

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 313**

21 Número de solicitud: 202330827

51 Int. Cl.:

B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)
C25B 11/077 (2011.01)
C25D 17/10 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

02.10.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.04.2025

Fecha de concesión:

18.08.2025

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.08.2025

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN UNIVERSITARIA SAN PABLO CEU
 (75.00%)
 C/ Isaac Peral nº 58
 28040 Madrid (Madrid) ES y
 UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
 (25.00%)**

72 Inventor/es:

**MAYANDI SUBRAMANIYAM, Chandrasekar;
 KUHN, Alois;
 GARCÍA ALVARADO, Flaviano y
 GARCÍA GONZÁLEZ, Ester**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la preparación de V₄O₉, material así obtenido y uso del mismo**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de V₄O₉, material así obtenido y uso del mismo.

La presente invención se refiere a un procedimiento directo y de bajo coste para la obtención de V₄O₉ que comprende las siguientes etapas: a) moler polvos prístinos micrométricos de V₂O₅ para obtener nanopartículas de V₂O₅, b) dispersar en acetonitrilo el V₂O₅ molido en la etapa a), c) calentar la dispersión obtenida en la etapa b) a temperaturas entre 180 y 250 °C durante un tiempo entre 8 y 12 h en un reactor cerrado, obteniendo así los sedimentos de V₄O₉, d) recoger los sedimentos de V₄O₉ obtenidas en la etapa c), lavado de los mismos. La invención también se refiere al óxido así obtenido y a su uso como material activo catódico en baterías de litio metal, de ion litio, de sodio metal o de ion sodio.

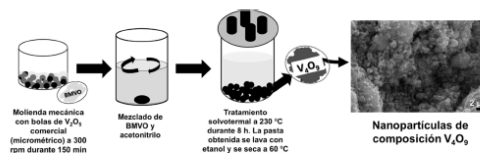


Fig. 2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 3 010 313 B2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de V₄O₉, material así obtenido y uso del mismo

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de V₄O₉, y al uso de dicho óxido como cátodo en baterías de ion litio o de ion sodio.

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 de litio metal, de ion litio, de sodio metal o de ion sodio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

La reducción y eliminación de las emisiones de gases de efecto invernadero sin obstaculizar la creciente demanda energética europea de 735 GW para 2050 han aumentado la dependencia de recursos energéticos renovables como el sol, las mareas, el viento, etc. Sin embargo, estas fuentes naturales intermitentes requieren dispositivos de almacenamiento de alta densidad energética y potencia, como baterías y supercondensadores, que almacenen la energía eléctrica en energía química y suministren electricidad cuando se necesite o se descargue. Las baterías poseen una alta densidad energética y una baja densidad de potencia, y viceversa en el caso de los supercondensadores. La tecnología de iones de litio, comercializada en los años 90 por Sony Inc., ha revolucionado el mundo de la electrónica con densidades de energía superiores, larga vida útil, baja autodescarga y bajo impacto ambiental. Desgraciadamente, algunas de las actuales baterías de ion litio (LIB) de última generación contienen elementos considerados críticos, como son litio o cobalto, cuya escasez no los hacen sostenibles (el litio sólo constituye el 0,0065% de la corteza terrestre), no son reciclables y, por tanto, tienen un coste elevado debido a su creciente demanda para fabricar vehículos eléctricos.

30

La gran abundancia de otro metal alcalino, como es el sodio, que ocupa el sexto lugar en el ranking con un contenido del 2,74% de las reservas de la corteza terrestre, ha ayudado a retomar la aparcada tecnología de batería de ion sodio (SIB) como sustituta de las LIB, ya que el coste de los compuestos de sodio es más bajo que los

35

correspondientes de litio. Sin embargo, debido al más bajo potencial electroquímico (-2,71 V) y al mayor radio atómico del Na^+ , la cantidad de sodio puesta en juego en una batería SIB es menos desarrollando menos capacidad mientras que por otro lado la cinética de difusión es más lenta. Por tanto, la SIB sería muy adecuada para en dispositivos de almacenamiento estacionarios donde el tamaño es un factor menos crítico.

La densidad energética de la batería se basa en el producto $Q (l) * E (q)$, donde E es la tensión media en el estado de carga (q) y Q es la capacidad suministrada a la corriente, I, de energía eléctrica almacenada por unidad de volumen y/o peso de la batería . La densidad energética y la seguridad exigen el desarrollo de un electrodo negativo (ánodo con bajo potencial de reducción respecto a litio o sodio y un electrodo positivo (cátodo) con alto potencial de reducción frente a litio o sodio. Los iones metálicos (Li^+/Na^+) deben poder insertarse de forma reversible en ambos electrodos. Los materiales de electrodo determinan los parámetros de la batería: capacidad, voltaje, y así su densidad energética, ciclabilidad o vida útil y seguridad. Hasta la fecha, se han desarrollado varios tipos de materiales para cátodo, como los óxidos de metales de transición, los olivinos, los polianiones y los análogos del azul de Prusia (PBA) (Baoqi Wang, Yu Han, Xiao Wang, Naoufal Bahlawane, Hongge Pan, Mi Yan and Yinzhu Jiang, *iScience* **2018**, 3, 110–133) tanto para LIBs como SIBs (Xianghua Zhang, Zongbin Zhang, Shitan Xu, Chen Xu, Xianhong Rui, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2306055). Aunque estas químicas catódicas están bastante consolidadas para las LIBs, el escenario es diferente para los SIBs: el tipo olivino, NaFePO_4 implica la síntesis indirecta mediante el método de intercambio iónico de iones de sodio en el LiFePO_4 prístino, mientras que los PBAs están afectados por la presencia de defectos/vacantes metálicos, las moléculas de agua zeolíticas en su red abierta y la escasa conductividad electrónica que impide alcanzar una alta densidad de energía. Los óxidos de vanadio con sus diferentes polimorfos (como V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, VO_2 , V_2O_3 , $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_6O_{13}) se estudian explícitamente como prometedores electrodos de próxima generación debido a los vastos recursos de vanadio en la corteza terrestre y sus estructuras abiertas únicas para la difusión 2D ultrarrápida entre capas con extraordinarias propiedades electroquímicas debido a la variedad de estados de oxidación (desde V^{2+} hasta V^{5+}). Los óxidos de vanadio estables (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3) son los más estudiados, mientras que los óxidos metaestables, como el V_4O_9 , están menos explorados. Este último posee una estructura ortorrómbica con diferentes poliedros en los que las pirámides VO_5 y los octaedros VO_6 están conectados

por átomos de oxígeno en los vértices de los tetraedros VO_4 con estados de oxidación V^{4+} y V^{5+} , respectivamente (Peng Hu, Ping Hu, Tuan Duc Vu, Ming Li, Shancheng Wang, Yujie Ke, Xianting Zeng, Liqiang Mai, Yi Long, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 4353) lo que lo convierte en un candidato atractivo para albergar iones Li^+ y Na^+ .

5

Normalmente, el V_4O_9 se sintetiza mediante la reducción del V_2O_5 utilizando agentes reductores de carbono, SO_2 y azufre entre 300 y 500 °C, pero a menudo se obtienen productos finales que contienen otros óxidos de vanadio (V_6O_{13} y VO_2) (Yamazaki, S.; Li, C.; Ohoyama, K.; Nishi, M.; Ichihara, M.; Ueda, H.; Ueda, Y. *J. Solid State Chem.* 2010, **183**, 1496. Kawashima, K.; Kosuge, K.; Kachi, S. *Chem. Lett.* 1975, **4**, 1131). El proceso solvotermal es un método más sencillo para reducir V_2O_5 a V_4O_9 utilizando varios disolventes reductores como el tetraetilenglicol y el tetrahidrofurano (THF) (Pang, H.; Dong, Y.; Ting, S. L.; Lu, J.; Li, C. M.; Kim, D.-H.; Chen, P. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 7790–7794.; Chine, M. K.; Sediri, F.; Gharbi, N. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3422.; Wang, Q.; Sun, T.; Zheng, S.; Li, L.; Ma, T.; Liang, J. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4497). Sin embargo, estos últimos son disolventes tóxicos. Además, el etilenglicol presenta alta viscosidad y alto punto de ebullición lo que implican altas temperaturas en el proceso solvotermal y un tedioso proceso de limpieza. Por otro lado, el THF es un líquido de bajo punto de ebullición, pero inflamable.

20

Con el fin de solventar los inconvenientes del estado de la técnica, la presente invención propone la síntesis mediante una reacción en un solo paso, esto es, sin necesidad de calcinación posterior, de nanopartículas de V_4O_9 mediante un método solvotermal versátil y fácilmente escalable para reducir V_2O_5 utilizando acetonitrilo, que es no viscoso, de bajo punto de ebullición y no inflamable, como disolvente reductor y demuestra las prestaciones como materiales catódicos de iones Li^+/Na^+ de las nanopartículas así obtenidas.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En la presente invención se presenta la síntesis de nanopartículas de V_4O_9 mediante un método solvotermal versátil y fácilmente escalable consistente en la reducción en condiciones solvotermales de V_2O_5 con acetonitrilo que es un disolvente reductor no viscoso, de bajo punto de ebullición, y no inflamable, no necesitándose ningún proceso posterior de recocido o calcinación. El óxido así obtenido presenta óptimas propiedades

35

para su uso como material activo catódico en baterías de iones Li^+ o Na^+ .

Tal y como han demostrado los inventores, el V_4O_9 en celdas con sodio metal como ánodo mostró una capacidad reversible de $121,3 \text{ mA h g}^{-1}$ a una corriente de 250 mA g^{-1} durante 4725 ciclos y de $103,9 \text{ mA g}^{-1}$ tras 5760 ciclos a la misma corriente, siendo esta una ciclabilidad nunca antes conseguida. Frente a litio metal como ánodo se ha conseguido $199,8 \text{ mA h g}^{-1}$ a 100 mA g^{-1} tras 1430 ciclos, lo que convierte al material preparado por este procedimiento en un electrodo positivo muy competitivo por su alta capacidad y su gran estabilidad frente a ciclados prolongados, factores clave para su desarrollo en dispositivos electroquímicos, como baterías, de gran duración y estables a muy largo plazo. Adicionalmente para dispositivos dirigidos a aplicaciones donde se requiera una potencia alta este material también encontraría utilidad dado que la capacidad mantiene valores altos, 50 y 100 mA g^{-1} respectivamente para Na y Li, a intensidad de corriente tan alta como 1000 mA cm^{-2} .

15

Por tanto, la presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento para la obtención de V_4O_9 que comprende las siguientes etapas:

- a) moler polvo de V_2O_5 para obtener nanopartículas de V_2O_5 ,
- b) dispersar en acetonitrilo el V_2O_5 molido en la etapa anterior,
- 20 c) calentar la dispersión obtenida en la etapa b) a temperaturas entre 180 y $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo entre 8 y 10 h en un reactor cerrado, obteniendo así los sedimentos de V_4O_9 ,
- d) recoger los sedimentos de V_4O_9 obtenidos en la etapa c), lavar y secar dichos sedimentos.

25

En la etapa a), preferiblemente se parte de polvos micrométricos de V_2O_5 (accesibles comercialmente), donde el tamaño micrométrico se refiere preferiblemente a partículas con un diámetro promedio generalmente de entre $0,7$ y $2 \text{ }\mu\text{m}$, según microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM).

30

La etapa a) puede llevarse a cabo por cualquier procedimiento que proporcione polvo de V_2O_5 con un tamaño de nanopartículas de V_2O_5 . Preferiblemente, la molienda de la etapa a) se realiza hasta obtener nanopartículas de V_2O_5 por debajo de los 700 nm de diámetro promedio y, más preferiblemente, entre 300 y 600 nm de diámetro promedio (tamaño determinado mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de

35

campo (FESEM)). Así, pueden emplearse distintos tipos de molinos de bolas como los planetarios o los vibratorios, tanto por vía húmeda como seca, siempre que se preserve la fase V_2O_5 en el proceso de molienda estando la reacción solvotermal (etapa c) más favorecida cuanto menor sea el tamaño.

5

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 favorable esta última, y a una velocidad entre 200 y 500 rpm, de preferencia 300 rpm.

10

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

15

En una realización más preferida, la dispersión de la etapa b) se prepara mediante agitación, preferiblemente agitación magnética a 300-400 rpm, de las nanopartículas de V_2O_5 en acetonitrilo durante 30-40 min.

20

En una realización más preferida, la dispersión preparada en la etapa b) presenta una relación de 500 a 100 mg de V_2O_5 , más preferible, 300 mg, por cada 50 mL de acetonitrilo.

25

En la etapa c) se produce la reacción de reducción y en una realización preferida de esta etapa c), la dispersión se calienta a 230 °C durante 8 h. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en un reactor cerrado o sellado, más preferiblemente, en un reactor hidrotermal de acero inoxidable.

30

Tras la etapa c) se forman en la mezcla de reacción unos sedimentos negros que corresponden al V_4O_9 de tamaño nanométrico formado. Estos sedimentos se separan preferiblemente mediante centrifugación y se lavan de manera preferida con etanol.

35

En una realización preferida, la etapa d) del procedimiento de la invención comprende el lavado y secado de los sedimentos, donde 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 8 h.

El procedimiento descrito para la etapa c) se realiza a temperaturas moderadas de entre 180 y 250 °C. No se requiere ninguna reacción posterior o etapa adicional de tratamiento térmico o recocido para su activación electroquímica (se entiende como tratamiento
5 térmico o de recocido, un tratamiento a temperaturas de al menos 400 °C (a 400° C y superiores). Por lo tanto, el proceso así descrito permite la obtención de V_4O_9 por reducción de V_2O_5 sin necesidad de un tratamiento térmico o recocido posterior. Entonces, en una realización preferida, el procedimiento de la invención consiste en las etapas a) a d).

10

Otra ventaja del procedimiento de la invención es que se trata de un procedimiento escalable, por lo que constituiría una estrategia efectiva para fabricar una cantidad industrial del correspondiente óxido.

15

Otro aspecto de la invención se refiere al material obtenido mediante el procedimiento anterior que consiste o consiste esencialmente en V_4O_9 en forma de nanopartículas, preferiblemente con un diámetro promedio menor a 100 nm, y aún más preferiblemente, con un diámetro promedio de entre 20 y 40 nanómetros, medido por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

20

El término “consiste esencialmente” significa que al menos 98 % en peso, con mayor preferencia al menos 99 % en peso y especialmente al menos 99,9 % en peso del componente es V_4O_9 ; el resto serían impurezas.

25

En una realización preferida, el V_4O_9 obtenido en forma de nanopartículas del tamaño indicado anteriormente presenta una estructura cristalina ortorrómbica y grupo espacial *Cmcm*, según se ha caracterizado mediante difracción de rayos X. Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras en polvo, fueron registrados en un equipo Bruker D8 utilizando radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) entre $2\theta = 10^\circ$ a 80° y se determinó
30 la fase cristalina presente y sus parámetros de red, utilizando el software de refinamiento FullProf.

El procedimiento de la invención, así como el V_4O_9 obtenido, presenta las siguientes ventajas:

35

- La síntesis a través de una reacción química en un solo paso, muy escalable, sin

necesidad de calentamiento posterior ni de adición de costosos materiales carbonáceos de alta porosidad, hacen del óxido obtenido mediante el procedimiento de la presente invención un material económicamente competitivo.

- 5 • El V_4O_9 obtenido se emplea como único material activo para ser utilizado como cátodo en baterías de ion litio o ion sodio, sin necesidad de recubrimiento con carbono, dado su carácter de conductor electrónico.
- Presenta propiedades óptimas como material activo para cátodos de baterías recargables del tipo de litio metal, ion litio, sodio metal o de ion sodio.
- 10 • El material exhibió una excelente capacidad reversible frente a litio metal a diferentes densidades de corriente siendo por ejemplo de 331,4 mA h g⁻¹ a 10 mA g⁻¹, 200 mA h g⁻¹ a 100 mA g⁻¹ y 100 mA h g⁻¹ a 1000 mA g⁻¹, y 199,6 mA h g⁻¹ tras volver a 100 mA g⁻¹ después de 110 ciclos (Figura 5).
- El material exhibió una excelente capacidad reversible frente a litio metal sometido a ciclados largos siendo por ejemplo la capacidad 199,8 mA h g⁻¹ a 100 mA g⁻¹ tras 15 1430 ciclos mostrando una eficiencia coulombica cercana al 100% (Figura 5).
- El material exhibió una excelente capacidad reversible frente a sodio metal a diferentes densidades de corriente siendo por ejemplo de 200,7 mA h g⁻¹ a 50 mA g⁻¹, y 50,9 mA h g⁻¹ a 1000 mA g⁻¹, y 159 mA h g⁻¹ tras volver a 50 mA g⁻¹ después de 100 ciclos (Figura 6).
- 20 • El material exhibió una excelente capacidad reversible frente a sodio metal sometido a ciclados largos siendo por ejemplo la capacidad 121,3 mA h g⁻¹ a 250 mA g⁻¹ tras 4725 ciclos y 103,9 mA h g⁻¹ tras 5760 ciclos con una eficiencia coulombica cercana al 100% (Figura 6).

25 Por tanto, debido a las propiedades que presenta el óxido obtenido, otro aspecto de la invención se refiere al uso del V_4O_9 obtenido mediante el procedimiento de la presente invención, como material activo, preferiblemente como único material activo en electrodos de baterías de litio metal, de sodio metal, de ion litio o de ion sodio. De manera más preferida, la invención se refiere al uso del V_4O_9 en forma de nanopartículas
30 obtenido mediante el procedimiento de la presente invención como material activo en cátodos de baterías de litio metal o de sodio metal o de ion litio o de ion sodio.

Un último aspecto de la invención se refiere a un electrodo, preferiblemente cátodo, que comprende el V_4O_9 obtenido mediante el procedimiento de la presente invención.
35 Preferiblemente, este óxido está presente en el electrodo como único material activo.

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

5

En otra realización preferida, el electrodo comprende además un aglutinante y un agente 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 agente conductor es seleccionado también de entre los usados habitualmente en la fabricación de electrodos como carbón amorfo conductor y negro de acetileno.

En una realización preferida, el V_4O_9 se encuentra en el electrodo (como único material activo) en un porcentaje entre el 70 y el 90% en peso.

15

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

En una realización preferida, el electrodo consiste en el V_4O_9 , un aglutinante y un agente conductor, por lo que la suma de todos ellos en peso será del 100%.

20

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 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.

25

30 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Fig. 1. Morfología de (a) V_2O_5 comercial de partida; (b) nanopartículas de V_2O_5 obtenidas tras molienda en molino de bolas (BMVO)

35 **Fig. 2.** Esquema del procedimiento de síntesis de nanopartículas de V_4O_9 .

Fig. 3. (a) Patrones de difracción de rayos X de V_2O_5 comercial, V_2O_5 tras molienda (BMVO) y nanopartículas de V_4O_9 ; (b) Resultado gráfico del refinamiento Rietveld de nanopartículas de V_4O_9 ; (c) Estructura de V_4O_9 proyectada sobre el plano *ac* (izquierda) y el plano *ab*. Se muestra la celda unidad.

5

Fig. 4. Micrografía electrónica de transmisión mostrando los cristalitos que constituyen el material, diámetro promedio 20-40 nm.

Fig. 5. Comportamiento electroquímico de V_4O_9 frente al litio. (a) espectro de impedancia en condiciones de circuito abierto; (b) voltamperograma cíclico a un barrido de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$; (c) evolución de la cantidad de litio insertada en las nanopartículas V_4O_9 y V_2O_5 ; (d) variación de la capacidad con el número de ciclos a diferentes densidades de corriente, estabilidad y eficiencia coulombica para ciclado prolongado a 100 mA g^{-1} .

Fig. 6. Comportamiento electroquímico de V_4O_9 frente a sodio. (a) Espectro de impedancia en condiciones de circuito abierto; (b) voltamperograma cíclico a un barrido a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$; (c) variación de la capacidad a diferentes densidades de corriente; (d) variación de la capacidad descarga-carga de las nanopartículas de V_4O_9 ; (d) variación de la capacidad con el número de ciclos a diferentes densidades de corriente, estabilidad y eficiencia coulombica para ciclado prolongado a 250 mA g^{-1} .

20

EJEMPLOS

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

25

Métodos experimentales

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

30

Síntesis de nanopartículas de V_4O_9

Los polvos comerciales de V_2O_5 (Sigma Aldrich) se molieron en seco con una proporción de peso de bola a polvo de 20:1 a 300 rpm durante 150 minutos (Molino planetario de Fritsch; Modelo: Pulverisette 7). El V_2O_5 molido recogido se marcó como BMVO. Para preparar las nanopartículas de V_4O_9 : Se dispersaron 300 mg de BMVO en 50 mL de

35

acetoniitrilo mediante agitación magnética a 300-400 rpm durante 30-40 minutos. La dispersión se depositó en un contenedor o vaso de teflón de 125 ml y se introdujo y selló en un reactor hidrotermal de acero inoxidable. El conjunto se calentó en un horno a 230 °C durante 8 h. Tras enfriarse a temperatura ambiente, se recogieron los
5 sedimentos negros mediante centrifugación, y se lavaron varias veces con etanol antes de secarlos a 60 °C durante toda la noche. A continuación, los polvos se molieron y se etiquetaron como V_4O_9 .

Caracterización estructural y morfológica del material obtenido

10 Se midió la difracción de rayos X (Bruker D8) de las muestras en polvo, etiquetadas como V_4O_9 , utilizando la radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) entre $2\theta = 5^\circ$ y 80° y se realizó refinamiento estructural para determinar las fases y sus estructuras cristalinas utilizando el software de refinamiento FullProf. El análisis morfológico y composicional se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo
15 (FESEM, Thermo Fisher Scientific, Modelo: Prisma E) acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), respectivamente. La caracterización por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en un microscopio JEOL JEM 3000F con un voltaje de aceleración de 300 kV.

20 Caracterización electroquímica

La muestra de V_4O_9 se ensayó electroquímicamente como electrodo positivo frente a litio o sodio metal en configuración de media celda. El V_4O_9 se mezcló con carbón super P (agente conductor) fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante, con una proporción en peso respectiva de 7:2:1, utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como
25 disolvente. La mezcla (barbotina o pasta) se depositó como una capa fina, sobre un colector de corriente de aluminio recubierto de carbono utilizando la técnica de colado en cinta y un depósito de barbotina (o pasta) con apertura de $20 \mu\text{m}$. Posteriormente se secó al vacío a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche (aprox. 10 h). El electrodo se cortó en forma de disco con un diámetro de 12 mm y un peso de material activo de $\sim 0,75 - 1,5 \text{ mg cm}^{-2}$
30 aproximadamente. Se ensamblaron celdas electroquímicas tipo botón (CR 2032) dentro de una caja seca llena de argón mantenida a un nivel de 0,1 ppm de H_2O y 0,1 ppm de O_2 . El electrodo de V_4O_9 se utilizó como electrodo de trabajo o cátodo mientras que discos de litio o sodio metal se utilizaron como contraelectrodos (ánodo) y electrodos de referencia separando ánodo y cátodo mediante un separador de fibra de
35 vidrio de Whatman (Grado: G/F) impregnado con los electrolitos respectivos:

LiFSI:PYR14 FSI de Solvionic (relación 2:3 mol) para las celdas de litio y NaFSI:PYR13 FSI 1:9 (relación mol) de Solvionic para las células de sodio. Todas las celdas mostraron un voltaje de circuito abierto (OCV) de ~3,2 - 3,4 V después de reposo durante 24 h. Estas celdas se sometieron a ciclos (descarga-carga) entre 1,0 - 3,5 V para las celdas de sodio y entre 1,5 - 4,0 V para las celdas de litio a una densidad de corriente constante (en mA g⁻¹) utilizando un ciclador de baterías multicanal Neware (Neware CT-4000, China) y un ciclador de baterías multicanal Arbin (Arbin Instruments (EE.UU.). El voltamperograma cíclico (CV) y la impedancia se midieron con un instrumento BioLogic VMP3 (BioLogic, Francia).

10

Resultados

El V₂O₅ de partida, comercial, de Sigma Aldrich (CAS: 1314-62-1) está formado por grandes trozos de agregados de micropartículas. Tras la molienda en seco a 300 rpm durante 150 minutos, las micropartículas se reducen a nanopartículas (Figura 1) (etiquetadas como BMVO) sin ningún cambio en la fase cristalina de V₂O₅ detectable por difracción de rayos X. Estas nanopartículas BMVO se utilizaron en la síntesis de V₄O₉ mediante un proceso solvotermal económico.

La figura 2 muestra el esquema de la síntesis de nanopartículas de V₄O₉ mediante una reacción química en un solo paso en condición solvotermal. El material de partida consiste en aglomerados de partículas de V₂O₅ de tamaño micrométrico (V₂O₅ comercial) que luego se obtienen como partículas de V₂O₅ de tamaño nanométrico mediante la técnica de molienda con bolas en seco. El V₂O₅ molido con bolas (BMVO) se dispersa en el disolvente acetonitrilo durante 30-40 minutos. Tras someterlo a un proceso solvotermal a 230 °C durante 8 h, se produce la reacción química de reducción que produce nanopartículas de V₄O₉ sin necesidad de reacción química posterior (recocido o calcinación) y sin emplear ninguna atmósfera reductora o tóxica (NH₃ o H₂).

El patrón de difracción de rayos X de V₄O₉, obtenido con este método de síntesis de baja temperatura, se ha indexado completamente en el sistema ortorrómbico y grupo espacial *Cmcm*. Mediante el refinamiento estructural realizado (Figura 3a) se han obtenido los parámetros reticulares para la celda unidad ortorrómbica $a = 10,3814(9)$ Å, $b = 8,1667(9)$ Å, $c = 16,595(2)$ Å y con un volumen de celda unidad = 1407,0(3) Å³. Los parámetros cristalográficos más importantes del refinamiento estructural de V₄O₉, tales como posiciones atómicas en forma de coordenadas fraccionarias, factores de Debye-

35

Waller o de desplazamiento atómico isotrópico y ocupaciones se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

Átomo	Posición Wyckoff	x	Y	z	B_{iso}	Ocup.
V1	8f	0.5	0.2080(6)	0.1583(4)	0.15(3)	1
V2	8f	0	0.3459(9)	0.1304(3)	0.15(3)	1
V3	16h	0.2118(4)	0.0102(6)	0.0979(2)	0.15(3)	1
O1	4c	0	0.309(3)	0.25	0.9(1)	1
O2	4c	0.5	0.240(3)	0.25	0.9(1)	1
O3	8e	0.201(2)	0	0	0.9(1)	1
O4	8f	0	0.332(2)	0.005(1)	0.9(1)	1
O5	16h	0.3709(9)	0.040(2)	0.1299(6)	0.9(1)	1
O6	16h	0.127(1)	0.222(2)	0.1165(8)	0.9(1)	1
O7	16h	0.364(1)	0.332(2)	0.1262(8)	0.9(1)	1

- 5 Según la Figura 3c, la estructura de V_4O_9 consiste en pirámides de base cuadrada $V(1)O_5$ (gris claro) compartiendo vértices de oxígeno del plano basal con cuatro tetraedros $V(3)O_4$ (gris oscuro) en el plano ab y el vértice de oxígeno apical con otra pirámide de base cuadra $V(1)O_5$ a lo largo del eje c . Además, las pirámides $V(1)O_5$ (gris claro) comparten una arista de oxígeno con octaedros $V(2)O_6$ (gris intermedio) en el
- 10 plano ab , siendo estos octaedros $V(2)O_6$ conectados entre sí por un vértice común de oxígeno a lo largo del eje c . La conexión entre los tres tipos de poliedros $V(1)O_5$, $V(2)O_6$ y $V(3)O_4$ da lugar a una estructura tridimensional abierta apropiada para albergar iones de litio y de sodio.
- 15 La micrografía electrónica de transmisión que se muestra en la Figura 4 indica una morfología muy apropiada para los fenómenos de intercalación, confirmando la dimensión nanométrica de las partículas (tamaño medio 20-40 nm) en forma de escamas.
- 20 El óxido reducido V_4O_9 así preparado mostró un excelente rendimiento electroquímico cuando se probó como electrodo positivo (cátodo) frente litio y sodio metal en configuración de celda tipo botón.

V₄O₉ frente a litio:

La figura 5 muestra el comportamiento electroquímico del V₄O₉ como electrodo positivo frente a litio metal entre 1,5 y 4,0 V. El V₄O₉ mostró una baja resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de ~92,4 Ohm (Figura 5a) y múltiples picos redox en la primera descarga, lo que demuestra los mecanismos de intercalación que implican múltiples transferencias de electrones (Figura 5b). A una densidad de corriente de 10 mA g⁻¹, V₄O₉ intercala ~6 Li⁺ en comparación con los sólo 3 Li⁺ de las nanopartículas de V₂O₅ (Figura 5c), lo que corresponde a una capacidad específica de descarga de 464,8 mA h g⁻¹ (con una primera eficiencia coulombica del 75,3%) frente a ~442 mA h g⁻¹ de V₂O₅. Al someterlo a pruebas en las que se varía la densidad de corriente (en el rango 10-1000 mA g⁻¹), el V₄O₉ proporcionó una capacidad reversible de 331,4 mA h g⁻¹ a 10 mA g⁻¹, 200 mA h g⁻¹ a 100 mA g⁻¹ y 100 mA h g⁻¹ a 1000 mA g⁻¹ y 199,6 mA g⁻¹ al volver a 100 mA g⁻¹ después de 110 ciclos y una capacidad reversible estable durante ciclado prolongado, alcanzando 199,8 mA h g⁻¹ a 100 mA g⁻¹ tras 1430 ciclos, y una eficiencia coulombica cercana al 100% (Figura 5d), lo que lo convierte en un electrodo positivo adecuado para aplicaciones de baterías de litio metal y de ion litio. ventajoso en comparación con otros óxidos de vanadio propuestos como electrodos o con el propio V₄O₉ sintetizado por un método más costoso y con reactivos tóxicos y difícilmente manejables como el amoníaco gaseoso (Ver Tabla 2).

5 Tabla 2. Comportamiento electroquímico de V_4O_9 comparado con óxidos de vanadio que han sido propuestos como electrodos positivos de baterías de litio y los parámetros electroquímicos más importantes cuando estos se encuentran disponibles. Se listan las desventajas más significativas de la síntesis de otros cátodos y en el caso de no encontrarse desventajas significativas se indican respecto a su actividad electroquímica. Se listan también las referencias correspondientes. (C/h indica una carga en n horas)

Método de síntesis y morfología [referencia]	Ventaja/Desventaja en relación con la síntesis (Carga másica del electrodo (mg cm^{-2}) con composición, en relación de peso: Materia activa (MA): Super C: Aglutinante)	Voltaje operativo frente a litio metal (V)	Capacidad de descarga / carga inicial a la densidad de corriente indicada (mA g^{-1})	Retención de capacidad (mA h g^{-1}) tras los ciclos indicados (ciclos) y a la corriente indicada	Capacidad (mA h g^{-1}), para el ciclo indicado (ciclo) y a altas corrientes (mA g^{-1})
Síntesis solvotermal de nanopartículas de V_4O_9 en un solo paso de reacción [La presente invención]	Reacción en un solo paso (230 °C, 8 h); Reactivos no tóxicos ni inflamables. Sin calcinación posterior. (~1,3 mg cm^{-2} , 7:2:1)	1,5 – 4,0	464,8/442 a 10 mA g^{-1}	199,8 (1430) a 100 mA g^{-1}	100 (10) 1000
V_4O_9 preparado por reducción de V_2O_5 con una corriente de NH_3/Ar . [1]	<i>Uso de reactivos agresivos, tóxicos y difíciles de manejar ($\text{NH}_3(\text{g})$). Menor capacidad inicial. Menor ciclabilidad. Sin información sobre comportamiento a alta corriente. (2 - 3 mg cm^{-2}, 80:12:8)</i>	1,8 – 3,5	320/ 286 a $C/10$	225 (50) a $C/10$	-
V_2O_5 esponjoso y altamente cristalino	Alto consumo de energía para la síntesis (12 h, 550	2,5 – 4,0	131,9 / - a 50 mA g^{-1}	83,8 (100) a 50 mA g^{-1}	36,7 (4) 1000

ES 3 010 313 B2

mediante un método de autoensamblaje espontáneo con tensioactivos. [2]	°C); (0,8 – 1,5 mg cm⁻², 80:1:1)				
Composites de V ₂ O ₅ y nanotubos de carbono de pared sencilla obtenidos por reacciones de hidrólisis y policondensación de triisopropóxido de vanadilo.[3]	Alto consumo de energía para la síntesis de nanotubos de carbono de pared sencilla por CVD y uso de reactivos caros (triisopropóxido de vanadilo)	2,0 – 4,0	330/ -	210 (200) a 1C (1C = 250 mA h g ⁻¹)	210 (3) a 10C (1C = 250 mA h g ⁻¹)
Fibras de V ₂ O ₅ recubiertas de carbón conductor obtenidas por electrospinning Electrospun nanofibers coated on conductive carbon.[4]	Alto consumo de energía para la síntesis (450 °C)	2,0 – 4,0	164/NA a 0,75C (294 mA h g ⁻¹)	~100 (300) a 0,75C 294 mA h g ⁻¹)	~75 (10) a 6C (1C = 294 mA h g ⁻¹)
V ₂ O ₅ con morfología de flores obtenido por síntesis solvoterman y posterior calcinación.[5]	Alto consumo de energía para para calcinación (400 °C); Sin datos de su comportamiento a corrientes altas	2,0 – 4,0	289/NA a 300 mA g ⁻¹	200 (100) a 300 mA g ⁻¹	-
Microesferas de V ₂ O ₅ ensambladas con nanohojas jerárquicas por método solvotermal seguido de calcinación .[6]	Alto consumo de energía para para calcinación (600 °C); Sin datos de su comportamiento a corrientes altas (1 mg cm⁻², 7:2:1)	2,0 – 4,0	275,7/274,4 a 1 C	200 (500) a 5 C	NA

Composite de nanotubos de carbono de multi pared y V ₂ O ₅ y preparados por auto ensamblado electrostático seguido de calcinación.[7]	Alto consumo de energía para para calcinación (400 °C). Sin datos de su comportamiento a corrientes altas. Uso de reactivos caros (nanotubos de carbono)	2,0 – 4,0	206,4/- a 0,2 C	~100 (150) a 0,2 C	NA
V ₆ O ₁₃ fibroso preparado por método hidrotermal. [8]	Alto consumo de energía para para calcinación (350 °C); Baja ciclabilidad (7:2:1)	1,5 – 4,0	350/- a 42 mA g ⁻¹	240,8 (100) a 42 mA g ⁻¹	~240 (5) a 420 mA g ⁻¹
VO ₂ (B) microsphere is synthesized via one-pot and template-free hydrothermal method[9]	Sin desventajas reseñable en cuanto al método de síntesis. <i>Menor ciclabilidad demostrada y sin datos a muy altas corrientes. (7:2:1)</i>	2,0 – 4,0	238,9/287 a 50 mA g ⁻¹	172 (350) a 300 mA g ⁻¹	150 (5) a 300 mA g ⁻¹
VO ₂ (B) nanorod aggregated urchin-type structure by hydrothermal method.[10]	Sin desventajas reseñable en cuanto al método de síntesis. <i>Menor ciclabilidad demostrada. (2,5 mg cm⁻², 95,7:0,3:4)</i>	2,0 – 4,0	302/- a 0,3 C	248 (200) a 3 C	~225 (10) a 6 C

Nota:

- 5 a) En un artículo [1] previo se había propuesto V₄O₉ como electrodo positivo de baterías de ion litio pero éste es sintetizado por otra vía menos conveniente y por ello se compara con sus prestaciones siendo más ventajosa la invención descrita en esta patente tanto respecto a la síntesis como también en términos de prestaciones electroquímicas.
- b) Se compara también la síntesis y las prestaciones con otro óxido de vanadio V₂O₅ y (sus polimorfos).
- 10 c) El material descrito en la presente patente se obtiene mediante un proceso de síntesis más conveniente que no necesita tratamiento térmico posterior a la reacción hidrotermal como sí ocurre en otros materiales reportados [2-8] con excepción de los descritos en las referencias [9-10])
- d) El material de la presente patente exhibe la capacidad inicial más alta (464,8 mA h g⁻¹) y una excelente capacidad (199,8 mA h g⁻¹ at 100 mA g⁻¹ y durante un muy elevado número de ciclos (1430) comparado con el resto de valores reportados, incluyendo los reportados en [9,10] que tan solo reportan 350 y 200 respectivamente.
- 15 e) Referencias de la Tabla 2:

- [1] P. Senguttuvan, E. Lee, B. Key, C.S. Johnson, *Frontiers in Chemistry*, 11 (2023).
- [2] R.C. McNulty, K. Penston, S.S. Amin, S. Stal, J.Y. Lee, M. Samperi, L. Pérez-García, J.M. Cameron, L.R. Johnson, D.B. Amabilino, G.N. Newton, *Angewandte Chemie International Edition*, 62 (2023) e202216066.
- 5 [3] D.A. Ilatovskii, D.V. Krasnikov, A.E. Goldt, S. Mousaviihashemi, J. Sainio, E.M. Khabushev, A.A. Alekseeva, S.Y. Luchkin, Z.S. Vinokurov, A.N. Shmakov, A. Elakshar, T. Kallio, A.G. Nasibulin, *RSC Advances*, 13 (2023) 25817-25827.
- [4] M. Wilhelm, R. Adam, A. Bhardwaj, I. Neumann, S.H. Cho, Y. Yamada, T. Sekino, J. Tao, Z. Hong, T. Fischer, S. Mathur, *Advanced Engineering Materials*, 25 (2023) 2200765.
- 10 [5] H. Pang, Q. Song, P. Tian, J. Cheng, N. Zou, G. Ning, *Materials Letters*, 171 (2016) 5-9.
- [6] Y. Dong, H. Wei, W. Liu, Q. Liu, W. Zhang, Y. Yang, *Journal of Power Sources*, 285 (2015) 538-542.
- [7] Z. Wang, H. Huang, L. Zeng, Y. Wang, L. Lv, C. Dai, W. Mao, X. Chen, D. Fang, *Electrochimica Acta*, 305 (2019) 101-115.
- 15 [8] X. Wu, Z. Zou, Q. Yang, Y. Zhang, *Materials Letters*, 235 (2019) 176-179.
- [9] S.K. Park, P. Nakhanivej, K.H. Shin, J.S. Yeon, M.S. Kang, J.B. Lee, H.J. Kim, W.G. Hong, H.S. Park, *Journal of Alloys and Compounds*, 842 (2020) 155721.
- [10] S.-Y. Lim, *Solid State Sciences*, 96 (2019) 105949.

20

V₄O₉ frente a sodio:

Hasta la fecha, nunca se había propuesto el V₄O₉ como electrodo positivo para pilas de ion sodio. A diferencia del comportamiento en la celda frente a litio metal, el V₄O₉ mostró frente a sodio metal mostró un comportamiento pseudocapacitivo, ya que no se observaron picos redox significativos en el diagrama CV (Figura 6b). No obstante, no se descarta una contribución difusiva dada la presencia de un elemento Warburg en el espectro de impedancia a baja frecuencia (Figura 6a).

25

Como se preveía, debido al menor potencial electroquímico del sodio y al elevado radio iónico del Na⁺, el V₄O₉ mostró una capacidad más baja frente al sodio en comparación con el litio como es habitual cuando se comparan ambas tecnologías, pero V₄O₉ resulta ser muy competitivo frente a otros compuestos de vanadio para baterías de sodio metal y de ion sodio (Ver Tabla 3).

30

El V₄O₉ presenta una excelente retención de capacidad a diferentes densidades de corriente (10-1000 mA g⁻¹) desarrollando una muy elevada capacidad reversible de 270,7 mA h g⁻¹ a 10 mA g⁻¹, 200,7 mA h g⁻¹ a 50 mA g⁻¹, 50,9 mA h g⁻¹ a 1000 mA g⁻¹, y 159 mA g⁻¹ tras volver a 50 mA g⁻¹ después de 100 ciclos (Figura 6c). Para comprobar su ciclabilidad, el V₄O₉ se sometió a un ciclado muy prolongado a a 250 mA g⁻¹

35

desarrollando una capacidad de 121,3 mA h g⁻¹ tras 4725 ciclos y 103,9 mA h g⁻¹ tras 5760 ciclos y una alta eficiencia coulombica (cercana al 100%) durante tal elevado número de ciclos (Figura 6e), lo que lo convierte en un electrodo positivo muy adecuado para aplicaciones de baterías de sodio metal y de ion sodio

5

Tabla 3. Comportamiento electroquímico de V₄O₉ comparado con óxidos de vanadio que han sido propuestos como electrodos positivos de baterías de sodio y los parámetros electroquímicos más importantes cuando estos se encuentran disponibles. Se listan las desventajas más significativas de la síntesis de otros cátodos y en el caso de no encontrarse desventajas significativas se indican respecto a su actividad electroquímica. Se listan también las referencias correspondientes. (C/n indica una carga en *n* horas).

10

Método de síntesis y morfología [referencia]	Ventaja/Desventaja en relación con la síntesis (Carga másica del electrodo (mg cm ⁻²) con composición, en relación de peso: Materia activa (MA): Super C: Aglutinante)	Voltaje operativo frente a sodio metal (V)	Capacidad de descarga inicial a la densidad de corriente indicada (mA g ⁻¹)	Retención de capacidad (mA h g⁻¹) tras los ciclos indicados (ciclos) y a la corriente indicada	Capacidad (mA h g⁻¹), para el ciclo indicado (ciclo) y a altas corrientes (mA g⁻¹)
Síntesis solvotermal de nanopartículas de V₄O₉ en un solo paso de reacción [La presente invención]	Reacción en un solo paso (230 °C, 8 h); Reactivos no tóxicos ni inflamables. Sin calcinación posterior. (~1.3 mg cm ⁻² , 7:2:1)	1,0 – 3,5	318, a 10 mA g ⁻¹	103,9 (5760) a 250 mA g ⁻¹	50,9 (5) 1000
V ₂ O ₅ estructurado en bicapa crecido electroquímicamente [1]	La carga de masa del electrodo es muy baja: ~0,2 mg cm ⁻²	1,5 – 4,0	236 a 10 mA g ⁻¹	202 (500) a 10 mA g ⁻¹	65 (5) 500
V ₂ O ₅ crecido electroquímicamente	Alto consumo de energía por calcinación	1,5 – 3,8	250 a 20 mA g ⁻¹	213 (120) a 20 mA g ⁻¹	150 (NA) 630

ES 3 010 313 B2

camente [2]	<i>posterior a 500 °C (84:8:8)</i>				
Xerogeles de V ₂ O ₅ .nH ₂ O preparados por liofilización [3]	<i>Alto consumo de energía por tratamiento intermedio a 800 °C; (2 - 3 mg cm⁻², 7:2:1)</i>	1,0 – 4,0	338 a 50 mA g ⁻¹	180 (30) a 100 mA g ⁻¹	96 (5) 1000
Disordered bilayered V ₂ O ₅ .nH ₂ O by sputtering technique over vertically aligned carbon nanofibers[4]	<i>La carga de masa del electrodo es muy baja , ~0,14 mg cm⁻²</i>	1,0 – 4,0	277 a 250 mA g ⁻¹	75 (100) a 625 mA g ⁻¹	52 (5) 1500
Xerogel V ₂ O ₅ intercalado con polietilenglicol obtenido por método hidrotermal [5]	<i>Tiempo corto de reacción (2 h) pero tratamiento posterior a 200 °C); (7:2:1)</i>	1,0 – 4,0	~142 a 100 mA g ⁻¹	110 (100) a 100 mA g ⁻¹	~25 (5) 1000
β-V ₂ O ₅ obtenido a alta presión y alta temperatura[6]	<i>Alto consumo de energía para la síntesis (800 °C, 30 min.) y síntesis de alta presión no escalable (40.000 atmósferas) (8:1:1)</i>	2,0 – 3,6	132 a C/10	~75 (55) a C/10	~0 (5) a 1C
γ'-V ₂ O ₅ , preparado por oxidación química de γ-LiV ₂ O ₅ sintetizado a su vez por el	<i>Síntesis a través de reacción en dos pasos y alta temperatura (16 mg cm⁻² 80: 7,5 (acetylene black): 7,5 (grafito): 5 (teflón)</i>	1,75 – 4,0	147 a 2,5 mA g ⁻¹	-	70 (70) 147 a 50 °C

ES 3 010 313 B2

método de reducción carbótermal[7]					
V ₂ O ₅ con estructura tipo esponja autoensamblada por liofilización a partir de nanohojas de V ₂ O ₅ [8]	Sin desventaja significativas en método de síntesis. Menor retención de capacidad. Menor ciclabilidad demostrada. Menor capacidad a altas corriente. (7:2:1)	1,25 – 4,0	216 a 20 mA g ⁻¹	75 (100) a 100 mA g ⁻¹	~46 (5) 600
Nanohilos de V ₂ O ₅ sintetizados por método hidrotermal [9]	<i>Se hace necesario una segunda etapa de calentamiento a 200 °C; (~0,7 mg cm⁻², 7:2:1)</i>	1,0 – 4,0	217/- a 100 mA g ⁻¹	78 (100) a 100 mA g ⁻¹	28 (5) 1000
Composite nano-V ₂ O ₅ /carbon por molienda mecánica [10]	<i>Se hace necesario una segunda etapa de calentamiento a 400 °C; (1,5 mg cm⁻², 93:0:7)</i>	1,2 – 4,0	195/- a 15 mA g ⁻¹	250 (30) a 15 mA g ⁻¹	170 (5) 294
Nano hilos de VO ₂ sintetizados mediante un proceso hidrotermal y liofilización posterior en presencia de grafeno [11]	<i>Síntesis compleja, consumo de energía en proceso de liofilización, uso de un aditivo caros (grafeno). Se hace necesario una segunda etapa de calentamiento a 400 °C; (0,42 mg cm⁻², 7:2:1)</i>	1,0 – 4,0	271,1/- a 10 mA g ⁻¹	115 (100) a 100 mA g ⁻¹	52 (10) 1000
Micro-V ₆ O ₁₃ preparado por síntesis hidrotermal [12]	Sin desventaja significativas en método de síntesis (7:2:1)	1,5 – 3,5	226/ NA a 20 mA g ⁻¹	118 (30) a 160 mA g ⁻¹	118 (30) 160

Notas:

- 5 f) En esta patente se reporta por primera vez V_4O_9 como cátodo de sodio de alta capacidad. Es comparado con otros óxidos de vanadio de diferente composición y estequiometría, como V_2O_5 en sus diferentes formas o V_6O_{13} .
- g) La síntesis de V_4O_9 consiste en una síntesis solvotermal de un solo paso de reacción sin proceso de recocido posterior a alta temperatura, a diferencia de otras literaturas reportadas (excluyendo las literaturas [1, 4, 7, 8, 12,])
- 10 h) V_4O_9 presenta la mayor capacidad de primera descarga de $318,9 \text{ mA h g}^{-1}$ excluyendo [3] y una excelente capacidad reversible de $103,9 \text{ mA h g}^{-1}$ a 250 mA g^{-1} durante 5760 ciclos, la más alta ciclabilidad reportada.
- i) Referencias de la Tabla 3:
- [1] H.-Y. Li, C.-H. Yang, C.-M. Tseng, S.-W. Lee, C.-C. Yang, T.-Y. Wu, J.-K. Chang, *Journal of Power Sources*, 285 (2015) 418-424.
- 15 [2] S. Tepavcevic, H. Xiong, V.R. Stamenkovic, X. Zuo, M. Balasubramanian, V.B. Prakapenka, C.S. Johnson, T. Rajh, *ACS Nano*, 6 (2012) 530-538.
- [3] Q. Wei, J. Liu, W. Feng, J. Sheng, X. Tian, L. He, Q. An, L. Mai, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8070-8075.
- [4] E. Brown, J. Acharya, A. Elangovan, G.P. Pandey, J. Wu, J. Li, *Energy Technology*, 6 (2018) 2438-2449.
- 20 [5] J. Ji, Y. Li, Z. Zhang, J. Jiang, Z. Lu, P. Xu, S. Xiao, J. Yao, *Materials Letters*, 270 (2020) 127752.
- [6] R. Córdoba, A. Kuhn, J.C. Pérez-Flores, E. Morán, J.M. Gallardo-Amores, F. García-Alvarado, *Journal of Power Sources*, 422 (2019) 42-48.
- [7] M. Safrany Renard, N. Emery, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, *Electrochimica Acta*, 252 (2017) 4-11.
- 25 [8] K. Zhu, C. Zhang, S. Guo, H. Yu, K. Liao, G. Chen, Y. Wei, H. Zhou, *ChemElectroChem*, 2 (2015) 1660-1664.
- [9] Y. Li, J. Ji, J. Yao, Y. Zhang, B. Huang, G. Cao, *Science China Materials*, 64 (2021) 557-570.
- 30 [10] G. Ali, J.H. Lee, S.H. Oh, B.W. Cho, K.-W. Nam, K.Y. Chung, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 6032-6039.
- [11] X. Hu, Z. Zhao, L. Wang, J. Li, C. Wang, Y. Zhao, H. Jin, *Electrochimica Acta*, 293 (2019) 97-104.
- [12] H. Fei, Y. Lin, M. Wei, *Journal of Colloid and Interface Science*, 425 (2014) 1-4.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de V_4O_9 que comprende las siguientes etapas:
 - a) moler polvo de V_2O_5 para obtener nanopartículas de V_2O_5 ,
 - 5 b) dispersar en acetonitrilo el V_2O_5 molido en la etapa a),
 - c) calentar la dispersión obtenida en la etapa b) a temperaturas entre 180 y 250 °C durante un tiempo entre 8 y 10 h en un reactor cerrado, obteniendo así los sedimentos de V_4O_9 ,
 - d) recoger los sedimentos de V_4O_9 obtenidos en la etapa c), lavar y secar dichos
- 10 sedimentos.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, donde la etapa a) de molienda se lleva a cabo mediante un molino de bolas planetario.

- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, donde la relación de peso de bola a polvo es de entre 10:1 y 20:1 y/o a una velocidad de entre 200 y 500 rpm.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa a) de molienda se lleva a cabo hasta obtener nanopartículas de V_2O_5 con un diámetro
- 20 promedio inferior a 700 nm.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la dispersión preparada en la etapa b) comprende entre 100 y 500 mg de V_2O_5 por cada 50 mL de acetonitrilo.
- 25
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la dispersión de la etapa b) se prepara mediante agitación de las nanopartículas de V_2O_5 en acetonitrilo durante 30-40 min.

- 30 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde, en la etapa c), se calienta la dispersión a 230 °C y/o durante 8 h.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en la etapa d) los sedimentos de V_4O_9 se recogen mediante centrifugación.
- 35

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los sedimentos lavados de V_4O_9 obtenidos en la etapa d) se secan a una temperatura entre 50 y 80°C.
- 5 10. Material obtenido mediante el procedimiento descrito en la reivindicación en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Material, según reivindicación 10, caracterizado porque consiste o consiste esencialmente en V_4O_9 en forma de nanopartículas con estructura cristalina ortorrómbica y grupo espacial *Cmcm*, caracterizado mediante difracción de rayos X.
- 10 12. Uso del material descrito en la reivindicación 10 u 11, como material activo en electrodos de baterías seleccionadas de la lista que comprende: de litio metal, de ion litio, de sodio metal y de ion sodio.
- 15 13. Uso, según reivindicación 12, donde el electrodo es un cátodo.
14. Uso, según reivindicación 12 o 13, donde dicho material se utiliza como único material activo del electrodo.
- 20 15. Electrodo para baterías de litio metal, de ion litio, de sodio metal o de ion sodio caracterizado porque comprende el material descrito en la reivindicación 10 u 11.
16. Electrodo, según reivindicación 15, donde el electrodo comprende además un aglutinante y un agente conductor.
- 25 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 90%.
- 30 18. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17 donde el electrodo es un cátodo.

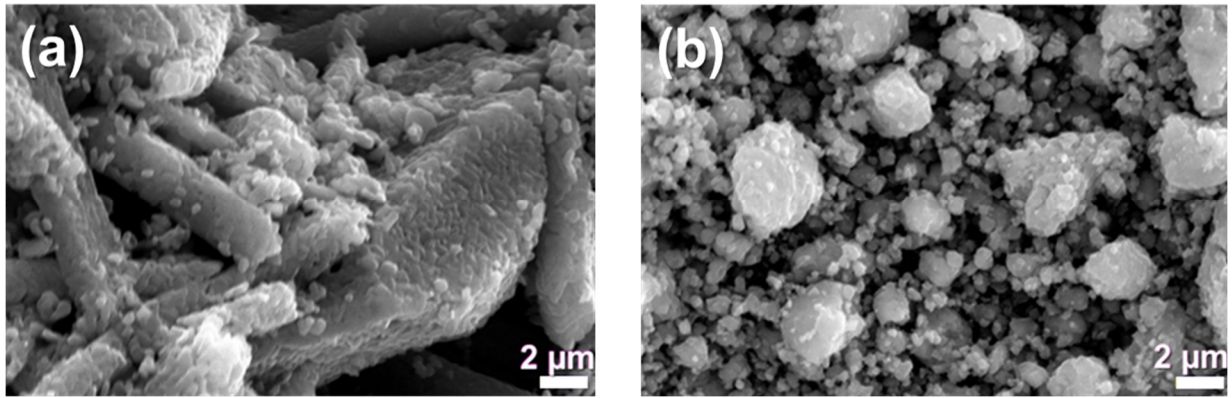


Fig. 1

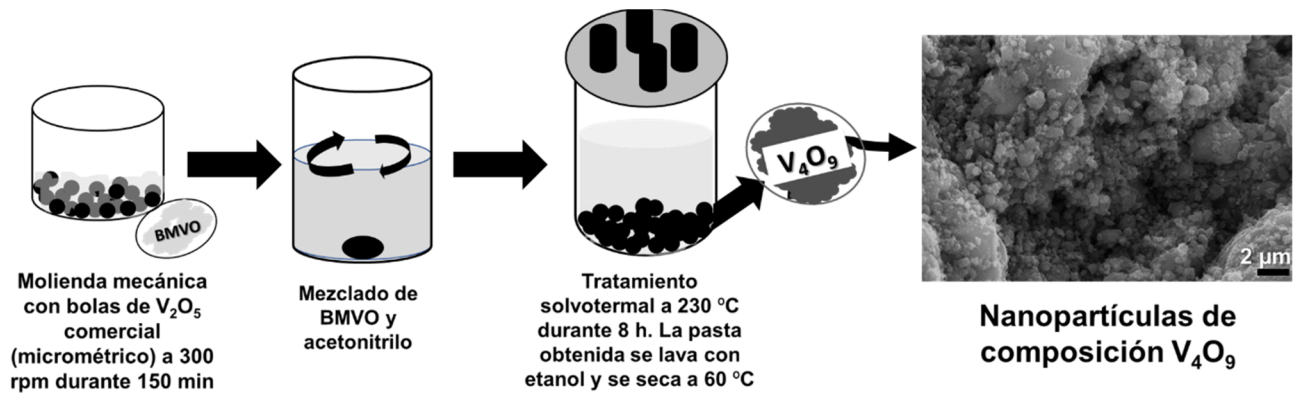


Fig. 2

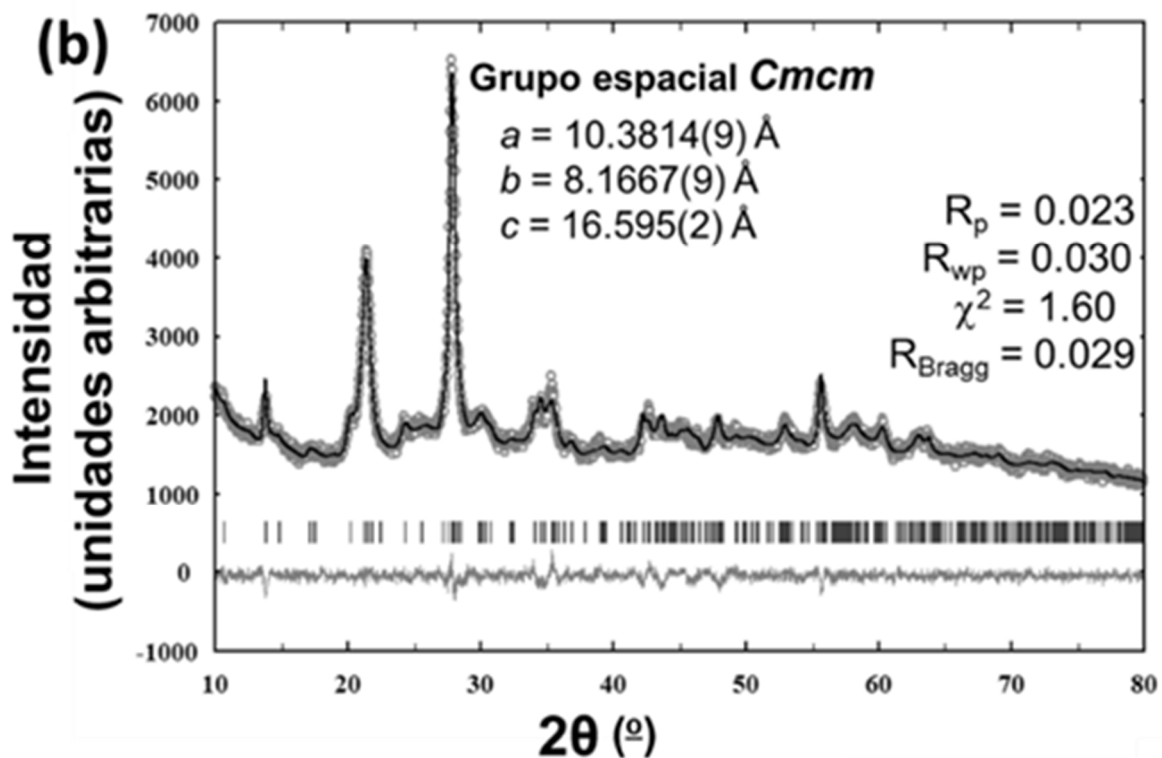
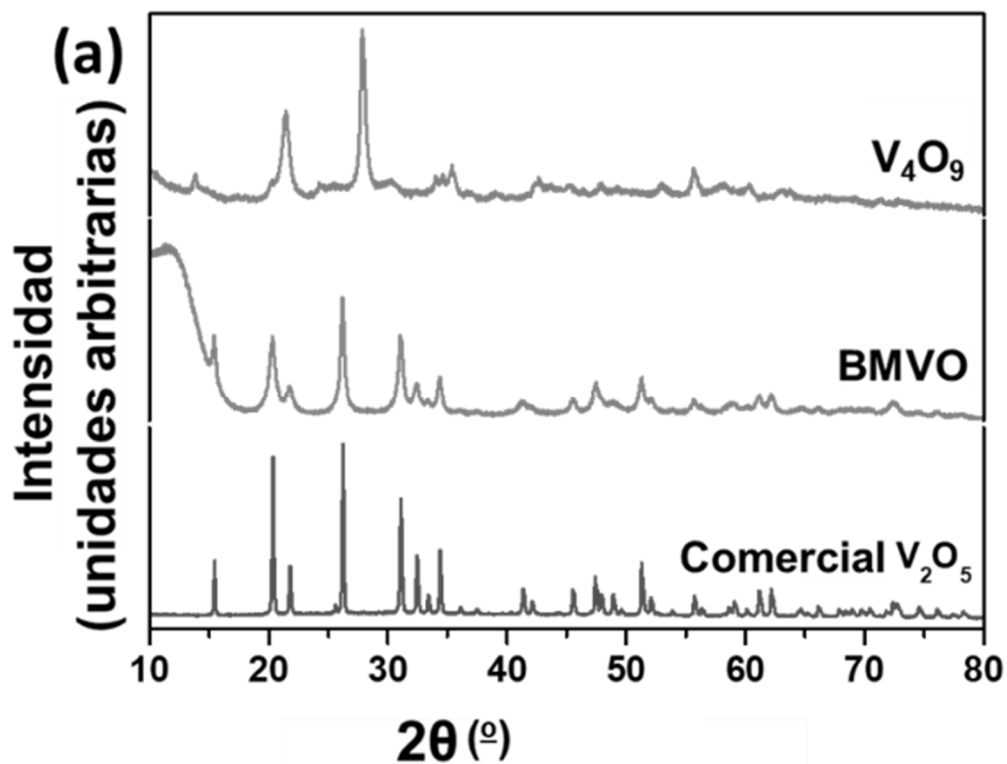


Fig. 3

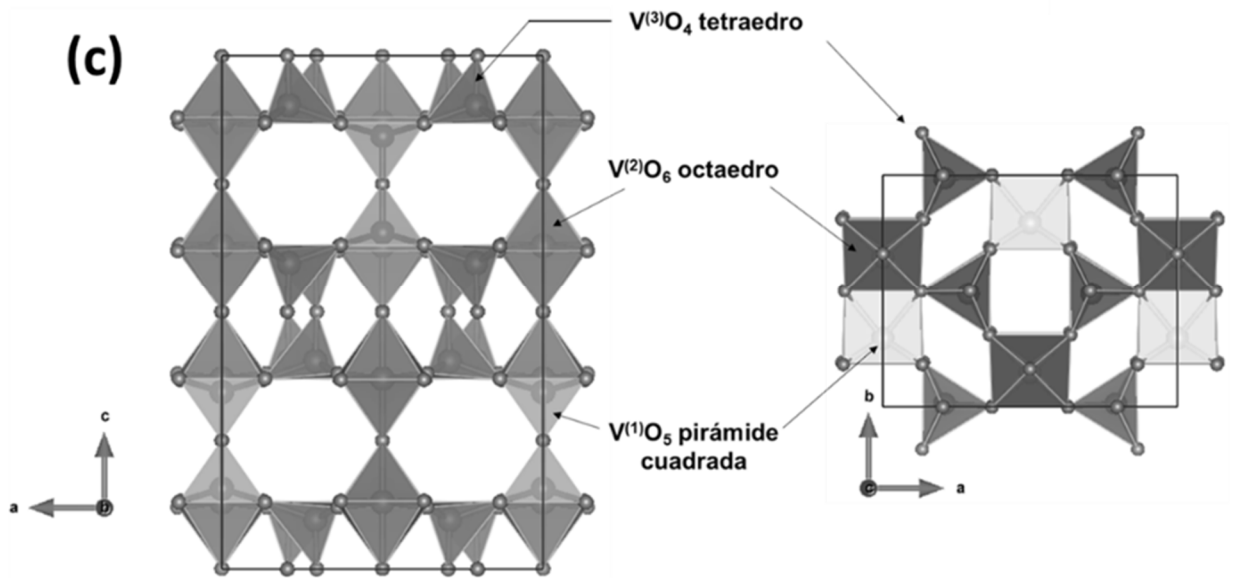


Fig. 3 cont.

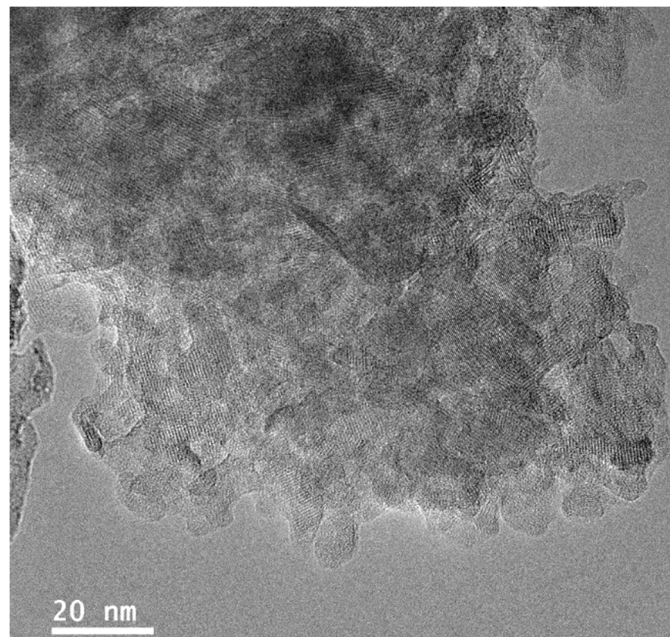


Fig. 4

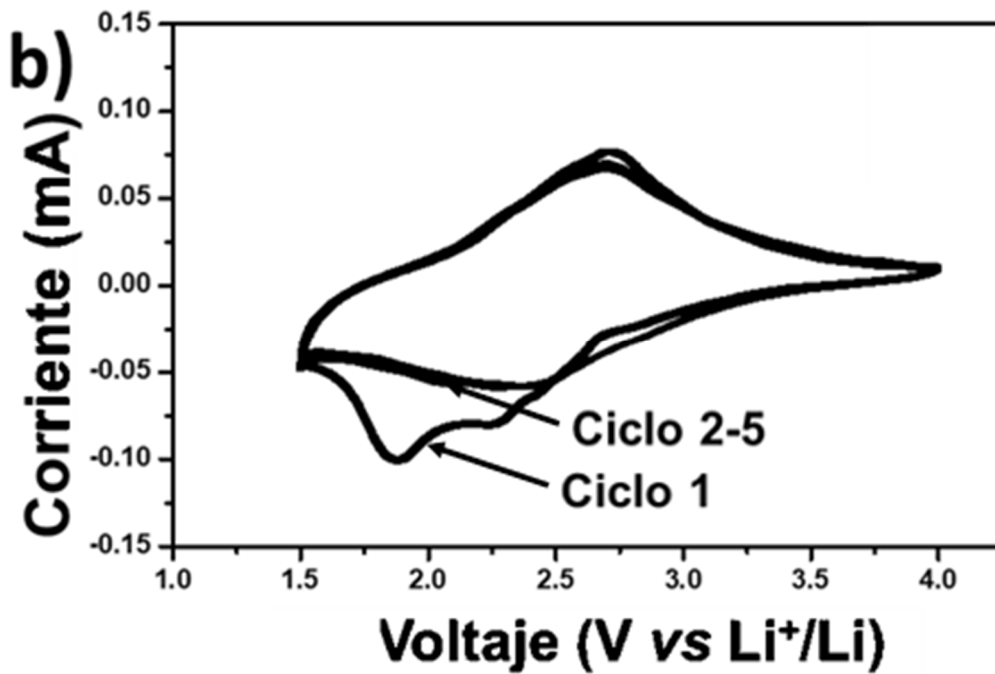
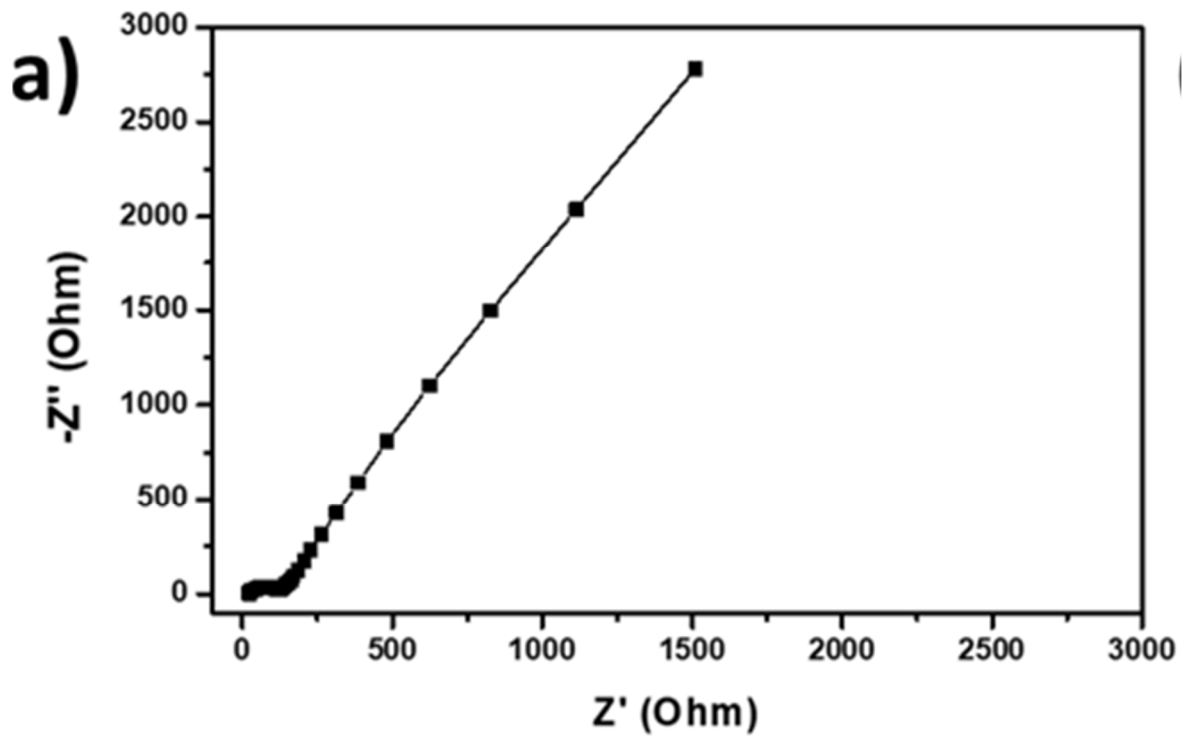


Fig. 5

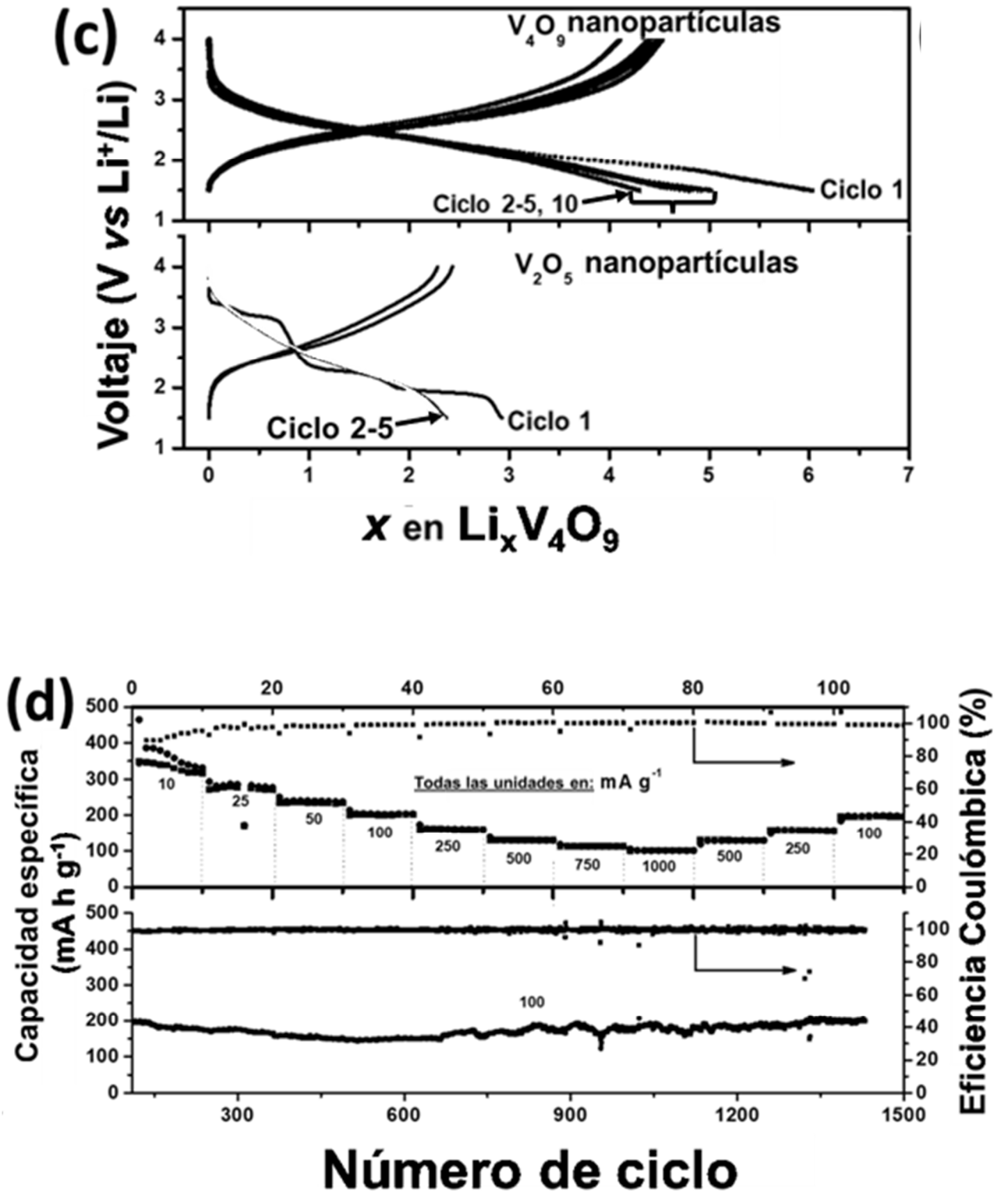


Fig. 5 cont.

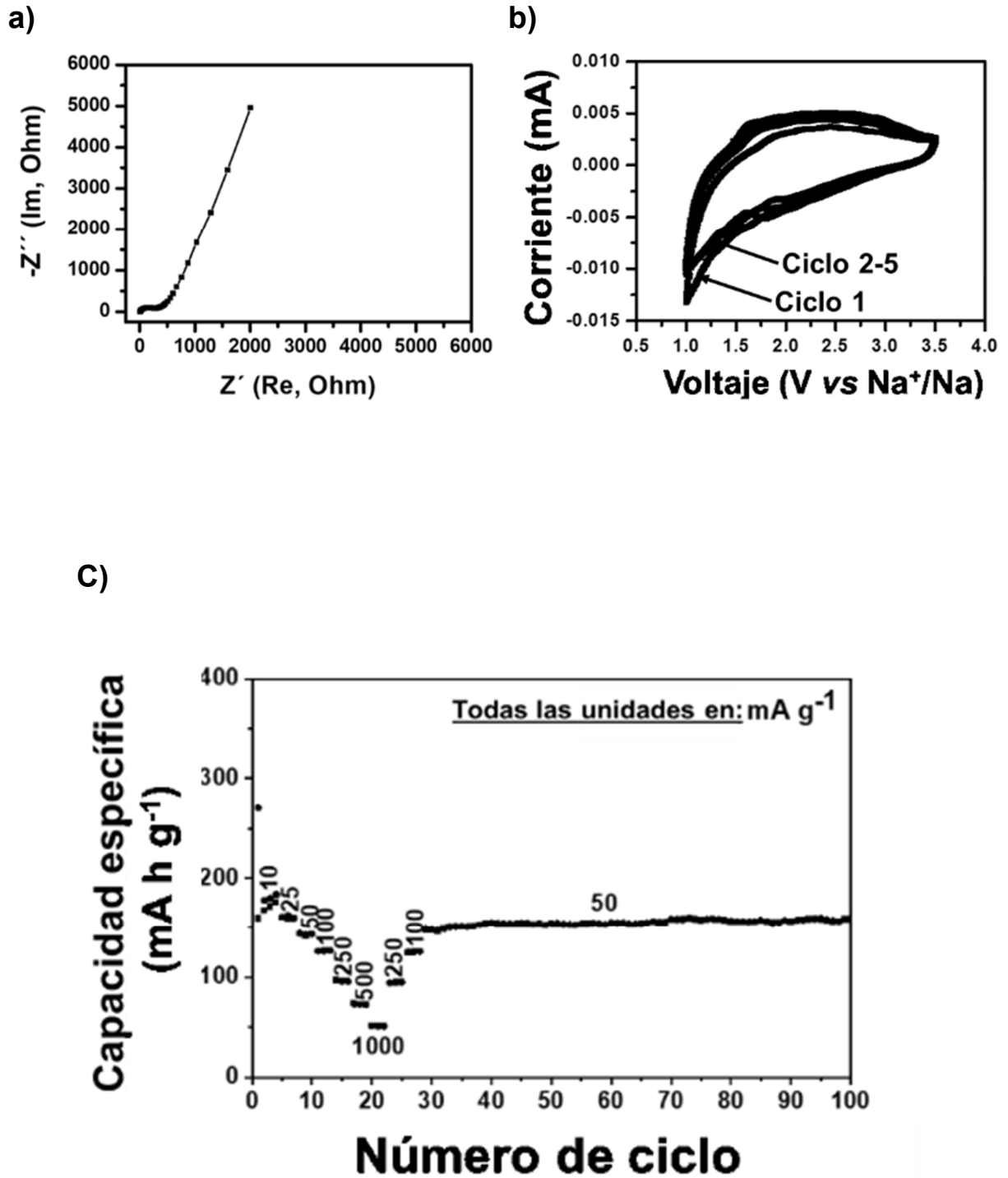


Fig. 6

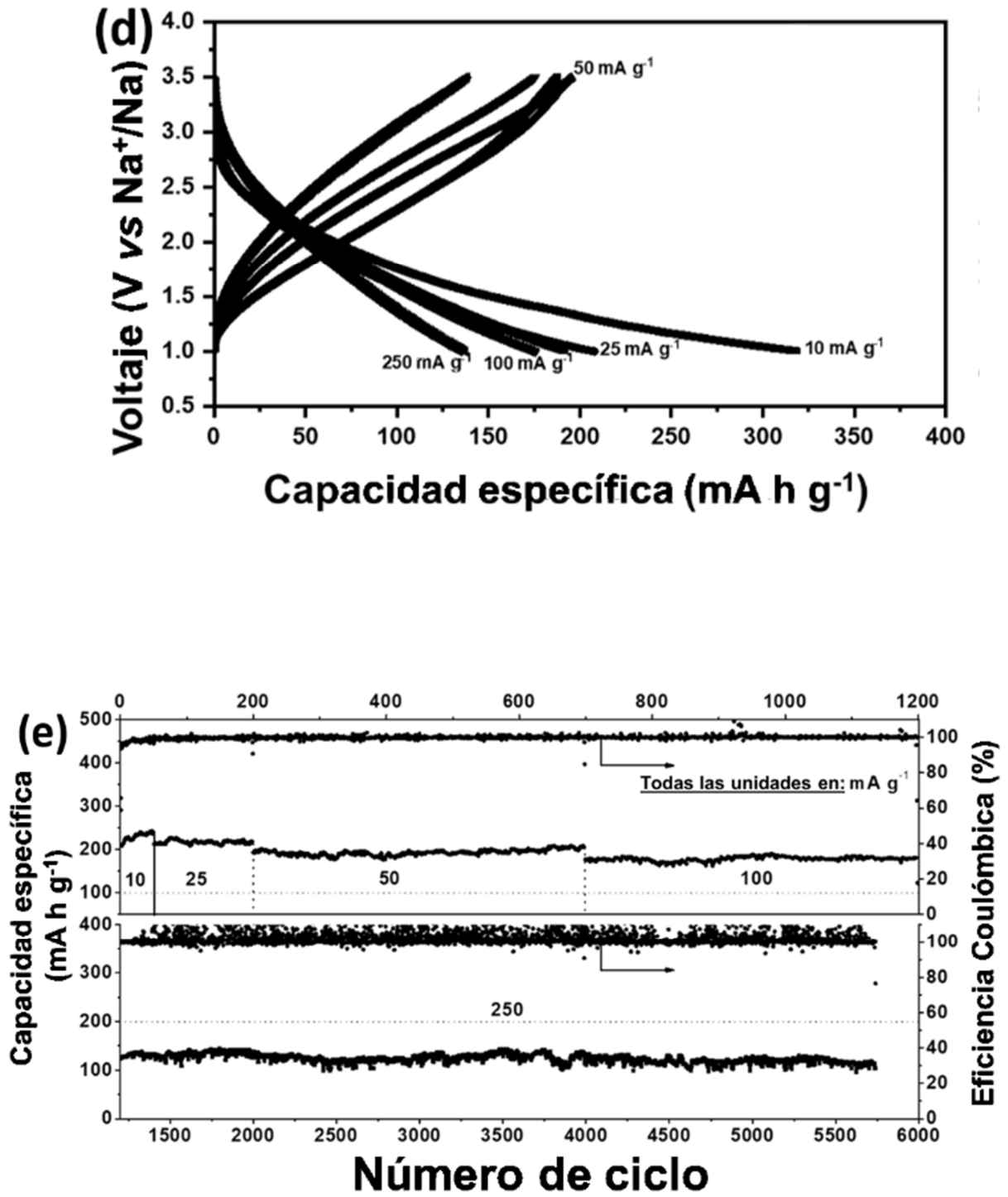


Fig. 6 cont.