo con medidas de DRX *ex situ*, es decir, sobre electrodos correspondientes a cada fase intermedia. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes que los experimentos *in situ/operando* salvan: la exposición del electrodo al aire, la posible contaminación o alteración del electrodo a la hora de extraerlo de la celda y el número de experimentos necesarios (al menos uno por cada fase a analizar) y el tiempo que ello conlleva.

En cuanto a su funcionamiento, las medidas *in situ/operando* de DRX en este caso, consisten en un registro periódico del diagrama de difracción de la muestra cada cierto periodo de tiempo. Para este tipo de experimentos se necesita una celda electroquímica con unas características especiales, a saber: que sea hermética para no permitir la entrada de aire, que la carcasa de la celda correspondiente al electrodo a estudiar lleve integrada una ventana que permita el paso del haz, que el material que recubra la ventana sea transparente a la radiación incidente y que los componentes de la celda (como el material de la ventana o el adhesivo para fijarlo) sean adecuados para evitar reacciones con el electrolito.

Los experimentos de DRX en condiciones *in situ/operando* se llevaron a cabo en un difractor STOE Stadi P, empleando Ag como fuente de radiación ($\lambda = 0.55941 \text{ \AA}$) y equipado con un monocromador de Ge 111 y dos detectores Mythen. El equipo se encuentra situado en las instalaciones del instituto IAM-ESS (Institute for Applied Materials – Energy Storage Systems) perteneciente al Karlsruhe Institute of Technology (KIT), en Karlsruhe, Alemania.

2.2. Difracción sincrotrón (SD)

Este tipo de experimentos de difracción se realizan por medio de un sincrotrón, que se trata de un tipo de acelerador de partículas, en este caso electrones. En una instalación de sincrotrón, los electrones adquieren una velocidad cercana a la de la luz, dando lugar a energías del orden de los GeV. La radiación electromagnética que un sincrotrón es capaz de producir a partir del movimiento de los electrones se transmite a base de pulsos (del orden de los nanosegundos) y es de alta intensidad, polarizada y con longitudes de onda que oscilan entre las correspondientes a los rayos X y la radiación infrarroja. Para seleccionar la energía de la radiación, se emplean monocromadores, generalmente de silicio o germanio. La ventaja de este tipo de experimentos de difracción radica en las características

mencionadas del haz incidente, dando lugar a tiempos de medida muy cortos, y a perfiles de difracción de alta resolución con una muy buena relación señal/fondo, lo que convierte a la difracción sincrotrón en una técnica ideal para medidas *in situ/operando*.

Respecto al funcionamiento de un sincrotrón (Fig. 3.5), un cañón de electrones emite una corriente de éstos, de forma similar a un tubo de rayos catódicos. A continuación, estos electrones se dirigen al acelerador lineal, donde se les imprime una gran velocidad y son divididos en pulsos. Este acelerador lineal conecta con un acelerador circular, el cual fuerza a los electrones a viajar en círculo mediante el uso de campos magnéticos. Además, también se emplea radiación microondas para transmitir aún más energía a los electrones. No obstante, es en el anillo de almacenamiento donde se produce la radiación que incidirá sobre la muestra. Alrededor del anillo de almacenamiento, se disponen una serie de dipolos y onduladores que hacen que el haz de electrones genere energía en forma de radiación. Esta radiación llega a la línea de luz o *beamline*, donde se enfoca el haz a lo largo de su trayectoria final mediante diversos dispositivos ópticos, hasta llegar a la estación de trabajo, que es donde se encuentra la muestra y donde tiene lugar el trabajo experimental.

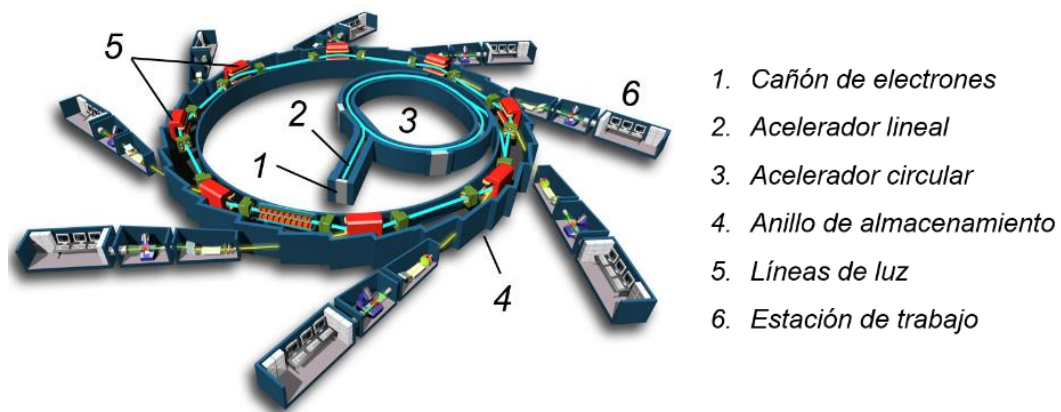


Figura 3.5. Representación esquemática de una instalación sincrotrón.

Los experimentos de difracción sincrotrón realizados en este trabajo se llevaron a cabo en las instalaciones del sincrotrón ALBA-CELLS,¹⁸ ubicado en Cerdanyola del Vallés, Barcelona. Se trata de un sincrotrón de 3^a generación, puesto en marcha en 2012, que incluye 8 líneas de luz y con unas dimensiones de 268 metros de diámetro. Concretamente, las medidas se realizaron en la línea MSPD (Materials Science and Power Diffraction),¹⁸ que opera con energías comprendidas entre 8 y 50 keV.

2.3. Difracción de neutrones (ND)

A pesar de que la gran mayoría de las estructuras cristalinas pueden ser resueltas mediante difracción de rayos X, en ciertas circunstancias conviene el empleo de la difracción de neutrones. La naturaleza del proceso de difracción de los neutrones al contacto con la muestra a analizar es muy similar a la difracción de rayos X. Sin embargo, existen ciertas diferencias entre ambas técnicas. Una de ellas es que, en el caso de los neutrones, éstos son difractados por los núcleos de la muestra analizada, a diferencia de los rayos X los cuales son difractados por los electrones de la misma. Por esta razón, la difracción de neutrones se hace muy útil a la hora de estudiar con precisión la posición de átomos ligeros en presencia de otros átomos pesados, como es el caso de los átomos de Li o Na en materiales de intercalación para baterías. Otra consecuencia de que la difracción de los neutrones esté causada por los núcleos, es que se establece una interacción entre los spines de ambas partes, lo cual permite la determinación de estructuras magnéticas en compuestos magnéticamente ordenadas como los son los ferromagnéticos, los antiferromagnéticos y los ferrimagnéticos.

Los neutrones provienen de la desintegración de un átomo relativamente pesado, como tungsteno o uranio, la cual se produce en un reactor nuclear. Estos neutrones presentan una alta energía cinética, la cual se corresponde a un determinado valor de longitud de onda.

Los experimentos de difracción de neutrones incluidos en este trabajo fueron llevados a cabo en las instalaciones del reactor nuclear FRM II, situado en Garching, Alemania.

2.4. Microscopía electrónica

La resolución máxima que puede alcanzar un microscopio viene dada por la longitud de onda de la radiación que utiliza. En el caso de los microscopios ópticos de campo cercano, los fotones que irradian la muestra poseen una longitud de onda del orden de 100 nm. En cambio, en la microscopía electrónica la muestra se irradia con un haz de electrones, cuya longitud de onda es mucho menor que la de los fotones, y por ello alcanza una mayor resolución. Respecto al fundamento de esta técnica, un cañón de electrones genera un haz de electrones de alta energía. Estos electrones son impelidos al vacío desde el filamento conductor por el que circulan por medio de un elevado campo de potencial de varios kV. A continuación, estos electrones son dirigidos hacia la muestra mediante bobinas electromagnéticas, de forma similar a las lentes que dirigen el haz de fotones en un microscopio óptico (aunque paradójicamente, es común referirse a las mencionadas bobinas como lentes). Al incidir en la muestra, los electrones pueden interaccionar con ella de varias formas. Algunos de ellos son retrodispersados por la muestra, otros son transmitidos a través de la misma, mientras que otros también pueden colisionar con electrones de la muestra y expulsarlos dando lugar a electrones secundarios o a una emisión de radiación, como radiación visible o rayos X. Cada una de estas interacciones y los electrones o radiaciones que resultan de ella pueden generar una señal recogida por un detector adecuado, aportando distinta información de la muestra. De esta forma, existen distintos tipos de microscopía electrónica, en función de los electrones o radiaciones que sean detectados para generar la señal.¹⁹

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica se vale de los electrones secundarios, es decir, los electrones que salen impelidos de la superficie de la muestra al incidir el haz sobre ella, para producir imágenes de alta resolución de la misma (Fig. 3.6). El haz incidente realiza un barrido por la superficie de la muestra, abarcando las distintas partículas que la componen, obteniéndose así información morfológica de la muestra. La energía del haz de electrones incidente está comprendida entre 5 y 50 keV, y dicho haz abarca un área en torno a 10 nm².

El microscopio electrónico de barrido empleado en esta Tesis para obtener información sobre la morfología de los compuestos estudiados fue un microscopio JEOL 6400 JSM, el cual emplea un voltaje de aceleración del haz de electrones de 25 kV, ubicado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid. Para la preparación de las muestras, éstas se depositaron sobre una cinta adhesiva de grafito adherida a un portamuestras de latón. En el caso de las muestras no conductoras fue necesaria una metalización con oro previa a la medida para poder tomar imágenes SEM.

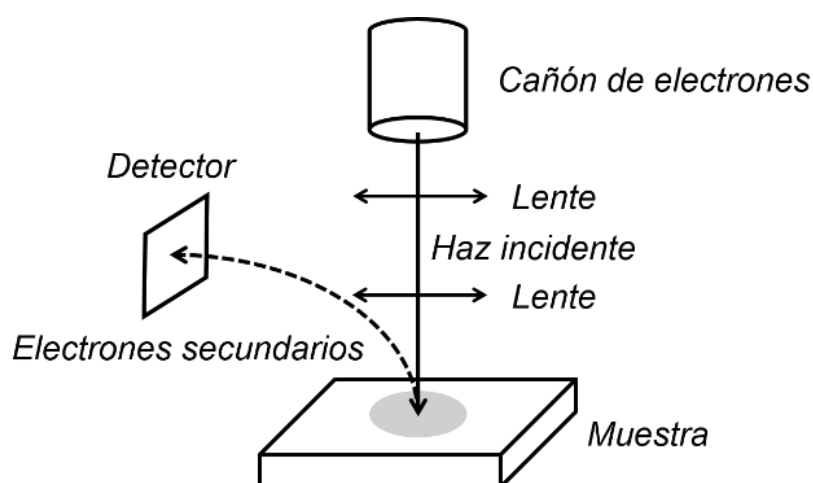


Figura 3.6. Esquema del funcionamiento de la microscopía electrónica de barrido.

2.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En este caso, los electrones que llegan al detector para generar señales y obtener información de la muestra son aquellos transmitidos a través de ésta (Fig. 3.7). Mediante la microscopía TEM se alcanza un mayor poder de resolución que en SEM, lo que permite visualizar partículas de menor tamaño, debido a que la energía empleada para acelerar los electrones es superior, comprendida entre 100 y 300 keV. La imagen obtenida por TEM se forma en dos etapas: primero, el haz de electrones es transmitido a través de la muestra divergiendo en varias direcciones hasta llegar al plano focal superior de la lente objetivo; y en la segunda etapa, el resto de lentes vuelve a converger dichos haces divergentes para formar la imagen.

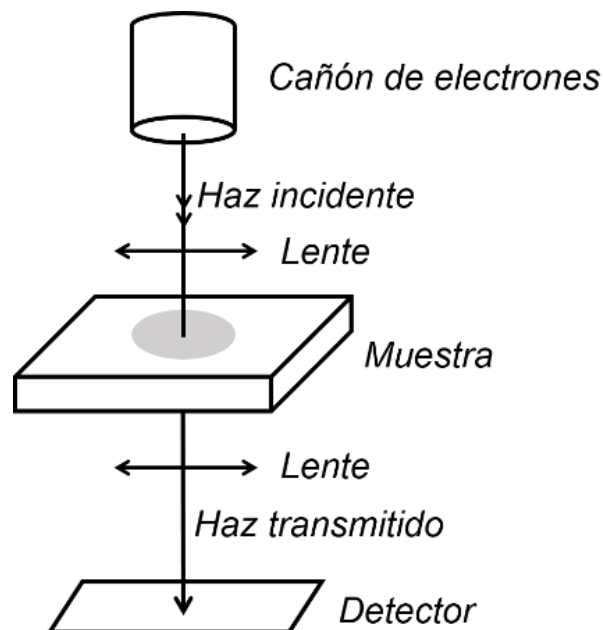


Figura 3.7. Esquema del funcionamiento de la microscopía electrónica de transmisión.

En este trabajo, esta técnica se ha llevado a cabo mediante un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100 JEM, que utiliza un voltaje de aceleración de 200 kV, también situado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid. En cuanto a la preparación de las muestras, éstas fueron dispersadas en n-butanol y sometidas a ultrasonidos para favorecer la dispersión de las partículas. Posteriormente, se recoge esta dispersión y se deposita sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de polivinilformal y una fina capa de carbón, que será colocada en el portamuestras del microscopio e introducida en el mismo.

2.4.3. Difracción de electrones (ED)

Por medio de un microscopio TEM es posible obtener un patrón de difracción de electrones mediante la detección de los electrones difractados, es decir, aquellos que pasan a través de la muestra sufriendo un cambio en su trayectoria.²⁰ La distribución de los electrones difractados es característica de la estructura cristalina del compuesto estudiado, por tanto, a partir del análisis del patrón ED es posible obtener información estructural sobre la misma.¹ En este sentido, se trata de una técnica similar a la difracción de rayos X, con la diferencia de que en este caso, el análisis se realiza sobre un único cristal, lo cual hace posible obtener información sobre el ordenamiento en un cristal dado. Sin embargo, en ambas técnicas se debe cumplir la ley de Bragg para que los haces difractados puedan ser detectados. La ley de Bragg para ED se aplica de forma algo distinta debido a la naturaleza de esta técnica:

$$\lambda L = rd \quad \text{Ec. 3.6}$$

siendo λ la longitud de onda del haz de electrones, L la distancia entre la muestra y el detector, d la distancia entre los planos cristalinos y r la distancia entre la señal del haz central y la señal del haz difractado. El producto λL se conoce como constante de cámara, y viene dado por el propio microscopio y las condiciones del experimento. Por tanto, midiendo

la distancia entre señales es posible determinar la distancia interplanar correspondiente y de esta forma indexar el diagrama de difracción, es decir, asignar un plano cristalográfico hkl a cada señal.

Las medidas de difracción de electrones realizadas en este trabajo fueron llevadas a cabo por medio del microscopio JEOL 2100 JEM, empleado para las medidas TEM, ubicado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid.

2.5. Método BET: adsorción – desorción de nitrógeno

Esta técnica, basada en procesos de adsorción de gases, es ampliamente empleada para la determinación del área específica y de la distribución del tamaño de poro de la muestra estudiada. El método BET, cuyo nombre se debe a sus autores Brunauer, Emmett y Teller,²¹ consiste en la estimación del área específica de la muestra mediante la cantidad de gas adsorbido que se necesita para formar una monocapa de moléculas de este gas, y el área que ocupa cada una de estas moléculas adsorbidas.

A pesar de que en esta investigación no se ha trabajado con sólidos porosos, que son principalmente el grupo de compuestos que se analizan mediante el método BET, se ha empleado esta técnica para determinar el área específica de los compuestos estudiados, ya que este dato es necesario para el cálculo del coeficiente de difusión, expuesto posteriormente en esta Memoria.

La determinación del área específica mediante método BET de los compuestos de estudio de este trabajo se ha llevado a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020, ubicado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid. El gas empleado como adsorbato ha sido nitrógeno.

3. Caracterización química

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para obtener información acerca de la composición o la naturaleza química de los compuestos estudiados. La mayoría de estas técnicas son espectroscopías, que son técnicas que recogen o detectan la emisión de radiación por parte de un compuesto tras haber sido alterado por una radiación incidente, proceso en el que se produce un intercambio de energía. Dichas emisiones son características de cada elemento, lo que hace de este tipo de técnicas un método ideal para obtener información sobre la composición, la estructura electrónica o el entorno local de iones y átomos de una muestra determinada

3.1. Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (XEDS) y de longitud de onda (XWDS)

Estas técnicas, utilizadas para el microanálisis cuantitativo o semicuantitativo de los elementos existentes en la muestra analizada, están ligadas a la microscopía electrónica, tanto SEM como TEM,²² en tanto que el detector utilizado para ambas está acoplado al propio microscopio. Concretamente, lo que llega a dicho detector es la emisión de rayos X generada por la muestra al incidir sobre ella el haz de electrones. Algunos de los electrones incidentes pueden colisionar con electrones de las capas internas de los átomos de la muestra, saliendo éstos despedidos. Los electrones de las capas superiores pasan a ocupar las vacantes creadas, es decir, experimentan una transición desde un nivel más energético a uno menos energético. Esta diferencia de energía es compensada mediante la mencionada emisión de rayos X. Esta radiación es característica de cada elemento, ya que viene dada por la energía implicada en las transiciones producidas, por lo que, al llegar al detector, se obtiene un espectro concreto, el cual permite realizar un microanálisis e identificar qué elementos hay en la muestra (por medio de la posición de las señales) y en qué proporción cuantitativa (mediante el análisis del área de las señales).

En el caso de XEDS, la radiación de rayos X emitida por la muestra se divide y llega al detector en función de la energía que posean. En cambio, en la técnica de microanálisis análoga XWDS, la radiación se divide en función de la longitud de onda de los rayos X, como indica el nombre de la técnica: espectroscopía de rayos X por dispersión de longitud de onda. Normalmente, se recurre a XEDS cuando se pretende realizar un microanálisis general de la muestra estudiada, ya que es una técnica más rápida que XWDS. En cambio, se utiliza XWDS cuando es necesaria una mayor resolución, por ejemplo, si se da un solapamiento de señales en el espectro XEDS, o si se requiere realizar una medida de un elemento ligero (2º período de la tabla periódica), para los cuales el análisis XEDS es considerado como semicuantitativo.

Para las medidas XEDS, se ha recurrido al mismo microscopio que en el caso de TEM, el JEOL 2100 JEM, dotado de un sistema OXFORD INCA para el microanálisis XEDS. En cambio, en el caso de XWDS, hubo que emplear otro microscopio con un detector adecuado: un microscopio electrónico de barrido JEOL Superprobe JXA 8900M, también del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid, con una microsonda EPNA para el análisis XWDS.

3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica permite la caracterización de la superficie de la muestra, en tanto que aporta información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la misma. En un experimento XPS, se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra. Cuando los fotones colisionan con el compuesto a analizar, transfieren su energía a los electrones de los átomos que lo componen, de forma que si estos fotones son lo suficientemente energéticos, son capaces de provocar la emisión de dichos electrones. El detector del espectrómetro recoge la energía cinética de los electrones fotoemitidos, ya que por medio de la ecuación de Einstein es posible determinar la energía de enlace del electrón en el átomo mediante diferencia con la energía del haz incidente:

$$E_B = hv - E_C \quad \text{Ec. 3.7}$$

en la que E_B es la energía de enlace del electrón, hv la energía de los fotones del haz incidente y E_C la energía cinética del electrón fotoemitido. Cada elemento posee una energía de enlace característica de sus niveles energéticos, por lo cual es posible detectar y cuantificar los elementos que componen la muestra analizada. El procedimiento de la medida consiste pues, en realizar un barrido de la energía de los fotones del haz incidente, obteniendo un espectro del número de electrones detectados en función de la energía de enlace correspondiente a cada electrón.

Como se ha mencionado, XPS se trata de una técnica de análisis de superficie, alcanzando una profundidad de 10 nm aproximadamente, dependiendo de la energía de los rayos X incidentes. Esto se debe a que, los electrones que sean “arrancados” de sus átomos a profundidades superiores a 10 nm, no son capaces de llegar al detector, debido a colisiones inelásticas que sufren en su trayectoria a la superficie del compuesto. Parte de estos electrones con pérdida de energía sí que consiguen llegar al detector, los cuales contribuyen al ruido de fondo del espectro en cuestión.²³ Por último, cabe indicar que XPS se trata de una técnica no destructiva, lo que permite recuperar la muestra tras su medida.

Para realizar los experimentos XPS incluidos en esta Tesis, se recurrió a un equipo Thermo Fischer Scientific K-alpha, que emplea Al como fuente de radiación (línea $K\alpha$, 1486.7 eV), de tipo monocromático. Las medidas XPS fueron realizadas en las instalaciones KMNF (Karlsruhe Nano Micro Facility), en el Karlsruhe Institute of Technology, KIT, en Karlsruhe, Alemania. La energía de enlace fue calibrada tomando como referencia la señal O-metal situada a 530 eV. Algunas de las muestras analizadas requirieron un proceso de neutralización de carga.

3.3. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

La espectroscopía XAS se trata de una técnica que aporta información sobre la estructura electrónica local de un átomo dado, dando lugar a la determinación de ciertas propiedades como el estado de oxidación de dicho átomo o las interacciones del mismo con los átomos que lo rodean. Esta técnica presenta algunas similitudes con XPS, aunque también existen ciertas diferencias entre ellas. En la espectroscopía XAS, como en el caso de XPS, se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra. Sin embargo, en el caso de XAS, la técnica se basa en la promoción hacia niveles energéticos desocupados por encima del nivel de Fermi E_f , que experimentan los electrones de la muestra cuando la radiación interacciona con ellos (y no en la expulsión de los mismos como implica la espectroscopía XPS). Esta promoción de los electrones se realiza mediante la absorción de energía de los fotones incidentes, y es esta diferencia de energía entre el haz incidente y el haz transmitido lo que recoge el detector en un espectrómetro XAS. Debido a que es necesario que el haz incidente sea de alta intensidad, de manera que el haz transmitido sea lo suficientemente intenso para ser recogido por el detector, la espectroscopía XAS requiere de radiación sincrotrón. Cabe destacar que en función de la energía del haz incidente, se distingue entre *soft-XAS* (0.1 – 3 keV) y *hard-XAS* (más de 3 keV). De forma análoga a XPS, se realiza un barrido de la energía del haz incidente, de manera que se obtiene un espectro en el que se muestran señales o picos de absorción característicos de cada elemento presente en la muestra en función de la energía.

Las señales en espectroscopía XAS están divididas en varias regiones, cada una de las cuales constituye una señal en sí misma, siendo el componente principal el denominado borde o *edge*. Si el electrón promocionado proviene de un nivel atómico $n = 1$, se habla de borde K; si proviene de un nivel atómico $n = 2$, se trata de borde L; nivel atómico $n = 3$, borde M, etc. En un mismo elemento, el borde K se situará a mayor energía que el borde L, debido a que cuanto más cercano al núcleo está un electrón,

mayor será la energía necesaria para que promocione a niveles superiores. Una de las regiones que componen un espectro XAS es la llamada región XANES, por sus siglas en inglés X-ray Absorption Near-Edge Structure. Esta región, como su nombre indica, recoge datos correspondientes a la zona del espectro cercana al borde, incluyendo al propio borde y la región pre-borde o *pre-edge*. Estos datos aportan información relativa a la estructura electrónica del átomo estudiado, reflejando los estados u orbitales desocupados. La otra región que compone un espectro XAS se trata de la región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), correspondiente a energías por encima del borde. A partir de la región EXAFS, se obtiene información relativa al entorno o geometría local del átomo estudiado en cuanto a distancias interatómicas y número de coordinación (Fig. 3.8).

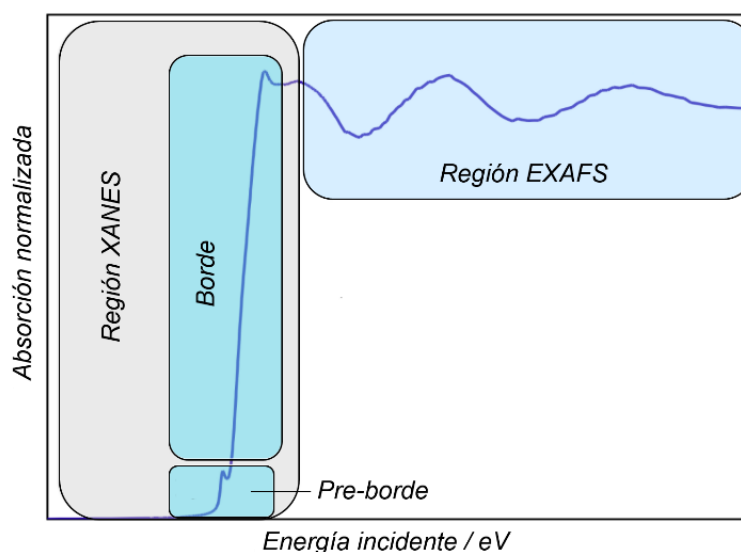


Figura 3.8. Espectro característico de espectroscopía de absorción de rayos X.

Además del haz de rayos X transmitido, pueden llegar al detector otros elementos que se suman a la señal observada en un espectro XAS. Es el caso de la emisión o fluorescencia de rayos X, la cual se produce cuando el hueco que ha dejado el electrón promocionado en su posición original es

ocupado por un electrón de un nivel superior. Este proceso supone una minimización de energía, la cual se emite en forma de rayos X. Otro fenómeno es la aparición de electrones Auger, en la cual la mencionada minimización de energía, se realiza mediante la transferencia de la misma a un tercer electrón, el cual por su parte experimenta una promoción de nivel que origina una señal en el espectro XAS (Fig. 3.9). Estas contribuciones a la señal XAS pueden ser separadas mediante el empleo de varios métodos de detección: TFY (Total Fluorescence Yield), que detecta la señal correspondiente a los fotones de rayos X emitidos en el fenómeno de fluorescencia; TEY (Total Electron Yield), que recoge la señal correspondiente a las transiciones de los electrones originales y los electrones Auger; y AEY (Auger Electron Yield), que únicamente detecta las transiciones de los electrones Auger. Además, debido a la naturaleza de cada fenómeno, cada uno de estos modos recoge señales provenientes de diferente profundidad de la muestra: el modo TFY recoge datos correspondientes al *bulk* de la muestra a profundidades de más de 100 nm, el modo TEY da información sobre la superficie del material a profundidades de entre 3 y 10 nm, y el modo AEY, de la capa más externa de la superficie, a menos de 1 nm de profundidad.

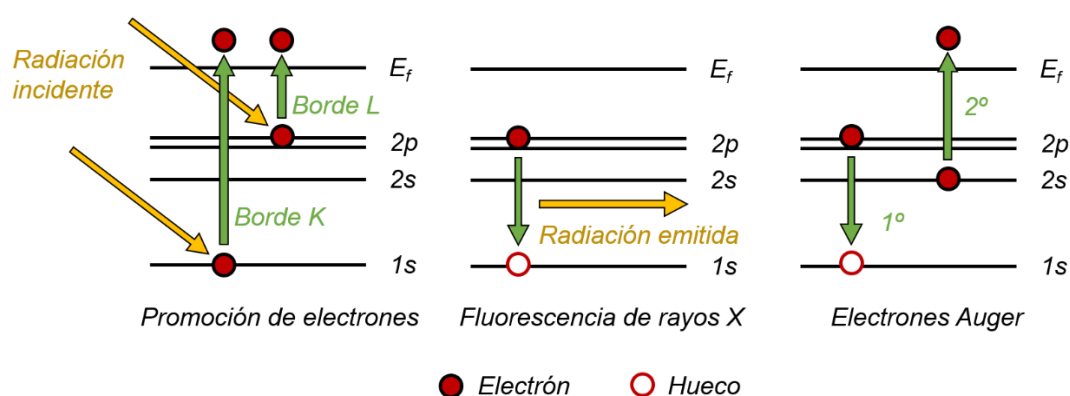


Figura 3.9. Representación esquemática de los fenómenos que tienen lugar durante un experimento de espectroscopía de absorción de rayos X.

Los estudios de espectroscopía *hard*-XAS fueron realizados en las instalaciones del sincrotrón DESY, por medio del acelerador de partículas PETRA III, ubicadas en Hamburgo, Alemania. Concretamente, los experimentos XAS fueron llevados a cabo en la línea P65. Los resultados fueron obtenidos en configuración de fluorescencia, usando un diodo PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*), a temperatura ambiente y con un doble monocromador de Si 111.

3.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

Esta técnica presenta diversas utilidades, como la determinación cuantitativa de componentes de disoluciones que contienen metales de transición o compuestos orgánicos conjugados. En el caso de este trabajo, se ha recurrido a la espectroscopía UV-VIS para determinar la banda prohibida o el *band-gap* de los compuestos estudiados, es decir, la diferencia de energía entre la banda de valencia (estados ocupados de mayor energía) y la banda de conducción (estados desocupados de menor energía). Esa diferencia de energía corresponde a la que debe transmitirse a un electrón para que el material en cuestión conduzca la corriente eléctrica, ya que en la banda de conducción los electrones se mueven libremente, no siendo así en la banda de valencia. Así, esta propiedad distingue a los materiales conductores (cuyo *band-gap* es 0 ya que sus bandas de valencia y de conducción están solapadas), los materiales aislantes (cuyo *band-gap* es demasiado grande como para ser salvado por los electrones) y los materiales semiconductores (cuyo *band-gap* es moderado, siendo los electrones capaces de saltar desde la banda de valencia a la banda de conducción si se les suministra una cantidad de energía suficiente). El *band-gap* también define el color de un compuesto dado, denominándose en este caso *band-gap* óptico: si la energía del *band-gap* de un compuesto corresponde al espectro visible, dicho compuesto absorberá todo color cuya energía correspondiente sea superior a la del *band-gap*. Es decir, si un compuesto tiene un *band-gap* cuya energía

corresponda al color rojo en el espectro visible (2 eV, $\lambda = 630$ nm), absorberá todos los colores correspondientes a una mayor energía que la del color rojo, por lo que será de color rojo; si el *band-gap* de un compuesto tiene una energía menor que la correspondiente a la del espectro visible, absorberá la totalidad de éste, por lo que será de color negro. Esta relación color – *band-gap* es en la que se basa la determinación de éste mediante espectroscopía UV-VIS.

En cuanto al fundamento de esta técnica, es similar al de la espectroscopía XAS, con la diferencia de que en este caso se trabaja con radiación correspondiente al rango UV-VIS del espectro electromagnético. Así, se hace irradiar un haz de radiación UV-VIS sobre la muestra, de modo que la energía de éste es absorbida por los electrones de la muestra para promocionar a niveles superiores desocupados. El detector del espectrómetro recibirá el haz transmitido y calculará la energía, en términos de longitudes de onda, que ha sido absorbida. Así, se obtiene un espectro que muestra bien la transmitancia (cantidad de radiación transmitida), bien la reflectancia (cantidad de radiación reflejada) o bien la absorbancia (cantidad de radiación absorbida) en función de la longitud de onda.

Para la determinación del *band-gap* de los compuestos estudiados, se empleó la ecuación de Kubelka-Munk que, para transiciones directas permitidas, tiene la forma:

$$\left(\frac{(1-R)^2}{2R} hv\right)^2 = K(E_g - hv) \quad \text{Ec. 3.8}$$

donde R es la reflectancia, hv es la energía de la radiación incidente, K es una constante de proporcionalidad y E_g la energía del *band-gap*. Al representar el primer término de la igualdad frente a la energía se obtiene un perfil bien sigmoideal o bien con dos regiones lineales. Al trazar la tangente a la curva en el tramo lineal y extrapolarla al eje x, se obtiene el valor del *band-gap* del compuesto estudiado.²⁴

Para calcular el band-gap de los compuestos de estudio de esta Tesis, se llevó a cabo una espectrometría de reflectancia difusa, por medio de un espectrómetro UV-VIS-NIR Cary 7000 de Agilent, dotado de un doble monocromador y cuatro detectores consistentes en un tubo fotomultiplicador, un detector PbS y un detector multicapa de Si/InGaAs, ubicado en las instalaciones del SCAI (Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de Málaga.

3.5. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

El uso de esta técnica permite la determinación cuantitativa con una alta sensibilidad de casi todos los elementos de la tabla periódica a concentraciones muy bajas. Su fundamento consiste en la combinación de un método para generar iones (ICP) y un método para separar y detectar esos iones (MS). Para ello, la muestra, en estado líquido, es transformada en aerosol por medio de un sistema nebulizador. Este aerosol se ioniza mediante la acción de un plasma, obtenido por medio de un campo magnético sobre argón, el cual alcanza temperaturas de hasta 8000 K. Una vez producidos los iones, son conducidos al espectrómetro de masas y en consecuencia, separados según su relación carga/masa. Finalmente, llegan al detector donde se cuantifica su contenido en la muestra.

En esta Tesis, las medidas ICP-MS se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Aurora Elite con fuente de ionización ICP, situado en el CAI (Centro de Apoyo a la Investigación) de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. En cuanto a la preparación de las muestras, al estar en estado de agregación sólido, hubieron de ser digeridas con ácido clorhídrico concentrado caliente para obtener una disolución, apta para su medida ICP-MS.

3.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En un experimento EIS se aplica una perturbación de potencial AC (corriente alterna) de carácter sinusoidal al compuesto estudiado, obteniéndose una respuesta de intensidad AC como consecuencia de una multitud de procesos microscópicos fundamentales que tienen lugar a través de la celda cuando se estimula eléctricamente. Estos procesos pueden incluir el transporte de electrones a través de conductores electrónicos, el transporte de electrones en la interfase electrodo-electrolito, reacciones de oxidación o reducción, flujo de átomos cargados o aglomeración de átomos en el electrolito.²⁵ En un sistema ideal, es decir, un sistema que se comporte de igual forma independientemente del valor de corriente, voltaje y frecuencia aplicados, la relación entre ambas magnitudes resulta en la resistencia eléctrica de dicho sistema, según la conocida ley de Ohm:

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Esta resistencia está determinada por la naturaleza de los procesos que se producen en el material de estudio tras ser sometido a la perturbación de potencial. En un caso no ideal, que es lo habitual, la relación entre la perturbación ΔE y la señal recibida I consiste en la impedancia eléctrica:

$$Z = \frac{\Delta E}{I} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Cada uno de los procesos que tienen lugar en el material a raíz de la perturbación tiene una contribución, pues, en términos de impedancia. Además, normalmente presentan un comportamiento equivalente a una combinación de varios componentes eléctricos comunes. La espectroscopía de impedancia electroquímica permite separar estas

contribuciones de cada proceso a partir de la respuesta de un material a una perturbación de corriente AC.

La naturaleza de esta respuesta viene definida por la frecuencia de la perturbación ω y por el proceso responsable de la impedancia medida: cada uno de estos mecanismos tiene un tiempo característico de respuesta, en el sentido en que unos ocurren en menos tiempo que otros. Cuanto más tiempo dure la perturbación, mayor cantidad de fenómenos tienen lugar, tanto los “rápidos” como los “lentos”. Sin embargo, cuando la perturbación dura un espacio de tiempo muy corto, lo que significa una mayor frecuencia, únicamente los procesos más rápidos tendrán oportunidad de producirse. De esta forma, la espectroscopía EIS consigue separar cada una de estas contribuciones a la impedancia total.

La impedancia se suele representar en números complejos, con una parte real $Re(Z)$ y otra parte imaginaria, $Im(Z)$ (Ec. 3.11). Representando $-Im(Z)$ frente a $Re(Z)$, se obtiene una de las formas más comunes de expresar resultados de impedancia, el diagrama de Nyquist.

$$Z(\omega) = Re(Z) \pm j Im(Z) \quad \text{Ec. 3.11}$$

donde $j = \sqrt{-1}$. En el gráfico Nyquist se representa el opuesto de la parte imaginaria dado que generalmente, presenta valores negativos. Cabe destacar que en un gráfico Nyquist, la frecuencia no está representada, aunque generalmente se distingue entre regiones de alta, intermedia y baja frecuencia, sabiendo que la frecuencia disminuye a lo largo del eje de abscisas.

3.7. Método de la suma del enlace de valencia

El método de la suma del enlace de valencia (*bond-valence sum method*, BVS) se trata de una herramienta para la estimación de los estados de oxidación de los átomos que componen una molécula. Este método viene

derivado de la teoría del enlace de valencia, que se trata de un modelo simple pero fiable para la resolución de estructuras químicas con enlaces localizados, y que también se usa para predecir ciertas propiedades del compuesto estudiado.^{26, 27}

El método básico estriba en que la valencia V de un átomo es la suma de las valencias de enlace individuales v_i que rodean al átomo.

$$V = \sum(v_i) \quad \text{Ec. 3.12}$$

Por su parte, las valencias de enlace individuales se calculan a partir de las distancias de enlace observadas:

$$v_i = \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{b}\right) \quad \text{Ec. 3.13}$$

donde R_i es la distancia de enlace observada, R_0 es un parámetro tabulado que expresa la distancia de enlace "ideal" si el elemento en cuestión tuviera exactamente una valencia igual a 1, y por último, b es una constante empírica, normalmente 0.37 \AA .

4. Preparación de los electrodos

En el presente trabajo, se han empleado dos tipos de electrodos con el fin de realizar el estudio electroquímico de los mismos. Dependiendo de la técnica electroquímica a realizar, se ha empleado uno u otro tipo de electrodo.

Por un lado, se han preparado electrodos tipo pastilla o *pellet*. Para su preparación, se mezcla el material activo con dos componentes: uno conductor electrónico y otro aglomerante. Para el componente conductor se ha empleado carbón conductor Super P (Timcal), el cual aporta conductividad electrónica a la mezcla; mientras que el componente aglomerante es PVDF, fluoruro de polivinilideno (Kynarfex), que mejora las propiedades mecánicas del electrodo y mantiene las partículas unidas, de manera que evita la pulverización del electrodo. La proporción en masa de

los tres componentes de la mezcla fue de 85% en material activo, 10% en carbón conductor y 5% en PVDF. Esta mezcla fue molida y homogeneizada en un mortero de ágata, añadiendo pequeñas cantidades de acetona para favorecer la mezcla. Una vez que la mezcla esté seca y homogeneizada, porciones de 15 – 20 mg se depositan en un troquel de 8 mm y se le aplica presión mediante una prensa hidráulica, obteniendo *pellets* de 8 mm de diámetro.

Por otro lado, el otro tipo de electrodos preparados es tipo *slurry*. Para preparar estos electrodos, se procede a mezclar en mortero de ágata el material activo, el carbón conductor y el PVDF, esta vez en proporción 80:10:10. Una vez homogeneizada la mezcla, se añade 1 mL de NMP (N-metil-2-pirrolidona, Sigma-Aldrich) por cada 300 mg de mezcla, obteniéndose una suspensión espesa o *slurry*, que se deja en agitación durante 24 horas. Tras haber transcurrido este periodo de tiempo, el *slurry* se deposita sobre una lámina de aluminio. Una cuchilla micrométrica arrastra el *slurry* por la lámina de Al, de manera que se obtiene un recubrimiento de grosor uniforme, en este caso de 35 μm . Una vez depositado el material, con el objetivo de evaporar el NMP y que el recubrimiento quede seco, se introduce en una estufa de vacío a 80 °C durante 24 horas. Una vez seco, la lámina se troquela, obteniendo discos de 12 mm de diámetro.

En cuanto a cuándo se empleaba un tipo u otro de electrodo, para experimentos en los que hay que recuperar el electrodo para someterlo a análisis posteriores y es necesario una cantidad de muestra moderadamente abundante, se recurre a los electrodos tipo pellet, debido a su mayor masa. En cambio, en experimentos electroquímicos de larga duración, son preferibles los electrodos tipo *slurry*, ya que la difusión de los iones, tanto Li^+ como Na^+ , a través del interior del electrodo está más favorecida en este caso debido al menor espesor y a la menor masa de este tipo de electrodos.

5. Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas se han ensamblado bajo atmósfera de Ar, en una caja de guantes MBraun 150 en condiciones de oxígeno y humedad inferiores a < 0.1 ppm. Mediante estas celdas es posible analizar el comportamiento electroquímico de los compuestos estudiados. Dependiendo del estudio electroquímico a llevar a cabo, se emplearon diferentes tipos de celda electroquímica. A continuación, se describen cada uno de estos tipos.

El electrodo positivo de las celdas conformadas se trata de un *pellet* o un disco de *slurry* del material a estudiar. En cuanto al electrodo negativo, consiste en un disco de sodio metálico o bien un disco de litio metal (Sigma-Aldrich), según el experimento a llevar a cabo. Ambos electrodos se encuentran separados y aislados mediante un separador de fibra de vidrio (Whatmann, tipo D) empapado en el electrolito. Se han empleado varios tipos de electrolito, según lo requiriera el experimento a realizar:

- a) Solución 1 M de NaClO_4 en una mezcla de EC y PC, 1:1.
- b) Solución 1 M de NaPF_6 en una mezcla de EC y PC, 1:1.
- c) Solución 1 M de NaPF_6 en diglyme (dietilenglicol dimetil eter).
- d) Solución 1 M de NaClO_4 en una mezcla de EC y PC, 1:1, con un 5% en FEC (carbonato de fluoroetileno) como aditivo.
- e) Solución comercial 1 M de LiPF_6 en EC y DMC, 1:1. (BASF Chemicals)

5.1. Celdas tipo botón

Este tipo de celdas ha sido el más empleado a lo largo de este trabajo. Las celdas utilizadas son tipo CR2032, con 20 mm de diámetro y 3.2 mm de

grosor (Fig. 3.10). Entre los componentes de estas celdas se incluyen dos carcassas de acero, superior e inferior, aisladas mediante un aro de teflón o polipropileno que permite su unión y cierre hermético.

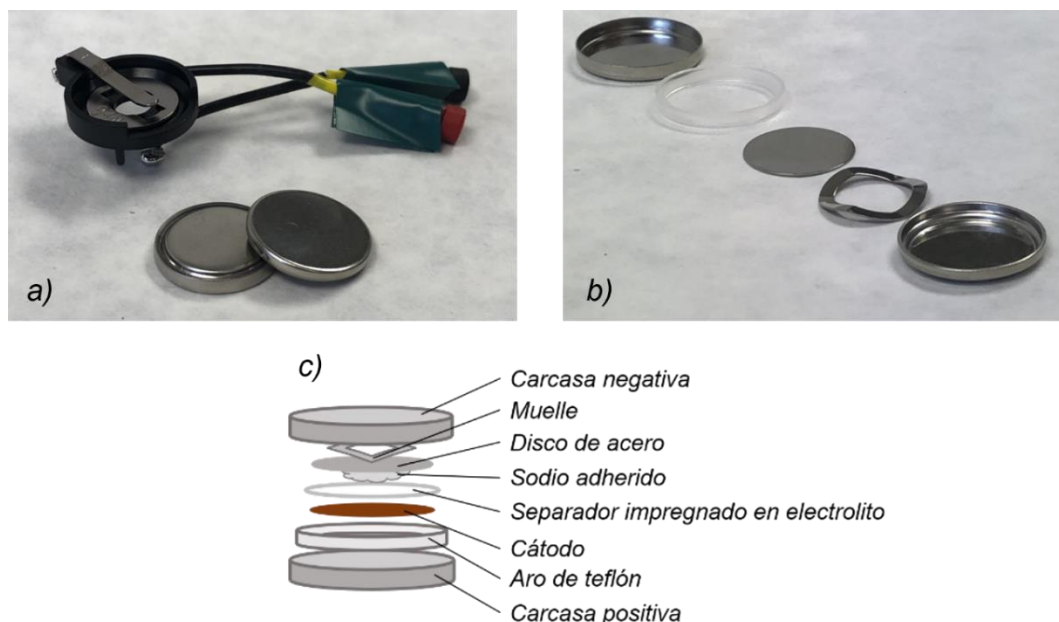


Figura 3.10. a) Celda tipo botón CR2032 ensamblada junto a un portapilas; b) Componentes de una celda tipo botón CR2032; c) Representación de la disposición de los componentes de la celda.

También se componen de un disco de acero, que actúa como colector de corriente y un muelle que fija la posición de los demás componentes. Una vez dispuestos todos los componentes, el conjunto se sella herméticamente mediante una prensa específica (Hohsen) para este tipo de celdas. Para conectar la celda al equipo de medida, se utilizan unos portapilas diseñados para este tipo de celdas.

5.2. Celdas Swagelok de 2 electrodos

La configuración de las celdas Swagelok consiste en un cuerpo hueco de teflón y dos cilindros macizos de acero Carpenter 20 con alto contenido en

níquel, situados en ambos extremos del cuerpo central de la celda que a modo de pistón, favorecen el contacto entre los componentes de la misma (Fig 3.11). En cada cilindro van incorporadas dos férulas, que aseguran un cierre hermético de la celda gracias a la presión aplicada por unas tuercas que se enroscan en ambos extremos. Como componentes de las celdas Swagelok situados en su interior, se encuentran un muelle, que aplica presión y fija los demás componentes, y un disco de acero, que asegura una presión homogénea en toda el área de la celda además de actuar como colector de corriente. Este tipo de celdas se ha empleado cuando se pretendía recuperar el electrodo para posteriores experimentos. Sin embargo, durante el transcurso de este Doctorado, el grupo de investigación adquirió una prensa hidráulica diseñada para abrir celdas de tipo botón, por lo que el uso de celdas Swagelok de 2 electrodos se abandonó.

5.3. Celdas Swagelok de 3 electrodos

En una celda de 2 electrodos, la corriente circula entre el electrodo de trabajo (WE, working electrode) de material activo y el contraelectrodo de sodio o litio metálico (CE, counter electrode), y como voltaje de la celda, se toma la diferencia entre el potencial de ambos electrodos a lo largo de la actividad de la celda. En teoría, la lectura del voltaje dada por el equipo se corresponde con el potencial del WE, ya que se toma con respecto al potencial del CE, el cual es constante. Sin embargo, la corriente que circula a través de la celda en un experimento electroquímico puede generar un sobrepotencial no despreciable en el CE, lo que induciría a una lectura errónea del potencial del WE. Este sobrepotencial aumenta con la intensidad de la corriente, lo que supone que, en experimentos con estas condiciones, exista una contribución a tener en cuenta del CE a la respuesta total de la celda.

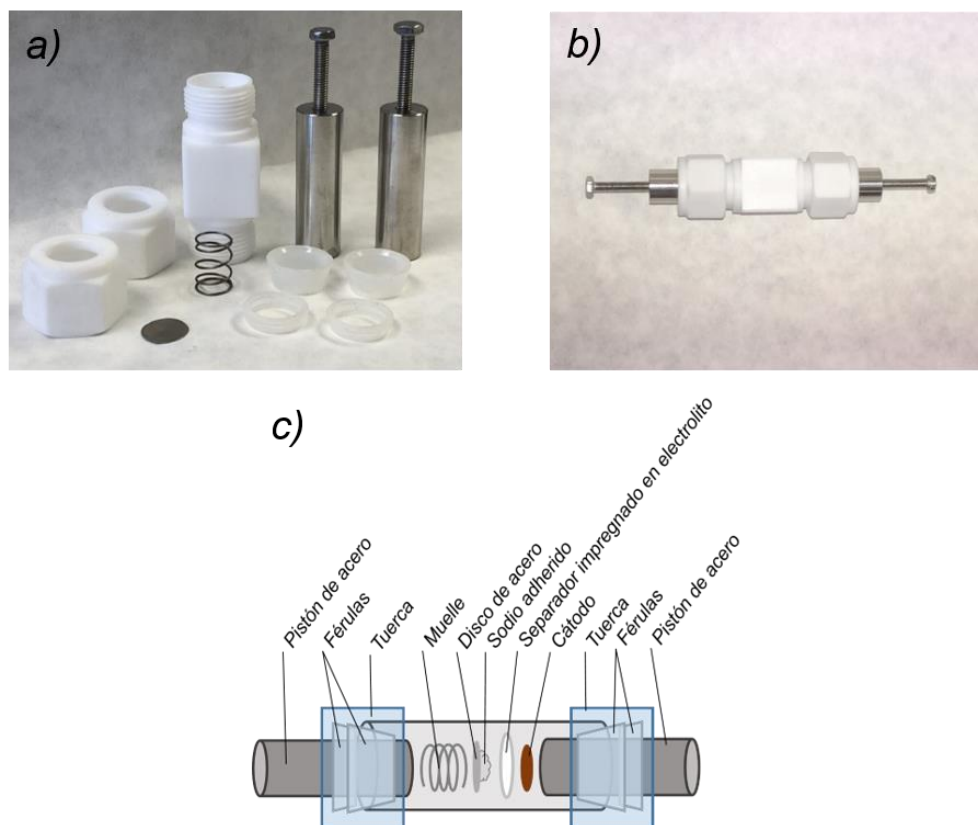


Figura 3.11. a) Componentes de una celda Swagelok; b) Celda Swagelok ensamblada; c) Representación de la disposición de los componentes en el interior de la celda.

En estos casos, se añade un tercer electrodo, conocido como electrodo de referencia (RE, reference electrode), que sirva como referencia para tomar los potenciales del WE y CE de forma separada, estableciendo así unas condiciones de medida más precisas. Dado que el RE solamente se emplea para medir el potencial, la corriente no circula a través de él, por lo que su potencial no se ve afectado por ella ni depende de la actividad de la celda. Para las medidas de 3 electrodos, se emplea una celda Swagelok con un tercer brazo, donde se coloca el electrodo de referencia. Este electrodo consta, al igual que el CE, de un disco de Na o Li metálico, según el caso, y se encuentra en contacto con el resto de la celda mediante un separador embebido en el electrolito. Finalmente, este tercer brazo también lleva incorporado un disco de acero colector de corriente, y un pistón de acero para conectar la celda al equipo, fijado por 2 férulas y una tuerca enroscada (Fig. 3.12).

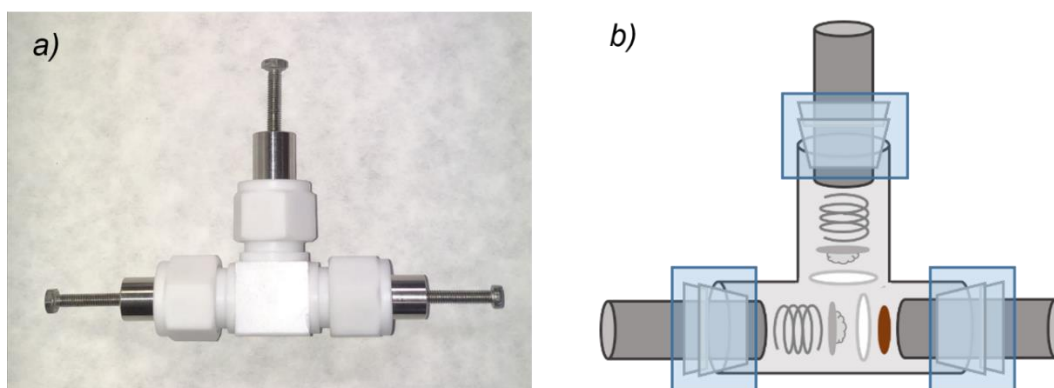


Figura 3.12. a) Celda Swagelok de 3 electrodos ensamblada; b) Representación de la disposición de los componentes en el interior de la celda.

5.4. Celdas para medidas *in situ*

Para realizar estudios *in situ*, es decir, analizar y recoger datos de la muestra mientras que ésta está experimentando reacciones electroquímicas en el interior de una celda, se requieren unas celdas especiales, que en el presente caso consisten en celdas tipo botón modificadas. Por tanto, todos los componentes son los mismos que los empleados en celdas tipo botón CR2032, pero con algunas diferencias. La principal diferencia estriba en que en ambas carcasas se ha practicado un orificio de 5 mm de diámetro, así como en el disco de acero (en cuyo caso es de 8 mm de diámetro), a modo de ventana que permita el paso de la radiación al compuesto estudiado (Fig. 3.13). Para sellar la celda y que no esté expuesta al aire por esta ventana, se adhirió una pequeña lámina de Kapton, un polímero transparente a la radiación utilizada, en este caso rayos X, condición indispensable del material empleado. Para fijar la lámina de Kapton a la carcasa, se ha empleado un adhesivo que no reacciona con el electrolito, habiéndolo comprobado previamente.

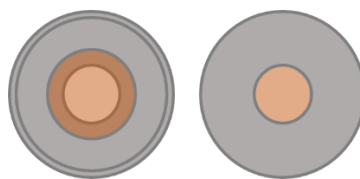


Figura 3.13. Representación de las caras interior y exterior de una carcasa para celdas *in situ*. Se aprecia la ventana en la carcasa cubierta por una lámina de polímero Kapton, de color naranja.

6. Caracterización electroquímica

Mediante las técnicas descritas en este apartado, se realizó la caracterización electroquímica de los compuestos estudiados como electrodos positivos para baterías de ion sodio, así como ion litio en ciertos casos. Los experimentos, generalmente, se llevaron a cabo en *half-cells*, es decir, celdas cuyo electrodo positivo se compone del material activo a estudiar y cuyo electrodo negativo consiste en Na o Li metal. En esta Tesis, se han empleado tanto técnicas electroquímicas galvanostáticas como potencioestáticas y a su vez, técnicas asociadas a la espectroscopía de impedancia. A continuación, se describe cada uno de estos grupos. La caracterización electroquímica de los compuestos estudiados se llevó a cabo en un equipo MacPile, con 8 canales galvanostáticos y 8 canales potencioestáticos y en un equipo VMP3, con 16 canales, ambos de la compañía BioLogic.

6.1. Técnicas galvanostáticas

En este tipo de técnicas el galvanostato aplica una corriente determinada de forma constante y se registra la variación del potencial de la celda en función del tiempo. Cuando la corriente aplicada es de signo positivo, se produce el proceso de carga de la celda, incrementándose el potencial. En cambio, si la corriente es de signo negativo, se da el proceso de descarga y el valor del potencial disminuye.

Mediante este tipo de técnicas es posible realizar un estudio de las prestaciones electroquímicas de un material como electrodo: la forma más común es someter a la celda a ciclos de carga/descarga sucesivos, de forma que se determina: a) la capacidad del compuesto, es decir, la cantidad de carga eléctrica que éste proporciona en carga o descarga, o en otras palabras, la cantidad de electricidad que genera el mismo para desempeñar un trabajo; y b) la ciclabilidad o vida media del compuesto estudiado. La capacidad se suele expresar en términos de capacidad específica, con unidades mAh/g, que indica la carga eléctrica liberada por unidad de masa.

Las condiciones que definen un ciclado son la velocidad con la que la celda se carga y se descarga, que viene dada por la intensidad de la corriente aplicada, y la ventana de voltaje en la cual se cicla, es decir, hasta qué voltaje se carga y hasta qué voltaje se descarga la celda. En cuanto a la intensidad de corriente aplicada, una manera común de referirse a ella es en C/n, lo cual indica que se aplica una intensidad de corriente correspondiente a la intercalación de 1 ion Na⁺ (o Li⁺, según el caso) en n horas. Cabe señalar que también es frecuente en la literatura referirse a C/n como el número de horas, *n*, en el que se produce una carga o descarga completa. Sin embargo, en esta memoria no se ha usado esta definición. Por otro lado, la ventana de voltaje del ciclado viene definida por el intervalo de estabilidad del electrolito en cuanto a potencial, o bien por posibles cambios irreversibles que ocurran en el compuesto estudiado que alteren su comportamiento electroquímico.

Finalmente, cabe mencionar otra práctica común en cuanto a técnicas galvanostáticas, como son los experimentos en los que la intensidad de corriente se incrementa cada cierto número de ciclos, evaluando cómo responde el compuesto en términos de capacidad en cada una de estas intensidades de corriente, lo que se conoce como experimento *C rates*.

Hasta ahora, se ha referido a esta técnica en base a la aplicación de corriente de forma continua o constante. Sin embargo, existen ciertas

técnicas galvanostáticas en las que la corriente se aplica de forma discontinua o pulsada, es decir, se aplica corriente durante un tiempo determinado y luego se detiene, repitiéndose este proceso de forma periódica y sucesiva. Esta técnica es conocida como GITT, siglas provenientes de Galvanostatic Intermittent Titration Technique. Durante un tiempo t_1 en el que se aplica la corriente, se producen los procesos electroquímicos correspondientes a la carga o la descarga, según aquella sea positiva o negativa. Posteriormente en el tiempo t_2 , conocido como tiempo de relajación, el sistema evoluciona hasta el equilibrio. Este proceso se va repitiendo hasta alcanzar el límite de voltaje definido. De esta forma, se obtiene la variación del potencial de la celda en condiciones de equilibrio, lo que permite evaluar el comportamiento intrínseco del compuesto estudiado sin contribución de la inherente polarización debida a la resistencia del material, equivalente a $\pm IR$.

6.2. Técnicas potencioestáticas

En las técnicas potencioestáticas, se modula el voltaje de la celda y se registra cómo varía la intensidad de corriente, bien en función del tiempo para comprobar cómo la celda evoluciona hacia el equilibrio a un voltaje constante, o bien con el propio voltaje, para evaluar la respuesta de la intensidad a ese cambio de potencial.

Uno de los experimentos potencioestáticos más comúnmente practicados es el de la voltametría cíclica. En esta técnica, se realiza un barrido del voltaje entre un voltaje inicial y otro voltaje final definidos. El barrido de voltaje se expresa definiendo el tamaño de la variación de potencial del electrodo de trabajo, y el tiempo durante el que se fija ese voltaje: por ejemplo, un barrido de 10 mV/10 s indica que se realizan variaciones de potencial de 10 mV cada 10 segundos. Los resultados de esta técnica vienen reflejados en un voltamperograma, que es la representación de la variación de la intensidad en función del voltaje. En un voltamperograma, los picos representan procesos electroquímicos que tienen lugar a un determinado potencial. Si

tienen lugar durante la descarga, son picos catódicos y son de un valor de intensidad negativo. En cambio, las señales registrados durante la carga, son picos anódicos y presentan un valor de intensidad positivo. Además, al tomar voltamperogramas a varias velocidades de barrido de voltaje, es posible obtener información sobre el carácter capacitivo o faradaico de los procesos que tienen lugar en el compuesto estudiado. Un comportamiento capacitivo corresponde a acumulaciones de carga en la interfase electrodo-electrolito, dándose cierta similitud con un condensador (en inglés, *capacitor*), mientras que el comportamiento faradaico se asocia a fenómenos de difusión, por los cuales, los iones móviles difunden a través del bulk del electrodo, produciendo la reducción del material.

6.2.1. Determinación del comportamiento capacitivo/faradaico del mecanismo de intercalación

Cuando una corriente circula a través de una celda electroquímica, existen dos formas distintas de transportar la misma a través de la interfase electrolito-electrodo: mediante procesos faradaicos o mediante procesos capacitivos. En un proceso faradaico, la corriente transcurre a través de la interfase por medio de una reacción electroquímica que se produce entre el material activo del electrodo y el ion móvil en cuestión, para lo cual, el ion debe penetrar y difundir en el bulk del electrodo, atravesando la interfase electrolito-electrodo. En cambio, en un proceso capacitivo (adaptado del inglés *capacitor*, condensador), los iones no traspasan la mencionada interfase y en consecuencia, no se produce una transformación química del material activo del electrodo, sino que se genera una acumulación de cargas en la superficie del electrodo, dando lugar a la formación de una doble capa eléctrica, fenómeno equivalente a un condensador eléctrico. Debido a su naturaleza, los procesos faradaicos son más lentos que los procesos capacitivos.

Esta última propiedad mencionada es la que se utiliza para discernir las contribuciones de los procesos faradaicos y capacitivos en el mecanismo de intercalación de sodio en este caso, mediante el estudio de la señal de la corriente I en varios voltamperogramas, obtenidos mediante voltametría cíclica, realizados a distintas velocidades de barrido (Fig. 3.14a). Esta determinación se basa en la relación entre la corriente I observada y la velocidad de barrido, según la siguiente expresión:

$$I(v) = av^b \quad \text{Ec. 3.14}$$

en la cual, v es la velocidad de barrido, y a y b son parámetros ajustables.²⁸ de forma general, b equivale a 1 en aquellas reacciones redox basadas en procesos capacitivos, siendo que I varía linealmente con la velocidad de barrido según una pendiente a ; en cambio, para procesos faradaicos, $b = 1/2$. En este caso, I aumenta según $v^{1/2}$, o teniendo en cuenta que $v = \Delta E / t$, I decrece con el tiempo según una tendencia dada por $1/\sqrt{t}$, por lo cual el sistema obedecería a la ley de Cottrell.²⁹

Se tiene, por tanto, que la respuesta total de I a un determinado potencial en un experimento de CV estará compuesta por una contribución capacitiva y por una contribución faradaica. Esto queda reflejado matemáticamente según la expresión:

$$I(v) = I_{cap} + I_{far} = a_1 v + a_2 v^{1/2} \quad \text{Ec. 3.15}$$

que puede expresarse de una forma ligeramente distinta:

$$I(v) / v^{1/2} = a_1 v^{1/2} + a_2 \quad \text{Ec. 3.16}$$

Así, mediante la representación de $I(v) / v^{1/2}$ frente a $v^{1/2}$ para una serie de valores de potencial (Fig. 3.14b), sería posible la determinación de a_1 y a_2 , que serían la pendiente y la ordenada en el origen de la representación lineal obtenida, distinguiendo la respuesta de I debida a procesos faradaicos y procesos capacitivos (Fig. 3.14c). Al realizar este procedimiento con todos los valores de potencial comprendidos en la ventana de voltaje a la que se ha realizado el experimento, es posible

distinguir las contribuciones de procesos faradaicos y capacitivos en forma de área en el voltamperograma (Fig. 3.14d). Además, el área encerrada bajo la curva de un voltamperograma equivale a la cantidad de carga eléctrica generada por la celda, con la que es posible obtener la capacidad específica correspondiente a los procesos faradaicos y a los procesos capacitivos.

6.2. Técnicas potencioestáticas (continuación)

También en este tipo de técnicas es posible llevar a cabo experimentos potencioestáticos a base de pulsos. Es el caso de la técnica PITT, de sus siglas en inglés *Potentiostatic Intermittent Titration Technique*. Su fundamento también radica en realizar un barrido de potencial, pero en este caso, tras las variaciones de voltaje, se fija el potencial en cuestión y se permite que el sistema alcance el equilibrio durante un prolongado espacio de tiempo, hasta que la intensidad de corriente caiga hasta un valor cercano a 0, obteniéndose datos de esta evolución hacia el equilibrio en cada valor de potencial. De esta forma, se obtienen curvas de potencial frente a composición en condiciones de equilibrio, o curvas de intensidad frente a tiempo, cuyo estudio de la relajación de la intensidad permite detectar regiones bifásicas y monofásicas en función de la composición: en una región monofásica, la relajación de la intensidad decrece en función de la inversa de la raíz cuadrada del tiempo, lo que indica que el sistema sigue la ley de Cottrell.³⁰

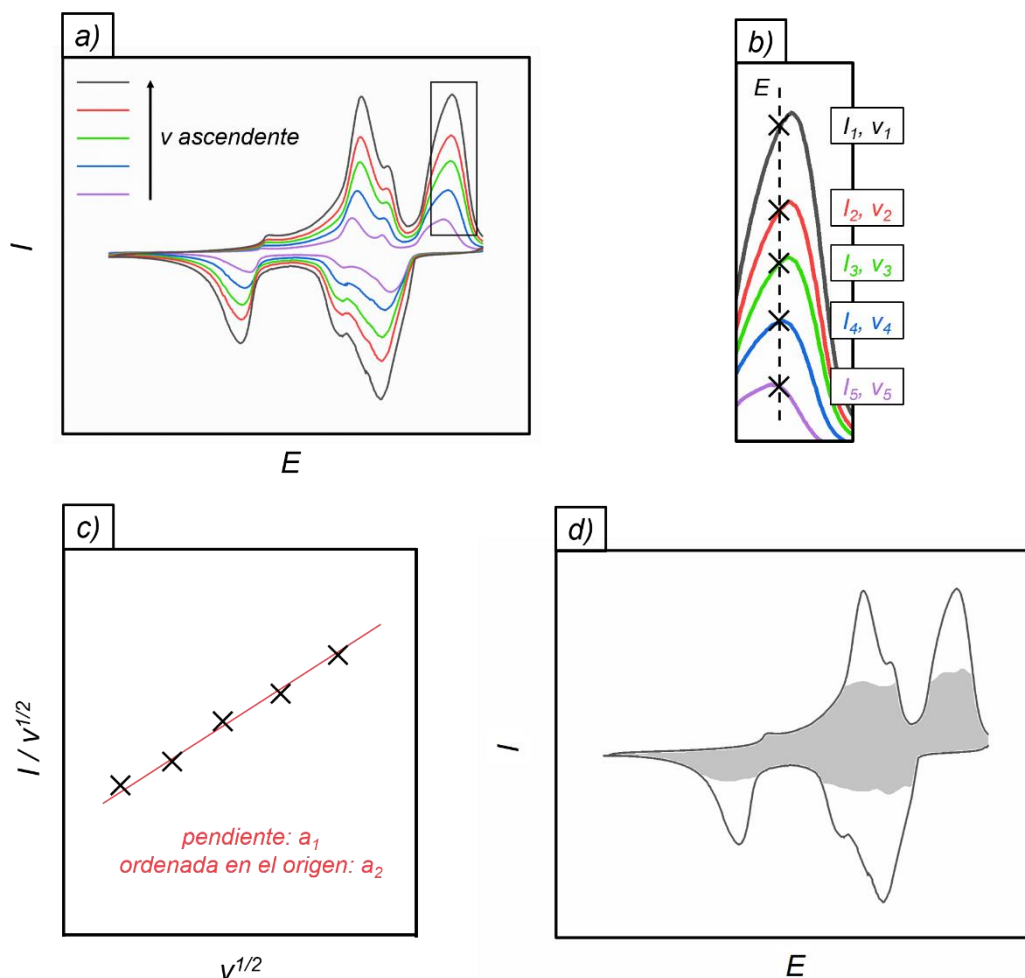


Figura 3.14. a) Serie de voltametrías cíclicas obtenidas a distintas velocidades de barrido; b) Vista en detalle de la zona recuadrada en la Fig. 3.14a: las cruces señalan los valores I a un determinado voltaje E para cada velocidad de barrido v_i ; c) Representación y ajuste de los puntos tomados en la Fig. 3.14b en una gráfica $I/v^{1/2}$ frente a $v^{1/2}$; d) Voltamperograma en el que se señala en gris el área correspondiente a la contribución capacitiva al mecanismo de intercalación.

6.2.2. Determinación del tipo de mecanismo de intercalación

El mecanismo que rige la difusión de los iones Na^+ en el compuesto de intercalación puede ser de dos tipos:³¹

- a) Mecanismo monofásico o solución sólida: este tipo de mecanismo tiene lugar cuando se da una interacción nula o débil entre las especies intercaladas (es decir, los iones Na^+), como es el caso de

compuestos no estequiométricos donde el número de posiciones vacantes es elevado. En tal caso, la difusión se produce mediante una ocupación estadística de dichas vacantes obedeciendo a la primera ley de Fick (Ec. 3.17). Esta ley dicta que una especie experimenta difusión proporcionalmente y en el sentido contrario del gradiente de concentración dado, es decir, desde la región de mayor concentración de dicha especie a la región de menor concentración de la misma (Fig. 3.15). Este mecanismo de intercalación corresponde a una transformación de segundo orden. En un experimento potencioestático, este mecanismo da lugar a picos o señales de intensidad de corriente simétricos, mientras que en un experimento galvanostático, el mecanismo de solución sólida da lugar a variaciones de potencial a un valor de x constante.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Ec. 3.17}$$

donde J corresponde al flujo de materia, D corresponde al coeficiente de difusión, que se trata de una constante de proporcionalidad, y $\partial c/\partial x$ al gradiente de concentración en una dirección determinada.

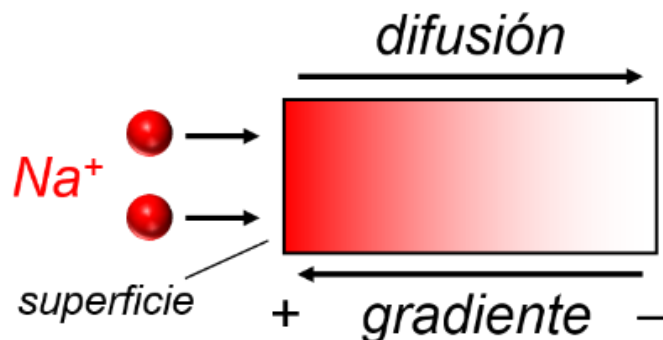


Figura 3.15. Representación esquemática del mecanismo de intercalación monofásico o de solución sólida.

b) Mecanismo bifásico: en cambio, este tipo de mecanismo se da si existen interacciones considerables entre las especies intercaladas o con la estructura del compuesto anfitrión. Esto provoca la formación de zonas localizadas de alta concentración en la especie dada, pudiendo derivar en la aparición de una nueva fase. De esta forma, el proceso de intercalación de Na^+ se produce por la difusión de los iones en la nueva fase B creada rica en sodio, la cual se forma en la superficie del material, y que crece en detrimento de la fase A no intercalada pobre en sodio, mediante el desplazamiento de la interfase A/B (Fig. 3.16). En este caso, la movilidad de las especies intercaladas está relacionada con los coeficientes de difusión de ambas fases coexistentes y con la velocidad de avance de la interfase A/B. Este mecanismo de intercalación corresponde a una transformación de primer orden. En un experimento galvanostático, las regiones bifásicas producen una señal de potencial constante, quedando reflejadas como *plateaus*; mientras que en un experimento potencioestático, el mecanismo bifásico da lugar a picos asimétricos cuyo perfil ascendente (en valor absoluto) sigue una tendencia lineal.

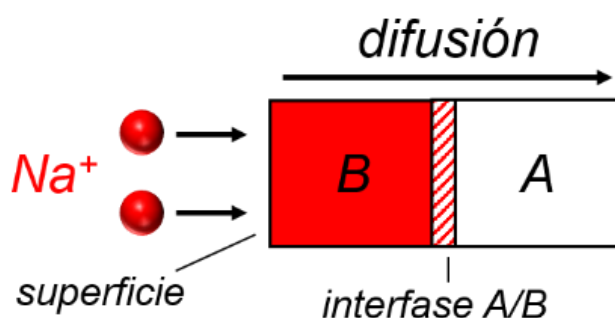


Figura 3.16. Representación esquemática del mecanismo de intercalación bifásico.

Mediante la técnica PITT es posible discernir qué tipo de mecanismo tiene lugar en una región dada del perfil E vs. x mediante el análisis de la variación de I respecto al tiempo a un determinado E . Además, en el caso de las regiones bifásicas, permite determinar cuál es el factor limitante de la difusión de la especie: el coeficiente de difusión, y por extensión, la difusividad de los iones Na^+ en las fases coexistentes o la velocidad de avance de la interfase.

Si la variación de I respecto al tiempo a un determinado E cumple la ley de Cottrell (Ec. 3.18), es decir, si decrece siguiendo una tendencia dada por $1/\sqrt{t}$, el mecanismo de intercalación es de segundo orden, lo que corresponde al tipo monofásico o solución sólida (Fig. 3.17a). Si en cambio, la evolución de I no se ajusta a la ley de Cottrell (Ec. 3.18), se trata de un mecanismo de intercalación de primer orden, es decir, de tipo bifásico. En este caso, la cinética global estará determinada bien por la difusividad de los iones Na^+ en las fases coexistentes o bien por la velocidad de avance de la interfase. Si el fenómeno limitante es la velocidad de avance de la interfase, la intensidad de corriente es relativamente constante durante el tiempo de aplicación del potencial (Fig. 3.17b). Sin embargo, si I disminuye frente al tiempo con una tendencia cuasi-lineal, no atribuible a ninguna función matemática, la limitación en la cinética de difusión viene dada por la difusividad de la especie en la nueva fase creada (Fig. 3.17c). Por último, existen casos en los que I aumenta respecto al tiempo (Fig. 3.17d), lo cual se atribuye a un mecanismo bifásico en el que se produce un incremento del área superficial de la interfase, inducido por fenómenos de nucleación y crecimiento de la nueva fase.

$$I(t) = F A \Delta x (D/\pi)^{1/2} t^{-1/2} \quad \text{Ec. 3.18}$$

Donde F es la constante de Faraday, A es el área específica del compuesto, Δx es la variación de la concentración de sodio asociada a la variación de potencial ΔE y D es el coeficiente de difusión.

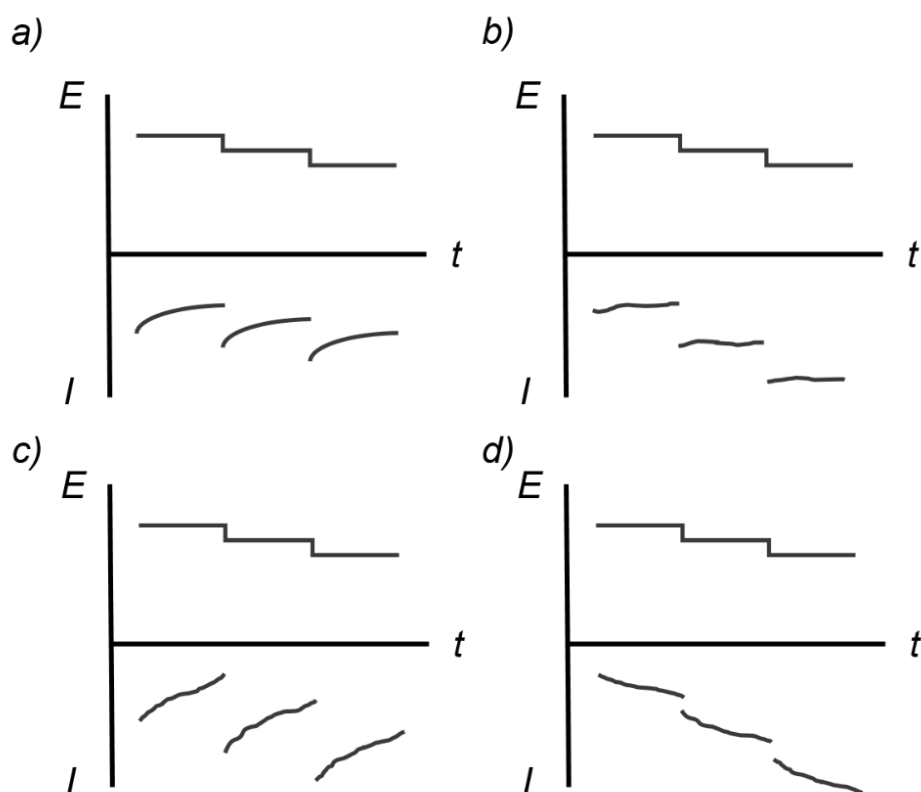


Figura 3.17. Representaciones de voltaje y corriente frente al tiempo en sistemas que a) se comportan según un mecanismo de segundo orden; b) se comportan según un mecanismo de primer orden con la velocidad de avance de la interfase como factor limitante; c) se comportan según un mecanismo de primer orden con la difusividad de la especie en la nueva fase como factor limitante; y d) se comportan según un mecanismo de primer orden en el que se produce un incremento del área superficial de la interfase.

6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS)

En un experimento PEIS, se aplica una perturbación sinusoidal de potencial AC (Ec. 3.19) a la celda en estado de equilibrio. En respuesta, se obtiene una señal sinusoidal de intensidad, según sea el caso.

$$E(t) = E_{eq} + E_{eq} \text{ sen } (\omega t) \quad \text{Ec. 3.19}$$

De esta forma, se producen una serie de fenómenos fisicoquímicos en la celda, cada uno aportando una contribución a la señal de impedancia total. Mediante PEIS, es posible separar estas contribuciones, obteniendo información sobre cada uno de estos fenómenos producidos a un valor de potencial determinado, ya que se trata de una técnica de carácter potenciostático. A continuación, se describen los principales mecanismos fisicoquímicos que tienen lugar en el seno de la actividad electroquímica de la celda, junto con sus contribuciones a la impedancia total. Además, se establece una correspondencia entre un proceso dado y su elemento en el circuito eléctrico equivalente. Las medidas de PEIS realizadas en el presente trabajo se realizaron mediante celdas Swagelok de 3 electrodos, con el objetivo de diferenciar correctamente la contribución del electrodo de trabajo donde se halla el material estudiado, de la del contraelectrodo, y obtener por tanto, unos resultados lo más rigurosos posible.

6.3.1. Transporte iónico a través del electrolito

Normalmente, los fenómenos de transporte más rápidos en una batería son los correspondientes al transporte de los electrones a través del circuito eléctrico externo y el transporte de iones a través del electrolito desde un electrodo a otro.³² En términos de impedancia, el transporte electrónico se ve limitado por la resistencia eléctrica dada por los componentes de la celda y el circuito eléctrico entre los electrodos. En cuanto al transporte iónico, la respuesta en la impedancia es debida al proceso de migración de los iones

solvatados desde un electrodo al otro. Puede establecerse una equivalencia de esta respuesta con una resistencia eléctrica, denominada R_{el} . El valor de esta resistencia viene dado por la naturaleza del electrolito, su concentración y la longitud del recorrido de difusión (DPL, por sus siglas en inglés, diffusion path length), determinado a su vez por la geometría de la batería. Dado que la impedancia correspondiente a estos procesos posee únicamente componente real y no depende de la frecuencia de la perturbación, se caracteriza por un punto en el eje $Re(Z)$ en un diagrama Nyquist (Fig. 3.18).

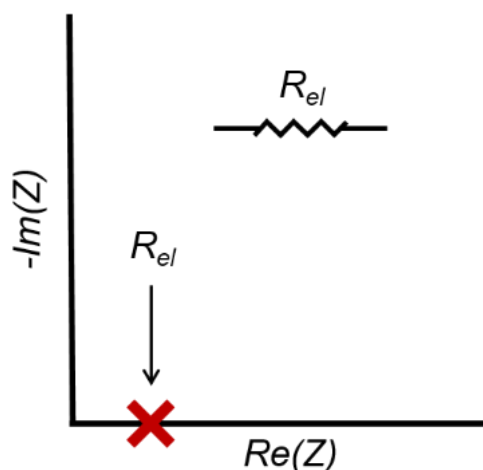


Figura 3.18. Gráfica Nyquist de la impedancia opuesta al transporte iónico a través del electrolito. En el *inset* se muestra el circuito eléctrico equivalente.

6.3.2. Transferencia de carga

La reacción redox que se produce durante la actividad electroquímica de una celda tiene lugar en la interfase entre el electrodo y el electrolito. El grado en que se dé esta reacción (la cinética de reacción) está limitado por la energía necesaria para la transferencia de carga, es decir, para la solvatación/desolvatación de los iones móviles en el lado de la interfase correspondiente al electrolito y la transferencia de electrones desde/hacia el ion móvil durante la reacción redox que experimenta éste si se trata de

una *half-cell*. La respuesta en la impedancia de la posible limitación que se dé en la cinética de la reacción redox es equivalente a una resistencia eléctrica, denominada R_{ct} (del inglés *charge transfer*). El valor de R_{ct} será menor cuanto más favorecida esté la cinética de la reacción redox, lo cual se consigue mediante una mayor superficie de la interfaz electrodo-electrolito.³³

6.3.3. Doble capa eléctrica

Cuando una celda experimenta polarización, es decir, cuando su voltaje es distinto al voltaje de equilibrio del estado en que se encuentra debido a que la cinética de la reacción redox está limitada, da lugar a una acumulación de portadores de carga (iones y electrones) a ambos lados de la interfase electrodo-electrolito, en forma de capa de unos pocos ángstroms de grosor. En otras palabras, al estar la cinética limitada, los iones no acaban de traspasar la interfase electrodo-electrolito para difundir en el *bulk* del electrodo, acumulándose a lo largo de la misma. De esta forma, se genera una doble capa de cargas a ambos lados de la interfase, siendo la carga acumulada proporcional a la diferencia $E - E_{eq}$. Este fenómeno es equivalente a un condensador eléctrico, con una capacitancia denominada C_{dl} (del inglés *double layer*). En algunos casos en los que el sistema no responda a un comportamiento de un condensador ideal, es más apropiado asignar el proceso de doble capa a un elemento de fase constante, CPE, que responde a un comportamiento de condensador no ideal, debido a la distribución de las frecuencias de relajación,³⁴ que a su vez se debe, en baterías, a la presencia de irregularidades en la morfología del electrodo y en la interfase electrolito-electrodo. El valor de C_{dl} depende de la superficie total de la interfase electrodo-electrolito y de la naturaleza de los iones móviles y de los componentes de la celda. En una gráfica Nyquist, un condensador se ve representado por una línea vertical, ya que únicamente la parte imaginaria (eje Y en un gráfico Nyquist) de su impedancia depende de la frecuencia.

La mencionada acumulación de carga se da de forma paralela a la transferencia de carga anteriormente descrita en la interfase electrodo-electrolito, por lo que el circuito eléctrico equivalente resulta en una resistencia y un condensador dispuestos en paralelo. En un gráfico Nyquist, este fenómeno en la superficie se representa como un semicírculo (Fig. 3.19), cuya longitud o diámetro corresponde a la resistencia de transferencia de carga R_{ct} . El valor de C_{dl} se puede extraer de la siguiente expresión, que se cumple para el valor máximo de $-Im(Z)$:

$$\omega = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}} \quad \text{Ec. 3.20}$$

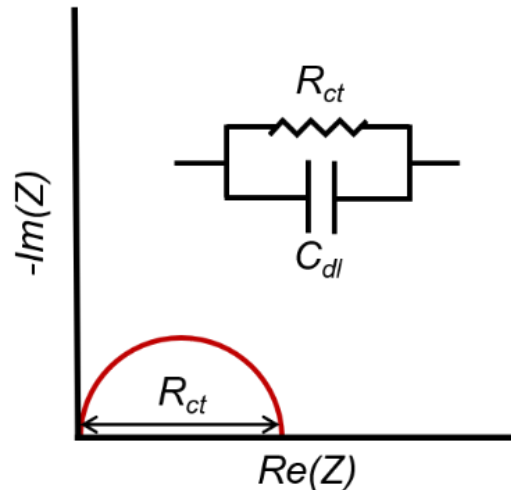


Figura 3.19. Gráfica Nyquist de la impedancia opuesta a la transferencia de carga. En el *inset* se muestra el circuito eléctrico equivalente.

6.3.4. Capa de pasivación SEI

Como consecuencia de reacciones con el electrolito, se puede dar la formación de una capa de pasivación que recubre el electrodo negativo, en este caso, de Na metal. Esta capa se conoce como SEI, por las siglas en inglés de *Solid Electrolyte Interface*, y se trata de un fenómeno no deseable ya que actúa en perjuicio del rendimiento electroquímico de la celda, consumiendo parte del electrodo negativo de sodio y del propio electrolito.

No obstante, la capa SEI resulta beneficiosa si es estable y evita la continua reacción del electrolito con el electrodo, a modo de protección. Mediante espectroscopía EIS es posible determinar su presencia, ya que se manifiesta como un semicírculo en un gráfico Nyquist, similar al del fenómeno de transferencia de carga. También, el circuito equivalente es el mismo que en el anterior proceso descrito: una resistencia y un condensador en paralelo. Sin embargo, el tamaño de este semicírculo es normalmente más pequeño comparado con el de la transferencia de carga, como resultado del delgado grosor de la capa SEI.

6.3.5. Difusión

Cuando se aplica una perturbación al sistema, ya sea de potencial o intensidad, el estado de equilibrio se ve alterado. Se produce una situación en la que la concentración de iones es diferente a ambos lados de la interfase electrodo-electrolito. A partir de entonces, se produce un gradiente de concentración, en el que los iones difunden desde la región de más concentración de los mismos (electrolito) a la región de menos concentración (electrodo). Este proceso busca reestablecer el equilibrio, lo que se conoce por relajación, concepto descrito en las técnicas galvanostáticas y potencioestáticas basadas en pulsos. Se produce por tanto el proceso de difusión hasta que se alcanza una concentración de equilibrio, lo que supone que la señal registrada de potencial o intensidad alcanza también un valor constante.

Si el proceso de difusión se produce en una región cercana a la superficie, de forma que el DPL (longitud del recorrido de difusión) es pequeño con respecto al tamaño de la partícula por la que difunden los iones, el proceso ocurre en condición de difusión semi-infinita. El proceso de difusión semi-infinita se asigna a un elemento Warburg en el circuito equivalente y se refleja en un gráfico Nyquist como una línea que forma un ángulo de 45° con ambos ejes denominada *spike* (Fig. 3.20), ya que en su expresión de impedancia,³⁵ la parte real y la parte imaginaria son iguales:

$$Z_W = \frac{A_W}{\sqrt{\omega}} - j \frac{A_W}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ec. 3.21}$$

donde A_w es el coeficiente Warburg, que permite el cálculo del coeficiente de difusión de los iones en un material dado, el cual se desarrolla más adelante.

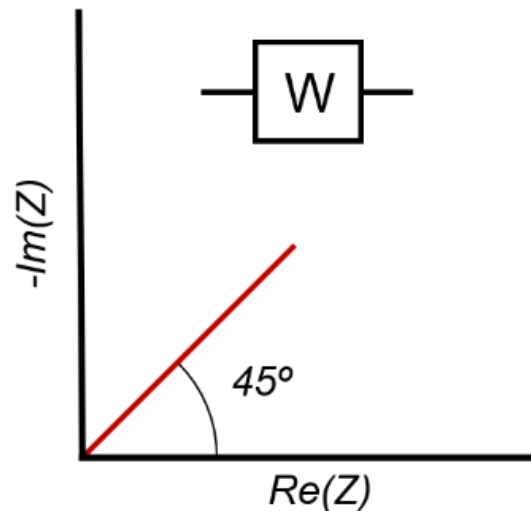


Figura 3.20. Gráfica Nyquist de la impedancia opuesta a la difusión. En el *inset* se muestra el circuito eléctrico equivalente.

6.3.6. Circuito Randles

El transporte iónico a través del electrolito, la transferencia de carga y la difusión de los iones en el *bulk* del material ocurren de forma prácticamente simultánea durante los procesos de carga y descarga de la celda. Sin embargo, a nivel atómico, los iones experimentan estos fenómenos de forma consecutiva en su migración desde un electrodo al otro. Por tanto, el circuito eléctrico equivalente de esta celda consistiría en una disposición en serie de los elementos previamente descritos. Este circuito en particular, se conoce como circuito Randles debido al autor que lo propuso³⁶ y es uno de los circuitos más comunes a los que se ajustan los procesos de una celda electroquímica de litio o sodio. En la Figura 3.21, se muestra el gráfico

Nyquist de un circuito Randles, en el que los citados fenómenos se suceden de izquierda a derecha, en orden de frecuencia decreciente.

En la práctica, lo más probable es que la respuesta experimental de un experimento EIS se desvíe del comportamiento de un circuito Randles ideal. Las razones son varias: la presencia de irregularidades en la morfología del electrodo (como una superficie no uniforme, o una amplia distribución del tamaño de partícula) provoca una dispersión de los valores de los elementos del circuito (resistencias, capacitancias y coeficiente Warburg), lo cual afecta a la forma de la representación Nyquist. Por ejemplo, puede provocar un achatamiento del semicírculo (en estos casos se emplea un CPE, en lugar de un condensador en el circuito equivalente), un incremento en la pendiente del elemento Warburg (que apunta a un comportamiento capacitivo de acumulación de cargas en la interfase electrodo-electrolito) o un solapamiento de los distintos procesos.³⁷

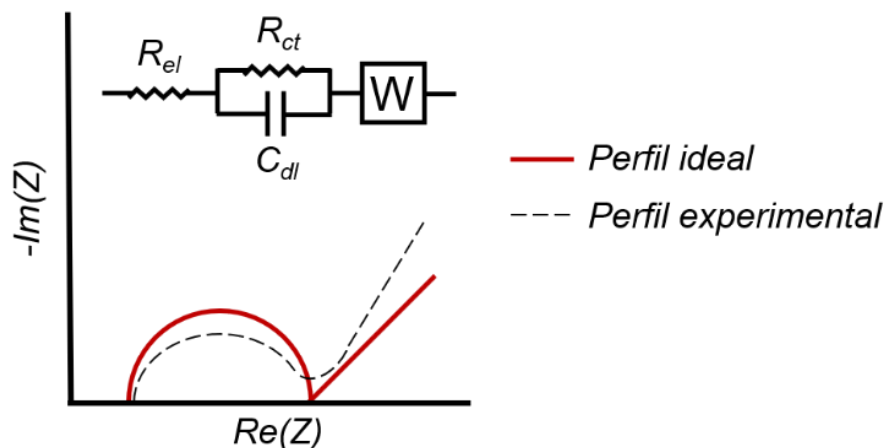


Figura 3.21. Gráfica Nyquist de la impedancia de un circuito Randles. En el *inset* se muestra el circuito eléctrico equivalente.

7. Determinación del coeficiente de difusión por métodos electroquímicos

El coeficiente de difusión es un parámetro que permite cuantificar la difusividad de una especie móvil en un compuesto dado. En el caso de este trabajo, informa sobre la facilidad con la que difunden los iones en el *bulk* del electrodo positivo, siendo sus unidades cm^2/s . En cuanto a la determinación del coeficiente de difusión, se calcula a partir de la respuesta del sistema a una perturbación eléctrica. La expresión del coeficiente de difusión en un compuesto (o en una fase derivada del mismo) cuando se cumple la condición de difusión semi-infinita es:^{38, 39}

$$D = \left(\frac{V_M}{ZFA} \right)^2 \left(\frac{\Delta E}{\Delta x} \right)^2 D_r \quad \text{Ec. 3.22}$$

La expresión se divide en 3 factores:

- a) Factor morfológico $\frac{V_M}{ZFA}$: este factor corresponde a la morfología del material, ya que incluye parámetros como el volumen molar V_M , y el área específica A del compuesto estudiado. También incluye el número de electrones implicados en la reacción Z , y la constante de Faraday F .
- b) Factor termodinámico $\frac{\Delta E}{\Delta x}$: este factor está relacionado con la variación del potencial con la composición en sodio del compuesto. Su valor numérico corresponde a la derivada de la curva E vs. x obtenida en condiciones de equilibrio en el valor de x al que se realiza la medida. Cabe destacar que este factor es el que apunta a que la expresión del coeficiente de difusión sea exclusivamente válida en regiones monofásicas. En las regiones bifásicas, es decir en los *plateaus* del perfil E vs. x , este factor es teóricamente igual a 0, lo cual conduce a coeficientes de difusión prácticamente nulos, tratándose ello de un resultado no válido.

c) Factor dinámico D_r : este factor representa la respuesta cinética de la especie móvil a la perturbación. El factor dinámico presenta expresiones distintas para su determinación en función de la técnica electroquímica que se emplee para producir la perturbación, las cuales se describen a continuación. Sin embargo, dado que se ha de cumplir la condición de difusión semi-infinita en cualquiera de los casos, el valor del factor dinámico es el mismo independientemente de la técnica empleada.

7.1. Factor dinámico determinado mediante PEIS

El factor dinámico cuando se emplea la técnica PEIS para determinar el coeficiente de difusión se calcula mediante la siguiente expresión:³⁸

$$D_r = \left(\frac{1}{m A_W \sqrt{2}} \right)^2 \quad \text{Ec. 3.23}$$

donde m es la masa de material activo en el electrodo, y A_W el coeficiente Warburg. Precisamente, en la investigación que se recoge en esta Memoria, la técnica PEIS se emplea para obtener el A_W , mediante la interpretación de los datos tomados en la región de frecuencia donde se cumple la condición de difusión semi-infinita.

Para hallar A_W , se emplea la expresión Ec. 3.21, que describe la impedancia de un elemento Warburg. Al tomar de manera independiente los términos real e imaginario, se tiene que:

$$\text{Re}(Z_W) = \frac{A_W}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ec.3.24}$$

$$-\text{Im}(Z_W) = \frac{A_W}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ec. 3.25}$$

Por tanto, al tomar cualquiera de las dos componentes y representarla frente a $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, es decir, $Re(Z_W)$ frente a $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ ó $-Im(Z_W)$ frente a $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, se obtendrá una recta cuya pendiente es A_W . Si el sistema se comporta según un elemento Warburg ideal, la pendiente del perfil de impedancia será de 45° , por lo que A_W será el mismo independientemente de la componente, real o imaginaria, escogida para su determinación (Fig. 3.22).

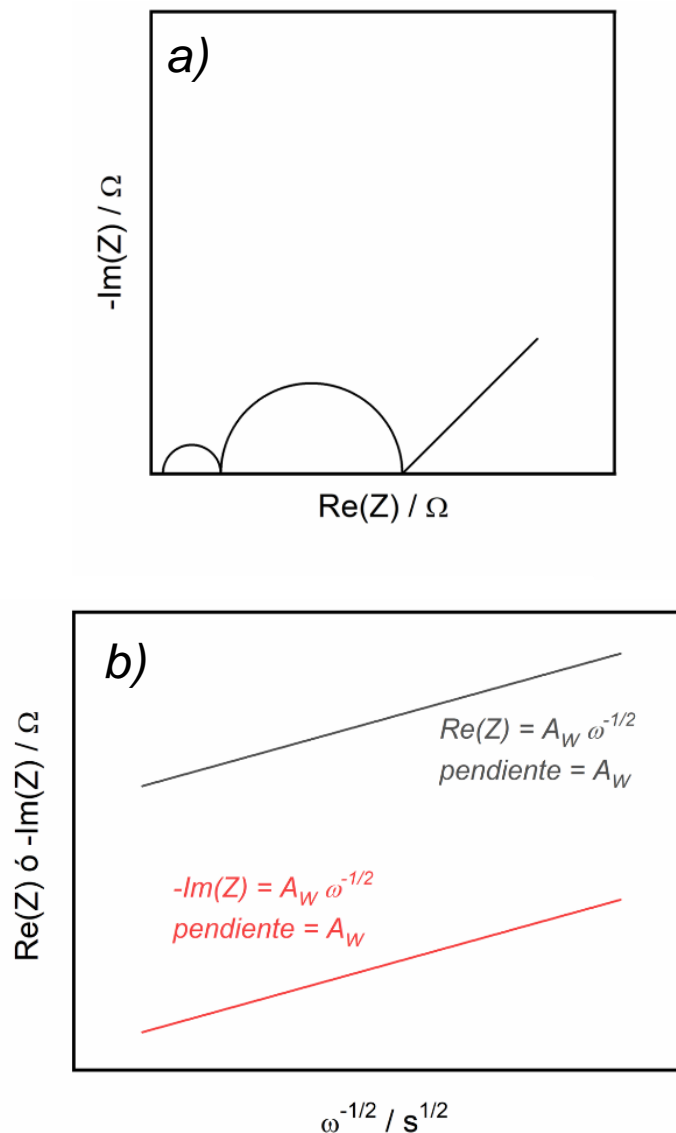


Figura 3.22. a) Gráfico Nyquist de un sistema ideal que se comporta según un circuito Randles con dos pares R-C en serie; b) Método gráfico para la determinación de A_W , cuyo valor equivale a la pendiente de la recta obtenida.

Sin embargo, en la mayoría de los casos no se obtiene un comportamiento Warburg ideal, sino que el perfil de impedancia Warburg presenta ciertos tramos en los que la pendiente es superior a 45° (Fig. 3.23). Esto ocurre cuando no se dan condiciones de difusión semi-infinita, es decir, en situaciones en las que los iones sodio no son capaces de difundir a través de la interfase electrodo-electrolito, acumulándose en la superficie de la misma, siendo asignado este fenómeno a un condensador. El perfil de impedancia de un condensador es una línea vertical, es decir, con pendiente de 90° . Por tanto, al observar la región de bajas frecuencias de un gráfico Nyquist, correspondiente a procesos de difusión, es posible determinar si la respuesta del sistema presenta una mayor similitud con un comportamiento Warburg de difusión o faradaico (si su pendiente se aproxima a 45°), o bien con un comportamiento tipo condensador o capacitivo (si su pendiente es muy pronunciada, más cercana a 90°). En estos casos, no se puede recurrir a las Ecuaciones 3.24 y 3.25, puesto que al estar ante un comportamiento no ideal las representaciones citadas no resultarán en un perfil lineal, y se obtendrán distintos valores de A_W para cada una de dichas ecuaciones. Por lo tanto, se ha de utilizar un método que permita distinguir la región del perfil de impedancia en la que se cumplan las condiciones de difusión semi-infinita. Este método consiste en representar el producto $-Im(Z)^*\sqrt{\omega}$ frente a ω .⁴⁰ También sería correcto utilizar la componente real, aunque es más apropiado utilizar la componente imaginaria puesto que la componente real es cumulativa, es decir, arrastra todos los perfiles de impedancia de otros procesos que ya se han producido a mayores frecuencias, induciendo a posibles inexactitudes en la determinación de A_W . Según la Ecuación 3.25, la lectura del valor de $-Im(Z)^*\sqrt{\omega}$ del tramo horizontal y constante de esta representación equivale a A_W , ya que en esa región se cumplen las condiciones de difusión semi-infinita, que en los casos no ideales se trata del mínimo que presenta la curva (donde el valor de $-Im(Z)^*\sqrt{\omega}$ permanece relativamente constante). Esta región se ha resaltado en rojo en la (Fig. 3.23b), y se ha establecido su correspondencia en la (Fig. 3.23a), de forma

que es posible observar en qué zona del gráfico Nyquist se cumplen las condiciones de difusión semi-infinita.

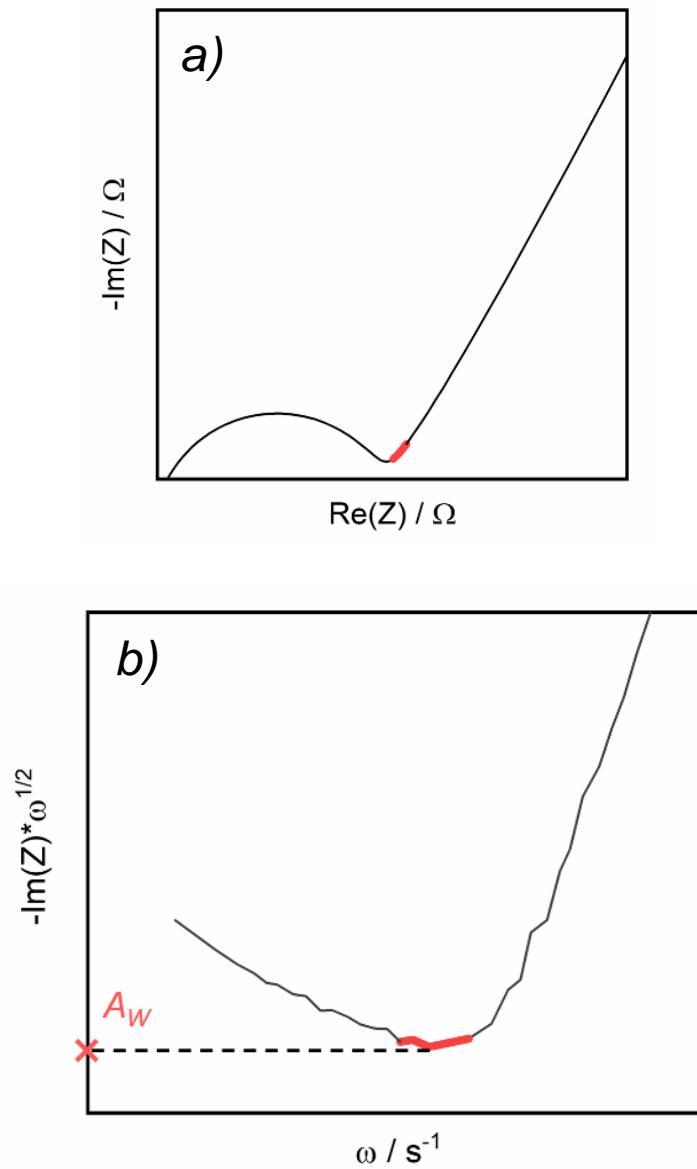


Figura 3.23. a) Gráfico Nyquist de un sistema no ideal, el tramo en rojo corresponde a la región donde se cumplen las condiciones de difusión semi-infinita; b) Método gráfico para la determinación de A_w , cuyo valor equivale al mínimo de la curva obtenida.

7.2. Factor dinámico determinado mediante PITT

Para determinar el factor dinámico del coeficiente de difusión mediante la técnica PITT, se emplea la siguiente expresión:³⁹

$$D_r = \left(\frac{I \sqrt{\pi t}}{m \Delta E} \right)^2 \quad \text{Ec. 3.26}$$

El producto \sqrt{t} se refiere al valor constante que presenta el mismo en una situación en la que se cumple la condición de difusión semi-infinita. Para ello, la señal de I debe tener un comportamiento Cottrell, en el que la intensidad decrece con el tiempo según la relación $I = K/\sqrt{t}$, siendo K una constante. Por último, ΔE representa la variación de potencial empleada como perturbación, y m es la masa de material activo en el electrodo.

Normalmente, el sistema estudiado no seguirá la ley Cottrell durante la totalidad de la evolución de I con el tiempo. Para hallar la región en la que sí se cumple, es decir, la región en la que se dan condiciones de difusión semi-infinita, se representa el producto \sqrt{t} frente a t . Según la ley de Cottrell, el valor de \sqrt{t} correspondiente al tramo horizontal y constante de esta representación equivale al valor de \sqrt{t} empleado en la Ecuación 3.26 ya que en esa región se cumplen las condiciones de difusión semi-infinita, que en los casos no ideales se trata del máximo (en carga) o mínimo (en descarga) que presenta la curva (donde el valor de \sqrt{t} permanece relativamente constante). Es usual representar la expresión elevada al cuadrado, $(\sqrt{t})^2$, para obtener una curva con un máximo, independientemente de si se trata del proceso de carga o del proceso de descarga (donde la corriente tiene signo negativo y el producto \sqrt{t} representaría un mínimo). Esta región se ha señalado en rojo en la (Fig. 3.24b), y se ha establecido su correspondencia en la (Fig. 3.24a), de forma que es posible observar en qué zona de la relajación de I frente al tiempo se cumplen las condiciones de difusión semi-infinita.

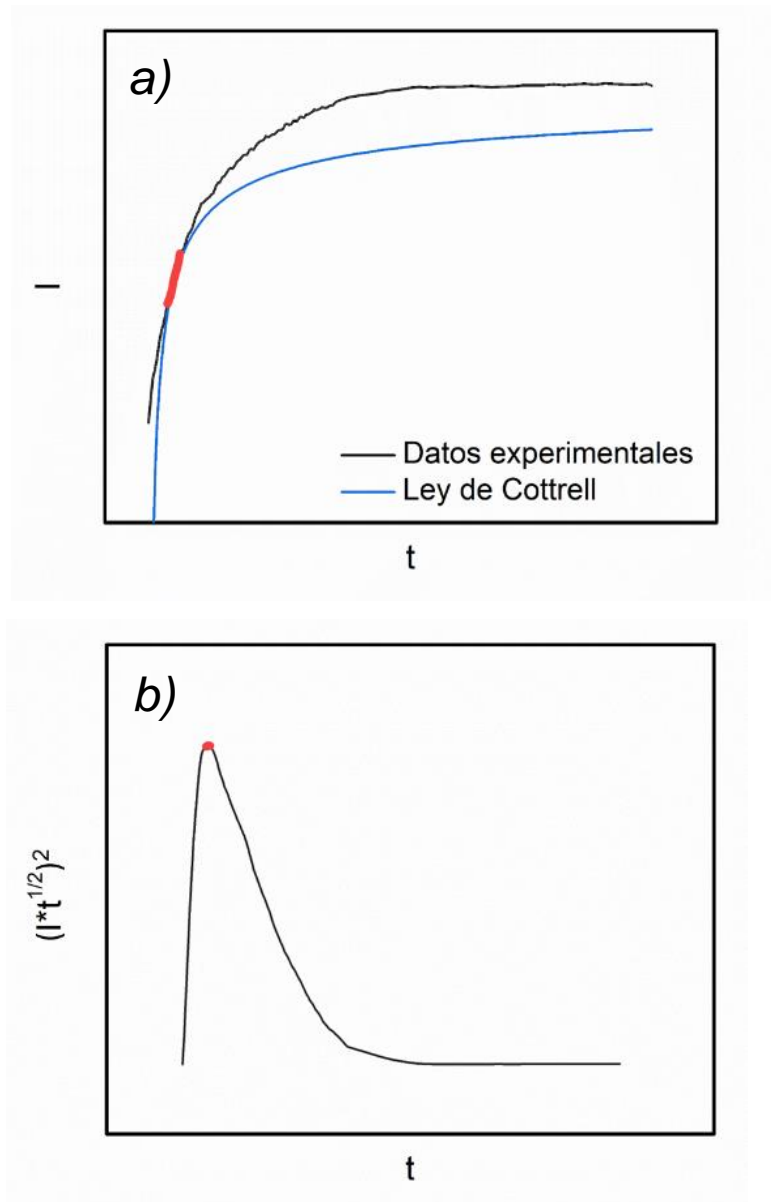


Figura 3.24. a) Evolución de I respecto a t a un voltaje dado, el tramo en rojo corresponde a la región donde se cumplen las condiciones de difusión semi-infinita; b) Método gráfico para la determinación de $(k\sqrt{t})^2$ donde se cumplen condiciones de difusión semi-infinita, cuyo valor equivale al máximo de la curva obtenida.

Referencias

1. West, A. R. *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons: Chichester, Sussex, UK **1998**.
2. Mukainakano, Y.; Maruyama, D.; Baba, K.; Shiozaki, R. Electrode material, production method of same and lithium ion secondary battery. US Patent 4009052, **2009**.
3. Galy, J.; Carpy, A. Synthesis and crystalline structure of vanadium oxyfluoride with formula $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 1$). *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* **1969**, 268 (25), 2195-&.
4. Garcia-Alvarado, F.; Tarascon, J. M.; Wilkens, B. Synthesis and electrochemical study of new copper vanadium bronzes and of 2 new V_2O_5 polymorphs - beta'- V_2O_5 and epsilon'- V_2O_5 . *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139 (11), 3206-3214.
5. Hammond, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 4 ed.; Oxford University Press: Oxford, **2015**; p 544.
6. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* **1967**, 22, 151-&.
7. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65-&.
8. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic-structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* **1993**, 192 (1-2), 55-69.
9. Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. in *Epdic 7: European Powder Diffraction, Pts 1 and 2*; Delhez, R., Mittemeijer, E. J., Ed.; **2001**; Vol. 378-3, pp 118-123.
10. Morcrette, M.; Chabre, Y.; Vaughan, G.; Amatucci, G.; Leriche, J. B.; Patoux, S.; Masquelier, C.; Tarascon, J. M. In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta* **2002**, 47 (19), 3137-3149.
11. Harks, P. P. R. M. L.; Mulder, F. M.; Notten, P. H. L. In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments. *Journal of Power Sources* **2015**, 288, 92-105.
12. Masquelier, C. Synchrotron X-rays and neutrons as essential tools in Li battery research: Examples of oxide, phosphate and silicate-based positive electrodes. *European Physical Journal-Special Topics* **2012**, 213 (1), 213-224.
13. Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (26), 9239-9249.

14. Muller-Bouvet, D.; Emery, N.; Tassali, N.; Panabiere, E.; Bach, S.; Crosnier, O.; Brousse, T.; Cenac-Morthe, C.; Michalowicz, A.; Pereira-Ramos, J. P. Unravelling redox processes of Li_7MnN_4 upon electrochemical Li extraction-insertion using operando XAS. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (40), 27204-27211.
15. Baddour-Hadjean, R.; Navone, C.; Pereira-Ramos, J. P. In situ Raman microspectrometry investigation of electrochemical lithium intercalation into sputtered crystalline V_2O_5 thin films. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (26), 6674-6679.
16. Emery, N.; Sougrati, M. T.; Panabiere, E.; Bach, S.; Fraisse, B.; Jumas, J. C.; Pereira-Ramos, J. P.; Willmann, P. Unidimensional unit cell variation and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redox activity of Li_3FeN_2 in Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 696, 971-979.
17. Jumas, J.-C.; Sougrati, M. T.; Perea, A.; Aldon, L.; Olivier-Fourcade, J. Combined operando studies of new electrode materials for Li-ion batteries. *Hyperfine Interactions* **2013**, 217 (1-3), 107-115.
18. Fauth, F.; Peral, I.; Popescu, C.; Knapp, M. The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron. *Powder Diffraction* **2013**, 28, S360-S370.
19. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer New York Imprint : Springer: New York, NY, USA, **2018**.
20. Thomas, G.; Goringe, M. J. *Transmission electron microscopy of materials*. Wiley: New York, NY, USA, **1979**.
21. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, 1723-1732.
22. Garratt-Reed, A. J. *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*. Oxford : BIOS: **2003**.
23. Vickerman, J. C. *Surface analysis : the principal techniques*. John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, UK, **1997**.
24. Dutta, K.; De, S. K. Transport and optical properties of SiO_2 -polypyrrole nanocomposites. *Solid State Communications* **2006**, 140 (3-4), 167-171.
25. Macdonald, J. R.; Johnson, W. B. in *Impedance Spectroscopy*, **2005**; pp 1-26.
26. Brese, N. E.; Okeeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1991**, 47, 192-197.
27. Brown, I. D.; Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal-structure database. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, 41 (AUG), 244-247.

28. Lindström, H.; Rensmo, H.; Södergren, S.; Solbrand, A.; Lindquist, S.-E. Electron transport properties in dye-sensitized nanoporous-nanocrystalline TiO₂ films. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (8), 3084-3088.
29. Wang, J.; Polleux, J.; Lim, J.; Dunn, B. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (40), 14925-14931.
30. Cottrell, F. G. Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, 42U (1), 385-431.
31. Djurado, D.; Barral, M.; Chabre, Y.; Fischer, J. E. in *Chemical Physics of Intercalation II*; Bernier, P., Fischer, J. E., Roth, S., Solin, S. A., Ed.; Springer US: Boston, MA, USA, **1993**; pp 255-259.
32. Churikov, A. V.; Ivanishchev, A. V.; Ivanishcheva, I. A.; Sycheva, V. O.; Khasanova, N. R.; Antipov, E. V. Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO₄ electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (8), 2939-2950.
33. Ogumi, Z. Interfacial reactions of lithium-ion batteries. *Electrochemistry* **2010**, 78 (5), 319-324.
34. Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials* **1990**, 2 (3), 132-138.
35. Warburg, E. Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Annalen der Physik* **1899**, 303 (3), 493-499.
36. Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society* **1947**, 1 (0), 11-19.
37. Lasia, A. Impedance of porous electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 397 (1-2), 27-33.
38. Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin-films. *Journal of the Electrochemical Society* **1980**, 127 (2), 343-350.
39. Weppner, W.; Huggins, R. A. Determination of kinetic-parameters of mixed-conducting electrodes and application to system Li₃Sb. *Journal of the Electrochemical Society* **1977**, 124 (10), 1569-1578.
40. Anne, H. Understanding the kinetic limitations of NaFePO₄ as cathode active material for Na-ion batteries. PhD thesis, Universidad del País Vasco, **2019**.

4 | Study and characterization of high-pressure polymorph β - V_2O_5 as positive electrode for sodium ion batteries

Contents

1. Structural and morphological characterization
2. Chemical characterization
3. Electrochemical characterization
4. Comparison of pristine and *post-mortem* HP- β - V_2O_5

Conclusions

References

Results from one of the systems of positive electrodes investigated, HP- β - V_2O_5 , are reported in this chapter. Research on HP- β - V_2O_5 addresses the search for positive electrode materials suitable for sodium ion batteries, as alternatives to lithium ion batteries. This compound, which is the high-pressure polymorph of V_2O_5 , delivers a good electrochemical performance when tested as the positive electrode for lithium ion batteries.¹ Dompablo *et al.* demonstrated that HP- β - V_2O_5 is able to intercalate up to 2 Li^+ /f.u., corresponding to a capacity of 250 mAh/g, very close to the theoretical capacity for the reduction of V^{5+} to V^{4+} . Furthermore, capacity remains constant upon cycling (more than 80 cycles). Therefore, the present work followed one of the usual approaches concerning the research of sodium intercalation electrodes: to study the electrochemical performance of a compound as positive electrode for sodium batteries, which previously showed promising electrochemical results as the positive electrode for lithium batteries.

The outline of the chapter consists in a comparison of commercially available ambient pressure α - V_2O_5 , and high-pressure HP- β - V_2O_5 , regarding their crystal structure, morphology, chemical properties as well as their electrochemical performance.

1. Structural and morphological characterization

Figure 4.1 shows the XRD patterns of α - and HP- β - V_2O_5 . As expected, different diffraction profiles are obtained, which points out the fact that important structural changes have taken place during the high-pressure treatment. Ambient pressure α - V_2O_5 crystalizes with an orthorhombic structure (space group $Pm\bar{m}n$) and the fitting of its XRD data by the Rietveld method has been carried out based on structural data obtained by Enjalbert *et al.*² On the other hand, XRD profile fitting of high-pressure HP- β - V_2O_5 , with monoclinic structure (space group $P2_1/m$), is based on structural data proposed by Filonenko *et al.*³ Results from these refinements (Table 4.1) reveal changes in the lattice parameters of V_2O_5 , showing a decrease of

unit cell volume, characteristic of compounds obtained by high-pressure methods.

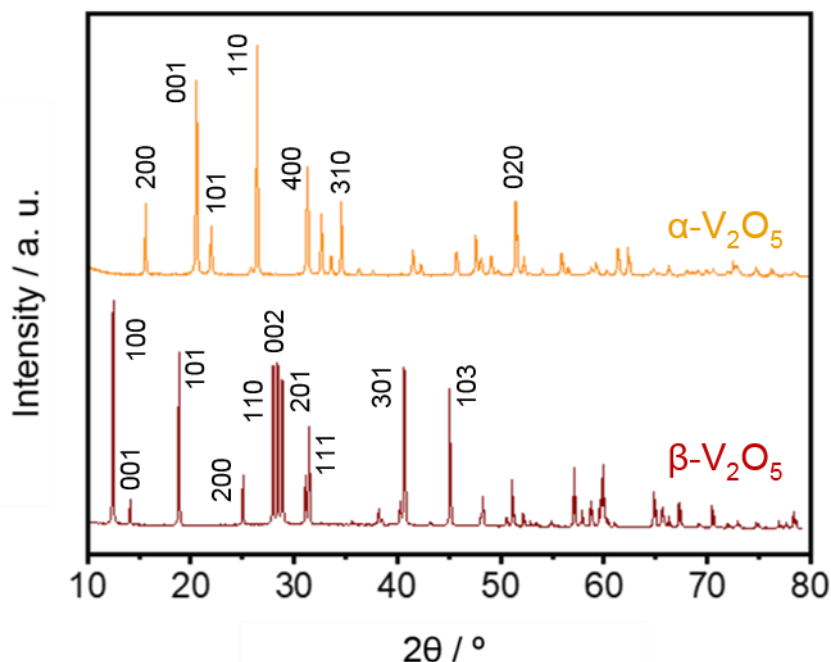


Figure 4.1. XRD patterns of α - V_2O_5 and HP- β - V_2O_5 polymorphs. Selected indexed reflections are indicated.

Table 4.1. Refined crystallographic parameters of α - V_2O_5 and HP- β - V_2O_5 polymorphs.

	α - V_2O_5	HP- β - V_2O_5
$a / \text{\AA}$	11.52068(59)	7.12106(7)
$b / \text{\AA}$	3.56688(20)	3.57449(4)
$c / \text{\AA}$	4.37653(24)	6.29023(6)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90.08852(44)
$\gamma / ^\circ$	90	90
Z	2	2
Unit cell volume / \AA^3	179.844(17)	160.112(3)
Space group	$Pm\bar{m}n$	$P2_1/m$

α - V_2O_5 : $R_p = 6.19\%$; $R_{wp} = 8.60\%$; $R_{exp} = 2.54\%$; $R_{Bragg} = 11.9\%$; $\chi^2 = 11.4$
 β - V_2O_5 : $R_p = 4.11\%$; $R_{wp} = 6.05\%$; $R_{exp} = 1.78\%$; $R_{Bragg} = 1.20\%$; $\chi^2 = 15.5$

Neutron diffraction (ND) and synchrotron diffraction (SD) techniques performed on HP- β -V₂O₅ allow to accurately determine atomic positions and bond distances, as well as to reinforce the previous structural results (Fig. 4.2). Table 4.2 shows structural parameters obtained through Rietveld refinement of these profiles. It can be observed, indeed, that they are in good agreement with conventional XRD results. On the other hand, atomic positions and bond distances are listed in Tables 4.3 and 4.4, respectively. It is important to note that synchrotron diffraction is a more reliable technique than neutron diffraction when it comes to determine vanadium atomic positions since neutron scattering length of vanadium is very low.⁴ However, determination of oxygen atomic positions is more accurate in the case of neutron diffraction, since light elements are not accurately detected by X-ray diffraction.

Table 4.2. Refined lattice parameters of HP- β -V₂O₅ obtained by XRD, ND and SD.

	XRD	ND	SD
$a / \text{Å}$	7.12106(7)	7.06894(42)	7.11971(21)
$b / \text{Å}$	3.57449(4)	3.57503(18)	3.58082(10)
$c / \text{Å}$	6.29023(6)	6.27669(34)	6.29476(18)
$\beta / ^\circ$	90.088(44)	90.205(94)	90.116(26)

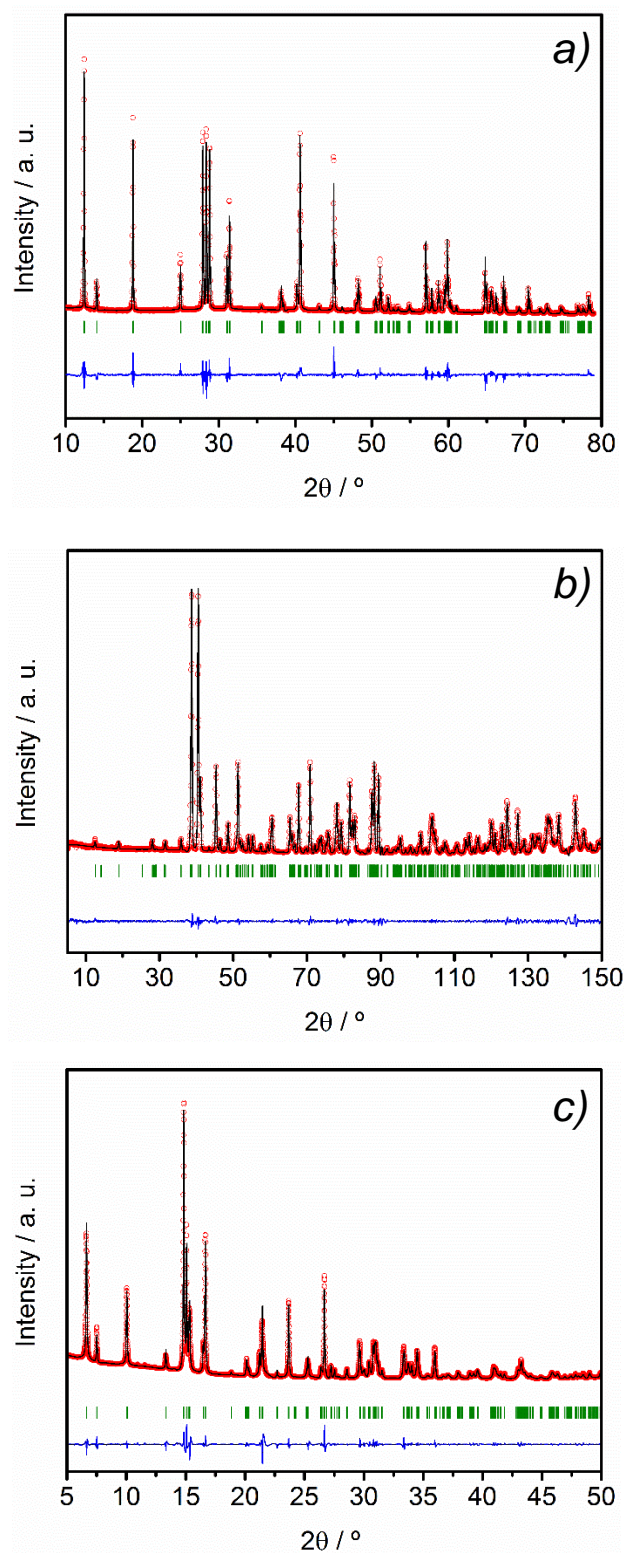


Figure 4.2. HP- β - V_2O_5 patterns fitted by the Rietveld method and obtained by means of a) X-ray diffraction, b) neutron diffraction and c) synchrotron diffraction. Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table 4.3. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies of HP- β -V₂O₅ obtained by neutron diffraction and synchrotron diffraction techniques.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	2e	0.09997(21)	0.25	0.80991(36)	1	0.224(17)
		0.10010(17)	0.25	0.80841(20)	1	0.272(11)
V2	2e	0.27887(38)	0.25	0.25945(44)	1	0.224(17)
		0.27912(15)	0.25	0.25986(26)	1	0.272(11)
O1	2e	0.82053(64)	0.75	0.43896(72)	1	1
		0.82044(63)	0.75	0.43761(84)	1	1
O2	2e	0.96525(30)	0.25	0.14728(49)	1	1
		0.49730(56)	0.25	0.14382(68)	1	1
O3	2e	0.49917(21)	0.25	0.33922(19)	1	1
		0.49730(56)	0.25	0.33947(72)	1	1
O4	2e	0.31787(71)	0.25	0.96226(64)	1	1
		0.31637(64)	0.25	0.96141(79)	1	1
O5	2e	0.21540(53)	0.75	0.27336(40)	1	1
		0.21381(51)	0.75	0.27160(77)	1	1

Techniques legend: ND and SD

Table 4.4. Bond distances of HP- β -V₂O₅ obtained by neutron diffraction and synchrotron diffraction techniques.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.665(5)
	1.651(6)
V1 – O2	2.330(3)
	2.311(6)
V1 – O2'	1.866(2)
	1.876(2)
V1 – O2'	1.866(2)
	1.876(2)
V1 – O4	1.822(5)
	1.708(7)
V1 – O5	2.305(3)
	2.180(6)
V2 – O1	2.025(9)
	2.064(8)
V2 – O2	2.341(1)
	2.298(6)
V2 – O3	1.646(3)
	1.588(6)
V2 – O4	1.890(3)
	1.887(8)
V2 – O5	1.845(6)
	1.876(2)
V2 – O5	1.845(6)
	1.876(2)

Techniques legend: ND and SD

Regarding the morphology, SEM images reveal several differences between both polymorphs. These differences can be observed in Figure 4.3: α - V_2O_5 is composed of loose grain-like particles with an average size of 1 μm , leading to clusters with a size of more than 10 μm (Fig. 4.3a); on the other hand, HP- β - V_2O_5 particles are rather sharp, with well-defined edges, and more dispersed (Fig. 4.3a). These primary particles exhibit a size of 1 – 5 μm approximately.

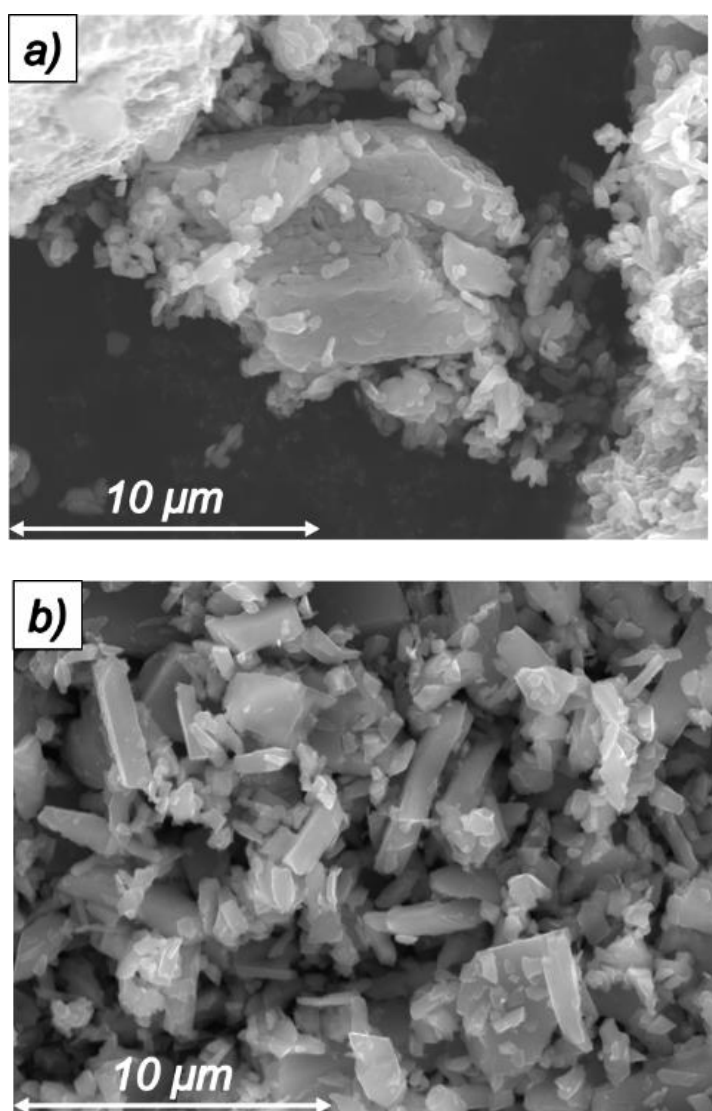


Figure 4.3. SEM images of a) α - V_2O_5 and b) HP- β - V_2O_5

Figure 4.4 displays nitrogen adsorption-desorption isotherms of HP- β - V_2O_5 , obtained by the BET method. This isotherm corresponds to type III, according to the classification made by Brunauer *et al.*,⁵ which is characteristic of non-porous solids. In addition, BET method allows the determination of specific area of the studied compound, which is a parameter required for the calculation of diffusion coefficient (see Chapter 3, Section 7). For HP- β - V_2O_5 , the specific area is $2.91 \pm 0.08 \text{ m}^2/\text{g}$. Both high particle size and low specific area allow to anticipate a limited kinetics of sodium diffusion.

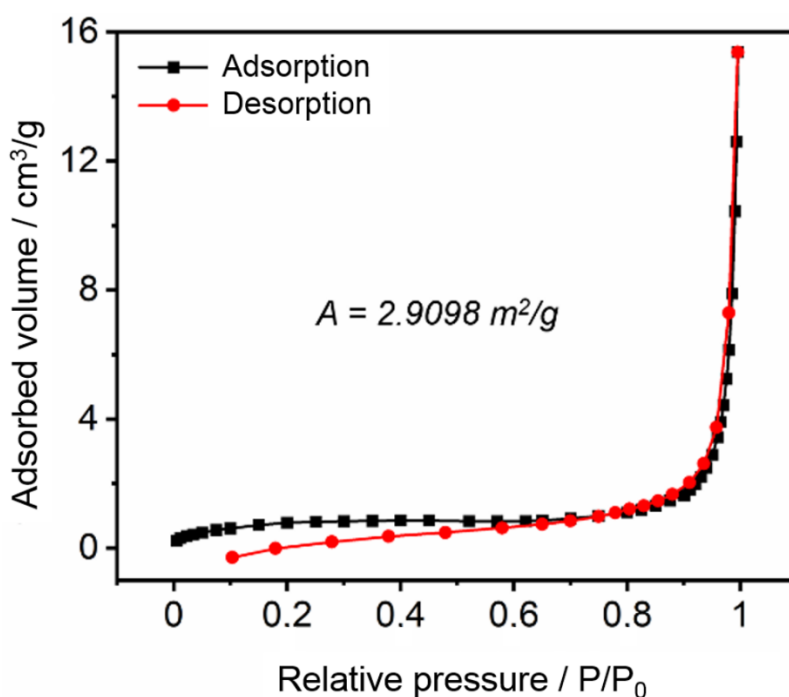


Figure 4.4. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of HP- β - V_2O_5 .

2. Chemical characterization

Determination of the optical band gap, which corresponds to the energy difference between the top of the valence band and the bottom of the conduction band, provides information about the conductivity of a given compound: the larger the band gap, the lower the conductivity is. To carry

out this determination, diffuse reflectance spectroscopy was employed (Fig. 4.5a), whose data were processed in order to obtain the Kubelka-Munk expression. According to this expression, the value of x-intercept resulting from the projection of the linear section in Figure 4.5b is equal to the band-gap energy. Therefore, the value of band gap energy obtained for HP- β - V_2O_5 is 1.995 eV.

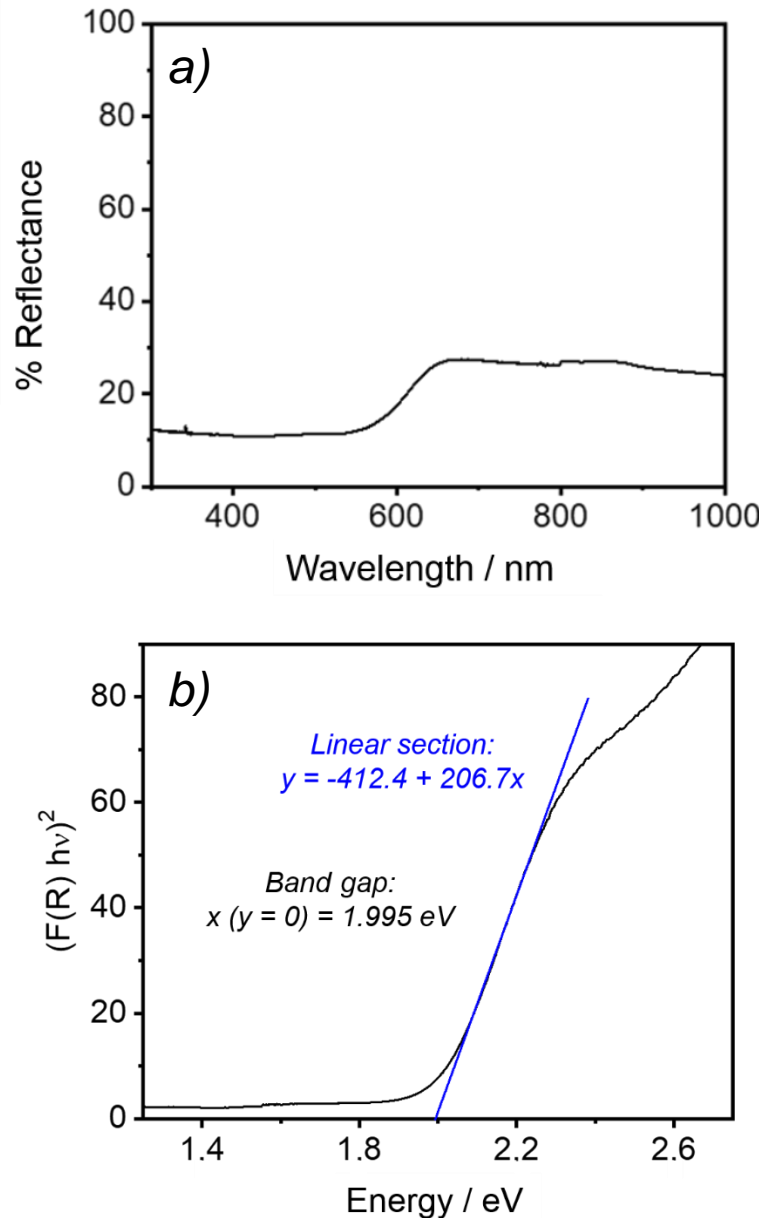


Figure 4.5. a) Diffuse reflectance spectrum of HP- β - V_2O_5 powder; b) Kubelka-Munk plot of diffuse reflectance spectrum of HP- β - V_2O_5 ; the blue line represents the projection of the linear section.

When comparing this value with that reported for α -V₂O₅, 2.6 eV,⁶ it can be concluded that the high-pressure polymorph, with a lower band gap energy, has a better electrical conductivity. Moreover, these energy values are in good agreement with the color displayed by both compounds: HP- β -V₂O₅ shows a dark reddish color, since it absorbs almost the entire visible spectrum, only reflecting the colors corresponding to energy values below 2 eV, that is, the red tones from the less energetic end of the visible spectrum; on the other hand, due to the larger band-gap energy of α -V₂O₅, this compound also reflects tones from the orange-yellow zone of the visible spectrum, explaining its shiny orange color.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements were carried out on α - and HP- β -V₂O₅. This study allows the detection of any possible changes in the oxidation state of vanadium after applying high pressure to the commercial compound α -V₂O₅. Figure 4.6 depicts spectra corresponding to vanadium and oxygen signals for both polymorphs. Concerning O 1s signal in Figure 4.6, it can be observed that it is composed of three different peaks, located at 533, 532 and 530 eV, which correspond to O-V, O=C and O-C oxygen groups, respectively.⁷⁻⁹ O-V signal is attributed to the analyzed compounds, while O=C and O-C peaks come from surface contamination. The V 2p signal is divided into two components: V 2p_{1/2} and V 2p_{3/2}. Both can be deconvoluted in two peaks, corresponding to two different oxidation states of vanadium: V⁵⁺ and V⁴⁺. Since V 2p_{3/2} signal exhibits more intensity, the V⁵⁺/V⁴⁺ ratio is determined from this peak, *i.e.* from V⁵⁺ and V⁴⁺ components located at 517.2 and 516 eV, respectively.¹⁰ It can be observed that spectra (Fig. 4.6) and signal contributions (Table 4.5) from both polymorphs are quite similar, which allows to conclude that no change in oxidation state of vanadium has taken place during the synthesis of high-pressure HP- β -V₂O₅, that is, chemical composition of the studied compound remains unchanged after the high-pressure treatment. Nevertheless, there is a residual amount of V⁴⁺ in both polymorphs, likely due to the presence of impurities. In any case, it is not

caused by the high-pressure synthesis, since that residual amount is already present in the commercial compound.

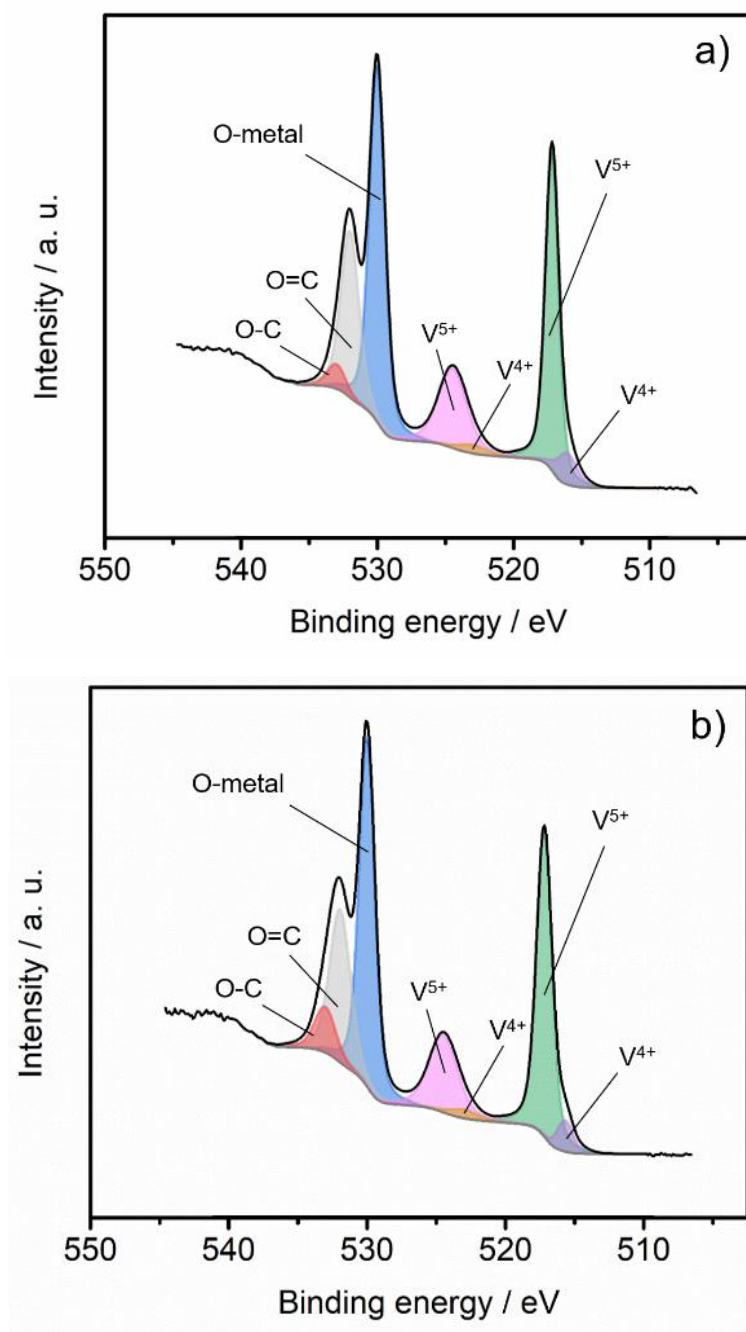


Figure 4.6. XPS spectra of a) α - V_2O_5 and b) HP- β - V_2O_5 in the selected region 506 – 545 eV. Signal contributions and deconvoluted peaks are depicted and labelled.

Table 4.5. Position and contribution of the different signals from XPS spectra of α -V₂O₅ and HP- β -V₂O₅. V⁵⁺/V⁴⁺ ratio for both compounds is reported as well.

Peak contribution / %		Binding energy / eV	α -V ₂ O ₅	HP- β -V ₂ O ₅
O 1s	O-V	530	24.2	21.8
	O=C	532	13.3	12.7
	O-C	533	2.0	3.8
V 2p _{3/2}	V ⁵⁺	517.2	8.7	8.9
	V ⁴⁺	516	1.3	0.9
C 1s	C-C/C-H	284.8	40.4	38.3
	C-O	286.1	8.3	10.6
	C=O	289	2.0	2.9
V ⁵⁺ /V ⁴⁺ ratio	% V ⁵⁺		87.3	90.8
	% V ⁴⁺		12.7	9.2

In order to shed light on the similarities and differences between α - and HP- β -V₂O₅ polymorphs concerning their chemical properties, *ex situ* X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) experiments were performed on both phases. Figure 4.7a depicts vanadium K-edge spectra of α - and HP- β -V₂O₅. A pre-edge signal is observed, which is ascribed to transitions of electrons occupying 1s orbitals to bound *p*-hybridized *d*-states.^{11, 12} In addition, this signal is closely related to the loss of centro-symmetry of vanadium sites. As can be deduced from the same position of the pre-edge signal of both compounds, oxidation state of vanadium remains unchanged, which confirms results obtained from XPS technique. However, pre-edge peak intensity increases for HP- β -V₂O₅, pointing to a decrease of symmetry of vanadium sites. This is consistent with the fact that the α -V₂O₅ structure is based on centrosymmetric VO₅ square pyramids, thus exhibiting a higher symmetry than the HP- β -V₂O₅ structure, which is built up of distorted VO₆ octahedra.

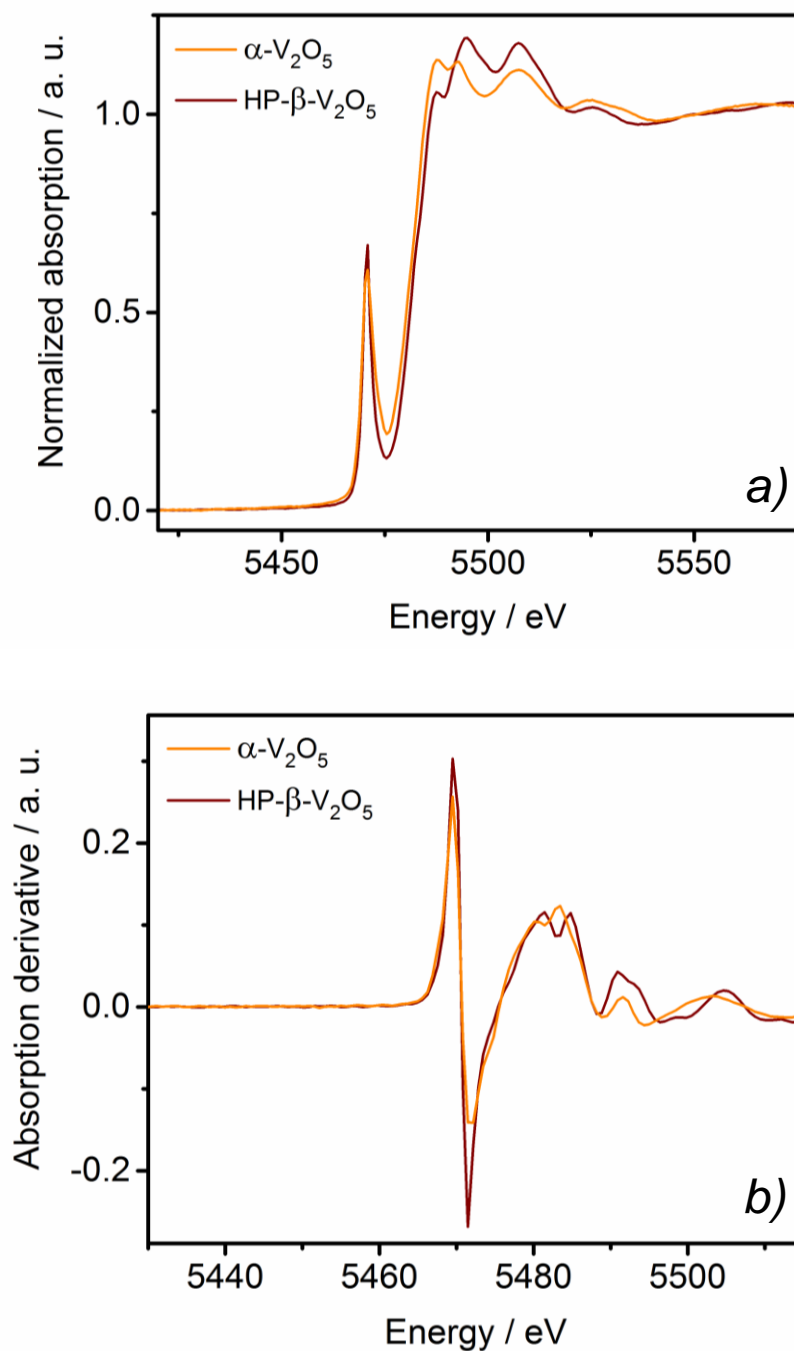


Figure 4.7. a) X-ray absorption spectra of α - V_2O_5 and HP- β - V_2O_5 polymorphs; b) Derivative plot of X-ray absorption spectra of α - V_2O_5 and HP- β - V_2O_5 .

The edge position can also supply information about oxidation state of vanadium, although it is affected by the structure: because of this, α - and HP- β - V_2O_5 edge position is not exactly the same. Thus, a structural change takes place during the high-pressure synthesis as expected, since it has been previously confirmed that the oxidation state of vanadium remains unchanged. On the other hand, the derivative plot of the previous spectra (Fig. 4.7b) allows to assert that oxidation state of vanadium in HP- β - V_2O_5 is the same as that in α - V_2O_5 , V^{5+} , as inferred from the similar slope of the drop of the main signal, at 5470 – 5471 eV.

3. Electrochemical characterization

Figure 4.8 shows the three first cyclic voltammograms (CV) of a cell bearing HP- β - V_2O_5 as the positive electrode vs. Na^+/Na , with 1M $NaClO_4$ solution in EC:PC as the electrolyte. Regarding the experimental conditions, sweep rate was 10 mV/10 min, and cycling was performed in the 3.6 – 2.0 V vs. Na^+/Na potential window. Concerning the cathodic curve of the first cycle, corresponding to the reduction step and located at the bottom half of the voltammogram, two peaks are observed, centered at 3.1 (peak A) and 2.5 V (peak B), respectively. They are ascribed to two electrochemical processes, which points to the fact that reduction of V^{5+} to V^{4+} occurs, apparently, in two steps. However, the pronounced asymmetry and the shoulder on the lower potential side of peak A indicate that, at least, two different processes are involved in this signal. On the other hand, in the corresponding anodic oxidation curve at the top half of the voltammogram, two intense peaks, labelled as C and D, appear at 3.15 and 3.4 V. Their different profiles and potential separation when compared with peaks A and B do not allow to establish a full correspondence between observed reduction and oxidation processes. In addition, reduction wave of cycle 2 shows significant differences with the reduction wave of the first cycle. These observations suggest that an irreversible transformation has taken place during the first reduction. The subsequent reduction and oxidation

processes are reversible though, as can be inferred from second and third cycles. The decrease of signal intensity upon cycling is related to a loss of capacity, *i.e.* amount of (de)intercalated sodium, as shown by the galvanostatic experiments mentioned below.

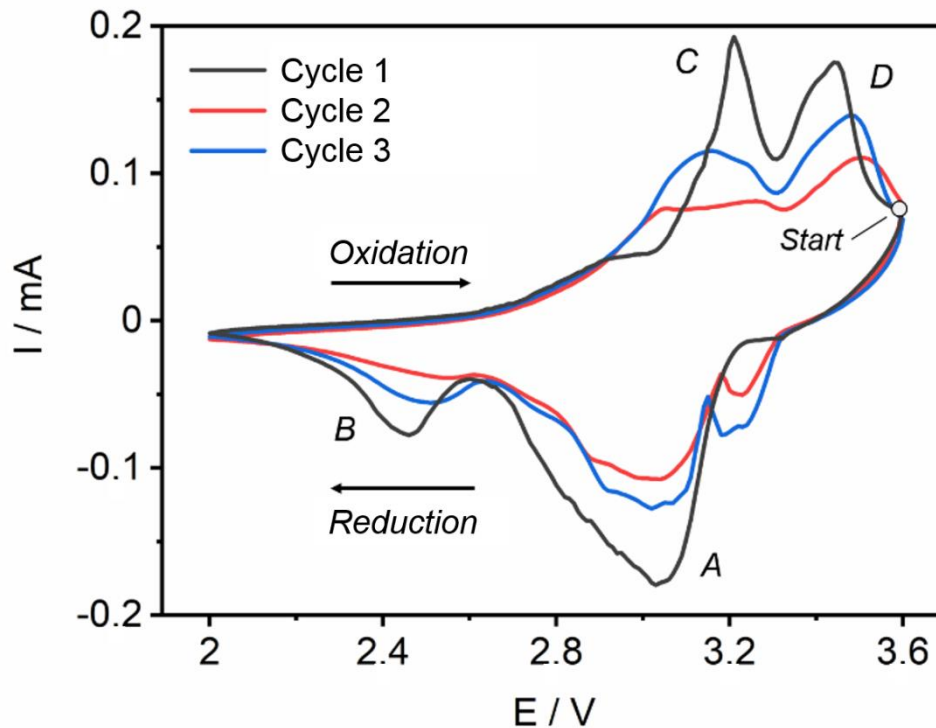


Figure 4.8. Cyclic voltammograms corresponding to the first three cycles of a HP- β - V_2O_5 vs. Na cell.

Figure 4.9 shows discharge-charge curves, also referred to as E vs. x profiles, corresponding to the three first cycles of a cell with the same configuration as the one described in the previous paragraph. The current applied corresponds to a C/20 rate. It can be observed that, during the first cycle, the compound intercalates 0.96 Na^+ , which is equivalent to a specific capacity of 141.4 mAh/g though it decreases in the following cycles. In the discharge curve, the profile displays three clearly defined plateaus, which are ascribed to three processes involved in the reduction of vanadium: the first one at 3.2 V; the second one, which, in turn, seems to imply other

processes, centered at 3 V; and the third one at 2.6 V. These three processes observed in discharge correspond to the three peaks observed in the CV (reductive wave) (Fig. 4.8), although at slightly different potentials due to polarization, *i.e.* non-equilibrium state caused by the slow kinetics of redox processes and internal resistance of the cell. Furthermore, the charge curve shows two plateaus, attributed to two processes, previously observed in Figure 4.8.

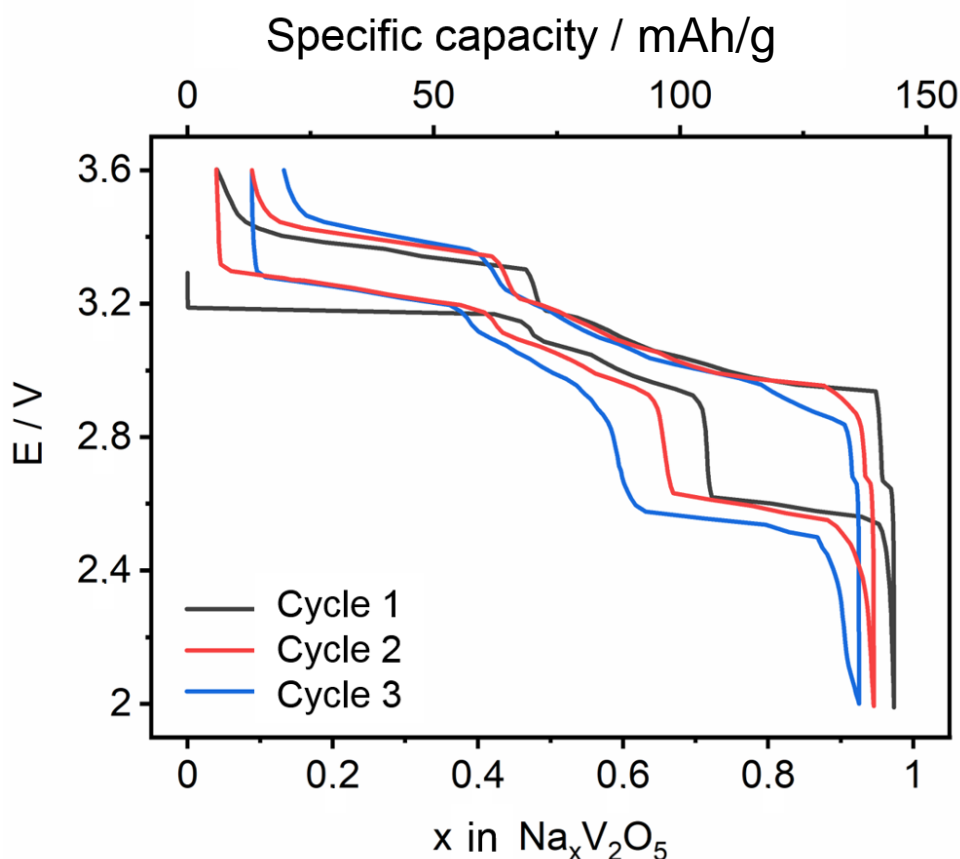


Figure 4.9. First three discharge-charge cycles at C/20 of a HP- β - V_2O_5 vs. Na cell.

To study the cyclability of HP- β - V_2O_5 , evolution of specific capacity with number of cycles at different current rates is shown in Figure 4.10. At each current rate, a capacity loss is observed along the first cycles before reaching stable values. In the case of C/20 and C/10 current rates, once the abrupt capacity loss has stopped after the first 8 and 12 cycles (at 96 and 72 mAh/g, respectively), another effect becomes evident: capacity

increases upon cycling, which could be ascribed to electrochemical milling phenomenon. This phenomenon consists in the formation of structural defects such as dislocations, stacking faults or even macroscopic cracks in the intercalation compound, which are caused by structural strains that the material withstands under consecutive sodium intercalation and extraction processes. This gives rise to a higher electrode active surface, enhancing kinetics of the reaction, thus decreasing polarization, which leads to a larger amount of intercalated sodium in a given potential range, and so, to a higher specific capacity. At higher current rates, like C/5, alleviation of polarization caused by electrochemical milling phenomena is not enough to compensate polarization caused by such a relatively higher current: use of a higher current value entails a higher sodium insertion/extraction rate. This prevents the system from achieving the equilibrium state, thus causing polarization. As a result, at C/5 current rate, there is no increase of specific capacity. In addition, Figure 4.10 also shows the electrochemical cycling behavior of α - V_2O_5 , performed under identical experimental conditions. It can be observed that α - V_2O_5 displays a very different behavior: even if the first discharge delivers a specific capacity of 110 mAh/g, an important loss of capacity is observed after the first cycle, thus showing that the commercial compound is not suitable for its use as the positive electrode in sodium batteries. It is important to note that many authors studied the electrochemical behavior of α - V_2O_5 , and acceptable electrochemical activity is only observed through synthesis procedures that provide special morphologies like nanoparticles, nanocomposites or xerogels.¹³

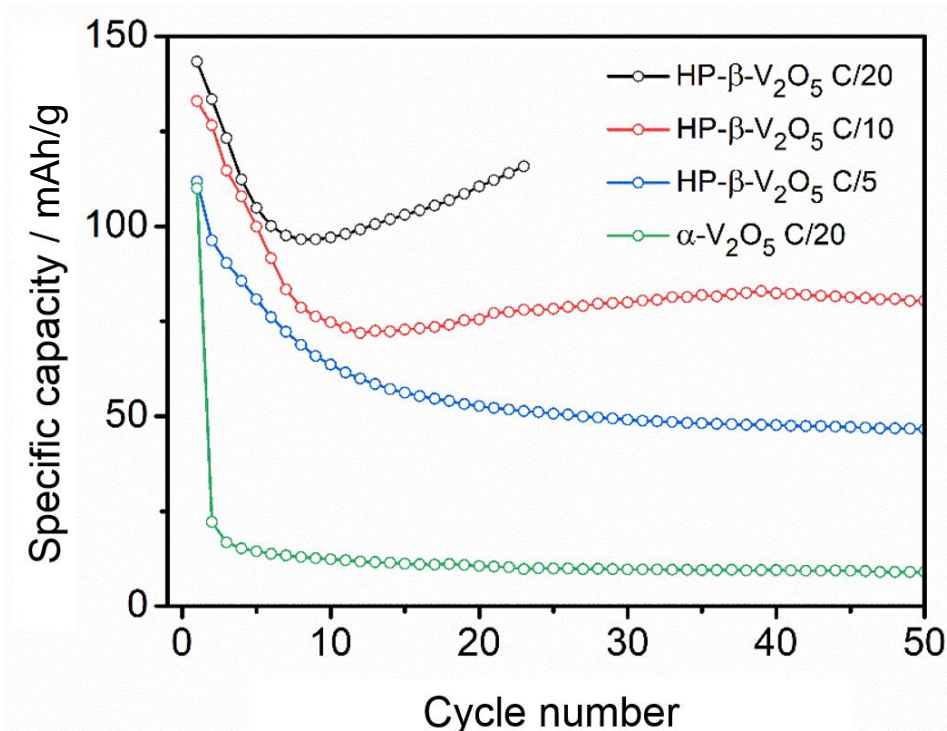


Figure 4.10. Specific capacity vs. Na^+/Na as a function of number of cycles for HP- β - V_2O_5 at different current rates and commercial α - V_2O_5 at C/20 rate.

Figure 4.11 shows the cyclability behavior of HP- β - V_2O_5 vs. Na^+/Na under different current conditions. In this case, the cell was cycled applying different, increasing current rates in intervals of five cycles, concluding with five cycles at the initial current rate. At low current rates, a good electrochemical response is delivered, keeping more than 50% of initial capacity at C/5 current rate. In addition, after an initial loss in the first cycles, capacity remains fairly stable at the same current rate. Nonetheless, an almost total loss of capacity happens at 1C current rate, although specific capacity is greatly recovered when returning to C/20 current rate.

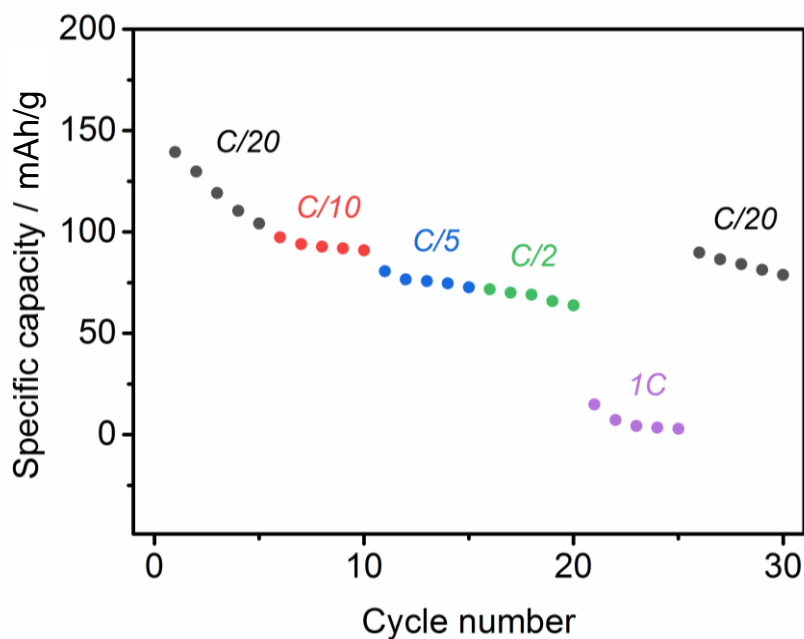


Figure 4.11. Variation of specific capacity of a sodium half-cell of HP- β - V_2O_5 at different, successive C/n current rates.

All these observations point out that, even if the intrinsic electrochemical behavior of HP- β - V_2O_5 is acceptable, the electrochemical processes show a kinetic limitation, which inhibits mass diffusion at high current rates. The explanation lies in the large particle size, which is closely related with the specific surface of the compound, that is, the surface exposed to redox reaction with sodium ions, as demonstrated by the electrochemical milling phenomenon. Due to the nature of the high-pressure synthesis of HP- β - V_2O_5 , it is difficult to obtain particles with a very small size and hence a high specific surface. However, in this work, some modifications of the material have been carried out, which lead to an optimization of the results. These are described in Chapter 6.

4. Comparison of pristine and *post-mortem* HP- β -V₂O₅

In this section, a comparison between pristine and *post-mortem* electrodes of HP- β -V₂O₅ is presented, aiming to shed light on the phenomena that occur in the studied compound upon electrochemical cycling.

In the previous section, the increase of specific capacity with cycling was attributed to electrochemical milling phenomenon (Fig. 4.10), which implies an increment of electrode surface area. Thus, an improved electrochemical activity is achieved and so, a higher specific capacity. This assumption is reinforced by the two SEM micrographs shown in Figure 4.12, which correspond to a HP- β -V₂O₅ pristine electrode before electrochemical cycling (Fig. 4.12a), and a HP- β -V₂O₅ *post-mortem* electrode after 150 discharge/charge cycles at C/5 current rate (Fig. 4.12b). PVDF binder polymer can be observed (yellow crosses), which is part of the electrodes, as well as remaining particles of glass fiber separator (blue crosses). However, the most remarkable characteristic is that, during cycling, exfoliation due to electrochemical milling took place, which may effectively result in a higher specific surface compared with pristine compound. Therefore, a higher specific capacity is achieved, as shown in Figure 4.10.

A comparison of XRD patterns of pristine and *post-mortem* HP- β -V₂O₅ after 150 cycles reveals changes that have taken place in the active material. The XRD profile of *post-mortem* HP- β -V₂O₅ shows that the cycled compound is still crystalline (Fig. 4.13). Nonetheless, differences in XRD profiles point to a change of the crystal structure of HP- β -V₂O₅, as deduced from the different unit cell parameters for both compounds (Table 4.6), obtained by Le Bail fitting (assuming that space group $P2_1/m$ remains unchanged after cycling). Particularly remarkable is the increase of the a parameter, which fairly corresponds to the interlayer spacing (since β angle is very close to 90°), as well as an increase of the unit cell volume. The expansion of this spacing is explained by the sodium ion intercalation into the interlayer space during the electrochemical discharge, in order to accommodate the intercalated ions.

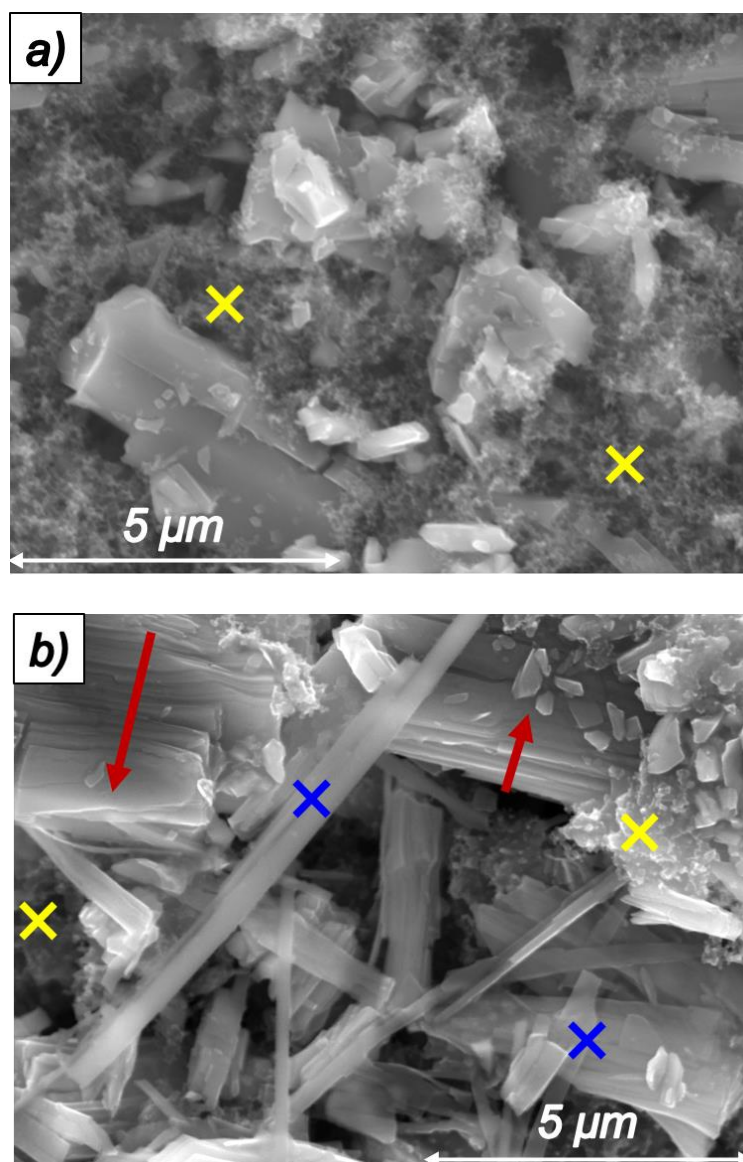


Figure 4.12. SEM images of a) a pristine HP- β - V_2O_5 electrode, and b) a HP- β - V_2O_5 electrode after 150 discharge-charge cycles at C/5 rate. Yellow crosses indicate PVDF binder, blue crosses indicate glass fiber separator remains and red arrows indicate the cleavage observed in HP- β - V_2O_5 particles.

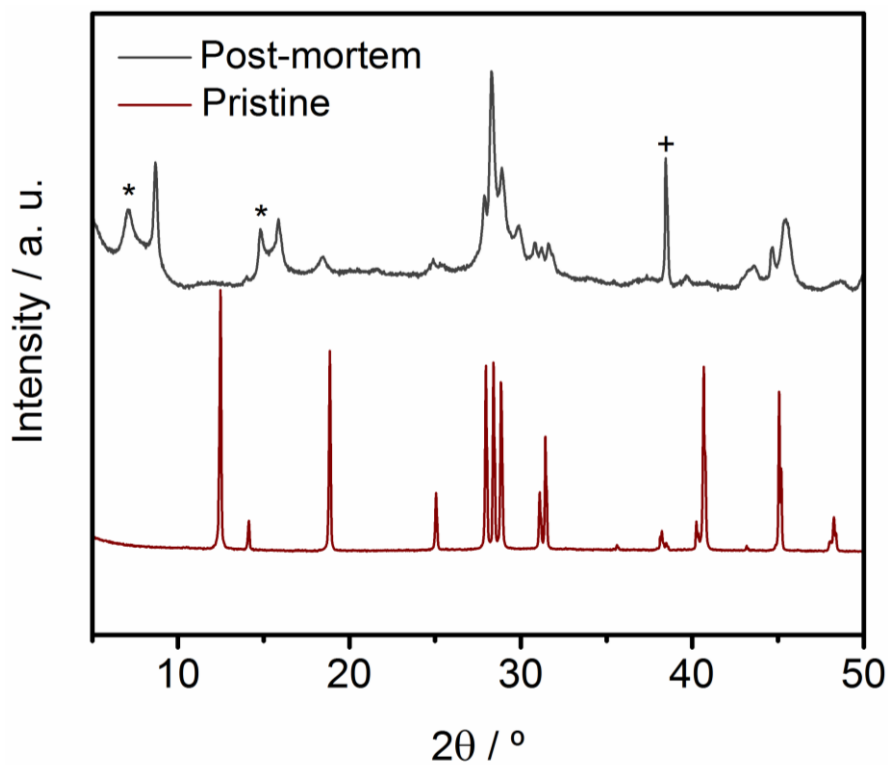


Figure 4.13. XRD patterns of a) pristine and b) *post-mortem* HP- β - V_2O_5 after 150 cycles. + represents aluminum reflections (used as electrode current collector), * represents reflections of unknown impurities.

Table 4.6. Refined lattice parameters for pristine and *post-mortem* HP- β - V_2O_5 .

	Pristine	<i>Post-mortem</i>
$a / \text{\AA}$	7.12106(7)	10.30737(6)
$b / \text{\AA}$	3.57449(4)	3.72813(8)
$c / \text{\AA}$	6.29023(6)	6.36857(9)
$\beta / ^\circ$	90.088(52)	94.285(16)
Unit cell volume / \AA^3	160.112(3)	244.042(3)

Finally, results from EIS impedance spectroscopy also reveal the effect of the transformations produced by the electrochemical cycling of HP- β - V_2O_5 . Figure 4.14 shows Nyquist plots of a pristine electrode, after 4 cycles and 150 cycles at C/5 current rate. These measurements were carried out in a two-electrode cell; thus, impedance between working electrode (cathode) and counter electrode (anode) was measured. The spectra of both pristine electrode and electrode corresponding to cycle 150 are satisfactorily fitted employing the equivalent circuit shown in the inset of Figure 4.14a. Both spectra display a depressed semicircle at high-intermediate frequencies. However, this single depressed semicircle likely involves two semicircles ascribed to two different processes, which overlap due to the fact that the two physical phenomena have very close relaxation frequencies.¹⁴ After the semicircle, a linear variation with a 45° slope is observed in both spectra in the low frequency range. The equivalent electrical circuit employed for data fitting has been previously used for related compounds by several authors.^{15, 16} Concerning the spectrum of the HP- β - V_2O_5 electrode after 4 cycles, the linear section was not properly observed due to data dispersion; therefore, the Warburg element was removed from the equivalent circuit corresponding to the fitting of this spectrum (inset of Figure 4.14b). Each element of the mentioned equivalent circuits is ascribed to a different physical-chemical process. R_{el} corresponds to the low resistance of the electrolyte and the electrochemical cell components, shown in the Nyquist plot as the x-intercept at high frequencies values. R_{SEI} resistance, in parallel with the CPE Q_{SEI} , accounts for the impedance of the sodium anode covered with a SEI passivating layer, caused by side reactions with the electrolyte at the operation potential. This R-CPE element is expressed as a depressed semicircle in the Nyquist plot. Afterwards, there is another parallel R-CPE element, which describes the resistance of the charge transfer process (R_{ct}) and the double electrical layer capacitance (Q_{dl}) at the electrode-electrolyte interface. CPEs have been employed instead of pure capacitors, since the system does not follow an ideal behavior (as deduced from the depressed semicircles), because of the presence of irregularities

on the electrode morphology and on its interface with the electrolyte (roughness, non-uniformity, etc). A CPE element is defined by its pseudocapacitance Q and its exponent n which accounts for the ideality of the system ($n = 1$ for an ideal, pure capacitor). Besides, the Warburg element is ascribed to the diffusion process of sodium ions into the particles of HP- β - V_2O_5 that are part of the electrode. Finally, the used equivalent circuit shows a CPE after the Warburg element. The pseudocapacitance of this element Q_{acc} models the deviation from the 45° slope of the spike observed in the low frequency range. This impedance behavior accounts for charge accumulation phenomena on the electrode surface once the maximum diffusion capacity (in terms of number of sodium ions) of the electrode material is reached.^{17, 18}

The red solid line depicts the fitting of experimental data to the equivalent circuits shown in the insets of Figure 4.14. The fitting results for resistances and pseudocapacitances are listed in Table 4.7 for the three different cycling states of HP- β - V_2O_5 . Due to the overlap of the two depressed semicircles elements from each spectrum, it would not be proper to extract conclusions regarding the changes in the individual processes associated with them. However, total sum of resistances $R_{SEI} + R_{ct}$ can be analyzed, which account for the resistance of sodium ion migration through both electrode-electrolyte interfaces (*i.e.* from positive and negative electrodes) and the charge transfer process in both electrodes. Therefore, it can be observed that total resistance of the cell with pristine electrode is the largest, which decreases considerably upon cycling, revealing some kind of activation process of the compound between pristine and sodiated states. This variation may be related with a change in the electrode-electrolyte interphase due to the formation of a different phase after an irreversible phase transition, which takes place in the very first discharge, as seen in CV profiles (Fig. 4.8). After 150 cycles, the sum of resistance has increased compared with that corresponding to cycle 4, as expected due to cell aging (concerning both positive and negative electrodes, as well as the electrolyte, due to consumption of sodium ions in the electrode-electrolyte interfaces).

Still, this resistance is much lower than that for the cell with pristine electrode. This points to the high kinetic limitation for sodium diffusion in pristine HP- β - V_2O_5 , which seems to be alleviated upon cycling.

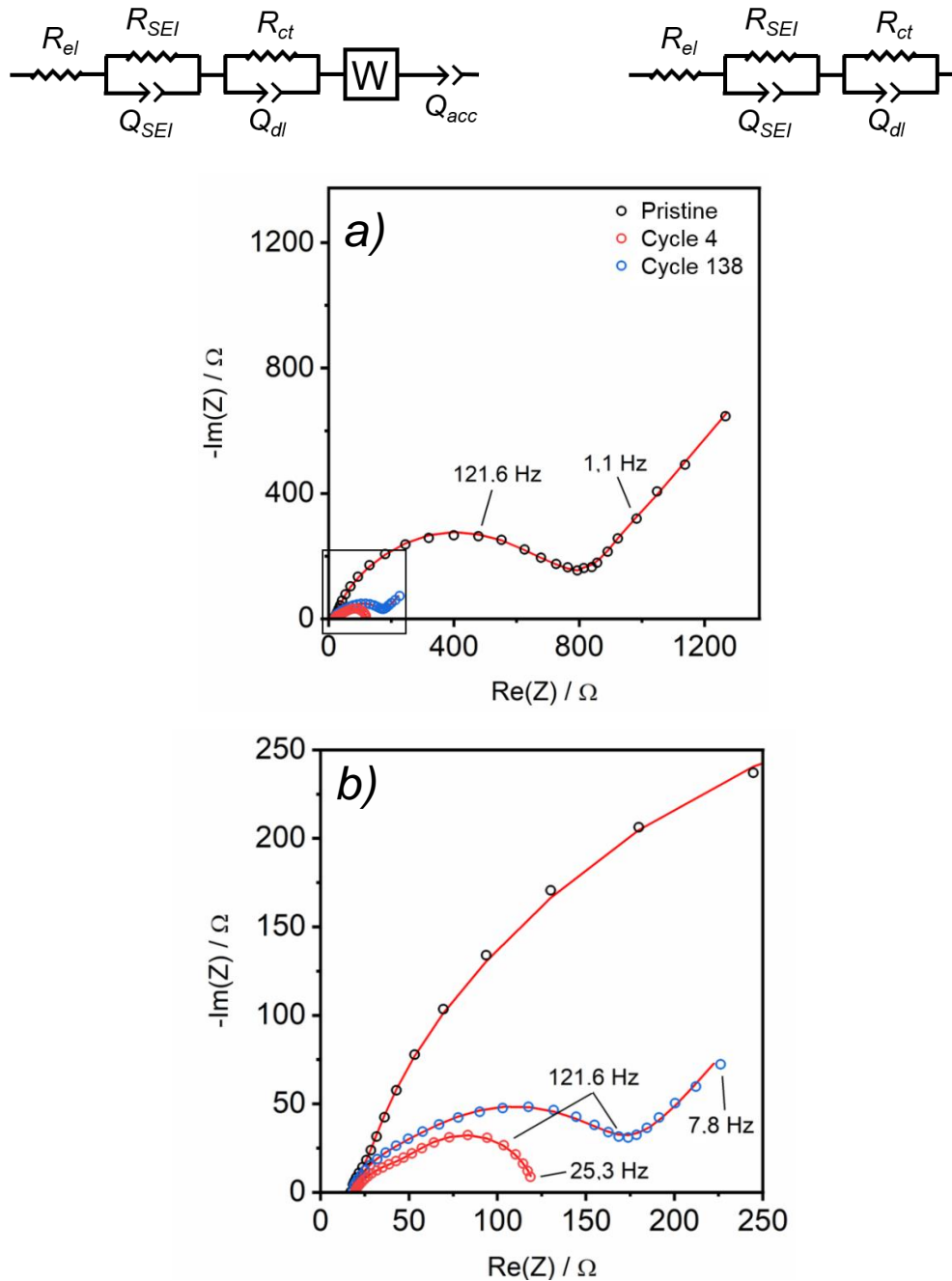


Figure 4.14. a) Nyquist plots of HP- β - V_2O_5 and their fitting (red line): pristine and after cycles 4 and 150; b) Detailed view of the selected region of Fig 4.14a. At the top of the figure, the equivalent electrical circuit on the left was employed for data fitting of pristine HP- β - V_2O_5 and after 150 cycles, while the circuit on the right was employed for data fitting of HP- β - V_2O_5 after 4 cycles. Frequency values for selected data points are provided as references.

Table 4.7. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for HP- β -V₂O₅ at pristine state, after 4 cycles and after 150 cycles.

		Pristine	Cycle 4	Cycle 150
R_{el} / Ω		17.08	17.77	19.34
R_{SEI} / Ω		650.4	33.74	38.36
CPE_{SEI}	$Q_{SEI} / F s^{n-1}$	4.56×10^{-6}	2.11×10^{-5}	4.75×10^{-6}
	n	0.82	0.70	0.76
R_{ct} / Ω		402.5	68.93	115.3
CPE_{dl}	$Q_{dl} / F s^{n-1}$	5.33×10^{-4}	2.14×10^{-5}	7.08×10^{-6}
	n	0.68	0.89	0.80
CPE_{acc}	$Q_{acc} / F s^{n-1}$	2.31×10^{-2}		5.89×10^{-2}
	n	0.61		0.54

The Warburg element causing the spike that appears in the low frequency range can be used for the determination of the sodium diffusion coefficient. From the experimental data shown in Figure 4.14, diffusion coefficient could only be calculated for the electrodes corresponding to pristine compound and cycle 150, since they display a Warburg element on their Nyquist plots. To determine D_{Na^+} , Equations 3.22 and 3.23 are employed. Figure 4.15 shows the determination of A_W , while Table 4.8 lists the required parameters for the calculation of the diffusion coefficient. It has been assumed that specific area value A does not change upon cycling, even if it likely does, since it is not possible to carry out BET adsorption measurements to determine this value from the electrode after 150 cycles, as the amount of

sample is not enough for this kind of experiments. In addition, pores and micropores could be completely covered by products derived from cycling, carbon, binder, electrolyte decomposition, etc. Molar volume V_M has been determined from crystallographic density of both compounds, and from unit cell volume and the number of molecules per unit cell. Regarding the sodium diffusion coefficient values obtained, it can be observed that D_{Na^+} of the pristine compound is one order of magnitude lower than that obtained after 150 cycles. These results support, as previously suggested, the kinetics limitation of the pristine compound inasmuch as sodium diffusion is impeded. However, sodium diffusion process improves upon cycling, as observed by the increase of D_{Na^+} .

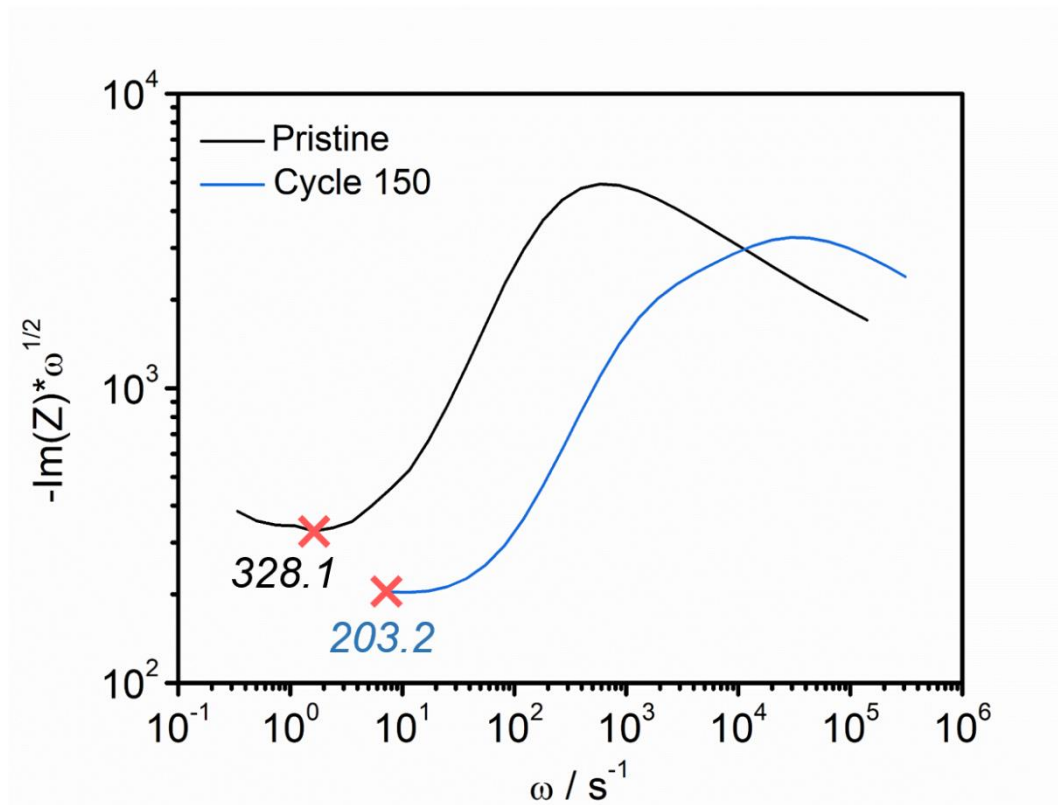


Figure 4.15. Graphic determination of the Warburg coefficient A_W of pristine HP- β - V_2O_5 and after 150 cycles. Red crosses indicate the curve minima, whose values are also reported.

Table 4.8. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient in pristine HP- β - V_2O_5 and after 150 cycles.

	Pristine	Cycle 150
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	48.08	73.49
$A / \text{m}^2/\text{g}$	2.9098	2.9098*
$dE/dx / \text{V mol}$	-59.835	-62.112
m / mg	5.198	5.198
$A_W / \Omega/\text{s}^{1/2}$	328.1	203.2
$D_{Na^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	1.81×10^{-13}	1.18×10^{-12}

* Assumed to be the same as in the pristine compound

Conclusions

Application of high-pressure and high-temperature on ambient pressure phase α -V₂O₅ leads to the high-pressure polymorph HP- β -V₂O₅. Results from XPS and XAS spectroscopies confirm that chemical composition and oxidation state of vanadium remains unchanged in both polymorphs. Upon the application of high pressure, a structural change of the vanadium-oxygen framework takes place, leading to a structure that is suitable for intercalation of sodium, even if high-pressure synthesis usually give rise to the formation of denser compounds with fewer vacancies available for intercalation. In addition, electrochemical chemistry of HP- β -V₂O₅ towards sodium makes this polymorph an interesting compound to be investigated as positive electrode material. Thus, for the first time, high-pressure polymorph HP- β -V₂O₅ is reported as a new sodium insertion material. It intercalates up to ca. 1 Na⁺ per formula unit in the 3.6 – 2 V potential range, which corresponds to a specific discharge capacity of 147 mAh/g. With regard to its potential application as positive electrode in sodium ion batteries, HP- β -V₂O₅ delivers an appealing specific energy of 410 Wh/kg. Nevertheless, the electrochemistry of HP- β -V₂O₅ vs Na⁺/Na shows some issues that need to be addressed, such as its moderate cyclability and poor electrochemical behavior at high current rates. The study of a *post-mortem*, cycled HP- β -V₂O₅ electrode allowed to detect an irreversible change on the structure and morphology upon sodium intercalation. However, this irreversibility enhances the electrochemical properties of the compound: after the transformation, a decrease of the charge transfer resistance and the increase of the sodium diffusion coefficient have been observed. Although high-pressure materials may show some limitations regarding large-scale production, the appealing electrochemical performance of HP- β -V₂O₅ reported in this chapter could trigger the exploration of new and simpler ways to synthesize this compound. Our attempts to synthesize HP- β -V₂O₅ through high-energy ball milling resulted unsuccessful so far, though.

References

1. Arroyo-de Dompablo, M. E.; Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U.; Moran, E. Are high pressure materials suitable for electrochemical applications? HP-V₂O₅ as a novel electrode material for Li batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (6), 1305-1310.
2. Enjalbert, R.; Galy, J. A refinement of the structure of V₂O₅. *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry* **1986**, 42, 1467-1469.
3. Filonenko, V. P.; Sundberg, M.; Werner, P. E.; Zibrov, I. P. Structure of a high-pressure phase of vanadium pentoxide beta-V₂O₅. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2004**, 60, 375-381.
4. Sears, V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News* **1992**, 3 (3), 26-37.
5. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.
6. Bullett, D. W. The energy band structure of V₂O₅: a simpler theoretical approach. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1980**, 13 (23), L595-L599.
7. López, G. P.; Castner, D. G.; Ratner, B. D. XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. **1991**, 17 (5), 267-272.
8. Zhu, K.; Qiu, H.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Chen, G.; Wei, Y. Synergetic effects of Al³⁺ doping and graphene modification on the electrochemical performance of V₂O₅ cathode materials. *Chemsuschem* **2015**, 8 (6), 1017-25.
9. Światowska-Mrowiecka, J.; Maurice, V.; Zanna, S.; Klein, L.; Marcus, P. XPS study of Li ion intercalation in V₂O₅ thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (18), 5644-5653.
10. Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, 135 (2), 167-175.
11. Tanaka, T.; Yamashita, H.; Tsuchitani, R.; Funabiki, T.; Yoshida, S. X-ray absorption (EXAFS/XANES) study of supported vanadium oxide catalysts. Structure of surface vanadium oxide species on silica and γ -alumina at a low level of vanadium loading. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions I* **1988**, 84 (9), 2987-2999.
12. Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P.; Maylotte, D. H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B* **1984**, 30 (10), 5596-5610.

13. Muller-Bouvet, D.; Baddour-Hadjean, R.; Tanabe, M.; Huynh, L. T. N.; Le, M. L. P.; Pereira-Ramos, J. P. Electrochemically formed α' -NaV₂O₅: A new sodium intercalation compound. *Electrochimica Acta* **2015**, 176, 586-593.
14. Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials* **1990**, 2 (3), 132-138.
15. Chang, Y. C.; Sohn, H. J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147 (1), 50-58.
16. Dolle, M.; Orsini, F.; Gozdz, A. S.; Tarascon, J. M. Development of reliable three-electrode impedance measurements in plastic Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148 (8), A851-A857.
17. Adams, K.; Gonzalez, A. F.; Mallows, J.; Li, T. Y.; Thijssen, J. H. J.; Robertson, N. Facile synthesis and characterization of Bi₁₃S₁₈I₂ films as a stable supercapacitor electrode material. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (4), 1638-1646.
18. Kim, D. J.; Ponraj, R.; Kannan, A. G.; Lee, H. W.; Fathi, R.; Ruffo, R.; Mari, C. M.; Kim, D. K. Diffusion behavior of sodium ions in Na_{0.44}MnO₂ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **2013**, 244, 758-763.

5 | Characterization of sodium intercalated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases ($0 < x \leq 1$)

Contents

1. The phase diagram of the Na – HP- β - V_2O_5 system
2. Structural characterization of HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases
3. Chemical characterization of HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases
4. Evaluation of kinetics and mass diffusion of sodium in HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases
 - 4.1. Determination of sodium diffusion coefficient from EIS
 - 4.2. Determination of sodium diffusion coefficient from PITT

Conclusions

References

In view of the several processes occurring during the electrochemical cycling of HP- β -V₂O₅ versus sodium and the voltage-composition profile exhibited by this compound, described in Chapter 4 of this work, the existence of several HP- β -V₂O₅ intercalated phases with different amount of sodium became evident. Therefore, in order to obtain a deeper comprehension of the behavior of HP- β -V₂O₅ upon cycling, sodium intercalated phases were characterized.

Thus, in this chapter, HP- β -V₂O₅ has been further investigated following the results presented in Chapter 4: on one hand, a deeper insight into the electrochemical behavior of this compound has been accomplished, as well as a study of the structural changes upon sodium intercalation and the crystalline structure of HP- β -Na_xV₂O₅ phases, employing *in situ/operando* SD. On the other hand, chemical characterization of the HP- β -Na_xV₂O₅ phases formed upon cycling was carried out, by means of XPS and *in situ/operando* XAS spectroscopies. Finally, HP- β -Na_xV₂O₅ phases were studied concerning their kinetics and mass diffusion processes.

1. The phase diagram of the Na – HP- β -V₂O₅ system

Figure 5.1 shows the open circuit voltage (OCV) of a cell bearing HP- β -V₂O₅ as the positive electrode and Na as the negative electrode, during the first discharge-charge cycle in galvanostatic intermittent mode (GITT). This technique allows to reduce polarization of the cell when compared with galvanostatic experiments at constant current (Fig. 4.9), since the system is allowed to get close to equilibrium conditions (regarding the voltage) before a new current pulse is applied (see Chapter 3, Section 6.1). In particular, the experiment consisted in applying a C/20 current during 30 min (corresponding to an increment of 0.025 Na⁺) followed by a relaxation lapse of 4 h. Voltage for this experiment ranged from 3.6 to 2.0 V. The upper voltage region is characterized by a long plateau centered at 3.3 V, which is ascribed to a first order phase transition (biphasic region). Around 3.1 V, potential steadily decreases in a narrow compositional range (region I),

indicating the existence of a narrow monophasic, or solid solution, region. Between 3.1 V and 2.9 V a pseudo-plateau is observed, likely corresponding to another two-phase region. The existence of a narrow solid solution separating two biphasic regions at a very close potential to each other is in good agreement with the fact that reduction peak A in the CV shown in Figure 4.8 seemed to involve at least two different processes. At ca. 2.6 V, a third plateau can be observed, which is ascribed to the reduction peak B from Figure 4.8. It separates two other narrow monophasic ranges (regions II and III). Taking into consideration these features from the discharge curve in Figure 5.1, the following compositional ranges can be assigned to individual sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases formed during the first reduction:

- a) Phase I: $x = 0.40 - 0.45 \text{ Na}^+$; $\text{Na}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_{0.45}\text{V}_2\text{O}_5$
- b) Phase II: $x = 0.65 - 0.7 \text{ Na}^+$; $\text{Na}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_{0.70}\text{V}_2\text{O}_5$
- c) Phase III: $0.9 - 1.0 \text{ Na}^+$; $\text{Na}_{0.90}\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaV}_2\text{O}_5$

Selected compositions for each solid solution region were $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ for Phase I, $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ for Phase II and NaV_2O_5 for Phase III, and from now on, these compositions will be used to represent the compositional ranges to which they belong. Formation of a NaV_2O_5 phase corresponds to the maximum amount of sodium that can be reversibly intercalated in HP- β - V_2O_5 in this voltage window (1 Na^+ per formula unit). The charge curve depicted in the GITT experiment shown in Figure 5.1 also displays voltage features similar to those observed in the discharge curve, though the region corresponding to the $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase is not clearly observed. It is important to note that, in the case of sodium intercalation, it is not unusual for the reaction path to proceed differently during discharge and charge, which caused controversy in deeply studied positive electrode materials, like NaFePO_4 .^{1, 2}

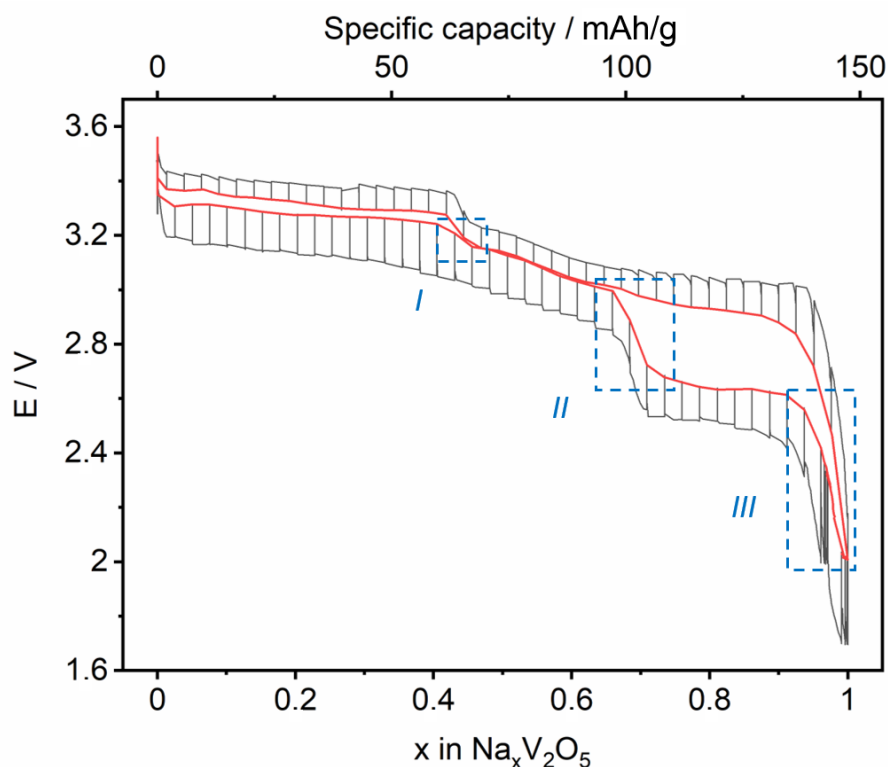


Figure 5.1. Open circuit voltage discharge-charge cycle of a sodium half-cell bearing HP- β - V_2O_5 as the positive electrode (red line). The black line depicts the potential steps, showing the relaxation of voltage. Sodiated phases I, II and III regions are highlighted.

Since the E vs. x profile (Fig. 5.1) seems to be quite complex, pointing to several structural phase transitions, a PITT experiment was run to shed light on the nature of these transformations and to determine the exact compositional ranges of the phases formed by sodium insertion. Figure 5.2 shows the evolution of current with time, *i.e.* current relaxation, and the voltage of the corresponding step. This profile corresponds to the reduction process, from OCV to 2 V, using 10 mV voltage steps every 8 hours. The blue line of Figure 5.2 links the last point of each current relaxation. Each peak traced by the blue line corresponds to a different redox process (much like in CV technique). Comparing these results with Figure 5.1, it can be concluded that the high voltage process, labelled as A₁ and A₂ in Figure 5.2 and assigned to the plateau centered at 3.3 V in Figure 5.1, consists in two different redox processes (as two peaks appeared). The pseudo-plateau

between 3.1 and 2.9 V (Fig. 5.1) is also originated by two different processes, represented by peaks B and C in Figure 5.2, which are separated by a valley. The same happens in the lower voltage intercalation process: two separated peaks, D and E, ascribed to two processes within the plateau observed at 2.6 V in Figure 5.1. Note that valleys correspond to voltage drops in the E vs. x curve (Fig. 5.1), which are ascribed to monophasic regions in that potential range.

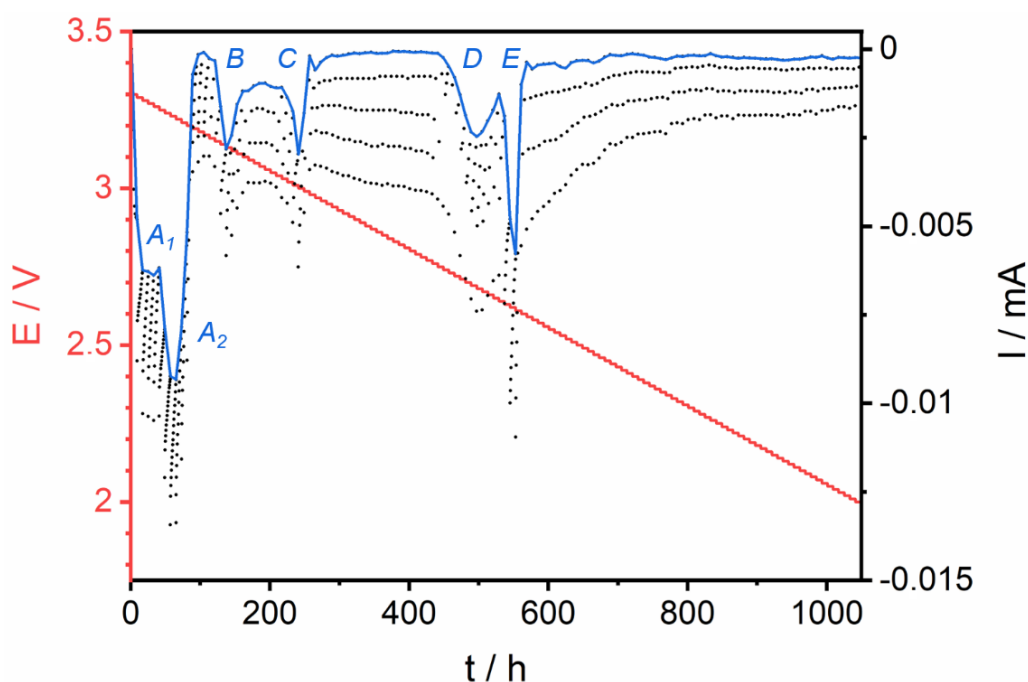


Figure 5.2. Potential/current evolution with time of a HP- β - V_2O_5 vs. Na cell run under potentiostatic intermittent conditions. The most relevant peaks are marked.

Figure 5.3 shows a more detailed view of selected regions of the current vs. time profile seen in Figure 5.2. Figure 5.3a displays peaks A₁ and A₂. In both peaks, *I* relaxation from ascending and descending sides display different shape, *i.e.* these peaks are asymmetric: on the descending side current relaxes faster than on the ascending side. Thus, it can be concluded that both A₁ and A₂ peaks account for biphasic phase transitions.

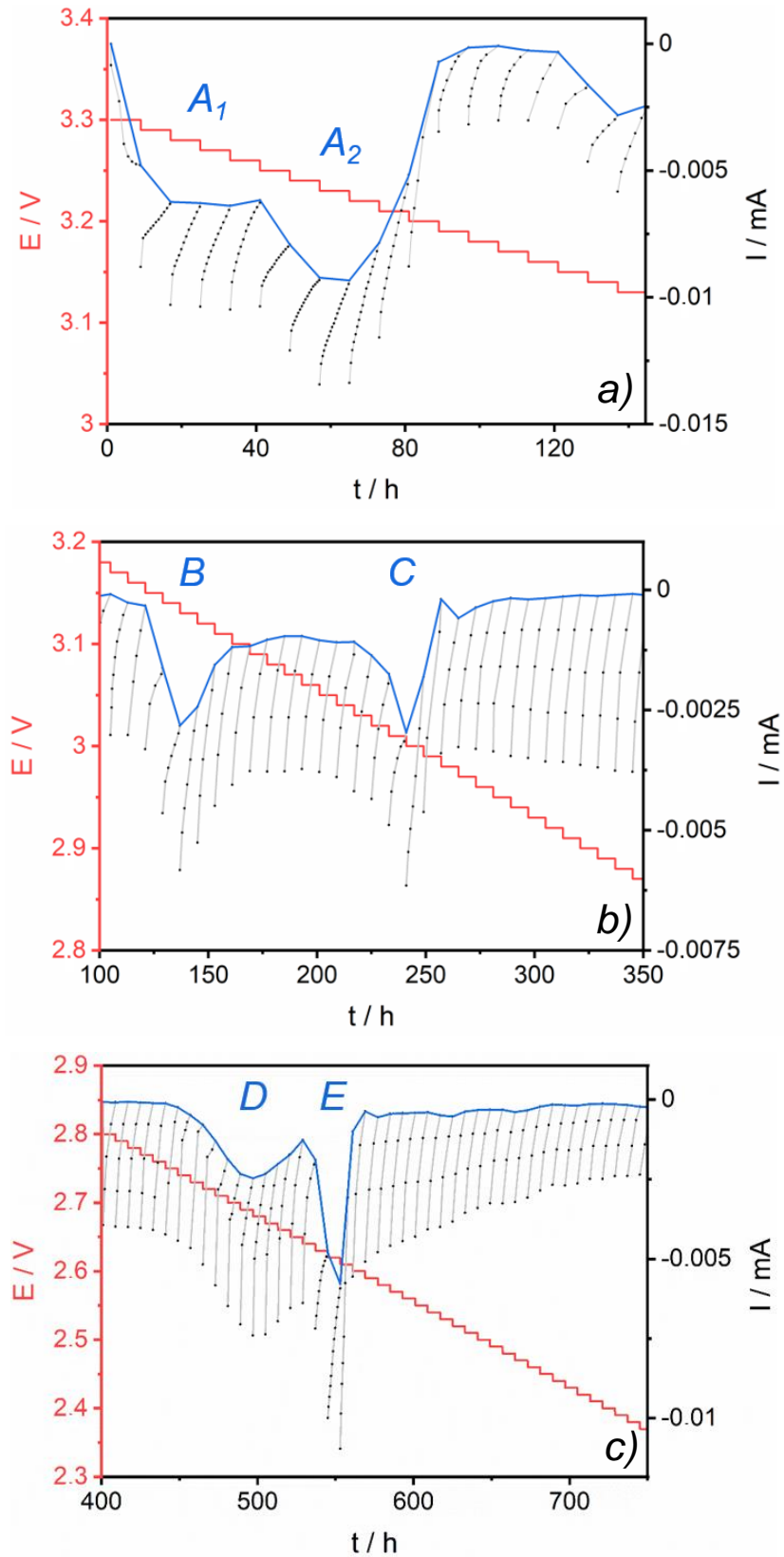


Figure 5.3. Detailed view of selected sections of the potential/current vs. time plots displayed in Figure 5.2.

In the case of peaks B, C, D and E (Figs. 5.3b and 5.3c), the behavior of the current relaxations at both sides of the maxima is different as well, pointing also to biphasic transformations. On the other hand, in Figure 5.3 several valleys can be observed, which are ascribed to solid solution regions. In a monophasic region, current follows Cottrell's law.³ In every valley observed in Figure 5.3, only a section from Cottrell behavior can be observed (without displaying the asymptotic section where current remains constant due to limitations concerning the duration of the experiment). Nonetheless, identical behavior of current relaxation at each potential step within these valleys likely implies that they are monophasic regions.

Figure 5.4 shows voltage and current evolution versus the amount of intercalated sodium, allowing to determine the compositional range of the previously described biphasic (plateaus) and monophasic regions. $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 phases observed in GITT experiment (Fig. 5.1) are also detected by PITT technique, corresponding to the valleys between peaks A_2 and B, C and D, and from peak E to the lower potential limit, respectively. Nevertheless, PITT results suggest the existence of another monophasic region (phase I') between $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phases, which is ascribed to the valley between peaks B and C of Figure 5.2. A similar case is detected in another single phase (phase II') between $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 phases, assigned to the narrow valley between peaks D and E. Thus, the combination of both techniques, GITT and PITT, allows to determine the following phases and their compositional ranges:

- a) Phase I: 0.45 Na^+ (nearly defined composition); $\text{Na}_{0.45}\text{V}_2\text{O}_5$
- b) Phase I': 0.55 – 0.60 Na^+ ; $\text{Na}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{Na}_{0.60}\text{V}_2\text{O}_5$
- c) Phase II: 0.70 Na^+ (nearly defined composition); $\text{Na}_{0.70}\text{V}_2\text{O}_5$
- d) Phase II': 0.83 Na^+ (nearly defined composition); $\text{Na}_{0.83}\text{V}_2\text{O}_5$
- e) Phase III: 0.9 – 1.0 Na^+ ; $\text{Na}_{0.90}\text{V}_2\text{O}_5$ – NaV_2O_5

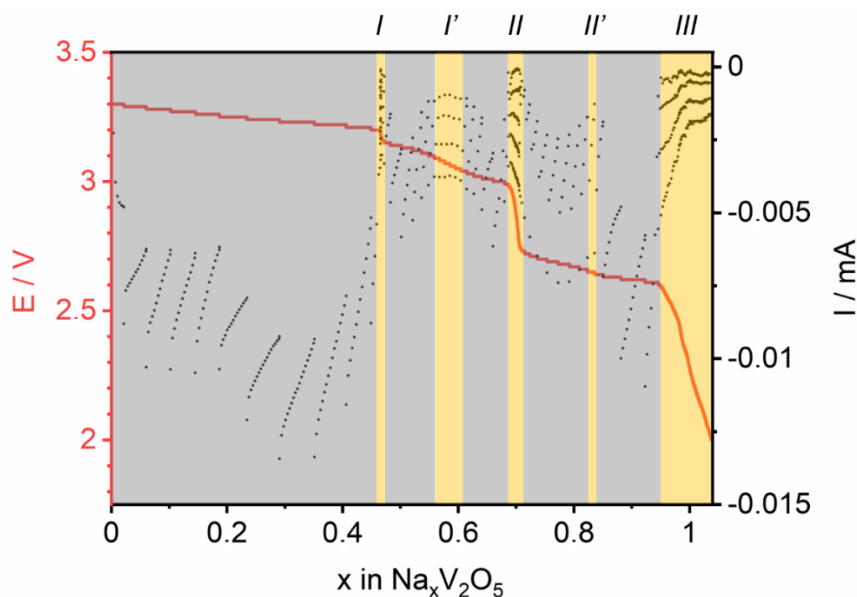


Figure 5.4. Potential/current as a function of intercalated sodium of a HP- β - V_2O_5 vs. Na cell run under potentiostatic intermittent conditions. Single phase and biphasic regions (labelled at the top) are shaded in yellow and grey, respectively.

2. Structural characterization of HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases

Structural changes of HP- β - V_2O_5 during the electrochemical cycling have been analyzed by *in situ/operando* synchrotron diffraction (SD). Figure 5.5 depicts the evolution of operando SD patterns along a full discharge-charge cycle of a HP- β - V_2O_5 vs. Na cell. In addition, E vs. x profile is included, which allows to establish a correspondence between amount of intercalated sodium and SD patterns. Selected 2θ regions of the SD patterns are shown for the sake of clarity. Before analyzing operando SD results, it is important to note that x values are not expected to match up with the previously described compositional ranges of sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases, since electrochemical cycling was not performed under equilibrium conditions due to the limited beamtime available for operando SD measurements. In addition, in this particular experiment, the OCV voltage of the *in situ* cell is somewhat low, indicating that before starting the experiment, the cell has suffered a short process of discharge, *i.e.* HP- β - V_2O_5 had already intercalated a certain amount of sodium (around $x = 0.2$) before applying the current.

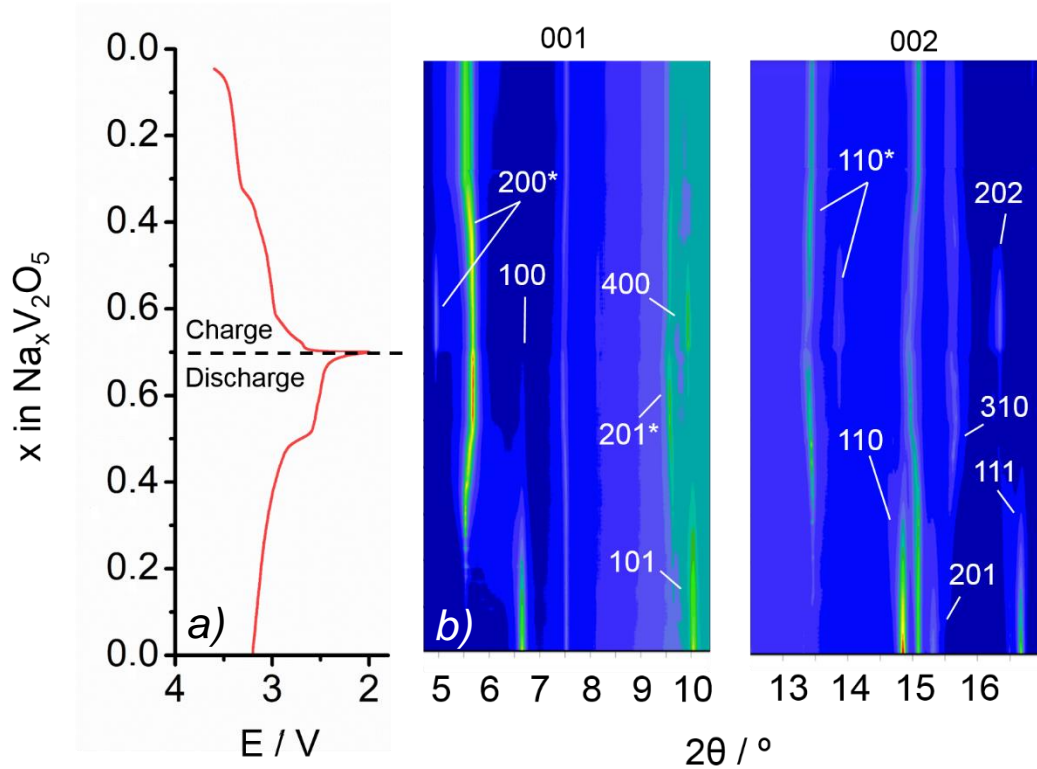


Figure 5.5. a) E vs. x profile of an *in situ* sodium half-cell bearing HP- β - V_2O_5 as positive electrode, employed to establish a correspondence between the state of charge of the cell and the contiguous SD patterns; b) Contour plot of SD patterns for selected regions collected during the electrochemical cycling. Selected reflections are labelled; new reflections coming from the change of space group are marked with asterisks.

Starting from the bottom of the plot, Figure 5.5 shows that the 100 and 110 reflections of pristine phase, located at $2\theta = 6.6$ and 14.8° respectively, are present along the entire discharge process likely due to a slow kinetics of the subsequent transformations. Around $x = 0.1$, new peaks develop indicating the transformation into the first sodiated phase, thus confirming the biphasic nature of the transformation from pristine compound to $\text{Na}_{0.40}\text{V}_2\text{O}_5$ phase. This sodiated phase exhibits a different structure to that of HP- β - V_2O_5 .

A first attempt to solve the structure of the new formed phase with space group $P2_1/m$ (space group of pristine HP- β - V_2O_5) was unsuccessful. The SD pattern of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ could be successfully indexed with a monoclinic cell of

$a = 17.1623(8)$ Å, $b = 3.59483(9)$ Å, $c = 6.30241(3)$ Å and $\beta = 86.293(39)^\circ$. The lattice parameters of the bc plane are essentially unchanged by the sodium intercalation, while the a parameter is approximately twice as large as the basal spacing along a (Fig. 5.6) when referred to the hypothetical unit cell of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase if indexed with space group $P2_1/m$. The systematic extinction observed in the SD pattern ($h + k = 2n$) suggests that the primitive cell of the pristine HP- β - V_2O_5 (space group $P2_1/m$) has changed into a centered cell with the space group $C2/m$. This change indicated that the HP- β - V_2O_5 crystalline layers are mutually shifted parallel to the plane along the b -axis by $b/2$ to have a different polytype.

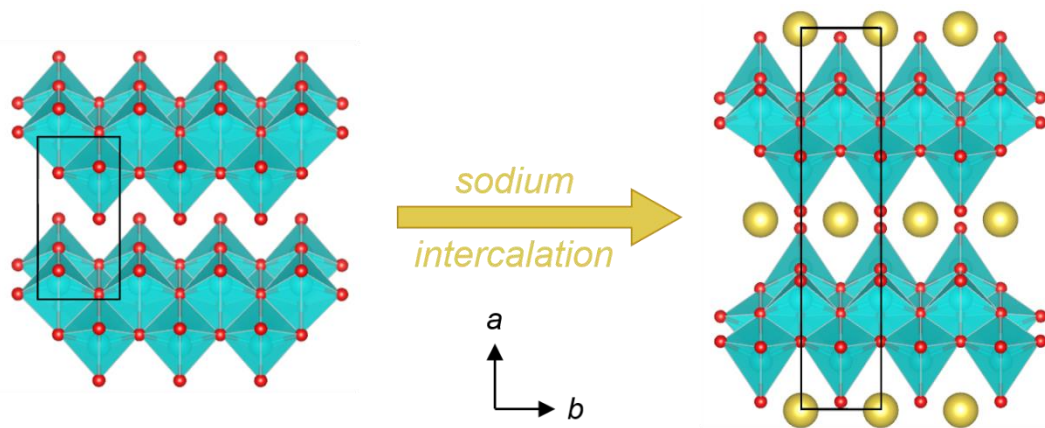


Figure 5.6. Representation of the structural change of HP- β - V_2O_5 caused by the sodium intercalation: note how the octahedra configuration change from a zigzag type to a stacking type. Black line indicates the unit cell projected along the c direction.

In the same way as the 100 reflection of HP- β - V_2O_5 (space group $P2_1/m$), the 200^* reflection in $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ (space group $C2/m$) is related to the basal interlayer spacing (d), that is, between octahedra layers. Since the monoclinic angle β is very close to 90° , distances ascribed to these reflections correspond roughly to the interlayer spacing (d). $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ presents a larger interlayer spacing than HP- β - V_2O_5 , since the 200^* reflection in $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ (at circa $2\theta = 5.5^\circ$) show up at much lower 2θ values than the 100 reflection in HP- β - V_2O_5 . Taking this into account, the basal spacing (d) increased from 7.12 Å in HP- β - V_2O_5 to 8.60 Å in $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$. This fact points to the intercalation of sodium between HP- β - V_2O_5 layers, which

causes the expansion of the interlayer spacing to accommodate the large sodium ions.

As previously mentioned, due to the lack of equilibrium conditions and likely to the slow kinetics of the phase transition, $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ single phase region is always accompanied by residual pristine HP- β - V_2O_5 . Moreover, the pristine phase has not totally faded out when $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ itself starts to undergo another phase transition into $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase. It is important to note that Phase I' $\text{Na}_{0.55}\text{V}_2\text{O}_5$, expected to be observed between $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ (together with its two adjacent biphasic regions towards $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$), have not been detected in the SD patterns. This fact indicates that these phases with near compositional ranges are very closely structurally related, thus appearing as a continuous solid solution region in SD measurements, as deduced from the shift of 200^* and 110^* peaks in the compositional range $x = 0.4 - 0.55$. If one assumes that the $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase (as well as the NaV_2O_5 phase described below) exhibits a similar structure to that of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, with space group $C2/m$, the shift of the 200^* reflection towards higher angle values indicates that the interlayer spacing slightly decreases. This may be due to a rearrangement of octahedra layers in order to better accommodate a larger amount of intercalated sodium ions. However, the shift of the 200^* reflection could also be caused by a change in the monoclinic angle β . Besides, whether the existence of the intermediate Phase I', detected by PITT is due to a different ordering of sodium ions in the interlayer space could not be determined at this point. This would require a deeper analysis of sodiated compounds by electron diffraction. However, these are difficult to prepare chemically due to their narrow compositional range.

The last phase transition, at the end of the discharge process, from $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ into NaV_2O_5 goes through an elusive, almost stoichiometric phase, Phase II' $\text{Na}_{0.83}\text{V}_2\text{O}_5$, as detected by PITT. Thus, the last compositional range involves two biphasic transformations as well: from $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ into Phase II' and from Phase II' into NaV_2O_5 phase. In this last

region, there is an apparent decrease in intensity of the 200^* and 110^* reflections of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$, accompanied by an increase in intensity of two new reflections at $2\theta = 5^\circ$ and 13.7° respectively, as expected for a biphasic transformation. These new reflections have been indexed as the 200^* and 110^* reflections of NaV_2O_5 , according to the same monoclinic system $C2/m$. This phase transformation is also deduced from the increasing intensity of 400 and 202 reflections. However, much like in the formation of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, the NaV_2O_5 phase is always accompanied by a certain amount of the previous solid solution phase, $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$, since this phase transformation has not been totally accomplished when the charge sweep starts. This finding shows again the slow kinetics of these transitions, which are not completely achieved under the non-equilibrium conditions of the *in situ/operando* experiment.

From these observations, it seems quite clear that limited kinetic of sodium intercalation dominated the non-equilibrium data recorded under constant current (Fig. 4.9), highlighting the importance of equilibrium PITT and GITT experiments (Figs 5.1 and 5.2) to fully characterize this system. Note that NaV_2O_5 formation takes place even after the discharge sweep has ended, since the recorded potential shown in Figure 5.5 is not the equilibrium potential. In addition, NaV_2O_5 peaks fade out before transformation of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ into NaV_2O_5 is totally achieved (that is, before $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ peaks have totally disappeared). Specifically, NaV_2O_5 is totally transformed back into $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ once $x = 0.5$ has been reached, already during the charge sweep. Thus, it can be deduced that this *operando* SD study must not be employed for determining compositional ranges (nonetheless, they were determined from experiments performed under equilibrium conditions, like GITT and PITT techniques). However, these measurements have been very useful for solving the structure of sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases.

Regarding the charge process, Fig. 5.5 depicts the mentioned biphasic transformation from NaV_2O_5 to $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$, as well as the (apparent, as mentioned above) solid solution transformation of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ back into $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$. However, $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ does not revert to the pristine compound in

the high voltage range, and the structure retains the structural characteristics of the sodiated phases instead, even after full sodium extraction. Therefore, it can be concluded that, during the first discharge, an irreversible structural change occurs, leading to the formation of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$. Nevertheless, the new compound formed, denoted as new polymorph κ - V_2O_5 upon full sodium extraction on charge, is able to further (de)intercalate sodium reversibly.

Sequential fitting of operando SD patterns was carried out, aiming to observe the evolution of structural parameters with progress of sodium intercalation. Figure 5.7 depicts the evolution of a , b , c and β cell parameters, as well as unit cell volume, versus the amount of intercalated sodium. It is important to note that the a parameter and the unit cell volume are plotted considering the same hypothetical primitive unit cell of V_2O_5 for the sake of comparison, albeit $Z = 2$ for HP- β - V_2O_5 and $Z = 4$ for the sodiated phases. At the top of the plot, phases present at a given x value are listed. In the region corresponding to the biphasic transformation from pristine HP- β - V_2O_5 into $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ (Phase I), increase of a , b and c parameters is observed, which accounts for the expansion of the unit cell caused by the intercalation of the sodium ions into the HP- β - V_2O_5 structure. Regarding the solid solutions corresponding to Phase I, only b and β parameters significantly increase. As noted from the SD patterns, transformation of Phase I $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ into Phase II $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ causes the a parameter to slightly decrease, probably due to a rearrangement of HP- β - V_2O_5 octahedra layers, which is supported by the fact that b and c parameters do increase along the phase transformation. Finally, transformation of Phase II $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ into Phase III NaV_2O_5 involves another remarkable increment of the a and β parameters whereas b and c slightly decrease, which leads to a quite significant overall increase of the unit cell volume for such amount of sodium ions in the interlayer space.

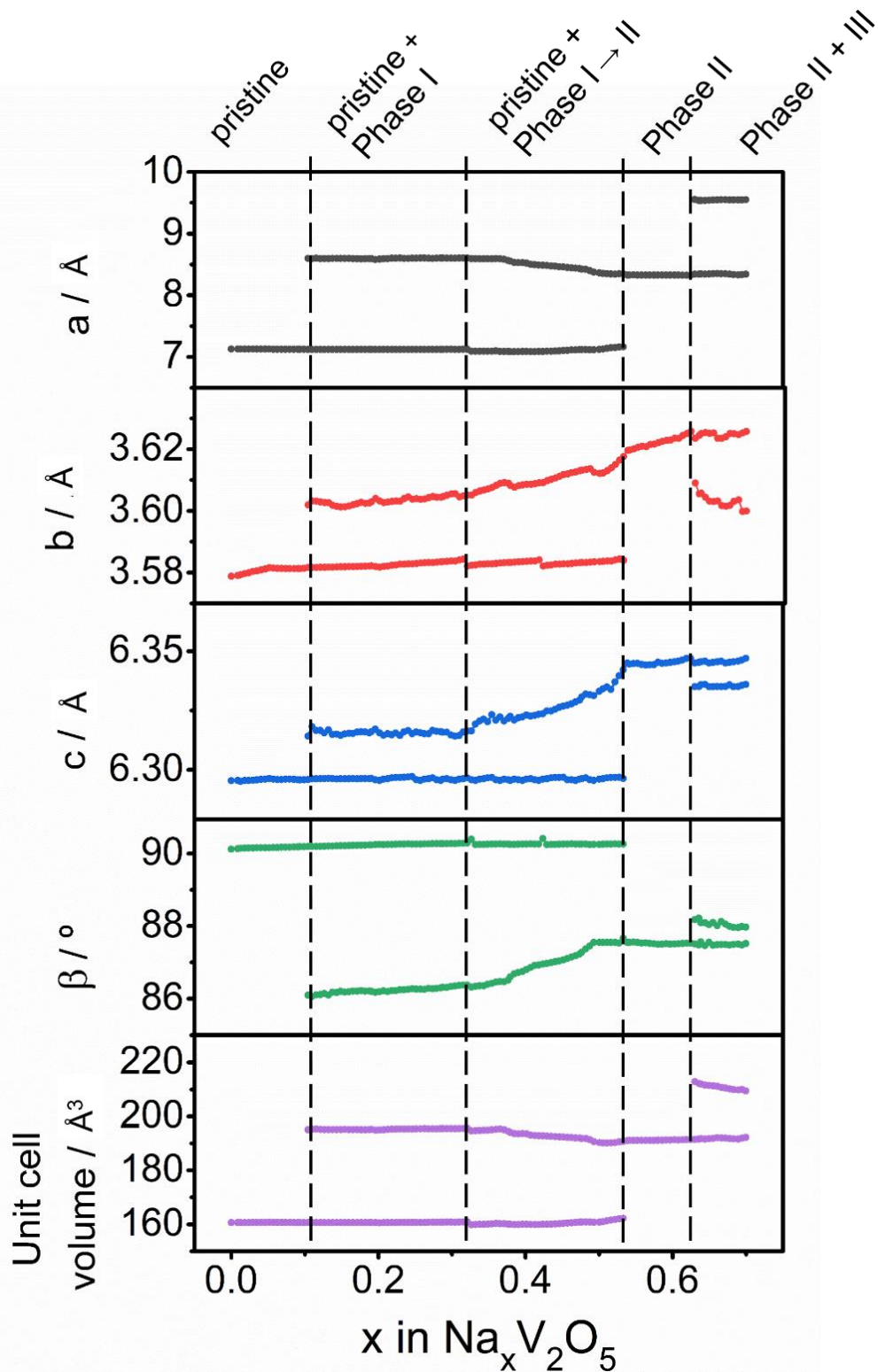


Figure 5.7. Evolution of cell parameters a , b , c , angle β and unit cell volume obtained from an *in situ* HP- β - V_2O_5 versus Na cell. Phases formed and their compositional ranges are indicated. + sign corresponds to coexistence of two or more phases, while arrows indicate solid solution phase transitions. Cell parameter a and unit cell volume are plotted considering the same primitive unit cell.

Figure 5.8 shows SD patterns corresponding to each sodiated phase, as well as 2θ position of HP- β - V_2O_5 reflections and SD data from κ - V_2O_5 . SD pattern of each phase fitted by Rietveld refinement, as well as the corresponding refined atomic positions can be found in Appendix A. In the case of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 phases, which do not exhibit the expected single phase patterns due to kinetics impediment as above explained, SD patterns with the highest phase contribution of these particular single phases were selected. In the SD pattern of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, some reflections from HP- β - V_2O_5 can be observed. SD patterns of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ show minor differences, like the slight shift of the most intense 200 reflection observed in the low angular range. Thus, in the SD pattern corresponding to composition NaV_2O_5 , reflections of the $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase are clearly more evident than those of NaV_2O_5 , though this is the pattern with the most intense signals from NaV_2O_5 . Finally, the SD pattern of κ - V_2O_5 is very similar to that of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, which evidences the irreversible changes between pristine compound and $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ at the beginning of the first discharge. Refined crystal parameters obtained by means of the Rietveld method are reported in Table 5.1, which also includes previously determined cell parameters of pristine HP- β - V_2O_5 for comparison. Considering that interlayer spacing roughly corresponds to a lattice parameter in HP- β - V_2O_5 , and $a/2$ in the sodiated phases, this spacing increases from 7.12 Å in the pristine compound to 8.58 Å in $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, 8.35 Å in $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$, and 9.54 Å in NaV_2O_5 . This is in good agreement with the observed shift of the 100 reflection in pristine HP- β - V_2O_5 and 200 reflection in HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and κ - V_2O_5 phases, respectively.

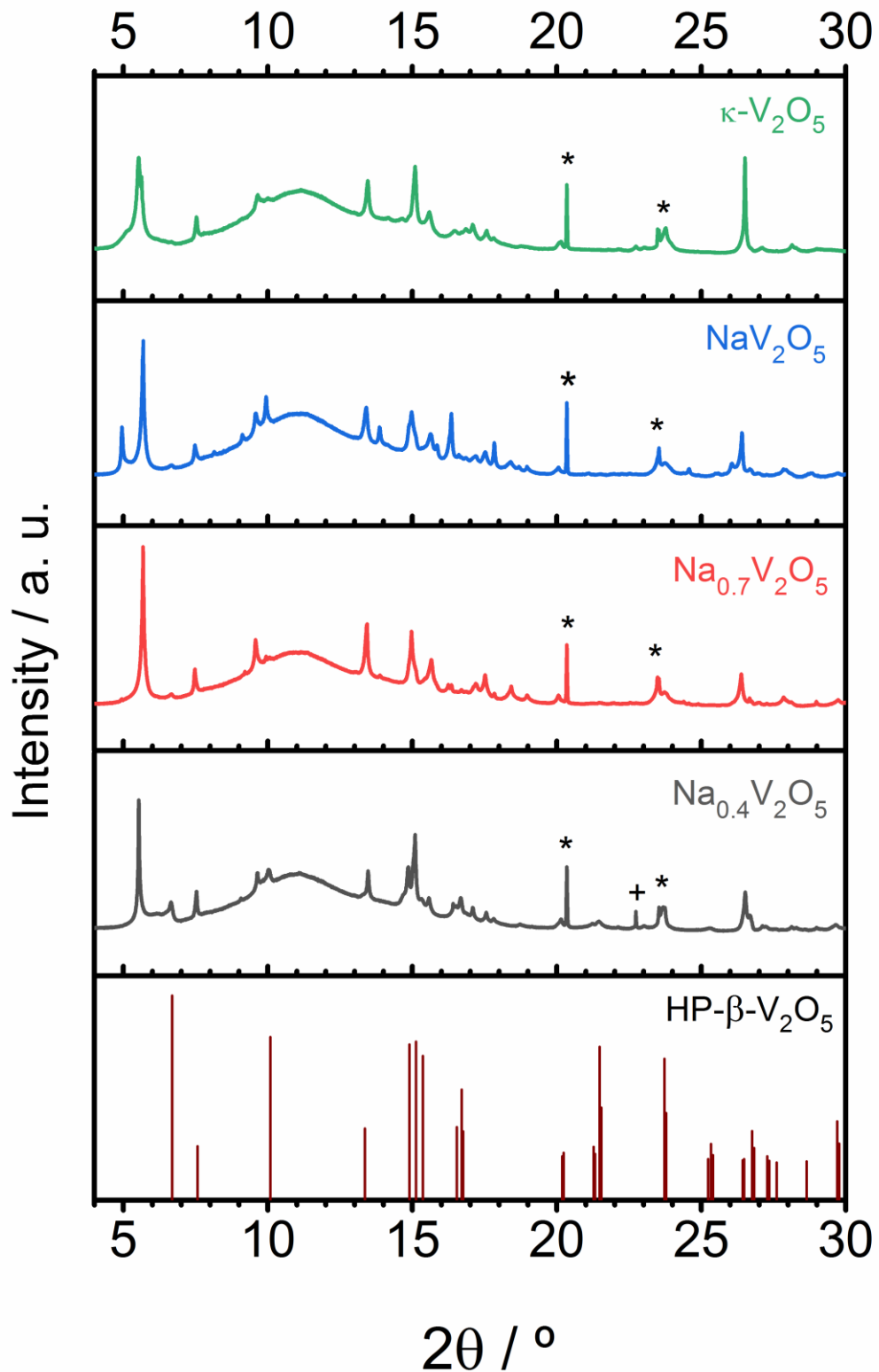


Figure 5.8. Selected angular range of SD patterns of the sodiated phases formed during an electrochemical cycle. HP- β - V_2O_5 reflections have been included for the sake of comparison. Reflections coming from sodium (+ sign) and aluminum (asterisks) are shown.

Table 5.1. Refined crystallographic parameters for pristine HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases formed during the first discharge-charge cycle.

	HP- β - V_2O_5	$\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$	NaV_2O_5	κ - V_2O_5
$a / \text{\AA}$	7.12106(7)	17.1623(8)	16.6951(6)	19.0874(8)	17.1378(4)
$b / \text{\AA}$	3.57449(4)	3.59483(9)	3.62352(7)	3.60531(6)	3.60011(7)
$c / \text{\AA}$	6.29023(6)	6.30241(3)	6.35912(5)	6.38056(7)	6.29631(8)
$\beta / ^\circ$	90.088(44)	86.293(39)	87.558(47)	88.938(58)	86.329(34)
Unit cell volume / \AA^3	160.112(3)	388.407(7)	384.349(8)	426.411(7)	387.674(8)

3. Chemical characterization of HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases

In order to probe the chemical and electronic environment of vanadium atoms during the electrochemical cycling, operando XAS measurements were performed in the vanadium K-edge energy range on an *in situ* cell bearing HP- β - V_2O_5 as positive electrode. HP- β - V_2O_5 pristine powder and VO_2 were used as references for V^{5+} and V^{4+} oxidation states, respectively. In Figure 5.9a, vanadium K-edge spectra collected along a full electrochemical cycle are compared with reference data. As expected, pristine state shows a very similar profile to that of HP- β - V_2O_5 , concerning pre-edge signal as well as edge position. This confirms that oxidation state of vanadium at the very beginning of electrochemical cycling is V^{5+} . Observed pre-edge signal corresponds to electronic transitions between 1s and bound *p*-hybridized *d*-states^{4, 5} which take place when centrosymmetry of vanadium site is lost.

During the discharge process, both pre-edge signal and edge positions progressively shift towards lower energy values, pointing to the reduction of vanadium, which is caused by sodium intercalation into HP- β - V_2O_5 . In addition, pre-edge signal undergoes a decrease of intensity, suggesting modifications of the vanadium environment with sodium intercalation towards higher symmetry configurations. Besides, two isosbestic points can be observed at the pre-edge signal and the near-edge regions. These two points indicate the presence of phase transformations that take place during the discharge process, which were also detected in *operando* SD data. On the other hand, during the charge process, both pre-edge peak and edge positions shift back towards higher energy values with sodium extraction, depicting a similar behavior (in the opposite way) as seen in the discharge process. In addition, spectra sequence of the discharge greatly resembles that of the charge. This agrees with the reversible character of sodium intercalation/de-intercalation after formation of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, even if an irreversible structural change takes place during the first discharge (observed in *operando* SD results of sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases), which cannot be detected by XAS. This is also in good agreement with the E vs. x electrochemical diagrams, in which it was observed that extraction of all the previously intercalated sodium from the structure of NaV_2O_5 is possible, leading to the formation of the new sodium-free phase κ - V_2O_5 . Derivative plots of absorbed radiation are depicted in Figure 5.9b and they allow to confirm previous statements: during the discharge process, HP- β - V_2O_5 spectra shifts from V^{5+} -like behavior towards V^{4+} profile; and when charge process takes place, spectra shift back towards the initial state up to fully charged κ - V_2O_5 , showing the full re-oxidation of vanadium upon formation of this new V_2O_5 polymorph.

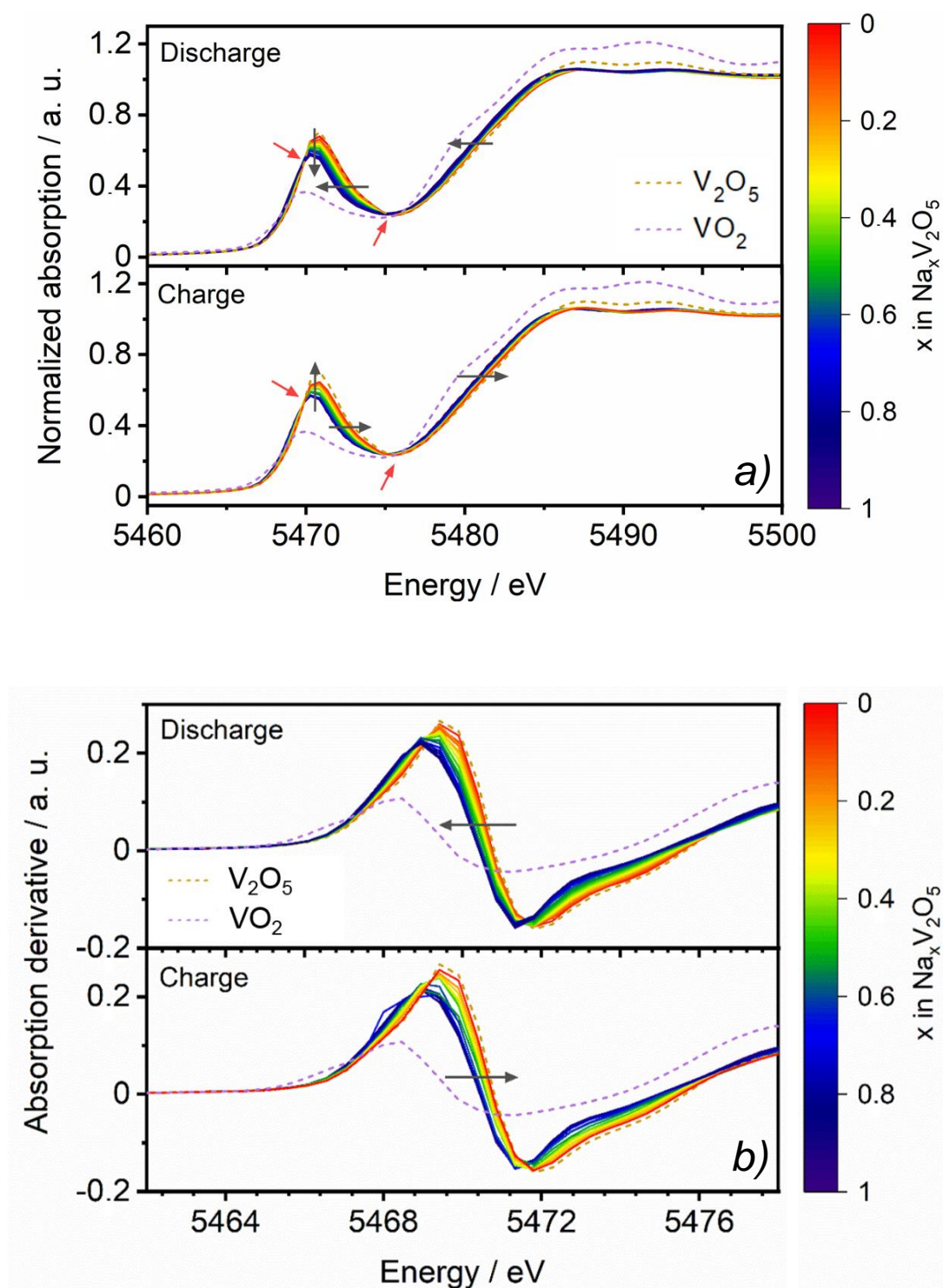


Figure 5.9. a) Waterfall plot of X-ray absorption spectra measured in an *in situ* sodium half-cell of HP- β - V_2O_5 during a discharge-charge cycle; and b) derivative plot of absorption spectra displayed in Fig. 5.9a. Color scale indicates the amount of intercalated sodium. Black arrows: shift of the spectra; red arrows point to isosbestic points.

Figure 5.10 shows absorption spectra and the graphical plot of its derivative, respectively, of the previously detected HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ sodiated phases. In both plots, the previously described shift trend can be observed. Variation of vanadium oxidation state is clearly observed in the pre-edge signal, while it is more difficult to discern at the edge, since in this case, shifting in absorption spectra is not only affected by the oxidation state but also by the structure of the compound, and it has been shown above that structure indeed changes along the different sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases.

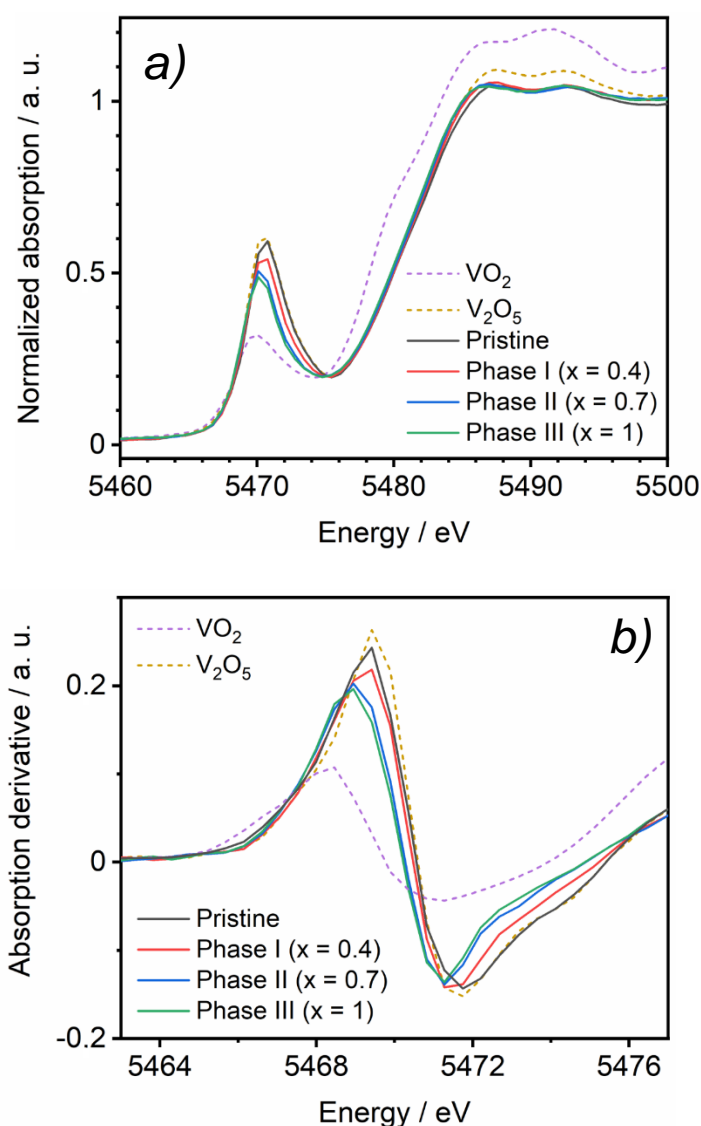


Figure 5.10. a) X-ray absorption spectra of HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases, b) derivative plot of absorption spectra displayed in Fig. 5.10a. HP- β - V_2O_5 and VO_2 spectra have been included as reference for V^{5+} and V^{4+} oxidation states, respectively.

The resemblance of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 spectra when compared with pristine HP- β - V_2O_5 and $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ is remarkable. A possible explanation is that the transformation of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ into NaV_2O_5 has been barely achieved at the time that discharge process finishes, since the system was not allowed to reach equilibrium conditions, as evidenced from operando SD measurements. Since the amount of the newly formed phase NaV_2O_5 is relatively small, a spectrum similar to that of the $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase is observed.

XPS experiments, performed on *ex situ* electrodes having different amounts of intercalated sodium (Fig. 5.11), confirm the conclusions extracted from XAS results. Through this procedure, it was possible not only to “mimic” the *in situ* conditions from XAS experiments but also to analyze the samples under equilibrium conditions. XPS spectra were calibrated according to metal-O signal at 530 eV,⁶ employing HP- β - V_2O_5 powder data as a reference as well. Concerning XPS results, it can be seen in Figure 5.11 that the V^{5+} signal⁷ decreases when intercalating sodium in HP- β - V_2O_5 , *i.e.* when discharging the cell, while signal coming from V^{4+} gets more intense. In addition, both signals show a similar intensity when $x = 1 \text{ Na}^+$. On the other hand, after fully charging, both peaks come back to an intensity ratio similar to that of pristine compound. From these results, it can be said that vanadium indeed undergoes a reduction from V^{5+} to V^{4+} along the sodium intercalation process, reaching a formal oxidation state of 4.5+ when discharging the cell down to 2 V, corresponding to the intercalation of 1 Na^+ . In addition, when the cell is fully charged, vanadium oxidation state increases back up to V^{5+} , much like pristine HP- β - V_2O_5 , which brings light on the reversible character of sodium insertion/extraction process after $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ formation. Finally, note that the observed variation of oxygen signals, specifically of oxygen-carbon peaks located at 532 – 534 eV, is due to the surface contamination, which is difficult to avoid, since this technique is very sensitive to the sample surface.

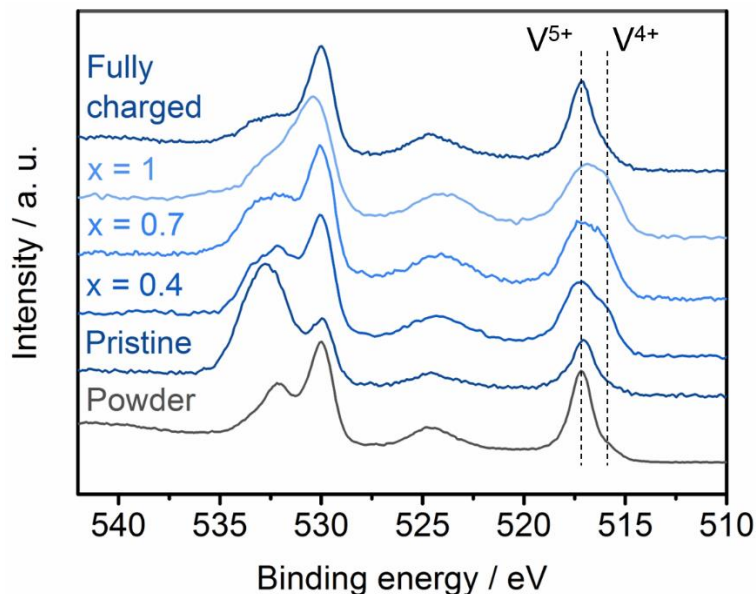


Figure 5.11. XPS spectra of *ex situ* HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ electrodes with different sodium contents. The spectrum of HP- β - V_2O_5 powder is included as a reference. V^{5+} and V^{4+} peaks are labelled.

4. Evaluation of kinetics and mass diffusion of sodium in HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases

4.1. Determination of sodium diffusion coefficient from EIS

As described in Chapter 3, Section 7.1, sodium diffusion coefficient can be determined by the combination of EIS, GITT and BET experiments. Regarding EIS, data required for D_{Na^+} calculation is extracted from the fitting of the low frequency response to a Warburg element. Figure 5.12 shows Nyquist plots collected at the potentials for which selected single phases were detected in GITT experiments, *i.e.* pristine compound, $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$, NaV_2O_5 , as well as fully charged κ - V_2O_5 . Before getting into D_{Na^+} calculation, a brief discussion of impedance results is made. First of all, it is important to mention that these measurements were carried out by means of a 3-electrode cell, which separates impedance contributions from both positive and negative electrode. Thus, in Figure 5.12, impedance measured between the cathode, or working electrode (WE), and the reference electrode (RE), made of Na metal, is depicted. Also, Figure 5.12 shows the equivalent circuits employed for data fitting in each case.

As for the total sum of resistance R_{tot} (which accounts for the resistance opposed by the charge transfer process R_{ct} and the resistance experienced by the sodium ions going through the insulating cathode electrolyte interface R_{CEI}), it can be observed (Table 5.2 and Fig. 5.13) that after a high initial value corresponding to the pristine compound, it decreases in $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, and then, undergoes an increment with sodium intercalation. Such increase could be ascribed to a progressive accumulation of sodium ions at the positive electrode-electrolyte interface that prevents oncoming sodium ions (de)solvation, or to a phase transformation that may change the nature of the CEI. Afterwards, when fully charging the cell, *i.e.* coming back to $x = 0$, a lower total impedance compared with the pristine compound is obtained. The decrease of total resistance R_{tot} ($R_{\text{ct}} + R_{\text{CEI}}$) between pristine compound and $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, and the lower impedance observed at $x = 0$ after a full cycle are in agreement with the irreversible transformation that takes place at the beginning of the sodium insertion process, inasmuch as pristine HP- β - V_2O_5 is not recovered upon oxidation.

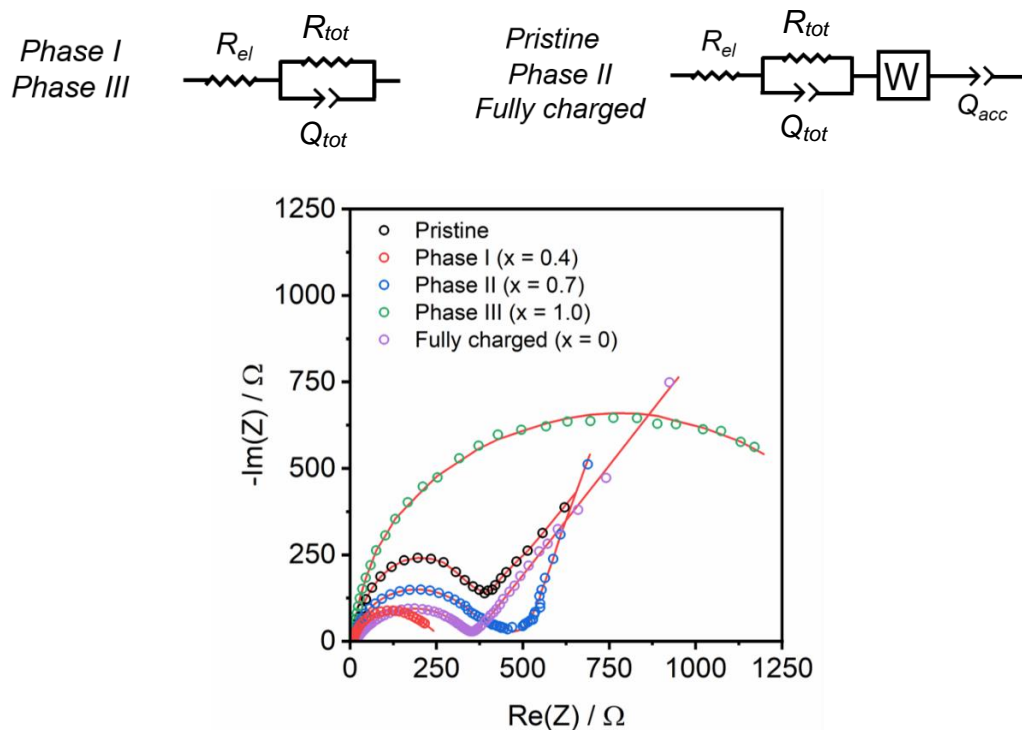


Figure 5.12. Nyquist plots of HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases formed during the electrochemical cycling. Data fitting is depicted as a red line. Equivalent electrical circuits employed for data fitting are shown above.

Table 5.2. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases.

		Pristine	$\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$	NaV_2O_5	$\kappa\text{-V}_2\text{O}_5$
R_{el} / Ω		21.24	22.88	23.38	23.77	25.11
R_{tot} / Ω		886.2	271.7	467.4	1521	331.7
CPE_{tot}	$\frac{Q_{tot}}{F s^{n-1}}$	2.04×10^{-4}	4.75×10^{-6}	8.36×10^{-6}	6.55×10^{-4}	5.53×10^{-5}
	n	0.82	0.72	0.71	0.59	0.69
CPE_{acc}	$\frac{Q_{acc}}{F s^{n-1}}$	2.85×10^{-2}		7.22×10^{-2}		7.48×10^{-2}
	n	0.80		0.88		0.77

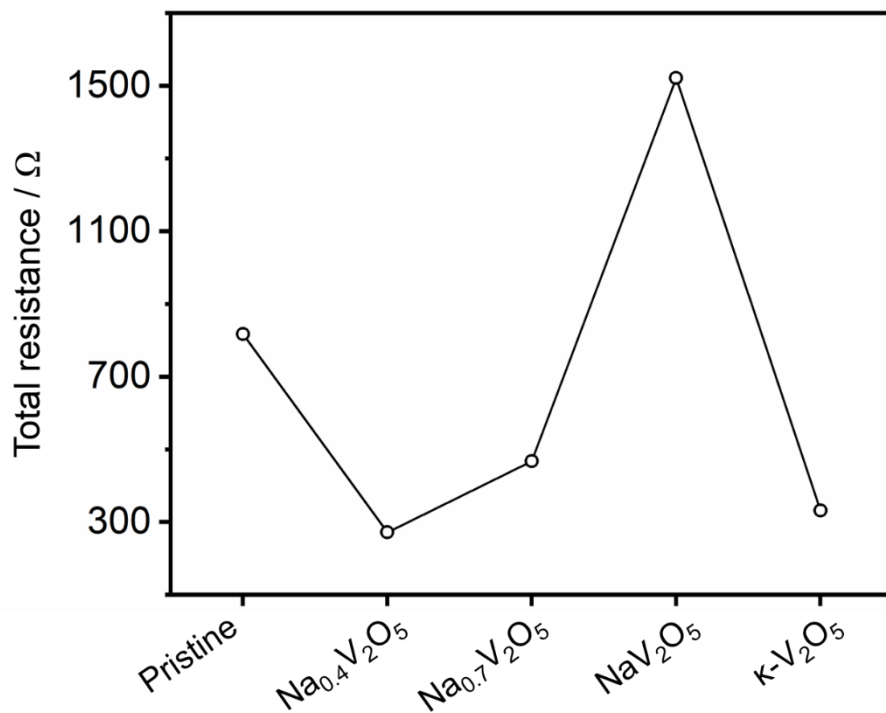


Figure 5.13. Evolution of total resistance with the progressive formation of sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases.

The Warburg element is only observed in the pristine compound, in $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and the fully charged compound $\kappa\text{-V}_2\text{O}_5$. Therefore, D_{Na^+} has been calculated only for these three phases. For the rest of measured compositions, there is a considerable data dispersion in the low frequency region of the Nyquist plots, which unfortunately, prevents Warburg element from being even estimated. D_{Na^+} for pristine compound has been already calculated (see Chapter 4, Section 5, Table 4.8), employing a 2-electrode cell. Here, a 3-electrode cell was used instead. At this point, it is important to demonstrate that those EIS experiments held in a 2-electrode cell, instead of a 3-electrode cell, are also valid. Figure 5.14a displays EIS results corresponding to the pristine compound, obtained by means of a 3-electrode cell. Three spectra are shown, corresponding to impedance between WE and RE (cathode contribution), CE and RE (anode contribution), and WE and CE (total contribution). Plots of imaginary part of impedance as function of frequency are shown in Figure 5.14b. Linear evolution observed at low frequency values corresponds to the Warburg element, employed for D_{Na^+} determination. Impedance of working electrode is very close to the total impedance, while counter electrode contribution, several orders of magnitude lower, can be neglected. This fact demonstrates that, concerning the Warburg element, no contribution coming from the counter electrode, *i.e.* sodium negative electrode, is observed, meaning that D_{Na^+} calculation is entirely based on the working electrode impedance data. Therefore, in this particular case, using either two or three electrodes cell will provide valid results. However, there are cases where the impedance of the anode cannot be neglected. Such is the case of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$, where the contribution of the counter electrode must be taken into account. In fact, it is even higher than WE impedance at almost every frequency value (Figs. 5.14c and 5.14d). In this case, the use of a 3-electrode cell is indeed compulsory to perform EIS experiments able to provide reliable D_{Na^+} values. For this reason, a 3-electrode cell has been employed in the rest of EIS experiments performed in this work.

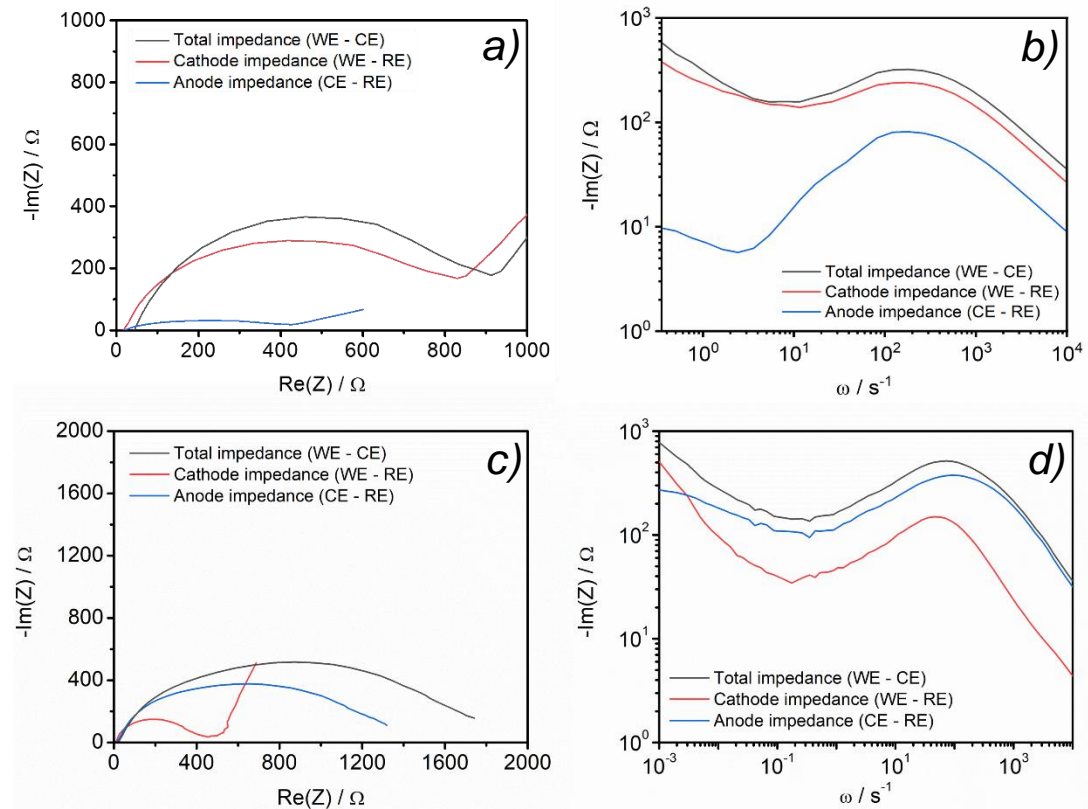


Figure 5.14. a) and c) Nyquist plot of impedance measured between electrodes of a 3-electrode cell, with a) pristine HP- β - V_2O_5 and c) $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ as working electrode; b) and d) Impedance imaginary part versus frequency profile of a 3-electrode cell, with b) pristine HP- β - V_2O_5 and d) $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ as working electrode.

Parameters for calculation of D_{Na^+} from Equations 3.22 and 3.23 are listed in Table 5.3, while determination of Warburg coefficient⁸ through the previously described graphic method is shown in Figure 5.15. D_{Na^+} for the pristine compound has been recalculated with the data from 3-electrode EIS, yielding a value close to the previously one calculated for the 2-electrode cell. Again, V_M has been obtained from lattice parameters of each compound, as deduced from *ex situ* XRD. Specific area A has been assumed to be the same for each phase.

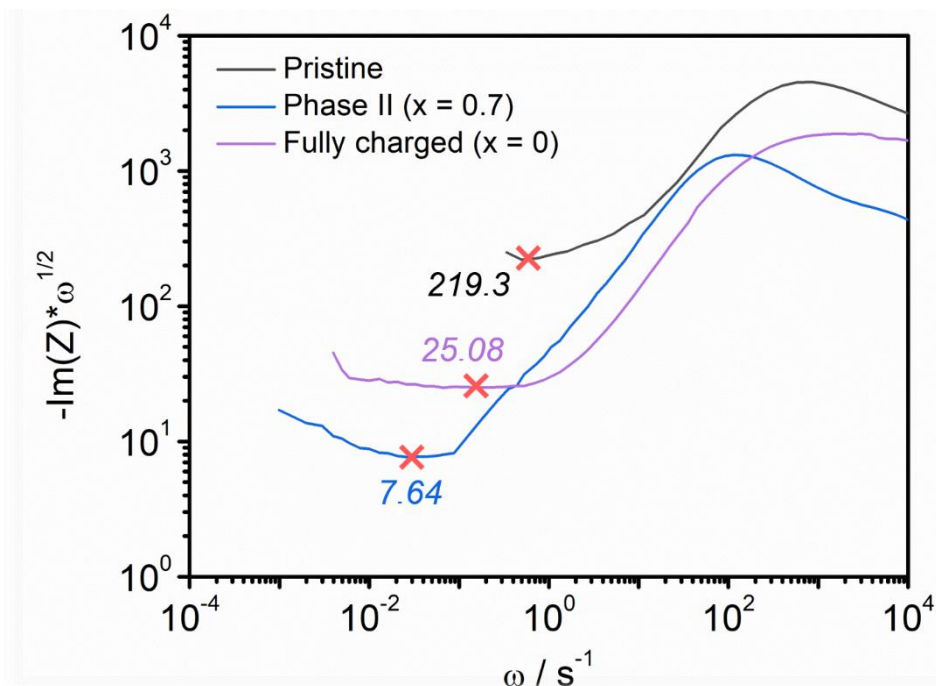


Figure 5.15. Graphic determination of Warburg coefficient A_W of pristine HP- β - V_2O_5 , $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and κ - V_2O_5 compounds. Red crosses indicate curve minima, whose corresponding $-\text{Im}(Z)*\omega^{1/2}$ values are shown.

Table 5.3. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of pristine HP- β - V_2O_5 , $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and fully charged κ - V_2O_5 phases through EIS.

	Pristine	$\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$	κ - V_2O_5
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	48.08	70.88	69.30
$A / \text{m}^2/\text{g}$	2.9098	2.9098	2.9098
$dE/dx / \text{V mol}$	-59.835	-5.53	13.86
m / mg	7.832	7.832	7.832
$A_W / \Omega/\text{s}^{1/2}$	219.3	7.64	25.08
$D_{\text{Na}^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	1.78×10^{-13}	2.72×10^{-12}	1.52×10^{-12}

4.2. Determination of sodium diffusion coefficient from PITT

The dynamic factor from Equation 3.22, required for the calculation of sodium diffusion coefficient, can also be determined by PITT experiments (Eq. 3.26).⁹ Specifically, it is obtained from the current relaxation versus time at the potential step corresponding to the composition, at which the studied phase exists. This different approach to calculate D_{Na^+} is useful when the dynamic factor cannot be determined through EIS, that is, when no Warburg element is observed in the impedance spectrum, as in the case of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 . In this approach, the product $k\sqrt{t}$ is the parameter from Equation 3.26 obtained through these PITT measurements. In the same way as for EIS method, the value of $k\sqrt{t}$ corresponding to semi-infinite diffusion conditions is needed, which is also determined graphically. According to Cottrell equation,^{3, 9} conditions of semi-infinite diffusion are fulfilled when the value of $k\sqrt{t}$ is constant versus time. Therefore, the value of $k\sqrt{t}$ corresponding to the horizontal, constant section of the $k\sqrt{t}$ vs. t plot is the one that must be used in Equation 3.26. In non-ideal systems, the section where $k\sqrt{t}$ is constant consists in a maximum (charge) or a minimum (discharge) of the $k\sqrt{t}$ vs. t plot. Usually, $(k\sqrt{t})^2$ is plotted instead, so as to obtain a curve displaying a maximum in either discharge or charge processes. Figure 5.16a shows the current relaxation versus time at OCV, 3.1 V, 2.75 V and 2 V, corresponding to pristine compound, $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 , respectively. Figure 5.16b displays the determination of $k\sqrt{t}$ values corresponding to the maximum of the curve (marked with a cross in each plot), where semi-infinite diffusion conditions are fulfilled. In Table 5.4, calculated D_{Na^+} values and parameters required for their determination are reported.

Evolution of D_{Na^+} with intercalated sodium is shown in Figure 5.17, including values obtained by both techniques employed for its determination. It can be observed that D_{Na^+} values obtained from both EIS and PITT techniques for the same composition are in good agreement. A beneficial effect regarding mass diffusion has been detected in view of the D_{Na^+} value as it

increases by one order of magnitude from the pristine compound to $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$. The irreversible structural changes detected during this phase transformation provide a plausible explanation for the increase of D_{Na^+} . As described above, these structural changes involve the separation of the octahedra layers of HP- β - V_2O_5 and thus, increase of unit cell volume, which could enhance the sodium ion diffusion. In any case, potential wells and diffusion barriers that sodium ions have to overcome can only be accurately analyzed by DFT calculations, which is out of the topic of this Thesis.

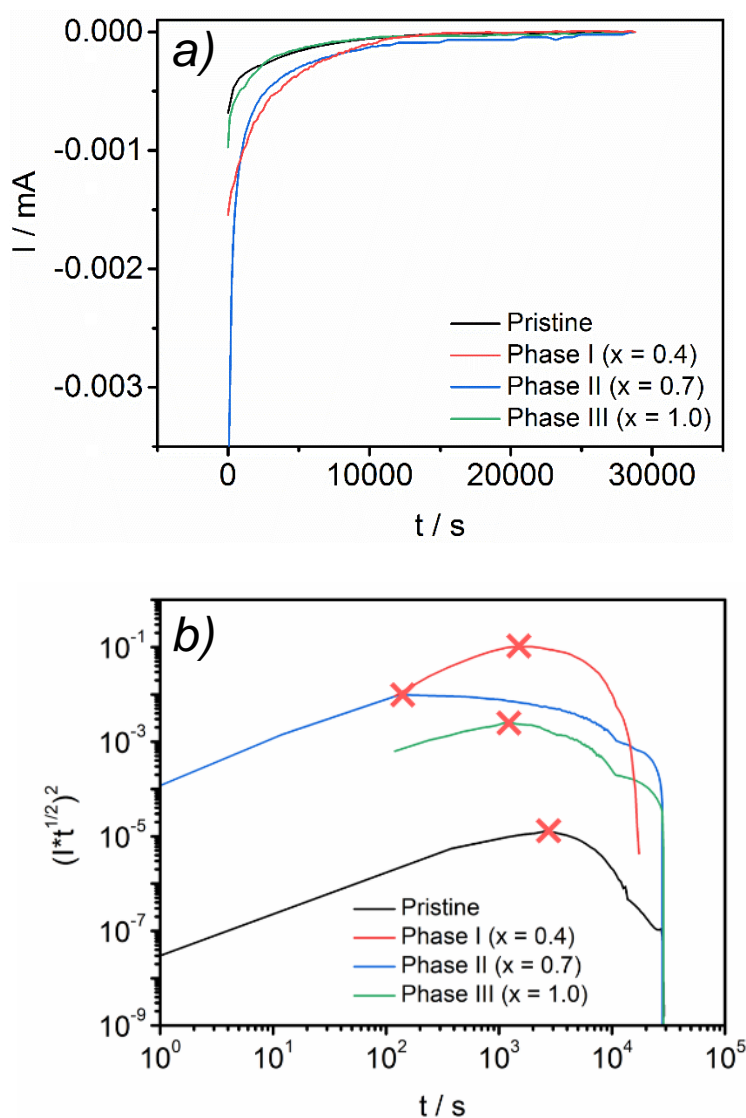


Figure 5.16. a) Current relaxation versus time obtained through PITT technique from pristine HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases; b) Graphic determination of $l\sqrt{t}$ values for pristine HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases. Red crosses indicate curve maxima.

Table 5.4. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of pristine HP- β - V_2O_5 and its sodiated phases through PITT.

	Pristine	$\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$	NaV_2O_5
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	48.08	69.93	70.88	65.20
$A / \text{m}^2/\text{g}$	2.9098	2.9098	2.9098	2.9098
$dE/dx / \text{V mol}$	-59.835	-1.628	-5.53	-10.5
m / mg	1.512	1.512	1.512	1.512
$\sqrt{t} / \text{mA s}^{1/2}$	3.52×10^{-3}	0.319	0.100	0.0524
$\Delta E / \text{mV}$	10	10	10	10
$D_{\text{Na}^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	1.77×10^{-13}	2.30×10^{-12}	2.68×10^{-12}	2.24×10^{-12}

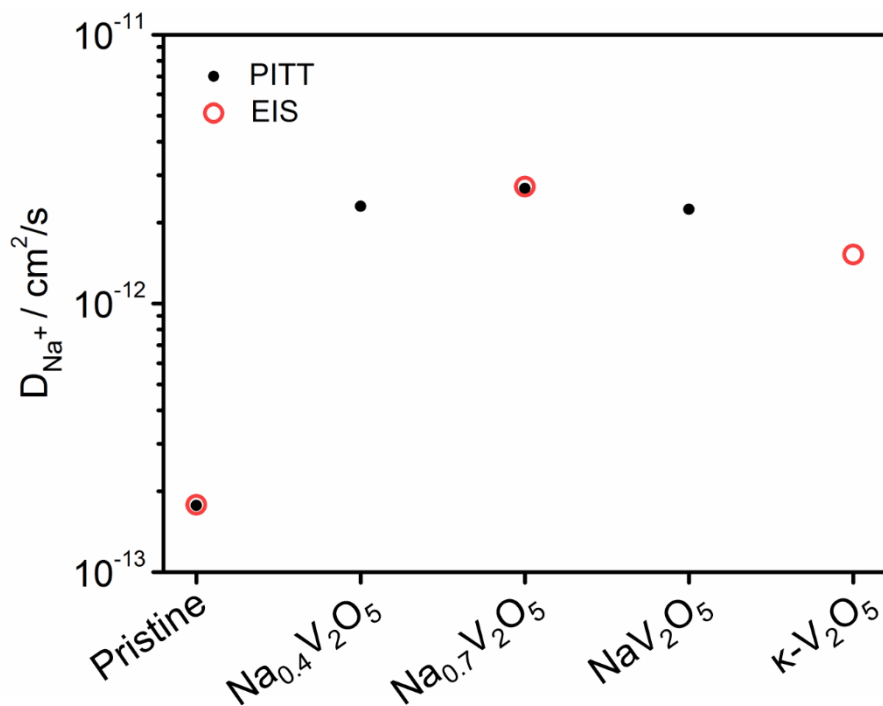


Figure 5.17. Evolution of sodium diffusion coefficient, determined through PITT and EIS techniques, with the progressive formation of sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases.

Conclusions

Three sodiated phases are formed along the discharge process down to 2 V, as deduced from GITT experiments. In addition, two more sodiated phases were detected by means of slow PITT experiments. In-depth study of the structure of the sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases allowed to fully describe the previously mentioned changes: the formation of the first sodiated phase $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ causes an irreversible structural phase transition. Upon sodium intercalation, the V_2O_5 crystalline layers are mutually shifted in such a way that the primitive cell (space group $P21/m$) changed into a centered cell (space group $C2/m$).

Besides, the formation of the two other sodiated phases ($\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5) does not entail such a relevant structural change, evidencing the reversibility of these phase transitions. After fully charging, the structure of the pristine HP- β - V_2O_5 is not recovered. Instead, the fully de-intercalated structure is related to that of the sodiated phases formed after the irreversible transformation during the first discharge. This structure can be considered as a new V_2O_5 polymorph, which has been named κ - V_2O_5 . Thus, the irreversible nature of sodium intercalation during the formation of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase is confirmed, as well as the subsequent reversibility during the formation of the $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ and NaV_2O_5 phases. The oxidation state of vanadium in HP- β - V_2O_5 decreases upon sodium intercalation (and increases upon de-intercalation), as confirmed by *in situ/operando* XAS and *ex situ* XPS. Results from XAS also demonstrate the reversibility of the system upon sodium (de)intercalation, after the initial irreversible structural transformation during the first discharge. This structural irreversibility is also evidenced from differences in sodium diffusion coefficient of the pristine HP- β - V_2O_5 , sodiated HP- β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ phases and the fully de-intercalated compound. D_{Na^+} of the phase $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ is one order of magnitude higher than that of pristine HP- β - V_2O_5 and remains fairly stable for all the other sodiated phases as well as for κ - V_2O_5 , evidencing an enhanced sodium ion mobility after the irreversible transformation.

References

1. Galceran, M.; Saurel, D.; Acebedo, B.; Roddatis, V. V.; Martin, E.; Rojo, T.; Casas-Cabanas, M. The mechanism of NaFePO₄ (de)sodiation determined by in situ X-ray diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16 (19), 8837-8842.
2. Gaubicher, J.; Boucher, F.; Moreau, P.; Cuisinier, M.; Soudan, P.; Elkaim, E.; Guyomard, D. Abnormal operando structural behavior of sodium battery material: Influence of dynamic on phase diagram of NaFePO₄. *Electrochemistry Communications* **2014**, 38, 104-106.
3. Cottrell, F. G. Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, 42U (1), 385-431.
4. Tanaka, T.; Yamashita, H.; Tsuchitani, R.; Funabiki, T.; Yoshida, S. X-ray absorption (EXAFS/XANES) study of supported vanadium oxide catalysts. Structure of surface vanadium oxide species on silica and γ -alumina at a low level of vanadium loading. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions I* **1988**, 84 (9), 2987-2999.
5. Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P.; Maylotte, D. H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B* **1984**, 30 (10), 5596-5610.
6. Światowska-Mrowiecka, J.; Maurice, V.; Zanna, S.; Klein, L.; Marcus, P. XPS study of Li ion intercalation in V₂O₅ thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (18), 5644-5653.
7. Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, 135 (2), 167-175.
8. Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin-films. *Journal of the Electrochemical Society* **1980**, 127 (2), 343-350.
9. Weppner, W.; Huggins, R. A. Determination of kinetic-parameters of mixed-conducting electrodes and application to system Li₃Sb. *Journal of the Electrochemical Society* **1977**, 124 (10), 1569-1578.

6 | Optimization of electrochemical performance of HP- β -V₂O₅ as positive electrode for sodium ion batteries

Contents

1. Optimization of electrochemical performance of HP- β -V₂O₅
 - 1.1. Particle size reduction
 - 1.2. Carbon coating
 - 1.3. Use of different electrolytes
2. Combination of investigated optimization procedures
3. Evaluation of mass diffusion of sodium and kinetics of optimized cells
4. Comparison of faradaic/capacitive contributions to the mechanism of sodium ion migration in as-prepared and optimized HP- β -V₂O₅

Conclusions

References

Results of the electrochemical characterization of HP- β -V₂O₅ presented in Chapter 4 showed that this compound delivers an acceptable initial specific capacity, corresponding to the intercalation of 1 Na⁺ per V₂O₅ unit, at C/20 current rate. However, this capacity value drops near zero at higher current rates, like 1C. This poor power rate may be due to a limited reaction kinetics and mass diffusion, to non-favorable interfacial phenomena such as charge transfer, or even to a non-adequate composition of the composite electrode. In addition, a severe lack of durability was observed in sodium half-cells, hardly reaching 20 cycles at C/20 current rate. In this case, the poor electrochemical performance is most likely due to electrolyte reaction with the electrodes at their interfaces and/or the formation of a non-stable SEI (Solid Electrolyte Interface) that depletes both sodium electrode and electrolyte.

In order to improve electrochemical performance of HP- β -V₂O₅, some modifications have been implemented in the processing of the positive electrode and in the nature of the electrolyte, which are presented and discussed in this chapter.

1. Optimization of electrochemical performance of HP- β -V₂O₅

Optimization has been approached by three procedures:

- a) Particle size of HP- β -V₂O₅: a smaller particle size would improve the intercalation reaction kinetics, since specific area, *i.e.* the exposed surface available to undergo redox reaction with sodium ions, would increase when compared to the as-prepared compound. At the same time, a smaller particle size would provide a shorter sodium diffusion path length and hence a faster sodiation of the entire volume of the particle. This was envisaged from the electrochemical milling phenomena observed when cycling of HP- β -V₂O₅. For the optimization herein addressed, particle size reduction has been

carried out through mechanical milling, by means of both a planetary ball mill and a vibration mill.

- b) Change of conductive carbon/active material ratio and wiring: adding carbon to HP- β -V₂O₅ enhances its electrical conductivity owing to the good electrical properties of carbon. This alleviates polarization of HP- β -V₂O₅ at high current rates (actually, also at low current rates, but to a lesser extent), as a result of a better electrical contact between HP- β -V₂O₅ particles thanks to conductive carbon. In order to accomplish this aspect of optimization, a dispersion of carbon in the composite was carried out by means of mechanical milling. In addition, the incorporation of carbon into HP- β -V₂O₅ was also achieved by carbon coating of particles.
- c) Use of other electrolytes: the 1M NaClO₄ solution in EC:PC 1:1 used as electrolyte in the first stages of this thesis may react with the sodium negative electrode or even with HP- β -V₂O₅, causing the formation of an unstable SEI or CEI, respectively. Thus, improvement of cycling behavior was attempted by using different electrolytes, employing different salts with different solvents, and incorporating additives.

1.1. Particle size reduction

A first attempt of decreasing HP- β -V₂O₅ particle size consisted in mechanically grinding the pristine powder by means of a planetary ball mill. Mild milling conditions, 200 rpm for 2 hours, were used to avoid transition of the high-pressure phase into the ambient pressure phase. Two experiments were carried out: with and without incorporating conductive carbon into the milling jar. Figure 6.1 shows the XRD patterns of the milled samples corresponding to these two experiments, together with α - and HP- β -V₂O₅ XRD patterns as references. XRD patterns of the milling product present a low signal/background ratio, pointing to a crystallinity loss of the compound, as well as an effective reduction of particle size. However, when milled with carbon, reflections corresponding to HP- β -V₂O₅ exhibit very low intensity.

On the other hand, most of HP- β - V_2O_5 transforms into ambient pressure α - V_2O_5 when milled without carbon. Regarding the latter, results indicate that even the mildest available conditions offered by the planetary mill are too severe, since HP- β - V_2O_5 still reverts to ambient pressure α - V_2O_5 . Interestingly, the carbon added seems to act as a buffer, absorbing mechanical energy and heat generated from grinding balls, which prevents HP- β - V_2O_5 from reverting to the α phase (Fig. 6.1).

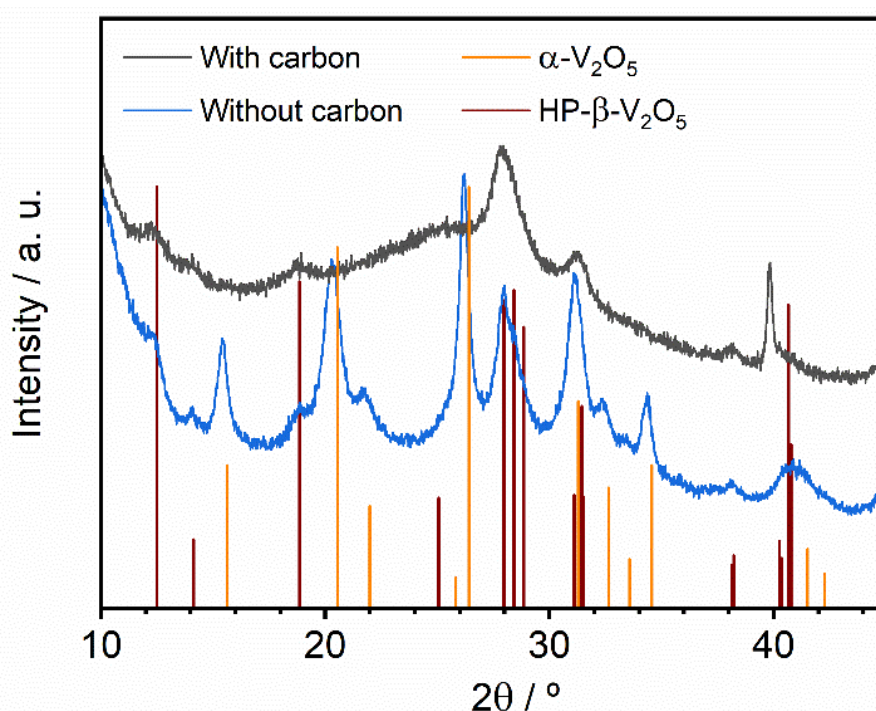


Figure 6.1. XRD patterns of the powder obtained after milling with and without carbon (planetary mill). Reflections of α - and HP- β - V_2O_5 are included as references.

Regarding the electrochemical performance of the resulting products, only HP- β - V_2O_5 milled with carbon was tested (since HP- β - V_2O_5 reverts to α - V_2O_5 when milled without carbon). Figure 6.2 shows the evolution of specific capacity versus the number of cycles, and also depicts the performance at C/20 rate of as-prepared HP- β - V_2O_5 , for comparison. The electrolyte used was 1M NaClO₄ in EC:PC 1:1. In spite of an improved

cyclability, with more than 100 cycles, the milling product exhibits an overall poorer electrochemical performance than as-prepared HP- β -V₂O₅, inasmuch as specific capacity is very low along the entire cycle life of this cell. This behavior is likely due to an amorphization of the HP- β -V₂O₅ structure during the milling process, in view of the XRD pattern of the milled product (Fig. 6.1), which may cause disordering of the octahedra layers or extended defects and thus, hinder sodium intercalation.

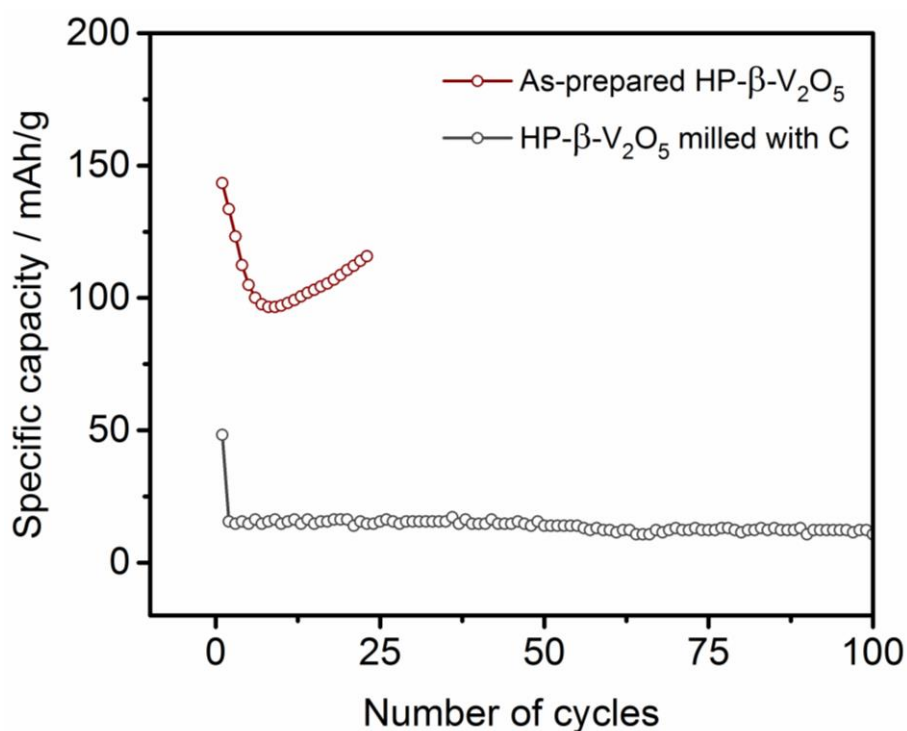


Figure 6.2. Evolution of specific capacity vs. Na⁺/Na at C/20 with the number of cycles for as-prepared HP- β -V₂O₅ and milled with carbon (planetary mill).

In order to carry out a less energetic milling, a vibration mill was employed, whose grinding conditions are milder than those reached by a planetary ball mill. Two different routines were applied: milling HP- β -V₂O₅ for 15 minutes at 15 Hz with a 5% of conductive carbon (HP- β -V₂O₅-1515-C) and milling HP- β -V₂O₅ for 15 minutes at 15 Hz without carbon (HP- β -V₂O₅-1515). XRD patterns of products obtained are displayed in Figure 6.3, including

HP- β -V₂O₅ as a reference. In this case, the HP- β -V₂O₅ phase is retained after both milling procedures. In addition, broadening of diffraction peaks when compared with as-prepared HP- β -V₂O₅ indicate decrease of particle size.

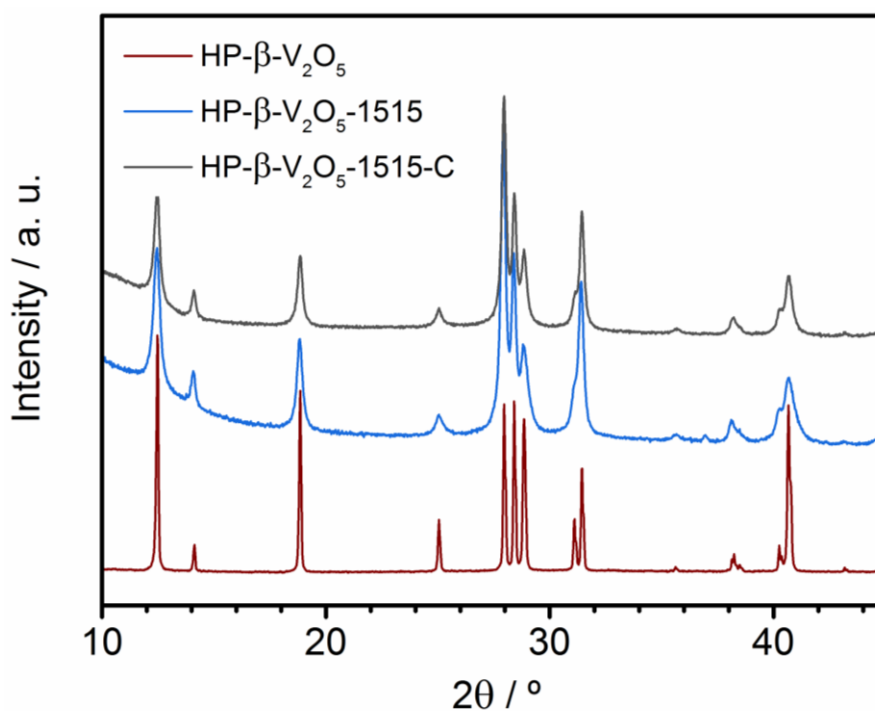


Figure 6.3. XRD patterns from as-prepared HP- β -V₂O₅ and HP- β -V₂O₅ after milling with and without carbon (vibration mill).

Milling products were electrochemically evaluated and compared with the as-prepared HP- β -V₂O₅ to check whether any improvement has been achieved. Results of cyclability at C/20 rate are shown in Figure 6.4. In all cases, the electrolyte was 1M NaClO₄ in EC:PC 1:1. HP- β -V₂O₅-1515-C exhibits a lower initial specific capacity and capacity retention than its carbon-free counterpart, HP- β -V₂O₅-1515. On its part, HP- β -V₂O₅-1515 shows a similar initial specific capacity to that of as-prepared HP- β -V₂O₅. However, increase of capacity exhibited by the as-prepared compound due to the electrochemical milling is not observed in HP- β -V₂O₅-1515. After 25

cycles, they exhibit quite similar capacity but a different trend. No further information on the behavior for a high number of cycles was obtained, since in both cases, cells do not work beyond cycle 25.

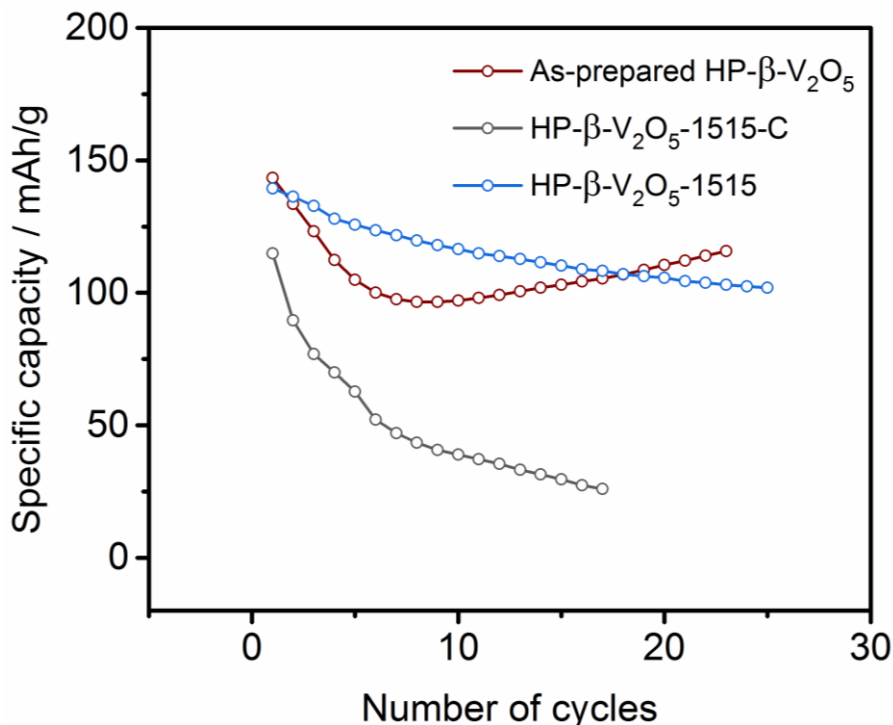


Figure 6.4. Evolution of specific capacity vs. Na⁺/Na at C/20 with number of cycles for as-prepared HP- β -V₂O₅ and after milling with carbon (vibration mill).

Since the milled compound HP- β -V₂O₅-1515 exhibits an acceptable electrochemical performance, further attempts for optimization were carried out by means of the vibration mill. HP- β -V₂O₅ was milled under the most energetic conditions of the vibration mill, *i.e.* for 45 minutes at 22 Hz (HP- β -V₂O₅-4522), to further reduce the particle size. XRD patterns (Figure 6.5), suggest that reduction of the particle size has been achieved, as deduced from broadening of the diffraction peaks when compared with as-prepared HP- β -V₂O₅. However, some HP- β -V₂O₅ reverted to α -V₂O₅, whose peaks are marked with asterisks in Figure 6.5. This transformation, much like in the case of the planetary mill, is likely due to the more severe energetical conditions used in the milling process.

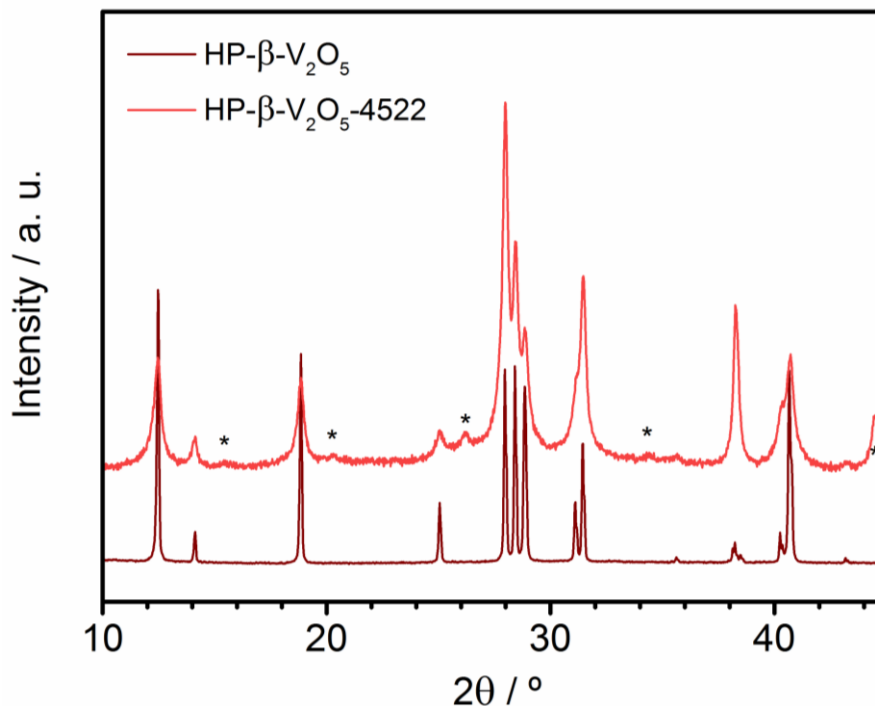


Figure 6.5. XRD patterns of as-prepared HP- β - V_2O_5 and milled under the most energetic conditions of the vibration mill. Reflections from α - V_2O_5 are marked with asterisks.

The milled compound HP- β - V_2O_5 -4522 was electrochemically tested to compare its performance to that of as-prepared HP- β - V_2O_5 . Figure 6.6 shows the specific capacity as a function of the number of cycles of both compounds. The electrolyte used was 1M NaClO₄ in EC:PC 1:1 in both cases. Unfortunately, no improvement in electrochemical performance is achieved under the more energetic milling, since the specific capacity of HP- β - V_2O_5 -4522 quickly drops in the first cycles, probably due to the presence of a small amount of α - V_2O_5 . Ambient pressure α - V_2O_5 , due to its low electronic conductivity, would hinder the electron transfer and then, the intercalation of sodium, causing the observed loss of capacity.

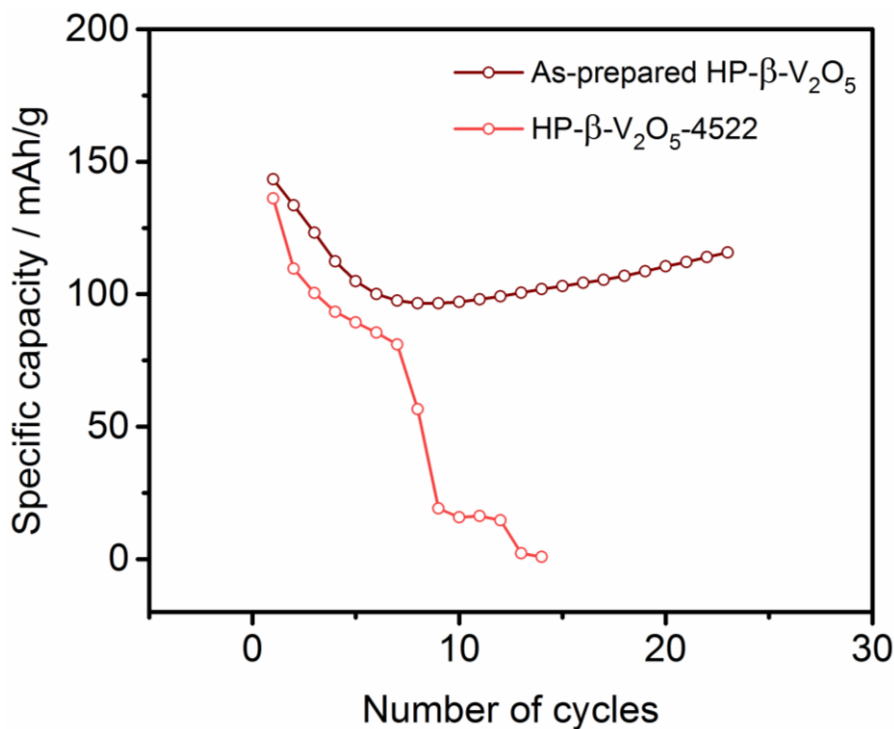


Figure 6.6. Evolution of specific capacity vs. Na^+/Na at C/20 with number of cycles for as-prepared HP- β - V_2O_5 and milled for 45 minutes at 22 Hz in a vibration mill.

HP- β - V_2O_5 -1515 exhibits the best electrochemical performance of all evaluated products. Therefore, morphology of HP- β - V_2O_5 -1515 was studied, aiming to establish a comparison with the as-prepared compound. SEM images of as-prepared HP- β - V_2O_5 and a sample milled for 15 minutes at 15 Hz (HP- β - V_2O_5 -1515) are shown in Figure 6.7. The difference between morphologies of as-prepared and milled materials before and after being milled is clearly observed. On one hand, particles of as-prepared HP- β - V_2O_5 have a sharp shape, with conspicuous edges and corners. On the other hand, after milling, this morphology changes to a dull, granular type of morphology. Another change caused by the milling process is the reduction of particle size: before milling, the prevalent particle size is 4-5 μm ; by contrast, after milling, although some particles of this size remain, smaller particles of 1 μm or even smaller are more frequent. All these changes cause an increase of the specific area of the milled compound, as confirmed

by the BET method: specific area changes from $2.91 \pm 0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ in HP- β -V₂O₅, to $3.77 \pm 0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ in HP- β -V₂O₅-1515.

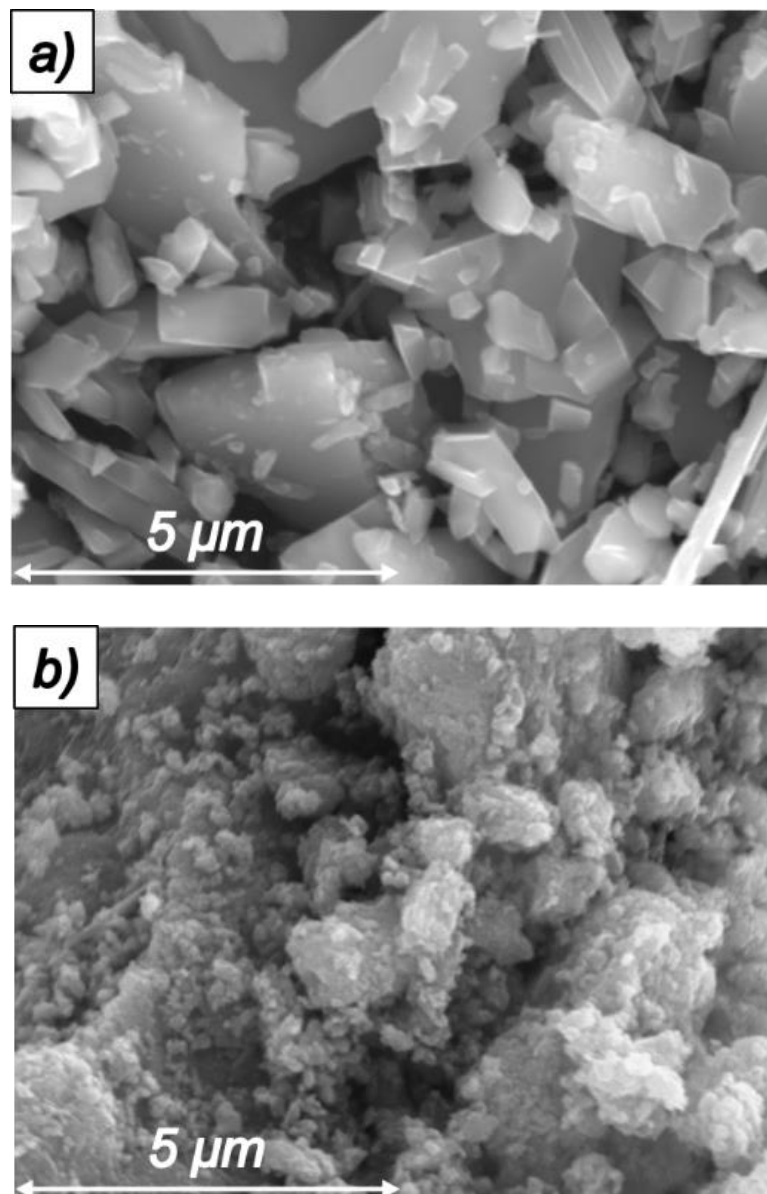


Figure 6.7. SEM images of a) as-prepared HP- β -V₂O₅ and b) HP- β -V₂O₅-1515.

1.2. Carbon coating

Carbon coating was employed as another procedure to obtain a C@HP- β -V₂O₅ composite. This procedure consists in heating an organic compound to decompose it in the presence or during the formation of the targeted active material. Therefore, in the best case, particles become coated with a 2 – 3 nm thin layer of carbon. In the present case, glucose was selected as the preferred carbon source (5% carbon content by weight). Thus, HP- β -V₂O₅ was heated with the appropriate amount of glucose in a tubular furnace for 8 hours at 300 °C. This temperature was chosen taking into account that it had to be below the β -to- α phase transition temperature, 370 °C,¹ and also, it had to be high enough to fully decompose the glucose, so as to remove both oxygen and hydrogen. In Figure 6.8, the infrared spectrum of the resulting product is presented. At the top half of Figure 6.8, a typical IR spectrum of glucose is presented, showing the characteristic stretching and bending bands of carbohydrates.² At the bottom, IR spectrum of the product obtained after carbon coating is shown. As it can be seen, none of the bands characteristic of glucose are observed in this spectrum, which implies a total decomposition reaction of the glucose. Instead of those, characteristic signals of V₂O₅ are observed: the sharp peak at 1030 cm⁻¹ is ascribed to stretching of vanadyl group V=O, while the strong band at 900 cm⁻¹ corresponds to the stretching of bridging V-O-V group; finally, the group of bands below 700 cm⁻¹ are ascribed to deformations of bridging V-O-V group.³

From the fact that the XRD pattern of C@HP- β -V₂O₅ depicted in Figure 6.9, only shows the reflections belonging to HP- β -V₂O₅, it can be foreseen that carbon coating was successfully achieved.

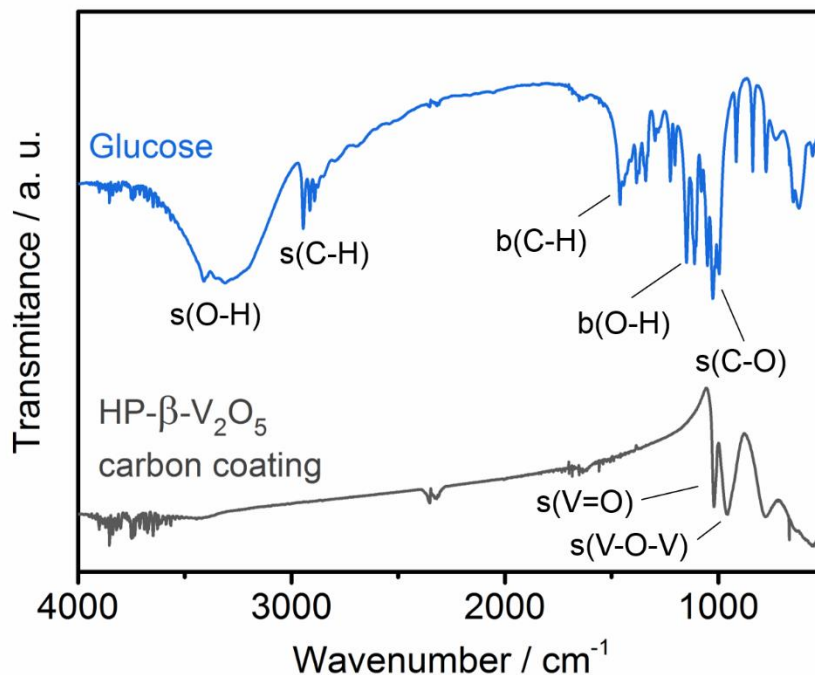


Figure 6.8. IR spectra of glucose and C@HP- β -V₂O₅. Main bands, corresponding to stretching and bending modes, are labelled.

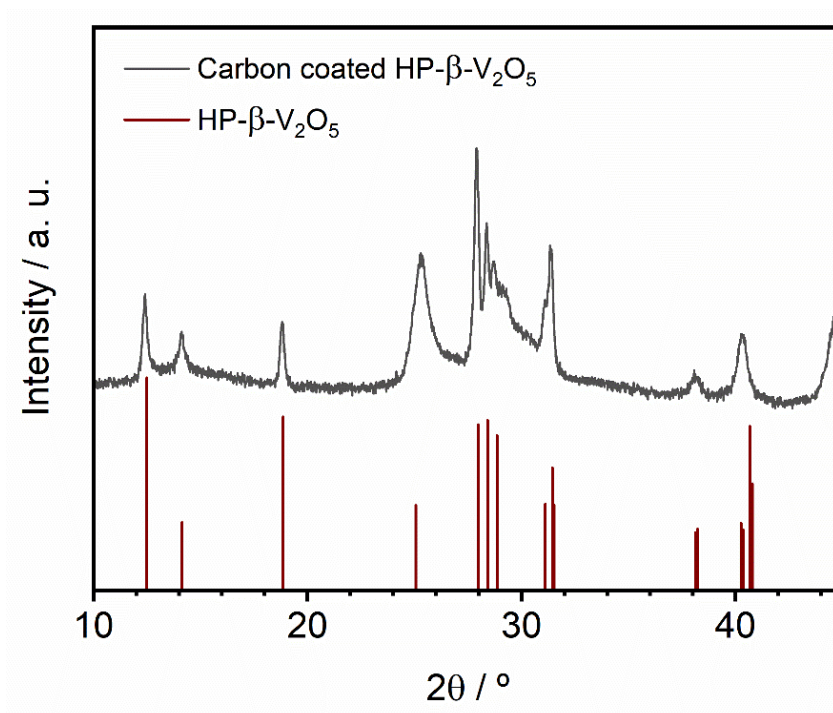


Figure 6.9. XRD pattern of C@HP- β -V₂O₅. Reflections of HP- β -V₂O₅ are included as reference.

TEM images of C@HP- β -V₂O₅ were taken (Fig. 6.10) in order to confirm that the procedure produced the desired thickness of the carbon coating. In TEM images, a carbon layer with an amorphous, disordered structure coating the particles of HP- β -V₂O₅ is observed. The existence of a carbon layer covering the surface of the particles of HP- β -V₂O₅ is also confirmed by EDS analysis performed on the bulk and surface of C@HP- β -V₂O₅. The carbon coating, though, is quite heterogeneous, since thickness of the carbon layer ranges from 1 to 10 nm, with some uncoated regions as well. Therefore, a more exhaustive study of the synthesis conditions (temperature, time...) would be needed to obtain a homogenous coating of the HP- β -V₂O₅ particles. Probably, a one-pot synthesis involving carbon coating, as commonly made in LiFePO₄,^{4, 5} would be more effective. However, the particular synthesis method required to obtain HP- β -V₂O₅ (see Section 1 from Chapter 3) is the main obstacle here.

Once the synthesis of C@HP- β -V₂O₅ has been proved to be successful, its electrochemical performance was evaluated and compared with that of as-prepared HP- β -V₂O₅ (Fig. 6.11). In both cells, the electrolyte used was 1M NaClO₄ in EC:PC. In spite of C@HP- β -V₂O₅ exhibiting a larger cycle life than as-prepared HP- β -V₂O₅, its electrochemical behavior is poorer, as can be seen from the significant fading of specific capacity. This fact is likely due to carbon hindering sodium diffusion into the particles of HP- β -V₂O₅ with a thicker carbon layer, like the particle shown in Figure 6.10b, which causes a decrease of effective surface of active material and thus, a lower initial capacity. Nevertheless, according to cycling behavior, it seems that electrolyte depletion still occurs. Therefore, the next optimization step needs to address the use of different electrolytes.

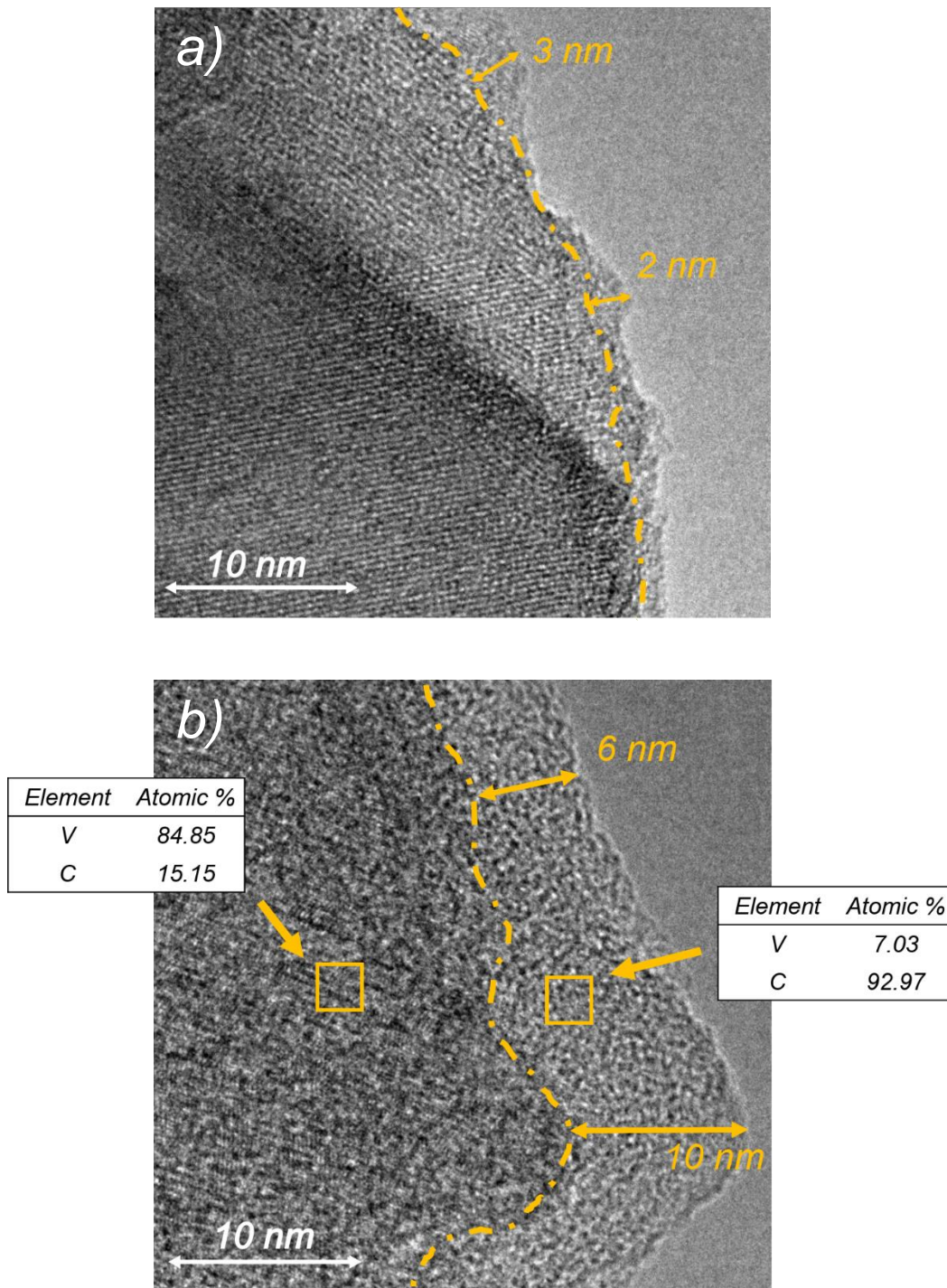


Figure 6.10. TEM images of selected particles of C@HP- β -V₂O₅. The bulk and surface of the particles are separated by the yellow dotted line. EDS results corresponding to each region are shown. Note the heterogeneous thickness of the layer of carbon.

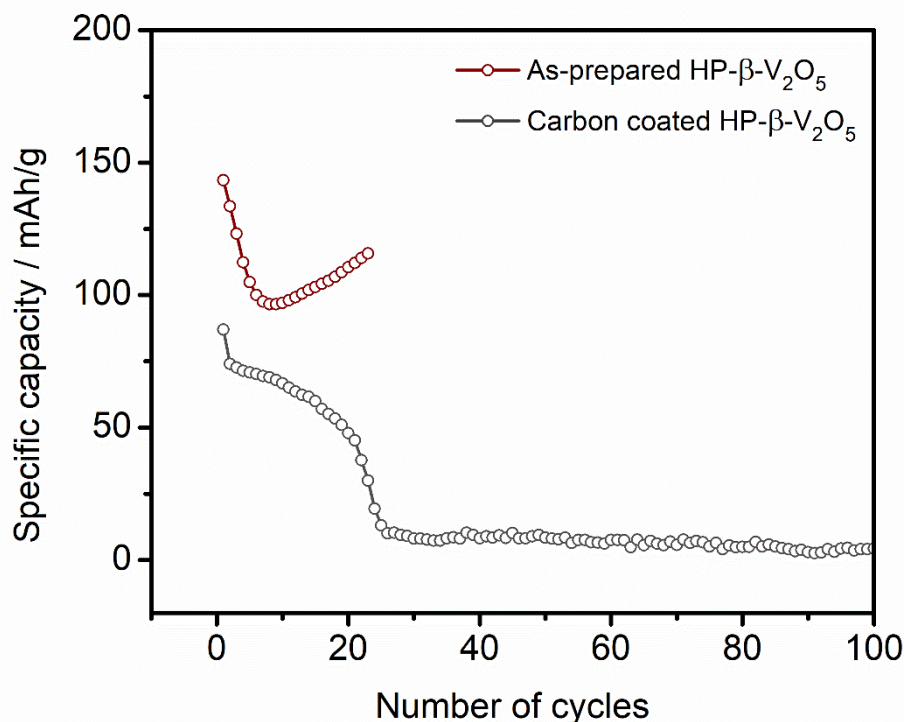


Figure 6.11. Evolution of specific capacity vs. Na⁺/Na at C/20 with number of cycles for as-prepared HP- β -V₂O₅ and C@HP- β -V₂O₅.

1.3. Use of different electrolytes

Several electrolytes were tested attempting to improve the electrochemical performance of HP- β -V₂O₅ obtained with 1M NaClO₄ in EC:PC 1:1 as the electrolyte:

- 1M NaPF₆ in EC:PC 1:1.
- 1M NaPF₆ in diglyme, a carbonate-free electrolyte.
- 1M NaClO₄ in EC:PC 1:1 with 5% FEC (fluoroethylene carbonate) as additive.

Note that these electrolytes are not commercial and have been prepared for this research. Use of a non-carbonate-based electrolyte and incorporation of additives, such as FEC, were motivated by the results reported by Pfeifer *et al.*,⁶ regarding their beneficial effect for the cyclability, since they prevent the sodium negative electrode from reacting with the electrolyte.

In Figure 6.12, cyclability results of cells bearing these electrolytes are shown. All the evaluated cells bear as-prepared HP- β -V₂O₅ as the positive electrode, to evaluate the effect only of the electrolyte. It can be observed that carbonate-based electrolytes display low capacity retention, unable to complete more than 25 cycles at C/20 current rate. The type of salt used seems to have no observable effect, since in cells with EC:PC-based electrolyte using both NaClO₄ and NaPF₆ salts, HP- β -V₂O₅ shows similar behavior: it undergoes an increase of specific capacity, which is ascribed to electrochemical milling (see Chapter 4, Section 5). However, when 1M NaPF₆ in diglyme is used as the electrolyte, cycle life is greatly enhanced, as more than 100 cycles could be obtained albeit capacity fades very fast. In this case, specific capacity does not increase in the first cycles, indicating that electrochemical milling phenomena do not affect the trend of capacity, most likely because the loss of capacity overcomes the increase expected upon electrochemical milling. However, specific capacity stabilizes at 25 mAh/g. On the other hand, the use of additives, e.g. 5% FEC in NaClO₄/EC:PC, has also a beneficial effect on cyclability, since more than 100 cycles could be reached, although yielding a slightly lower initial capacity. In addition, less stable capacity is sustained upon cycling, since progressive loss of specific capacity is observed. In summary, the cycle life of ca. 20 cycles in the initial studies conducted on HP- β -V₂O₅ (presented in Chapter 4) has been enhanced by a proper selection of electrolyte, improving the cyclability of HP- β -V₂O₅ to more than 100 cycles. Nevertheless, specific capacity, once stabilized, is rather low.

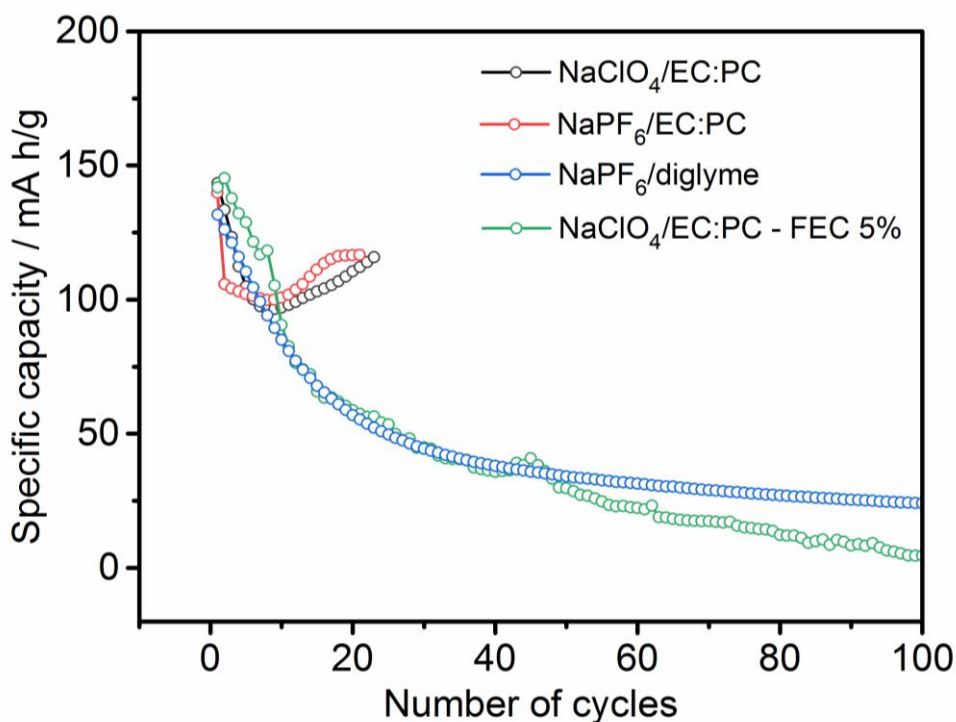


Figure 6.12. Evolution of specific capacity with number of cycles for as-prepared HP- β -V₂O₅ vs. Na⁺/Na at C/20 rate employing different electrolytes.

2. Combination of investigated optimization procedures

After this first step of electrochemical optimization of HP- β -V₂O₅, “optimized” cells, taking into account the different optimization procedures, were tested. On one hand, these cells bear optimized milled HP- β -V₂O₅-1515 as the positive electrode, since it exhibited the best cyclability results among all evaluated compounds. On the other hand, they use 1M NaPF₆ in diglyme as the electrolyte, since it delivered the best electrochemical performance (in terms of cycle life). Figure 6.13 shows the performance for such an optimized cell, *i.e.* a cell bearing both optimized positive electrode and electrolyte, as well as the performance of non-optimized cells for comparison. The optimized cell displays improved electrochemical properties: not only it does deliver longer cycle life due to the use of a non-carbonate-based electrolyte, but also the specific capacity decreases more slowly upon cycling, and stabilizes at fairly acceptable 60 mAh/g after

100 cycles, when compared with 25 mAh/g for as-prepared HP- β -V₂O₅ in the same electrolyte.

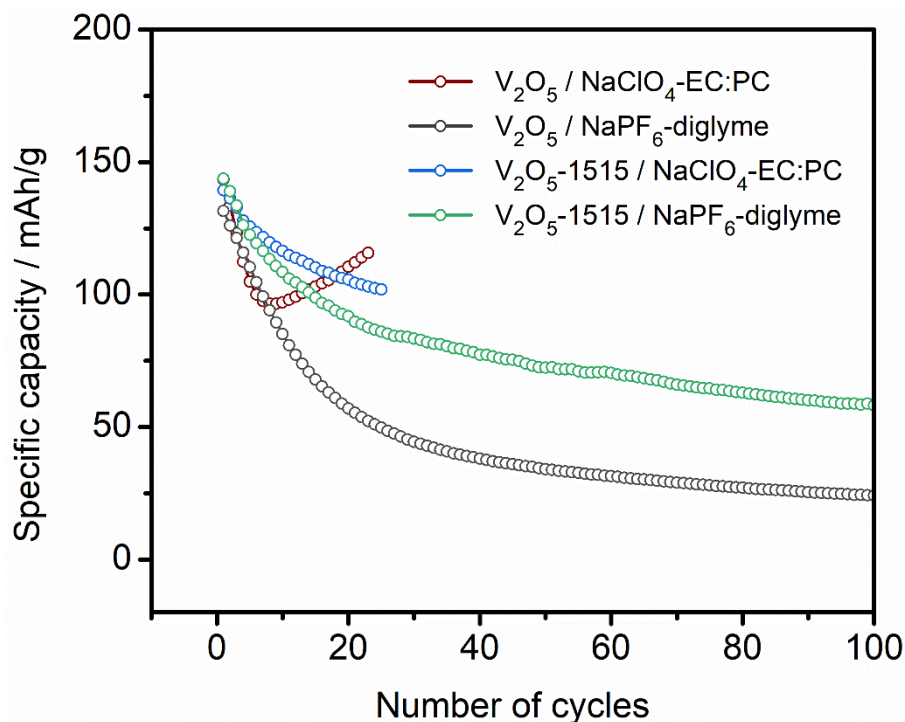


Figure 6.13. Evolution of specific capacity with number of cycles for HP- β -V₂O₅ vs. Na⁺/Na after different optimization processes at C/20 rate.

Another objective of the optimization procedure is to improve specific capacity retention at high current rates. In order to test the power rate of an optimized cell, experiments consisting in cycling the cell at successive and increasing current rates were carried out (Fig 6.14). Results from optimized and non-optimized cells are depicted. As seen in Figure 6.14, the use of an optimized positive electrode, HP- β -V₂O₅-1515, with NaPF₆-diglyme electrolyte entails an improvement of the electrochemical performance, in terms of capacity retention at high current rates and when returning to C/20 current rate.

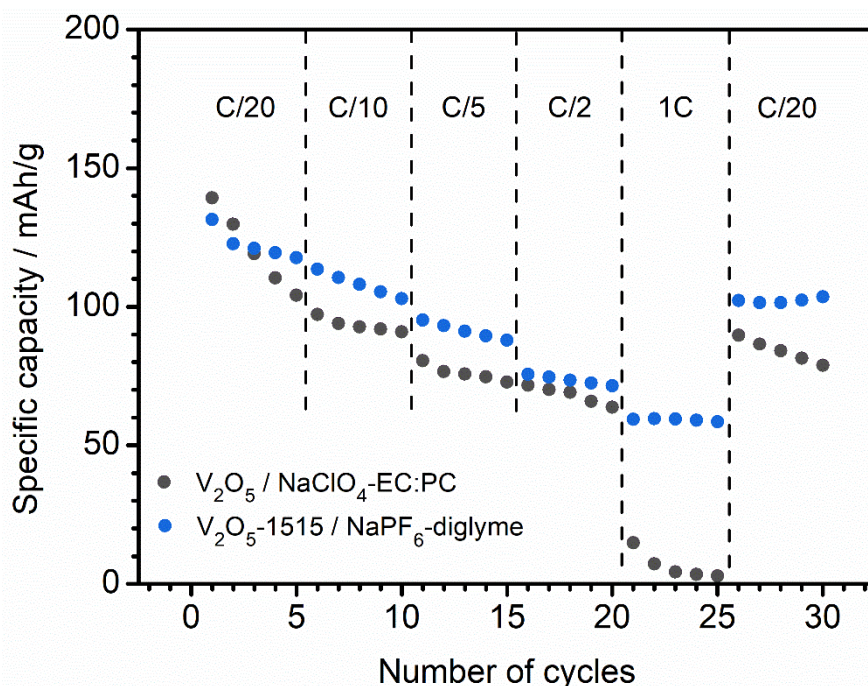


Figure 6.14. Variation of specific capacity with different, successive C/n current rates for optimized (black) and non-optimized cells (blue).

In summary, it can be concluded that replacement of carbonate-based (EC:PC) by non-carbonate-based (diglyme) electrolyte contributes to extend the cycle life of the cell. The reason appeared to be side reactions of the EC:PC electrolyte with the sodium negative electrode, which is not the case of diglyme electrolyte, as demonstrated by Pfeifer *et al.*⁶ after experiments of sodium immersion in electrolyte. Besides, mechanical milling contributed to increase specific capacity, due to the higher, post-milling surface area of the compound (as seen in SEM images and detected by BET results, see Section 1.1 of this chapter) which leads to a higher capacity at a given current rate. Capacity increase is especially remarkable at high current rates, pointing to better kinetics, favored by the particle size reduction, and the subsequent shortening of sodium diffusion path length achieved by milling.

3. Evaluation of mass diffusion of sodium and kinetics of optimized cells

Kinetics of sodium diffusion was investigated by EIS impedance measurements in HP- β -V₂O₅ and HP- β -V₂O₅-1515, in order to determine and compare the sodium diffusion coefficient in both materials, as well as resistances related to the charge transfer of sodium ions and to CEI. 3-electrode cells were used for these experiments, to avoid the contribution of the sodium negative electrode to impedance response. Figure 6.15 displays impedance spectroscopy Nyquist plots of fully charged cells bearing either HP- β -V₂O₅ or HP- β -V₂O₅-1515 as working electrode, that is, impedance of κ -V₂O₅ was measured since it is the true electrode material after the irreversible transformation. The electrolyte used was NaClO₄/EC:PC in the cell bearing HP- β -V₂O₅ as the positive electrode, while in the case of HP- β -V β -V₂O₅-1515, NaPF₆/diglyme was used, in order to compare the effect of this cell component on the impedance response. Insets show x-intercept of data in the high frequency range. At medium frequency values, impedance response consists in a depleted semicircle, which can be observed in data of both compounds. In the low frequency range, where the slowest processes take place, a linear relation between $-\text{Im}(Z)$ and $\text{Re}(Z)$ appears immediately after the semicircle, which corresponds to the migration of sodium ions within the positive electrode particles (mass diffusion).

The same equivalent circuit was used for fitting and modelling the impedance data of both compounds (Fig. 6.15a inset), which consists in a typical Randles circuit⁷ with the addition of an extra capacitor. This modification has been widely proposed in previous works.^{8, 9} Each element from this circuit is associated with a different physical-chemical process, thus resulting in an impedance data signal: pure resistor R_{el} corresponds to the resistance of sodium ions migration through the electrolyte, represented by the x-intercept in the insets of Figure 6.15. The depleted semicircle is fitted with a R-CPE element, where CPE corresponds to a constant phase element exhibiting a pseudocapacitance Q instead of a pure capacitor. This

R-CPE element (R_{tot} and Q_{tot}) is connected with processes taking place in the electrolyte-electrode interface, corresponding to resistance coming from sodium ions (de)solvation, *i.e.* charge transfer process at the electrolyte-electrode interface, accompanied by an electrical double layer capacitance, as well as the migration of ions through the CEI. In the high frequency region, a straight spike can be observed, which is associated with the semi-infinite diffusion process of sodium ions through the bulk electrode. In the equivalent circuit, this response is modelled by a Warburg element. The ideal linear relation between the imaginary and the real part of impedance forms a 45° angle with both axes, *i.e.* $\text{Re}(Z) = -\text{Im}(Z)$, which is characteristic of a semi-infinite diffusion process. The experimental data deviates from this regime at very low frequencies. To model this deviation, Q_{acc} is introduced in series in the Randles equivalent circuit. This deviation from the 45° angle accounts for charge accumulation phenomena on the electrode surface once the maximum diffusion capacity (in terms of number of sodium ions) of the electrode material is reached.^{9, 10} In Figure 6.15, fitting of experimental data is shown by a red line, modeled by the equivalent circuit shown in the inset of Figure 6.15; while fitted parameters are listed in Table 6.1. Results of fitted parameters show that the cell resistance ascribed to the electrolyte as the differentiating factor, R_{el} , is similar, given the fact that EIS measurements were made after an only cycle, and effects of resistance due to electrolyte aging do not appear until a higher number of cycles, as shown by electrochemical results (see Section 2.3 of this chapter). R_{tot} , *i.e.* the resistance coming from charge transfer process and migration of sodium ions through the cathode-electrolyte interface, is quite similar for both compounds, in spite of using different electrolytes. It is also noteworthy to compare the exponent n from Q_{acc} , which accounts for the behavior of the sodium ion migration process: a pure diffusive process would exhibit $n = 0.5$, while for a pure capacitor behavior, $n = 1$. From the fitted exponent n of Q_{acc} as well as the Nyquist plots (regarding the 45° angle deviation), it can be observed that in κ -V₂O₅-1515, the diffusive process is favored, as

opposed to κ -V₂O₅, where sodium diffusion exhibits a more capacitive behavior.

Table 6.1. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for κ -V₂O₅ and κ -V₂O₅-1515.

		κ -V ₂ O ₅	κ -V ₂ O ₅ -1515
R_{el} / Ω		25.11	16.303
R_{tot} / Ω		331.7	336.4
CPE_{tot}	$Q_{tot} / F s^{n-1}$	5.53×10^{-5}	4.87×10^{-6}
	n	0.69	0.65
CPE_{acc}	$Q_{acc} / F s^{n-1}$	7.48×10^{-2}	3.11×10^{-2}
	n	0.77	0.60

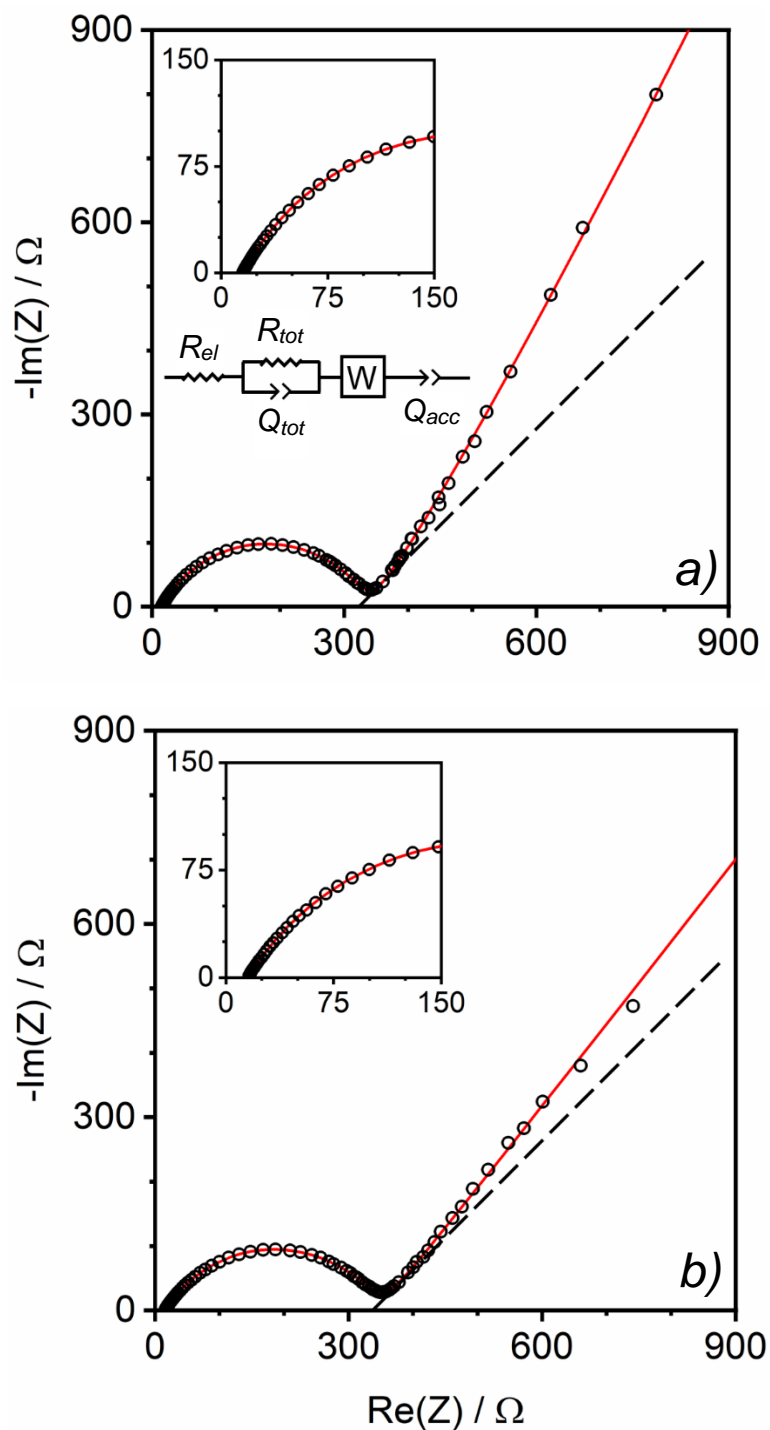


Figure 6.15. Nyquist plots corresponding to impedance of the working electrode made of a) $\kappa\text{-V}_2\text{O}_5$ (electrolyte: $\text{NaClO}_4\text{-EC:PC}$) and b) $\kappa\text{-V}_2\text{O}_5\text{-1515}$ (electrolyte: $\text{NaPF}_6\text{-diglyme}$). Insets show a closer view of the high frequency range and the equivalent circuit used for fitting both data. The dotted black line, as a reference, accounts for a 45° angle.

Sodium ion diffusion coefficient, D_{Na^+} , was calculated from the observed Warburg element, which provides information about the kinetics of the diffusion process. Equations 3.22 and 3.23 were used for determination of D_{Na^+} . Determination of A_W for κ -V₂O₅-1515 is shown in Figure 6.16, while parameters of Equations 3.22 and 3.23, as well as resulting D_{Na^+} for the studied compounds, are reported in Table 6.2.

Optimized, milled κ -V₂O₅-1515 exhibits a higher D_{Na^+} value (by an order of magnitude) than that of the as-prepared compound, anticipating better kinetics of Na⁺ diffusion. Higher D_{Na^+} of κ -V₂O₅-1515 matches up with the more diffusive behavior of the sodium ion migration mechanism when comparing with κ -V₂O₅, as previously extracted from the Warburg element from EIS measurements. This is confirmed by considering the expression for the diffusion time $t = L^2/D$ (where L is the diffusion path length and D is the diffusion coefficient),^{11, 12} resulting in a faster migration of Na⁺ ions. Consequently, a better electrochemical performance for the optimized compound is achieved, especially at high current rates, as proved by the electrochemical results. Besides this D_{Na^+} increment, the reduction of particle size previously described (see Section 1.1 of this chapter) also contributes to –quadratically– lowering the time t for intercalation and hence increasing considerably the rate of sodium (de)insertion,¹³ since the smaller the particles are, the shorter the diffusion path length is. In addition, morphology change triggered by the mechanical milling causes a higher specific area, which leads to a larger contact area with the electrolyte and thus, to a higher Na⁺ transfer across the interface. Finally, the smaller particle size of κ -V₂O₅-1515 obtained by milling likely causes the formation of structural and surface defects, which play an important role in the diffusion process, as they act as accessible sites on the surface of the active material.^{14, 15}

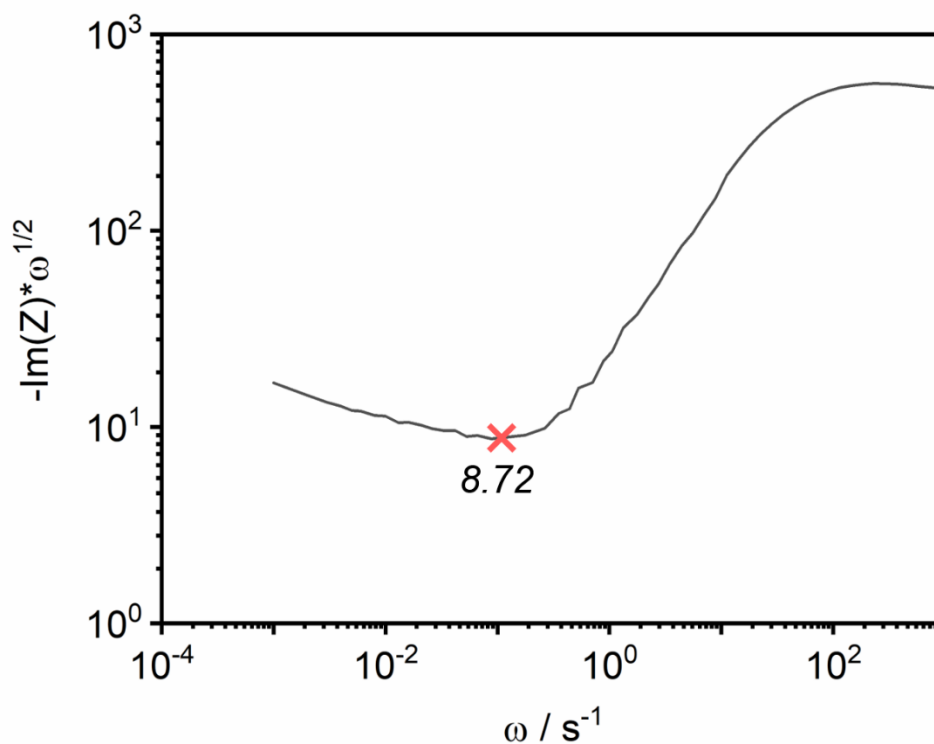


Figure 6.16. Graphic determination of the Warburg coefficient A_W from κ -V₂O₅-1515. The red cross indicates curve minimum, whose $-\text{Im}(Z) \cdot \omega^{1/2}$ value is also reported.

Table 6.2. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of κ -V₂O₅ and κ -V₂O₅-1515 through EIS.

	κ -V ₂ O ₅	κ -V ₂ O ₅ -1515
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	69.30	69.30
$A / \text{m}^2/\text{g}$	2.9098	3.7660
$dE/dx / \text{V mol}$	13.86	17.53
m / mg	7.832	4.522
$A_W / \Omega/\text{s}^{1/2}$	25.08	8.72
$D_{\text{Na}^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	1.52×10^{-12}	3.59×10^{-11}

4. Comparison of faradaic/capacitive contributions to the mechanism of sodium ion migration in as-prepared and optimized HP- β -V₂O₅

Finally, to further understand the different physicochemical mechanism contributing to the capacity of the electrode, several CV measurements of HP- β -V₂O₅ at different scan rates (from 0.5 to 0.005 mV/s) were performed (Figure 6.17). By plotting current I and scan rate ν as $I/\nu^{1/2}$ vs $\nu^{1/2}$ (Eq. 3.16), parameters a_1 and a_2 are obtained (corresponding to the slope and the y-intercept of the linear plot), which account for capacitive and faradaic contributions, respectively, to the total current (Fig. 6.18).

$$I(\nu) / \nu^{1/2} = a_1 \nu^{1/2} + a_2 \quad \text{Eq. 3.16}$$

Parameters a_1 and a_2 were determined at each potential value between 3.6 and 2 V with steps of 0.1 V. For the sake of clarity, determination of a_1 and a_2 corresponding to only three potential values for discharge and charge is herein shown. Table 6.3 shows a_1 and a_2 values obtained by means of linear fitting at selected potential values. When applying this process at each potential value, it is possible to get a CV profile where each contribution can be observed graphically. In order to get a detailed comparison between contributions at low and high scan rates, the profile for the capacitive current contribution is shown in Figure 6.19 as a red colored area, along with the total measured signal of HP- β -V₂O₅ for both CVs at scan rates of 0.02 and 0.5 mV/s (which are analogous to galvanostatic C/20 and 1C rates, respectively). As expected, at 0.02 mV/s scan rate, sodium ions have enough time to penetrate the electrode surface, resulting in a greater contribution of diffusion-controlled processes. On the contrary, at 0.5 mV/s, non-faradaic processes are prevalent in the whole voltage range due to the inhibition of faradaic processes as sodium ions have not enough time to diffuse in the bulk of the electrode. Thus, capacity coming from faradaic processes decreases, remaining mainly the “non-faradaic” capacity, which is dominated by surface physicochemical processes associated with charge

accumulation at such a fast sweep rate. Figure 6.20 shows a comparison of diffusion and capacitive contributions at several scan rates. The prevalence of faradaic (or diffusive) contribution at low rates is remarkable, while at high scan rates, the dominant one is the capacitive contribution.

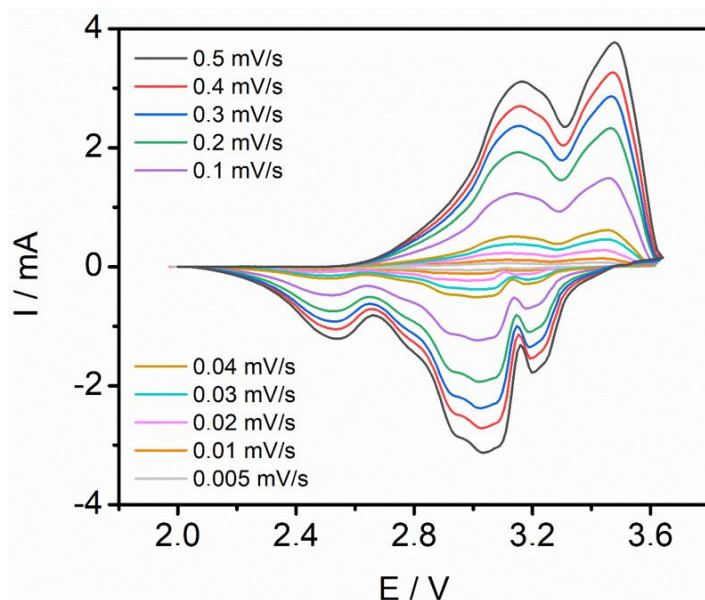


Figure 6.17. Cyclic voltammograms at several scan rates of a sodium half-cell of HP- β - V_2O_5 with NaPF₆-diglyme electrolyte.

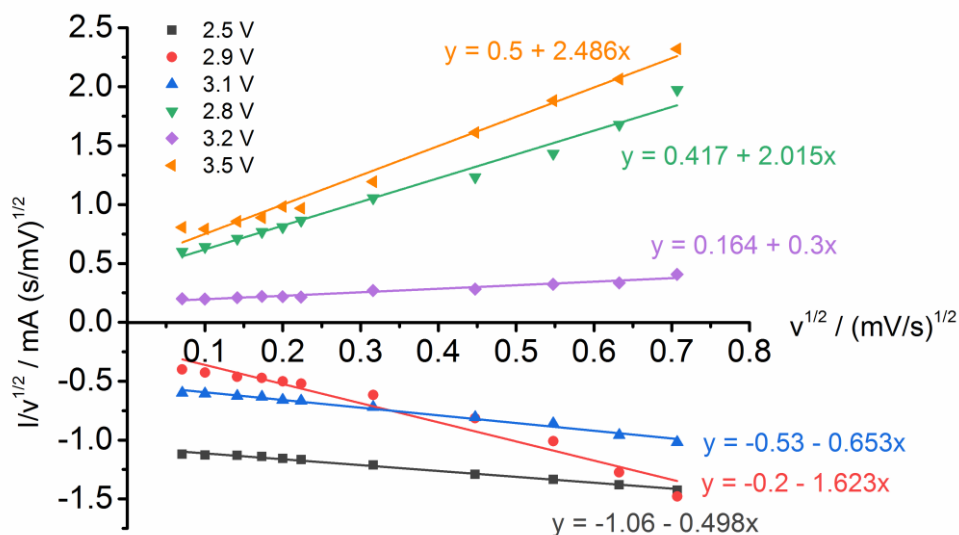


Figure 6.18. Plot of $I/v^{1/2}$ vs. $v^{1/2}$ employed for determining a_1 and a_2 for three selected potential values during charge (top) and discharge (bottom). Results from linear fitting are included.

Table 6.3. Calculated values of a_1 and a_2 at each selected potential value, by means of linear fitting, where a_1 and a_2 correspond to slope and intercept, respectively.

	Potential / V	a_1	a_2
Discharge	2.5	0.498	1.060
	2.9	1.623	0.200
	3.1	0.653	0.530
Charge	2.8	2.015	0.417
	3.2	0.300	0.164
	3.5	2.486	0.500

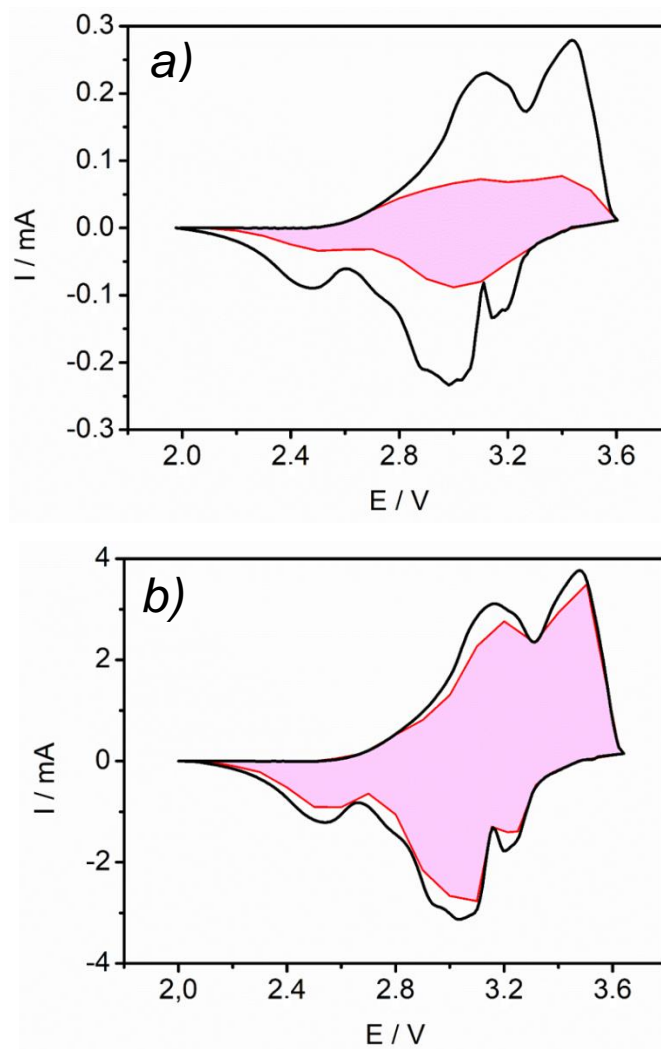


Figure 6.19. Cyclic voltammograms of a sodium half-cell of HP- β -V₂O₅ at a) 0.02 mV/s and b) 0.5 mV/s scan rates. The red shaded area corresponds to capacitive charge storage contribution.

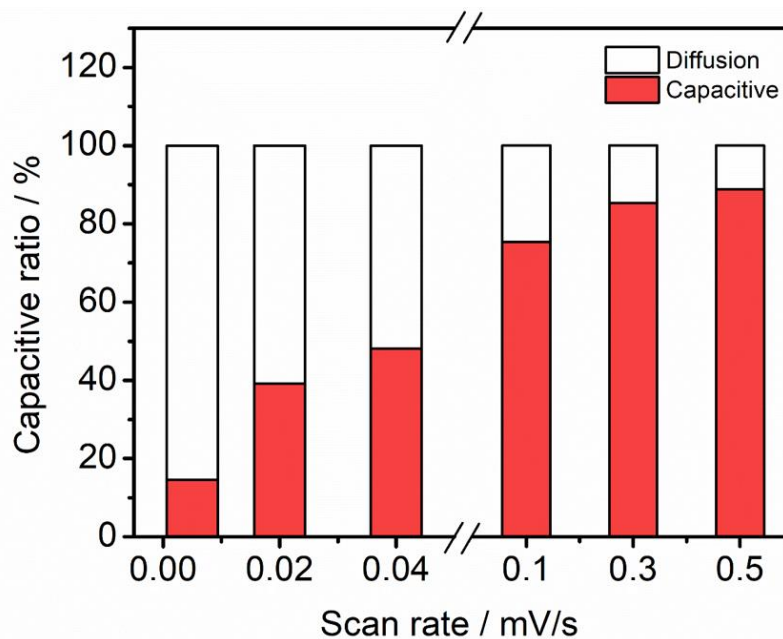


Figure 6.2. Percentages of capacitive and diffusion-controlled contributions at low (left) and high (right) scan rates for the insertion of sodium in HP- β -V₂O₅.

The same study was carried out on HP- β -V₂O₅-1515 (employing the same electrolyte) in order to establish a comparison with the as-prepared compound (Fig. 6.21).

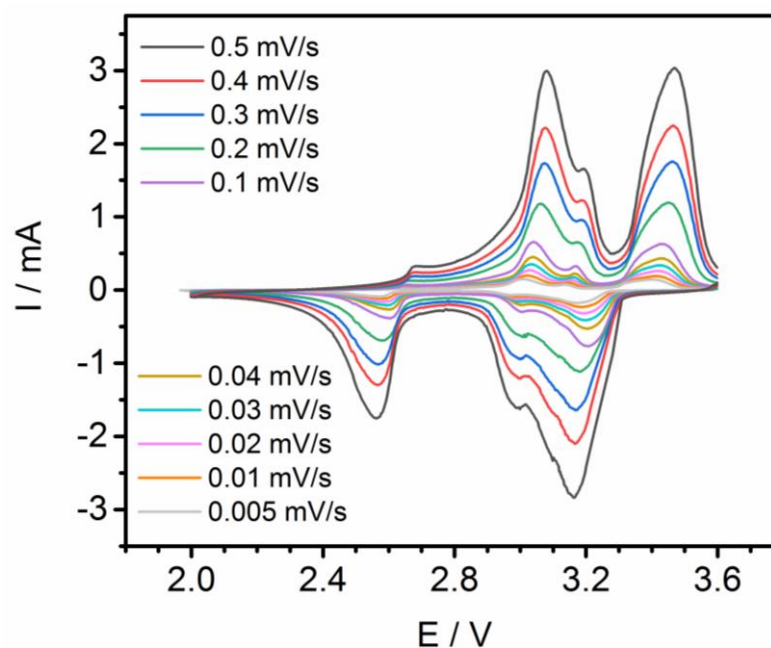


Figure 6.21. a) Cyclic voltammograms at several scan rates of a sodium half-cell of HP- β -V₂O₅-1515 with NaPF₆-diglyme electrolyte.

A similar trend regarding capacitive/faradaic contribution ratio was found: at low scan rates, insertion mechanism is diffusion-controlled, while capacitive contribution is dominant at high scan rates (Fig. 6.22).

However, there is a remarkable difference: intercalation mechanism at each rate for HP- β -V₂O₅-1515 is controlled to a greater extent by faradaic processes than in the case of as-prepared HP- β -V₂O₅. This fact indicates that the diffusion process is more favored in the milled compound when compared to as-prepared HP- β -V₂O₅, which explains its better electrochemical performance at high current rates. At 0.5 mV/s scan rate (Fig. 6.23b) HP- β -V₂O₅-1515 delivers a total charge of 384.8 C/g coming from both diffusion and capacitive processes, of which 72.9 C/g (in terms of capacity, 20.3 mAh/g for $x = 0.14$ inserted Na per formula unit) correspond to sodium intercalation in the interlayer space. When scanning at 0.02 mV/s rate (Fig. 6.23a), the total charge delivered is 434.8 C/g, out of which 377.3 C/g (that is, 104.8 mA h/g and $x = 0.7$ Na) correspond to diffusion-controlled processes.

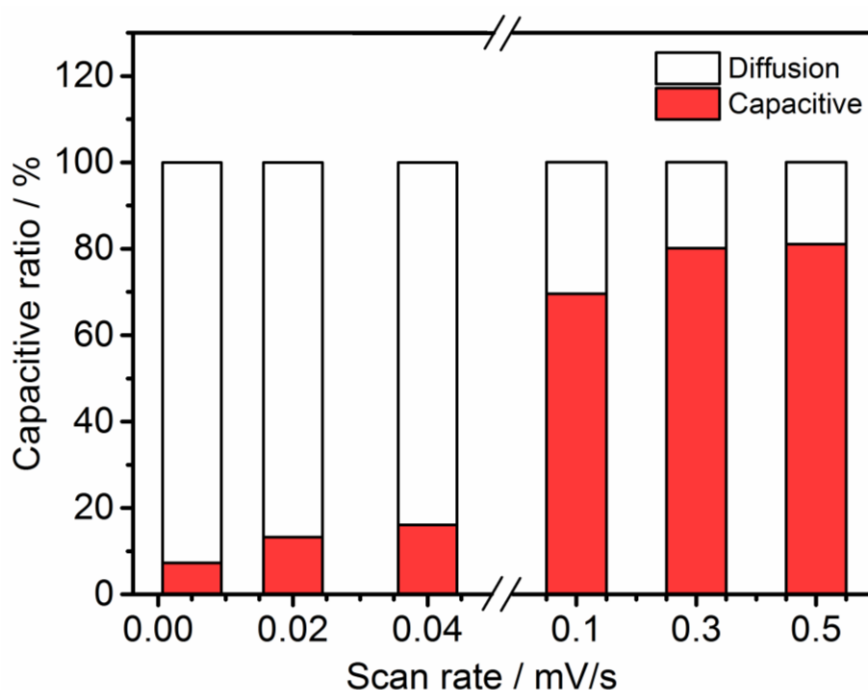


Figure 6.22. Comparison of percentages of capacitive and diffusion-controlled contributions at low (left) and high (right) scan rates for the insertion of sodium in HP- β -V₂O₅-1515.

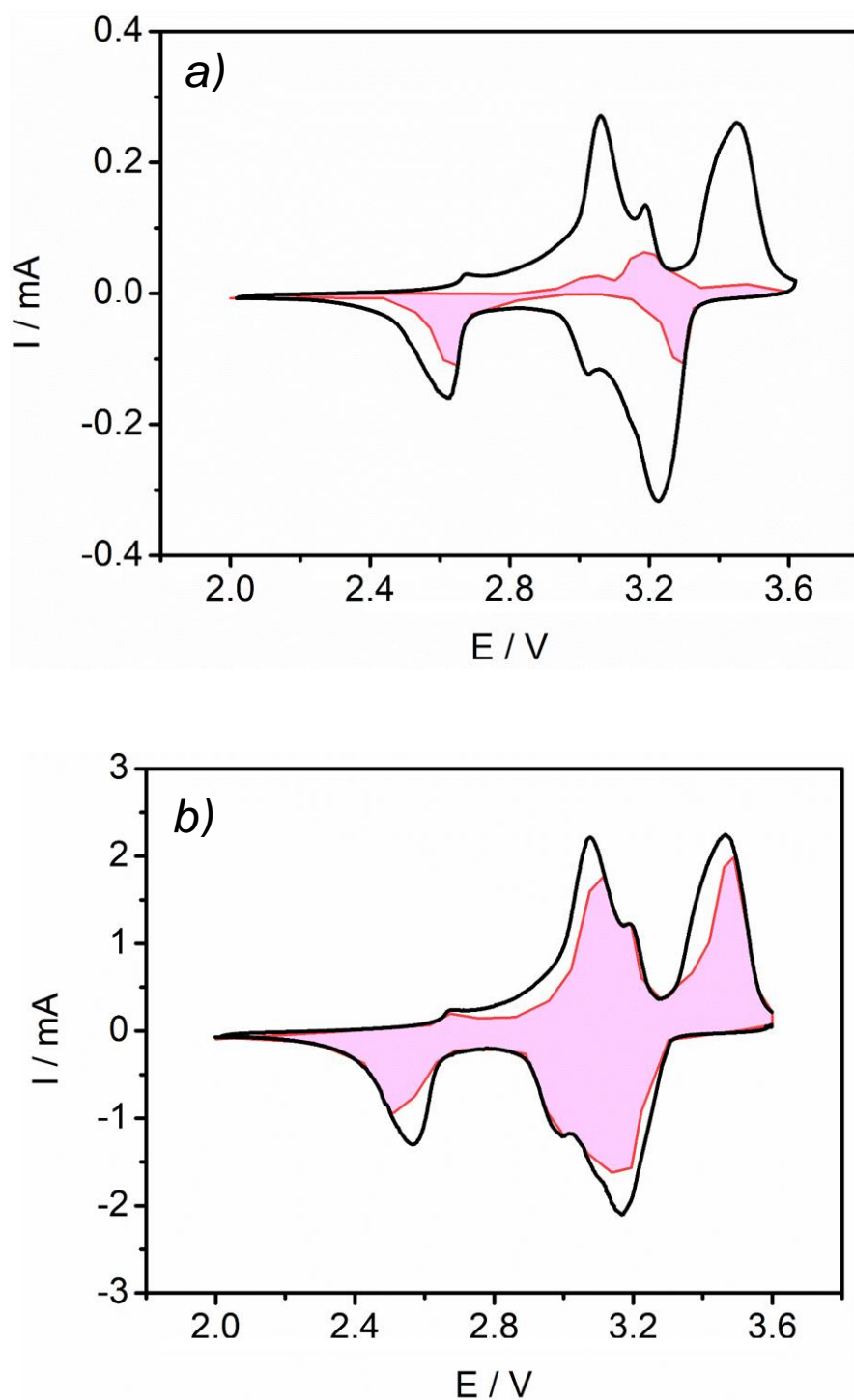


Figure 6.23. Cyclic voltammograms of a sodium half-cell of HP- β - V_2O_5 -1515 at a) 0.02 mV/s and b) 0.5 mV/s scan rates. The red shaded area corresponds to capacitive charge storage contribution.

Conclusions

A partial improvement of the cyclability and capacity retention of HP- β -V₂O₅ at high current rates has been achieved. 1M NaPF₆ in diglyme proved to be the more adequate electrolyte to extend the cycle life of HP- β -V₂O₅ though at the expense of a lower capacity. Besides, mechanical milling of the compound under appropriate conditions leads to an increase of the specific capacity at high current rates. It can be concluded, on one hand, that non-carbonate-based electrolytes are highly recommended for sodium-based batteries. On the other hand, decrease of particle size upon milling improves the electrochemical performance concerning electrochemical behavior at high current rates. Therefore, the increase in specific surface achieved by the milling process enhances sodium insertion/extraction and redox reactivity of the compound. Mechanical milling has also a beneficial effect on the sodium diffusion coefficient, since the process causes a shortening of the diffusion path length as well as the formation of defects in the particles of HP- β -V₂O₅. The charge storage mechanism of milled HP- β -V₂O₅ was more diffusive-controlled than that of the as-prepared HP- β -V₂O₅, which is mainly based on capacitive processes. This increase of diffusive, faradaic contribution relates to the increase in the specific surface upon milling: sodium ion insertion is more hindered in as-prepared HP- β -V₂O₅, where sodium ions accumulate at the electrode-electrolyte interface, causing the capacitive contributions to dominate the faradaic ones. However, in the case of the milled HP- β -V₂O₅, sodium ion intercalation is enhanced due to the higher specific surface, which allows sodium ions to penetrate through the electrode-electrolyte interface and consequently, to diffuse within the bulk of the electrode. Therefore, the charge storage mechanism of milled HP- β -V₂O₅ is governed by faradaic processes.

References

1. Filonenko, V. P.; Sundberg, M.; Werner, P. E.; Zibrov, I. P. Structure of a high-pressure phase of vanadium pentoxide beta-V₂O₅. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2004**, 60, 375-381.
2. Sevilla, M.; Fuertes, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry-a European Journal* **2009**, 15 (16), 4195-4203.
3. Clauws, P.; Broeckx, J.; Vennik, J. Lattice vibrations of V₂O₅. Calculation of normal vibrations in a Urey-Bradley force field. *Physica Status Solidi B* **1985**, 131 (2), 459-473.
4. Ni, H.; Liu, J.; Fan, L.-Z. Carbon-coated LiFePO₄-porous carbon composites as cathode materials for lithium ion batteries. *Nanoscale* **2013**, 5 (5), 2164-2168.
5. Raj, H.; Sil, A. Effect of carbon coating on electrochemical performance of LiFePO₄ cathode material for Li-ion battery. *Ionics* **2018**, 24.
6. Pfeifer, K.; Arnold, S.; Becherer, J.; Das, C.; Maibach, J.; Ehrenberg, H.; Dsoke, S. Can Metallic Sodium Electrodes Affect the Electrochemistry of Sodium-Ion Batteries? Reactivity Issues and Perspectives. **2019**, 12 (14), 3312-3319.
7. Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin-films. *Journal of the Electrochemical Society* **1980**, 127 (2), 343-350.
8. Casas-Cabanas, M.; Roddatis, V. V.; Saurel, D.; Kubiak, P.; Carretero-Gonzalez, J.; Palomares, V.; Serras, P.; Rojo, T. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO₄-NaFePO₄. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (34), 17421-17423.
9. Adams, K.; Gonzalez, A. F.; Mallows, J.; Li, T. Y.; Thijssen, J. H. J.; Robertson, N. Facile synthesis and characterization of Bi₁₃S₁₈I₂ films as a stable supercapacitor electrode material. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (4), 1638-1646.
10. Kim, D. J.; Ponraj, R.; Kannan, A. G.; Lee, H. W.; Fathi, R.; Ruffo, R.; Mari, C. M.; Kim, D. K. Diffusion behavior of sodium ions in Na_{0.44}MnO₂ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **2013**, 244, 758-763.
11. Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (16), 2930-2946.
12. Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Van Schalkwijk, W. in *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*; World Scientific: **2011**; pp 148-159.

13. Liu, H.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhou, D.; Qi, X.; Qiu, B.; Fang, J.; Kloepsch, R.; Schumacher, G.; Liu, Z. Morphological evolution of high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for lithium-ion batteries: the critical effects of surface orientations and particle size. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (7), 4661-4675.
14. Park, M.; Zhang, X.; Chung, M.; Less, G. B.; Sastry, A. M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (24), 7904-7929.
15. Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G. Particle size dependence of the ionic diffusivity. *Nano Letters* **2010**, 10 (10), 4123-4127.

7 | Study and characterization of HP- β -V₂O₅ as positive electrode for lithium ion batteries

Contents

1. The phase diagram of the Li – HP- β -V₂O₅ system
2. Structural characterization of HP- β -Li_xV₂O₅ phases
3. Electrochemical characterization of HP- β -V₂O₅ as positive electrode for lithium ion batteries
4. Comparison of faradaic/capacitive contributions to the mechanism of lithium ion migration in HP- β -V₂O₅
5. Evaluation of kinetics and mass diffusion of lithium in HP- β -Li_xV₂O₅ phases
 - 5.1. Determination of lithium diffusion coefficient from EIS
 - 5.2. Determination of lithium diffusion coefficient from PITT

Conclusions

References

To obtain further comprehension of the electrochemical performance of HP- β -V₂O₅, this chapter includes results of its behavior as positive electrode for lithium ion batteries that has not been very deeply investigated in the past. This will allow to compare with the results presented in Chapters 4 and 5, regarding its behavior and performance as the positive electrode in sodium ion batteries. Electrochemical lithium intercalation in HP- β -V₂O₅ was reported by Arroyo-de Dompablo *et al.*¹ At C/7 current rate, it is able to intercalate 2 Li⁺ per f.u. between 3.8 and 1 V vs Li⁺/Li, which corresponds to a specific capacity of 250 mAh/g. Five lithiated phases were detected in the investigated voltage window. However, the structure of these intercalated phases has not been reported so far. It is particularly interesting how these phases relate to the crystal chemistry of lithium when compared with that of sodium in the same host. Therefore, a comprehensive analysis of phases formed during lithium intercalation in HP- β -V₂O₅ is herein presented.

1. The phase diagram of the Li – HP- β -V₂O₅ system

In order to determine compositional ranges of the phases formed upon lithium insertion, PITT experiments were carried out. Figure 7.1 shows the evolution of current versus time, and the potential steps corresponding to each of these current relaxations. This plot corresponds to the reduction process, from OCV to 1.6 V vs. Li⁺/Li (same potential window as the one used in ref.¹), using 10 mV voltage steps every 8 hours. The blue line represents the current vs. time curve at the end of each relaxation. Each peak, $|I|$ maximum, traced by the blue line is ascribed to a redox process, that corresponds to a plateau in the E vs. x profile. Several peaks can be observed, which are labelled with A to D. Some valleys are also observed, unveiling the existence of several solid solution phases formed upon lithium insertion into HP- β -V₂O₅.

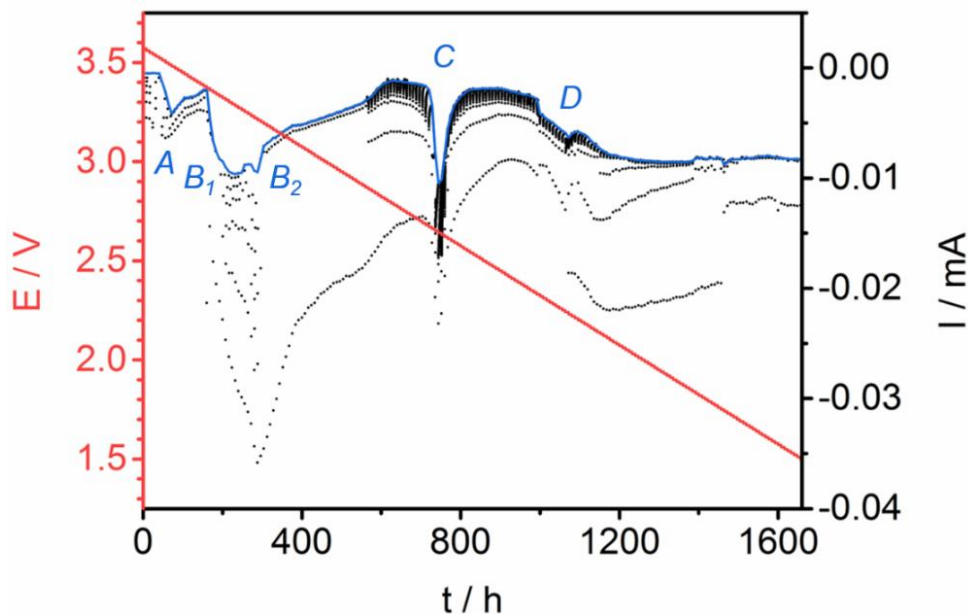


Figure 7.1. Potential-current evolution with time of a HP- β - V_2O_5 vs. Li cell run under potentiostatic intermittent conditions. Most relevant peaks are labelled.

Figure 7.2 depicts selected regions of the current vs. time profile shown in Figure 7.1. Figure 7.2a shows peaks A, B₁ and B₂, which are ascribed to lithium insertion processes that take place at 3.48, 3.29 and 3.22 V, respectively. In these cases, it is difficult to undoubtedly determine the nature of transformations, based on the current relaxation profiles. It seems that peak A could be related to a biphasic transformation because the current relaxation and thus, the shape of the peak, are different in both sides (ascending and descending) of the peak. However, the few points recorded in the ascending part do not allow to conclude its nature. On the contrary, the clear decreasing S-shape of the E vs. x profile shown in Figure 7.3 at the beginning of the discharge seems to be more conclusive, pointing to a solid solution nature of this phase transformation. Peaks B₁ and B₂ show a similar behavior regarding the lack of information on current relaxation. Therefore, the nature of these transformations cannot be deduced. In this case, the 3.35 – 3.15 V voltage range of the E vs. x profile (Fig. 7.3) may point to two biphasic transformations, as the voltage variation is not so sloppy but flatter. Interestingly, at ca. 3.2 V, a change in the slope is barely

observed, pointing to a single phase separating the two hypothetical biphasic transformations B₁ and B₂. Thus, assuming the herein proposed assignement, the nature of this phase transformation has been tried to be elucidated by *in situ/operando* XRD measurements.

In Figures 7.2b and 7.2c, the asymmetry and differences of the current relaxation at both sides of both C and D peaks (at 2.64 and 2.24 V, respectively) allow to assign them to biphasic transformations. Regarding regions of $|I|$ minima, *i.e.* valleys, those depicted in Figure 7.2a (high voltage region) show only a section from Cottrell behavior (without reaching the asymptotic section where current remains constant, since a longer relaxation time is needed). Nonetheless, identical behavior of current at each potential step within these valleys could indicate that they are monophasic regions. Again, their nature is better deduced from the change of slope in the E vs. x profile (Fig. 7.3). On the contrary, valleys observed in Figures 7.2b and 7.2c, clearly display an evident Cottrell-type relaxation, confirming the formation of solid solution in these regions.

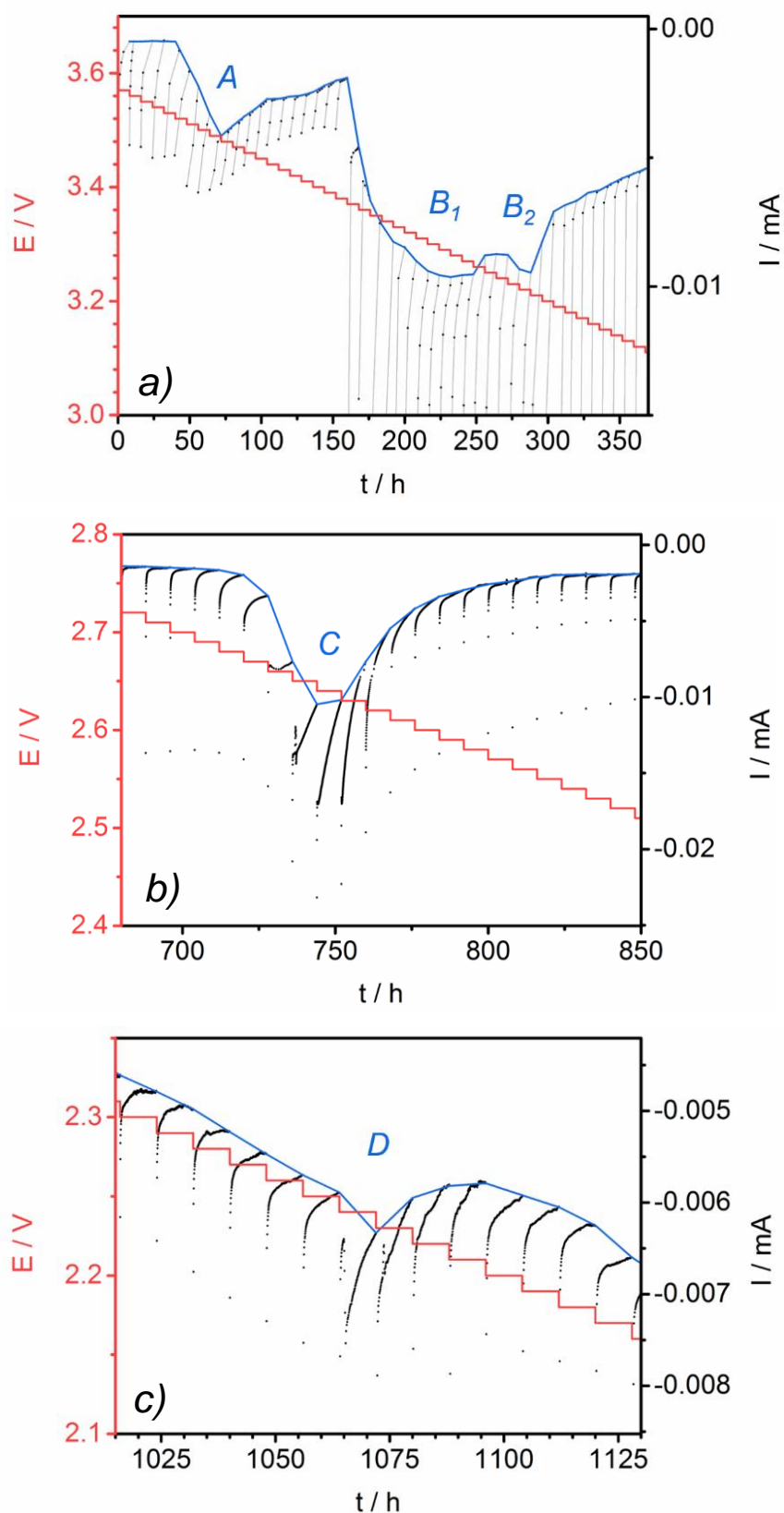


Figure 7.2. Detailed view of selected regions of potential-current vs. time plots displayed in Figure 7.1.

Figure 7.3 shows evolution of potential and current versus amount of intercalated lithium, allowing to allocate the previously described biphasic (gray shaded) and monophasic regions (yellow shaded) in the E vs. x plot to determine their compositional ranges. Note that no color has been assigned to the region corresponding to peak B₂, between Phases 2 and 3, because the nature of this phase transformation and thus, the compositional range of solid solution region corresponding to Phase 2 are not clear yet. Therefore, it has been labelled as Phase 2* for the moment. The total amount of lithium in the OCV – 1.6 V voltage range process involves two intercalated lithium ions per f.u., in good agreement with the previously reported results.¹ The proposed phase diagram and the compositional ranges for the Li – HP- β -V₂O₅ system are the following:

- Phase 1: 0 – 0.1 Li⁺; pristine HP- β -V₂O₅ – Li_{0.1}V₂O₅
- Phase 2*: 0.45 – 0.55 Li⁺; Li_{0.45}V₂O₅ - Li_{0.55}V₂O₅
- Phase 3: 0.75 – 0.9 Li⁺; Li_{0.75}V₂O₅ - Li_{0.9}V₂O₅
- Phase 4: 1.55 – 1.65 Li⁺; Li_{1.55}V₂O₅ – Li_{1.65}V₂O₅
- Phase 5: 1.8 – 2.0 Li⁺; Li_{1.8}V₂O₅ – Li₂V₂O₅

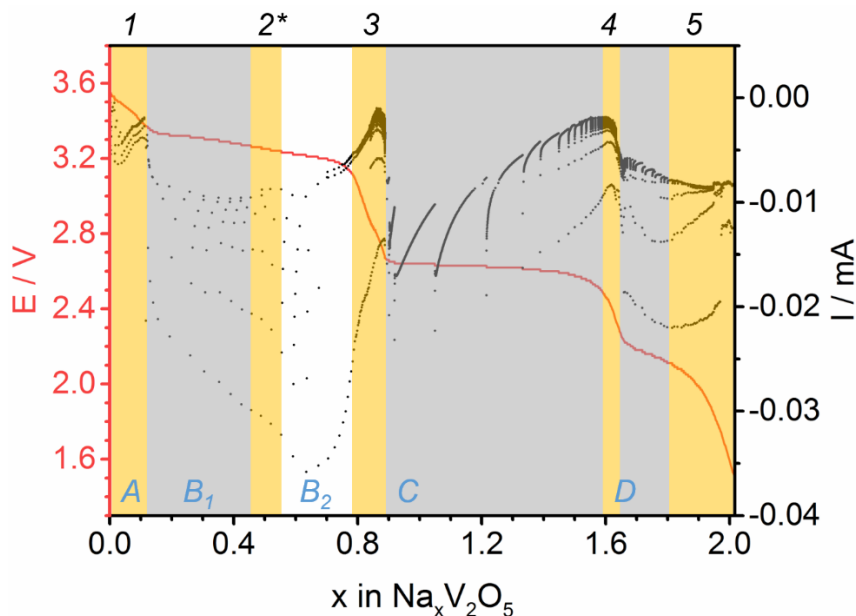


Figure 7.3. Potential-current evolution with amount of intercalated lithium for a HP- β -V₂O₅ vs. Li cell run under potentiostatic intermittent conditions. Solid solution and biphasic regions are shaded in yellow and grey, respectively. Solid solution regions and current peaks are labelled at the top and the bottom of the figure, respectively.

2. Structural characterization of HP- β -Li_xV₂O₅ phases

The structural changes of HP- β -V₂O₅ upon lithium intercalation have been investigated by means of *in situ* XRD as in the case of the sodium system, though in this case, a conventional X-ray source was employed. It is important to note that the compositional ranges observed through *operando* XRD do not fully match up with those determined by means of PITT technique, since electrochemical performance of HP- β -V₂O₅ during *in situ/operando* XRD measurements was not carried out under equilibrium conditions due to the limited beamtime available, which prevents from setting large relaxation periods required by the system to reach equilibrium.

Figure 7.4 shows the evolution of *operando* XRD patterns collected during the discharge sweep as well as the corresponding E vs. x curve, in order to establish correlation between the state of discharge of the cell (lithium content) and the corresponding XRD patterns. Selected 2 θ sections of XRD patterns are shown for clarity. Starting from the bottom of the contour plot, which corresponds to the pristine compound, a slight shift of every highlighted reflection towards lower diffraction angles is observed in this high voltage region, from x = 0 to x = 0.1, which points to a solid-solution-type transformation (Phase 1). Thus, the assignment of this high voltage region (peak A in Fig. 7.2a) to a solid solution based on the E vs. x profile close to equilibrium (PITT results shown in Fig 7.3), is now confirmed to be correct. Beyond this composition, the observed reflections exhibit subtle shifts, pointing to a solid solution region. Once 0.2 Li ions are intercalated, new 100, 101 and 110 reflections appear while initial peaks fade out, indicating a biphasic transformation from Phase 1 into Phase 2*, which is completed at ca. x = 0.4 Li. Therefore, it is confirmed that peak B₁ from Figure 5.2a represents a biphasic phase transformation. The subtle shift of selected peaks at around x = 0.5 Li (more noticeable in 110 reflection) seems to indicate that this newly formed solid solution Phase 2* extends its existence range up to the formation of Phase 3. Thus, at this point, it is

important to reformulate the phases and compositional ranges determined by PITT as follows:

- a) Phase 1: 0 – 0.1 Li⁺; pristine HP- β -V₂O₅ – Li_{0.1}V₂O₅
- b) Phase 2: 0.45 – 0.74 Li⁺; Li_{0.45}V₂O₅ - Li_{0.74}V₂O₅
- c) Phase 3: 0.75 – 0.9 Li⁺; Li_{0.75}V₂O₅ - Li_{0.9}V₂O₅
- d) Phase 4: 1.55 – 1.65 Li⁺; Li_{1.55}V₂O₅ – Li_{1.65}V₂O₅
- e) Phase 5: 1.8 – 2.0 Li⁺; Li_{1.8}V₂O₅ – Li₂V₂O₅

Figure 7.4 also shows that the SD patterns remain unchanged up to approximately $x = 1$ indicating that Phase 2 and Phase 3 are even more closely related. At $x = 1$, another set of 100, 101, 110 and 111 reflections start to appear, evidencing the biphasic nature of the transformation of Phase 3 into Phase 4. This phase transformation is completed at ca. 1.4 Li. At this point, the reflections undergo a slight shift, confirming a certain range of solid solution. The biphasic region between Phases 4 and 5 detected in the PITT experiment, is not observed; on the contrary, in this *in situ/operando* XRD experiment, this region appears as a solid solution, ending with the formation of Phase 5, which is supposed to be completed after intercalating 1.7 Li. This discrepancy is likely due to the main limitation of these *in situ* XRD experiments, such as lack of equilibrium conditions and poorer resolution of conventional XRD when compared with a synchrotron source. In addition, we believe that the formation of many of the lithiated phases is related to a different lithium ordering in the interlayer space, which may be only detected by electron diffraction. These factors make difficult to distinguish subtle angular changes of reflections, and therefore, they could lead to mistake a biphasic transformation for a solid solution one in the *in situ* XRD results.

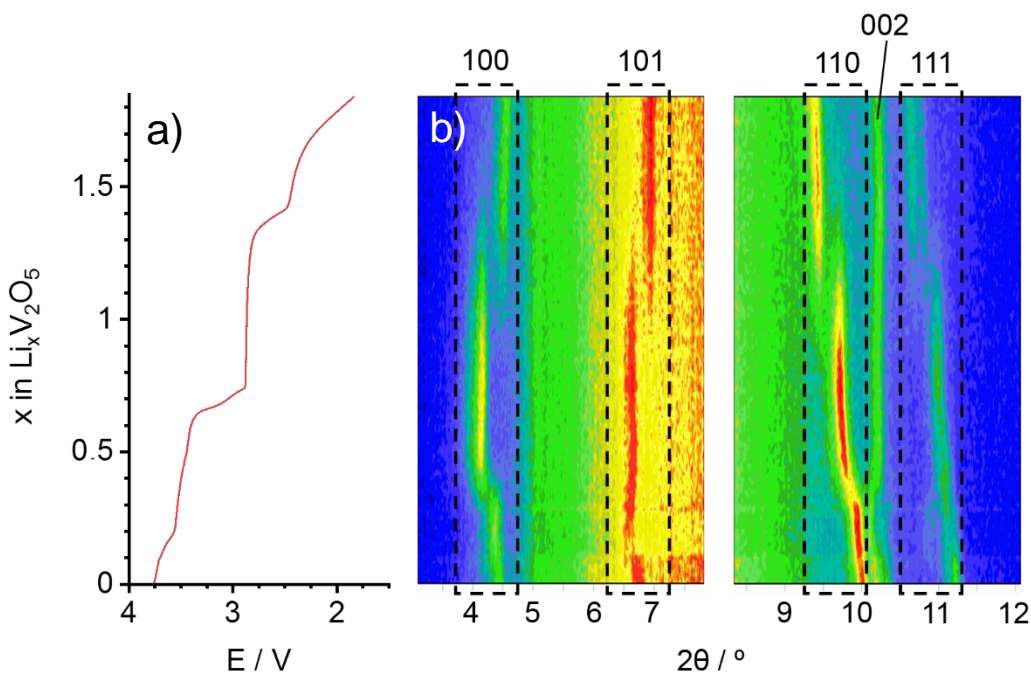


Figure 7.4. a) E vs. x profile of an *in situ* lithium half-cell bearing HP- β - V_2O_5 as positive electrode, employed to establish a correspondence between the state of charge of the cell and the contiguous XRD contour plot; b) Contour plot of XRD patterns for selected regions collected during the electrochemical cycling. Selected reflections are labelled.

In order to study the evolution of structural parameters along the lithium intercalation, *operando* XRD patterns were fitted by means of sequential refinement, which is possible due to the similar structure of the pristine compound and the lithiated phases. Figure 7.5 depicts the evolution of cell parameters, as well as unit cell volume versus amount of intercalated lithium. The previously mentioned phase transformations are clearly outlined and labelled on the top of the plot. An increase of a , b and c parameters is observed at the beginning of lithium intercalation, corresponding to the solid solution region named as Phase 1. These changes reflect the expansion of the HP- β - V_2O_5 structure to accommodate the intercalated lithium ions. The transformation of Phase 1 into Phase 2 triggers some significant changes of cell parameters: a becomes larger, which causes the expansion of the unit cell volume, even if b shows little variation and c decreases. Cell parameters of solid solution corresponding to Phase 2 and 3 undergo certain changes along the compositional range

of the solid solution regions, the most remarkable being the increase of β angle. After another biphasic transformation, Phase 3 into Phase 4, new significant changes occur in the crystal structure of the compound: a parameter and β angle significantly decrease while b undergoes a slight increment, which induces a shrinkage of the unit cell volume. The structural changes observed above $x = 0.9$ Li⁺ do not seem to be in accordance with the larger size of V⁴⁺ formed upon reduction of V⁵⁺. However, it should be noted that its lower charge would significantly reduce the interionic repulsion with lithium ions. Therefore, the higher occupancy of lithium site(s), and hence the increasing repulsions between intercalated lithium ions and the need for lithium to achieve an appropriate coordination with oxygen (typically a 4, 5 or 6-fold coordination), would force lithium to locate in a different atomic site, with its own coordination and Li-O bond lengths. This may result in a rearrangement of octahedra layers, becoming closer, which would explain the decrease in a lattice parameter. Our hypothesis is based on other vanadium oxides, e.g. H₂V₃O₈, which undergoes a similar shrinkage of volume and interlayer distances upon metal ion intercalation, when intercalating lithium³ and magnesium ions.⁴ Finally, the transformation of Phase 4 into Phase 5 triggers continuous, minor changes and thus, Phase 4 and Phase 5 exhibit similar cell parameters. The fact that Phase 4 and Phase 5 are likely so closely related, as afore mentioned, may explain that this biphasic phase transformation shows up as an apparent solid solution region in *in situ* XRD measurements.

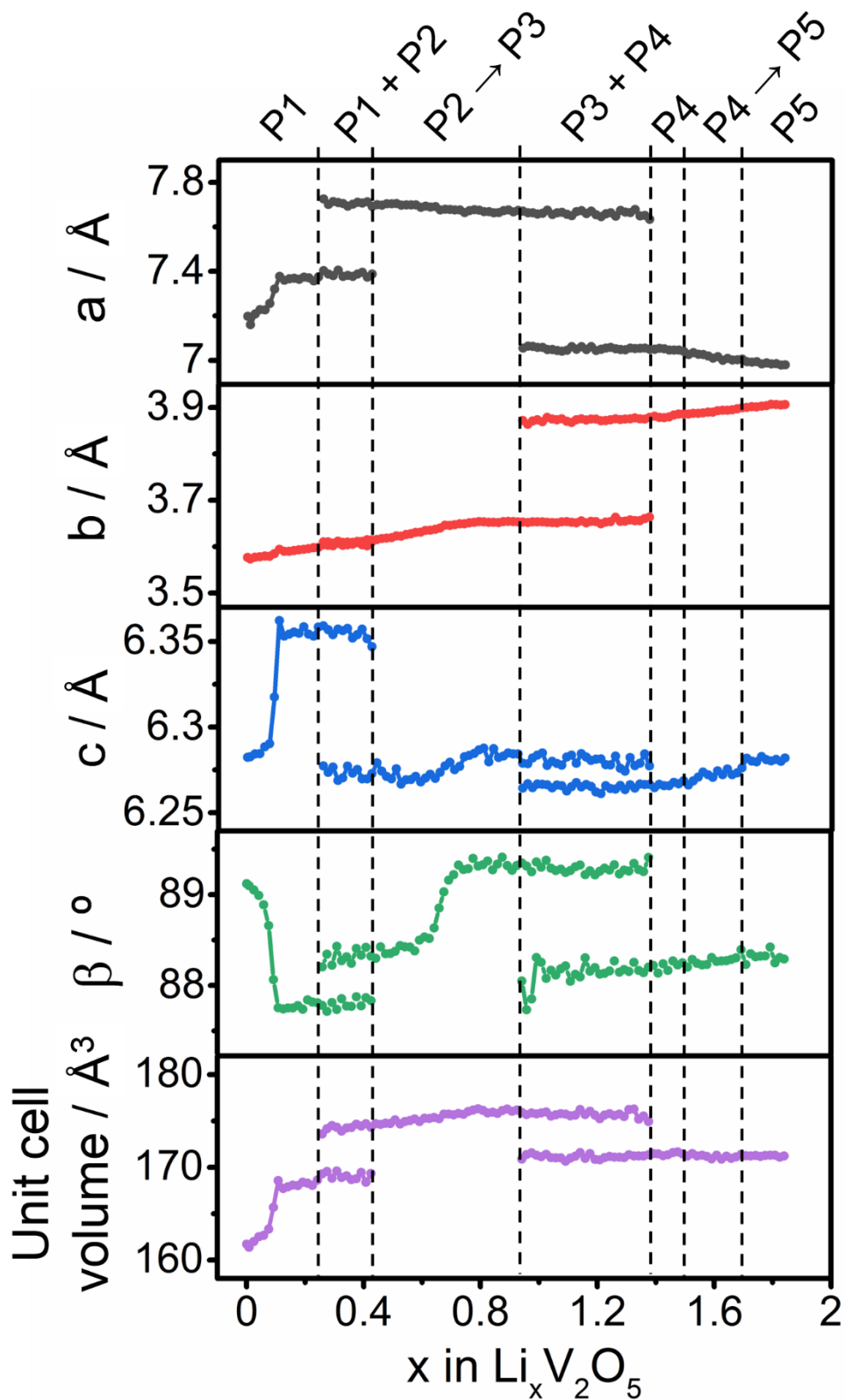


Figure 7.5. Evolution of cell parameters a , b , c , angle β and unit cell volume obtained from an *in situ* HP- β - V_2O_5 versus Li cell. Phases formed and their compositional ranges are indicated. + sign corresponds to coexistence of two or more phases, while arrows indicate solid solution phase transitions.

Figure 7.6 shows XRD patterns for selected lithium contents of each lithiated solid solution, as well as for the fully charged state after a complete cycle. For comparison, HP- β -V₂O₅ reflections are also included. After completing a full cycle, the compound displays the same structure to that of the pristine compound (in accordance with their very similar XRD patterns), which proves the reversibility of the intercalation reaction of Li in HP- β -V₂O₅. Interestingly, this was not the case for sodium intercalation in HP- β -V₂O₅, where the original structure is not recovered when fully charging the cell; the larger sodium ions seem to cause an irreversible structural transformation during the first discharge. Refined cell parameters of lithiated HP- β -Li_xV₂O₅ phases are reported in Table 7.1, which also includes previously determined (see Chapter 4) cell parameters of pristine HP- β -V₂O₅ for comparison. XRD pattern of each phase fitted by Rietveld refinement, as well as the corresponding refined atomic positions can be found in Appendix B.

Table 7.1. Refined crystallographic parameters of pristine HP- β -V₂O₅ and selected lithium contents of its lithiated phases formed upon cycling.

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	Unit cell volume / \AA^3
Phase 1 (pristine)	7.12106(7)	3.57449(4)	6.29023(6)	90.0885(44)	160.112(3)
Phase 1 (x = 0.1)	7.38484(2)	3.59415(4)	6.36111(8)	87.7186(32)	168.704(7)
Phase 2	7.70192(4)	3.61834(7)	6.27049(5)	88.5810(27)	174.693(2)
Phase 3	7.67462(2)	3.64662(7)	6.27545(8)	89.2099(76)	175.611(4)
Phase 4	7.05036(7)	3.88098(4)	6.26934(3)	88.2228(43)	171.461(8)
Phase 5	6.98055(6)	3.90657(5)	6.28218(7)	88.2825(61)	171.238(3)
Fully charged	7.14651(4)	3.57773(7)	6.28845(8)	90.1846(34)	160.784(8)

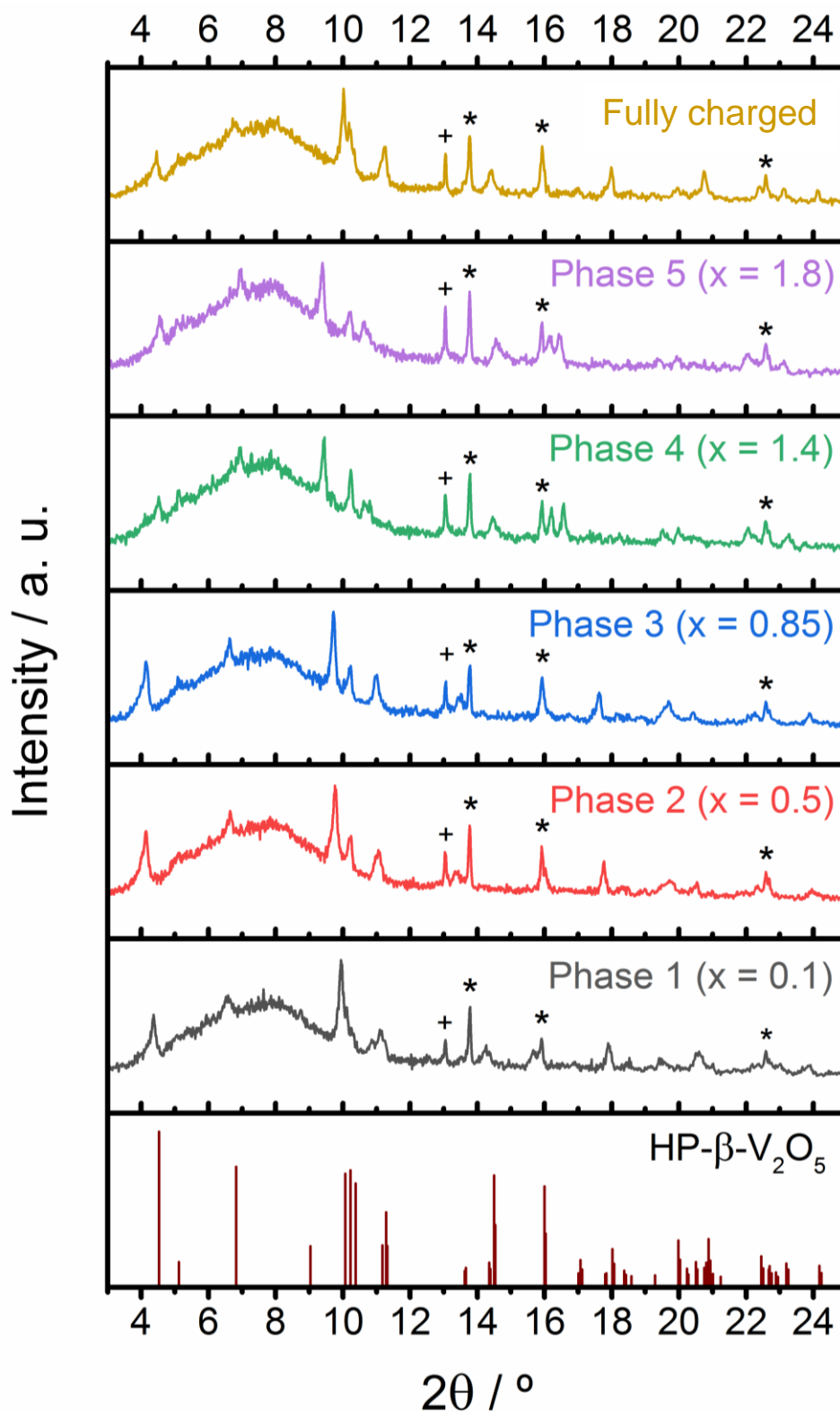


Figure 7.6. Selected angular range of XRD patterns of selected lithium contents of the lithiated phases formed upon cycling. Reflections from HP- β - V_2O_5 have been included for comparison. + sign indicates lithium reflections, while asterisks indicate aluminum reflections.

3. Electrochemical characterization of HP- β -V₂O₅ as positive electrode for lithium ion batteries

A lithium half-cell bearing HP- β -V₂O₅ as the positive electrode was subjected to galvanostatic cycling at successive increasing current intensity (Fig. 7.7) in order to evaluate its specific capacity retention at high current. As expected, the Li – HP- β -V₂O₅ system delivers a higher specific capacity, as 2 Li⁺ per formula unit are intercalated in the first cycle, compared with 1 Na⁺ for sodium intercalation. Lithium and sodium systems also differ in the cyclability at high current: ca. 40 mAh/g are delivered at 1C current rate, whereas a total loss of specific capacity is observed under these conditions in the Na – HP- β -V₂O₅ system.

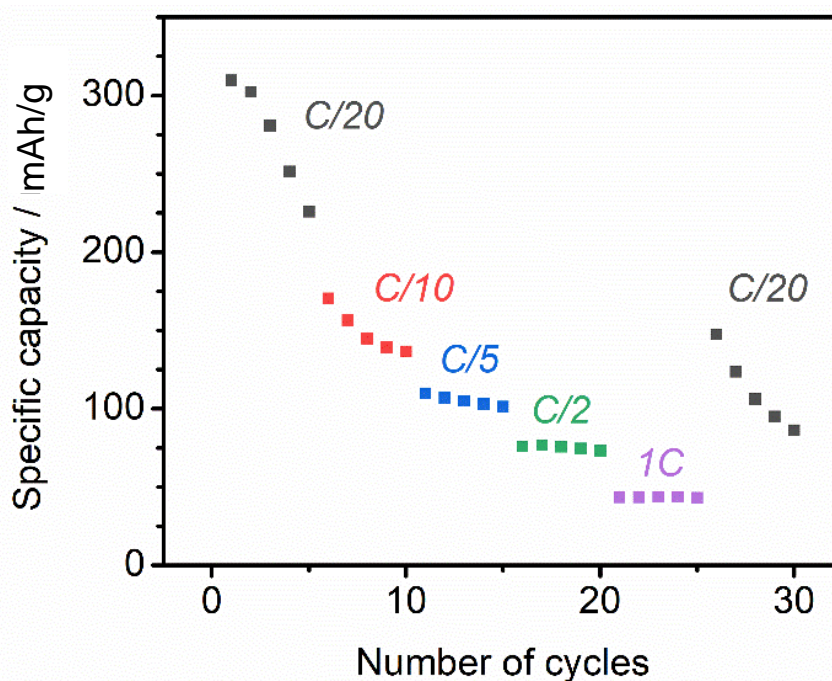


Figure 7.7. Variation of the specific capacity of a lithium half-cell bearing HP- β -V₂O₅ as positive electrode at different, successive C/n current rates.

The observed behavior points to a better diffusion of lithium ions through the structure of HP- β - V_2O_5 , due to the smaller size of lithium when compared with sodium, which likely enhances ion mobility in the host structure. However, capacity retention when returning to C/20 rate is better in sodium intercalation, since in the case of lithium intercalation, the capacity decreases by a 50% in the last five cycles. Such a continuous fading of capacity points to an unstable SEI layer.

4. Comparison of faradaic/capacitive contributions to the mechanism of lithium ion migration in HP- β - V_2O_5

Capacitive and faradaic contributions to the observed capacity have been determined by means of cyclic voltammetry experiments performed at several scan rates. CV profiles are displayed in Figure 7.8. On the other hand, Figure 7.9 shows the capacitive contribution in CV plots for 0.02 and 0.5 mV/s scan rates, selected examples for low and high scan rate values, respectively.

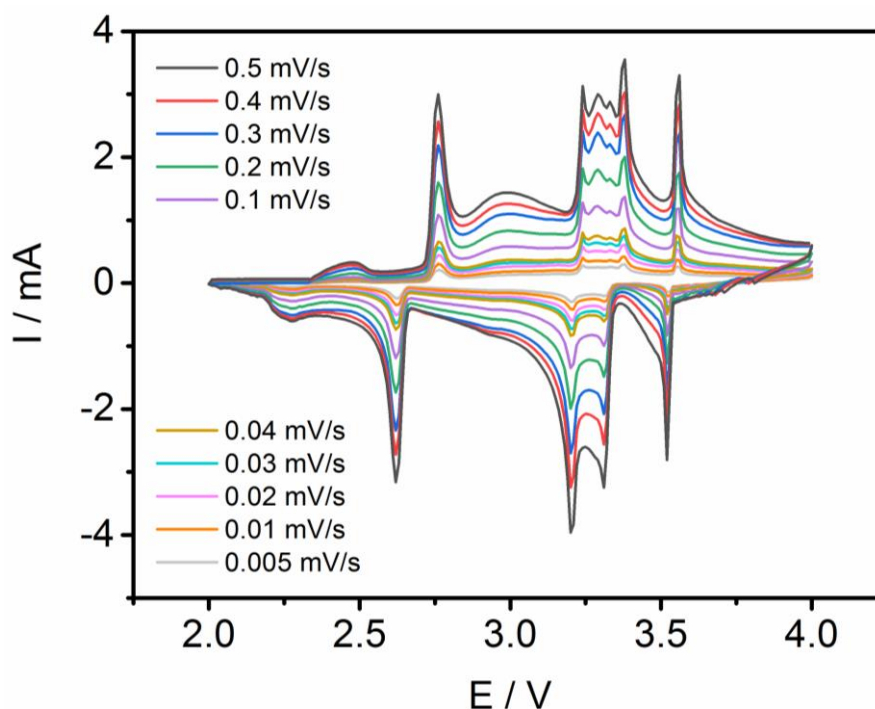


Figure 7.8. Cyclic voltammograms of a lithium half-cell of HP- β - V_2O_5 at several scan rates.

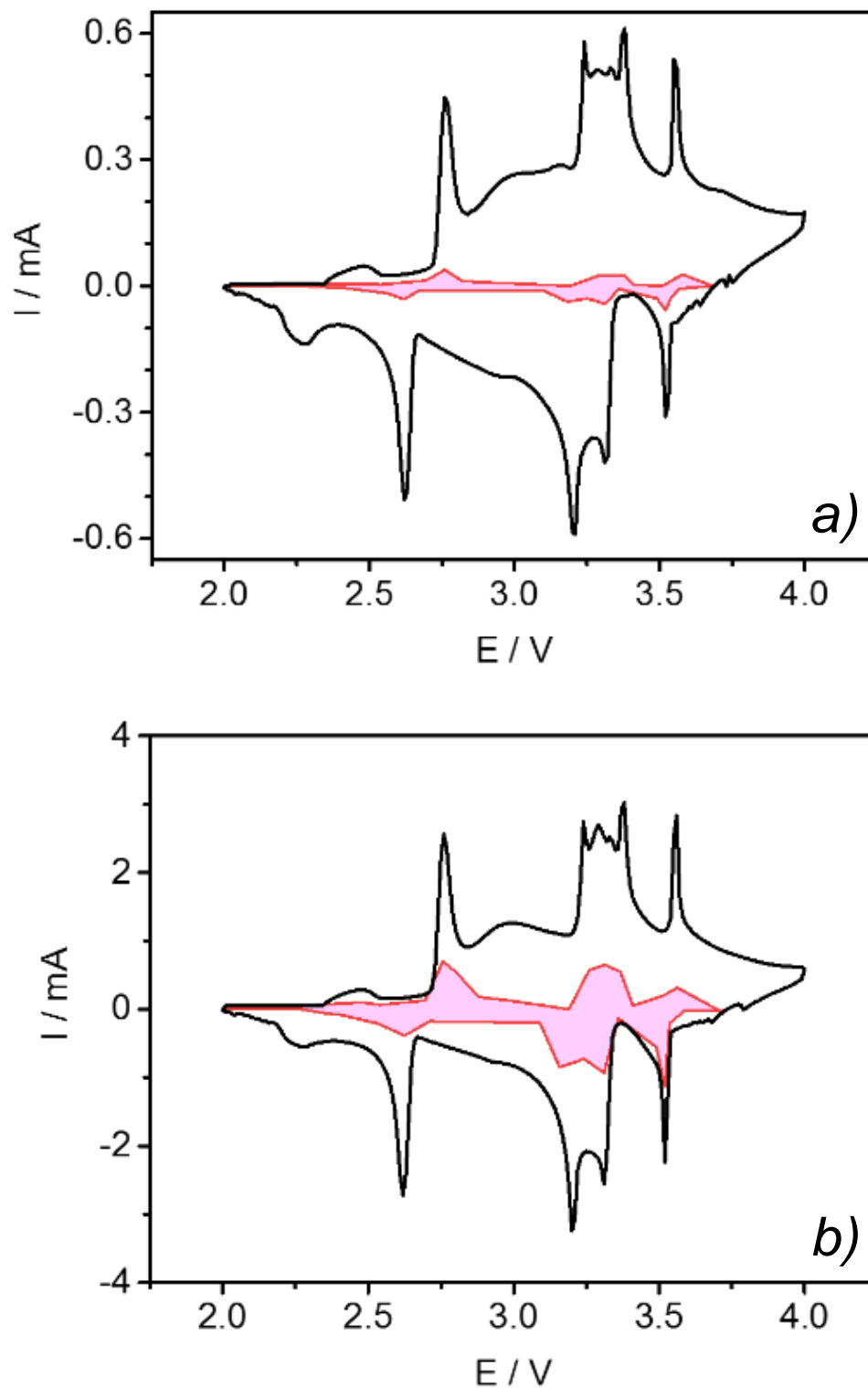


Figure 7.9. Cyclic voltammograms at a) 0.02 mV/s and b) 0.5 mV/s scan rates. The red shaded area corresponds to capacitive charge storage contribution.

As expected, capacitive/faradaic contribution ratio increases at high scan rates (Figs. 7.9 and 7.10), since lithium ions have not enough time to be transferred from the electrode-electrolyte interface into the bulk of the electrode, remaining on the surface of the electrode instead, and therefore, leading to double layer phenomena.^{5, 6} However, an important aspect of these results is that, when compared with sodium intercalation, lithium insertion displays a more faradaic character at every scan rate (Fig. 7.10), *i.e.* a high amount of lithium ions do penetrate the interface and migrate through the HP- β -V₂O₅ structure. This fact points to a less limited diffusion of lithium ions when compared to sodium ions, which in turn may be explained by the smaller size of lithium ions.

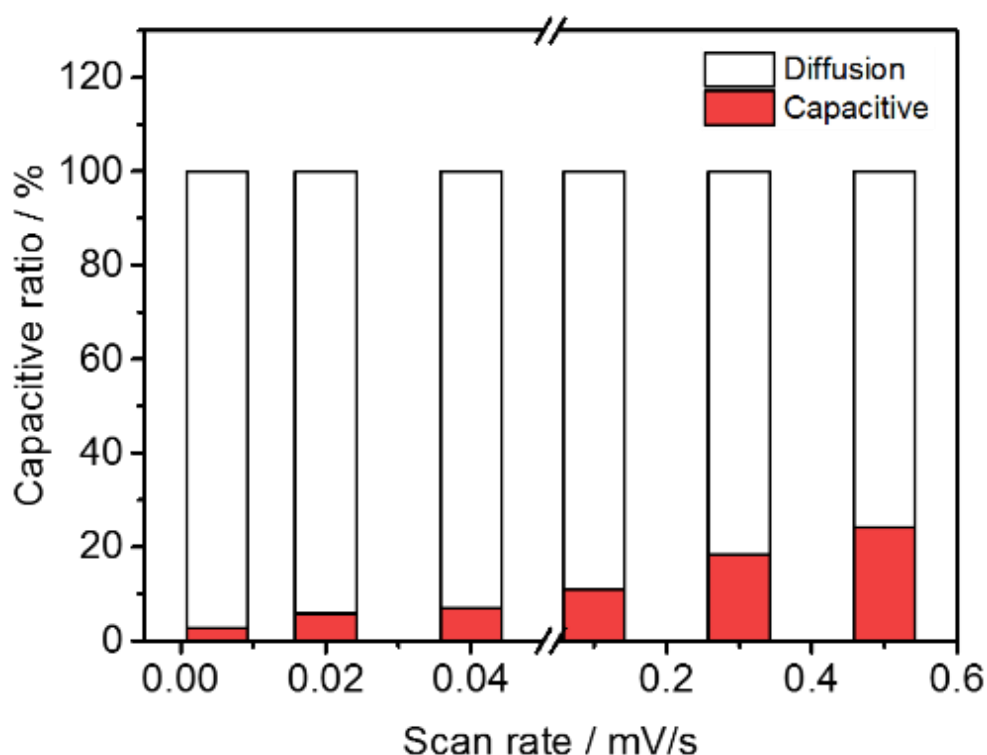


Figure 7.10. Percentages of capacitive and diffusion-controlled contributions for the insertion of lithium in HP- β -V₂O₅ at low (left) and high (right) scan rates.

5. Evaluation of kinetics and mass diffusion of lithium in HP- β -Li_xV₂O₅ phases

EIS experiments were performed in order to shed more light on the lithium ion diffusion process, by determining the lithium ion diffusion coefficient, as well as getting information of the electrical resistance opposed by the physicochemical processes taking place in the cell. Specifically, EIS experiments were carried out at the potential corresponding to selected lithium contents of the lithiated phases previously determined through the PITT technique. Nyquist plots obtained from those measurements are shown in Figure 7.11. Profiles of pristine compound, Phase 1 and Phase 2 consist in a single, depressed semicircle, while plots of Phase 3, Phase 4 and Phase 5 also present a spike in the low frequency range. Thus, an equivalent electrical circuit was ascribed to each one of these two groups (Fig. 7.11).

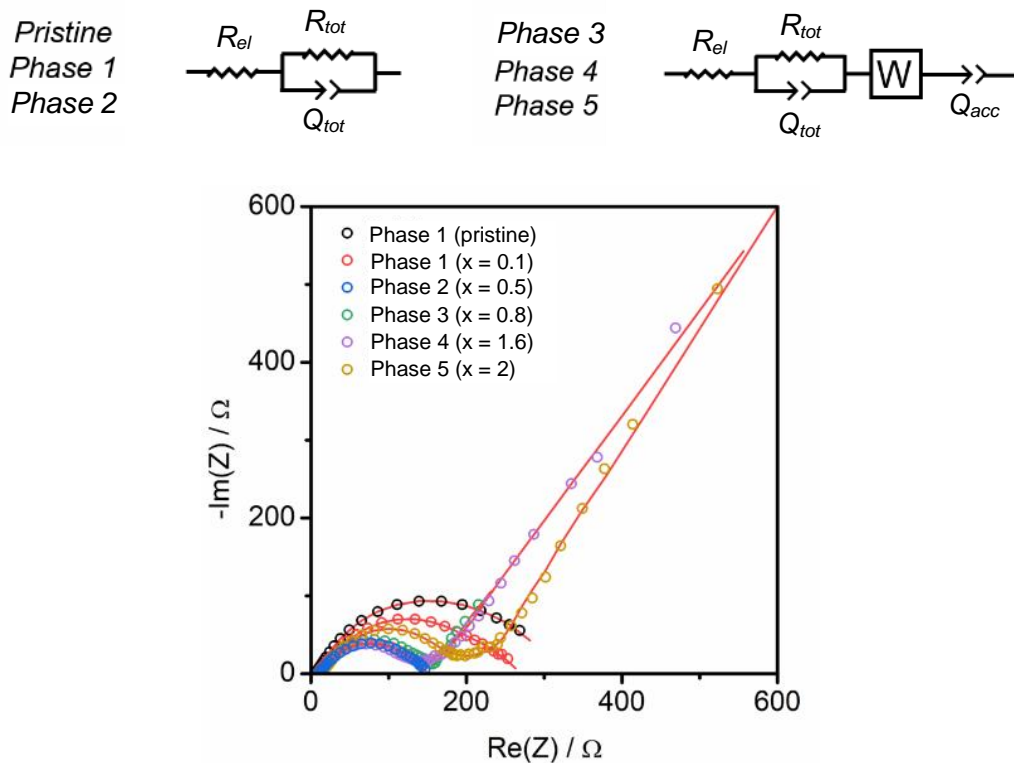


Figure 7.11. Nyquist plots of HP- β -V₂O₅ and selected lithium contents of its lithiated phases formed upon cycling. Data fitting is depicted as a red line. Equivalent electrical circuits employed for data fitting are shown above.

Circuits employed and their elements have been previously described in Chapter 5, Section 4 and in Chapter 6, Section 3. Fitted parameters corresponding to the elements from the equivalent circuit are listed in Table 7.2. As expected, R_{el} remains relatively constant, since EIS measurements were performed along the first discharge of the cell, thus not being enough to observe the effect of electrolyte aging. On the other hand, R_{tot} undergoes some changes: it decreases with lithium intercalation, probably due to a process of activation of the electrode. Once Phase 2 is formed, R_{tot} slightly increases. In addition, regarding the plots displaying a Warburg spike, the angle with x-axis increases with lithium intercalation, which also relates to the increasing capacitive character of the intercalation mechanism, derived from the accumulation of ions at the electrolyte-electrode interface, as can be deduced from the variation of exponent n getting closer to 1 (note that $n = 1$ accounts for a pure capacitor behavior).

Table 7.2. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for HP- β -V₂O₅ and selected lithium contents of its lithiated phases upon cycling.

	R_{el} / Ω	R_{tot} / Ω	CPE_{tot}		CPE_{acc}	
			$Q_{tot} / F s^{n-1}$	n	$Q_{acc} / F s^{n-1}$	n
Phase 1 (pristine)	6.48	314.0	7.33×10^{-5}	0.68		
Phase 1 (x = 0.1)	8.97	263.7	2.11×10^{-5}	0.59		
Phase 2	10.30	141.6	1.43×10^{-5}	0.72		
Phase 3	9.27	161.3	1.52×10^{-5}	0.69	3.78×10^{-2}	0.65
Phase 4	10.16	151.4	1.68×10^{-5}	0.73	1.83×10^{-2}	0.68
Phase 5	11.74	206.5	5.23×10^{-5}	0.61	6.21×10^{-2}	0.81

5.1. Determination of lithium diffusion coefficient from EIS

EIS measurements were also employed to determine the lithium ion diffusion coefficient D_{Li^+} , since this parameter can be calculated from the spike of the Warburg element. Only Phase 3, Phase 4 and Phase 5 showed a spike in their Nyquist plots. Thus, determination of D_{Li^+} by means of EIS measurements can be carried out just on these three phases. Figure 7.12 shows the graphic determination of Warburg coefficient A_W , which is needed for D_{Li^+} calculation.⁷ Equations 3.22 and 3.23 were employed to determine D_{Li^+} , whose parameters are reported in Table 7.3, as well as D_{Li^+} values obtained.

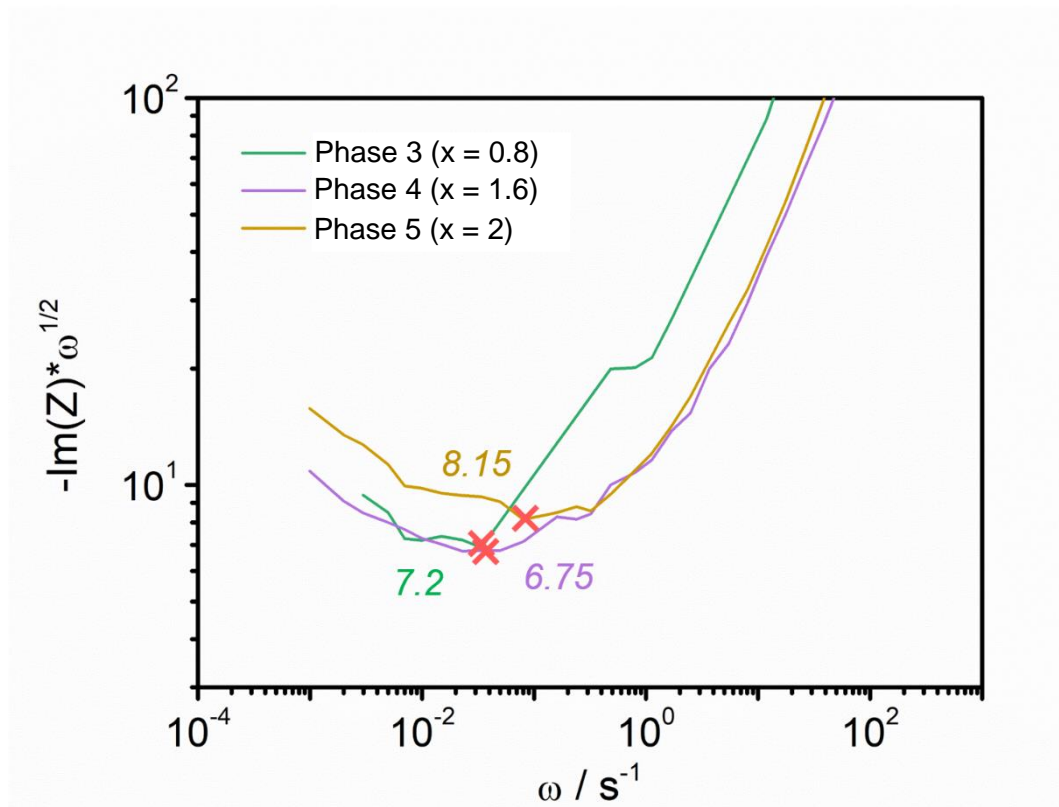


Figure 7.12. Graphic determination of Warburg coefficient A_W of Phase 3, Phase 4 and Phase 5 of HP- β -Li_xV₂O₅ phases. Red crosses indicate curve minima, whose corresponding $-\text{Im}(Z) \cdot \omega^{1/2}$ values are shown.

Table 7.3. Parameters required for the determination of lithium diffusion coefficients of Phase 3, Phase 4 and Phase 5 of HP- β - $Li_xV_2O_5$ phases through EIS.

	Phase 3	Phase 4	Phase 5
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	52.87	51.63	51.56
$A / \text{m}^2/\text{g}$	2.9098	2.9098	2.9098
$dE/dx / \text{V mol}$	-4.131	-4.866	-5.706
m / mg	1.14	1.14	1.14
$A_W / \Omega/\text{s}^{1/2}$	7.2	6.75	8.15
$D_{Li^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	4.49×10^{-11}	6.76×10^{-11}	6.36×10^{-11}

5.2. Determination of lithium diffusion coefficient from PITT

Lithium diffusion coefficient was determined by means of PITT experiments, in order to obtain this parameter for those phases whose D_{Li^+} could not be determined through EIS experiments, since they did not exhibit the Warburg response in the Nyquist plots. Analysis of current relaxation versus time for each phase allows to determine the region at which the system follows a Cottrell behavior,⁸ and therefore, semi-infinite diffusion conditions are fulfilled. Using this approach, Equations 3.22 and 3.26 can be employed to calculate D_{Li^+} . Figure 7.13 depicts the graphic method used to determine \sqrt{t} values for which Cottrell law is fulfilled, while this parameter, as well as the other parameters required for the determination of D_{Li^+} are listed in Table 7.4.

From these results, it can be observed that D_{Li^+} remains in the same order of magnitude except for the pristine compound, whose D_{Li^+} is one order of magnitude lower. In the case of lithiated phases, even if D_{Li^+} values are in the same order of magnitude, they show a slight increment with lithium intercalation, pointing to the fact that lithium intercalation enhances the

diffusion process of the ions through the HP- β -V₂O₅ structure, which could be due to a progressive accommodation of the structure. When comparing the D_{Li^+} values for lithium intercalation with the D_{Na^+} values for sodium insertion, D_{Li^+} values are one order of magnitude higher than D_{Na^+} values, indicating that sodium ion diffusion is more limited than lithium ion diffusion, which is likely caused by the larger size of sodium ions. Also, the larger size of Na⁺ may be the reason for the differences between D_{Na^+} of pristine and sodiated phases (caused by an irreversible structural transformation as seen in Chapter 5), and which are not present in lithium intercalation: there are not such significant differences between D_{Li^+} of pristine compound and lithiated phases. This is also reflected in the structural parameters: there are no important differences between the unit cells of the pristine and lithiated phases. Finally, it is important to note that D_{Li^+} values obtained by EIS and PITT techniques again are in good agreement (Fig. 7.14).

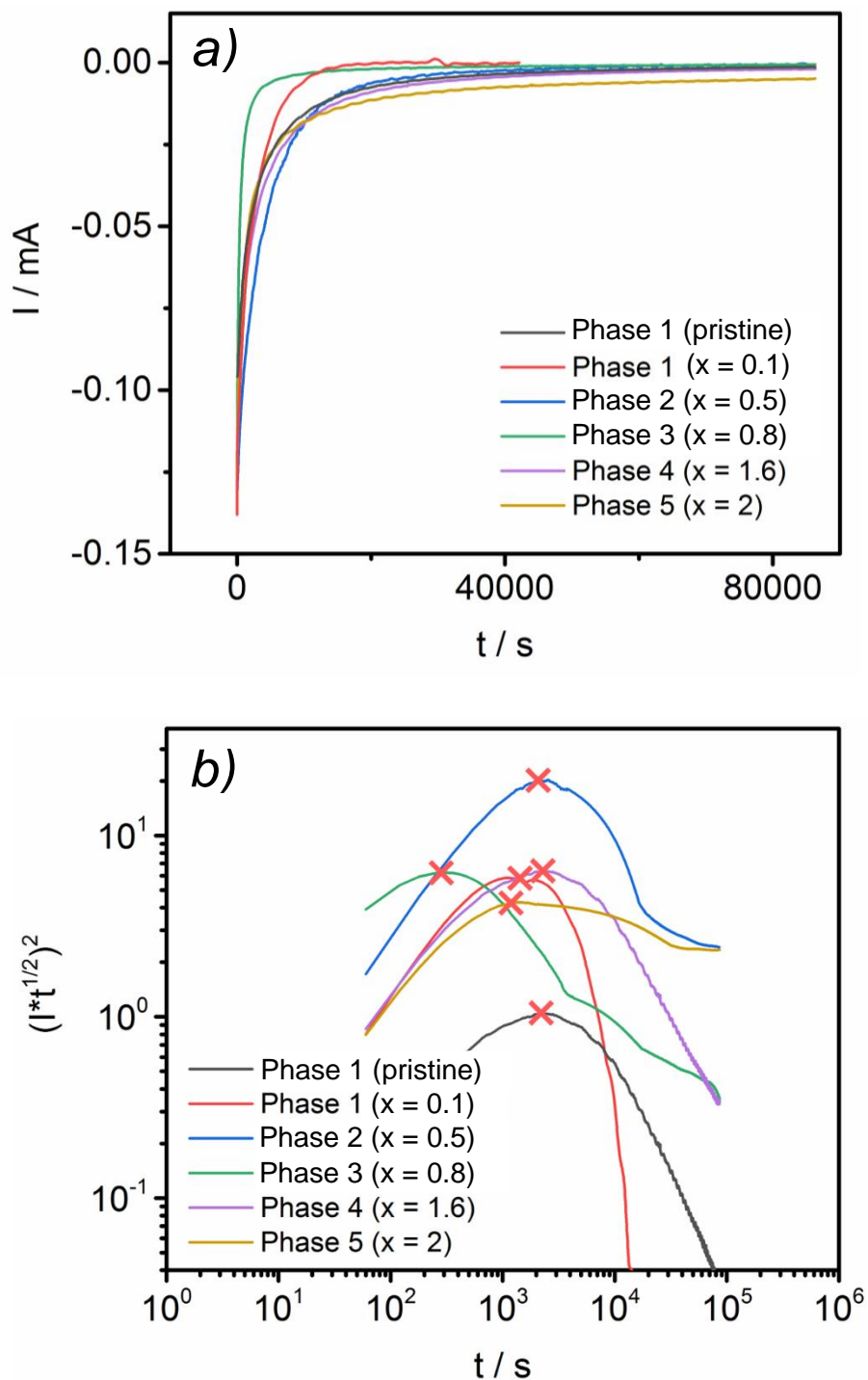


Figure 7.13. a) Current relaxation versus time obtained through the PITT technique for pristine HP- β -V₂O₅ and selected lithium contents of its lithiated phases; b) Graphic determination of $\sqrt{I \cdot t}$ values for pristine HP- β -V₂O₅ selected lithium contents of its lithiated phases. Red crosses indicate curve maxima.

Table 7.4. Parameters required for the determination of lithium diffusion coefficient of pristine HP- β -V₂O₅ and selected lithium contents of its lithiated phases through PITT.

	Phase 1 (pristine)	Phase 1 (x = 0.1)	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	48.08	50.79	52.60	52.87	51.63	51.56
$A / \text{m}^2/\text{g}$	2.9098	2.9098	2.9098	2.9098	2.9098	2.9098
$dE/dx / \text{V mol}$	-5.031	-2.599	-2.071	-4.131	-4.866	-5.706
m / mg	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92	4.92
$\sqrt{It} / \text{mA s}^{1/2}$	1.042	2.276	4.487	2.501	2.522	2.069
$\Delta E / \text{mV}$	10	10	10	10	10	10
$D_{\text{Li}^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	7.68 $\times 10^{-12}$	1.49 $\times 10^{-11}$	3.93 $\times 10^{-11}$	4.91 $\times 10^{-11}$	6.61 $\times 10^{-11}$	6.10 $\times 10^{-11}$

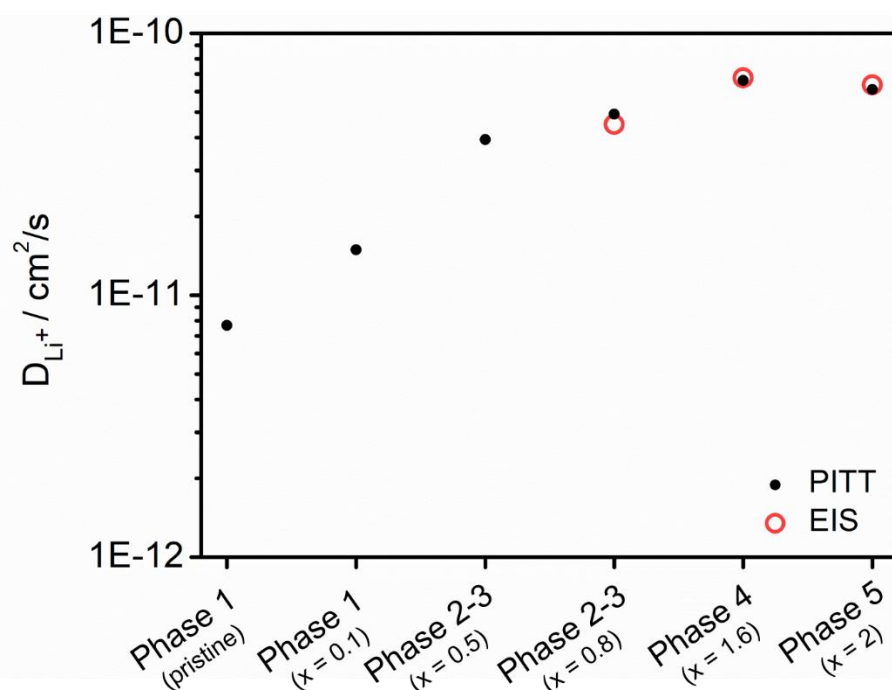


Figure 7.14. Evolution of lithium diffusion coefficient, determined through PITT and EIS techniques, with the progressive formation of lithiated HP- β -Li_xV₂O₅ phases.

Conclusions

Up to five lithiated HP- β -Li_xV₂O₅ phases have been detected in the E vs. x discharge curves accordingly to its profile. In the herein presented results, it has been shown that no irreversible changes of the structure occur upon lithium insertion in contrast to sodium insertion. All the lithiated phases are very closely related, whose existence may be due to a different ordering of lithium in the interlayer space. In addition, all the phases could be indexed with the same space group and their cell parameters barely suffer changes along the whole insertion process. Another signal of the reversibility of the Li – HP- β -V₂O₅ system (and thus, another difference with respect to the Na – HP- β -V₂O₅ system) is the fact that the fully charged and the pristine HP- β -V₂O₅ exhibit very similar structures, as expected for such minor structural changes upon lithium intercalation. The differences regarding the behavior of the lithium and sodium intercalation systems can be explained by the difference of the size of both ions: Na⁺ is 1.5 times as large as Li⁺, causing stronger structural changes upon intercalation. Therefore, lithium ions, with a smaller size, are able to be accommodated between the layers of HP- β -V₂O₅ without important structural rearrangements of the vanadium-oxygen layers. This difference has an important influence in the electrochemical performance: HP- β -V₂O₅ develops a higher specific capacity for lithium insertion than for sodium insertion. In the same way, as-prepared HP- β -V₂O₅ exhibits a much better electrochemical response at high current rates in lithium cells than in sodium cells. In addition, faradaic contributions are dominant in the lithium system, with less contribution of capacitive behavior, which was more evident in the sodium system. On the other hand, it can be concluded that lithium ions show a better mobility than sodium ions in the structure of HP- β -V₂O₅, as deduced from the values of D_{Li^+} and D_{Na^+} for pristine HP- β -V₂O₅ and all the intercalated phases, the former being an order of magnitude higher than the latter, which evidences the more limited diffusion of sodium ions compared to lithium ions, as expected in view of the size of both species.

References

1. Arroyo-de Dompablo, M. E.; Gallardo-Amores, J. M.; Amador, U.; Moran, E. Are high pressure materials suitable for electrochemical applications? HP-V₂O₅ as a novel electrode material for Li batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (6), 1305-1310.
2. Sarciaux, S.; Le Gal La Salle, A.; Verbaere, A.; Piffard, Y.; Guyomard, D. γ -MnO₂ for Li batteries: Part II. Some aspects of the lithium insertion process into γ -MnO₂ and electrochemically lithiated γ -Li_xMnO₂ compounds. *Journal of Power Sources* **1999**, 81-82, 661-665.
3. Kuhn, A.; Perez-Flores, J. C.; Prado-Gonjal, J.; Moran, E.; Hoelzel, M.; Diez, V.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Garcia-Alvarado, F. Lithium intercalation mechanism and critical role of structural water in layered H₂V₃O₈ high-capacity cathode material for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials* (submitted).
4. Rastgoo-Deylami, M.; Chae, M. S.; Hong, S. T. H₂V₃O₈ as a high energy cathode material for nonaqueous magnesium-ion batteries. *Chemistry of Materials* **2018**, 30 (21), 7464-7472.
5. Adams, K.; Gonzalez, A. F.; Mallows, J.; Li, T. Y.; Thijssen, J. H. J.; Robertson, N. Facile synthesis and characterization of Bi₁₃S₁₈I₂ films as a stable supercapacitor electrode material. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7 (4), 1638-1646.
6. Kim, D. J.; Ponraj, R.; Kannan, A. G.; Lee, H. W.; Fathi, R.; Ruffo, R.; Mari, C. M.; Kim, D. K. Diffusion behavior of sodium ions in Na_{0.44}MnO₂ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **2013**, 244, 758-763.
7. Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Application of AC techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin-films. *Journal of the Electrochemical Society* **1980**, 127 (2), 343-350.
8. Cottrell, F. G. Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, 42U (1), 385-431.

8 | Study and characterization of bronzes β -Na_{0.33}V₂O₅ and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}: influence of partial substitution of oxygen by fluorine

Contents

1. Structural, compositional and morphological characterization
2. Chemical characterization
 - 2.1. X-ray Absorption Spectroscopy
 - 2.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy
 - 2.3. Bond-valence sum method
 - 2.4. Computational study and determination of density of states (DOS)
3. Electrochemical characterization
4. Preparation of oxidized bronzes β' -V₂O₅ and β' -V₂O_{4.67}F_{0.33}
5. Evaluation of kinetics and mass diffusion of sodium
 - 5.1. Determination of sodium diffusion coefficient from EIS

Conclusions

References

As introduced in Chapter 1, a way of improving the electrochemical performance of electrode materials consists in increasing the working potential of a given redox couple by employing more electronegative transition metal ligands. For instance, when comparing the Ti⁴⁺/Ti³⁺ reduction potential of Li₄Ti₅O₁₂¹ (S.G. *Fd $\bar{3}m$*), in which Ti is six-fold coordinated with oxygen atoms, with the potential of Li₂TiF₆² (S.G. *P4₂/mnm*), in which Ti is also coordinated with six fluorine atoms, an increment of 1.3 V is observed. However, it is possible to benefit from the effects of the electronegative ligands, such as fluorine, and at same time, to keep the proper topology of oxide-type hosts: by means of partial substitution of oxygen by fluorine in selected hosts, leading to oxyfluorides, a much less explored field of solid state chemistry when compared to oxides. Such is the case of LiFeSO₄F,³ whose redox potential is 750 mV higher than that of its homologous oxide LiFePO₄; and Ag₄V₂O₆F₂,⁴ which exhibits a redox potential 300 mV higher than that of Ag₂V₄O₁₁.⁵ In this work, this approach is applied in β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide, aiming to investigate the increase of its insertion potential upon partial replacement of oxygen by fluorine. β -Na_xV₂O_{5-x}F_x solid solution exists within the range $x = 0.18 - 0.33$.⁶ Therefore, in the search for the maximum effect that the substitution of oxygen by fluorine may have on the electrochemical properties of this compound, the member $x = 0.33$, β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}, has been investigated. Besides electrochemical properties, the structure of fluorine-doped β -Na_{0.33}V₂O₅ has been investigated by means of diffraction methods and computational studies. In addition, the effect of fluorine incorporation on sodium diffusion is also reported.

1. Structural, compositional and morphological characterization

XRD patterns of the compounds with nominal compositions β -Na_{0.33}V₂O₅ and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}, obtained as described in Section 1.4 of Chapter 3, are presented in Figure 8.1. The XRD pattern of the oxide can be indexed with the unit cell reported by Wadsley,⁷ while reflections of the XRD pattern from the oxyfluoride were indexed with the unit cell proposed by Galy *et al.* for this compound.⁶ Nevertheless, both compounds exhibit very similar cells, whose corresponding parameters are listed in Table 8.1, in good agreement with the mentioned reports. The refined atomic positions and bond distances for both compounds can be found in Appendix C.

In the case of the oxyfluoride, a small amount of VO₂ (rutile, space group *P2₁/c*) was detected in the XRD pattern and, therefore, included in the refinement. The phase quantification of the refinement allowed to determine

Table 8.1. Refined crystallographic parameters of both oxide and oxyfluoride from XRD data.

	β -Na _{0.33} V ₂ O ₅	β -Na _{0.33} V ₂ O _{4.67} F _{0.33}
$a / \text{\AA}$	10.0815(1)	10.1333(4)
$b / \text{\AA}$	3.61300(4)	3.6208(1)
$c / \text{\AA}$	15.4382(2)	15.4555(7)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	109.5681(7)	109.104(3)
$\gamma / ^\circ$	90	90
Unit cell volume / \AA^3	529.85(1)	535.84(3)
Space group	<i>A2/m</i>	<i>A2/m</i>

β -Na_{0.33}V₂O₅: $R_p = 7.33\%$; $R_{wp} = 9.20\%$; $R_{exp} = 3.43\%$; $\chi^2 = 14.1$

β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}: $R_p = 4.88\%$; $R_{wp} = 7.11\%$; $R_{exp} = 2.42\%$; $\chi^2 = 15.6$

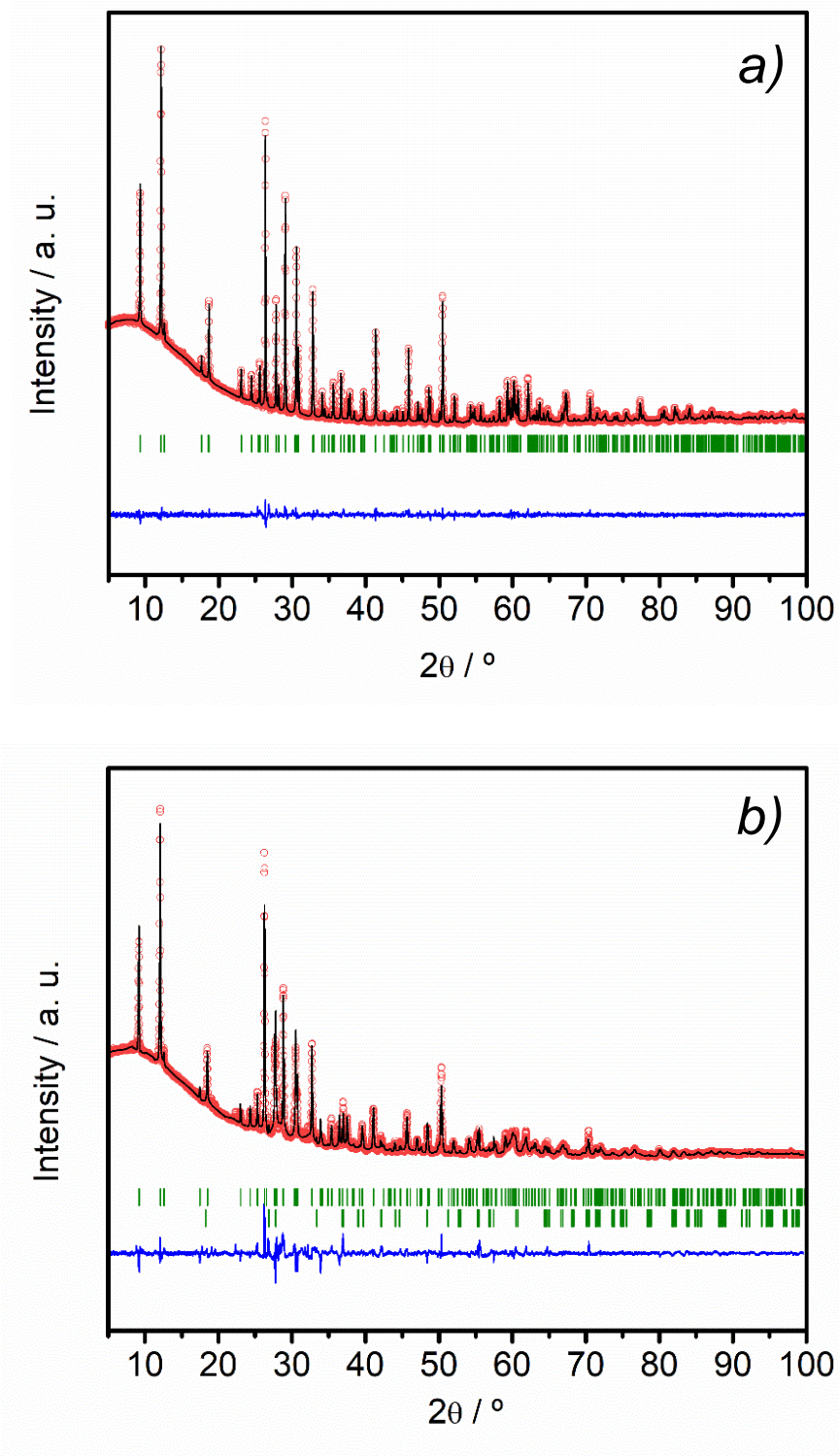


Figure 8.1. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of a) β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide and b) β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride. Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

that the amount of unreacted VO₂ is ca. 4.6% in the final product. The unit cell volume seems to slightly increase (ca. 1%) after the O/F substitution even if the fluoride ion is supposed to be smaller for the same coordination number. As explained below, the substitution of oxygen by fluorine leads to the reduction of V⁵⁺ to V⁴⁺, as charge compensation mechanism. Therefore, the increase of the unit cell volume could be motivated by the larger size of V⁴⁺ when compared with V⁵⁺, counterbalancing the expected decrease.

The amount of sodium was determined by EDS using a transmission electronic microscope. In the case of the oxyfluoride, WDS experiments were also performed to determine the fluorine content, since this technique allows to estimate the content of light elements, like fluorine and oxygen (even sodium), with more sensitivity than EDS technique. Elemental analysis results are listed in Table 8.2. EDS measurements revealed that the sodium content in the compounds is very close to the expected 0.33 sodium ions: 0.29(1) Na⁺ for the oxide, 0.34(1) Na⁺ in the case of the oxyfluoride. Regarding fluorine content in the oxyfluoride, results from WDS revealed a) the presence of fluorine, and b) that the oxygen/fluorine ratio is 11.5, in fair agreement with the expected ratio (14.1) for the nominal composition Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}. Also, it is remarkable that the difference between the oxygen content of both compounds fairly matches up with the fluorine composition of the oxyfluoride (Table 8.2). From these results, it can be concluded that the partial substitution of oxide ions by fluoride ions was successfully achieved.

Table 8.2. Elemental analysis results of oxide and oxyfluoride obtained from EDS and WDS techniques.

Atomic %	Oxide		Oxyfluoride	
	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal
Na	3.978	4.5	4.588	4.5
V	27.435	27.3	26.99	27.3
O	68.587	68.2	63.02	63.7
F	-	-	5.398	4.5

Therefore, the estimated compositions of the synthesized compounds are β -Na_{0.29(1)}V₂O₅ and β -Na_{0.34(1)}V₂O_{4.67(13)}F_{0.40(1)}, which fairly agree with the nominal ones. Both oxide and oxyfluoride will be referred by their nominal compositions, that is, Na_{0.33}V₂O₅ and Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}.

Scanning electron microscopy was employed to study the morphology of the synthesized compounds. Representative micrographs of each compound are shown in Figure 8.2. β -Na_{0.33}V₂O₅ shows a stick-like morphology consisting in particles with a length between 2 and 6 μ m, and approximately 1 μ m wide. On the other hand, β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} exhibits a very different morphology: particles of this compound show a wider size distribution, ranging from small, rounded crystals of maximum 1 μ m, to big chunks larger than 7 μ m.

In order to get more structural information on both oxide and oxyfluoride, electron diffraction experiments were performed. Figures 8.3 and 8.4 show two selected fully indexed zone axis from both compounds. Indexation of the reflections was achieved on the basis of structural parameters obtained by refinements from XRD data (Table 8.1).

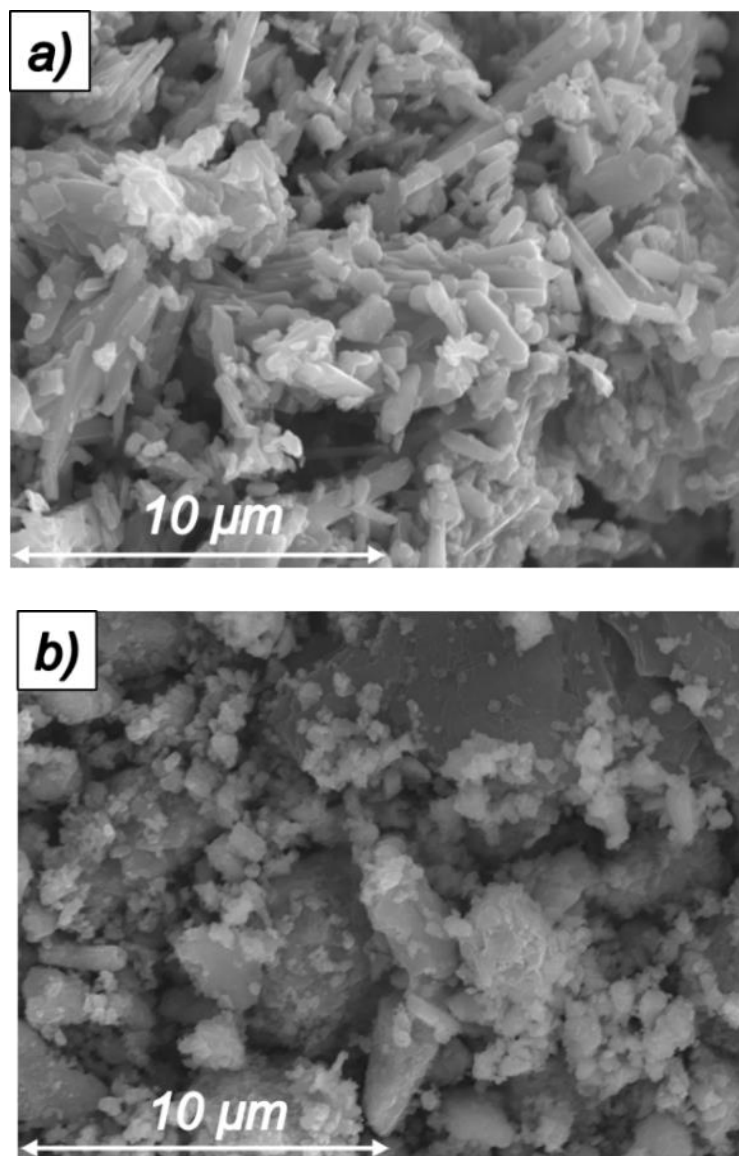


Figure 8.2. SEM images of a) β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide and b) β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride.

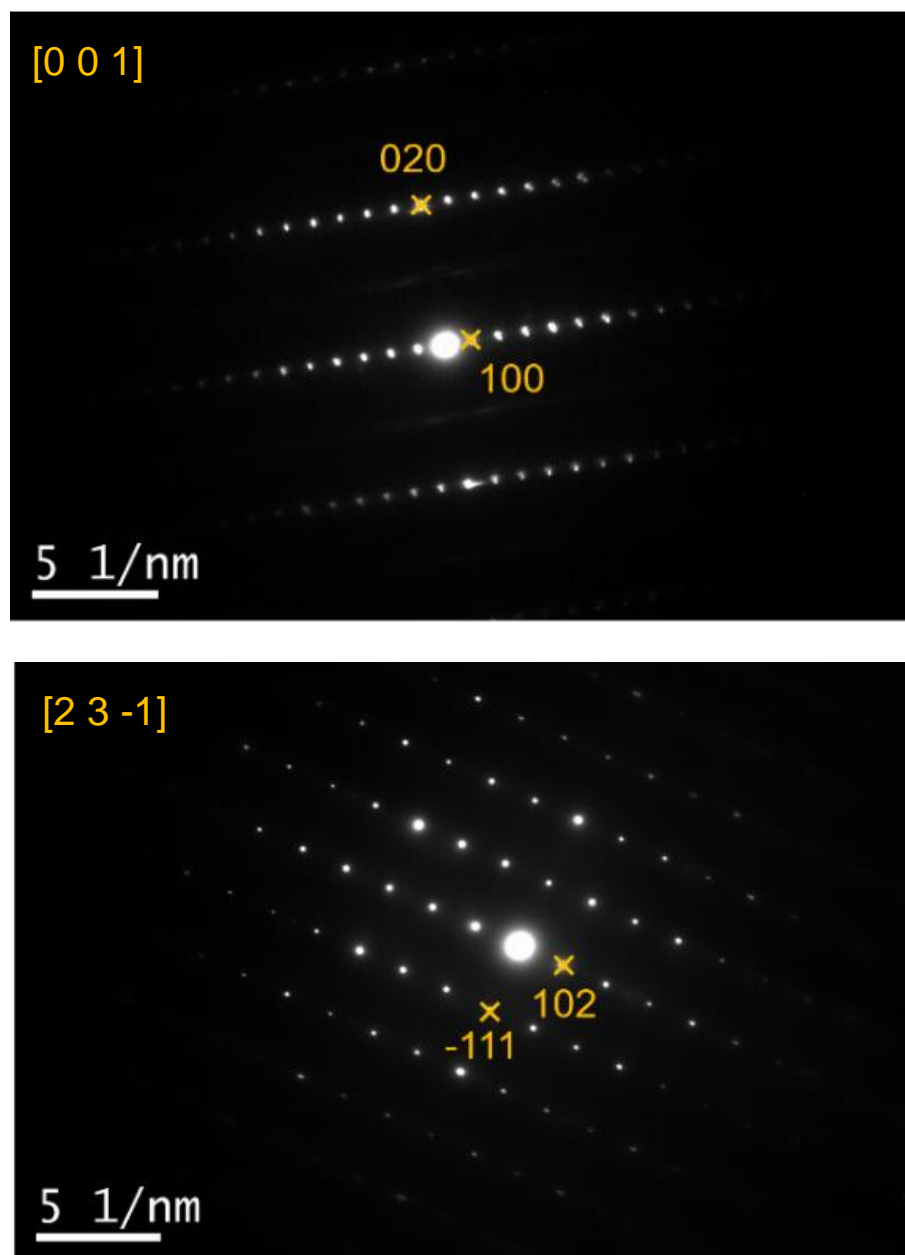


Figure 8.3. Electron diffraction patterns of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide collected along two different zone axis.

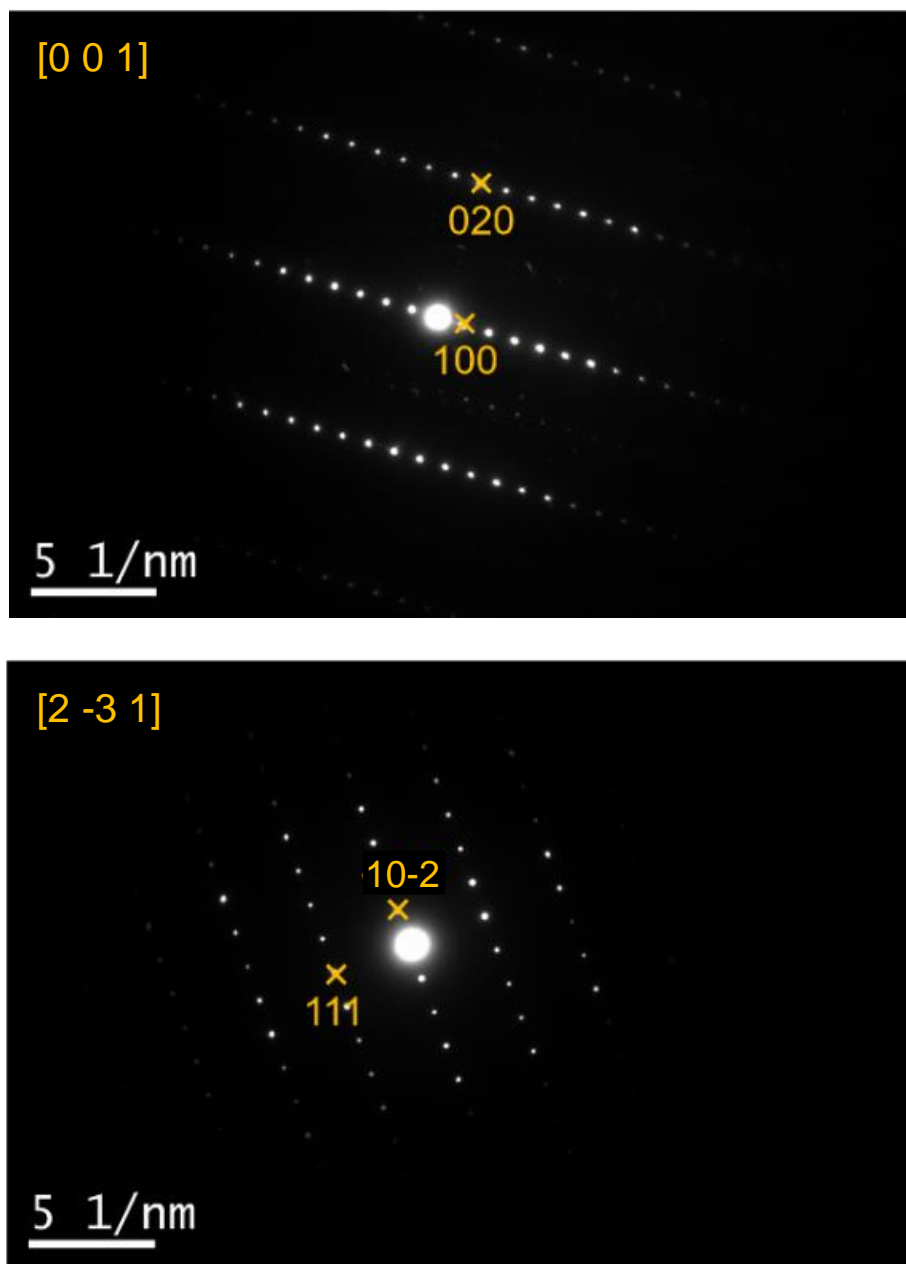


Figure 8.4. Electron diffraction patterns of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride collected along two different zone axis.

Figure 8.5 depicts nitrogen adsorption isotherm curves from both oxide and oxyfluoride, obtained through the BET method. Both isotherm curves are very similar, corresponding to type III, according to the classification made by Brunauer *et al.*,⁸ which is attributed to non-porous solids. In addition, BET method allows the determination of specific area parameter required for the calculation of diffusion coefficient. Calculated specific area for both compounds are quite similar: $3.01 \pm 0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ in the case of the oxide, and $3.13 \pm 0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ in the case of the oxyfluoride.

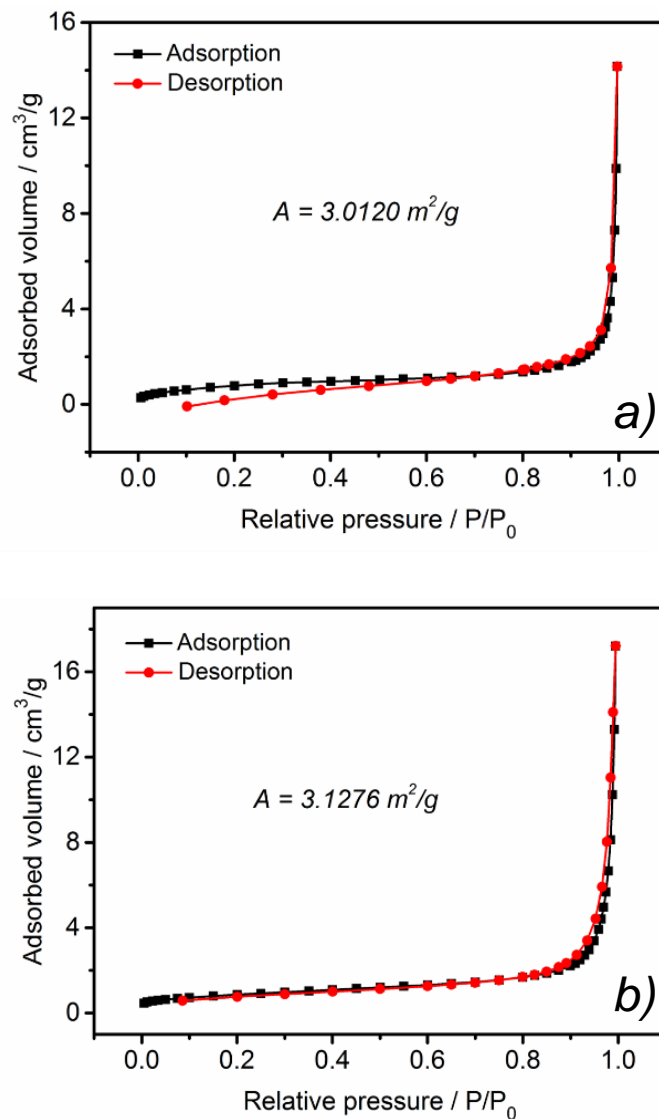


Figure 8.5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride.

2. Chemical characterization

2.1. X-ray Absorption Spectroscopy

Ex situ X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) measurements were carried out on both compounds. Figure 8.6 shows vanadium K-edge spectra of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$, as well as spectra of V_2O_5 and VO_2 as reference for V^{5+} and V^{4+} oxidation states, respectively. A pre-edge signal is observed, which is attributed to transitions of electrons occupying 1s orbitals to bound p-hybridized d-states.^{9, 10} In addition, pre-edge signal is closely related to the loss of centro-symmetry of vanadium site. From the shift of the pre-edge signal towards lower energy upon partial O/F substitution, it can be deduced that the oxidation state of vanadium in the oxyfluoride is lower than in the oxide. The same shift can be observed in the edge, revealing the reduction of vanadium upon substitution. Actually, the spectrum profile of the oxide is closer to the V^{5+} reference than that of the oxyfluoride, confirming a higher oxidation state of vanadium in the oxide. From the derivative plot of the previous spectra, it can be asserted that oxidation state of vanadium in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ is higher than in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$, as deduced from the progressive evolution from V^{5+} to V^{4+} -like behavior in both compounds upon partial O/F substitution. Therefore, it is clear that the substitution of nominally 0.33 oxide ions by 0.33 fluoride ions involves the reduction of vanadium.

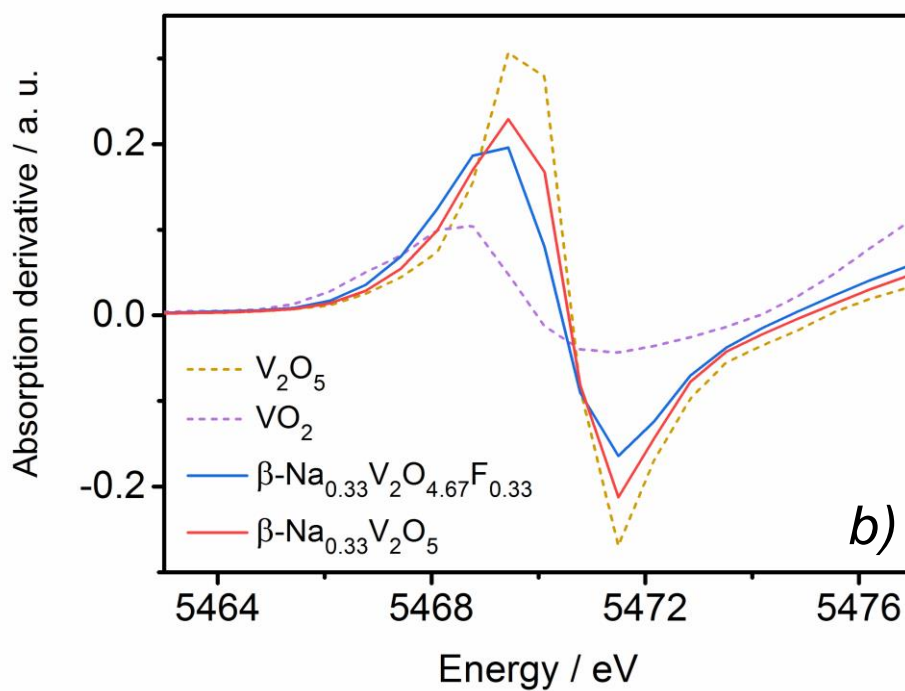
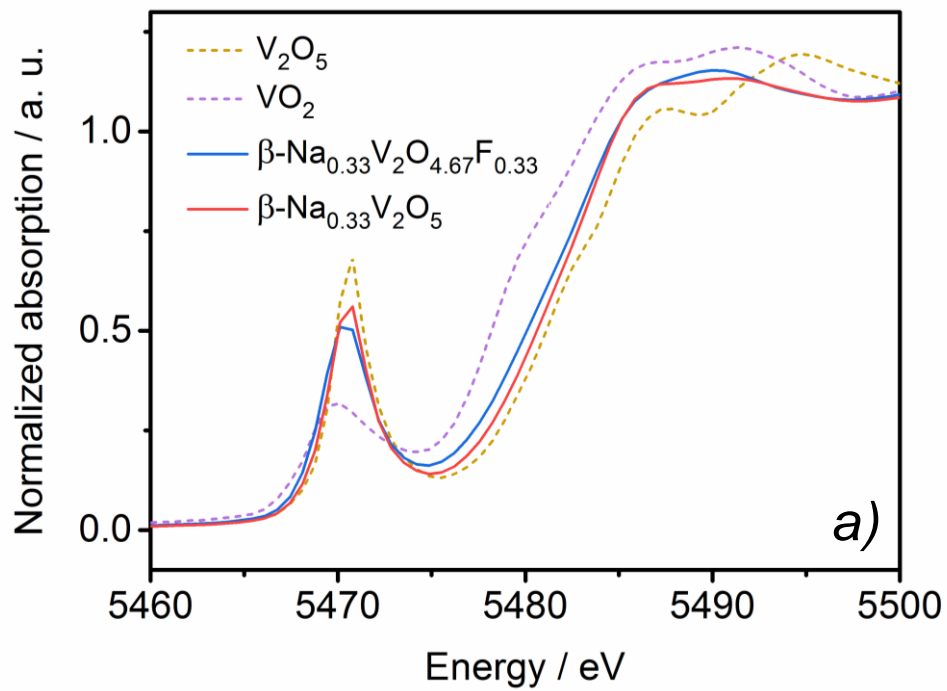


Figure 8.6. X-ray absorption spectra of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride. V_2O_5 and VO_2 spectra are included as references for V^{5+} and V^{4+} , respectively.

2.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy

XPS experiments were performed on both oxide and oxyfluoride, aiming to study their surface elemental composition and oxidation state of surface atoms. Figure 8.7 shows the entire spectra of both oxide and oxyfluoride, where most relevant peaks are labelled. The Na 1s peak, located at 1071 eV, seems to be more intense in the case of the oxyfluoride, probably due to its slightly higher amount of sodium (Table 8.2). Another labelled peak corresponds to the F 1s signal at 690 eV, only exhibited by the oxyfluoride. The C 1s signal, located at 390 eV, is ascribed to the surface contamination during the manipulation of the sample. The energy region corresponding to O 1s and V 2p signals is magnified in Figure 8.8 for each compound, in order to properly analyze these peaks.

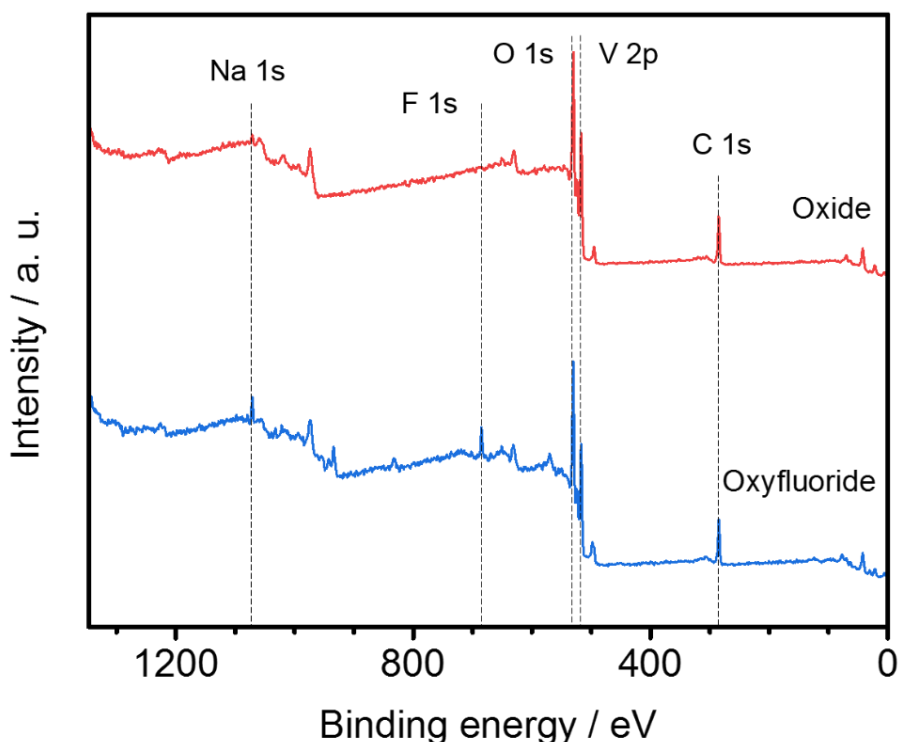


Figure 8.7. XPS spectra of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride. Most relevant signals are labelled.

Regarding O 1s signal in Figure 8.8, it can be observed that it is composed of three different peaks, located at 533.2, 531.6 and 530 eV, which correspond to O-V, O=C and O-C oxygen groups, respectively.¹¹⁻¹³ The O-V signal comes from the analyzed compounds, while O=C and O-C peaks can be ascribed to surface contamination. The V 2p signal is divided into two components: V 2p_{1/2} and V 2p_{3/2}. Both can be deconvoluted into two peaks, corresponding to two different oxidation states of vanadium, V⁵⁺ and V⁴⁺. Since V 2p_{3/2} signal exhibits more intensity, V⁵⁺/V⁴⁺ ratio is determined from this peak, *i.e.* from V⁵⁺ and V⁴⁺ components located at 517.3 and 515.9 eV, respectively.¹⁴ Comparison of these components in both compounds allows to conclude that V⁵⁺/V⁴⁺ ratio is higher in the case of the oxide, thus vanadium exhibiting a higher oxidation state. This is consistent with the fact that partial substitution of oxide ions with oxidation state -2, by fluoride ions with oxidation state -1, leads to a reduction of vanadium as charge compensation mechanism. Numerical results concerning the percent ratio of the different deconvoluted peaks shown in Figure 8.8, as well as the other peaks shown in Figure 8.7, are listed in Table 8.3. In view of these results, the oxidation states of vanadium for the oxide and the oxyfluoride are 4.77+ and 4.70+, respectively. These values are consistent with the nominal ones, 4.83+ and 4.67+ for the oxide and the oxyfluoride, respectively. In addition, according to Table 8.3 and the results from elemental analysis by means of EDS and WDS techniques (Table 8.2), it can be concluded that substitution of oxygen by fluorine has been successfully accomplished, since the difference between the O-V components in the oxide and the oxyfluoride is very similar to the calculated contribution from F 1s peak found in the oxyfluoride.

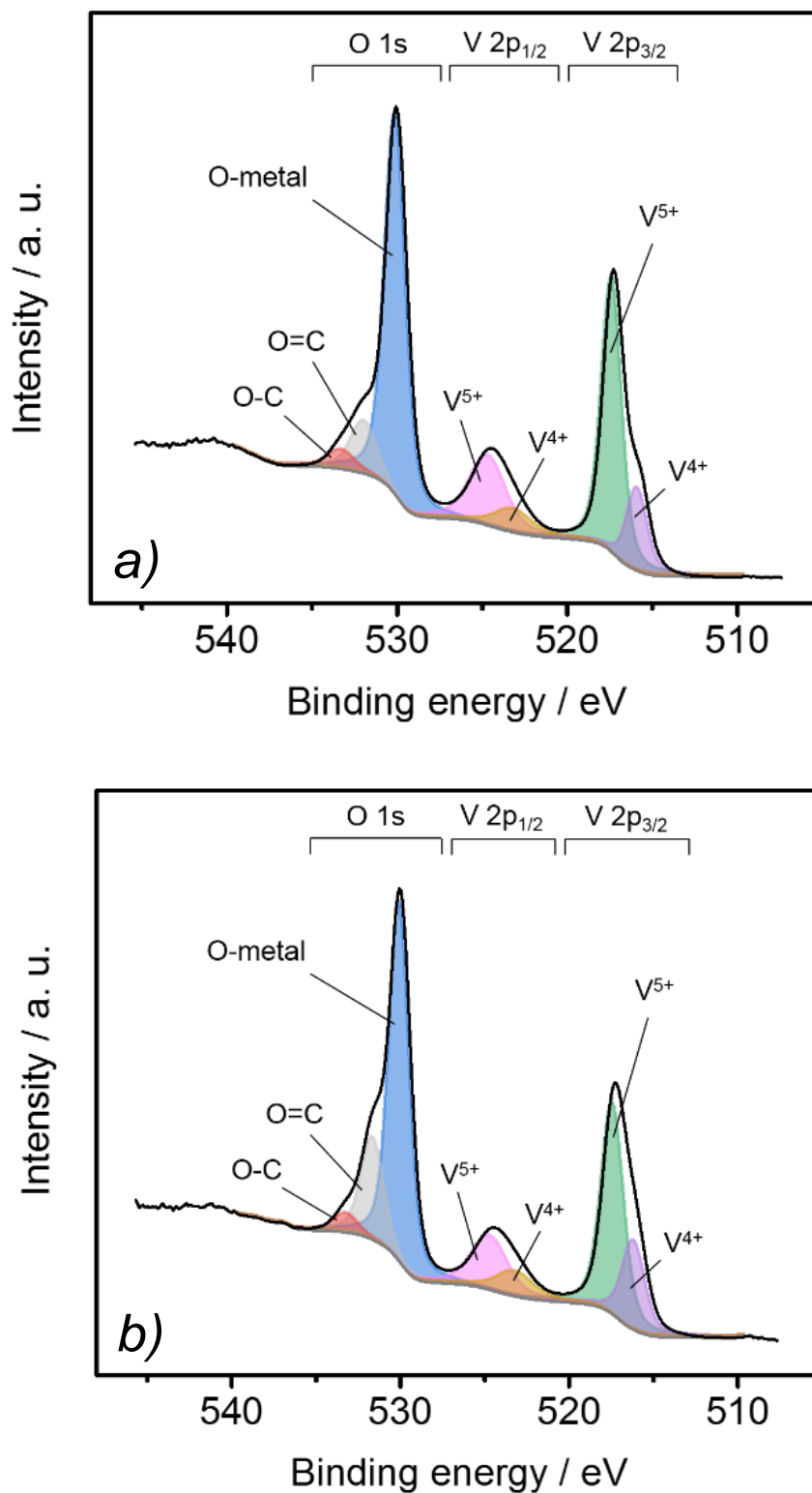


Figure 8.8. XPS spectra (selected regions are shown) of a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride. Signal contributions and deconvoluted peaks are depicted and labelled.

Table 8.3. Position and contribution of the different signals deduced from XPS spectra of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride. V⁵⁺/V⁴⁺ ratios for both compounds are reported as well.

Peak contribution / %		Binding energy / eV	Oxide	Oxyfluoride
O 1s	O-V	530	37.2	30.6
	O=C	531.6	6.2	9.7
	O-C	533.2	2.2	1.7
V 2p _{3/2}	V ⁵⁺	517.3	12.2	9.4
	V ⁴⁺	515.9	3.7	4.0
C 1s	C-C/C-H	284.6	25.9	24.2
	C-O	285.8	8.0	6.1
	C=O	288.6	3.1	3.5
F 1s		684.8	-	7.2
Na 1s		1071	1.6	3.7
V ⁵⁺ /V ⁴⁺ ratio	V ⁵⁺		76.7	70.1
	V ⁴⁺		23.3	29.9

2.3. Bond-valence sum method

Analysis of formal valences and bond distances provides valuable information about oxidation state of vanadium (more accurately than XPS, since this technique is limited to surface analysis) and location of the fluorine atoms in the structure of the oxyfluoride. Therefore, bond valence sum (BVS) approach was employed^{15, 16} to evaluate the formal valence of the three types of vanadium atoms present in both oxide and oxyfluoride (V, V' and V'', see Figure 8.9 below). BVS calculations were performed based on the atomic distances from the structural models obtained by means of powder XRD for both oxide and oxyfluoride. The conventional value of $R_0 = 1.803$ (which is a parameter that accounts for the length of an "ideal" bond, see Section 3.7 in Chapter 3) for V⁵⁺ has been employed.^{15, 16} In the

case of $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, valences for the three types of vanadium atoms were calculated as follows: $V = 4.880+$, $V' = 4.842+$ and $V'' = 4.771+$ (Table 8.4). Average value of the valence of all three types of vanadium atoms, $4.831+$, is in good agreement with the formal oxidation state determined from the nominal composition, $4.835+$, assuming that extra electrons are equally distributed among all three vanadium atoms. For the sake of comparison, valences for the same compound using the crystallographic data proposed by Khamaganova and Trunov¹⁷ were calculated as well, yielding V , $4.926+$; V' , $4.916+$; and V'' , $4.924+$. Although these results are not far from the previously calculated ones, all of them overestimate the valences of vanadium. On the other hand, Streltsov *et al.* calculated the formal oxidation state of vanadium atoms for the copper vanadium oxide β - $\text{Cu}_{0.63}\text{V}_2\text{O}_5$.¹⁸ This compound exhibit a similar structure to that of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ (since both belong to the β structure), though with a different amount of monovalent, mobile ions as well as different atomic positions regarding sodium and copper ions. In spite of that, and in good agreement with the results of this work, Streltsov *et al.* found that the lowest valence corresponds to the V'' atom. This vanadium atom seems to be the one with the highest charge from multipole analysis of electron density in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ¹⁹ and, in addition, it is believed to be deeply involved in the charge ordering of this compound.²⁰

On the other hand, BVS calculations performed on β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride for the determination of the valence of the vanadium atoms resulted as follows: $V = 4.759+$; $V' = 4.482+$; and $V'' = 4.750+$, with an average value of $4.664+$ for all three vanadium atoms. Again, the average calculated valence of all three vanadium atoms clearly matches the expected formal oxidation state derived from the nominal composition, $4.67+$. It is important to note that the calculated values for the oxyfluoride are systematically lower than in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. As extracted from other previously employed techniques like XAS and XPS spectroscopies or EDS/WDS elemental analysis, the mechanism of charge compensation is again confirmed, caused by the nominal replacement 0.33 O^{2-} ions with 0.33

F⁻ ions and thus, entailing the reduction of 0.33 V⁵⁺ ions to V⁴⁺. According to Table 8.4, this decrease of valence seems to be more pronounced for V, -2.5%, and V', -7.4%, when compared to V'', 0.4%, which displayed the lowest variation among the three vanadium atoms.

Table 8.4. Results of BVS calculations concerning oxidation state of the three different vanadium atoms in β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride.

	β -Na _{0.33} V ₂ O ₅	β -Na _{0.33} V ₂ O _{4.67} F _{0.33}	% difference after O/F substitution
V	4.880+	4.759+	-2.5%
V'	4.842+	4.482+	-7.4%
V''	4.771+	4.750+	-0.4%
Average calculated valence	4.831+	4.664+	-
Average nominal valence	4.835+	4.670+	-

Therefore, it can be concluded that V and V', which undergo a stronger decrease in their valence are statistically surrounded with more fluorine atoms, while V'', whose valence remains almost unchanged, seems to exhibit an environment that mainly consists of oxygen atoms. Regarding the surrounding of sodium ions, every Na⁺ is coordinated with 7 anions (either oxygen or fluorine), displaying a distorted capped trigonal prism configuration. These capped trigonal prisms share square faces with their neighbor equivalent Na(O/F)₇ polyhedron along the *a* direction. Besides, they further share their trigonal faces along the tunnel direction *b*. Concerning the bond distances, average Na-anion bond length in β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide, 2.511 Å, decreases to 2.483 Å with partial substitution

of oxygen by fluorine in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride (Fig. 8.9) Shortening of the Na-O/F bond length in the oxyfluoride demonstrates that sodium ions are surrounded with both oxygen and fluorine atoms, since the fluoride ion is smaller than the oxide ion.²¹ Therefore, sodium ions in the oxyfluoride present shorter Na-anion bond lengths and, at the same time, a more fluoride-rich surrounding when compared to the oxide.

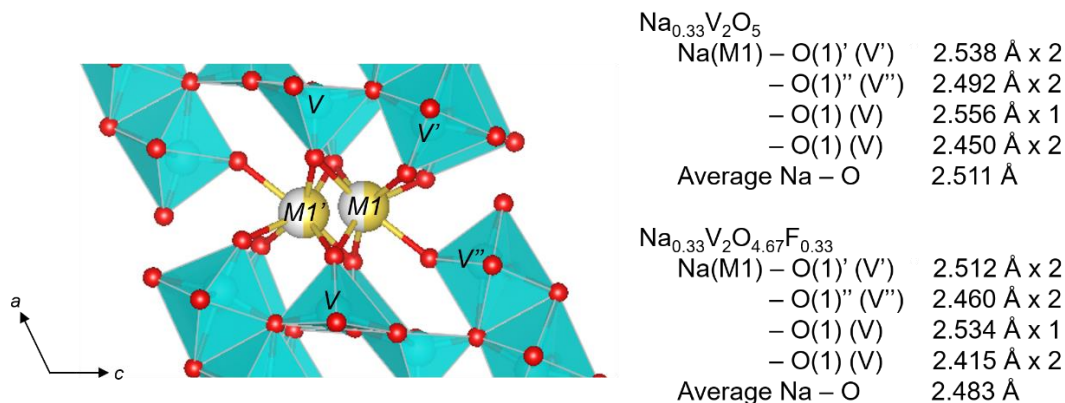


Figure 8.9. Detailed view of the structure of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ showing Na^+ surroundings. Bond lengths for both compounds are reported as well.

2.4. Computational study and determination of density of states (DOS)

Computational methods have been employed to analyze the ligand environment of sodium ions, aiming to check the results obtained by the BVS method. Specifically, DFT calculations were employed, since they have been proven to be particularly useful when it comes to the analysis of anion distribution in mixed anion compounds.²² Results of the computational study included within this section come from an international collaboration with Professor Jakub Goclon from University of Białystok, Poland. In addition, results of computational calculations obtained by Prof. Goclon, along with structural and electrochemical characterization described in this chapter, have already been reported.²³ Herein, only the results that allow a better understanding of the structural and electrochemical results obtained by this work are transcribed and discussed. Results provided by

computational methods are pivotal for a deep understanding of the influence of fluorine not only on the structural and electronic properties of the β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide, but also on its electrochemical performance.

Optimization of the unit cell shape of the oxide β -Na_{0.33}V₂O₅, along with the internal atomic coordinates, was performed using variable-cell calculations. The whole procedure was repeated several cycles, using the parameters obtained from the previous run to get better convergence, similar to a refinement method. Optimized equilibrium lattice parameters were $a = 10.06 \text{ \AA}$, $b = 3.66 \text{ \AA}$, $c = 15.33 \text{ \AA}$ and $\beta = 109.60^\circ$, which are in excellent agreement with the experimental data obtained from Rietveld refinement using XRD data (Table 8.5). The simulated cell contains two V₂O₅ layers along the crystallographic c direction. In this cell, sodium ions are located in between those layers, specifically, between the VO₅ square pyramids of 2 different layers, *i.e.* M1 sites. Concerning the optimized geometry of sodium ion surrounding, oxygen atoms around the sodium ions form an eight-faced polyhedron.

Table 8.5. Comparison of unit cell parameters of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide obtained from experimental methods (XRD) and with DFT computational method.

	β -Na _{0.33} V ₂ O ₅	
	Experimental (XRD)	Computational (DFT)
$a / \text{\AA}$	10.0815(1)	10.06
$b / \text{\AA}$	3.61300(4)	3.66
$c / \text{\AA}$	15.4382(2)	15.33
$\beta / ^\circ$	109.5681(7)	109.60
Unit cell volume / \AA^3	529.85(1)	531.739

In the case of β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride, geometry optimization was carried out for more than 20 initial configurations regarding positions of fluorine atoms. According to stoichiometry, two oxygen atoms are replaced by two fluorine atoms in the unit cell. Different types of combinations concerning the position of fluorine atoms were considered, and it was found that the most stable structures are those with the fluorine atoms in the positions of oxygen atoms corresponding to vanadyl group, *i.e.* O(1), O(1)' and O(1)'', which correspond to the anions coordinating sodium ions. Figure 8.10 shows the most stable structure found for β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride, while calculated lattice parameters by DFT method are $a = 10.13 \text{ \AA}$, $b = 3.62 \text{ \AA}$, $c = 15.46 \text{ \AA}$ and $\beta = 109.37^\circ$. Again, these values are in good agreement with the data obtained from XRD. (Table 8.6)

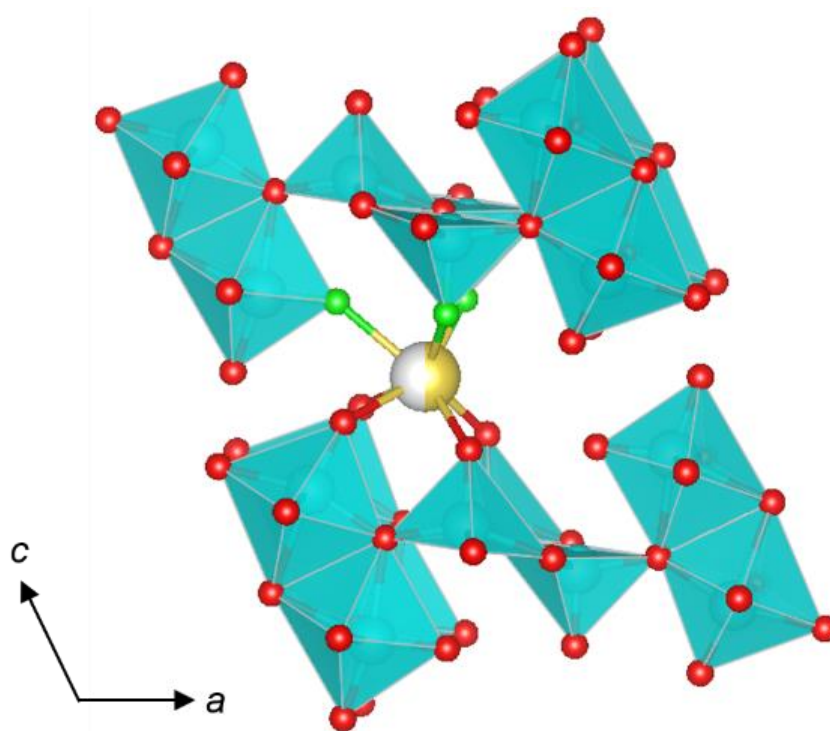


Figure 8.10. Most stable structure concerning the position of fluorine atoms found in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride through DFT computational method.

Table 8.6. Comparison of unit cell parameters of β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride obtained with experimental methods (XRD) and DFT computational method.

	β -Na _{0.33} V ₂ O _{4.67} F _{0.33}	
	Experimental (XRD)	Computational (DFT)
a / Å	10.1333(4)	10.13
b / Å	3.6208(1)	3.69
c / Å	15.4555(7)	15.14
β / °	109.104(3)	109.37
Unit cell volume / Å ³	535.84(3)	534.967

On the other hand, density of states (DOS) was calculated in both compounds to study the electronic properties and analyze the binding interaction between sodium and the vanadium-oxygen framework, and to determine the influence of fluorine on the electronic structure of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide. When comparing DOS plots in the vicinity of the Fermi level for both oxide and oxyfluoride, it can be observed that the partial substitution of oxygen by fluorine only slightly affects the band structure, since a small shift in the Fermi level of 0.02 – 0.13 eV was found after incorporation of fluorine. Therefore, considering such a small shift, little changes in the electrochemical properties of both compounds should be expected.

3. Electrochemical characterization

Regarding the electrochemical characterization of both oxide and oxyfluoride studied in this chapter, the main objective is to determine the influence that incorporation of fluorine has by comparing the electrochemical behavior.

Figure 8.11a shows the first cycle of a cell bearing either β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ or β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ as the positive electrode at C/20 rate (corresponding to 7.5 mA/g), down to 1 V vs. Na^+/Na . In the case of the oxyfluoride, sodium insertion appears to be quite limited when compared to β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. Interestingly, although both compounds have a very similar structure, the oxide intercalates a larger amount of sodium under the same experimental conditions. Nevertheless, the first charge voltage profile of the oxide (Fig 8.11a) probably points to either a different oxidation mechanism from the one exhibited during reduction (as in the case of NaFePO_4),²⁴ or an irreversible transformation along the reduction process. Concerning the oxyfluoride, the potential profile shows a very fast initial drop, indicating either a low insertion degree or a strong kinetic limitation. This kinetic limitation could be caused either by a slow diffusion of Na^+ in the oxyfluoride or by the expected decrease of electronic conductivity due to the higher ionic character of its bonds when compared to the oxide. To rule out the effect of any irreversible transformation, additional galvanostatic experiments were performed, limiting the lower cut-off voltage to 2 V (Fig 8.11b). Under these conditions, the oxyfluoride shows the same electrochemical behavior: a fast initial drop of potential ascribed to some of the mentioned factors. In any case, the effect of fluorine on the intercalation potential is not clearly observed.

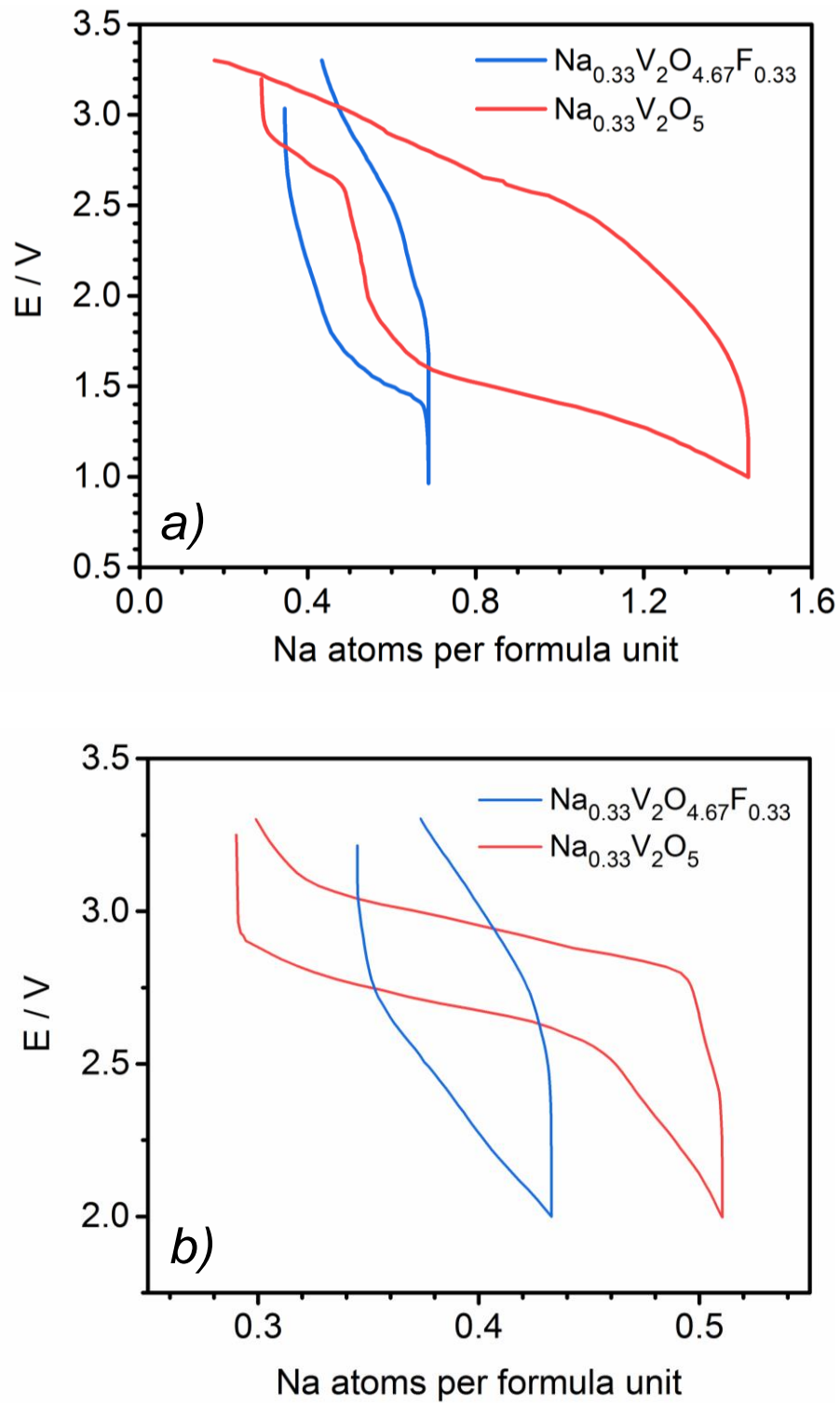


Figure 8.11. Full discharge-charge cycles corresponding to the first cycle of oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells at $C/20$ rate down to a) 1 V; and b) 2 V.

Although the literature on sodium insertion in this oxide is not very abundant, the amount of intercalated sodium seems to strongly rely on the morphology and the surface area of the synthesized compound.^{6, 25} In order to further investigate the influence of fluorine incorporation in this oxide, GITT experiments were carried out, which allows to investigate the electrochemical properties under near-equilibrium conditions. In this way, it is possible to minimize the observed polarization that largely affects the voltage. Regarding the experimental conditions, a C/20 current was applied during 30 min (corresponding to an increment of 0.025 Na⁺) and afterwards, the system was allowed to relax for 4 h.

Bach *et al.*²⁶ claimed that a deep discharge (down to 1.6 V vs. Na⁺/Na) may be responsible for a constant loss of specific capacity. For this reason, GITT experiments were performed in two different potential windows: from OCV down to a lower cut-off voltage of 1 V (below 1.6 V) and 2 V (above 1.6 V). These GITT experiments (Fig. 8.12) revealed reversible sodium intercalation and similar voltage profiles under near-equilibrium conditions in both OCV – 2 V and OCV – 1 V potential windows. Surprisingly, when both systems are allowed to reach equilibrium conditions with negligible polarization, the average potential of oxyfluoride is still lower than that of the oxide for the same amount of intercalated sodium.

This is apparently an inconsistent result since fluorine incorporation was precisely undertaken to increase the cell voltage. Nevertheless, direct comparison of experimental operative voltage of both compounds would not be appropriate for the same amount of sodium, since the aliovalent substitution of oxygen by fluorine has an influence on the oxidation state of vanadium and hence on the covalency of the bond. A more reliable comparison is thus made plotting the voltage as a function of the oxidation state of vanadium.

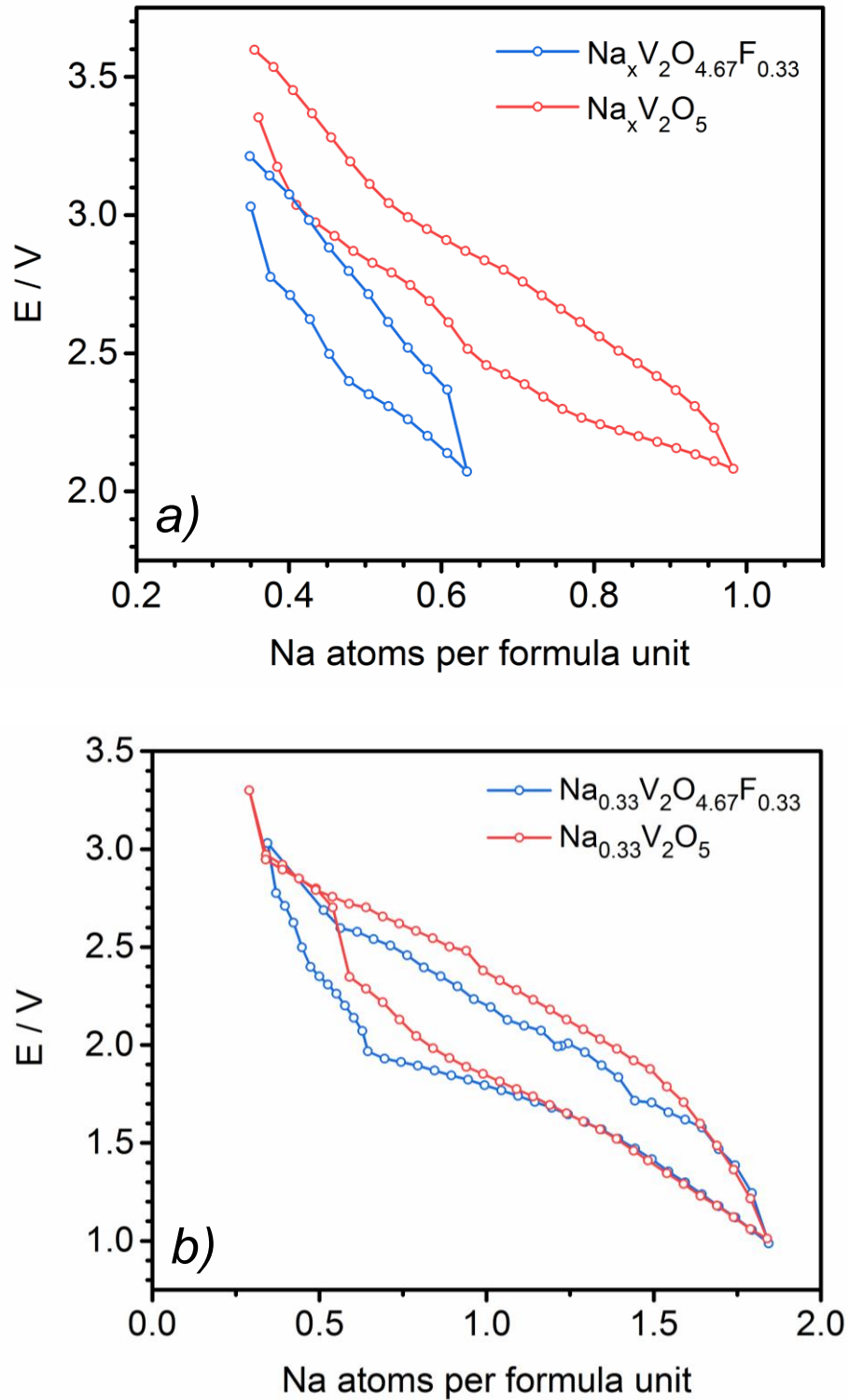


Figure 8.12. GITT discharge-charge curves corresponding to the first cycle of oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells under quasi-equilibrium conditions down to a) 2 V and b) 1 V vs. Na^+/Na .

Figure 8.13 shows the voltage profile, recorded under near-equilibrium conditions, as a function of the nominal oxidation state considering both the initial and the additional, electrochemically intercalated sodium content. Now, the expected increment of potential after the fluorine incorporation is observed (Fig. 8.13): the equilibrium potential is systematically higher in the case of the oxyfluoride along both discharge and charge processes in the whole voltage range. The maximum potential difference between both compounds, 0.6 V, is reached at the open circuit voltage, where the nominal vanadium oxidation state is 4.66+. Beyond that point, that difference progressively decreases upon discharge.

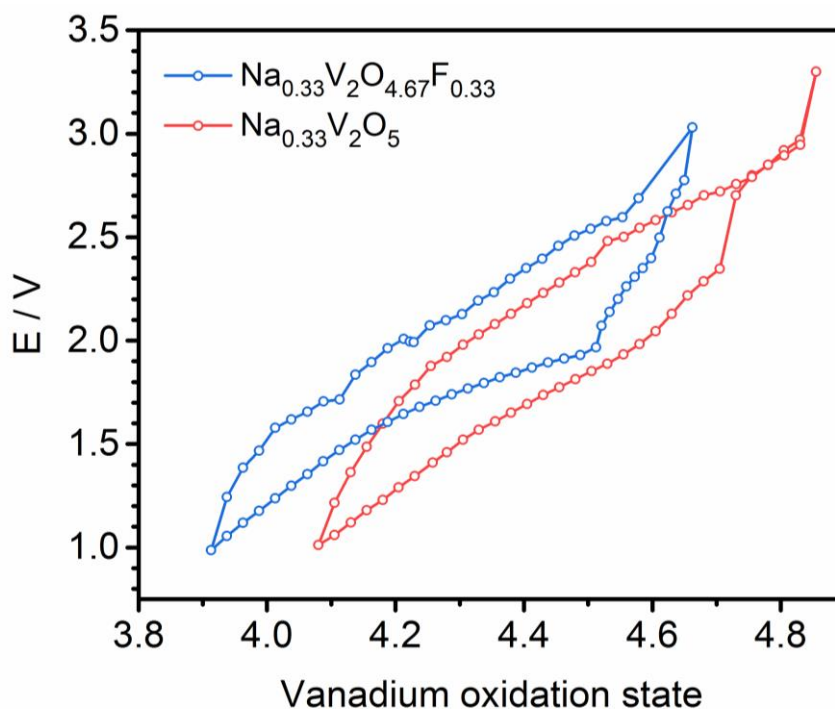


Figure 8.13. Quasi-equilibrium first discharge-charge cycle of oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells, as a function of the oxidation state of vanadium.

This behavior could be attributed to a residual polarization present even if the galvanostatic experiment is performed under quasi-equilibrium conditions, which may be caused by different kinetics in both electrochemical interfacial and mass diffusion processes. At this point, it is important to remind that oxide and oxyfluoride show very different particle sizes and morphologies as demonstrated by SEM (Fig. 8.2).

Electrochemical results presented in this work as well as from previous reports^{26, 27} indicate that β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide is an interesting positive electrode for sodium ion batteries, taking into account that the specific capacity in the OCV – 1 V vs. Na⁺/Na potential range, circa 245 mAh/g (corresponding to the insertion of 1.66 Na⁺ per formula unit), is one of the highest among positive electrodes for sodium ion batteries. Besides, under constant current (C/20 rate), β -Na_{0.33}V₂O₅ intercalates 1.45 Na⁺ in the same voltage window, whereas 0.5 Na⁺ are intercalated in the OCV – 2 V voltage range. These electrochemical results are in agreement with those reported by West *et al.*²⁸ (β -Na_{0.33}V₂O₅ synthesized by the solid state route intercalated 1.66 Na⁺ at C/20 current rate in OCV – 1 V vs. Na⁺/Na voltage window). Bach *et al.*²⁶ obtained similar results: between OCV and 2 V vs. Na⁺/Na, β -Na_{0.33}V₂O₅ prepared by the solid state route intercalated 0.17 Na⁺ at C/5 current rate. However, these authors also reported the intercalation of ca. 1.5 Na⁺ in a voltage range of OCV – 2 V at C/20 current rate for β -Na_{0.33}V₂O₅ synthesized using a different route (sol-gel method), thus revealing that the synthesis route must be considered in the electrochemical performance. Specifically, these authors claim that the sol-gel synthesis route leads to an improved structural anisotropy inasmuch as diffusion tunnels are aligned over larger domains along their common direction. This would enhance the diffusion of sodium ions and thus, provide an improvement of the electrochemical behavior of the compound when compared with β -Na_{0.33}V₂O₅ prepared by solid state reaction.

Regarding the oxyfluoride β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}, the higher equilibrium potential anticipates a higher specific energy. Nonetheless, the lower oxidation state of vanadium, due to the partial O/F substitution, causes the theoretical capacity to decrease, since the amount of intercalated sodium decreases as well. Besides, a large polarization when cycled at constant current (for instance at C/20 rate shown in Figure 8.11) does not make the oxyfluoride a better positive electrode material either. The result of all these effects is more clearly observed in the high voltage range in Figure 8.11b (down to 2 V).

In spite of the open tunnel structure and available sites (M2/M2' and M3/M3') for hosting more sodium ions in the tunnel space, the low capacity observed under constant current conditions may be due to a kinetically limited migration of sodium ions through those channels, that is, a slow Na⁺ diffusion. Both compounds seem to suffer from slow kinetics, but in the case of the oxyfluoride, this limitation appears to be even more pronounced. Kinetic limitation effects are inferred from the fact that even under near-equilibrium conditions, discharge and charge profiles of both compounds are still separated by 200 – 400 mV. Therefore, it can be concluded that full equilibrium has not been reached even if experiments were run under those slow conditions. Thus, longer relaxation times are needed to enable the diffusion of sodium ions accumulated on the electrolyte-electrode surface into the bulk of the positive electrode during each current step. This lack of diffusivity, caused by the limited kinetics of sodium ion diffusion, can also be observed in Figure 8.14, which shows a galvanostatic cycling of cells bearing either the oxide or the oxyfluoride as positive electrode where the current rate progressively increases every 5 cycles. In Figure 8.14, it can be observed that the initial discharge capacity Q_0 at C/20 rate quickly decreases with increasing current rate in both compounds.

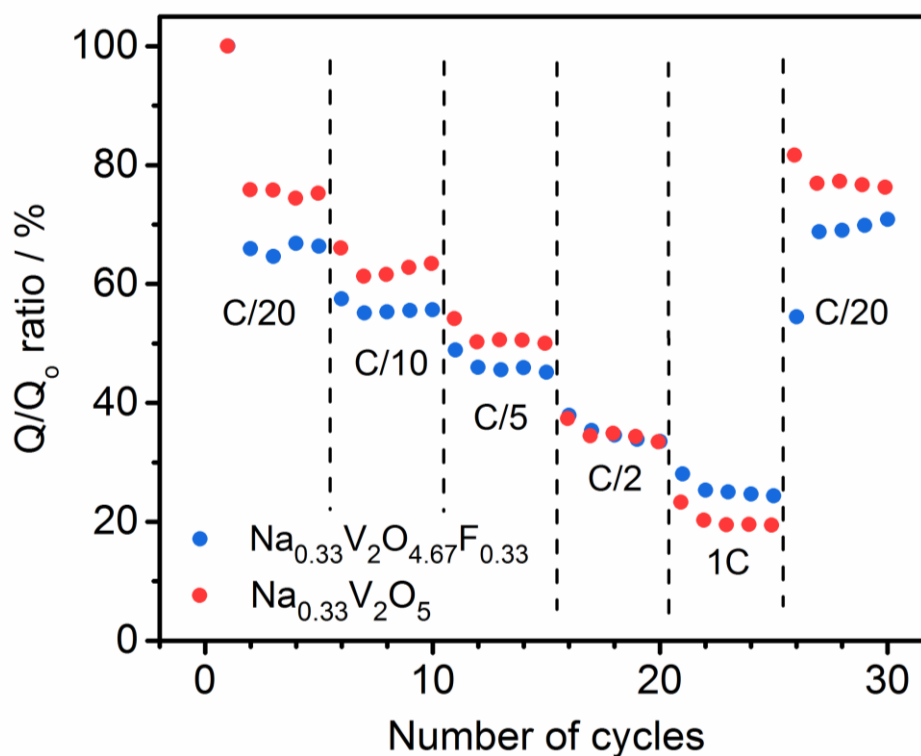


Figure 8.14. Percent ratio of initial discharge capacity and discharge capacity at different current rates and for oxide and oxyfluoride vs. Na^+/Na cells.

4. Preparation of oxidized bronzes β' - V_2O_5 and β' - $\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$

The limited kinetics mentioned above is evidenced not only by the observed limited sodium insertion into the tunnels of both oxide and oxyfluoride, but also by the difficulty of sodium extraction. Thus, the oxide β' - V_2O_5 and oxyfluoride β' - $\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ could not be obtained by full sodium extraction. Successive extraction attempts employing NO_2BF_4 as the oxidizing agent, only allow 0.11 Na^+ to be extracted, thus remaining 0.22 Na^+ in the structure, as revealed by elemental analysis results from EDS and ICP-MS techniques. Therefore, a different approach via electrochemical extraction aiming to extract all the sodium from both oxide and oxyfluoride was employed. However, this approach was not successful either. The impossibility of full sodium extraction is supported by other authors being unable to extract sodium from β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide electrochemically.²⁵ This

may be ascribed to low mobility of sodium ions in the structure. However, recent investigations²⁹ reported the total extraction of sodium from the same oxide. These authors claim that complete sodium extraction was achieved owing to the favorable morphology of the oxide even if, surprisingly, the morphology described by these authors is not very different from the one obtained in this work.

5. Evaluation of kinetics and mass diffusion of sodium

The origin of the kinetics limitation regarding sodium extraction and electrochemical behavior of both oxide and oxyfluoride has been investigated. Sodium diffusion coefficient was determined for both compounds, as well as the resistances associated with sodium ion migration, like charge transfer resistance, by means of EIS experiments. Nyquist plots for sodium content $x = 0.33$ Na⁺ of a three-electrode cell bearing either β -Na_{0.33}V₂O₅ or β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} as positive electrode are shown in Figure 8.15, as well as their fitting curve. At high frequencies, an x-axis intercept is observed (Fig. 8.15 insets). In addition, at intermediate frequencies, experimental data depict two depleted and overlapped semicircles in the case of the oxide and a depleted semicircle for the oxyfluoride. Finally, in the low frequency range, which corresponds to the slowest processes, impedance response is caused by the migration of sodium ions within the bulk of the positive electrode. In this range, immediately after the two depleted semicircles, a spike or linear section can be observed in both compounds.

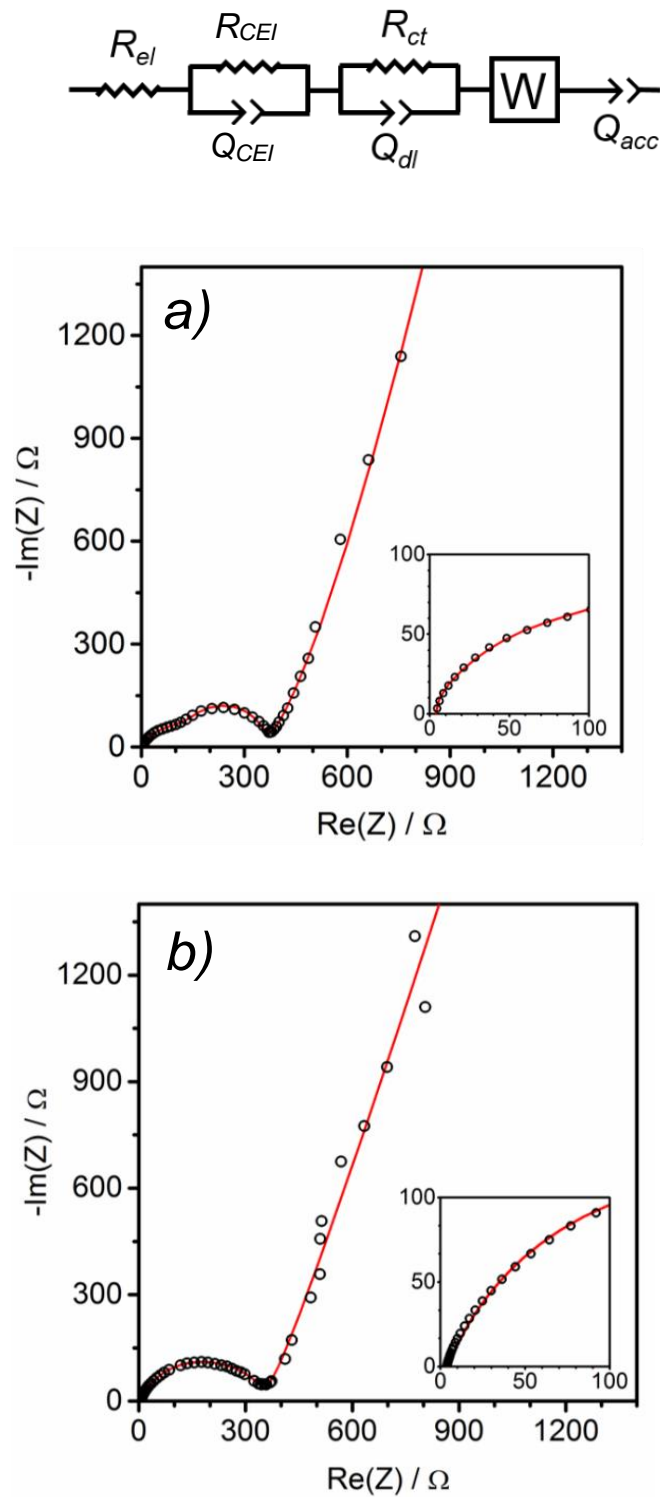


Figure 8.15. Nyquist plots corresponding to the impedance of the working electrode, based on a) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and b) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride. Equivalent circuit used for data fitting is depicted above. Insets show a detailed view of the high frequency range.

Impedance data of both compounds have been fitted using the same equivalent circuit, attributing the elements of this circuit to different physical-chemical processes. The employed equivalent circuit is similar to that previously proposed by other authors.^{30, 31} The x-axis intercept is ascribed to a pure resistor R_{el} , caused by the opposed resistance of the cell components and the electrolyte to the transport of sodium ions through them. In the case of the oxide, the two depressed semicircles observed in the intermediate frequency range are modelled by two R-CPE elements in series. On the other hand, the semicircles developed by the oxyfluoride are quite overlapped, which indicates that the two physical phenomena ascribed to the semicircles have very close relaxation frequency values. These two semicircles present in the Nyquist plots of both compounds are attributed to two different electrochemical processes, which take place in the electrode-electrolyte interface: one of them is ascribed to the migration of sodium ions through the CEI and the charge accumulation that takes place there, characterized by R_{CEI} and Q_{CEI} , while the other semicircle is ascribed to the charge transfer process (solvation/desolvation of sodium ions) at the electrode-electrolyte interface in parallel with the double layer capacitance, characterized by R_{ct} and Q_{dl} . Two R-CPE elements have been employed for fitting the data of both compounds, even if in the case of the oxyfluoride the two semicircles are not so clearly seen. Finally, the spike developed after the depressed semicircles in the low frequency range is ascribed to a Warburg impedance which likely corresponds to the mass diffusion process of sodium ions within the bulk of the electrode. A pseudocapacitance in series, Q_{acc} , accounts for the deviation from a pure Warburg element, which would display a slope corresponding to an angle of 45° .³² This CPE is attributed to the sodium ion accumulation on the electrode-electrolyte interface.

Results from the fitting of experimental data to the equivalent circuit, depicted as a red line in Figure 8.15, are reported in Table 8.7 for both oxide and oxyfluoride.

Table 8.7. Fitted parameters, including resistance, capacitance and exponent n indicative of the deviation from ideality of the CPE elements for β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride.

		Oxide	Oxyfluoride
R_{el} / Ω		3.921	4.468
R_{CEI} / Ω		170.4	115.6
CPE_{CEI}	$Q_{CEI} / F s^{n-1}$	1.31×10^{-4}	1.51×10^{-4}
	n	0.65	0.80
R_{ct} / Ω		297.2	228.6
CPE_{dl}	$Q_{dl} / F s^{n-1}$	1.01×10^{-4}	2.79×10^{-5}
	n	0.95	0.77
CPE_{acc}	$Q_{acc} / F s^{n-1}$	7.54×10^{-2}	1.01×10^{-2}
	n	0.92	0.83

Since the two depleted semicircles in the Nyquist plot of the oxyfluoride are strongly overlapped, it is difficult to extract any conclusion regarding the changes in the individual processes ascribed to them upon partial substitution of oxygen by fluorine. Nonetheless, fitting results clearly show that the total sum of the resistance coming from sodium ion migration through the cathode-electrolyte interface and the charge transfer process, *i.e.* $R_{CEI} + R_{ct}$, is quite similar in both compounds, with values of the same order of magnitude. Also, total resistance in both compounds is very high, which would explain the polarization and the large capacity loss observed at high current rates.

5.1. Determination of sodium diffusion coefficient from EIS

Impedance data was also used to determine the sodium diffusion coefficient, specifically, from the spike corresponding to the Warburg element. Parameters needed for the calculation of sodium diffusion coefficient as well as calculated D_{Na^+} are listed in Table 8.8. On the other hand, Warburg coefficient A_W , required for the D_{Na^+} expression as well, was determined through the graphic method previously employed in this work, depicted in Figure 8.16. Sodium diffusion coefficient of β -Na_{0.33}V₂O₅ is in good agreement with previously reported values for the same compound, specifically, nanoplates of β -Na_{0.33}V₂O₅,³³ whose D_{Na^+} is 3.33×10^{-12} cm²/s (determined by EIS as well). The diffusion coefficient of the oxyfluoride is one order of magnitude lower than that of β -Na_{0.33}V₂O₅, which could be the reason for the smaller polarization and higher specific capacity of the oxide when compared to the oxyfluoride under the same experimental conditions. (Fig. 8.11)

Table 8.8. Parameters required for the determination of sodium diffusion coefficient of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide and β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride through EIS.

	Oxide	Oxyfluoride
$V_M / \text{cm}^3/\text{mol}$	53.37	51.66
$A / \text{m}^2/\text{g}$	3.0120	3.1276
$dE/dx / \text{V mol}$	-7.16	-9.92
m / mg	14.1	10.2
$A_W / \Omega/\text{s}^{1/2}$	6.21	33.64
$D_{Na^+} / \text{cm}^2/\text{s}$	1.13×10^{-12}	1.24×10^{-13}

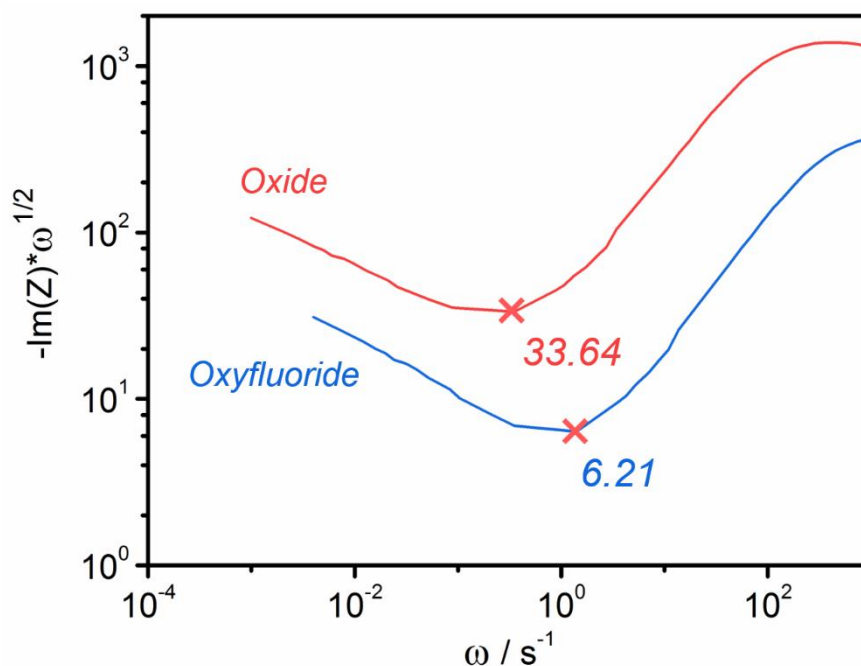


Figure 8.16. Graphic determination of Warburg coefficient A_W of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide and $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride. Red crosses indicate curve minimum, whose corresponding $-\text{Im}(Z)*\omega^{1/2}$ value is also reported.

Interestingly, revisiting some results from previous sections of this report, computational studies showed that the most stable configurations regarding distribution of oxygen and fluorine atoms in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ are those in which fluorine atoms are involved in coordinating the sodium ions, resulting in shorter average Na-O/F bond distances in the oxyfluoride. Therefore, a plausible explanation for the lower D_{Na^+} and hence limited kinetics of the oxyfluoride may be the stronger ionic character of its bonds when compared with the oxide. At this point, it is important to note that replacing oxygen by fluorine may affect the diffusivity of mobile species in different ways since, for example, previous authors reported that the fluorination of $\alpha\text{-MoO}_3$, a magnesium ion intercalation host,³⁴ enhances Mg^{2+} diffusion instead.³⁵

Conclusions

Both bronzes, oxide β -Na_{0.33}V₂O₅ and oxyfluoride β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} exhibit the same structure, crystallizing with space group *A2/m*. Results from the elemental analysis obtained by EDS and WDS techniques of both oxide and oxyfluoride demonstrate the validity of synthesis methods employed. The estimated compositions are β -Na_{0.29(1)}V₂O₅ and β -Na_{0.34(1)}V₂O_{4.67(13)}F_{0.40(1)}, which are in fair agreement with the nominal compositions. The incorporation of fluorine seems to have little effect on the cell parameters, in view of the unit cell volume increasing just by 1%. The O/F substitution is coupled with a simultaneous reduction of V⁵⁺ to V⁴⁺ as charge compensation mechanism. Therefore, such unexpected increase of the unit cell volume (due to oxygen being larger than fluorine), could be explained by the larger size of V⁴⁺ counterbalancing the expected volume decrease upon aliovalent O/F substitution. Decrease in oxidation state of vanadium upon partial O/F substitution is further confirmed by XAS and XPS spectroscopies. Another prove for reduction of vanadium comes from BVS calculations: all three vanadium atoms of the structure systematically exhibit a higher oxidation state in the oxide than in the oxyfluoride. O/F substitution has also an effect on bond distances, since the average Na-anion bond distance is shorter in the oxyfluoride (2.483 Å) than in the oxide (2.511 Å), related to the smaller size of the fluoride ion when compared to oxide ion. The shortening of bond lengths further proves that fluorine is located near Na⁺ ions. This is supported by computational results performed on the oxyfluoride, which showed that the most stable configurations are those with fluorine atoms occupying positions of the vanadyl oxygen atoms, O(1), O(1)' and O(1)'', those being the positions that belong to the sphere coordination of the sodium ion. Computational methods also allowed to obtain DOS plots, which revealed that the partial O/F substitution barely affects band structures with only a small shift of the Fermi level. Therefore, a minor participation of the ligands in the redox chemistry is expected. Results from EIS impedance revealed that sodium diffusion coefficient D_{Na^+} of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide is one order of magnitude higher than in the case of the

oxyfluoride. Such decrease is another consequence of the different crystal chemistry of the sodium ions in the oxide and the oxyfluoride. It is likely that the sodium coordination sphere exhibits a higher ionic character in the case of oxyfluoride, as previously indicated by BVS and computational methods, affecting the mobility of Na⁺ ions. The electrochemical study demonstrated that the (de)intercalation potential for the same formal oxidation state of vanadium is higher for the β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride than for the β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide. However, the specific capacity at constant current decreases upon partial O/F substitution. Three causes can be initially attributed: a) a non-adequate morphology, b) a lower D_{Na^+} and c) partial O/F substitution causing the initial oxidation state of vanadium to decrease, which limits the amount of intercalated sodium in the same potential range. However, it is noteworthy the apparent little effect of the decrease of D_{Na^+} caused by the O/F substitution, since it is high enough in both bronzes when compared with other electrodes found in the literature. In summary, it can be concluded that the better electrochemical performance of the oxide compared to the oxyfluoride, is a consequence of a more suitable particle size and morphology, which are determined by the synthesis method.

References

1. Lin, C. Y.; Duh, J. G. Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material synthesized by one-step solid state method for electrochemical properties enhancement. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, 509 (8), 3680-3685.
2. Gocheva, I. D.; Doi, T.; Okada, S.; Yamaki, J.-i. Electrochemical properties of trirutile-type Li_2TiF_6 as cathode active material in Li-ion batteries. *Electrochemistry* **2010**, 78 (5), 471-474.
3. Julien, C.; Mauger, A.; Groult, H. in *Advanced fluoride-based materials for energy conversion*; Nakajima, T., Groult, H., Ed.; Elsevier Science Bv: Amsterdam, **2015**; Chapter 4.
4. Sauvage, F.; Bodenez, V.; Vezin, H.; Albrecht, T. A.; Tarascon, J.-M.; Poeppelmeier, K. R. $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{F}_2$ (SVOF): A high silver density phase and potential new cathode material for implantable cardioverter defibrillators. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47 (19), 8464-8472.
5. Sauvage, F.; Bodenez, V.; Tarascon, J.-M.; Poeppelmeier, K. R. Room-temperature synthesis leading to nanocrystalline $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (19), 6778-6782.
6. Galy, J.; Carpy, A. Synthesis and crystalline structure of vanadium oxyfluoride with formula $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 1$). *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* **1969**, 268 (25), 2195-&.
7. Wadsley, A. D. The crystal structure of $\text{Na}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{15}$. *Acta Crystallographica* **1955**, 8 (11), 695-701.
8. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.
9. Tanaka, T.; Yamashita, H.; Tsuchitani, R.; Funabiki, T.; Yoshida, S. X-ray absorption (EXAFS/XANES) study of supported vanadium oxide catalysts. Structure of surface vanadium oxide species on silica and γ -alumina at a low level of vanadium loading. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions I* **1988**, 84 (9), 2987-2999.
10. Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P.; Maylotte, D. H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B* **1984**, 30 (10), 5596-5610.
11. López, G. P.; Castner, D. G.; Ratner, B. D. XPS O 1s binding energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. **1991**, 17 (5), 267-272.
12. Zhu, K.; Qiu, H.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Chen, G.; Wei, Y. Synergetic effects of Al^{3+} doping and graphene modification on the electrochemical performance of V_2O_5 cathode materials. *Chemsuschem* **2015**, 8 (6), 1017-25.

13. Światowska-Mrowiecka, J.; Maurice, V.; Zanna, S.; Klein, L.; Marcus, P. XPS study of Li ion intercalation in V₂O₅ thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (18), 5644-5653.
14. Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2004**, 135 (2), 167-175.
15. Brese, N. E.; Okeeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1991**, 47, 192-197.
16. Brown, I. D.; Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal-structure database. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **1985**, 41 (AUG), 244-247.
17. Khamaganova, T. N.; Trunov, V. K. Specification of the NaV₆O₁₅ structure. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1989**, 34 (2), 295-298.
18. Streltsov, V. A.; Nakashima, P. N. H.; Sobolev, A. N.; Ozerov, R. P. Crystal structure study of a beta'-copper vanadium bronze, Cu_xV₂O₅ (x=0.63), by X-ray and convergent beam electron diffraction. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials* **2005**, 61, 17-24.
19. Ozerov, R. P.; Streltsov, V. A.; Sobolev, A. N.; Figgis, B. N.; Volkov, V. L. Electron density in the sodium vanadium oxide bronze beta-Na_xV₂O₅ at 9 K. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **2001**, 57, 244-250.
20. Yamaura, J. I.; Isobe, M.; Yamada, H.; Yamauchi, T.; Ueda, Y. Low temperature X-ray study of beta-A_xV₂O₅. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2002**, 63 (6-8), 957-960.
21. Shannon, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **1976**, 32 (SEP1), 751-767.
22. Kageyama, H.; Hayashi, K.; Maeda, K.; Attfield, J. P.; Hiroi, Z.; Rondinelli, J. M.; Poeppelmeier, K. R. Expanding frontiers in materials chemistry and physics with multiple anions. *Nature Communications* **2018**, 9.
23. Córdoba, R.; Goclon, J.; Kuhn, A.; García-Alvarado, F. Theoretical description, synthesis, and structural characterization of β -Na_{0.33}V₂O₅ and its fluorinated derivative β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33}: Influence of oxygen substitution by fluorine on the electrochemical properties. *Inorganic Chemistry* **2020**, 59 (22), 16361-16374.
24. Watthaisong, P.; Jungthawan, S.; Hirunsit, P.; Suthirakun, S. Transport properties of electron small polarons in a V₂O₅ cathode of Li-ion batteries: a computational study. *Rsc Advances* **2019**, 9 (34), 19483-19494.
25. Pereira-Ramos, J. P.; Messina, R.; Znaidi, L.; Baffier, N. Electrochemical lithium intercalation in Na_{0.33}V₂O₅ bronze prepared by sol-gel processes. *Solid State Ionics* **1988**, 28, 886-894.

26. Bach, S.; Baffier, N.; Pereiramos, J. P.; Messina, R. Electrochemical sodium intercalation in $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ bronze synthesized by a sol-gel process. *Solid State Ionics* **1989**, 37 (1), 41-49.
27. Wang, X. Y.; Liu, Q.; Wang, H.; Jiang, D. L.; Chang, Y. J.; Zhang, T.; Zhang, B.; Mou, H. H.; Jiang, Y. PVP-modulated synthesis of $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ nanorods as cathode materials for high-capacity sodium-ion batteries. *Journal of Materials Science* **2016**, 51 (19), 8986-8994.
28. West, K.; Zachaustriansen, B.; Jacobsen, T.; Skaarup, S. Sodium insertion in vanadium-oxides. *Solid State Ionics* **1988**, 28, 1128-1131.
29. Kim, J. K.; Senthilkumar, B.; Sahgong, S. H.; Kim, J. H.; Chi, M. F.; Kim, Y. New chemical route for the synthesis of beta- $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and its fully reversible Li intercalation. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (12), 7025-7032.
30. Chang, Y. C.; Sohn, H. J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147 (1), 50-58.
31. Dolle, M.; Orsini, F.; Gozdz, A. S.; Tarascon, J. M. Development of reliable three-electrode impedance measurements in plastic Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148 (8), A851-A857.
32. Kim, D. J.; Ponraj, R.; Kannan, A. G.; Lee, H. W.; Fathi, R.; Ruffo, R.; Mari, C. M.; Kim, D. K. Diffusion behavior of sodium ions in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* **2013**, 244, 758-763.
33. Jiang, D. L.; Wang, H.; Li, G. P.; Li, G. Q.; Lan, X. Z.; Abib, M. H.; Zhang, Z. P.; Jiang, Y. Self-combustion synthesis and ion diffusion performance of $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, 162 (4), A697-A703.
34. Incorvati, J. T.; Wan, L. F.; Key, B.; Zhou, D.; Liao, C.; Fuoco, L.; Holland, M.; Wang, H.; Prendergast, D.; Poeppelmeier, K. R.; Vaughey, J. T. Reversible magnesium intercalation into a layered oxyfluoride cathode. *Chemistry of Materials* **2016**, 28 (1), 17-20.
35. Wan, L. F.; Incorvati, J. T.; Poeppelmeier, K. R.; Prendergast, D. Building a fast lane for Mg diffusion in alpha- MoO_3 by fluorine doping. *Chemistry of Materials* **2016**, 28 (19), 6900-6908.

9 | Conclusions

In this section, the main conclusions drawn from the presented results are listed. Several vanadium compounds have been synthesized and characterized, which allows to deepen in the structural, chemical and morphological characteristics as well as in the electrochemical properties. In addition, these compounds have been assessed as prospective materials for energy storage, specifically as positive electrode materials for sodium-ion batteries.

Although further optimization of materials studied in this Thesis would be necessary to facilitate their commercialization, the results obtained contribute to a better understanding of their performance and to fulfill the main reason for research work in this field, that is, the need to find suitable materials for sodium ion batteries aiming to reduce the exhaustive use of lithium in energy storage systems.

Regarding the preliminary investigation of HP- β -V₂O₅ (Chapter 4), the following conclusions can be drawn:

1. HP- β -V₂O₅ has been obtained by high-pressure/high-temperature synthesis starting from α -V₂O₅. Both chemical composition and oxidation state of vanadium remain unchanged as proved by XPS and XAS spectroscopies. However, HP- β -V₂O₅ exhibits a different layered structure, which is suitable for intercalation and also allows the mobility of sodium ions in the structure. This fact can be considered as striking since high-pressure synthesis usually gives rise to compounds with denser structures and fewer vacancies available for intercalation.
2. Although high-pressure materials appear not to be suitable for large-scale application, the appealing electrochemical behavior of HP- β -V₂O₅ reported in this Thesis may trigger the exploration of new and simpler synthetic routes to this compound. On our part, attempts to synthesize HP- β -V₂O₅ through high-energy ball milling resulted unsuccessful so far.

3. The high-pressure polymorph HP- β -V₂O₅ is reported as a new sodium insertion material for the first time. It is able to intercalate up to ca. 1 Na⁺ per formula unit in the 3.6 – 2 V potential window, corresponding to a specific discharge capacity of 147 mAh/g. Concerning its potential application as positive electrode in sodium-ion batteries, this vanadium oxide delivers an interesting specific energy of 410 Wh/kg. Improvement of the moderate cyclability and electrochemical behavior at high current rates has also been addressed in this work.
4. *Post-mortem* studies on a cycled HP- β -V₂O₅ electrode point to irreversible structural and morphological changes upon electrochemical cycling. Interestingly, this irreversible transformation enhances the electrochemical properties of the studied compound, which is deduced from the decrease of the charge transfer resistance and the increase of the sodium diffusion coefficient, both deduced from EIS impedance spectroscopy experiments.

From the in-depth structural characterization of the Na – HP- β -V₂O₅ system, including the study of the sodiated HP- β -Na_xV₂O₅ phases (Chapter 5), it can be concluded that:

1. GITT experiments revealed the formation of up to three sodiated phases along the discharge process down to 2 V. Besides, slow PITT experiments revealed two more sodiated phases. Structural studies on the sodium-intercalated phases made it possible to fully describe the irreversible changes: the formation of the first sodiated HP- β -Na_xV₂O₅ phase (with a sodium content of approximately x = 0.4 Na⁺) causes the mentioned irreversible structural phase transformation, while crystal structure (unit cell, space group) undergo important changes. On the other hand, variation of unit cell parameters in the formation of the two other sodiated phases (with

$x = 0.7$ and 1 sodium content) is much more subtle, evidencing the reversible character of these phase transitions. After fully charging, the initial structure is not recovered. Instead, the structure corresponding to the fully charged state is related to that of the sodiated phases formed after the irreversible transformation during the first discharge. This structure accounts for a new V_2O_5 polymorph, which has been named κ - V_2O_5 . This confirms the irreversible nature of sodium intercalation during the formation of the first sodiated phase, and the subsequent reversibility during the formation of the higher sodiated phases.

2. *In situ/operando* XAS and *ex situ* XPS confirm that oxidation state of vanadium in HP- β - V_2O_5 decreases upon intercalation of sodium (and increases upon de-intercalation). Results from XAS also validate the reversibility of the system upon sodium intercalation/de-intercalation, after the initial irreversible structural transformation during the first discharge.
3. Determination of sodium diffusion coefficient of the pristine HP- β - V_2O_5 , sodiated HP- β - $Na_xV_2O_5$ phases with different amount of sodium, and the fully de-intercalated compound, provides further evidences of irreversible changes. On one hand, D_{Na^+} of the first sodiated phase HP- β - $Na_{0.4}V_2O_5$ is one order of magnitude higher than in pristine HP- β - V_2O_5 and remains fairly stable not only in all other sodiated phases but also in fully de-intercalated κ - V_2O_5 , with enhanced sodium ion mobility in all the phases formed after the irreversible transformation. On the other hand, D_{Na^+} of κ - V_2O_5 does not match up with that of the pristine HP- β - V_2O_5 ; instead, it increases, which is consistent with the irreversible change happening during the first discharge.

Concerning the procedures carried out to achieve an improvement of the electrochemical properties of HP- β -V₂O₅ (Chapter 6), the following conclusions can be extracted:

1. Partial optimization has been achieved, improving the cyclability and electrochemical performance of HP- β -V₂O₅ at high current rates. NaPF₆ in diglyme as the electrolyte was effective for extending cycle life of HP- β -V₂O₅ but at the expense of lower capacity, while the mechanical milling of the compound under appropriate conditions lead to an increase in the specific capacity. These results indicate that a) the use of non-carbonate-based electrolytes is highly recommended for sodium-based batteries, and b) a decrease of the particle size through milling improves the electrochemical performance (specifically, the electrochemical behavior at high current rates), since the increase in specific surface is directly proportional to the sodium insertion/extraction redox reactivity of the compound. The beneficial effect of milling is also reflected in an increase of the sodium diffusion coefficient, due to the shortening of the diffusion path length as well as to the creation of crystalline defects.
2. Milled HP- β -V₂O₅ showed a more diffusive-based insertion mechanism than the as-prepared compound, whose insertion mechanism mainly involves capacitive processes. This is explained by the increase in the specific surface caused by the milling process: sodium ion intercalation is more limited in the case of as-prepared HP- β -V₂O₅, where sodium ions accumulate at the electrode-electrolyte interface, showing a capacitive behavior. In the case of the milled compound, sodium ion insertion reactivity is enhanced by the higher specific surface, which allows sodium ions to penetrate through the electrode-electrolyte interface and the consequent diffusion within the bulk of the electrode. Then, the system shows a more faradaic-like behavior.

Regarding the characterization of the Li – HP- β -V₂O₅ system, paying a special attention to the lithiated HP- β -Li_xV₂O₅ phases (Chapter 7), it can be concluded that:

1. Lithium insertion in HP- β -V₂O₅ leads to the formation of five lithiated phases, in good agreement with previous results. The existence of these phases may be due to a different ordering of lithium ions in the interlayer space of the HP- β -V₂O₅ structure. ED, ND and HR-TEM techniques would be needed to unveil their true nature. From the structural investigation of this system, it can be concluded that no irreversible structural changes occur during the lithium insertion process in view of the following findings, in contrast to sodium insertion: a) all the lithiated phases are structurally related, and they could be indexed with the same space group; b) the cell parameters undergo relatively small changes upon lithium (de)intercalation; and c) the structure of the fully de-intercalated compound (after fully charging) is very similar to that of pristine HP- β -V₂O₅. Such a different behavior of the lithium and sodium intercalation systems can be explained by the different size of the mobile ion: the sodium ion, larger than the lithium ion, causes stronger structural changes upon intercalation, while the lithium ion due to its smaller size is able to penetrate between the layers of HP- β -V₂O₅ without important structural rearrangements of the vanadium-oxygen framework.
2. The electrochemical study of HP- β -V₂O₅ revealed a higher specific capacity for lithium insertion when compared with sodium insertion. In addition, as-prepared HP- β -V₂O₅ exhibits a much better electrochemical performance at high current rates in lithium cells than in sodium cells. Besides, the lithium intercalation mechanism is nearly dominated by faradaic contributions, barely showing capacitive behavior, which was more evident in the sodium intercalation in HP- β -V₂O₅. In summary, it can be said that lithium ions exhibit a better mobility than sodium ions in the structure of

HP- β - V_2O_5 , an expected result when taking into account the size of both mobile species. This is also supported by the fact that for all the intercalated phases, values of D_{Li^+} are an order of magnitude higher than D_{Na^+} , which shows the less limited diffusion of lithium ions compared to sodium ions.

From the characterization of the oxide β - $Na_{0.33}V_2O_5$ and oxyfluoride β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ and the comparison of their properties to study the influence of the partial substitution of oxygen by fluorine (Chapter 8), the following conclusions can be extracted:

1. β - $Na_{0.33}V_2O_{4.67}F_{0.33}$ oxyfluoride exhibits the same structure as the oxide β - $Na_{0.33}V_2O_5$, both crystallizing with space group $A2/m$. Nonetheless, fluorine incorporation plays a minor role regarding unit cell parameters, since unit cell volume only increases by 1%. The expected decrease of volume upon O/F substitution could have been counterbalanced by the larger size of V^{4+} , whose appearance (from the reduction of V^{5+}) is caused by the O/F substitution, as a mechanism of charge compensation.
2. Elemental analysis by means of EDS and WDS techniques of both oxide and oxyfluoride proved that the synthesis method employed is appropriate. Estimated compositions are β - $Na_{0.29(1)}V_2O_5$ and β - $Na_{0.34(1)}V_2O_{4.67(13)}F_{0.40(1)}$, in fair agreement with the nominal compositions.
3. Results from XAS and XPS confirm a decrease in oxidation state of vanadium upon partial substitution of oxygen by fluorine. This is further proved by BVS calculations, in which all three vanadium atoms of the structure systematically exhibit a higher oxidation state in the oxide than in the oxyfluoride. Not only oxidation state of vanadium but also bond distances are affected by the partial

substitution: the average Na-anion bond distance is shorter in the oxyfluoride (2.511 Å in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ compared with 2.483 Å in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$), which is caused by the smaller size of the fluoride ion when compared to oxide ion. At the same time, the shortening of this bond length proves that Na^+ ions are surrounded with both oxygen and fluorine atoms.

4. According to the computational results on oxyfluoride, the most stable configurations are those with the fluorine atoms occupying positions of the vanadyl oxygen atoms, O(1), O(1)' and O(1)'', which are the anions that surround the sodium ions. It can be therefore concluded that partial O/F substitution mainly takes place in the sodium coordination sphere. DOS plots, solved by computational methods as well, reveal that fluorine incorporation slightly affects band structures with only a small shift of the Fermi level. Therefore, a minor participation of the ligands in the redox chemistry is expected.
5. EIS impedance spectroscopy revealed that sodium diffusion coefficient D_{Na^+} of $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride is one order of magnitude lower than in the case of the oxide. This is another consequence of the substitution: the different crystallochemical situation of oxide and oxyfluoride (with a higher ionic character of the sodium coordination sphere in the oxyfluoride), revealed by both BVS and computational methods, affects the mobility of Na^+ ions, which is more limited in the $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ oxyfluoride.
6. Electrochemical investigations have demonstrated that intercalation/de-intercalation equilibrium potential for the same formal oxidation state of vanadium increases with partial substitution of oxygen by fluorine. For instance, vanadium exhibits an oxidation state of 4.3+ at 1.5 V in the oxide, while in the case of the oxyfluoride,

this value is found at a higher potential, 1.75 V. Nevertheless, the specific capacity in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$ at constant current is lower than in $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ oxide. Three causes can be attributed: a) an inappropriate morphology, b) a lower sodium diffusion coefficient and c) O/F substitution causes the initial oxidation state of vanadium to decrease, which also reduces the amount of intercalable sodium in the same potential window. It is important to note that the decrease of D_{Na^+} caused by the fluorine incorporation likely has a minor impact, because it is high enough in both oxide and oxyfluoride when compared with other state-of-the-art electrodes. Therefore, it can be concluded that the poorer electrochemical performance of the oxyfluoride is a consequence of a larger particle size and its morphology, which are determined by the solid-state method employed for its synthesis.

Appendix A

Structural
results of
sodiated

HP- β -Na_xV₂O₅
phases

In this Appendix, the structural results obtained by means of Rietveld refinement using S-XRD patterns of the sodiated HP- β -Na_xV₂O₅ phases are presented. Specifically, representation of the structure, graphic results of Rietveld refinements, refined atomic positions as well as refined bond distances corresponding to each phase are included. It is important to note that the structural results of the NaV₂O₅ phase are not reported, since it was not possible to collect a SD pattern showing reflections from this phase with an intensity enough to perform a Rietveld refinement. As mentioned in Chapter 5, this is due to the lack of equilibrium conditions in the *in situ/operando* experiments, which prevented from collecting a SD pattern in which the predominant phase is NaV₂O₅.

1. Structural results of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase

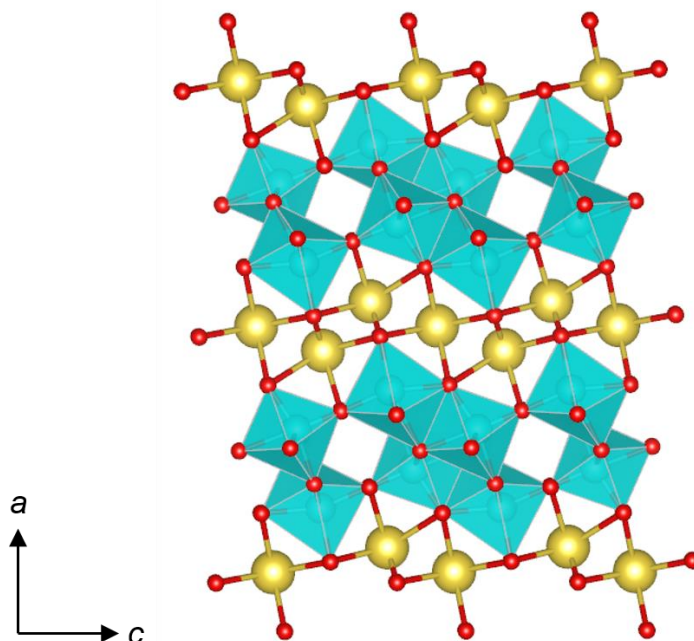


Figure A.1. Structure of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase. Blue: vanadium; red: oxygen; yellow: sodium.

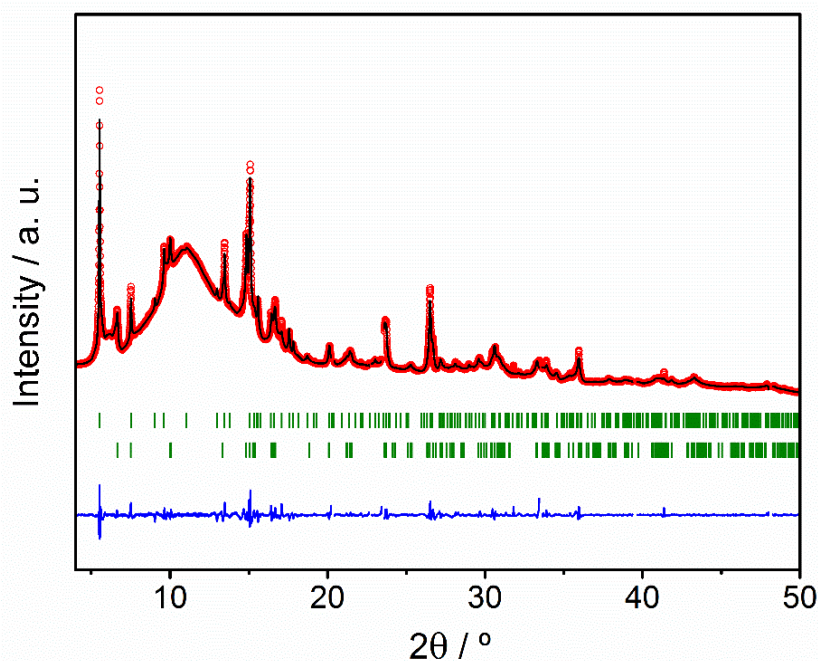


Figure A.2. Graphic results of Rietveld refinement from SD data of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase. Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections (top: reflections from $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase; bottom: reflections from residual HP- β - V_2O_5).

Table A.1. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase obtained from SD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B_{iso}
V1	4i	0.28992(33)	0	0.81741(22)	1	0.6
V2	4i	0.36996(46)	0	0.28682(11)	1	0.6
O1	4i	0.24692(61)	0	0.14112(18)	1	0.8
O2	4i	0.47865(54)	0	0.32030(87)	1	0.8
O3	4i	0.37989(31)	0	0.95701(29)	1	0.8
O4	4i	0.67266(52)	0	0.43599(47)	1	0.8
O5	4i	0.82058(61)	0	0.26013(72)	1	0.8
Na1	4i	0.05	0	0.36	0.2	0.8
Na2	2a	0	0	0	0.2	0.8

Table A.2. Bond distances of $\text{Na}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ phase as deduced from SD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.682(3)
V1 – O2	2.124(4)
V1 – O2'	1.919(4)
V1 – O2'	1.919(4)
V1 – O4	1.826(3)
V1 – O5	1.989(7)
V2 – O1	2.075(2)
V2 – O2	2.356(5)
V2 – O3	1.850(6)
V2 – O4	1.891(5)
V2 – O5	2.001(1)
V2 – O5	2.001(1)

2. Structural results of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase

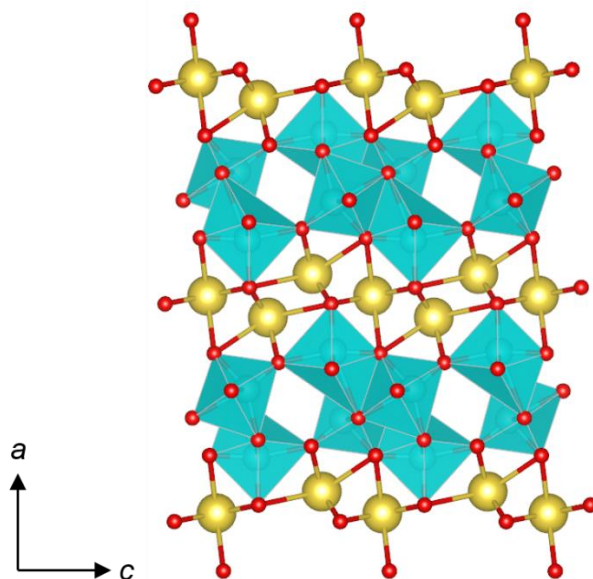


Figure A.3. Structure of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase. Blue spheres: vanadium; red: oxygen; yellow: sodium.

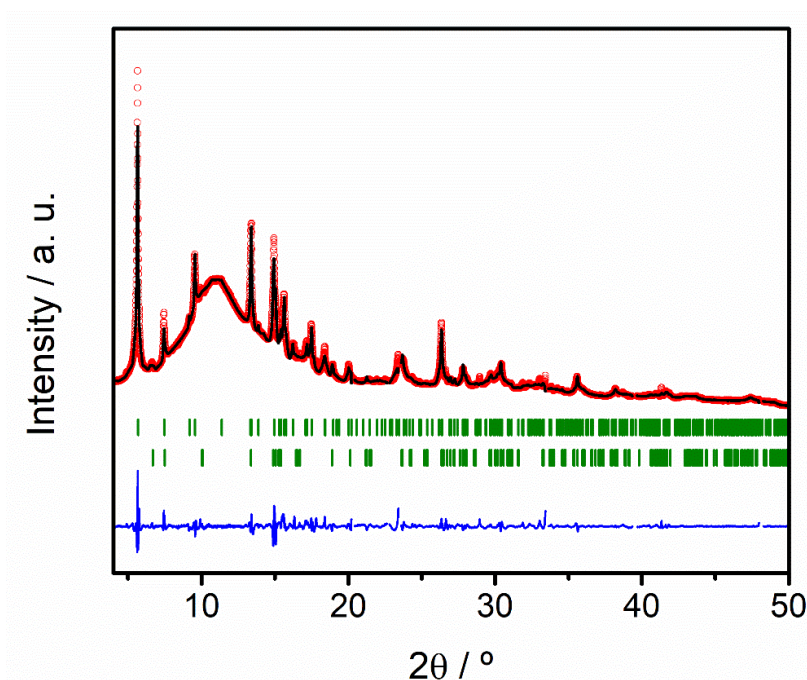


Figure A.4. Graphic results of Rietveld refinement from SD data of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase. Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections (top: $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase reflections; bottom: residual HP- β - V_2O_5 reflections)

Table A.3. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase obtained from SD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B_{iso}
V1	4i	0.28524(18)	0	0.78708(25)	1	0.6
V2	4i	0.37106(64)	0	0.25496(42)	1	0.6
O1	4i	0.21893(61)	0	0.12013(18)	1	0.8
O2	4i	0.48088(14)	0	0.25595(20)	1	0.8
O3	4i	0.36734(75)	0	0.97285(44)	1	0.8
O4	4i	0.65397(55)	0	0.41213(19)	1	0.8
O5	4i	0.83152(24)	0	0.26863(16)	1	0.8
Na1	4i	0.05	0	0.36	0.2	0.8
Na2	2a	0	0	0	0.2	0.8

Table A.4. Bond distances of $\text{Na}_{0.7}\text{V}_2\text{O}_5$ phase as deduced from SD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.589(2)
V1 – O2	2.347(4)
V1 – O2'	1.905(9)
V1 – O2'	1.905(9)
V1 – O4	1.846(6)
V1 – O5	1.995(9)
V2 – O1	2.140(5)
V2 – O2	2.313(6)
V2 – O3	1.797(5)
V2 – O4	1.833(1)
V2 – O5	1.929(1)
V2 – O5	1.929(1)

3. Structural results of κ - V_2O_5

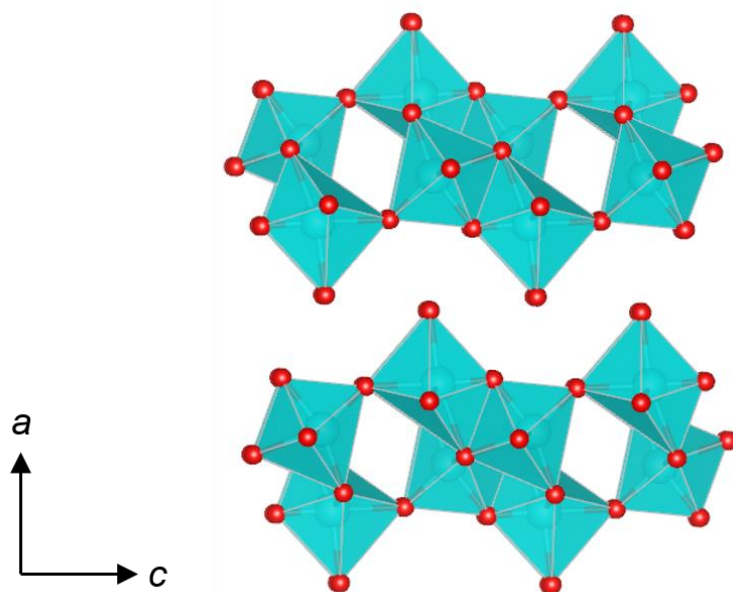


Figure A.5. Structure of κ - V_2O_5 . Blue: vanadium; red: oxygen.

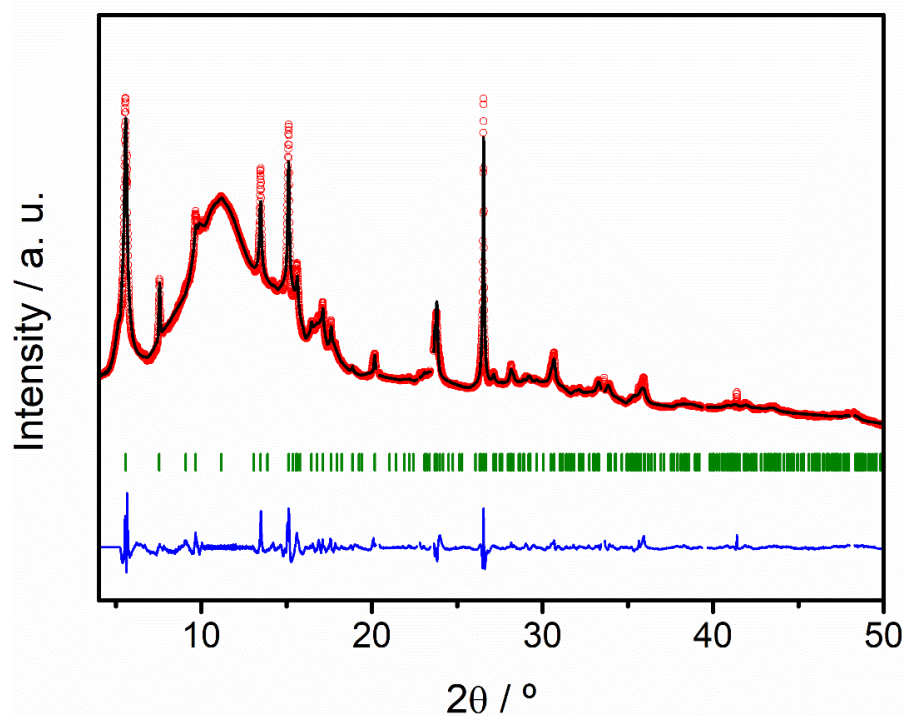


Figure A.6. Graphic results of Rietveld refinement from SD data of κ - V_2O_5 . Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table A.5. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for κ -V₂O₅ obtained from SD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	4i	0.27898(38)	0	0.79850(11)	1	0.6
V2	4i	0.36038(37)	0	0.23640(16)	1	0.6
O1	4i	0.23440(47)	0	0.12662(41)	1	0.8
O2	4i	0.48710(77)	0	0.25472(33)	1	0.8
O3	4i	0.36820(33)	0	0.97294(39)	1	0.8
O4	4i	0.64542(13)	0	0.42050(39)	1	0.8
O5	4i	0.83030(14)	0	0.28768(34)	1	0.8

Table A.6. Bond distances of κ -V₂O₅ as deduced from SD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.833(8)
V1 – O2	2.160(10)
V1 – O2'	1.873(3)
V1 – O2''	1.873(3)
V1 – O4	1.943(8)
V1 – O5	1.986(8)
V2 – O1	2.160(8)
V2 – O2	2.313(8)
V2 – O3	1.659(8)
V2 – O4	2.186(8)
V2 – O5	1.896(3)
V2 – O5'	1.896(3)

Appendix B

Structural
results of
lithiated

HP- β -Li_xV₂O₅

phases

In this Appendix, the structural results obtained by means of Rietveld refinement using XRD patterns corresponding to selected lithium contents of the lithiated HP- β -Li_xV₂O₅ phases are presented. Specifically, representation of the structure, graphic results of the Rietveld refinements, refined atomic positions as well as refined bond distances corresponding to each phase are included. It is important to note that the structural results presented in this Appendix do not include refined atomic positions of the lithium atoms (therefore, they are not depicted in the representation of the structure), since light elements cannot be properly detected by X-ray diffraction.

1. Structural results of Phase 1 – $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$

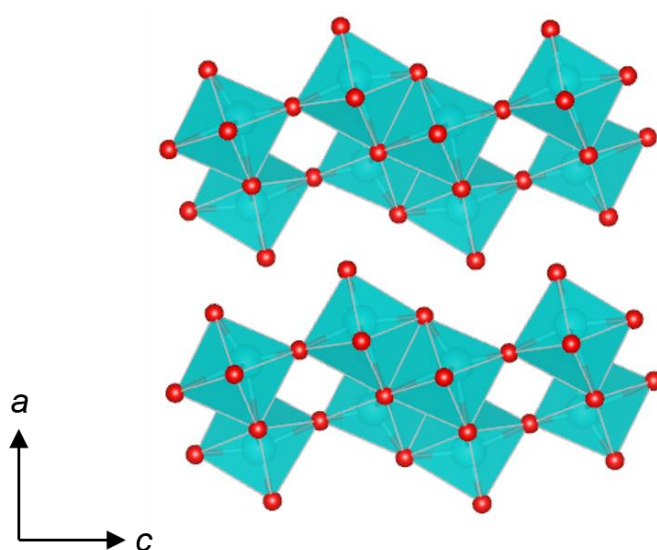


Figure B.1. Structure of Phase 1 ($x = 0.1$ Li). Blue: vanadium; red: oxygen.

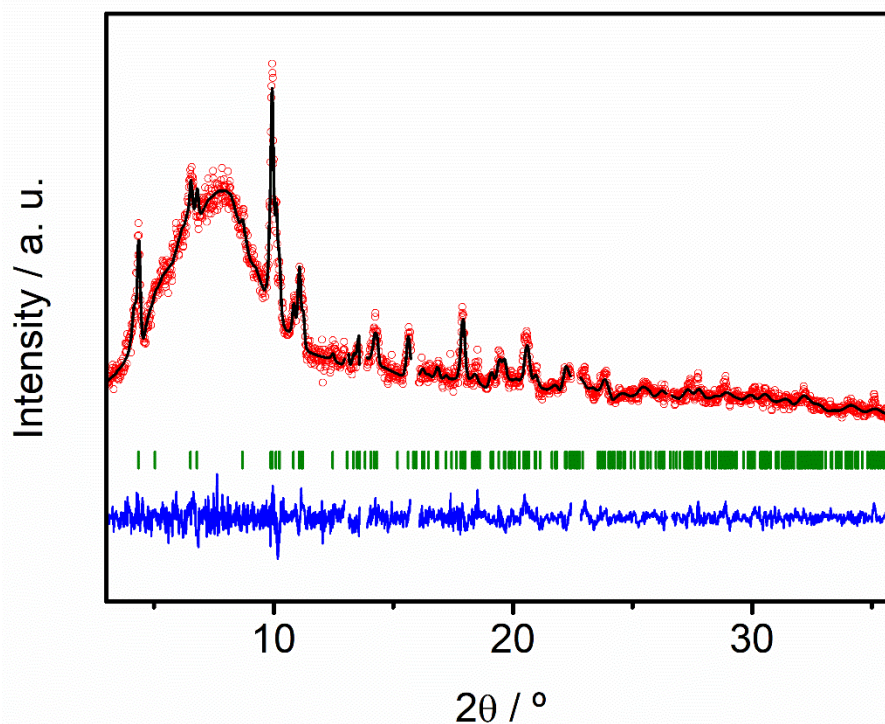


Figure B.2. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 1 ($x = 0.1$ Li). Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table B.1. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for Phase 1 ($x = 0.1$ Li) obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	4i	0.09182(41)	0.25	0.80219(29)	1	0.6
V2	4i	0.26137(72)	0.25	0.24897(21)	1	0.6
O1	4i	0.85585(27)	0.75	0.45483(87)	1	0.8
O2	4i	0.96104(75)	0.25	0.14200(73)	1	0.8
O3	4i	0.47554(14)	0.25	0.30766(21)	1	0.8
O4	4i	0.28960(56)	0.25	0.94592(56)	1	0.8
O5	4i	0.18311(51)	0.75	0.24155(82)	1	0.8

Table B.2. Bond distances of Phase 1 ($x = 0.1$ Li) as deduced from XRD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.665(3)
V1 – O2	2.332(5)
V1 – O2'	1.870(5)
V1 – O2'	1.870(5)
V1 – O4	1.754(6)
V1 – O5	2.067(4)
V2 – O1	2.042(7)
V2 – O2	2.347(4)
V2 – O3	1.639(5)
V2 – O4	1.930(7)
V2 – O5	1.888(8)
V2 – O5	1.888(8)

2. Structural results of Phase 2 – $\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$

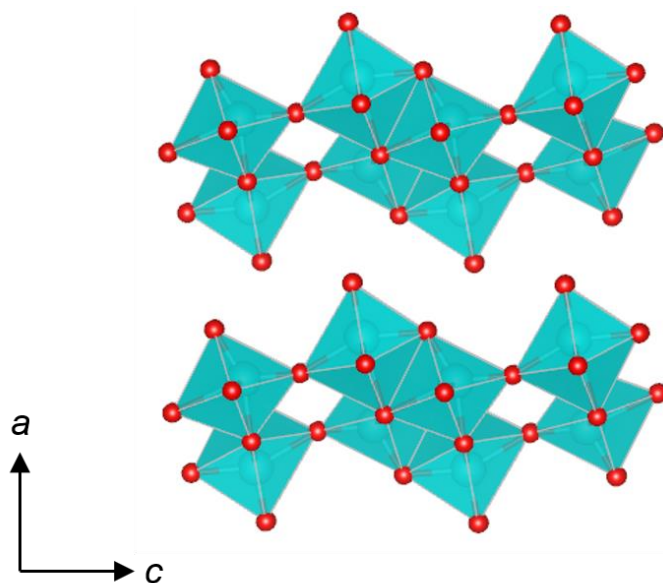


Figure B.3. Structure of Phase 2 ($x = 0.5 \text{ Li}$). Blue: vanadium; red: oxygen.

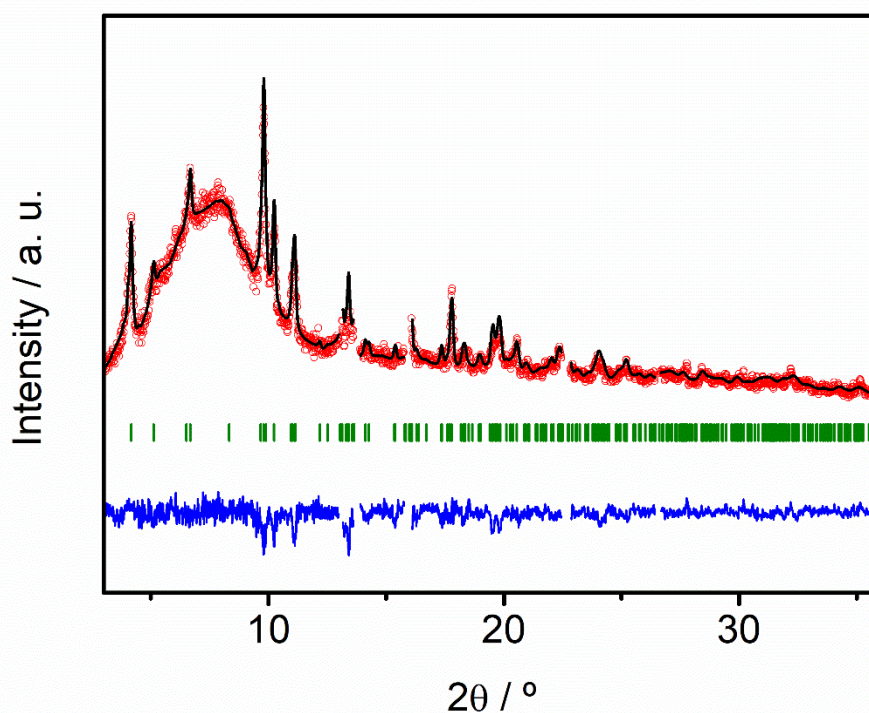


Figure B.4. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 2 ($x = 0.5 \text{ Li}$). Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table B.3. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for Phase 2 ($x = 0.5$ Li) obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	4i	0.08690(32)	0.25	0.80545(41)	1	0.6
V2	4i	0.25220(63)	0.25	0.24408(32)	1	0.6
O1	4i	0.88806(38)	0.75	0.46210(26)	1	0.8
O2	4i	0.95553(66)	0.25	0.14237(28)	1	0.8
O3	4i	0.46033(25)	0.25	0.28666(19)	1	0.8
O4	4i	0.27651(44)	0.25	0.93988(54)	1	0.8
O5	4i	0.15132(42)	0.75	0.22763(73)	1	0.8

Table B.4. Bond distances of Phase 2 ($x = 0.5$ Li) as deduced from XRD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.684(7)
V1 – O2	2.320(7)
V1 – O2'	1.866(9)
V1 – O2'	1.866(9)
V1 – O4	1.704(1)
V1 – O5	1.852(5)
V2 – O1	2.113(5)
V2 – O2	2.387(4)
V2 – O3	1.632(5)
V2 – O4	1.912(6)
V2 – O5	1.972(6)
V2 – O5	1.972(6)

3. Structural results of Phase 3 – $\text{Li}_{0.8}\text{V}_2\text{O}_5$

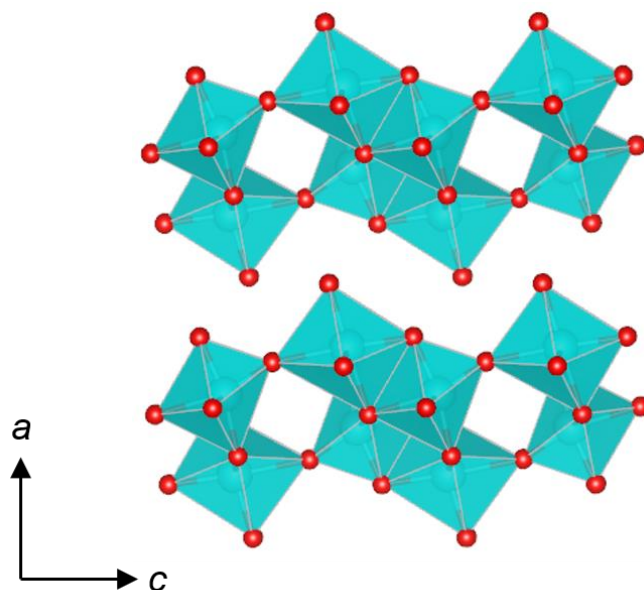


Figure B.5. Structure of Phase 3 ($x = 0.8$ Li). Blue: vanadium; red: oxygen.

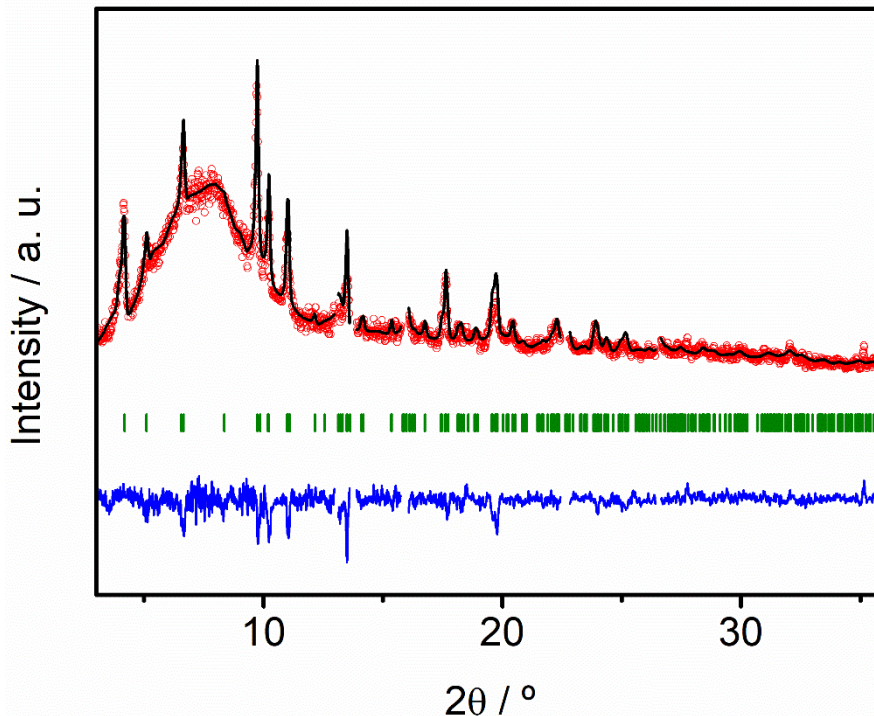


Figure B.6. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 3 ($x = 0.8$ Li). Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table B.5. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for Phase 3 ($x = 0.8$ Li) obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	4i	0.06471(62)	0.25	0.80956(32)	1	0.6
V2	4i	0.24450(36)	0.25	0.23105(15)	1	0.6
O1	4i	0.81289(82)	0.75	0.41644(46)	1	0.8
O2	4i	0.98696(72)	0.25	0.13549(53)	1	0.8
O3	4i	0.48627(68)	0.25	0.31220(21)	1	0.8
O4	4i	0.28240(37)	0.25	0.92187(81)	1	0.8
O5	4i	0.17261(27)	0.75	0.24854(33)	1	0.8

Table B.6. Bond distances of Phase 3 ($x = 0.8$ Li) as deduced from XRD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.690(3)
V1 – O2	2.122(7)
V1 – O2'	1.897(7)
V1 – O2'	1.897(7)
V1 – O4	1.822(6)
V1 – O5	1.862(3)
V2 – O1	2.250(3)
V2 – O2	2.073(6)
V2 – O3	1.931(5)
V2 – O4	1.958(7)
V2 – O5	1.907(4)
V2 – O5	1.907(4)

4. Structural results of Phase 4 – $\text{Li}_{1.6}\text{V}_2\text{O}_5$

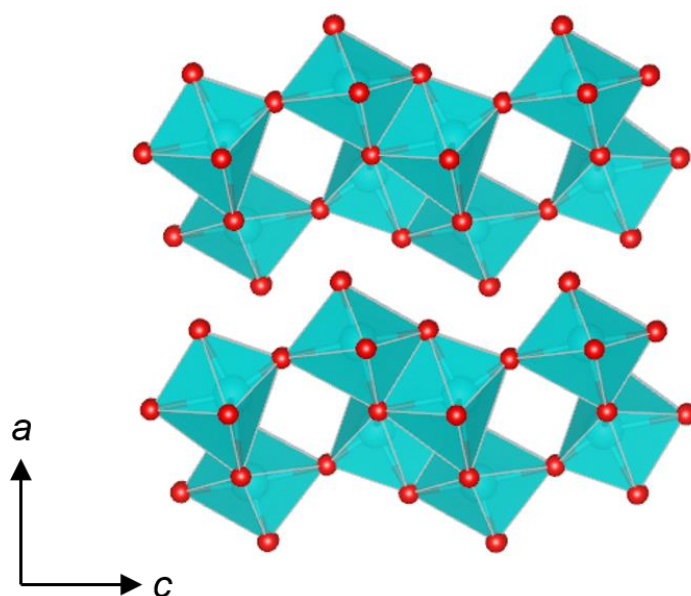


Figure B.7. Structure of Phase 4 ($x = 1.6$ Li). Blue: vanadium; red: oxygen.

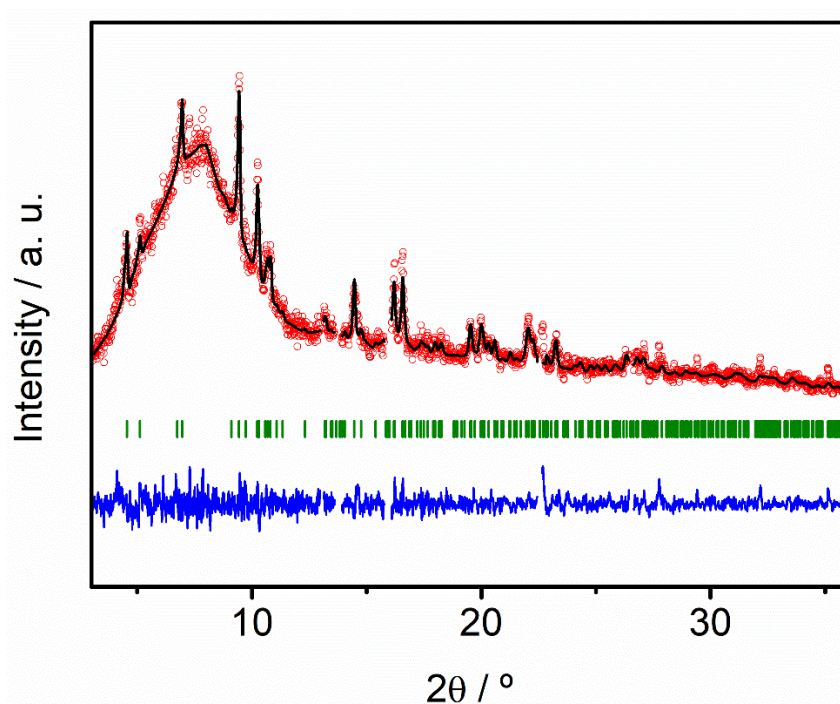


Figure B.8. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 4 ($x = 1.6$ Li). Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table B.7. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for Phase 4 ($x = 1.6$ Li) obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	4i	0.06878(54)	0.25	0.81164(27)	1	0.6
V2	4i	0.27577(44)	0.25	0.25232(67)	1	0.6
O1	4i	0.79075(82)	0.75	0.40852(31)	1	0.8
O2	4i	1.00716(24)	0.25	0.17121(65)	1	0.8
O3	4i	0.50825(32)	0.25	0.32395(82)	1	0.8
O4	4i	0.31845(41)	0.25	0.94875(22)	1	0.8
O5	4i	0.25203(75)	0.75	0.21677(61)	1	0.8

Table B.8. Bond distances of Phase 4 ($x = 1.6$ Li) as deduced from XRD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.674(3)
V1 – O2	2.282(4)
V1 – O2'	2.015(4)
V1 – O2'	2.015(4)
V1 – O4	1.983(7)
V1 – O5	2.274(3)
V2 – O1	2.163(2)
V2 – O2	1.976(5)
V2 – O3	1.713(8)
V2 – O4	1.918(5)
V2 – O5	1.961(7)
V2 – O5	1.961(7)

4. Structural results of Phase 5 – $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$

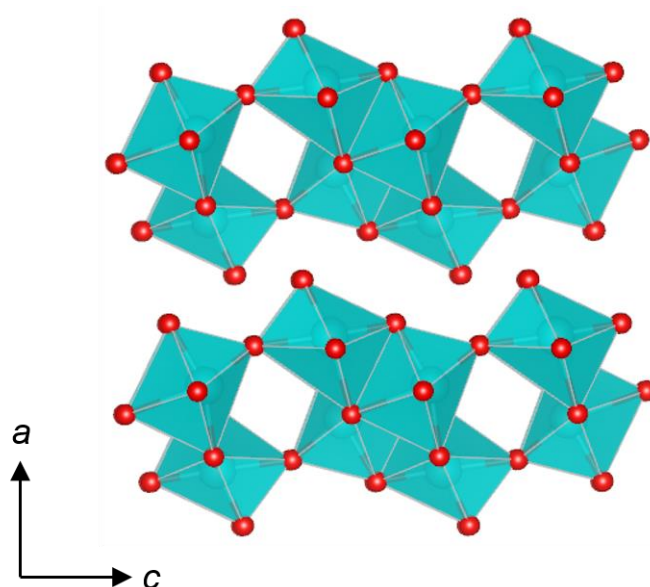


Figure B.9. Structure of Phase 5 ($x = 2 \text{ Li}$). Blue: vanadium; red: oxygen.

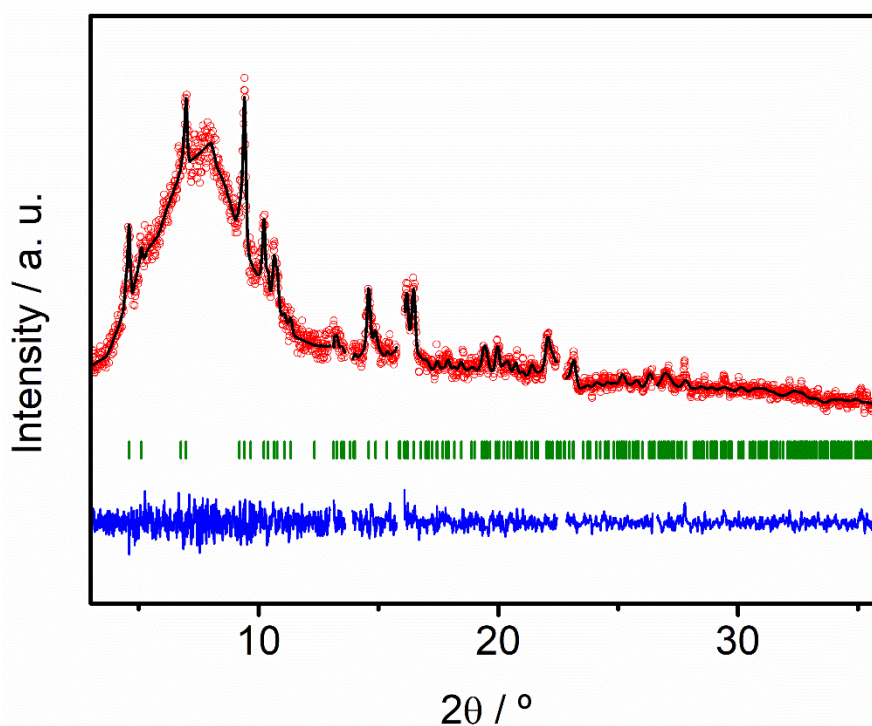


Figure B.10. Graphic results of Rietveld refinement from XRD data of Phase 5 ($x = 2 \text{ Li}$). Red points: experimental pattern; black solid line: calculated pattern; bottom blue line: difference between experimental and calculated patterns; green vertical bars: position of Bragg reflections.

Table B.9. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for Phase 5 ($x = 2$ Li) obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V1	4i	0.06778(33)	0.25	0.80601(59)	1	0.6
V2	4i	0.26621(24)	0.25	0.24434(71)	1	0.6
O1	4i	0.77280(63)	0.75	0.42228(17)	1	0.8
O2	4i	0.95453(23)	0.25	0.15715(41)	1	0.8
O3	4i	0.48870(48)	0.25	0.35369(13)	1	0.8
O4	4i	0.31445(31)	0.25	0.95064(47)	1	0.8
O5	4i	0.21446(55)	0.75	0.22541(57)	1	0.8

Table B.10. Bond distances of Phase 5 ($x = 2$ Li) as deduced from XRD.

Bond	Bond distance / Å
V1 – O1	1.789(7)
V1 – O2	2.321(8)
V1 – O2'	1.973(2)
V1 – O2'	1.973(2)
V1 – O4	1.971(8)
V1 – O5	1.986(5)
V2 – O1	2.104(3)
V2 – O2	2.260(9)
V2 – O3	1.717(7)
V2 – O4	1.866(4)
V2 – O5	1.991(6)
V2 – O5	1.991(6)

Appendix C

Structural results
of bronzes

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ and

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}\text{F}_{0.33}$

In this Appendix, the structural results obtained by means of Rietveld refinement using XRD patterns of the oxide β -Na_{0.33}V₂O₅ and the β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride are presented. Specifically, refined atomic positions and refined bond distances corresponding to each compound are included. It is important to note that the structural results of the oxyfluoride do not depict fluorine positions, since it is not possible to determine the site where the O/F substitution takes place owing to the almost identical X-ray scattering power of oxygen and fluorine. Because of that, all the atomic positions corresponding to the anions are labelled as oxygen sites.

1. Structural results of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide

Table C.1. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V	4i	0.4101(1)	0	0.2869(1)	1	0.45(2)
V'	4i	0.1020(1)	0	0.3377(1)	1	0.45(2)
V''	4i	0.1192(1)	0	0.1157(1)	1	0.45(2)
O(1)	4i	0.4730(4)	0	0.3995(2)	1	0.44(4)
O(1)'	4i	0.2235(4)	0	0.4378(2)	1	0.44(4)
O(1)''	4i	0.2751(3)	0	0.1051(3)	1	0.44(4)
O(2)	2a	0	0	0	1	0.44(4)
O(3)	4i	0.4300(4)	0	0.7599(3)	1	0.44(4)
O(3)'	4i	0.2257(4)	0	0.2670(2)	1	0.44(4)
O(3)''	4i	0.0772(4)	0	0.6298(3)	1	0.44(4)
O4	4i	0.0590(4)	0	0.8159(2)	1	0.44(4)
Na	4i	0.40913(47)	0	-0.0042(4)	0.5	0.9(3)

Table C.2. Bond distances of β -Na_{0.33}V₂O₅ oxide as deduced from XRD.

Bond V – O	Bond distance / Å	Bond V' – O	Bond distance / Å	Bond V'' – O	Bond distance / Å
O(1)	1.641(6)	O(1)'	1.623(5)	O(1)''	1.636(1)
O(1)''	2.677(3)	O(3)'	1.911(2)	O(2)	1.788(2)
O(3)	1.974(2)	O(3)''	2.033(7)	O(3)'	2.219(7)
O(3)	1.880(1)	O(4)	2.384(2)	O(3)''	1.884(8)
O(3)	1.880(1)	O(4)	1.861(8)	O(3)''	1.884(8)
O(3)'	1.781(4)	O(4)	1.861(8)	O(4)	2.368(2)

2. Structural results of β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride

Table C.3. Refined atomic positions, isotropic thermal displacement factors and occupancies for β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride obtained from XRD.

Atom	Site	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
V	4i	0.4096(3)	0	0.2043(2)	1	0.75(3)
V'	4i	0.1111(3)	0	0.3363(2)	1	0.75(3)
V''	4i	0.1212(3)	0	0.1220(3)	1	0.75(3)
O(1)	4i	0.4848(9)	0	0.4040(7)	1	0.78(8)
O(1)'	4i	0.2287(9)	0	0.4432(6)	1	0.78(8)
O(1)''	4i	0.2751(3)	0	0.1051(3)	1	0.78(8)
O(2)	2a	0	0	0	1	0.78(8)
O(3)	4i	0.4430(1)	0	0.7454(6)	1	0.78(8)
O(3)'	4i	0.2220(1)	0	0.2665(7)	1	0.78(8)
O(3)''	4i	0.0763(8)	0	0.6160(6)	1	0.78(8)
O4	4i	0.0578(9)	0	0.8182(5)	1	0.78(8)
Na	4i	0.4100(1)	0	-0.0070(9)	0.5	0.9(3)

Table C.4. Bond distances of β -Na_{0.33}V₂O_{4.67}F_{0.33} oxyfluoride as deduced from XRD.

Bond V – O	Bond distance / Å	Bond V' – O	Bond distance / Å	Bond V'' – O	Bond distance / Å
O(1)	1.564(5)	O(1)'	1.574(7)	O(1)''	1.592(6)
O(1)''	2.692(5)	O(3)'	1.953(5)	O(2)	1.816(4)
O(3)	2.003(2)	O(3)''	2.018(1)	O(3)'	2.173(4)
O(3)	1.919(6)	O(4)	2.341(7)	O(3)''	1.892(6)
O(3)	1.919(6)	O(4)	1.892(2)	O(3)''	1.892(6)
O(3)'	1.796(3)	O(4)	1.892(2)	O(4)	2.356(6)

