



Síntese de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ tipo NASICON para aplicação em dispositivos aquosos de íons-Na

Gabriel J. P. Tonon¹ (PG), Nathany L. O. Sousa¹ (G), Paulo F. R. Ortega¹(PQ), Garbas A. S. Junior¹(PQ)

¹Universidade Federal de Viçosa – UFV, Departamento de Química, Viçosa – MG

*e-mail: gabriel.tonon@ufv.br

RESUMO

A demanda por tecnologias sustentáveis de armazenamento de energia impulsionou o desenvolvimento das baterias de íons-Na (SIBs) como alternativa às baterias de íons-Li (LIBs), especialmente em sistemas seguros, de baixo custo e ambientalmente amigáveis, como os dispositivos aquosos. Nesse contexto, o $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), com estrutura NASICON tridimensional, destaca-se por oferecer uma elevada estabilidade estrutural. Este trabalho investiga o desempenho eletroquímico do NVP/C em eletrólito *water-in-salt* de NaClO_4 (17 molal). O material, sintetizado via método sol-gel apresentou alta cristalinidade e fase pura, conforme confirmado por DRX. As análises eletroquímicas revelaram processos redox com considerável reversibilidade e notáveis valores de capacidade específica em altas densidades de corrente. O material atingiu capacidades específicas de 95,61 a 81,21 nas taxas de 2 e 10C (respectivamente). Estes resultados destacam o NVP como um cátodo promissor para SIBs aquosas de alto desempenho.

Palavras-chave: NASICON, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, eletrólito aquoso, síntese sol-gel, bateria aquosa de íons-Na.

Introdução

A crescente demanda global por tecnologias de armazenamento de energia tem impulsionado a busca por sistemas mais sustentáveis, seguros e de baixo custo. Embora as LIBs sejam amplamente difundidas no mercado, os seus elevados custos e a escassez de lítio ainda representam desafios significativos. Nesse contexto, as SIBs surgem como uma alternativa promissora, utilizando sódio – um recurso abundante e de baixo custo. Entre os materiais catódicos estudados, destacam-se os materiais de estrutura NASICON (1), (condutor superiônico de sódio), notavelmente o $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), que apresenta canais tridimensionais favoráveis para a difusão de íons sódio, alta estabilidade estrutural e um potencial de trabalho de 3,4 V vs Na/Na^+ e uma capacidade teórica de 117,6 mAh g^{-1} , o que pode variar, devido aos múltiplos estados do V ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$). Além disto, a estabilidade estrutural do NVP, proporcionadas pelo grupo $[\text{PO}_4]^{3-}$ minimiza significativamente as variações de volume durante os ciclos de carga e descarga eletroquímicos, conferindo alta estabilidade ao material (2). Apesar dos avanços em sistemas orgânicos, a aplicação do NVP em baterias de íons-Na aquosa permanece pouco explorada. Diante disso, este trabalho visa investigar as propriedades estruturais e o desempenho eletroquímico do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ em eletrólito aquoso de NaClO_4 (17 molal).

Experimental

Síntese do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

O NVP foi sintetizado via método sol-gel, adaptado de Zhang B., et al. 2021 (3). Inicialmente, V_2O_5 e ácido oxálico foram dissolvidos em 40 mL de água deionizada a 80°C, formando uma solução azul. Posteriormente, adicionou-se NaOH, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e glucose, sob agitação por 3 h.

O gel obtido foi seco a 120 °C e submetido a tratamento térmico em duas etapas: 350°C por 2 h e 750 °C por 8h, ambos sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Caracterização eletroquímica

Os eletrodos foram preparados utilizando uma mistura de NVP (80%), carbon black (10%) e PVDF (10%) em N-metilpirrolidona (NMP), depositada sobre tarugos de grafite. As análises eletroquímicas foram avaliadas em células de três eletrodos, utilizando potenciostato BiologicSP300, referência de Ag/AgCl (3,5 mol L^{-1}), separador de fibra de vidro e eletrólito *water-in-salt* de NaClO_4 (17 molal), utilizando técnica de carga e descarga galvanostática. As análises foram realizadas em diferentes taxas, variando de 2C a 10C, na janela de potencial de 0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl (3,5 mol L^{-1}).



Resultados e Discussão

O difratograma de raios-X, **Figura 1a**, indica que os picos de difração observados podem ser indexados com a ficha cristalográfica PDF#2225132, demonstrando ausência de quaisquer fases impuras. Isso confirma a obtenção de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ de estrutura romboédrica, grupo espacial, $R\bar{3}c$, pertencente a estrutura tipo NASICON.

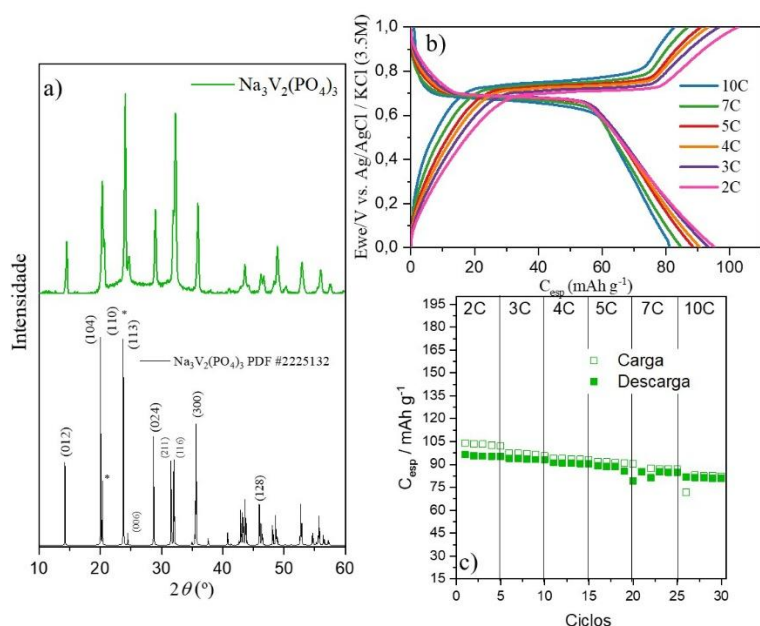


Figura 1.a) Difração de raios-X, **b)** Curvas de carga e descarga galvanostática taxas 2C, 3C, 4C, 5C, 7C e 10C, e **c)** capacidade específica (mAh g^{-1}) em função dos ciclos em diferentes taxas C (de 2C a 10C) para o $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

A **Figura 1b** apresenta as curvas de carga e descarga do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nas taxas de 2C, 3C, 4C, 5C, 7C e 10C e revela claramente os platôs característicos de materiais faradáicos. No caso do NASICON estudado, esses processos se referem ao par redox $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$. A **Figura 1c** apresenta o desempenho eletroquímico do material em função do número de ciclos. Nota-se que o $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sintetizado obteve boas capacidades específicas em todas as variações de corrente aplicadas, comparado com o valor teórico ($1\text{C} = 117,8 \text{ mAh g}^{-1}$) (4). As capacidades médias foram de $95,61 \text{ mAh g}^{-1}$ para 2C, $93,66$ para 3C, $90,90$ referente a 4C, $88,64$ para 5 C, $85,00$ para 7C e $81,21$ para 10 C. Em porcentagem a diferença entre as taxas C aplicadas foram de: 2C para 3C houve uma perda de 6,22% de capacidade específica, para 3C e 4C 2,95%, 4C para 5C perda de 2,48%, de 5C para 7C 4,10% e por fim de 7C para 10C houve uma perda de 4,46% de capacidade. A pequena variação de capacidade entre 2C para 10C (apenas 15,6%) – correspondendo a 81,61% e 69,06% da capacidade teórica, respectivamente – demonstra uma excelente capacidade de taxa (*rate capability*) e rápida resposta de carga e descarga do NASICON sintetizado e também sua aplicação em baterias de íons-Na contendo eletrólito *water-in-salt*.

Conclusões

O presente trabalho apresentou a síntese de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ pelo método sol-gel, com sua estrutura NASICON, de alta cristalinidade e pureza. A avaliação eletroquímica em eletrólito aquoso revelou platôs redox referentes aos processos redox do par $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ e uma notável *rate capability*, que mostra uma boa estabilidade do material ao longo das diferentes taxas C aplicadas. Os resultados reforçam o potencial do $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ como um material catódico promissor para SIBs aquosas de alto desempenho com a utilização e eletrólito do tipo *water-in-salt* de NaClO_4 (17 molal).

Agradecimentos

FAPEMIG (APQ-01313-24 e APQ-00469-22); CNPq (406535/2022-1); CAPES.

Referências

1. Para artigos em revistas: R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4439-4445.
2. Zeng X, Peng J, Guo Y, Zhu H, Huang X. *Front Chem.* 2020 Jul,8.
3. Zhang B, Ma K, Lv X, Shi K, Wang Y, Nian Z, et al. *J Alloys Compd.* 2021 Jun, 867.
4. Zhu Y, Xu H, Ma J, Chen P, Chen Y. *J Solid State Chem.* 2023 Jan, 317.

