



Trabajo Fin de Grado
Grado en Química

Uso de biomasa como aditivo para la mejora de materiales catódicos para baterías de ión-sodio

Autora:

Maitane Blas Tobalina

Directora:

Alazne Peña Zorrilla

Codirectora:

Verónica Palomares Durán



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

USO DE BIOMASA COMO ADITIVO PARA LA MEJORA DE MATERIALES CATÓDICOS PARA BATERÍAS DE IÓN-SODIO

MEMORIA PRESENTADA POR MAITANE BLAS TOBALINA

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: SEPTIEMBRE 2016

DIRECTORA: ALAZNE PEÑA ZORRILLA

CODIRECTORA: VERÓNICA PALOMARES DURÁN

DEPARTAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Desarrollo.....	6
2.1.Caracterización de las muestras.....	9
2.1.1. Difracción de Rayos X.....	9
2.1.2. Medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica..	14
2.1.3. Microscopía electrónica de barrido.....	17
2.2.Caracterización electroquímica.....	27
2.2.1. Preparación de electrodos.....	28
2.2.2. Preparación del electrolito.....	30
2.2.3. Preparación de celdas electroquímicas.....	30
2.2.4. Medidas electroquímicas.....	31
3. Conclusiones.....	38
4. Trabajo futuro.....	39
5. Comunicaciones a congresos.....	39
6. Agradecimientos.....	39

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Infinidad de actividades de la vida diaria precisan de la utilización de aparatos que dependen de la energía eléctrica para su funcionamiento. Las baterías nos ofrecen la posibilidad de disponer de ellos sin la limitación de cables y enchufes.

Las baterías de ión-litio han adquirido gran popularidad ya que se utilizan de forma masiva en la mayoría de los aparatos electrónicos por su posibilidad de recarga. Estas baterías parecen ser aún las más indicadas para los pequeños dispositivos, como son los teléfonos móviles, por la exigencia de miniaturización de estos aparatos.

Sin embargo, en cuanto al almacenamiento de energía a gran escala y escala intermedia, el litio resulta un material excesivamente caro y escaso, por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas que reduzcan los costes basándose en materiales más abundantes en la naturaleza.

En la producción de electricidad a través de las llamadas fuentes de energía renovables, el problema del almacenamiento adquiere una importancia capital. La generación de electricidad se realiza de forma intermitente y no siempre simultánea a la demanda, por lo que para aumentar su rentabilidad y eficacia se necesita de un sistema de almacenamiento de energía estacionario adicional para que el aporte a la red eléctrica sea modulable.

De entre las posibles respuestas a esta necesidad, surgen las baterías de ión-sodio como una alternativa esperanzadora, puesto que el sodio es un elemento abundante y de fácil extracción.^{1,2}

Ahora bien, para que las baterías de ión-sodio puedan ser rentables a nivel comercial, es necesario que los materiales que las componen (el cátodo, el electrolito y el ánodo) reúnan una serie de requisitos tanto a nivel de

¹ Serras, P.; Palomares, V.; Villaluenga, K.B.; Carretero-González, J.; Rojo, T. *Energy Environ Sci.* 2012, 5, 5884-5901.

² Palomares, V.; Casas-Cabanas, M.; Castillo-Martínez, E.; Han, M.; Rojo, T. *Energy Environ Sci.* 2013, 6, 2312-2337.

funcionalidad como económicos y medioambientales. Para ello, se están realizando numerosos estudios centrados en cada uno de estos componentes.^{1,2}

En este contexto, el presente trabajo está enfocado al perfeccionamiento del cátodo, en cuanto trata de mejorar el proceso de síntesis de uno de sus componentes, utilizando para ello materiales procedentes de residuos orgánicos de la agricultura y procurando el mayor aprovechamiento posible de la energía invertida en su síntesis, al simplificar el procedimiento.

Como antecedentes a esta investigación, caben destacar los estudios dirigidos a la optimización de los cátodos, realizados en la última década, que se han basado en la utilización de óxidos laminares o compuestos polianiónicos³ y los ánodos de carbono. En concreto, en un estudio realizado por Dugas y col.⁴, en el que se compararon el óxido laminar $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ frente a compuestos polianiónicos como el $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, donde el cátodo está asociado a un ánodo de *hard carbon*, se determinó que los compuestos polianiónicos eran los más adecuados para su uso en baterías de ión sodio.

Asimismo, en dicho estudio se refleja que, entre la amplia variedad de materiales catódicos para estos sistemas, los fluorofosfatos de sodio y vanadio han demostrado un funcionamiento electroquímico aceptable, proporcionando voltajes de trabajo y valores de capacidad específica suficientemente altos.^{1,2,3}

Por su parte, Serras y col. en un artículo de 2012⁵ propone por primera vez la familia de compuestos $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 < x < 1$) como mejor opción para la obtención de materiales catódicos para las baterías de ión-sodio.

³ Serras, P.; Palomares, V.; Rojo, T. High-Voltage Cathodes for Na-Ion Batteries: Sodium-Vanadium Fluorophosphates. In *Alkali ion Batteries*; Yang, D. Ed. In Tech: Croacia, 2016, pp 155-172.

⁴ Dugas, R.; Zhang, B.; Rozier, P.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* 2016, *163*(6), A867-A874.

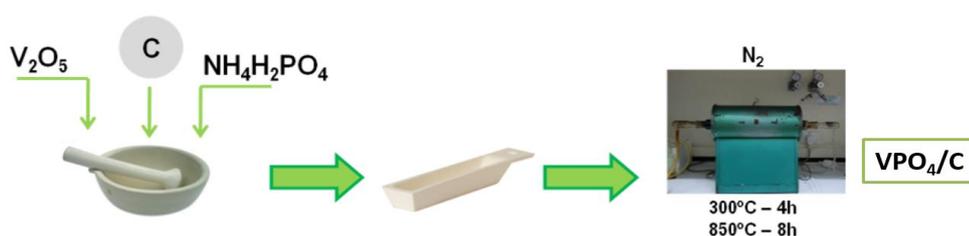
⁵ Serras, P.; Palomares, V.; Goñi, A.; Gil de Muro, I.; Kubiak, P.; Lezama, L.; Rojo, T. *J. Mater. Chem.* 2012, *22*, 22301-22308.

Estos mismos autores, en otros artículos ^(6,7) describen cómo, en esta familia de fluorofosfatos, existen dos extremos: el primero $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0$), un compuesto de V^{3+} y el segundo $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ($x=1$), un compuesto de V^{4+} , hallándose también compuestos de valencia mixta, cuando los valores de x se encuentran entre los extremos 0 y 1 ($0 < x < 1$).

La importancia de estos compuestos reside a priori en sus buenas propiedades electroquímicas partiendo de materiales abundantes y accesibles, como el sodio, para lo que se precisa optimizar su obtención.³

En cuanto a la síntesis de estos compuestos, cabe señalar que algunas investigaciones afirman la posibilidad de la obtención del extremo de la fase de vanadio (III) mediante procedimientos complejos. Sin embargo, hasta la fecha nuestro equipo de investigación no ha logrado sintetizarlo, obteniéndose en todos los ensayos un compuesto de valencia mixta.³

Serras y col.⁵ previamente, describen un procedimiento de síntesis en dos etapas que implica el uso de carbón desde el comienzo de la misma. La primera etapa consiste en la síntesis del precursor cerámico VPO_4/C y la segunda, en un proceso hidrotermal en el que reacciona con fluoruro sódico, NaF , para dar un fluorofosfato de la familia $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$. (En la Figura 1 se recoge el esquema de la síntesis anteriormente descrita).



⁶ Serras, P.; Palomares, V.; Lezama, L.; Rojo, T. *Electrochem. Commun.* 2013, 34, 344-347.

⁷ Serras, P.; Palomares, V.; Goñi, A.; Kubiak, P.; Rojo, T. *J. Power Sources.* 2013, 241, 56-60.

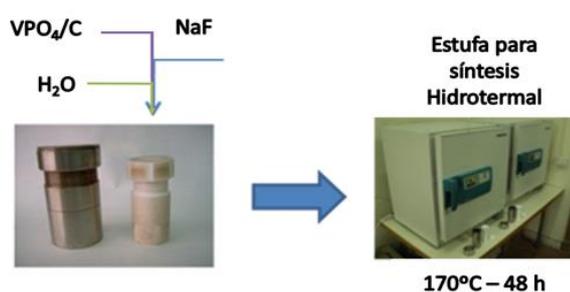


Figura 1.- Esquema de la síntesis del compuesto de valencia mixta en dos etapas.

Los mismos autores, en otro estudio ⁶, describen la obtención del compuesto $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ de V^{4+} el cual, sólo se ha podido preparar en ausencia de carbón, partiendo del reactivo de V_2O_3 , mediante un proceso hidrotermal y utilizando precursores como NaF y fosfato monosódico hidratado, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, a $170^\circ C$, durante 65 horas, (como se recoge en la Figura 2).

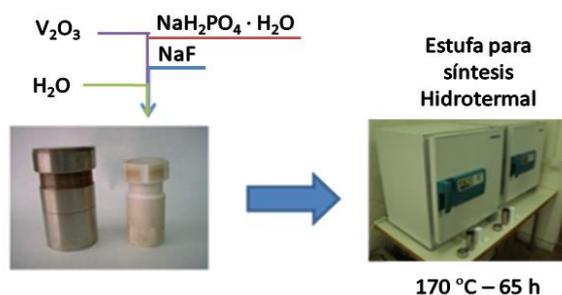


Figura 2.- Esquema de la síntesis del compuesto de vanadio (IV) en una etapa sin carbón.

Asimismo, se describe cómo el compuesto de vanadio (IV) $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ ve limitado su comportamiento electroquímico debido a su baja conductividad electrónica. Por ello, se propuso una mejora del material catódico mediante su recubrimiento *ex situ* con carbón, impregnando con sacarosa el producto obtenido de la síntesis hidrotermal y aplicando un tratamiento térmico rápido denominado FTT por sus siglas en inglés (*Flash Thermal Treatment*).

El recubrimiento con carbón permitió obtener una capacidad de descarga de 102 mAh/g a C/20 (velocidad de carga y descarga lenta, siendo la carga de 20

horas y la descarga de 20 horas), frente a la capacidad de descarga obtenida por el material sin recubrir que fue de 91 mAh/g, respecto de la teórica 130 mAh/g.

Dicho estudio concluye que para la síntesis de materiales con un buen comportamiento electroquímico es preciso un procedimiento que implique necesariamente la presencia de carbón que, por lo que se ha explicado anteriormente, conlleva su realización en dos etapas.

Este Trabajo de Fin de Grado pretende describir la investigación realizada para ofrecer una mejora de este procedimiento. Partiendo de la hipótesis de que se pueden preparar compuestos de la familia $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ con carbón en un solo paso, utilizando para ello una síntesis hidrotérmica y generando carbón *in situ* a partir de biomasa.

Respecto al origen de la biomasa, se han escogido dos materiales a comparar: sarmiento procedente de la poda de viñedos y sacarosa. Se toma como referencia este último, ya que es la materia orgánica utilizada en estudios anteriores para realizar recubrimientos carbonosos sobre materiales catódicos⁶ y se utiliza el sarmiento como elemento comparativo, tanto por su disponibilidad y bajo coste económico como por su probable utilidad en la obtención de un recubrimiento carbonoso (carbonización hidrotérmica).⁸

Además, se probarán dos temperaturas de síntesis y se someterá a la mitad de cada muestra a un tratamiento térmico rápido (FTT) para ver cómo afecta al carbón y al fluorofosfato de sodio y vanadio.

Así, se pretende determinar si sería posible sustituir, parcial o totalmente, el carbón necesario para recubrir el material activo con biocarbones procedentes de residuos agrícolas.

⁸ Hu, B.; Yu, S-H.; Wang, K.; Liu, L.; Xu, X.-W. *Dalton Trans.* 2008, 40, 5414-5423.

2. DESARROLLO

El método de síntesis de fluorofosfatos de sodio y vanadio propuesto se basa en una adición *in situ* de carbón proveniente de biocarbones como sacarosa y sarmiento en la síntesis hidrotérmal del material activo (fluorofosfato) tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3.

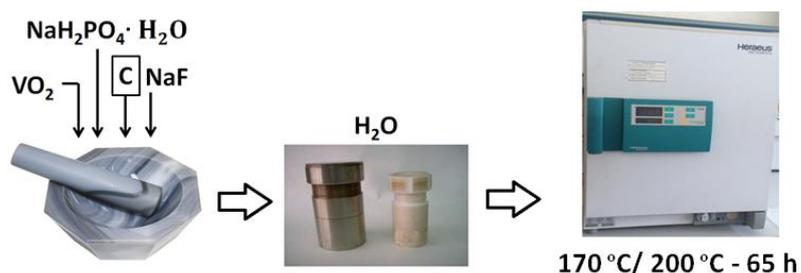


Figura 3.- Esquema de la síntesis del material activo.

La síntesis hidrotérmal consiste en una reacción heterogénea que emplea agua como medio o como disolvente y se lleva a cabo a temperaturas superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (temperaturas de ebullición del medio acuoso). Estos procesos se desarrollan en recipientes herméticos de teflón, en los que la presión en su interior (presión autógena) se controla con el grado de llenado de dicho recipiente y cuanto más se llene éste, mayor será la presión.⁹

Tal y como se ha expuesto en la introducción, se realizan diversos experimentos modificando las temperaturas de síntesis y los biocarbones. Las codificaciones de los experimentos propuestos se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1.- Codificación de los experimentos.

T° SÍNTESIS\BIOCARBÓN	SACAROSA	SARMIENTO
170°C	170_SAC	170_SAR
200°C	200_SAC	200_SAR

⁹ Byrappa, K.; Yoshimura, M. Hydrothermal technology- Principles and applications. In *Handbook of hydrothermal technology*; 2nd Ed. Andrew, W., Ed. Elsevier: USA, 2013; Vol. 1, pp 2-3.

Para preparar las muestras objeto de estudio se pesaron los siguientes reactivos: VO₂ (2.642 g), NaH₂PO₄·H₂O (4.394 g, 98-102 %, Sigma-Aldrich), NaF (0.0669 g, 99 %, Sigma-Aldrich) utilizando sacarosa (2.034 g) y sarmiento (1.980 g, diámetro < 0,5 mm), según corresponda en cada muestra, como biomasa. En la Tabla 2 se recogen las cantidades reales pesadas de cada reactivo para cada compuesto.

Tabla 2.- Muestras preparadas y cantidades de reactivos utilizados en cada caso.

	VO ₂ (g)	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O (g)	NaF (g)	Biomasa (g)
170_SAC	2.64437	4.39611	0.66971	2.03286
170_SAR	2.64000	4.39630	0.66880	1.98250
200_SAC	2.64157	4.39529	0.66851	2.03235
200_SAR	2.64430	4.39700	0.66770	1.98200

Los reactivos se mezclaron en un mortero de ágata con acetona, y se introdujeron en un recipiente de teflón de 500 mL llenando de agua destilada hasta 2/3 del volumen total (330 mL). El recipiente de teflón se introdujo en una carcasa de acero y posteriormente el conjunto se mantuvo en la estufa (Heraeus instruments D-63450 Hanau) a 170 ó 200 °C durante 65 horas. Después se dejó enfriar y se filtró el contenido lavándolo, primero con agua y después con acetona. Se obtuvieron diversas muestras en forma de polvo de color negro.

Posteriormente, la mitad de cada muestra se sometió a un tratamiento térmico rápido (FTT) a 700 °C, durante 10 minutos, para provocar una mayor descomposición del carbón y observar cómo afecta a las propiedades electroquímicas. El procedimiento se realizó en atmósfera inerte de N₂ y a 700 °C porque, como se ha determinado en el presente estudio, es la temperatura más alta que se puede utilizar sin que se degrade el material. El tratamiento FTT se lleva a cabo en un tubo de vidrio de una sola entrada que se introduce dentro

de un horno tubular. En la Figura 4 se muestra el montaje experimental necesario para realizar el tratamiento térmico FTT.

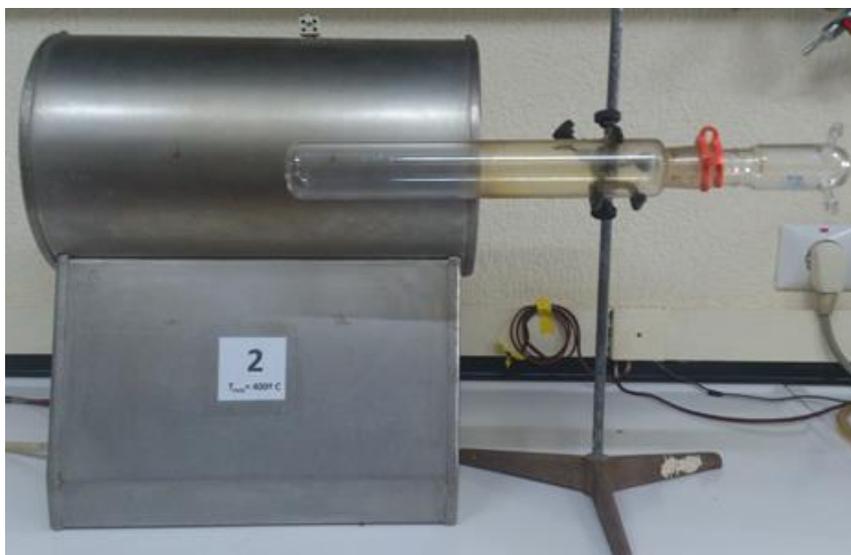


Figura 4.- Montaje del tratamiento térmico rápido (FTT).

Las muestras preparadas mediante este tratamiento térmico (FTT) y su codificación se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3.- Codificaciones de las muestras tras el tratamiento térmico FTT, a 700 °C durante 10 minutos.

	FTT	
T° SÍNTESIS\BIOCARBÓN	SACAROSA	SARMIENTO
170 °C	FTT_170_SAC	FTT_170_SAR
200 °C	FTT_200_SAC	FTT_200_SAR

Al someter las muestras a este tratamiento térmico, la cantidad de carbón presente en ellas disminuye. En la Tabla 4 se recogen los porcentajes de carbono obtenidos del análisis elemental de las muestras, antes y después de ser sometidas a un tratamiento térmico rápido.

Tabla 4.- Resultados obtenidos para los materiales antes y después del FTT.

Muestra	% C	Muestra	% C
170_SAC	10.65	FTT_170_SAC	2.36
170_SAR	13.64	FTT_170_SAR	5.35
200_SAC	7.14	FTT_200_SAC	2.17
200_SAR	5.96	FTT_200_SAR	3.73

La disminución del porcentaje de carbono se debe a la descomposición parcial de los biocarbones, con la posterior liberación de CO₂ durante el tratamiento térmico FTT.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se exponen los resultados de la caracterización completa de las ocho muestras, cuatro preparadas antes del tratamiento térmico y cuatro preparadas después del tratamiento FTT.

2.1.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos X se emplea para identificar fases cristalinas y comprobar si las muestras son puras o si aparece alguna fase secundaria en las mismas.

Las muestras se han analizado en el difractómetro Philips X'Pert MPD, en un intervalo angular de 5 a 70 °, con un paso de 0.026 °, un tiempo por paso de 59.67 segundos y con una λ de trabajo de 1.54 (Å) correspondiente al ánodo de cobre.

La Figura 5 muestra los difractogramas de los materiales sintetizados con sacarosa y sarmiento a 170 y 200 °C.

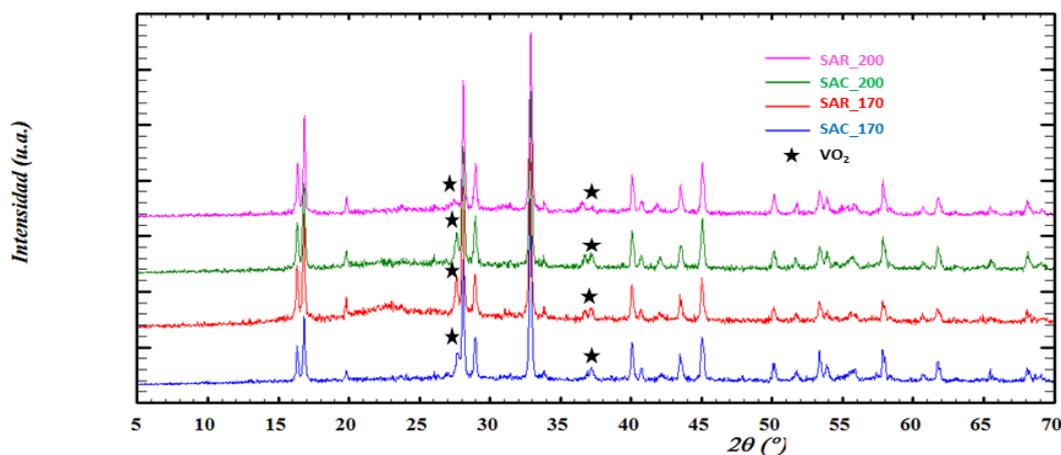


Figura 5.- Comparativa de los difractogramas: 170_SAC, 170_SAR, 200_SAC y 200_SAR.

Los difractogramas, representados en la figura 5, presentan de forma mayoritaria los máximos de difracción de la fase $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ y se aprecia que contienen una pequeña fracción de VO_2 señalado en el difractograma con una estrella. Este VO_2 es una impureza que aparece en cantidades pequeñas y proviene de reactivo de partida sin reaccionar.

Por otro lado se observa que los difractogramas son similares entre sí, aunque en el caso de la muestra de 170_SAR se aprecia una elevación del fondo en torno a 23° debido a la presencia de carbón amorfo en la muestra. Esta elevación disminuye al aumentar la temperatura a la que se realiza la síntesis, como se puede ver en la muestra de 200_SAR, y puede deberse a la menor proporción de carbón en la misma.

Dado que los difractogramas son muy similares, se ha llevado a cabo la indexación de uno de ellos, como muestra representativa del conjunto (Figura 6). La indexación del diagrama de difracción se llevó a cabo utilizando la opción de *Pattern Matching* del programa *FULLPROF* a partir de los parámetros de celda y grupo espacial que aparecen en la bibliografía para el $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (Tabla 5).

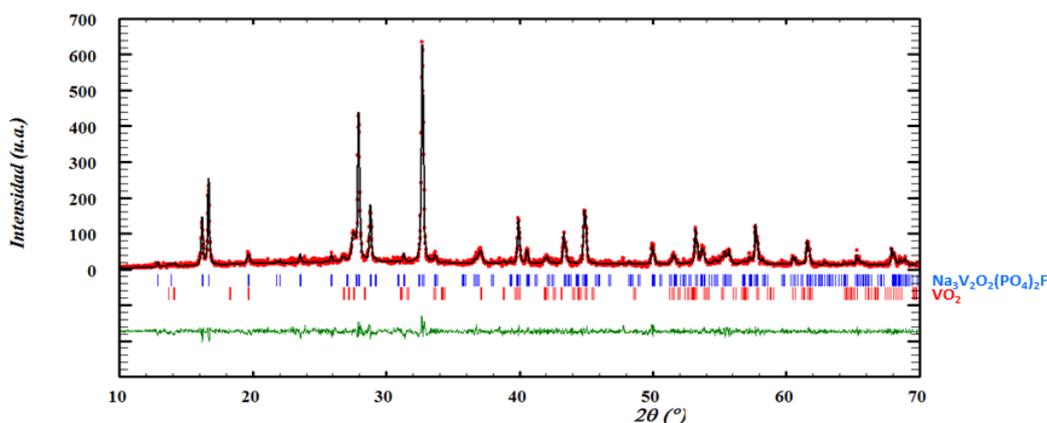


Figura 6.- Pattern Matching de la muestra 170_SAC. En rojo se representa el difractograma experimental; en negro el ajuste de perfil calculado; la línea verde muestra la diferencia entre el perfil obtenido y el calculado y las barras azules indican las posiciones de las reflexiones de Bragg de la fase Na₃V₂O₂(PO₄)₂F (azul) y del VO₂ (rojo).

La Tabla 5 muestra los parámetros de celda descritos en bibliografía, así como los obtenidos mediante el ajuste del difractograma y sus parámetros de acuerdo.

Tabla 5.- Parámetros estructurales de la muestra 170_SAC.

	170_SAC	Bibliografía^{3,10}
Parámetros de celda (Å)	a = b = 9.0289 (6)	a = b = 9.03051 (2)
	c = 10.626 (1)	c = 10.62002 (3)
Grupo espacial	P4 ₂ /mnm	P4 ₂ /mnm
V (Å³)	866.20 (9)	866.0638 (7)
χ²	1.03	

¹⁰ Tsirlin, A.; Nath, R.; Abakumov, A.; Furukawa, Y.; Johnston, D.; Hemmida, M.; Krug von Nidda, H.-a.; Loidl, A.; Geibel, C.; Rosner, H. *Phys. Rev. B* 2011, *84*, 014429/1-014429/16.

Los parámetros de celda de la bibliografía y de los materiales preparados están en buen acuerdo. Esto ha permitido confirmar la elevada pureza de las muestras.

La Figura 7 presenta los difractogramas de los materiales tras haberse sometido a un tratamiento térmico FTT.

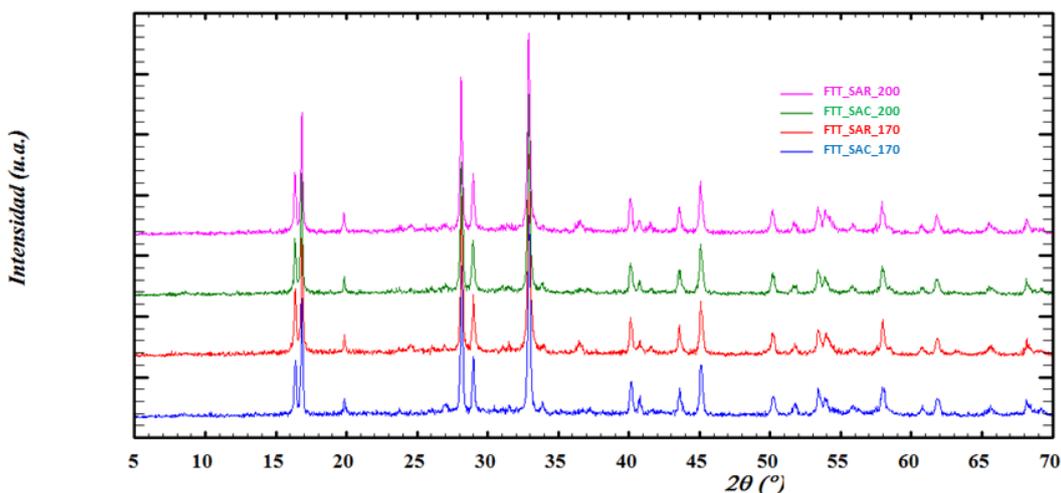


Figura 7.- Comparativa de los difractogramas de las muestras sintetizadas por la vía hidrotermal y FTT.

Se puede observar que los difractogramas son muy similares entre sí y que tras el tratamiento FTT los máximos de difracción correspondientes al VO₂ han desaparecido. En este caso, no se observan máximos ajenos a la fase de fluorofosfato, obteniéndose una fase única cristalina en todos los casos. Por lo tanto, se ha llevado a cabo la indexación de uno de ellos, como muestra representativa del conjunto (Figura 8). La indexación del diagrama de difracción se llevó a cabo utilizando la opción de *Pattern Matching* del programa *FULLPROF* a partir de los parámetros de celda y grupo espacial, que aparecen en la bibliografía para una sola fase, Na₃V₂O₂(PO₄)₂F, cuyos parámetros de celda se muestran en la Tabla 6.

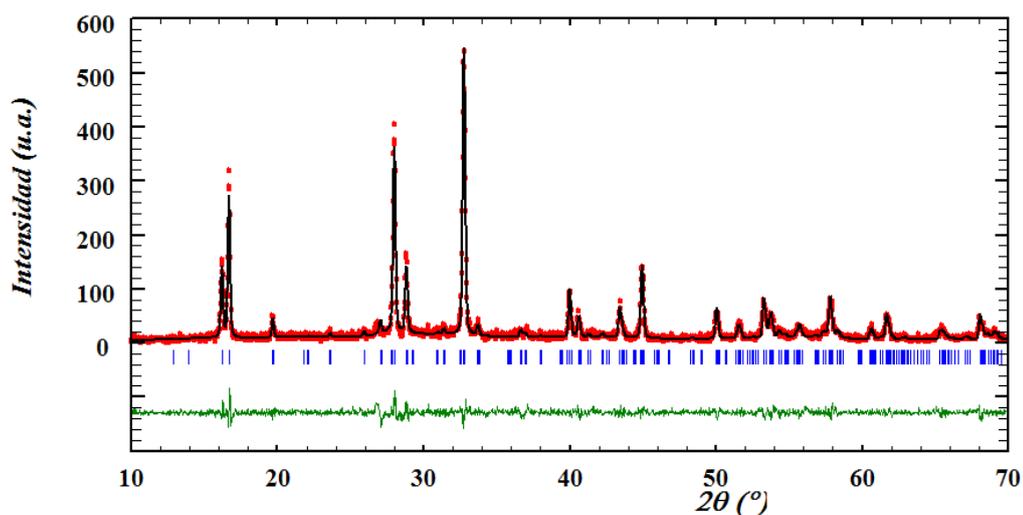


Figura 8.- Pattern Matching de la muestra FTT_170_SAC. En rojo se representa el difractograma experimental; en negro el ajuste de perfil calculado; la línea verde muestra la diferencia entre el perfil obtenido y el calculado y las barras azules indican las posiciones de las reflexiones de Bragg de la fase $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$.

Tabla 6.- Parámetros estructurales de la muestra FTT_170_SAC.

	FTT_170_SAC	Bibliografía ^{3,10}
Parámetros de celda (Å)	a = b = 9.0126 (9)	a = b = 9.03051(2)
	c = 10.625 (1)	c = 10.62002(3)
Grupo espacial	P4 ₂ /mnm	P4 ₂ /mnm
V (Å³)	863.0 (1)	866.0638 (7)
χ²	1.24	

2.1.2 Medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una técnica que se aplica a cualquier sistema que involucra algún fragmento con electrones no apareados y que por lo tanto presenta un momento magnético neto.

Para obtener los espectros de EPR se utilizó el equipo Bruker ELEXSYS 500 con un resonador *super-high-Q* ER-4123-SHQ en banda X. Esta técnica se empleó para determinar la especie de vanadio que predomina en el compuesto.

Como se puede ver en la Figura 9, los iones V^{4+} poseen un electrón desapareado por lo que darán señal mediante esta técnica, mientras que los compuestos formados únicamente por V^{3+} no presentan señal. En caso de tener una fase en la que haya tanto V^{4+} como V^{3+} en la estructura, la señal del compuesto se ensancharía a medida que aumente la proporción de V^{3+} en el mismo.

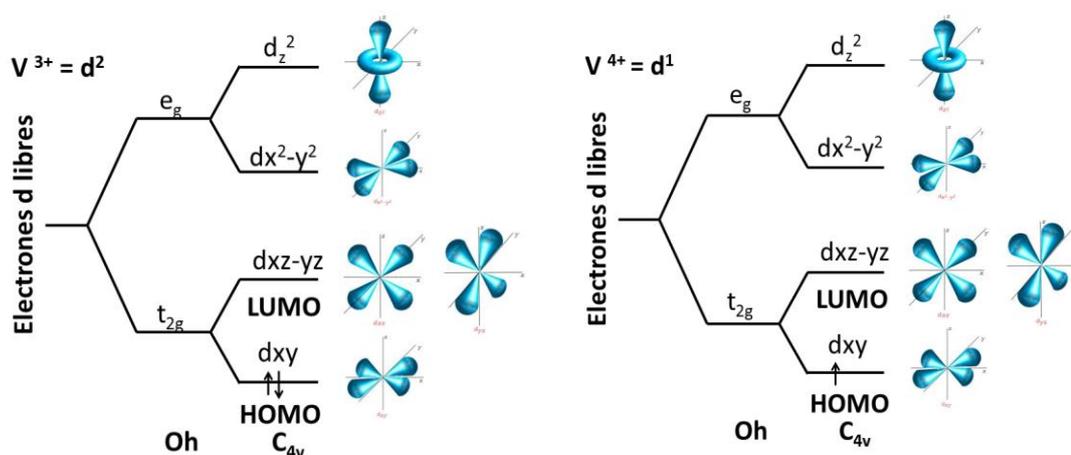


Figura 9.- Desdoblamiento de los orbitales moleculares electrónicos para el V^{3+} y V^{4+} en un entorno octaédrico.¹¹

A continuación, en la Figura 10 se recogen los espectros de las muestras 200_SAR y 200_SAC como representativas del conjunto. Las medidas se han normalizado para realizar la comparación entre ellas.

¹¹ Ballhausen, C. J.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* 1962, 1, 111-122.

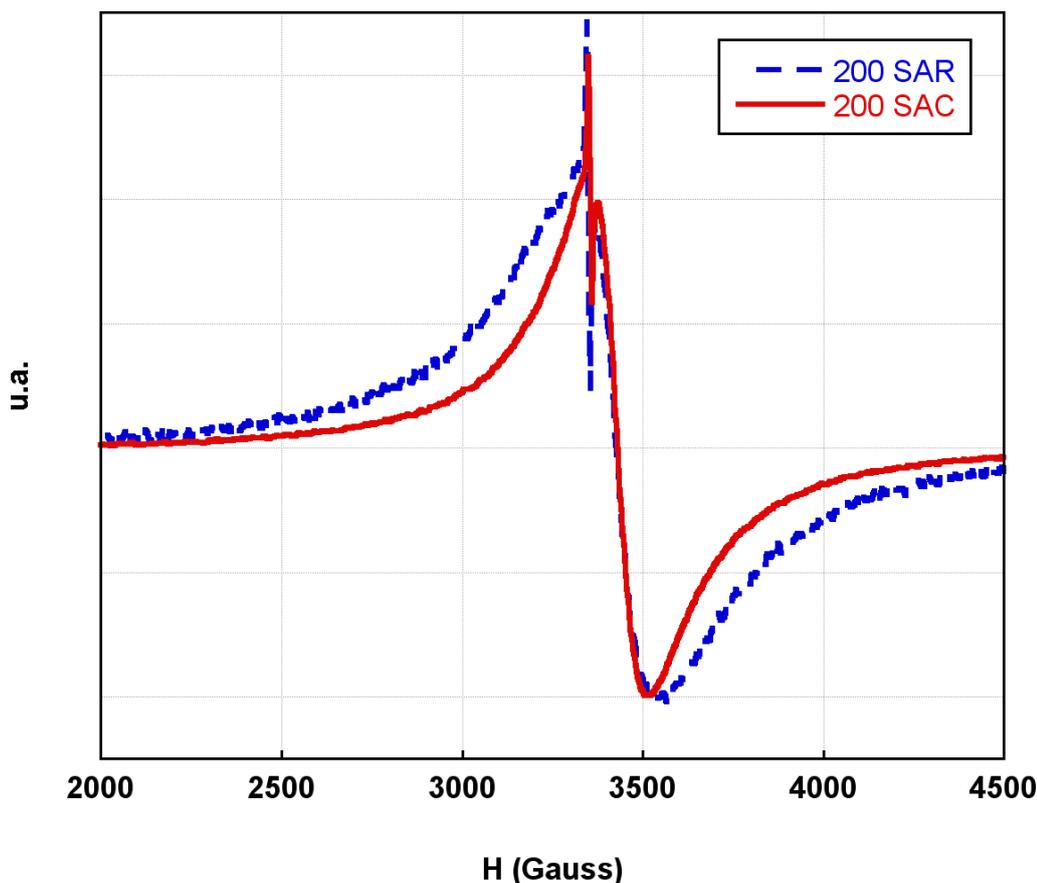


Figura 10.- Medidas de resonancia paramagnética electrónica de las muestras 200_SAR (representada en azul) y 200_SAC (representada en rojo).

Se puede observar que en ambos espectros aparece una señal muy estrecha centrada en torno a 3350 Gauss que es causada por los radicales libres del carbón procedente del sarmiento o de la sacarosa. Por otro lado, dichos espectros presentan una señal más ancha centrada a aproximadamente 3420 Gauss y que se corresponde con el vanadio presente en las muestras.⁵

Debido a que el valor absoluto del máximo y el mínimo de intensidad de la banda centrada a 3420 Gauss son casi similares en ambos materiales, se puede decir que la señal es quasi isotrópica.

El parámetro de g está relacionado con los electrones libres del compuesto, cuanto mayor interacción haya entre el electrón libre y los orbitales moleculares

superiores, menor será el valor de g . En este caso, el valor de g se mide con una λ (V^{4+}) de 250 cm^{-1} y una frecuencia V de $9.388 \times 10^9 \text{ cm}^{-1}$.

$$hV = g \cdot \beta \cdot H \quad (1)$$

Este parámetro se calcula mediante la Ecuación 1 y se utiliza para comparar resultados realizados en distintas condiciones experimentales.¹²

En la Tabla 7 se presentan los valores aproximados de anchura de línea (ΔH_{pp}) y el valor de g para la banda correspondiente al vanadio.

Tabla 7.- Resultados obtenidos del cálculo de la anchura de línea y el valor de g .¹²

Muestra	ΔH_{pp}	g
200_SAR	209	2.0023
200_SAC	169	1.9612

La gran anchura de la señal de EPR en ambos casos indica la presencia de una valencia mixta V^{3+}/V^{4+} de una misma fase. Por otro lado, como la señal asignada al vanadio de la muestra 200_SAR es más ancha que la producida por la muestra 200_SAC, se puede decir que la primera muestra tiene mayor proporción de V^{3+} que la segunda.⁶

En este caso, como el compuesto tiene menos de cinco electrones, el valor de g tenderá a disminuir, obteniéndose un valor de g_V inferior que el valor de g del radical libre de carbón, por lo que se consigue un resultado experimental coherente.

En consecuencia, se puede afirmar que se han preparado materiales pertenecientes a la familia $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ con valores intermedios de x ($0 < x < 1$), es decir, compuestos de valencia mixta.

¹² Galimzyanovich, R.; Ivanovna, L.; Il'ichna, T. Electron paramagnetic resonance (EPR): Theory and method. In *Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine*; 1st Ed. Kluwer Academic Publishers: New York, 2002, Vol 1, pp 2-4.

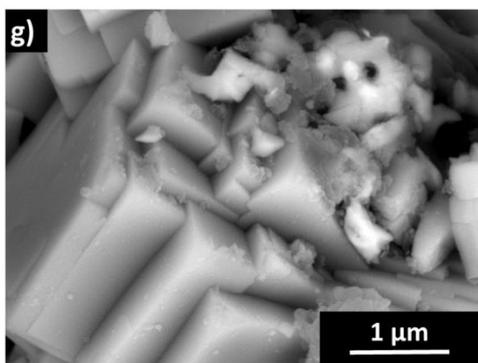
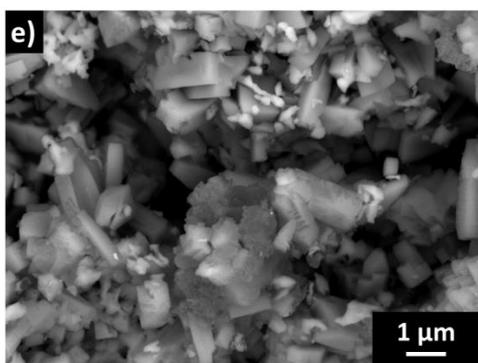
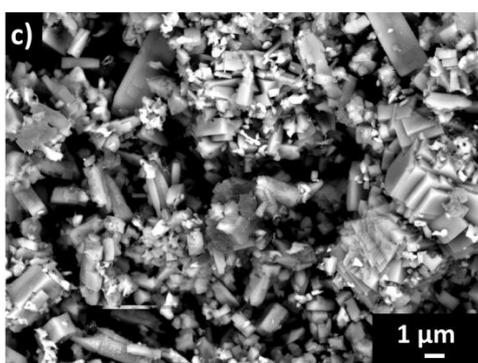
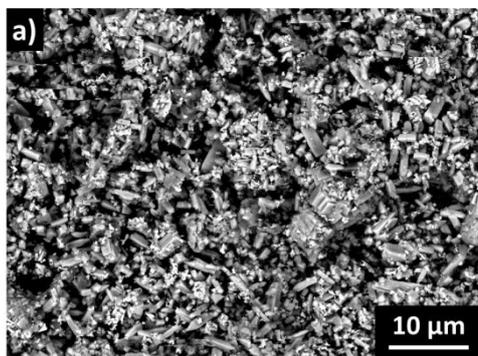
2.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una técnica capaz de obtener imágenes de la superficie de una muestra mediante el barrido de la misma con un haz focalizado de electrones. Los electrones interactúan con la muestra produciendo varios tipos de señales que son recogidas por los detectores y, tras su análisis, se obtienen imágenes de la topografía de la muestra.

El equipo empleado para la realización de las medidas ha sido un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JEOL JSM-7000F) con una tensión de aceleración aplicada de 10 kV. Para que las muestras fueran conductoras electrónicas se metalizaron, depositando sobre ellas una fina capa de cromo para su análisis mediante SEM.

A continuación, se representan las micrografías obtenidas mediante esta técnica. En primer lugar, se compararán las muestras antes y después del tratamiento térmico FTT para ver cómo ha afectado a la morfología del compuesto. Se comenzará comparando las micrografías de las muestras preparadas con sacarosa (Figuras 11 y 12), a continuación se comparan las muestras preparadas con sarmiento (Figuras 13 y 14) y para finalizar se comparará la morfología de las muestras según las dos temperaturas utilizadas en el proceso de síntesis (Figura 15).

170_SAC



FTT_170_SAC

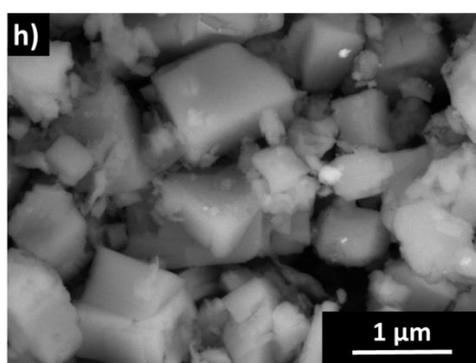
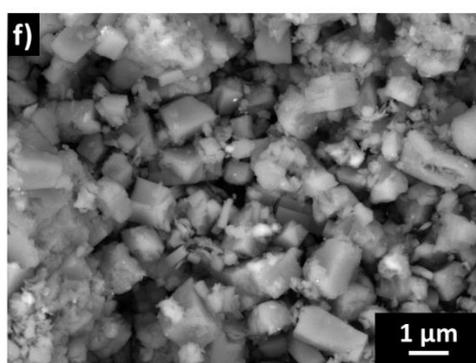
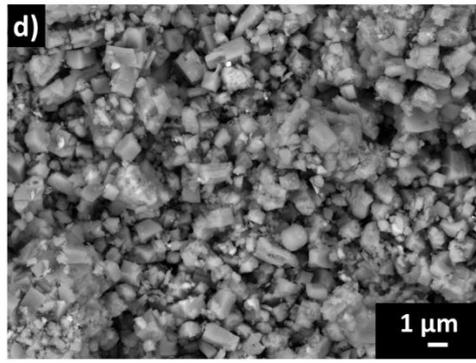
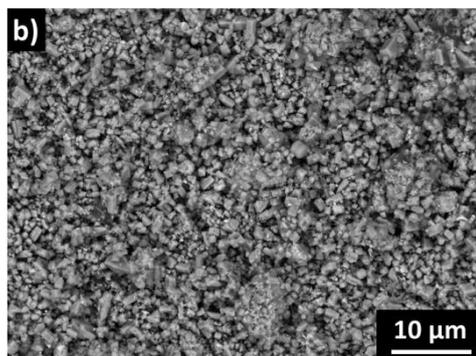


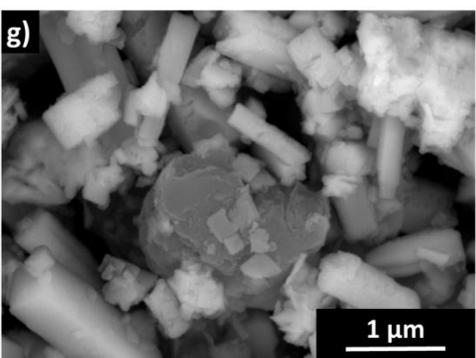
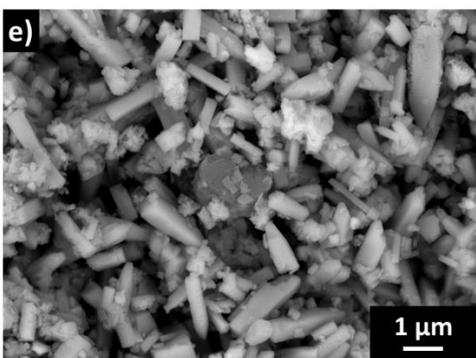
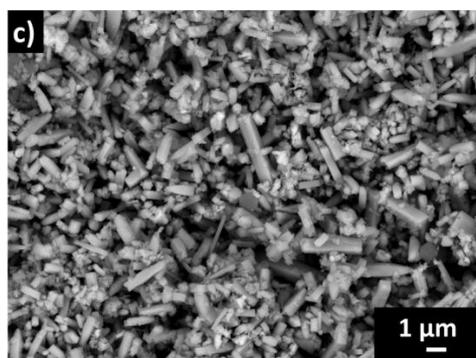
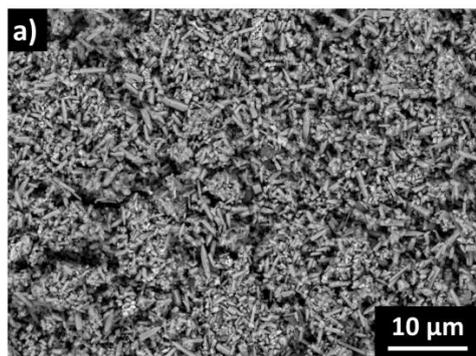
Figura 11.- Micrografías correspondientes a las muestras: 170_SAC: a)2000 aumentos, c)5000 aumentos, e)10000 aumentos y g)25000 aumentos y FTT_170_SAC: b)2000 aumentos, d)5000 aumentos, f)10000 aumentos y h)25000 aumentos.

En la Figura 11 se comparan las imágenes obtenidas para las muestras 170_SAC y FTT_170_SAC. En la columna de la izquierda se representa la muestra 170_SAC a diferentes aumentos. Como podemos observar en la Figura 11a, el material es mayoritariamente homogéneo y está formado por cristales grandes de fluorofosfato. En la Figura 11c, destaca la presencia de cristales de dos tamaños diferentes; por un lado unos cristales grandes de tamaño mayor de 1 μm con una estructura de cubos o prismas elongados y por otro, partículas pequeñas sin forma definida, de dimensiones menores de 1 μm , homogéneamente distribuidas por el material.

En la Figura 11g, se advierte que los cristales tienen adherido en la superficie un material de textura esponjosa. Este material es el carbón presente en la muestra, que corresponde aproximadamente a un 10.65% de la masa.⁷

En la columna de la derecha, se representan las imágenes de FTT_170_SAC a diferentes aumentos. Se observa que, tras el tratamiento térmico, se mantiene la homogeneidad de la muestra (Figura 11b), aunque se aprecia la formación de conglomerados de partículas. La micrografía de la Figura 11h permite observar que los cristales son de dimensiones en torno a 1 μm , siendo menores que los obtenidos sin el tratamiento térmico (Figura 11g), por lo tanto, es posible que las partículas de fluorofosfato se fracturen para dar partículas de menor tamaño. Por último, al disminuir la cantidad de carbón tras el tratamiento térmico, hasta un 2.36 % en masa, éste es inapreciable en las imágenes.

200_SAC



FTT_200_SAC

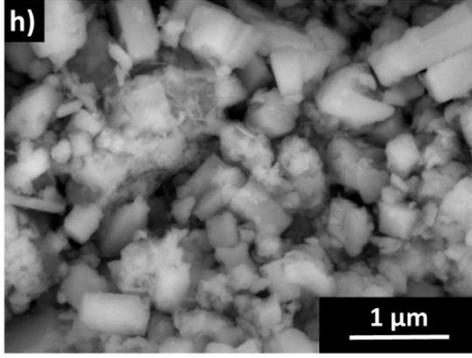
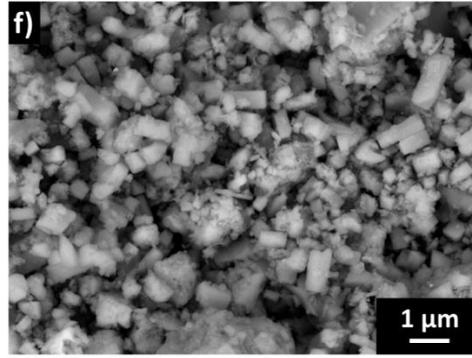
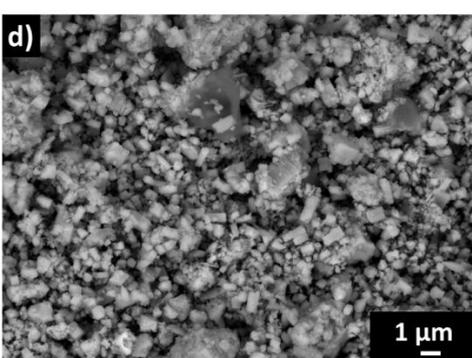
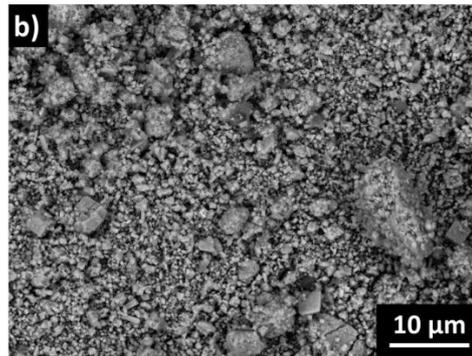
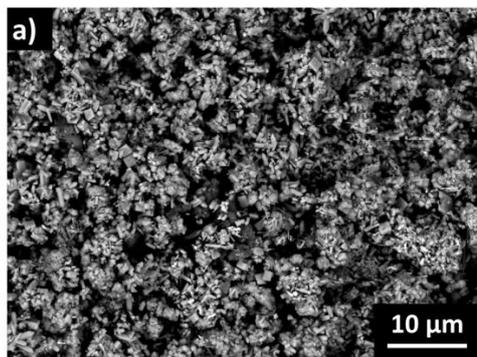


Figura 12.- Micrografías correspondientes a las muestras: 200_SAC: a)2000 aumentos, c)5000 aumentos, e)10000 aumentos y g)25000 aumentos y FTT_200_SAC: b)2000 aumentos, d)5000 aumentos, f)10000 aumentos y h)25000 aumentos.

En la Figura 12, se comparan las micrografías de las muestras 200_SAC Y FTT_200_SAC. En la columna de la izquierda se recogen las imágenes de la muestra 200_SAC a diferentes aumentos. Como podemos observar en la imagen de la Figura 12a, el material es mayoritariamente homogéneo pudiéndose apreciar cristales grandes de fluorofosfato. En la imagen de la Figura 12c al igual que en la Figura 11c, se puede apreciar la presencia de dos tamaños distintos de cristal de fluorofosfato. Por un lado se observan unos cristales grandes elongados de anchura menor de 1 μm y largura en torno a 1-2 μm , similares a prismas elongados o bastones y, por otro lado, se distinguen partículas pequeñas de dimensiones menores de 1 μm , homogéneamente distribuidas por el material. Además, el carbón forma esferas de 1 μm de diámetro que no están adheridas a la superficie de los cristales y las partículas pequeñas de fluorofosfato forman conglomerados en el material (Figura 12g).

En la columna de la derecha, se representan las imágenes de la muestra FTT_200_SAC. Se observa que tras el tratamiento térmico se mantienen la homogeneidad de la muestra (Figura 12b) si bien, como en el caso de la muestra FTT_170_SAC, se aprecia la formación de conglomerados de partículas (Figura 11b). En la Figura 12d se puede ver como la muestra forma un conglomerado de partículas más pequeñas y homogéneas entre sí. Las dimensiones de los cristales están en torno a 1 μm (Figura 12h) aunque se puede encontrar alguno mayor de 1 μm . Por último, destaca que los agregados de partículas forman bastones de aproximadamente 1 μm siendo su grosor cercano a 0.3 μm . La cantidad de carbón es tan baja, de un 3.73 % en masa, que es inapreciable en las imágenes obtenidas tras el tratamiento térmico.

170_SAR



FTT_170_SAR

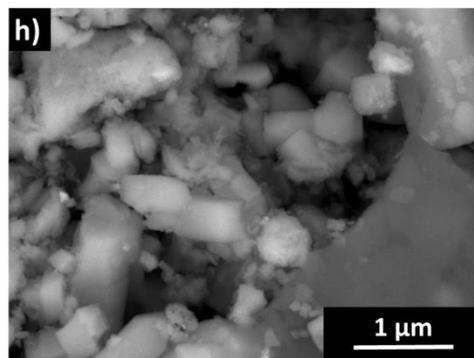
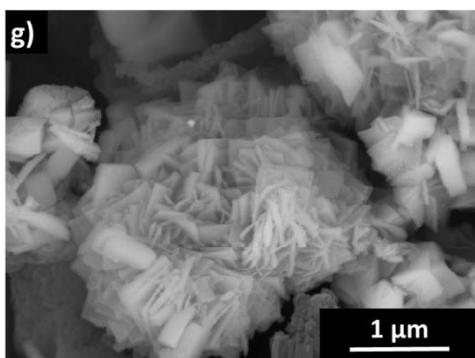
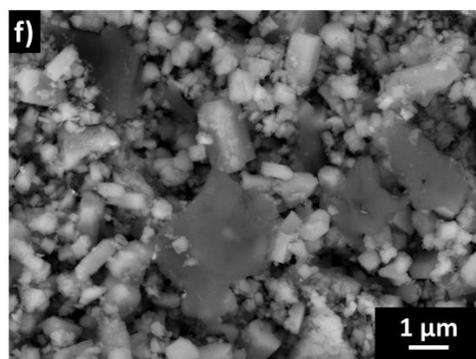
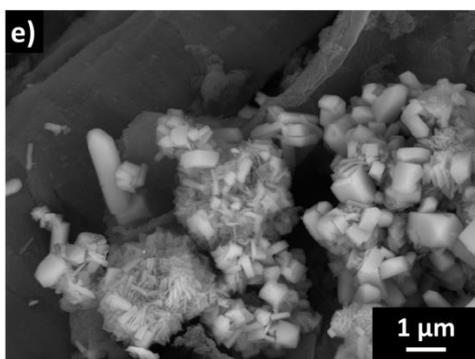
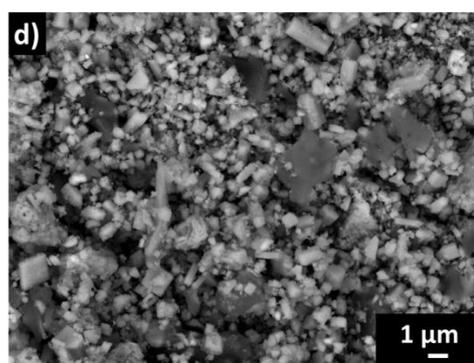
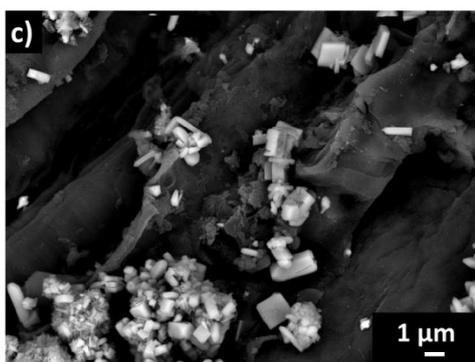
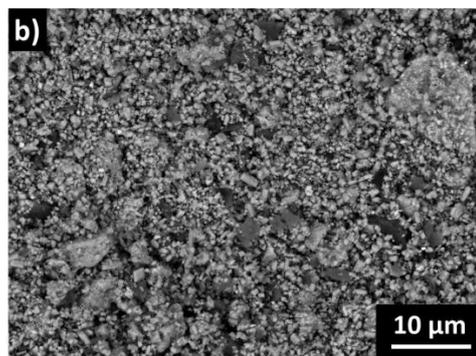


Figura 13.- Micrografías correspondientes a las muestras: 170_SAR: a)2000 aumentos, c)5000 aumentos, e)10000 aumentos y g)25000 aumentos y FTT_170_SAR: b)2000 aumentos, d)5000 aumentos, f)10000 aumentos y h)25000 aumentos.

En la Figura 13, se comparan las micrografías de las muestras 170_SAR y FTT_170_SAR. En la columna de la izquierda se recogen las imágenes de la muestra 170_SAR a diferentes aumentos. Como podemos observar en la Figura 13a, el material parece homogéneo. En la Figura 13c se aprecia que las partículas de fluorofosfatos están adheridas a residuos de la biomasa añadida en la síntesis, sarmiento, que aparece en color más oscuro. En cuanto al tamaño de partícula, en la imagen de la Figura 13e, el compuesto sigue manteniendo dos tamaños distintos: partículas cúbicas de aproximadamente 1 μm y aglomerados de láminas formando una estructura similar a la rosa del desierto (Figura 13g). Es posible que la secuencia de crecimiento de los cristales consista en que las láminas se aglomeren formando cubos y luego se elonguen hasta formar los bastones.

En la columna de la derecha, se recogen las imágenes de la muestra FTT_170_SAR a diferentes aumentos. Se observa que, tras el tratamiento térmico, se mantiene la homogeneidad de las muestras (Figura 13b). En este caso también es notable la formación de conglomerados de las partículas, aunque haya disminuido la presencia de cristales grandes. En la Figura 13d, se puede ver cómo los residuos de sarmiento se fraccionan parcialmente debido al tratamiento térmico, obteniéndose fragmentos más pequeños de sarmiento. Tanto en la imagen de la Figura 13f como en el caso de la Figura 13e se advierte que las partículas más oscuras, que están compuestas por carbón, no tienen estructura porosa o esponjosa, lo que indica que se trata de fragmentos de sarmiento. Como se aprecia en la imagen de la Figura 13h, el sarmiento no recubre el fluorofosfato sino que se encuentra mezclado con éste.

200_SAR

FTT_200_SAR

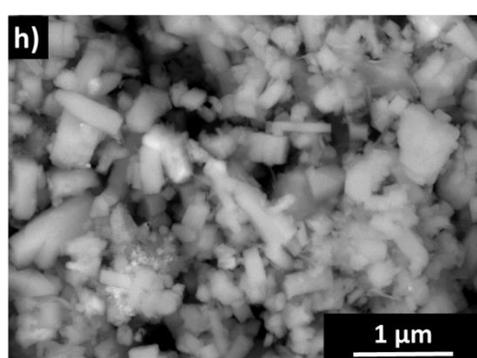
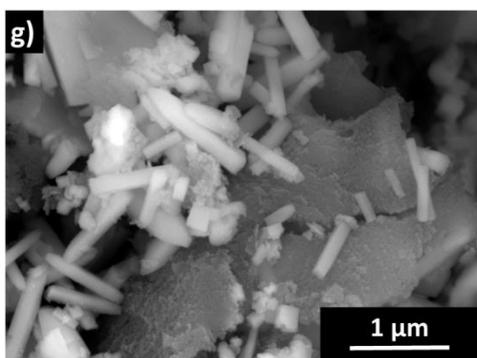
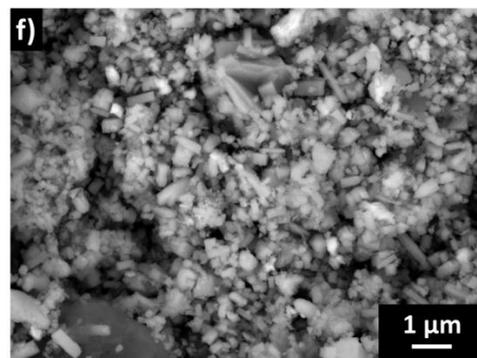
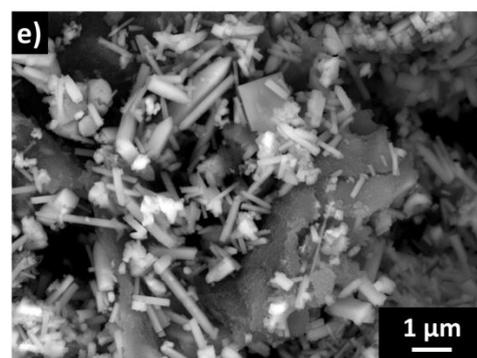
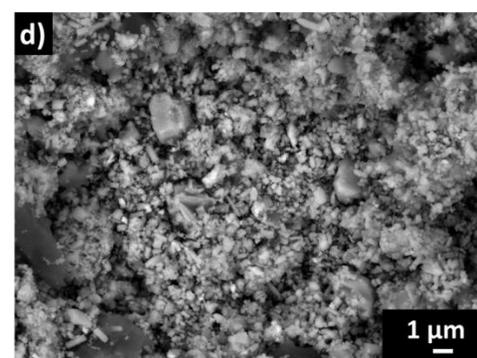
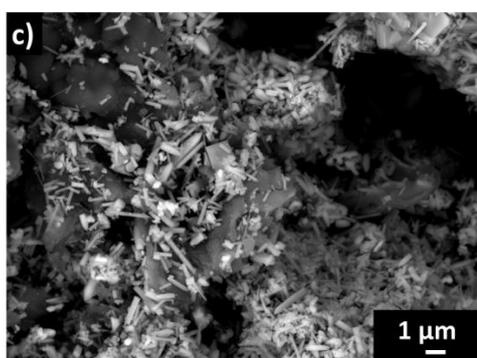
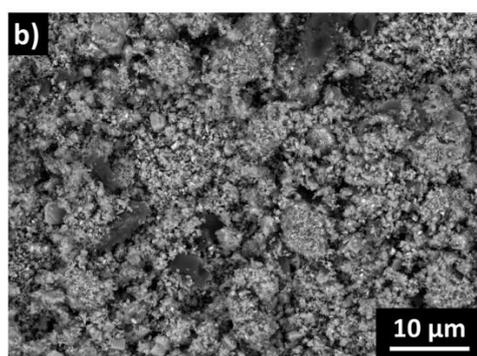
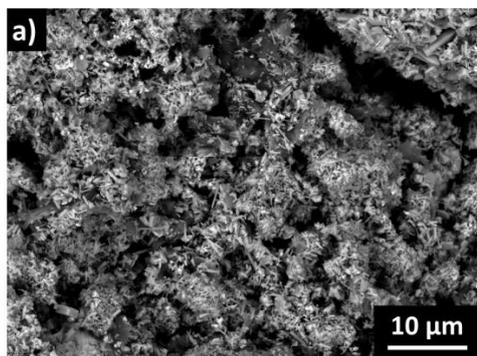


Figura 14.- Micrografías correspondientes a las muestras: 200_SAR: a)2000 aumentos, c)5000 aumentos, e)10000 aumentos y g)25000 aumentos y FTT_200_SAR: b)2000 aumentos, d)5000 aumentos, f)10000 aumentos y h)25000 aumentos.

En la Figura 14, se comparan las micrografías de las muestras 200_SAR y FTT_200_SAR. En la columna de la izquierda, se presentan las imágenes de la muestra 200_SAR a diferentes aumentos. En la imagen de la Figura 14a, los cristales parecen de tamaño y forma homogéneos aunque, como se aprecia en la Figura 14c, estos cristales de estructura acicular (bastones finos) crecen sobre algunos fragmentos de sarmiento, obteniéndose una dispersión no homogénea de las partículas de fluorofosfato. Por otro lado, en la imagen de la Figura 14g, puede verse cómo el sarmiento se ha descompuesto en forma de láminas. Las partículas de fluorofosfato son de tamaños muy pequeños, con una longitud menor de 1 μm y una anchura en torno a 0.2 μm .

En la columna de la derecha, se presentan las imágenes de la muestra FTT_200_SAR a diferentes aumentos. En la figura 14b se advierte que, tras el tratamiento térmico, se forman aglomerados de las partículas de fluorofosfato, distinguiéndose la estructura del sarmiento en forma de carbón no homogéneamente distribuido. En este caso, es notable la formación de partículas de tamaños variados, entre las que podemos destacar (Figuras 14d y 14f) partículas grandes de fluorofosfato de forma irregular de entre 3-4 μm de longitud y conglomerados de partículas pequeñas.

En la Figura 15, se compara la morfología de las muestras según las dos temperaturas utilizadas en el proceso de síntesis, para lo cual se seleccionan las micrografías más representativas de cada muestra.

SIN FTT

CON FTT

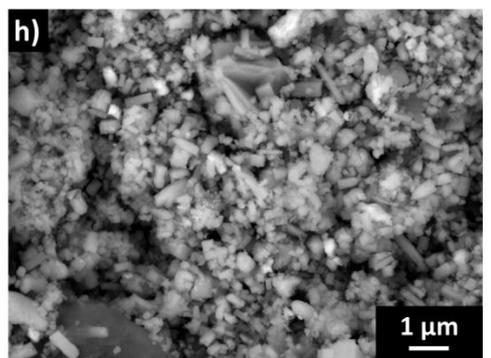
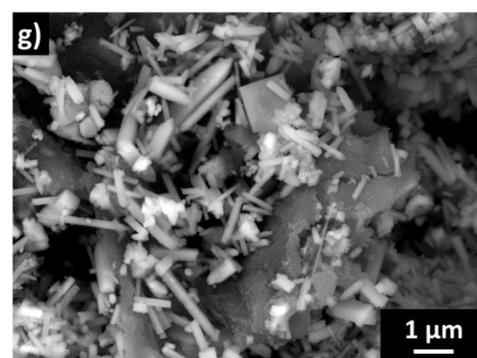
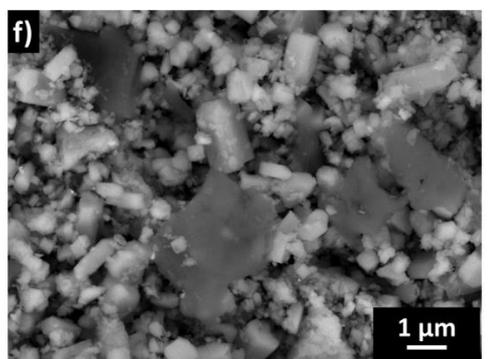
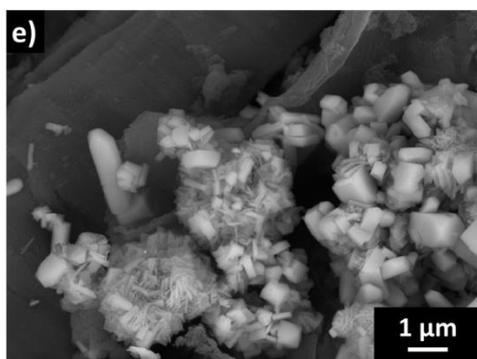
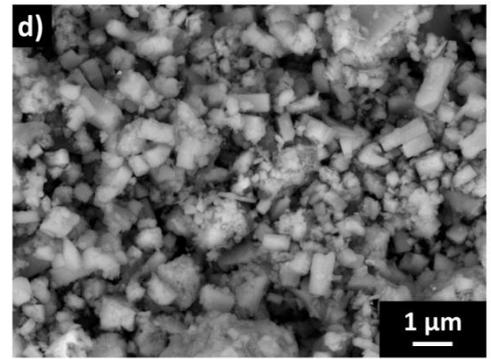
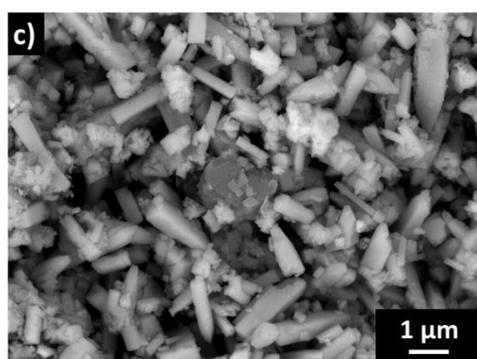
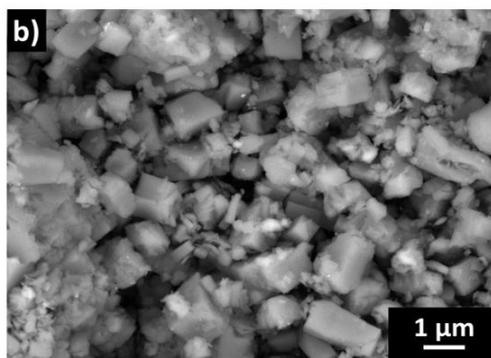
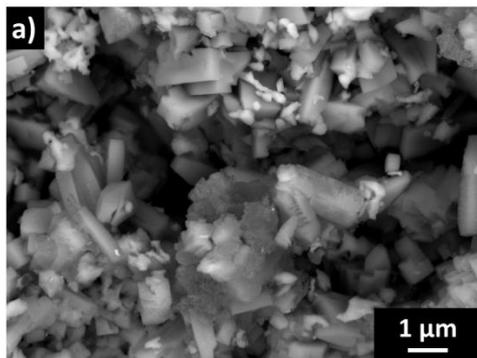


Figura 15.- Micrografías realizadas a 10000 aumentos correspondientes a las muestras: a)170_SAC, b)FTT_170_SAC, c)200_SAC, d)FTT_200_SAC, e)170_SAR, f)FTT_170_SAR, g)200_SAR y h)FTT_200_SAR.

En la imagen de la muestra 170_SAC (Figura 15a), se destaca la gran dispersión de tamaños de las partículas de fluorofosfato. En este caso el carbón aparece como material carbonoso poroso. Por el contrario en la micrografía de la muestra 200_SAC, se aprecia que las partículas de fluorofosfato presentan mayores tamaños y mayor homogeneidad (Figura 15c). En este caso el carbón aparece en forma de esferas con un diámetro de 1 μm aproximadamente.

Para las muestras preparadas con sarmiento, la temperatura afecta a la morfología de los cristales. Los cristales de la muestra 170_SAR son cubos, prismas elongados y están acompañados de fragmentos de sarmiento en descomposición (Figura 15e). Por el contrario en la muestra 200_SAR, los cristales de fluorofosfatos tienen formas aciculares (Figura 15g).

Si se comparan las micrografías obtenidas para las muestras sometidas a un tratamiento FTT (Figuras 15d y 15h vs 15b y 15f) se observa que a mayor temperatura de síntesis (Figuras 15d, FTT_200_SAC y 15h, FTT_200_SAR) el tamaño de partícula es menor.

Por último, y de forma general, se observa en las micrografías que el tamaño de los cristales de fluorofosfato es menor para las muestras de sarmiento que para las de sacarosa.

2.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Con objeto de conocer el comportamiento del material como cátodo en una batería de ión-sodio, se estudia la cantidad de energía que puede almacenar y liberar una batería. Las muestras se sometieron a ciclado con intensidad constante y a diferentes velocidades. Esta caracterización electroquímica se ha llevado a cabo en celdas Swagelok frente a un electrodo de sodio metálico

(Panreac 0.01 % Cl, 0.01 % SO₄), utilizando como electrolito una disolución de NaPF₆ 1 M en EC:DMC (etilencarbonato: dimetilcarbonato) al 50 % en volumen, con carbonato de fluoroetileno (FEC) al 98 % como estabilizante, en un potencióstato-galvanostato multicanal *Biologic VMP3* y un Analizador de baterías de 8 canales MTI. Los materiales se han sometido a cinco velocidades de carga-descarga diferentes para realizar el estudio: C/20, C/10, C/5, C/2 y 1C.

2.2.1 Preparación de electrodos

Para el estudio electroquímico, es necesario preparar los cátodos en forma de electrodos y para ello, primero es necesario preparar los laminados a partir de las muestras en suspensión en las que se mezclan 70 % de material activo, (fluorofosfato), con 20 % de carbón conductor (procedente de la muestra más carbón *NERGY Super C65*, TIMCAL[®]) y 10 % de aglomerante, fluoruro de polivinilideno (PVDF) en N-metil pirrolidona (Sigma-Aldrich, 99.5 %) al 5 % en masa. Las cantidades necesarias para preparar dicha suspensión se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8.- *Cantidades reales pesadas para cada laminado.*

	Masa MA (g) y (% C <i>in situ</i>)	Masa C <i>ex situ</i> (g)	PVdF 5 % en NMP (g)	NMP (mL) aproximado.
170_SAC	0.40000 (10.65)	0.05936	1.0221	1.0
170_SAR	0.40086 (13.64)	0.04429	1.0190	1.0
200_SAC	0.40116 (7.14)	0.07747	0.9959	1.1
200_SAR	0.40370 (5.96)	0.08340	1.0159	1.0
FTT_170_SAC	0.20050 (2.36)	0.05130	0.5691	0.9
FTT_170_SAR	0.20070 (5.35)	0.04380	0.5447	1.0
FTT_200_SAC	0.20070 (2.17)	0.05210	0.5614	0.9
FTT_200_SAR	0.20090 (3.73)	0.04860	0.5534	0.9

Una vez pesados, el material activo y el carbón conductor, se homogeneizan en un mortero de ágata. Se añade acetona y se mezclan hasta que ésta se evapore. Después, se recoge el polvo y se agrega gota a gota la disolución de fluoruro de polivinilideno (PVdF) al 5 % en N-metil pirrolidona NMP (1 g). Por último, si la mezcla no es lo suficientemente fluida, se añade NMP anhidra (1 mL) con la ayuda de una jeringuilla (1-1.5 mL). Es de gran importancia el uso de reactivos anhidros para la obtención de la suspensión ya que, en caso contrario, aparecen dos fases debido a la polimerización del compuesto y se pierde la textura fluida, siendo inviable realizar un laminado homogéneo.

A continuación, la suspensión se deja agitando, durante 1 hora a 300 rpm, hasta que la textura de ésta sea lo suficientemente viscosa.

Para preparar el laminado, se deposita la suspensión viscosa en una lámina de aluminio (0.02 mm espesor, Hohsen Corp) sobre el laminador del tipo Dr. Blade (*Elcometer 4340 automaticFilm Applicator*) *K Control Coater 101*. La suspensión se vierte delante del aplicador que se ha ajustado previamente a un espesor de depósito de 20 μm . El depósito se realiza a una velocidad moderada y se extiende, obteniendo el mismo espesor en toda la superficie del material. Posteriormente se introduce en la estufa de vacío (*memmert*) a 80 °C durante 24 horas.

Tras el secado, se cortan los electrodos del laminado usando un sacabocados circular de 7/16 pulgadas de diámetro.

Para fijar bien el material sobre el aluminio, una vez cortados los electrodos se prensan con una presión de 10 toneladas.

Los electrodos se almacenan identificados en sobres de papel de aluminio y se introducen en un horno (*Büchi Glass Oven B-585*), secándolos a vacío, a 120 °C, durante 24 horas, para eliminar cualquier traza de humedad o disolvente. Por último, se trasladan a la caja de guantes (MBraun Labstar), en cuyo interior hay

una atmósfera controlada de argón con unos niveles de agua y oxígeno menores de 0.1 ppm.

2.2.2 Preparación del electrolito

Para preparar 20 mL de electrolito, en primer lugar, se pesan 13.21 g de carbonato de etileno EC (99 %, Sigma-Aldrich) y se añaden a 10 mL de carbonato de dimetilo DMC (≥ 99 %, Sigma-Aldrich). Todo el proceso se realiza dentro de la caja de guantes para evitar la presencia de humedad.

Esta mezcla se deja agitando durante 24 h. Posteriormente, se añade hexafluorofosfato de sodio NaPF_6 (3.4275 g, 98 %, Sigma-Aldrich), se mantiene agitando hasta su total disolución y se adiciona carbonato de fluoroetileno FEC (0.57 g, 98 %, Alfa Aesar). Finalmente el electrolito se conserva en ausencia de luz, para evitar su degradación.

2.2.3 Preparación de celdas electroquímicas

La caracterización electroquímica de los fluorofosfatos de sodio y vanadio se lleva a cabo en semiceldas de tipo Swagelok frente a ánodo de Na/Na^+ , lo cual permite observar exclusivamente el comportamiento electroquímico de los materiales catódicos. La Figura 16 muestra una celda Swagelok y sus componentes.

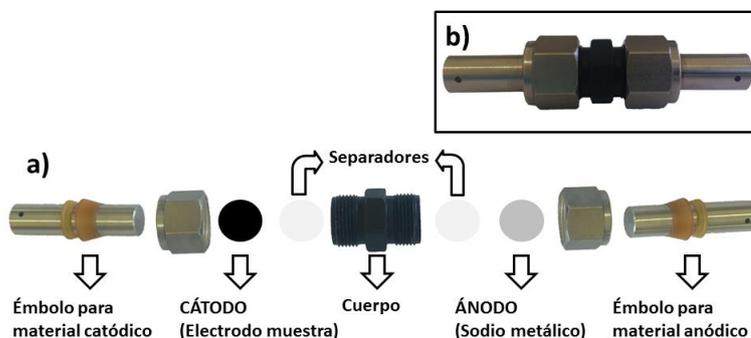


Figura 16.- Celda Swagelok: a) componentes de una celda tipo Swagelok y b) celda montada.

Para el montaje de las celdas, se introducen los componentes de la batería en el cuerpo de la celda (Figura 16a) en el siguiente orden: el electrodo catódico, dos separadores de fibra de vidrio (Whatman Schleicher & Schuell de ½ pulgada) que se impregnan con unas veinte gotas de disolución de electrolito y finalmente, una lámina de sodio metálico.

Se debe tener especial cuidado a la hora de cerrar las celdas ya que, si no se cierran de forma hermética, se pueden dar reacciones parásitas de oxidación en el electrolito.

2.2.4 Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo mediante un ciclado continuado a intensidad constante entre 2.8 y 4.3 V frente a Na/Na⁺. Las velocidades analizadas han sido las siguientes: C/20, C/10, C/5, C/2 y 1C, siendo C/20 la velocidad más lenta y 1C la velocidad más rápida.

La capacidad específica (Csp) se define como la cantidad de electricidad que puede almacenar el material durante la carga y devolver durante la descarga en mAh/g y está determinada por la masa activa de los electrodos. Cuanto mayor sea la capacidad específica, mayor será la energía almacenada por unidad de masa en la batería.

En la Figura 17 se presentan los resultados obtenidos de capacidad específica y eficiencia a distintas velocidades de carga y descarga para los materiales estudiados.

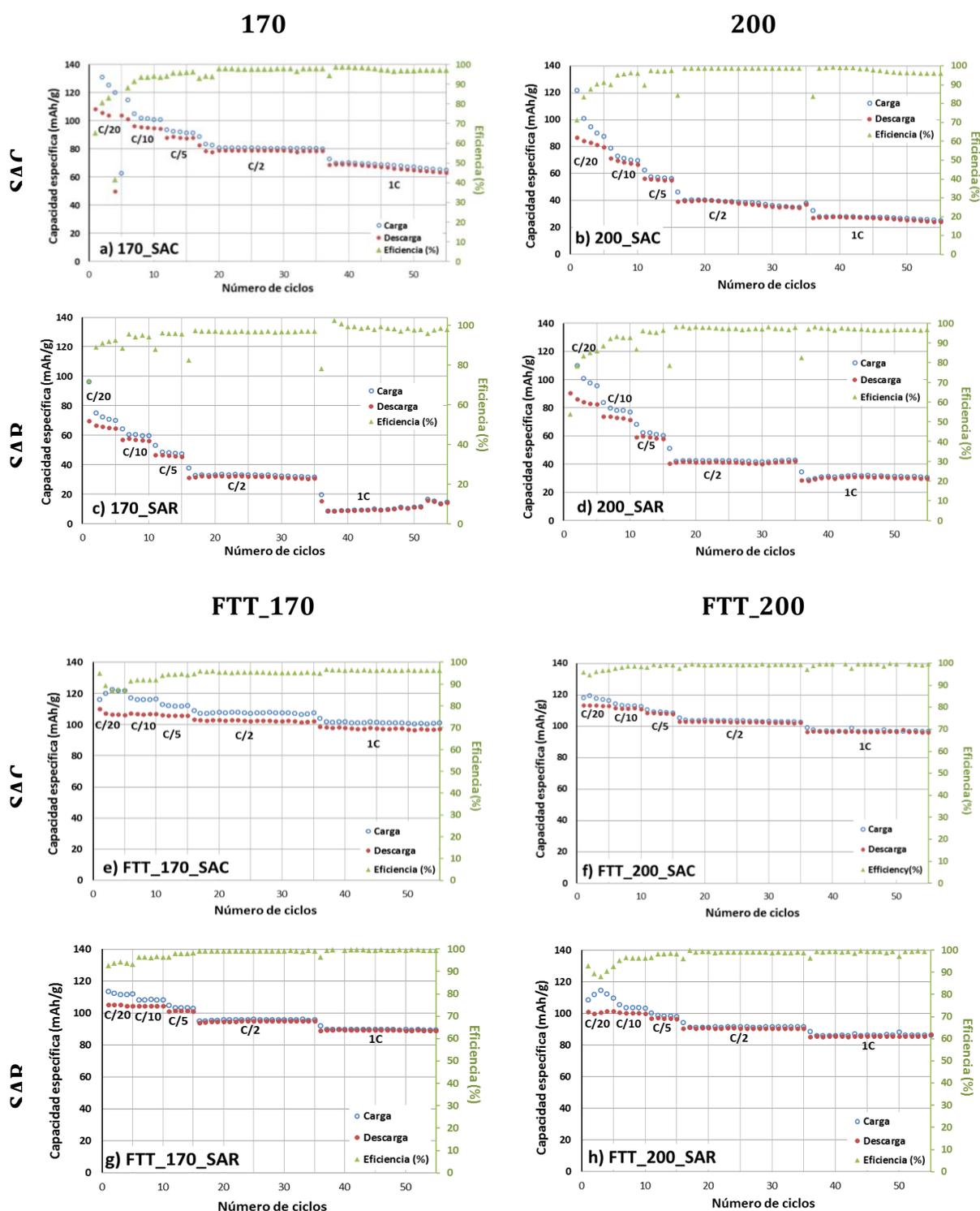


Figura 17.- Csp a distintas velocidades de carga y descarga y eficiencia para los diferentes materiales: a) 170_SAC, b) 200_SAC, c) 170_SAR, d) 200_SAR, e) FTT_170_SAC, f) FTT_200_SAC, g) FTT_170_SAR y h) FTT_200_SAR.

En vista de los resultados obtenidos en la Figura 17 se puede observar que, en general, los valores de capacidad específica mejoran al realizar un tratamiento térmico rápido (FTT).

Al comparar la Figura 17a (170_SAC) con la Figura 17e (FTT_170_SAC), se aprecian valores de capacidad específica mayores tras realizar el tratamiento térmico rápido a medida que se aumenta la velocidad de ciclado. Para velocidades rápidas de carga y descarga (1C) se obtienen capacidades específicas de 66 mAh/g para la muestra 170_SAC frente a los 97 mAh/g de la muestra FTT_170_SAC. Por otro lado a velocidades lentas de ciclado (C/20), las capacidades específicas son similares en ambos casos en torno a 105 mAh/g.

De esta forma se puede ver que en todos los casos y a cualquier velocidad de ciclado (excepto para la muestra 170_SAC) las muestras que no han sido sometidas a un tratamiento FTT presentan unos valores de capacidad específica inferiores (comparar Figuras: 17b, 17c y 17d frente a Figuras: 17f, 17g y 17h).

En todos los casos los valores de eficiencia son cercanos al 100 % y la capacidad específica decrece al aumentar la velocidad de ciclado. Esta tendencia es normal, debido a que al aumentar la velocidad de ciclado lo hace también la resistencia interna de la batería.

En la Tabla 9, se recogen los valores de la capacidad específica media a cada velocidad de ciclado y los porcentajes de la pérdida de capacidad específica para las muestras objeto de estudio.

Tabla 9.- Csp media a cada velocidad de ciclado, porcentajes de pérdida de Csp entre la velocidad más lenta y la velocidad más rápida y en veinte ciclos a 1C.

		C/20	C/10	C/5	C/2	1C	% pérdida Csp entre C/20 y 1C	% pérdida Csp en 20 ciclos a 1C	
Sin FTT	170	SAC	105	95	88	79	66	37.14	19.85
		SAR	72	60	48	33	10	86.11	57.16
	200	SAC	83	68	55	39	26	68.67	63.35
		SAR	84	73	59	41	30	64.29	49.41
Con FTT	170	SAC	106	106	105	102	97	8.49	9.96
		SAR	105	104	101	95	89	15.24	6.15
	200	SAC	113	111	108	102	96	15.04	0.11
		SAR	101	100	96	90	85	15.84	1.39

En vista de los valores de Csp (recogidos en la Tabla 9) a velocidad C/20, se observa que todas las muestras a las que se les realizó el tratamiento térmico FTT muestran valores de capacidad específica superiores a 100 mAh/g, habiéndose obtenido los valores de capacidad específica más elevados en la muestra de sacarosa FTT_200_SAC (113 mAh/g). Asimismo, la muestra 170_SAC (a la que no se le aplicó FTT) presenta también valores de capacidad específica superiores a 100 mAh/g destacando sobre el grupo de muestras a las que no se les realizó dicho tratamiento.

A medida que se aumenta la velocidad de ciclado (entre C/10 y 1C), se observa que las muestras que han sido tratadas térmicamente siguen presentando

valores de Csp superiores a los de las muestras sin tratar. Además, son las muestras de sacarosa las que siguen dando mejores resultados (111 mAh/g a C/10 y 96 mAh/g a 1C para la muestra FTT_200_SAC y 106 mAh/g a C/10 y 97 mAh/g a 1C para la muestra FTT_170_SAC) aunque en ese caso los valores proporcionados por las muestras de sarmiento son de similar magnitud (104 mAh/g a C/10 y 89 mAh/g a 1C para la muestra FTT_170_SAR y 100 mAh/g a C/10 y 85 mAh/g a 1C para la muestra FTT_200_SAR).

Cabe señalar que el porcentaje de pérdida de Csp entre velocidades (C/20 y 1C) es mucho menor para las muestras tratadas térmicamente (9-16 %), que para las muestras a las que no se les realizó tratamiento térmico (37-87 %), siendo la muestra FTT_170_SAC la que menor pérdida de capacidad específica presenta.

Por otra parte, al estudiar el porcentaje de pérdida de Csp en veinte ciclos a 1C, se observa que la muestra FTT_200_SAC es la que menos pierde. En este caso, se repite la tendencia anterior, siendo los porcentajes de pérdida menores para las muestras tratadas térmicamente (0-10 %) que para las no tratadas (20-64 %).

Por lo tanto, la muestra FTT_200_SAC es la que proporciona los mejores resultados, ya que presenta el valor más alto de Csp a velocidad C/20 (113 mAh/g), superior a los obtenidos por la muestra FTT_170_SAC, (106 mAh/g). Además, la muestra FTT_200_SAC apenas llega a un 0.1 % de pérdida en la Csp al realizar 20 ciclos a velocidad 1C frente al 10 % de pérdida de la muestra FTT_170_SAC.

Todas estas observaciones indican que el tratamiento térmico FTT proporciona una gran mejora en las propiedades electroquímicas (probablemente porque facilita la descomposición del carbón).

A continuación, se comparan las muestras obtenidas mediante el presente trabajo de fin de grado (Tabla 9) con los resultados obtenidos en estudios anteriores de Serras y col.^{6,7} para las muestras V4, V4_FTT y MV recogidas en la Tabla 10.

Tabla 10.- Csp media a cada velocidad de ciclado, porcentajes de pérdida de Csp entre la velocidad más lenta y la velocidad más rápida de las muestras de estudios anteriores proporcionadas por Serras y col.^{6,7}

	C/20	C/10	C/5	C/2	1C	% pérdida Csp entre C/20 y 1C
V4 ⁶	91	85	75	61	45	50
V4_FTT ⁶	102	92	86	77	68	33
MV ⁷	100	99	98	95	91	9

La muestra V4 (fase de V⁴⁺ pura Na₃(VO)₂(PO₄)₂F) se obtuvo en ausencia de carbón. Si se comparan las muestras 170_SAR, 200_SAC y 200_SAR con la muestra V4 se puede apreciar que a pesar de no tener carbón, los resultados electroquímicos obtenidos son superiores a cualquier velocidad de ciclado. Siendo la capacidad específica de V4 a C/20 de 91 mAh/g, frente a los resultados obtenidos mediante las muestras anteriormente descritas que oscilan entre (72-84 mAh/g) a la misma velocidad.

En la muestra V4_FTT se puede apreciar que tras el tratamiento térmico y el recubrimiento de sacarosa se produce una mejora de sus propiedades electroquímicas frente a la muestra V4 tanto a velocidades lentas (C/20, 102 mAh/g frente a 91 mAh/g) como a velocidades rápidas (1C, 68 mAh/g frente a 45 mAh/g).

Si se comparan la capacidad específica a velocidad C/20 de las muestras FTT_170_SAC, FTT_170_SAR, FTT_200_SAC y FTT_200_SAR (entre 101-113 mAh/g), y los resultados de capacidad específica a velocidad 1C (entre 85-97 mAh/g) recogidos en la Tabla 9 con los datos de los estudios referenciados para materiales similares V4_FTT (102 mAh/g a C/20 y 68 mAh/g a 1C) recogidos en la Tabla 10, se puede observar que, los resultados obtenidos en las muestras que han sido sometidas a un tratamiento térmico FTT presentadas en este trabajo son superiores a los presentados en estudios anteriores.

La muestra MV (Serras y col.⁷), es un fluorofosfato de sodio y vanadio de valencia mixta que contiene carbón *in situ*. Los resultados de esta muestra son los mejores de los estudios realizados por Serras obteniéndose capacidades específicas de 100 mAh/g a velocidades lentas (C/20) y 91 mAh/g a velocidades rápidas (1C). Si se comparan estos datos con los de este trabajo de fin de grado (Tabla 9) se puede apreciar que las muestras sometidas a un tratamiento térmico rápido (FTT) ofrecen resultados de capacidad específica superiores a los conseguidos por Serras y col.^{6,7} Siendo la muestra FTT_200_SAC la que mejores resultados de capacidad específica ha proporcionado (113 mAh/g a C/20 y 96 mAh/g a 1C), superando los valores de la muestra MV a cualquier velocidad de ciclado.

Sin embargo, si se comparan los resultados de Csp publicados recientemente sobre el grafeno, nanoestructuras u otras estrategias en 2015 y 2016.^{13,14,15} (107-113 mAh/g a 1C) frente a los resultados del presente estudio (85-97 mAh/g a 1C) se constata que los obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado son inferiores.

La obtención de una menor capacidad específica podría verse compensada por las ventajas económicas y ecológicas que ofrece la utilización de un residuo agrícola. De hecho, actualmente se están realizando estudios con distintas materias orgánicas, como eucalipto o la mazorca de maíz, para comprobar si es posible obtener mejores resultados de capacidad específica y además, ciclados a velocidades más elevadas.

¹³ Qi, Y.; Mu, L.; Zhao, J.; Hu, Y.; Liu, H.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, *54*, 9911-9916.

¹⁴ Jin, H.; Dong, J.; Uchaker, E.; Zhang, Q.; Zhou, X.; Hou, S.; Li, J.; Cao, G. *J. Mater. Chem. A*, 2015, *3*, 17563-17568.

¹⁵ Qi, Y.; Mu, L.; Zhao, J.; Hu, Y.; Liu, H.; Dai, S. *J. Mater. Chem. A*, 2016, *4*, 7178-7184.

3. CONCLUSIONES

La carbonización hidrotermal (a 170 °C y a 200 °C) es una técnica válida para la síntesis de fluorofosfatos de la familia $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) acompañados de carbón en una sola etapa. Esta variación del procedimiento habitual, que consistía en dos etapas, supone una reducción considerable de los costes ya que se emplea menor temperatura y tiempo en la misma.

Mediante este proceso se ha determinado, por resonancia paramagnética electrónica, que todos los compuestos obtenidos corresponden al de valencia mixta ($\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$) siendo el valor de x cercano a 1.

En cuanto a la morfología del material, con el uso de un tratamiento térmico FTT se disminuye el tamaño de partícula, manteniéndose la homogeneidad de las muestras además de eliminarse impurezas.

Aunque en un principio el objetivo fuera conseguir un recubrimiento carbonoso del material catódico, con los procedimientos utilizados no se ha producido un recubrimiento sobre el fluorofosfato sino que aparece carbón acompañando a las partículas del mismo.

La realización de un tratamiento térmico rápido *ex-situ* (FTT) de los compuestos sintetizados, mejora sus propiedades electroquímicas. En este caso, los valores de capacidad específica son superiores en las muestras FTT_200_SAC y FTT_170_SAR.

Los resultados confirman que el uso de biomasa como fuente de carbón es viable, a pesar de que la distribución no homogénea de la fuente de carbón no contribuya de forma tan positiva al buen comportamiento electroquímico de las muestras. Por lo tanto, se puede decir que es posible sustituir parcialmente el carbón necesario para recubrir el material activo con biocarbones procedentes de residuos agrícolas, consiguiendo unos valores de capacidad específica aceptables para su uso en baterías de ión sodio.

4. TRABAJO FUTURO

En estudios posteriores, se podría experimentar con diferentes residuos vegetales, con el objetivo de intentar concretar cuáles podrían ser las características óptimas que debería reunir el material para su utilización como fuente de carbón en baterías de ión-sodio, sus proporciones en la síntesis y su respuesta a velocidades de ciclado más elevadas.

5. COMUNICACIONES A CONGRESOS

De este trabajo han salido las siguientes comunicaciones a congreso:

Influence of synthesis method on sodium vanadium fluorophosphates cathodes for Na-ion batteries; Serras, P.; Palomares, V.; Blas, M.; Peña, A.; Gil de Muro, I.; Lezama, L.; Rojo, T. LiBD-7 Junio 21-26, 2015, Arcachon Francia.

The use of waste biomass as carbon source in the synthesis of sodium vanadium fluorophosphates cathodes for Na-ion batteries; Serras, P.; Palomares, V.; Blas, M.; Lopez-Uriónabarrenechea, A.; Lezama, L.; Rojo, T. 15th ECSSC, 23-26 agosto, 2015, Viena Austria.

6. AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento a todos los profesores del Grado en Química por todo lo que me han enseñado y en concreto a aquellos profesores que imparten las clases con entusiasmo y dedicación porque es de ellos de los que más he podido aprender.

Me gustaría agradecer; a Alex López, del departamento de ingeniería Química y Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería de Bilbao, por proporcionarnos las muestras de biomasa (sarmiento) ya que sin ellas muestras este estudio habría sido imposible de realizar; al Doctor Luís Lezama, por las medidas de EPR y las explicaciones de la técnica; a todos los técnicos que trabajan en servicios generales de la Universidad de País Vasco, por las medidas y explicaciones que

me habéis dado; al BCM por dejarnos utilizar su potencióstato y en concreto a la Dra. María San Sebastián, por su disponibilidad y amabilidad.

Doy las gracias especialmente a las doctoras; Verónica Palomares, por elegirme para colaborar en el departamento hace tres años, su paciencia y su cercanía; Paula Serras, por ser una maestra ejemplar en el mundo de las baterías y Alazne Peña, por su atenta lectura y por sus numerosas aportaciones. Mi agradecimiento a las tres por su tiempo, pero sobre todo por su capacidad de transmitir que la Química Inorgánica es una especialidad fascinante.

Además, me gustaría agradecer; el buen humor del cuarto de los becarios; a mis amigos cercanos y a mi pareja, por su apoyo y fe ciega.

Para finalizar, quiero agradecer el apoyo moral y económico que me ha proporcionado mi familia para alcanzar mis objetivos.