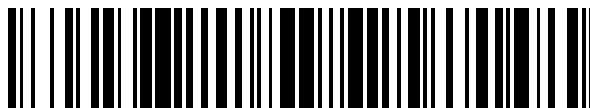


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 864**

21 Número de solicitud: 202330220

51 Int. Cl.:

C01G 31/02 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.03.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.10.2024

71 Solicitantes:

**FUNDACIÓN UNIVERSITARIA SAN PABLO - CEU
(100.0%)**

**C/ Isaac Peral, 58
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**SUBRAMANIYAM, Chandrasekar Mayandi;
KUHN, Alois y
GARCÍA ALVARADO, Flaviano**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la preparación de V_2O_3 bidimensional, material así obtenido y uso del mismo**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento directo y de bajo coste para la obtención de V_2O_3 bidimensional de tamaño nanométrico que comprende las siguientes etapas: a) moler polvos prístinos microcristalinos V_2O_5 , b) preparar una disolución de NaF en etanol y dispersar el V_2O_5 molido en la etapa anterior, c) calentar la solución preparada con el V_2O_5 dispersado en la etapa b) a una temperatura entre 200 y 250°C durante un tiempo entre 20 y 30 h en un reactor cerrado, obteniendo así nanoláminas de V_2O_3 y d) recoger las nanoláminas de V_2O_3 obtenidas en la etapa c) y lavado de las mismas con agua destilada y etanol. La invención también se refiere al óxido así obtenido y a su uso como material anódico en baterías de ion litio (Li-ion).

ES 2 982 864 A1

DESCRIPCIÓN**Procedimiento para la preparación de V_2O_3 bidimensional, material así obtenido y uso del mismo**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de V_2O_3 bidimensional, en forma de nanoláminas, y al uso de dicho óxido como material anódico en baterías de litio (Li).

10 Por tanto, la presente invención se podría enmarcar en el campo de las baterías y, más específicamente, en el campo de materiales activos para baterías recargables de ion litio .

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La demanda para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero debido al cambio climático sin comprometer la creciente demanda de energía de Europa, de 735 GW para 2050 ha aumentado la dependencia de las fuentes de energía renovables. Sin embargo, estas son intermitentes / estacionales y, por lo tanto, requieren dispositivos de almacenamiento de alta densidad de energía, como baterías. Las baterías de iones de litio (BatLi) se consideran una tecnología de primer nivel para alimentar la electrónica portátil debido a su alta energía y densidad de potencia y, por lo tanto, se están implementando también para electrificar los vehículos eléctricos enchufables (EV). Sin embargo, las BatLi actuales y de última generación contienen elementos críticos y escasos, como litio y cobalto, cuya producción y uso eleva los costes debido a la creciente demanda para construir vehículos eléctricos y otras aplicaciones como las estacionarias. La batería de iones de sodio (BatSo) similar en línea con las BatLi se considera una alternativa debido a la gran abundancia de depósitos de sodio y, por lo tanto, los costos son bajos. Sin embargo, debido al menor potencial electroquímico (-2.71 V) comparado con el de litio (-3,04 V) y el gran radio atómico de Na^+ , las prestaciones de BatSo en vehículos eléctricos serían menores, pero podrían usarse para dispositivos de almacenamiento estacionarios fuera de la red donde el volumen no importa. Aun así algunos fabricantes de vehículos están empezando a usar estas baterías en sus vehículos.

35

El ánodo es un componente importante de las baterías en el que los iones litio o sodio se almacenan y liberan mediante reacciones de intercalación/aleación/conversión durante el ciclo carga-descarga. Sin embargo, el uso de ánodo de grafito, un compuesto laminar, para BatLi está limitado por su relativamente baja capacidad específica (372 mA h/g) por lo que limita su uso en EV y queda completamente descartado en el caso de BatSo, ya que no intercala Na^+ para formar compuesto de NaC_6 (Y. Cui, *et al. Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 9059-9066). Los óxidos sencillos o binarios de metales de transición con alta capacidad específica teórica han recibido una gran atención como electrodos negativos. En este sentido, V_2O_3 se considera un candidato potencial para ánodo de baterías de Li^+ y Na^+ debido a: (1) abundancia en la corteza terrestre de vanadio y, por lo tanto, costes bajos (D. Zhao, *et al. ChemSusChem*, 15 (2022) e2022004798); (2) estado de valencia múltiple que proporcionaría una alta capacidad teórica (1073 mA h/ g) (X. Ren, *et al. Electrochimica Acta*, 318 (2019) 730-736); (3) una estructura en capas con gran espacio entre capas para que puede proporcionar una alta reversibilidad electroquímica de la contribución debida a intercalación (E. Thauer, G.S. *et al. Electrochimica Acta*, 390 (2021) 138881) y (4) bajo potencial de trabajo.

Sin embargo, presenta algunos inconvenientes importantes que dificulta su uso en baterías y, por ello, su comercialización: baja conductividad electrónica ($\sim 103 \text{ S/cm}$) (G.S. Zakharova *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98 (2021) 549-558), cinética lenta de difusión de iones que resulta en una velocidad de reacción baja a densidades de corriente alta lo que se traduce en baja potencia. Además, el V_2O_3 sufre en su reacción con litio de enormes cambios de volumen durante el ciclado, lo que provoca la desconexión de las partículas y así, la pérdida de contacto eléctrico entre ellas y con los colectores de corriente. Esto provoca una pérdida importante de capacidad con el ciclado prolongado. Para paliar estos problemas, se desarrollaron varios enfoques sintéticos con objeto de preparar nano V_2O_3 (como nanopartículas 0D (E. Thauer *et al.*, *Electrochimica Acta*, 390 (2021) 138881), o con forma de pétalos de flores 3D (P. Yu *et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 11238-11245). Por otro lado se fabricaron composites con nanotubos de carbono (D. Zhang *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61 (2022) 12600-12608), materiales carbonáceos meso / microporosos, esferas huecas de carbono, etc.) que efectivamente parecen mitigar los problemas de conductividad y los de cambio de volumen. Aunque estas estrategias dieron como resultado un mejor rendimiento electroquímico, provocan

también desventajas añadidas: uso de fuentes de carbono orgánico costosas / tóxicas, recubrimiento de carbono no uniforme y distribución desigual / aleatoria de material activo en los compuestos, lo que lo hacen apropiado solo a escala de laboratorio (C.M. Subramaniyam *et al. Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 1925-1929). Por otro lado, la gran cantidad de materia carbonácea de alta porosidad utilizado que queda presente en el electrodo, al aportar masa inactiva farádicamente, disminuye la capacidad y densidad de energía enormemente.

Una opción para mejorar sus prestaciones podría ser nanoestructurar los materiales activos de modo similar a como se ha llevado a cabo en las películas de fósforo rojo (C.M. Subramaniyam *et al. Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 1925-1929). De forma similar al material 2D clásico, el grafeno, la fabricación de nanoláminas 2D V_2O_3 es una estrategia efectiva para mejorar ya que las nanoláminas 2D proporcionan alta conductividad electrónica y amortiguan el cambio de volumen evitando la pérdida de contacto con el colector de corriente, proporcionando así una capacidad reversible a altas velocidades (J. Tian *et al. The Chemical Record*, 19 (2019) 1256-1262). Pero la síntesis de nanoláminas 2D implica técnicas de alta energía y difícilmente escalables como la deposición por láser pulsado y la sonicación mecánica utilizando solventes tóxicos como por ejemplo N-metil pirrolidona o dimetilformamida

En vista de los inconvenientes mencionados en el estado de la técnica y a fin de solventarlos, la presente invención describe por primera vez una ruta de síntesis novedosa y muy escalable de nanoláminas 2D V_2O_3 , que se lleva a cabo con una reacción en un solo paso (“one pot”) y presenta excelentes prestaciones como un material anódico en baterías recargables de ion litio por su gran capacidad de almacenamiento a bajo voltaje y sin necesidad de incorporar grandes cantidades de materiales carbonáceos porosos adicionales al electrodo con excepción de pequeñas cantidades de carbón conductor.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los inventores han encontrado un procedimiento para la obtención de V_2O_3 bidimensional que propiedades óptimas para su uso como material anódico en baterías de ion litio, especialmente en lo que se refiere a su gran capacidad de almacenamiento a bajo voltaje. El procedimiento utiliza como material de partida nanopartículas de V_2O_5

que, en un solo paso y sin necesidad de un tratamiento térmico posterior a altas temperaturas, se transforman en nanoláminas de V_2O_3 .

5 Por tanto, la presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para la obtención de V_2O_3 bidimensional (es decir, en forma de láminas, más concretamente, nanoláminas), que comprende las siguientes etapas:

- a) moler polvos prístinos micrométricos de V_2O_5 para obtener nanopartículas de V_2O_5 ,
- b) preparar una solución en etanol de NaF y dispersar en ella el V_2O_5 molido en la etapa anterior,
- 10 c) calentar la solución con el V_2O_5 dispersado preparada en la etapa b) a temperaturas entre 180 y 250 °C durante un tiempo entre 10 y 24 h en un reactor cerrado, obteniendo así nanoláminas de V_2O_3 ,
- d) recoger las nanoláminas de V_2O_3 obtenidas en la etapa c) y lavado de las mismas con agua destilada y etanol.

15

En la etapa a), se parte de polvos prístinos micrométricos de V_2O_5 , donde el tamaño micrométrico se refiere preferiblemente a partículas con un diámetro promedio de entre 0,5 y 2 μm , (según microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM)).

20 La etapa a) puede llevarse a cabo por cualquier medio que proporcione nanopartículas por debajo de los 700 nm de diámetro promedio, medido mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM). Preferiblemente, en la etapa a) se muelen los polvos prístinos micrométricos de V_2O_5 hasta tamaños de partícula con un diámetro promedio de entre 300 y 600 nm, medido mediante FESEM, estando la
 25 reacción más favorecida cuanto más pequeño sea el tamaño. Ejemplos de medios que producen nanopartículas de V_2O_5 son la molienda en distintos tipos de molinos de bolas como los planetarios o los vibratorios, tanto por vía húmeda como seca, siempre que proporcionen nanopartículas de V_2O_5 con un diámetro promedio de entre 300 y 600 nm, o incluso de menor tamaño, que serán usadas en las etapas b) y c).

30

En una realización preferida, la etapa a) de molienda se lleva a cabo usando un molino de bolas planetario. Preferiblemente, se lleva a cabo con una relación de peso de bola a polvo de entre 10:1 y 20:1, más preferiblemente 20:1 y/o a unas rpm de entre 200 y 500, más preferiblemente, 300 rpm.

35

En otra realización preferida, la etapa a) de molienda en molino de bolas planetario se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 100 y 250 minutos, más preferiblemente, 150 minutos.

- 5 En una realización más preferida, la solución preparada en la etapa b) presenta una relación en peso V_2O_5 : NaF de entre 5:1 y 15:1, más preferiblemente, de 10:1.

- En otra realización preferida de la etapa b), se utilizan 30-75 ml de etanol, más preferiblemente 50 ml de etanol, por cada 300g de mezcla V_2O_5 y NaF. En esta solución preparada mediante agitación de la mezcla V_2O_5 y NaF en etanol, la sal de NaF se disuelve completamente, mientras que el polvo de V_2O_5 se dispersa cambiando el color de amarillo a verde.
- 10

- En una realización preferida de la etapa c), la solución se calienta a 230°C y/o durante 24 h. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en un reactor cerrado o sellado, más preferiblemente, en un reactor hidrotermal de acero inoxidable.
- 15

- Tras la etapa c) se forman en la mezcla de reacción unos sedimentos oscuros, de color negro azulado que son las nanoláminas de V_2O_3 . Estos sedimentos se recogen preferiblemente mediante centrifugación y se lavan con agua destilada (para eliminar el NaF residual no reaccionado) y etanol.
- 20

- En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa adicional e) de secado de los sedimentos lavados. Dicho secado se realiza a una temperatura de entre 50 y 80°C, preferiblemente a 60 ° C y durante un tiempo preferido de entre 6-12 h, preferiblemente 8h.
- 25

- El procedimiento descrito solo incluye el tratamiento térmico de la etapa c) a temperaturas moderadas de entre 180 y 250°C y, opcionalmente, una etapa de secado (etapa e)) del material obtenido, pero no incluye ninguna etapa adicional de tratamiento térmico o recocido (se entiende como tratamiento térmico o de recocido a efectos de esta de comparación con invención un tratamiento a temperaturas de al menos 400° C, tal y como ocurre en procedimientos del estado de la técnica en los que es necesario un tratamiento térmico a altas temperaturas, por ejemplo, entre 400 y 700°C. Luego, el procedimiento así descrito permite la obtención de V_2O_3 por reducción de V_2O_5 , así como
- 30
- 35

la transformación morfológica de nanopartículas de V_2O_5 , a nanoláminas de V_2O_3 a través de una reacción en un solo paso (etapa c) del procedimiento) y sin necesidad de un tratamiento térmico o recocido posterior. Por tanto, en una realización preferida, el procedimiento de la invención consiste en las etapas a) a d) o en las etapas a) a e).

5

Otra ventaja del procedimiento de la invención es que no se utilizan materiales carbonáceos de alta porosidad, que encarecerían en gran medida el procedimiento. Asimismo, se trata de un procedimiento escalable, por lo que constituiría una estrategia efectiva para fabricar una cantidad industrial del correspondiente óxido bidimensional.

10

Otro aspecto de la invención se refiere al material obtenido mediante el procedimiento anterior que consiste en V_2O_3 bidimensional. Este óxido se caracteriza por tener una estructura en forma de nanoláminas y por no comprender ningún elemento dopante ni material carbonáceo de alta porosidad.

15

En una realización preferida, el V_2O_3 bidimensional obtenido presenta una estructura cristalina trigonal y grupo espacial R-3m, según se ha caracterizado mediante difracción de rayos X. Los diagramas de difracción de rayos X fueron registrados en un equipo Bruker D8 de las muestras en polvo utilizando radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) entre $2\theta = 10^\circ$ a 80° y se refinó para determinar la fase presente y su estructura cristalina utilizando el software de refinamiento FullProf.

20

El término “nanoláminas” se refiere a una estructura en dos dimensiones en forma de lámina con un espesor promedio de entre 1 y 100 nm. Preferiblemente, la lámina presenta una relación longitud promedio de entre $1\mu\text{m}$ y $20\mu\text{m}$ y una anchura promedio de entre $1\mu\text{m}$ y $20\mu\text{m}$, todas las dimensiones indicadas se determinan mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM).

25

En una realización preferida, las nanoláminas tienen un espesor promedio de entre 3 y 10 nm, medido por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM).

30

El término “material carbonáceo de alta porosidad” se refiere a carbono en cualquiera de sus formas alotrópicas (grafeno, grafito, nanotubos de carbono, etc), con una superficie específica BET mayor de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ así como a compuestos resultantes del tratamiento térmico o carbonización del carbono. Se entiende por tratamiento térmico

35

a efectos de este documento cualquier tratamiento a temperatura de al menos 400°C (a 400°C y superiores).

El V_2O_3 bidimensional obtenido mediante el procedimiento de la presente invención presenta óptimas propiedades como material activo para ánodos de baterías recargables de ion litio, en particular cuando se utiliza para fabricar electrodos usando un aglutinante (5-10% en peso), como por ejemplo teflón en polvo o fluoruro de polivinilideno y una cantidad pequeña (10-20% en peso) de material conductor como puede ser carbón amorfo conductor o negro de acetileno, que es como como se manufacturan normalmente los electrodos en la industria de las baterías recargables de ion litio:

- presenta una alta capacidad específica frente a litio y una excelente retención de la capacidad a densidades de corriente elevada,
- Tomando como masa de referencia la del material activo en el electrodo, esto es la cantidad neta de V_2O_3 , exhibe una excelente capacidad reversible (de hasta 823,5 mA h g⁻¹ a una corriente de 100 mA g⁻¹ durante 300 ciclos) en comparación con los valores reportados para el óxido de vanadio (III) en el estado de la técnica, así como frente a otros materiales del estado de la técnica como el grafito o el $Li_4Ti_5O_{12}$, que presentan una capacidad de 372 mA h g⁻¹ y 174 mA h g⁻¹, respectivamente,
- puede ser utilizado como único material activo, a diferencia de otras soluciones propuestas en el estado de la técnica en las que el V_2O_3 nanoestructurado se mezcla con cantidades grandes (3%-60% según la tabla 1 de los ejemplos) de materiales carbonosos altamente porosos para obtener composites iniciales a los que finalmente se agregan carbón conductor y un aglutinante para fabricar electrodos negativos de baterías recargables de ion litio. La adición de ese material carbonoso para formar el composite, que da lugar a una disminución de la capacidad que es proporcional a la cantidad del material carbonoso utilizado para el composite inicial, es lo que se evita en esta invención.
- la síntesis a través de una reacción química en un solo paso, muy escalable, sin necesidad de calentamiento posterior y de adición de costosos materiales carbonáceos de alta porosidad hacen de V_2O_3 bidimensional obtenido mediante el procedimiento de la presente invención un material económicamente competitivo.

Por tanto, debido a las propiedades que presenta el óxido obtenido, otro aspecto de la invención se refiere al uso del V_2O_3 bidimensional obtenido mediante el procedimiento

de la presente invención como material activo, preferiblemente como único material activo, en electrodos de baterías de ion litio. De manera más preferida, la invención se refiere al uso del V_2O_3 bidimensional obtenido mediante el procedimiento de la presente invención como material activo en ánodos de baterías de ion litio.

5

Un último aspecto de invención se refiere a un electrodo que comprende el V_2O_3 bidimensional obtenido mediante el procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, este óxido está presente en el electrodo como único material activo.

10 El término "material activo", tal como se utiliza aquí, se refiere a un material capaz de captar/liberar litio durante ciclos repetidos de carga/descarga y por tanto el responsable de la capacidad y energía que proporciona la batería.

15 En otra realización preferida, el electrodo comprende además un aglutinante y un elemento conductor. Preferiblemente, el aglutinante es seleccionado de entre los usados habitualmente en la fabricación de electrodos como teflón, fluoruro de polivinilideno, carboximetil celulosa (CMC), politetrafluoroetileno (PTFE) o caucho estireno-butadieno (SBR) y el conductor es seleccionado de también entre los usados habitualmente en la fabricación de electrodos como carbón amorfo conductor y negro
20 de acetileno.

En una realización preferida, el V_2O_3 bidimensional se encuentra en el electrodo en un porcentaje en peso entre el 70 y el 85% en peso.

25 En una realización preferida, el agente conductor se encuentra en el electrodo en un porcentaje en peso entre el 20 y el 10% y el aglutinante, entre 10 y el 5% en peso.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para
30 los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Esquema de transformación de nanopartículas 0D V_2O_5 a nanoláminas 2D V_2O_3

Fig. 2. (1) Patrones difracción de rayos X de V_2O_5 comercial, nanopartículas de V_2O_5 tras molienda (VONP) y nanoláminas V_2O_3 (VONS); (2) Refinamiento estructural mediante el método Rietveld de VONS; FESEM y TEM, respectivamente, muestran la transformación de fase y morfológica de nanopartículas VONP 0D (3) a nanoláminas VONS 2D (4, 5).

Fig. 3. Rendimiento electroquímico de VONS frente a litio. a) espectros de impedancia electroquímica; b) voltametría cíclica; c) prueba de retención de capacidad a diferentes densidades de corriente.

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ejemplos realizados por los inventores.

Métodos experimentales

Todos los productos químicos de partida fueron comprados a Sigma Aldrich y fueron utilizados sin ninguna purificación.

Síntesis de nanoláminas 2D V_2O_3

Los polvos prístinos V_2O_5 se molieron en molino de bolas con una relación de peso de bola a polvo de 20: 1 a 300 rpm durante 150 minutos (Fritsch's Planetary Micro Mill; Modelo: Pulverisette 7). La muestra molida de V_2O_5 se marcó como **VONP**. Para preparar nanoláminas V_2O_3 se partió de V_2O_5 y NaF con una relación en peso de 10:1. En una síntesis típica se agitaron 300 mg de dicha mezcla en 50 ml de etanol (solvente) a 350 rpm durante 30-40 minutos. La sal de NaF se disuelve completamente, mientras que el polvo de V_2O_5 se dispersa cambiando el color de amarillo a verde. La dispersión se decantó a un contenedor de 125 mL con revestimiento de teflón y luego se selló en un reactor hidrotermal de acero inoxidable. El reactor se calentó en un horno o estufa a 230 °C durante 24 h. Después de enfriarse a temperatura ambiente, los sedimentos oscuros, de color negro azulado, se recogieron y lavaron varias veces con agua

destilada (para eliminar el NaF residual no reaccionado) y etanol antes de secarse a 60 ° C durante la noche. Los polvos fueron molidos y etiquetados como **VONS**.

Caracterizaciones de materiales

El diagrama de difracción de rayos X (registrado en un equipo Bruker D8) de las muestras en polvo se midió utilizando radiación K α de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) entre $2\theta = 10^\circ$ a 80° y se refinó para determinar la fase presente y su estructura cristalina utilizando el software de refinamiento FullProf. El análisis morfológico y composicional se llevó a cabo utilizando microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM, JEOL JSM-840) junto con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), respectivamente. La distribución del tamaño de partícula y los parámetros de red se determinaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, FEI Talos F200X) operando a 200 kV y procesando las imágenes con el software ImageJ.

Caracterizaciones electroquímicas

La muestra VONS se ensayó como electrodo de trabajo frente a litio. Para la deposición de electrodo sobre un colector de corriente se utilizó un procedimiento generalizado en la industria de baterías y en laboratorios. El VONS se mezcló con carbón amorfo conductor "TIMCAL Super P Conductive Carbon Black" (CAS: 1333-86-4) y un aglutinante de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con una relación de peso 70:20:10 respectivamente, utilizando como disolvente N-metil-2-pirrolidona (NMP). La suspensión mezclada se depositó ("tape casting") sobre un colector de cobre recubierto de carbono utilizando una cuchilla ("the blade") de 20 μm de apertura, y se secó al vacío a 120 ° C durante una noche. El electrodo fue cortado en discos de 12 mm de diámetro conteniendo una densidad de material activo de alrededor de $\sim 1,2 \text{ mg cm}^{-2}$. Se ensamblaron celdas botón con litio metálico (half cell) de tamaño CR2032. El ensamblado fue hecho dentro de una caja seca llena de argón y mantenida a un nivel de 0,1 ppm H₂O y 0,1 ppm O₂. El electrodo VONS se utilizó como electrodo de trabajo, mientras que se usó un disco de litio tanto como electrodo contador como de referencia separado del primero por disco de fibra de vidrio de Whatman (Grado: G / F) impregnado con el electrolito 1 M LPF₆ en 1: 1 (v:v) EC: DMC. Todas las celdas exhibieron un voltaje de circuito abierto (OCV) de $\sim 3,2 \text{ V}$. Estas celdas fueron sometidas a ciclos descarga-carga entre 0,01 – 3,0 V a diferente densidad de corriente (en mA/g), utilizando un ciclador de batería multicanal Neware (Neware CT-4000, China). El voltamperograma (CV) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se midieron utilizando un instrumento BioLogic VMP3 (BioLogic, Francia). La impedancia de las celdas se midió entre el rango de frecuencia de 0,1 MHz y 10 mHz a aplicando un potencial ac de 5 mV.

Resultados

El material comercial de partida consiste partículas V_2O_5 de tamaño micrométrico que luego se reducen a nanopartículas V_2O_5 utilizando la técnica de molienda mecánica en molino de bolas planetario. El V_2O_5 molido (VONP) consiste en una agregación de nanopartículas que luego se dispersan en etanol junto con NaF. Posteriormente al someterse a un proceso solvotermal a 230 °C durante 24 h, el VONP se transforma en nanoláminas 2D V_2O_3 (VONS) (Figura 1). No es necesario posteriormente ningún proceso térmico.

El patrón de difracción de rayos X de VONS pertenece a la fase de alta temperatura V_2O_3 con estructura cristalina trigonal y grupo espacial R-3m característica del mineral Karelita y tipo estructural corindón, como se deduce de del refinamiento estructural realizado (Figura 2(2)), y que con este método se obtiene a baja temperatura. Hemos interpretado que el proceso solvotermal a 230 °C produce alta presión interna debido a la vaporización parcial del etanol y dado el carácter reductor de etanol redujo el vanadio del estado V^{+5} a V^{+3} y que la presencia de iones fluoruro ayuda simultáneamente, a nuclear y transformar la morfología inicial a nanoláminas 2D como se ve en (Figura 2 (3-5)).

El VONS exhibe un excelente rendimiento electroquímico cuando actúa como el electrodo de trabajo en medias celdas de litio a potenciales entre 0,01 – 3,0 V (Figura 3). La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) es baja ~ 55 Ohm (Figura 3a). En la voltametría cíclica aparecen diferentes procesos redox claramente definidos a diferentes potenciales, lo que desvela la existencia de mecanismos de almacenamiento basados en la (des)intercalación y la conversión que involucran múltiples transferencias de electrones (Figura 3b). Los VONS exhiben una capacidad inicial de descarga y carga de 1002,7 y 656,5 mA h g⁻¹ a 50 mA g⁻¹ y mantiene valores muy altos de capacidad a densidades de corriente altas. Por ejemplo, de 141 mA h g⁻¹ a 3000 mA g⁻¹ que se recupera a 610,6 mA h g⁻¹ al volver bajar a 50 mA g⁻¹. Como ejemplo del buen comportamiento cuando se somete a un ciclado prolongado durante numerosos ciclos carga- descarga, mantuvo una capacidad estable de 727,2 mA h g⁻¹ a 100 mA g⁻¹ incluso después de 180 ciclos (Figura 3c). Este rendimiento electroquímico es muy competitivo respecto a los valores previamente reportados y que se resumen en la Tabla 1. En esta se han incluido también otras ventajas competitivas del material objeto de la presente invención.

Tabla 1:

Método de síntesis y morfología	% en peso de carbono en el composite	Ventaja (V) /Desventaja (D) Composición del electrodo en paréntesis: razón de masas de material activo+carbonáceo poroso: carbon conductor: aglutinante)	Ratio de componentes	Corriente mA g ⁻¹	Capacidad inicial Descarga/Carga/ mAh g ⁻¹	Retención de capacidad mA h g ⁻¹ (ciclos) a la corriente indicada en mA g ⁻¹ si disponible	Capacidad, (ciclo), corriente mA h g ⁻¹ (ciclo) mA g ⁻¹	Ref.
<i>Síntesis solvotermal en un solo paso de nanoláminas 2D de V₂O₃</i>	0,00	V: Síntesis en un solo paso (24 h); Reactivos no tóxicos (V ₂ O ₅ , NaF, etanol). Sin tratamiento térmico posterior a alta temperatura.Sin necesidad de recubrimiento con carbono. Mayor capacidad final del electrodo que todos los demás listados en esta tabla (70:20:1)	70:0:20:10	50	1002,7/ 615,2	727.2 (180) a 100 mA g⁻¹	141 (5) 3000	<i>La presente invención</i>
Nanopartículas de V ₂ O ₃ e encapsuladas con una red de carbono conductor, obtenidas por liofilización usando plantilla de NaCl	62,4	D: Consumo alto de energía para la síntesis por tiempo elevado (31 h) y con recocido posterior a alta temperatura (750°C); muy alto contenido de carbono en el material activo (80:10:10)	30:50:10:10	100	1261/ 782	506 (2000) a 5000 mA g ⁻¹ <u>190</u> (2000) a 5000 mA g ⁻¹	426 (5) 5000 <u>160</u> (5) 5000	[1]
Nanoláminas 2D de V ₂ O ₃ dopado con N (N-V ₂ O ₃) obtenidas mediante método	0,00	D: Alto consumo de energía para su síntesis (400 - 500 °C) y	80:0:10:10	100	440,4/ 317,5	~380 (1000)	~ 150 (10) 1000	[5]

sol-gel y posterior desoxidación y nitrificación		tratamiento posterior a 400 – 700 °C (80:10:10)							
Composites V ₂ O ₃ /C que consisten en microesferas estructuradas jerárquicamente obtenidas por un sencillo método de termólisis hidrotérmal	6,0 – 13,0	D: Alto consumo de energía para su síntesis y tratamiento posterior a (400 – 650 °C); mayor contenido en carbono en material activo (75:15:5)	65:10:15:5	100	738/381	454 (100)	263 (10) 500	[2]	
Composite de V ₂ O ₃ de tamaño micro esférico y uniforme y obtenido por un fácil método solvotérmal y calentamiento	22,3	D: Alto consumo de energía para su síntesis y tratamiento posterior (600°C); mayor contenido en carbono en material activo (80:10:10)	62:18:10:10	100	475/ 456	508 (100) 394 (100)	180 (5) 2000 140 (5) 2000	[4]	
Nano láminas V ₂ O ₃ @N dopadas con carbono estructuradas jerárquicamente sobre espuma de níquel (V ₂ O ₃ @NC NANF) fabricadas por reacción solvotérmal y posteriormente proceso de calcinación	9,03	D: Alto consumo de energía para su síntesis (53 h) y tratamiento posterior (600°C); (100:0:0, sin aditivos)	91:9:0:0	100	984/ 508	317 (1000) a 2000 mA g ⁻¹ 288 (1000) a 2000 mA g ⁻¹	334 (10) 2000 304 (10) 2000	[6]	
Composite V ₂ O ₃ /C fabricado mediante síntesis sol-gel asistida por ácido carboxílico	27,0	D: Alto consumo de energía para su síntesis (>300 h) y tratamiento posterior (400-900°C); mayor contenido en carbono en material activo (75:15:10)	55:20:15:10	100	763/ 358	335 (95) 244 (95)	183 (15) 500 133 (15) 500	[3]	
Red de V ₂ O ₃ interconectada con carbono sintetizada por	15,2	D: Productos químicos orgánicos tóxicos de	68:12:10:10	50	~580/ 503	~450 (150) a 500 mA g ⁻¹	313,3 (10) 2000	[8]	

intercalación de V_2O_5 con diversos compuestos de bipyridinio seguido de recocido.		bipyridinio para síntesis, con recocido posterior (750°C); mayor contenido en carbono en material activo (80:10:10)				$\frac{381}{\text{mA g}^{-1}}$ (150) a 500	$\frac{266}{\text{mA g}^{-1}}$ (10) 2000	
Nano fibras V_2O_5 @Carbono flexibles y autosoportadas con morfología tipo erizo	31,7	D:Alto consumo de energía, fuente tóxica de carbono (DMF) con recocido posterior (600°C); mayor contenido en carbono en material activo (70:20:10)	-	-		$\frac{495}{\text{mA g}^{-1}}$ (1000) a 1000	$\frac{241}{\text{mA g}^{-1}}$ (10) 2000	[7]
Preparación de composites de V_2O_5 y carbono derivado de hongo negro	39,5	D:Alto consumo de energía, con recocido posterior (600°C); mayor contenido en carbono en material activo (80:10:10)	200	1102,2/ 527,0		$\frac{605}{\text{mA g}^{-1}}$ (120) $\frac{366}{\text{mA g}^{-1}}$ (120)	$\frac{352,7}{\text{mA g}^{-1}}$ (19) 2000 $\frac{213}{\text{mA g}^{-1}}$ (19) 2000	[9]

Nota:

1. El presente trabajo implica la síntesis solvotermal en un solo paso, sin proceso de recocido posterior a alta temperatura, a diferencia de otras publicaciones reportadas.
2. El compuesto V_2O_5 aquí preparado en forma de nanolámina muestra una muy elevada capacidad a corrientes elevadas de 141 mAh/g a 3000 mA/g y la capacidad más alta de primera descarga de 1002,7 mAh g⁻¹ excluyendo [9,25] con la mayor eficiencia coulombica del primer ciclo de 65.5% excepto [12, 16, 24].
3. El presente trabajo exhibió una excelente capacidad reversible de 727.7 mAh g⁻¹ a 100 mA g⁻¹ durante 180 ciclos en comparación con los valores reportados [10-12,16]
4. Dada sus características este material puede ser explotado comercialmente.
5. En el presente trabajo, V_2O_5 se utiliza como único material activo del electrodo, a diferencia de otras publicaciones en las que se reporta que V_2O_5 nanoestructurado se mezcla con materiales carbonosos altamente porosos disminuyendo la cantidad de material activo V_2O_5 . Esto supone una disminución de la capacidad que ellos reportan si se considerara V_2O_5 para comparar con nuestra invención. La disminución sería proporcional a la cantidad de materiales carbonosos altamente porosos utilizada, haciendo aún más ventajosa nuestra invención (nuestro material). Al no disponer del resto de materiales para comparar en las mismas condiciones experimentales los valores de capacidad dados por los autores y reflejado en las columnas 7 y 8 han sido corregidos con el porcentaje de V_2O_5 de sus composites (V_2O_5 +material carbonáceo de alta porosidad). El resultado de la capacidad corregida se encuentra subrayado en las columnas 7 y 8. El porcentaje usado para la corrección se ha indicado en el desglose de componentes del electrodo que se indica en la columna 4.

Referencias de la Tabla 1 (última columna):

- [1] X. Ren, D. Ai, C. Zhan, R. Lv, F. Kang, Z.-H. Huang, *Electrochimica Acta*, 318 (2019) 730-736.
- [2] E. Thauer, G.S. Zakharova, L.F. Deeg, Q. Zhu, R. Klingeler, *Electrochimica Acta*, 390
5 (2021) 138881.
- [3] G.S. Zakharova, E. Thauer, A.N. Enyashin, L.F. Deeg, Q. Zhu, R. Klingeler, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98 (2021) 549-558.
- [4] J.-H. Kim, Y.-S. Kim, S.-H. Moon, D.-H. Park, M.-C. Kim, J.-H. Choi, J.-H. Shin, K.-
W. Park, *Electrochimica Acta*, 389 (2021) 138685.
- 10 [5] S. Yang, R. Li, Z. Nie, H. Zhang, Y. Zhang, J. Zhu, *Inorganic Chemistry Frontiers*,
(2022).
- [6] X. Zhang, L. Xun, S. Gao, Y. Xu, X. Cheng, H. Zhao, L. Huo, *Catalysis Today*, 374
(2021) 117-123.
- [7] P. Liang, K. Zhu, Y. Rao, H. Zheng, Z. Yao, M. Wu, J. Zhang, J. Liu, K. Yan, J. Wang,
15 Q. Xia, H. Xia, *ACS Applied Energy Materials*, 5 (2022) 3242-3251.
- [8] W. Xu, Y. Niu, D. Wang, H. Li, S. Zhang, S. Zeng, L. Li, Y. Ma, L. Zhi, X. Li, *ACS Applied Energy Materials*, 5 (2022) 3757-3765.
- [9] Y. Li, W. Lin, L. Xue, J. Xie, B. Wei, G. Chen, D. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, 905 (2022) 164258.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de V_2O_3 bidimensional, donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) moler polvos prístinos micrométricos de V_2O_5 para obtener nanopartículas de V_2O_5 ,
 - b) preparar una solución en etanol de NaF y dispersar en ella el V_2O_5 molido en la etapa anterior,
 - c) calentar la solución con el V_2O_5 dispersado preparada en la etapa b) a temperaturas entre 180 y 250 °C durante un tiempo entre 10 y 24 h en un reactor cerrado, obteniendo
 - 10 así nanoláminas de V_2O_3 ,
 - d) recoger las nanoláminas de V_2O_3 obtenidas en la etapa c) y lavado de las mismas con agua destilada y etanol.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, donde la etapa a) de molienda se lleva a
- 15 cabo mediante un molino de bolas planetario.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, donde la relación de peso de bola a polvo de entre 10:1 y 20:1 y/o a unas rpm de entre 200 y 500.
- 20 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) de molienda se lleva a cabo hasta obtener nanopartículas con un diámetro promedio inferior a 700nm.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución
- 25 preparada en la etapa b) presenta una relación en peso V_2O_5 : NaF entre 5:1 y 15:1.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se utiliza una proporción de entre 30 y 75 ml de etanol por cada 300g de la mezcla de V_2O_5 y NaF.
- 30 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución se calienta en la etapa c) a 230°C y/o durante 24 h.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las
- 35 nanoláminas de V_2O_3 se recogen mediante centrifugación.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las nanoláminas de V_2O_3 se secan a una temperatura entre 50 y 80°C.
- 5 10. Material obtenido mediante el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque consiste en nanoláminas de V_2O_3 una estructura cristalina trigonal y grupo espacial R-3m, según se ha medido por difracción de rayos X.
- 10 11. Material, según la reivindicación 10, donde las nanoláminas tienen un espesor promedio de entre 3 y 10 nm, medido por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM),
12. Uso del material descrito en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, como
15 material activo en electrodos de baterías de ion litio.
13. Uso, según reivindicación 12, donde el electrodo es un ánodo.
14. Uso, según reivindicación 12 o 13, donde dicho material se utiliza como único
20 material activo del electrodo.
15. Electrodo para baterías de litio caracterizado por que comprende el material descrito en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11.
- 25 16. Electrodo, según reivindicación 15, donde el electrodo incluye un aglutinante y un agente conductor.
17. Electrodo, según reivindicación 15 o 16, donde el material descrito en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11 está en una proporción en peso de entre 70% y 85%.
- 30 18. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 donde el electrodo es un ánodo.

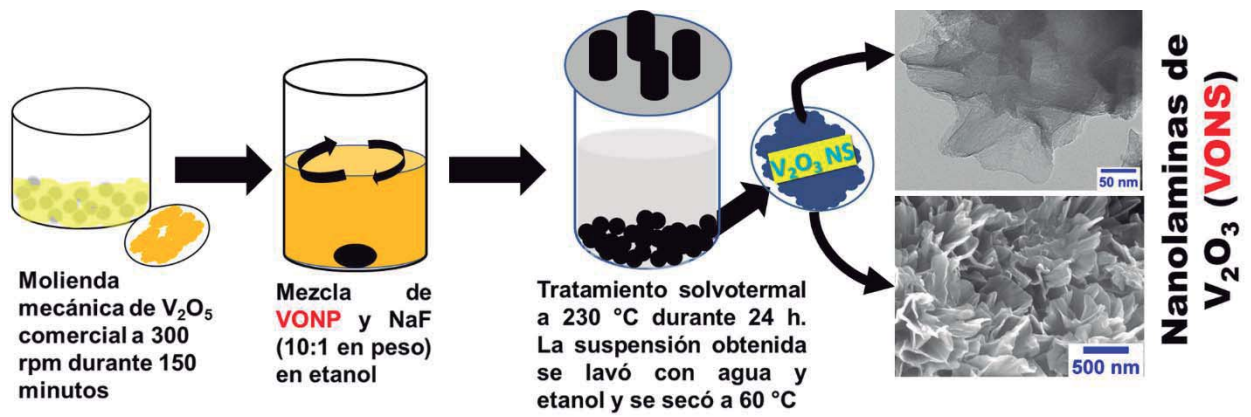


Fig. 1

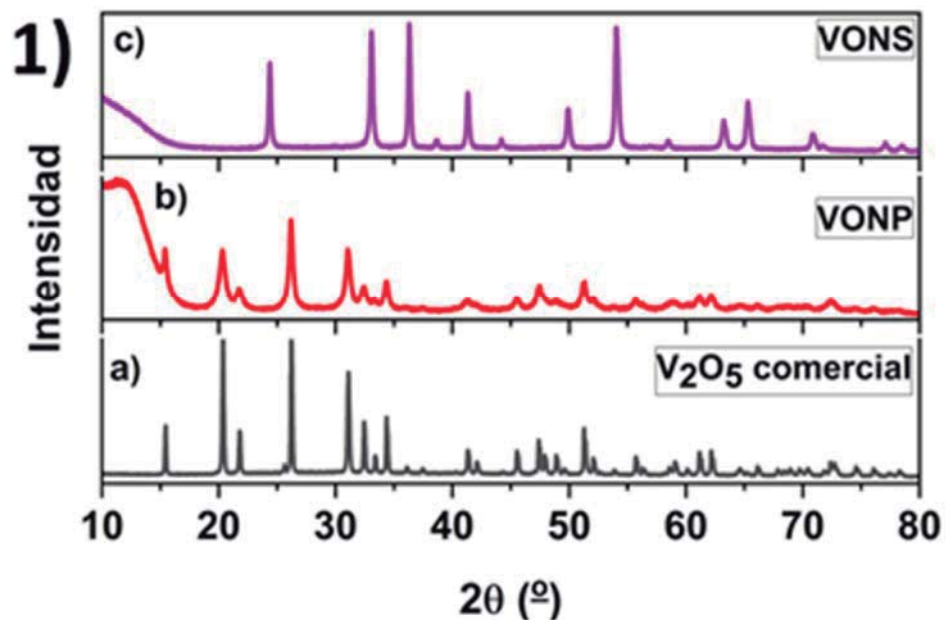


Fig. 2

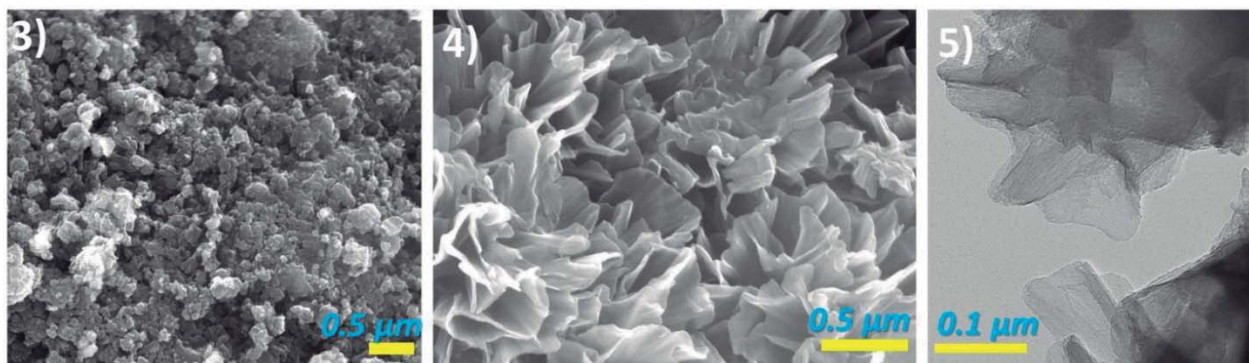
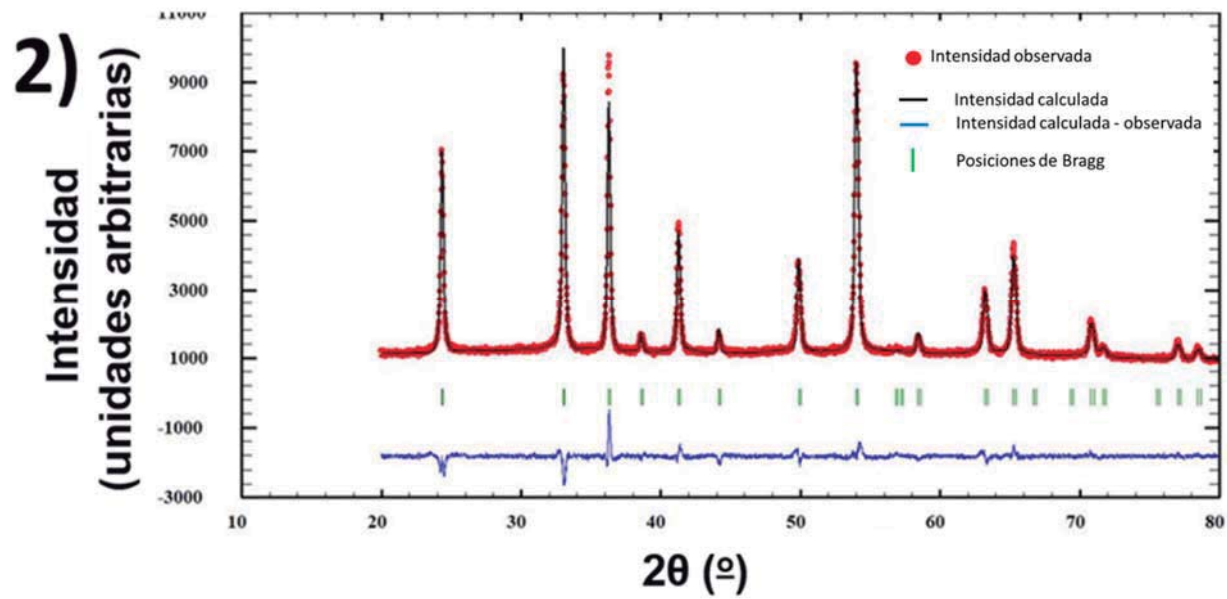


Fig. 2 cont.

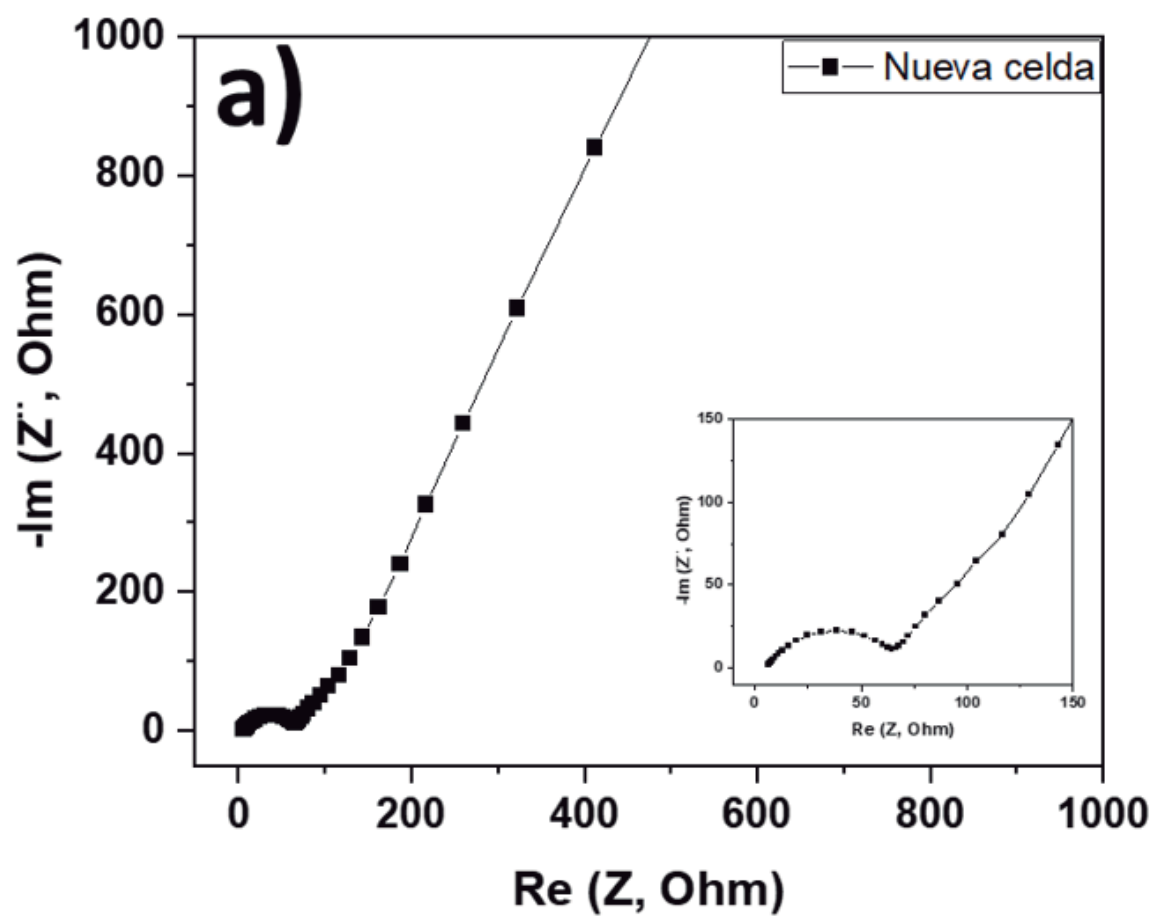


Fig. 3

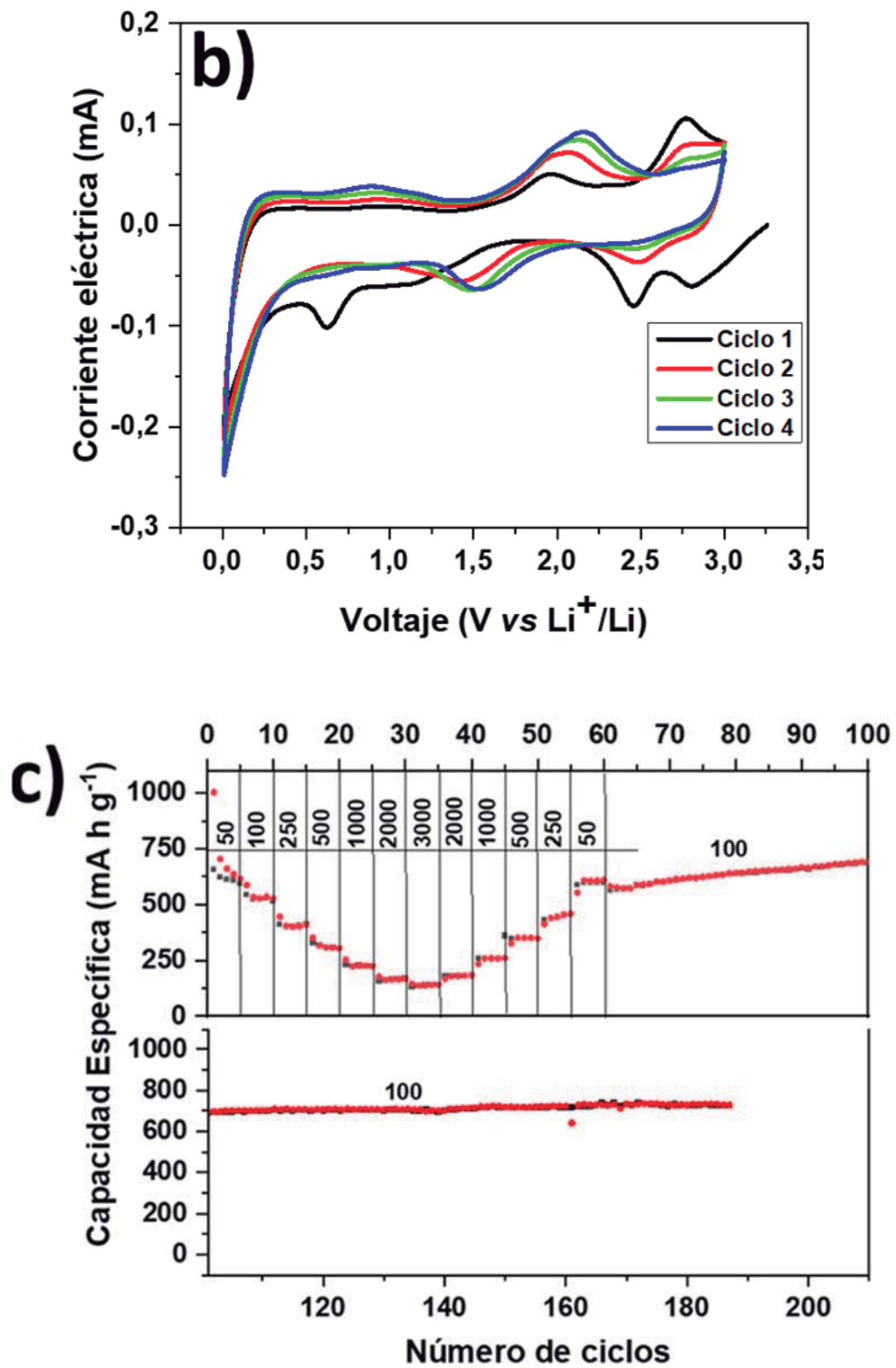


Fig. 3 cont.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202330220

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.2023

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: **C01G31/02** (2006.01)
H01M4/139 (2010.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HAIMEI LIU et al. Flowerlike Vanadium Sesquioxide: Solvothermal Preparation and Electrochemical Properties. ChemPhysChem 25 Oct. 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH Germany. , 25/10/2010, Vol. 11, Nº 15, Páginas 3273 - 3280 [en línea][recuperado el 01/10/2023]. , ISSN 1439-4235 (print), <DOI: doi:10.1002/cphc.201000436>. Experimental Section	1-18
A	WANG J et al. A one-step synthesis of porous V2O3@C hollow spheres as a high-performance anode for lithium-ion batteries. Chemical Communications 2018 Royal Society of Chemistry gbr. , 30/11/2017, Vol. 54, Nº 53, Páginas 7346 - 7349 [en línea][recuperado el 01/10/2023]. , ISSN 1359-7345 (print) ISSN 1364-548X (electronic), <DOI: doi:10.1039/c8cc03875a pubmed:29911212>. Experimental Section	1-18
A	TIAN Y et al. 3D flower-like NC@V2O3 constructed by nanoparticles for lithium-ion batteries. Materials Today Communications 20210901 Elsevier Ltd gbr. , 01/09/2021, Vol. 28 [en línea][recuperado el 01/10/2023]. , ISSN 2352-4928 (electronic), <DOI: doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102624>. 2.1. Material synthesis	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.10.2023

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01G, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, NPL, XPESP, XPI3E, XPIEE