

Informe final

Premio/Proyecto:

“Preparación de Materiales Porosos Electroactivos para Almacenamiento de Energía y Reducción de CO₂”

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

01/2002

Dra. Nieves Casañ Pastor
ICMAB, CSIC
Campus UAB
08193 Bellaterra, Barcelona
93 5801853
nieves@icmab.es

Dentro de los objetivos marcados en el proyecto hemos desarrollado los siguientes hitos concretos:

1) Materiales microporosos a base de Xerogeles de V_2O_5 y sus híbridos con polianilina

Se han llevado a cabo estudios de la relación entre parámetros de síntesis o tratamientos posteriores sobre las propiedades microestructurales y electroquímicas de xerogeles del óxido V_2O_5 preparado por hidrólisis ácida del anión metavanadato, así como de sus materiales híbridos con polianilina. Estos geles pueden ser considerados como polímeros inorgánicos y los procedimientos de síntesis mediante hidrólisis a temperaturas bajas permiten el control de parámetros de síntesis que afectan a la cinética del crecimiento del polímero y por tanto a su microestructura. De esa forma, el crecimiento del gel en medio estático o dinámico, y en el segundo caso el protocolo de agitación, son parámetros de extrema importancia para la obtención de xerogeles microporosos que permitan una interacción a nivel molecular entre electrodo y electrolito en los dispositivos que se pretende estudiar (baterías recargables de litio). Este mismo control se aplica a la formación de híbridos en los que el polímero orgánico (polianilina) crece simultáneamente al polímero inorgánico (V_2O_5).

Nuestros resultados muestran que la síntesis bajo agitación mecánica vigorosa de las mezclas de reacción da lugar a materiales con menor tamaño de partícula y mayor porosidad (BET), probablemente debido a la formación de emulsiones de la mezcla de reacción de aire. Estas mismas emulsiones con aire explicarían que los materiales tratados con agitación vigorosa no necesiten de un tratamiento oxidativo posterior a su síntesis para alcanzar cargas específicas óptimas (máxima capacidad de almacenamiento de energía en baterías). Por el contrario, los materiales híbridos obtenidos en condiciones estáticas de crecimiento necesitaron tratamientos de calefacción moderada bajo atmósfera de oxígeno para alcanzar resultados óptimos. De esta forma podemos concluir que el proceso de agitación y mezcla con aire a temperatura ambiente puede suplir el tratamiento post-síntesis de los híbridos estudiados originalmente.

A la vista de estos resultados parece claro que los materiales en estudio se puedan mejorar mediante la formación de aerogeles con dispersión de poros a nivel mesoscópico. Para lo cual proponemos llevar a cabo experimentos de secado de organogeles de V_2O_5 y sus híbridos en condiciones de CO_2 supercrítico.

cuya respuesta electroquímica respecto al electrodo de litio es extraordinariamente estable con los ciclos, aun cuando de baja capacidad. Podemos estar hablando de un nuevo material carbonoso que contiene vanadio, o de un nuevo óxido de vanadio que contiene carbón.

La importancia de dicha síntesis radica en la obtención de un óxido de vanadio mesoporoso amorfo, con gran estabilidad (el objetivo buscado) y bajo potencial, lo que haría de él un ánodo óptimo.

3. Estudios de celdas Electroquímicas de Ión Litio con Anodos Vítreos y Cátodos Híbridos.

En este trabajo presentamos la síntesis y caracterización básica, de materiales híbridos basados en óxidos (V_2O_5 ó MnO_2) y polímeros conductores (Polianilina, Polipirrol), y materiales vítreos del tipo V_2O_5 -NiO- TeO_2 ; así como su estudio electroquímico como electrodos de inserción y su posible combinación en celdas de ion litio.

Híbrido PPI/ MnO_2 :: La formación del híbrido PPI/ MnO_2 , se llevó a cabo por medio de una polimerización oxidativa del pirrol en medio ácido. El agente oxidante utilizado fue el $KMnO_4$, el cual a su vez se reduce para formar la parte inorgánica del híbrido, y el anión dopante que compensa la carga del polipirrol fue el ion perclorato que proviene del ácido utilizado ($HClO_4$). El sólido obtenido en cada experimento se filtró, se lavó y se seco a vacío durante 3 días. La única relación o dependencia entre los factores de síntesis que pudimos observar, fue la correlación entre las cantidades de ácido y de permanganato. Para que el híbrido PPI/ MnO_2 se forme, se debe tener al menos el 40% de los moles añadidos de $HClO_4$. Las muestras que cumplieron esta condición y que fueron en definitiva las que acabamos estudiando y caracterizando fueron las siguientes: MnPi1, MnPi4, MnPi5, MnPi7, MnPi8, y MnPi9. Los métodos de caracterización utilizados fueron FTIR, análisis termogravimétricos (ATG), análisis elementales y por último la absorción atómica.

FTIR.- Hemos utilizado esta técnica para comprobar la formación del polipirrol en las 9 muestras sintetizadas de acuerdo a la tabla I. En la figura 1 se representan los espectros infrarrojos de los híbridos que se formaron, donde se indican las bandas correspondientes al polipirrol y al MnO_2 . De la intensidad de la banda correspondiente al MnO_2 a $500cm^{-1}$, podemos predecir aproximadamente el contenido de Mn presente en las respectivas muestras. El orden de mayor a menor contenido de Mn en las muestras es: MnPi7, MnPi4, MnPi8, MnPi1, MnPi9, y la de menor contenido es la muestra MnPi5.

ATG.- Hemos realizado un análisis termogravimétrico para determinar la parte orgánica y el agua de hidratación (cuyas pérdidas están solapadas) y sobretodo para determinar la materia inorgánica residual. El análisis se ha llevado a cabo en una atmósfera de aire, calentando a una velocidad de $1^\circ C/min$ hasta una temperatura de $500^\circ C$, y manteniéndola por 5 horas. En la figura 2 podemos observar que las muestras del híbrido tienen distintos contenidos de materia orgánica y de materia inorgánica. El orden de mayor a menor contenido de materia orgánica es: MnPi5, MnPi9, MnPi8, MnPi4, y el de menor contenido es la muestra MnPi7. Estos datos se correlacionan

bastante bien con la estimación del contenido de MnO_2 a partir de los espectros infrarrojos (fig. 1). Finalmente, en relación a este análisis, cabe mencionar la pequeña pérdida de peso que tiene lugar en torno a 430°C y que se ha asignado previamente a una transformación de fase del MnO_2 a Mn_2O_3 . Este proceso se lleva a cabo acompañado de una liberación de oxígeno [tesina 69-70].

Absorción atómica.- Los análisis de Mn por absorción atómica se llevaron a cabo sobre el residuo inorgánico, una vez eliminada la parte orgánica y aguas de hidratación de las muestras por ATG. Este análisis es complementario y nos sirvió para determinar la estequiometría de las muestras.

Análisis Elemental.- Se llevó a cabo una serie de análisis de C, H, y N para cada una de las muestras del híbrido PPI/ MnO_2 , con el objetivo de determinar la composición de la materia orgánica presente. Una vez conocida la cantidad de la parte orgánica perteneciente al PPI en cada muestra, y con los datos obtenidos de ATG, se determinó por diferencia la cantidad de agua de hidratación presente en los híbridos. Además, a partir de los datos obtenidos de absorción atómica, se calculó el contenido de Mn de cada muestra. En la tabla II se resumen los datos calculados y experimentales, para la determinación de la estequiometría de cada híbrido, y están en buen acuerdo con los de los análisis infrarrojos y termogravimétricos, tanto en lo que se refiere al contenido de materia orgánica como a la determinación espectroscópica del contenido de MnO_2 .

Análisis electroquímico.- En la figura 3 se puede observar la primera descarga de los híbridos PPI/ MnO_2 , donde el régimen utilizado de carga y descarga fue de C/40. Podemos darnos cuenta que las muestras que resultaron mejores en cuanto a capacidad específica fueron las que tienen mayor contenido de MnO_2 , como lo son las muestras: MnPi4, MnPi7, y MnPi8 con capacidades de 92Ah/Kg, 83Ah/Kg, y 84 Ah/Kg respectivamente.

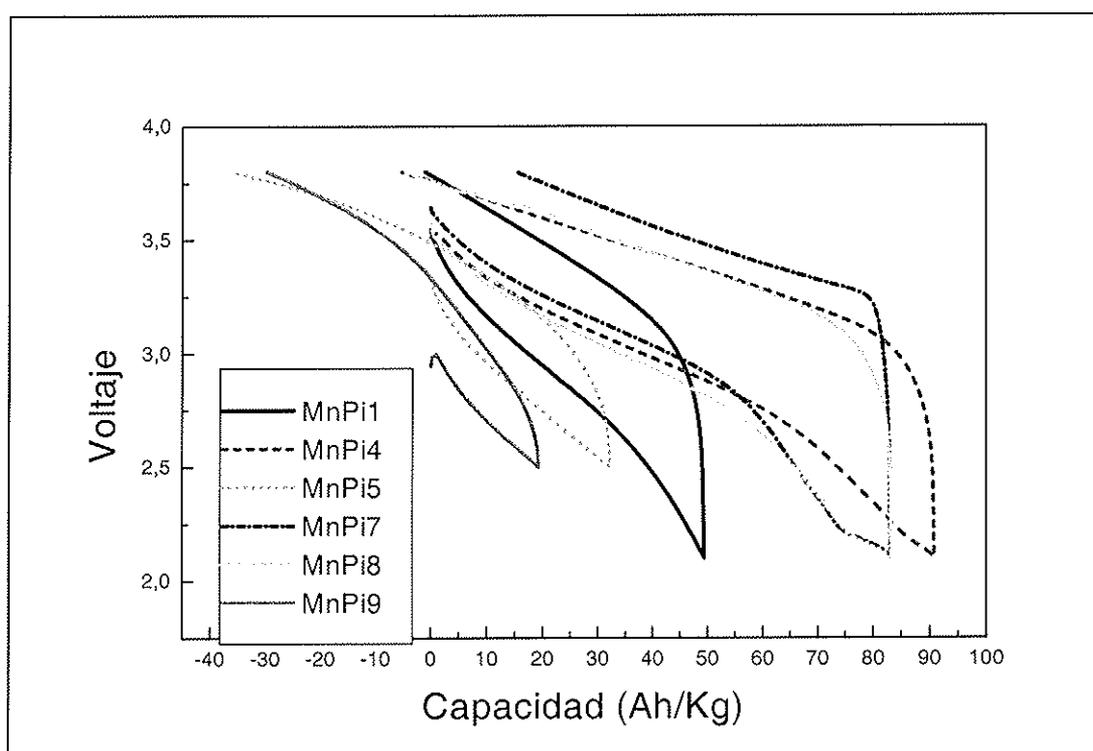
Híbrido PAni/ V_2O_5 . Hemos llevado a cabo experimentos para la optimización de las propiedades electroquímicas de estos materiales con especial énfasis en los aspectos de microestructura y ciclabilidad que habían sido menos estudiados. En trabajos anteriores de nuestro grupo sobre este tipo de materiales híbridos parecían sugerir una importante influencia de factores como la microestructura o las condiciones de síntesis en sus propiedades electroquímicas. Aspectos poco estudiados o difíciles de controlar como los procedimientos de mezcla y agitación durante la síntesis o los tratamientos posteriores a la misma pueden influir decisivamente en la actividad, y en las prestaciones finales de los materiales híbridos empleados como cátodos en celdas reversibles de Li. Son precisamente estos aspectos los que se han estudiado y optimizado en esta sección.

Hemos desarrollado una síntesis “in-situ” simultánea del híbrido PPI/ MnO_2 , en la que la polimerización oxidativa del pirrol tiene lugar a la vez que la reducción del anión MnO_4^- a MnO_2 . Además mostramos que para la formación de este híbrido era necesario emplear al menos un 40% en moles de KMnO_4 en relación al ácido. Hemos comprobado la formación de PPI/ MnO_2 por FTIR, y determinamos la estequiometría por ATG y análisis químicos obteniendo materiales del tipo $(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_x \text{MnO}_{2-y} z\text{H}_2\text{O}$ donde $0.5 < x < 2.5$, $0.1 < y < 0.2$, $0.6 < z < 2$. Al actuar estos híbridos de PPI/ MnO_2 como cátodos de inserción de Li, vemos que cuanto mayor sea el contenido de Mn mayor es la carga específica inicial llegando a valores moderados de 90Ah/Kg.

En cuanto al híbrido de PAni/ V_2O_5 hemos determinado factores adicionales de importancia que influyen en la síntesis y que afectan asimismo a sus propiedades electroquímicas. En este sentido cabe destacar los estudios del efecto del tipo de agitación en las mezclas de reacción, que han influido sobre la microestructura y área

superficial de los materiales, eliminando los post-tratamientos oxidativos, lo cual afecta directamente a su electroactividad. Los valores de carga específica inicial obtenidos para ciclos de carga-descarga a velocidades de C/12 llegan a alcanzar 280Ah/Kg, pero su ciclabilidad en 100 ciclos se ve disminuida hasta una capacidad de estabilización alrededor de 60Ah/kg, el cual es excesivamente bajo y necesita ser mejorado. Desde un punto de vista estructural, este trabajo ha aportado nuevos datos sobre la inserción de PANi en los geles de V_2O_5 . Estos materiales del híbrido PANi/ V_2O_5 ,presentan un mayor contenido de PANi por unidad de V_2O_5 que los publicados hasta ahora, pero además este contenido resulta compatible con una expansión moderada del espaciado interlamilar del gel, correspondiente a la inserción de una monocapa de polímero.

Figura 2. Comportamiento electroquímico en baterías de litio de híbridos V_2O_5 -Polipirrol



4) Síntesis, Estructura y Propiedades de Transporte de Nuevos Óxidos Complejos de Cobre, Plata y Plomo.

Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de la serie de disolución sólida $\text{Ag}_5\text{Pb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_6$, ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$). La síntesis se realizó llevándose a cabo mediante coprecipitación de los nitratos de Ag(I) , Pb(II) y Cu(II) en medio básico. La estructura de la serie es la del óxido $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$, con el Cu(II) ocupando parcialmente los sitios octaédricos del Pb(IV) . Esta sustitución induce cambios interesantes en las propiedades de transporte de los miembros de la serie, que van desde conductividad metálica a comportamiento localizado. El análisis Rietveld para el óxido $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$, mostró un modelo estructural óptimo en el que Pb y Cu comparten el sitio octaédrico en una distribución desordenada ($P\bar{3}m1$, $a = 5.8306(9) \text{ \AA}$, $c = 6.3430(6) \text{ \AA}$, $V = 187.37 \text{ \AA}^3$.)

Figura 3 : Diagramas de difracción de electrones para $\text{Ag}_5\text{Pb}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$. Se indican los ejes de zona en cada caso

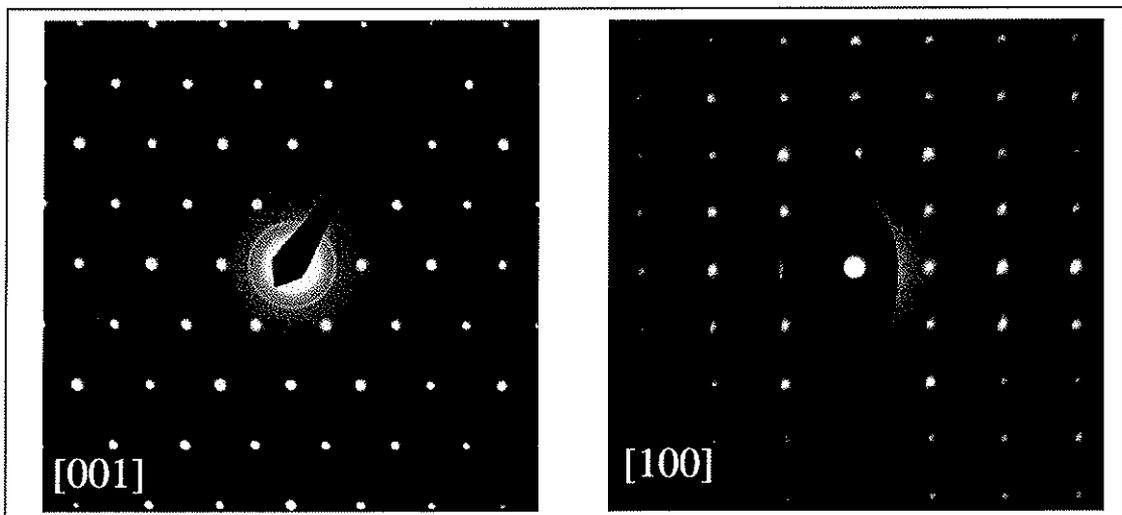


Figura 4. Estructura cristalina de $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$. Ag^I representada con esferas, Pb^{IV}/Cu^{II} con octaedros y los átomos de oxígeno como esferas pequeñas. Se ha marcado la celda unidad.

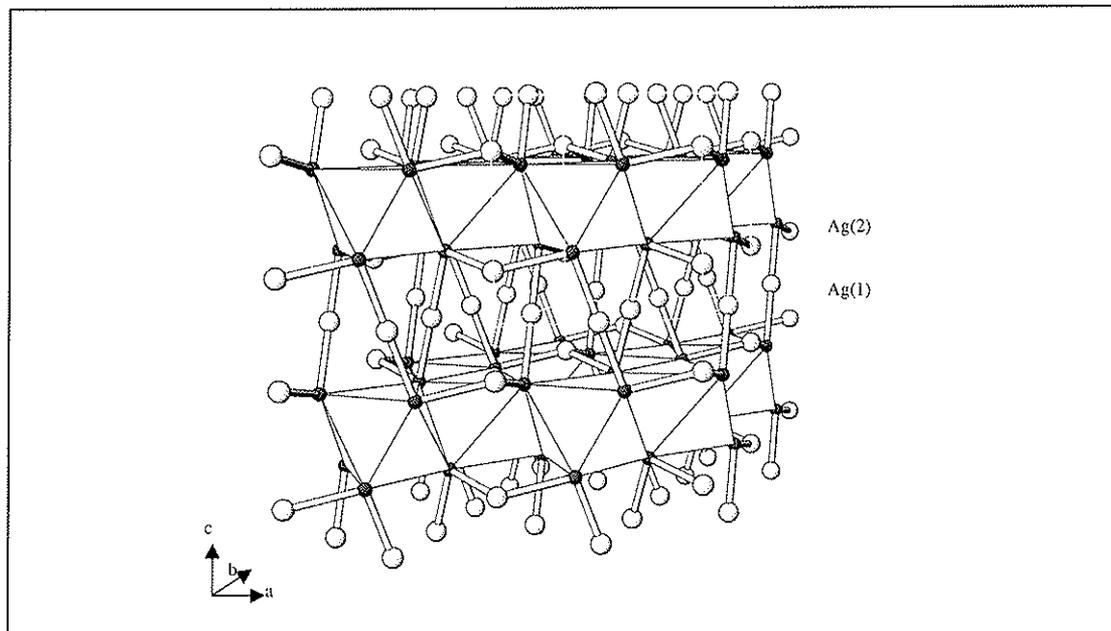


Tabla 1. Parámetros de celda afinados para varios miembros de la disolución sólida $Ag_5Pb_{2-x}Cu_xO_6$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$)

MUESTRA	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
$Ag_5Pb_2O_6$	5.9326	6.4163	195.36
$Ag_5Pb_{1.9}Cu_{0.1}O_6$	5.8899	6.4116	193.01
$Ag_5Pb_{1.5}Cu_{0.5}O_6$	5.8306	6.3430	187.37

5) Obtención de óxidos de plata y cobre mediante oxidación electroquímica de suspensiones.

La reciente obtención en nuestro equipo del primer óxido mixto de cobre y plata, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, ha abierto nuevas fronteras en campos tan diversos como el magnetismo o la catálisis de oxidación. Dicho óxido posee una estabilidad térmica mayor que la de los óxidos simples de plata.

En un estudio más reciente hemos podido oxidarlo electroquímicamente hasta una estequiometría de oxígeno notablemente superior, manteniendo la misma relación plata/cobre, $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$. Ello implica una oxidación a Ag(I) , Cu(III) o un reparto entre Ag(I) y Ag(III) y Cu(II) y Cu(III) . En cualquier caso, el óxido cambia de estructura, y microestructura, de modo reversible, de modo que tras su reducción posterior, se recupera el óxido original. Se están realizando estudios sobre la variación estructural sufrida y el cambio en sus propiedades. Pero los primeros datos concuerdan con la

Figura 5: Estructura del primer óxido mixto de Cu y Ag : $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

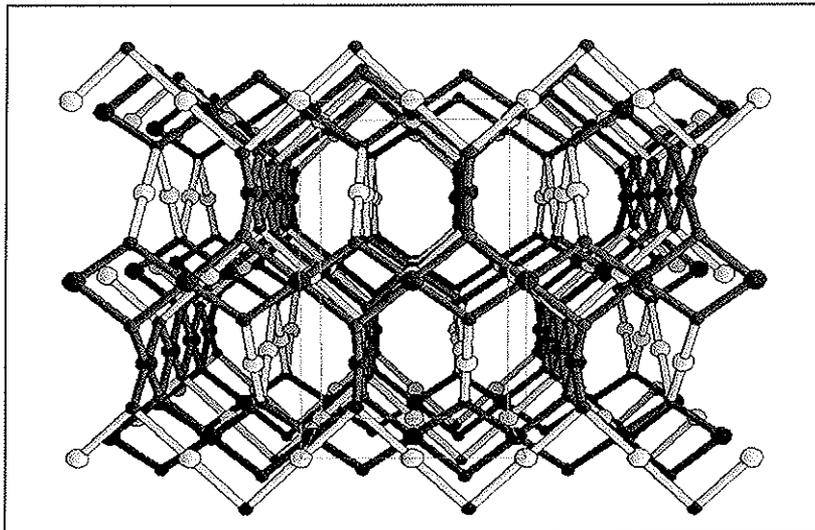


Figura 6: Procesos de reducción del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en medio básico

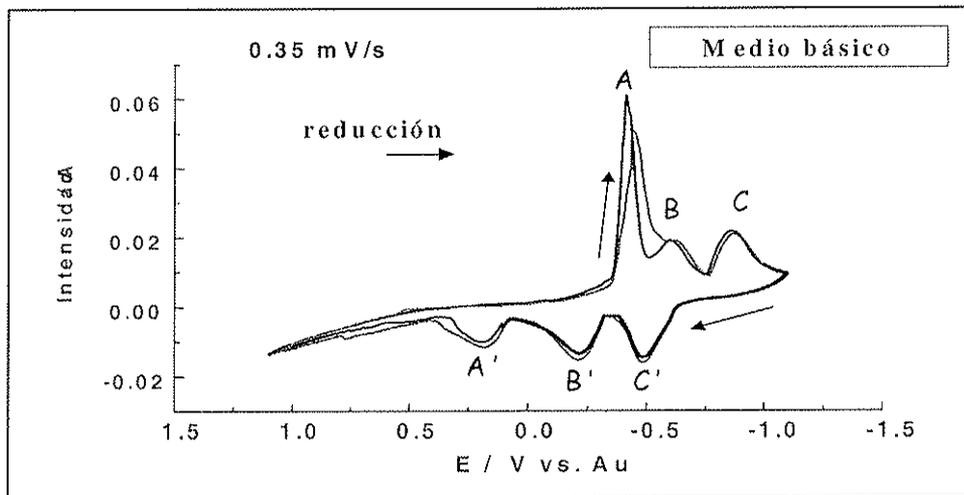
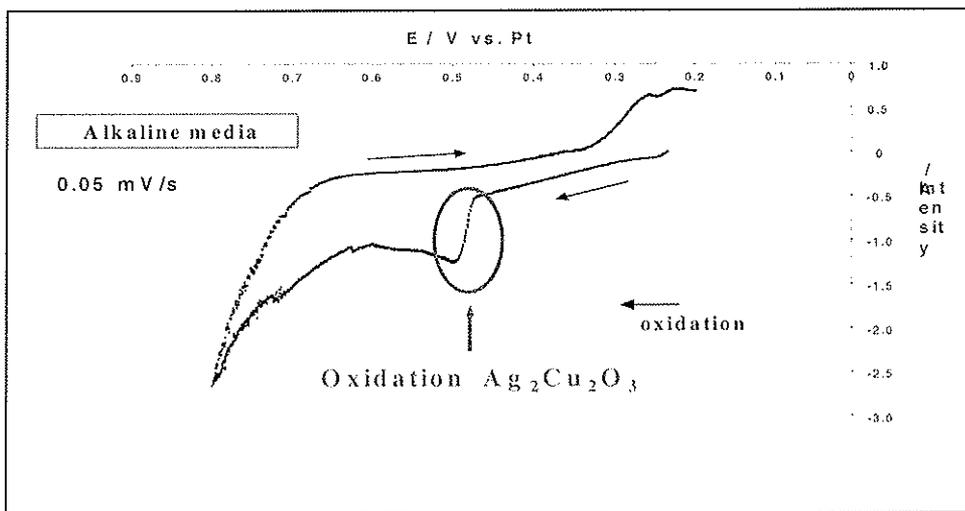


Figura 7: Procesos de oxidación del $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ en medio básico



$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ se puede utilizar como electrodo tanto en procesos catódicos como anódicos, dando lugar a los metales en el primer caso, y a nuevas fases en el segundo. La descomposición en metales no es reversible, mientras que la obtención de la nueva fase $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ es reversible, formándose de nuevo su precursor tras un período en suspensión.

Figura 8: Diagramas de Difracción de rayos X de la fase $Ag_2Cu_2O_3$ y $Ag_2Cu_2O_4$ obtenido por oxidación del primero en medio básico.

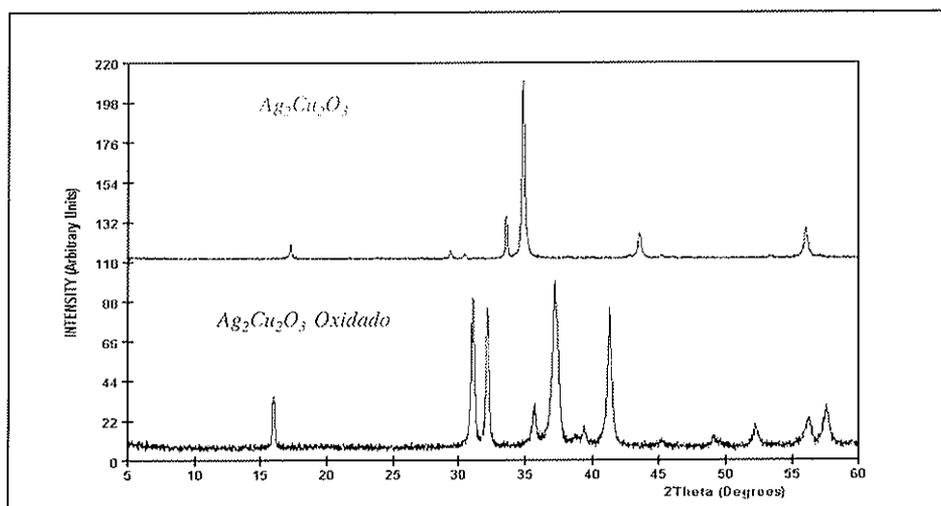


Figura 9: Análisis térmico de $Ag_2Cu_2O_4$ comparado con su precursor $Ag_2Cu_2O_3$

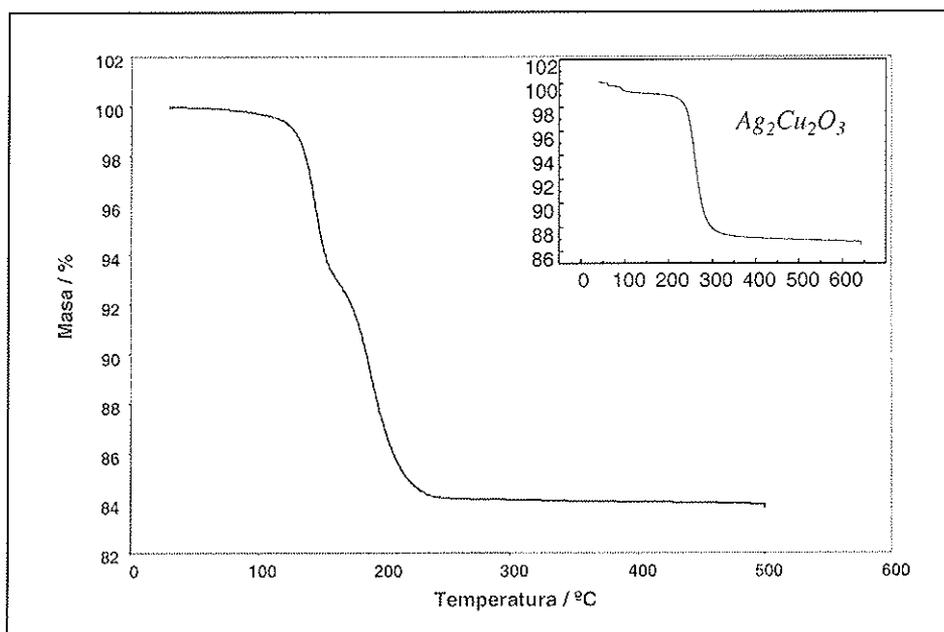


Figura 10: Microscopia electronica de barrido (SEM) de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

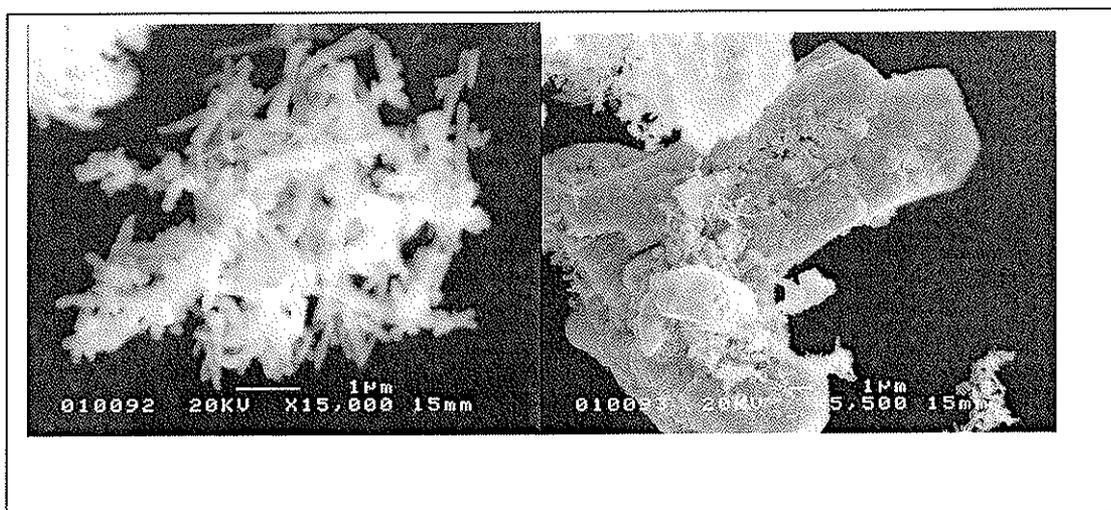


Figura 11. XPS de Ag, Cu y O de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

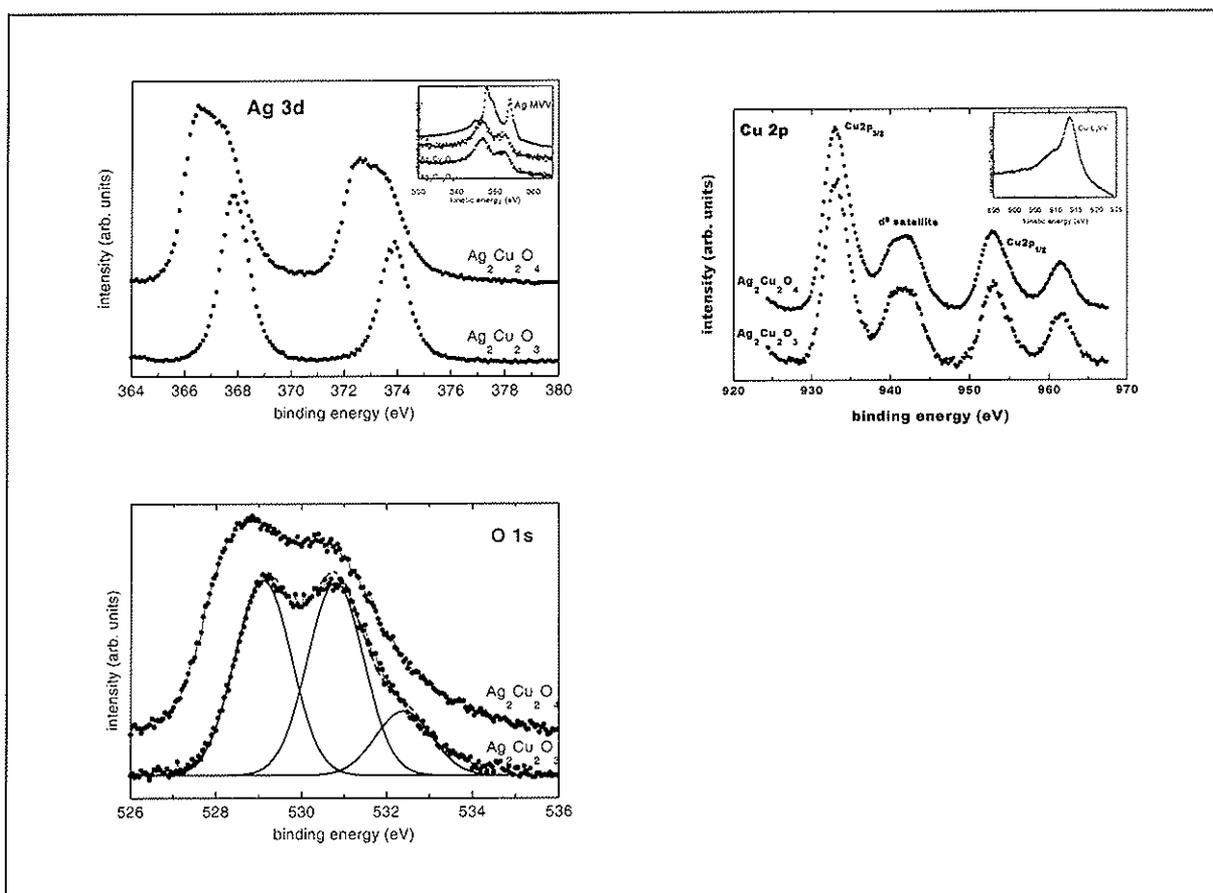


Tabla 2: XPS de Ag₂Cu₂O₄ y fases relacionadas

Binding energies (eV) of Ag $3d_{5/2}$, O $1s$ and Cu $2p_{3/2}$ core levels.

	Ag $3d_{5/2}$	O $1s$	Cu $2p_{3/2}$
Ag	368.1 [Sch73] 368.0 [Bao96] 368.0 [Tje90]		
Ag ₂ O	367.7 [Sch73] 367.5 [Ham75] 367.6 [Tje90] 367.7 [Hof00]	529.0, 530.4 [Sch73] 529.0, 530.8 [Ham75] 528.9 [Tje90] 529.1, 530.5 [Bor98]	
Ag ₂ Cu ₂ O ₃	367.9	529.1, 530.8, 532.4	933.0
AgO	367.4 [Sch73] 367.1 [Ham75] 367.3 [Hof95]	528.4, 530.3 [Sch73] 528.3, 530.5 [Ham75] 528.5 [Hof95]	
Ag ₇ O ₈ NO ₃	367.4 [Bao96]	528.6, 531.6 [Bao96]	
Ag ₂ Cu ₂ O ₄	366.5, 367.7	528.6, 530.7, 532.7	932.9

Referencias citadas en la tabla:

- [Ghi88] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky, M. T. Czyzyk, Phys. Rev. B 38, 11322 (1988).
- [Hil89] F. U. Hillebrecht, J. Fraxedas, L. Ley, H. J. Trodahl, J. Zaanen, W. Braun, M. Mast, H. Petersen, M. Schaible, L. C. Bourne, P. Pinsukanjana, A. Zettl, Phys. Rev. B 39, 236 (1989).
- [Miz91] T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Kosugi, Phys. Rev. Lett. 67, 1638 (1991); T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Namatame, K. Akeyama, N. Kosugi, Phys. Rev. B 49, 7193 (1994); K. Karlsson, O. Gunnarsson, O. Jepsen, Int. J. Mod. Phys. B, 14, 3791 (2000).
- [Tje90] L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, R. L. Johnson, Phys. Rev. B 41, 3190 (1990).
- [Bao96] X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, Phys. Rev. B 54, 2249 (1996).
- [Bor98] A. I. Boronin, S. V. Koscheev, O. V. Kalinkina, G. M. Zhidomirov, React. Kinet. Catal. Lett. 63, 291 (1998).
- [Ham75] J. S. Hammond, S. W. Gaarenstroom, N. Winograd, Anal. Chem. 47, 2193 (1975).
- [Sch73] G. Schön, Acta Chem. Scand. 27, 24623 (1973).
- [Hof95] G. B. Hoflund, J. F. Weaver, W. S. Epling, Surf. Sci. Spectra 3, 163 (1995).
- [Hof00] G. B. Hoflund, Z. F. Hazos, G. N. Salaita, Phys. Rev. B 62, 11126 (2000).

Los resultados de XPS de los tres elementos Ag, Cu, O indican que ha sido la plata la que ha sufrido oxidación a +3, mientras que el Cu permanece como +2. La anchura de línea del oxígeno parece indicar un desorden estructural dinámico o estático, pero su desplazamiento energético también podría implicar participación en la oxidación. La estructura de este nuevo óxido de plata y cobre está siendo estudiada en estos momentos en base a datos de difracción de polvo, con varios modelos estructurales.

6) Reducción de CO₂ sobre electrodos de óxidos preparados por métodos de estado sólido y sol-gel.

Los óxidos preparados mediante los métodos descritos han sido utilizados en forma de electrodos de difusión de gases, para el estudio de la reducción electroquímica del CO₂. En concreto el CO₂ se reduce sobre el óxido de vanadio sujeto a un potencial negativo, dando lugar preferencialmente a formaldehído, en cantidades 10 veces superiores a las que da el cobre metálico en las mismas condiciones hidroalcohólicas. Resulta evidente que el comportamiento de los óxidos es particularmente sensible al tipo de disolvente utilizado, lo que resulta fácilmente explicable ya que la superficie del óxido está protonada en presencia de agua o humedad. Por ello creemos conveniente comparar los resultados obtenidos con diferentes tamaños de partícula en disolventes en los que el agua sea una mínima parte, de modo que pueda no llegar a saturar las posiciones básicas de la superficie del óxido. También se observó ácido fórmico cuando el electrodo fue V₂O₅

Como resumen del trabajo de este apartado indicar que en una primera etapa del proyecto varios polioxometalatos solubles y óxidos sólidos se probaron en una variedad de medios acuosos de diferente pH en presencia y ausencia de CO₂. Aquellos materiales que dieron resultados irreproducibles fueron descartados. La actividad electroquímica basada en voltametría cíclica podía estar indicando tan sólo la competición entre la reducción del CO₂ y la del agua a hidrógeno, por lo que se pusieron a punto métodos de análisis que nos permitieran analizar los posibles productos formados en reacciones reales a varios potenciales y corrientes en varios medios. (¹H NMR, ¹³C NMR, IR, MS and UV-V).

El esquema siguiente representa la celda en la que se llevaron a cabo las reacciones . . Se trata de una celda de dos compartimentos de los cuales uno contiene el electrodo auxiliar de platino abierto al aire. El otro compartimento contiene el electrodo de trabajo (Cu para catálisis homogénea y el electrodo de difusión de gases para heterogénea). CO₂ es burbujeadado en este compartimento o a través del electrodo de difusión de gases. Se conecta un tubo de pyrex para recoger los gases producidos en esta reacción.

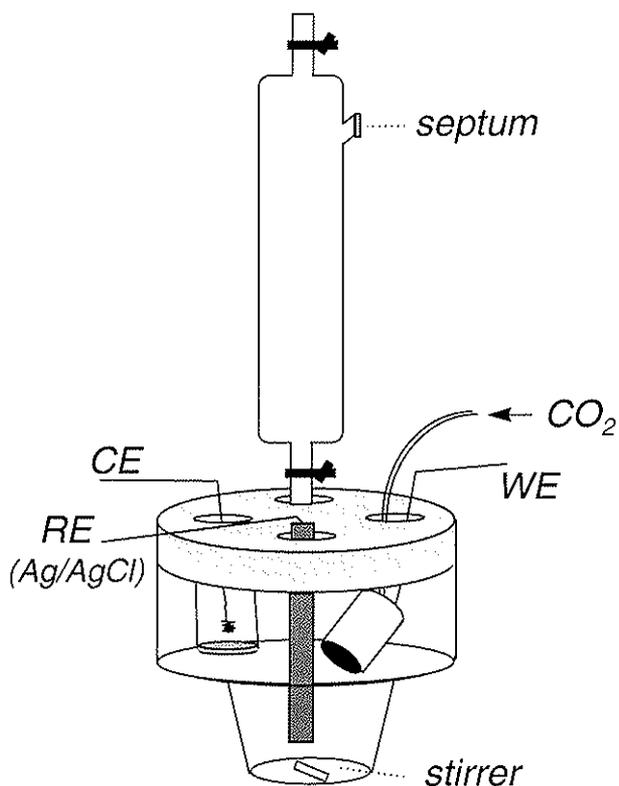


Figura 12: Celda electroquímica para reducción electroquímica del CO_2

Los resultados más significativos se pueden resumir en los siguientes puntos:

Las reacciones catalíticas estudiadas a través de la identificación de productos orgánicos solubles o volátiles incluyendo ácidos y aldehídos (EFC, GC y el test de ácido cromotrópico), muestran que el estado del catalizador es determinante (ej. Cu electropulido vs cobre limpio). El medio hidro-alcohólico aumenta la eficiencia de los catalizadores tradicionales y aparentemente también la de los óxidos.

En las reacciones catalizadas por óxidos se observan productos de reacción en varios casos:

SiW_{11}Co y SiW_{11}Ni como catalizadores homogéneos, en medio acuoso. Producto: formaldehído en la misma proporción que la del blanco de Cu.

** **Co_3O_4** en medio acuoso como catalizador heterogéneo en electrodo de difusión de gases (+Cu+C) da una cantidad notable de formaldehído (5-10 ppm vs un valor cercano a 0 para el Cu en las mismas condiciones)

** **V_2O_5** en medio hidro-alcohólico (TMABr) como catalizador heterogéneo en un electrodo de difusión de gases da lugar a la reducción del CO_2 a formaldehído con una eficiencia de más de 10 veces la del

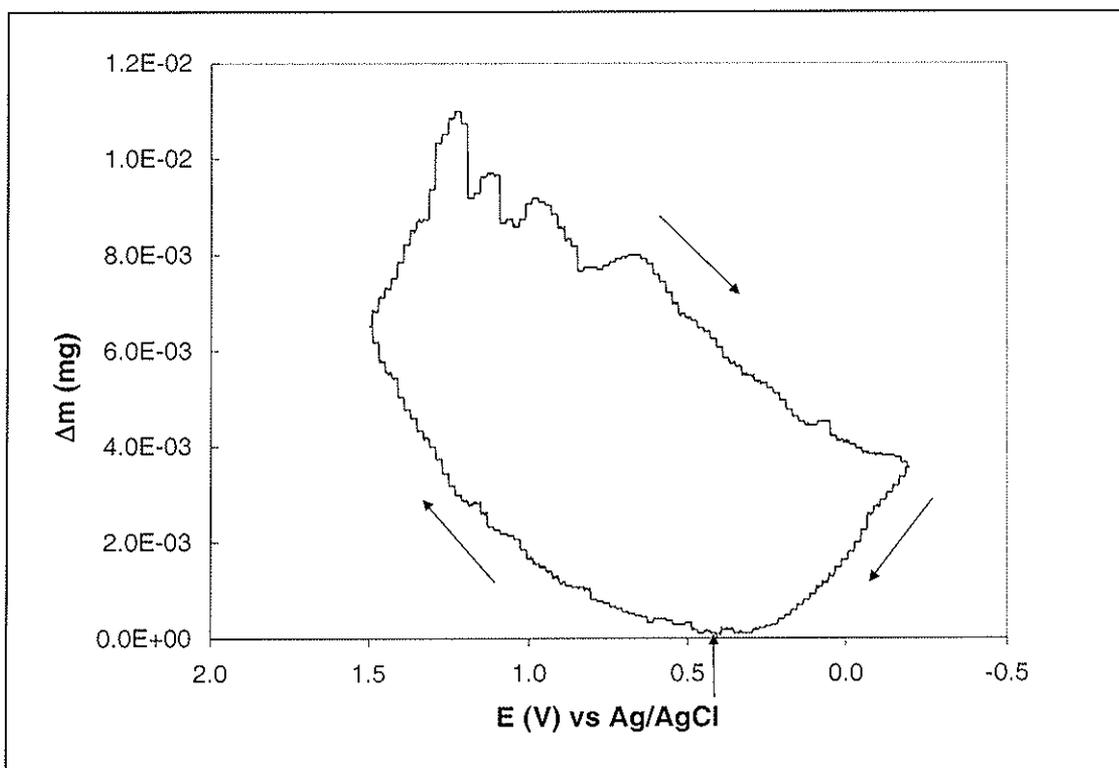
cobre (100 ppm vs. 10 ppm respectivamente), mientras que produce ácido fórmico en dos veces mayor cantidad que el cobre en las mismas condiciones.

En este sentido hemos probado con dichos experimentos que los óxidos de valencia mixta actúan como electro-catalizadores en la reducción electrolítica del CO₂. De momento la evidencia muestra compuestos sencillos (un sólo carbono) como productos. Consideramos que su actividad puede ser modulada en un mayor rango haciendo uso de medios donde la concentración de protones sea inferior, como demuestra el gran cambio observado en medios hidro-alcohólicos.

7) Estudio de la intercalación de oxígeno mediante la microbalanza electroquímica de cuarzo.

Por primera vez ha sido posible mostrar evidencias de que la intercalación de oxígeno a temperatura ambiente existe en cierto tipo de óxidos y por tanto de su carácter de conductores mixtos electrónicos-iónicos (O). Ello ha sido posible gracias al uso de la microbalanza electroquímica de cuarzo sobre electrodos de óxidos en medios en los que otros procesos como la oxidación del agua no interfieren.

Figura 13. Cambio de masa de un electrodo de La₂CuO₄ durante el proceso de intercalación (oxidación) y desintercalación (reducción) de oxígeno en su estructura (Microbalanza electroquímica de cuarzo)



La figura anterior muestra el cambio de masa simultaneo a la realización de un voltamograma cíclico sobre La_2CuO_4 en medio básico orgánico. Cuando no existen reacciones secundarias que produzcan gas (O_2 en agua por ejemplo), se puede observar como el oxígeno intercalado a potenciales oxidantes se des-intercala cuando se vuelve a potenciales reductores.

La relación entre la carga necesaria por oxígeno intercalado, nos da idea del estado de oxidación de anión intercalado. Nuestros experimentos muestran que el oxígeno y el flúor se intercalan utilizando la misma relación carga/masa en el proceso. Ello implica muy probablemente la intercalación de aniones tipo peróxido o superóxido pero no elimina la posibilidad de intercalación de OH^- posibilidad que sólo se desecha mediante evidencias analíticas complementarias ya publicadas.

Recapitulación de los resultados obtenidos

En lo anteriormente descrito, se han desarrollado nuevas fases que presentan propiedades notables en baterías de litio y como catalizadores redox. Asimismo se han desarrollado nuevos procesos que permiten nuevos rangos de aplicación de conductores mixtos y de catalizadores de tipo óxido. Nuestra impresión es que en un futuro próximo veremos este tipo de óxidos siendo utilizados en procesos de manufactura y también como electrocatalizadores en síntesis y en almacenamiento y generación de energía.

Publicaciones relacionadas

“Dramatic Change in Magnetic Properties of Manganates $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ by Low Temperature Electrochemical Oxidation in Fused Nitrates”

* C.R. Michel, R. Amigó and N. Casañ-Pastor
Chem. Materials (1999), 11, 195-197

SCI índice impacto: 3.273

“Evidence of Oxygen Mobility at low temperature by Electrochemical Oxidation of oxides. A Quartz Microbalance Study”

* N. Casañ-Pastor, C.R. Michel, C. Zinck, E.M. Tejada-Rosales..
Chem. Mater. (2001) 13, 2118-2126

SCI índice impacto: 3.359

“Electronic and Magnetic Properties of a-Keggin Anions: A DFT Study of $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, (M = Mo, W; X = Al^{III} , Si^{IV} , P^{V} , Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III}) and $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]$ (M = Mo, W)”

J.M. Maestre, X. Lopez, C. Bo, J.M. Poblet, N. Casañ-Pastor
J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 3749.

SCI Índice impacto: 5.725

“Laser treatment of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ deposits obtained by electrophoresis”

N. Casañ-Pastor*, E.M. Tejada-Rosales#, S. Ondoño-Castillo#, G. DelaFuente, Carlos Díez,

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 2002, en prensa

“Electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ y síntesis electroquímica de $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$

D. Muñoz, E. M. Tejada, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 2002, en prensa

“Low-temperature Síntesis, Cristal, Magnetic, and Electronic Structure of the First Silver Copper Oxide”

E.M. Tejada-Rosales, J. Rodríguez-Carvajal, N. Casañ-Pastor, P. Alemany, E. Ruiz, M. Sallah El-Falah, S. Alvarez, P. Gómez-Romero

J. Am. Chem. Soc. 2002 en revision

Índice impacto: 5.725

Amorphous Vanadium oxide mesophase obtained by hydrolisis in reducing media in presence of surfactants: Lithium intercalation.

N. Casañ-Pastor, K. Cuentas, P. Liu, J. Turner

Chemistry of Materials 2001, enviado

Electrochemical oxidation of $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$. Interconversion of AgCu phases.

D. Muñoz, J. Oro, P. Gómez, N. Casañ

Chemistry of Materials 2001 enviado.

“Handbook on Functional Hybrid Materials” Wiley-VCH. En preparación, para ser publicado en 2002

Editor Pedro Gómez Romero

The Hybrid PANi/ V_2O_5 Xerogel and its Performance as Cathode in Rechargeable Lithium Batteries

M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero in

J.New.Mater.Electrochem.Sys. **1999**, 2, 141-4.

Molecular Hybrid Materials Based on Conducting Organic Polymers and Electroactive/Photoactive Inorganic Species

G. Torres-Gómez, M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero*

J.New.Mater.Electrochem.Sys. **1999**, 2, 145-50

The Polyaniline/ V_2O_5 system. Improvements as insertion electrode in Lithium Batteries

M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero*

J. of Inorganic Materials. **1999**,1, 111-6.

The Organic-Inorganic Polyaniline/ V_2O_5 System. Application as a High-Capacity Hybrid Cathode for Rechargeable Lithium Batteries.

M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero*

J.Electrochem.Soc. **1999**, 146(6), 2029-33

$\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$: The First Silver-Copper Oxide

P. Gómez-Romero*, E. Tejada-Rosales, M.R. Palacín

Angew.Chem. **1999**, 111(4), 544-6. Angew.Chem.Int.Ed.Engl. **1999**, 38(4), 524-5.

Synthesis and Characterization of Intercalate Phases in the Organic-Inorganic Polyaniline/V₂O₅ System.

M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero*

J.Solid State Chem., **1999**, 147(2), 601-8

Síntesis y Caracterización de Ag₂Cu₂O₃ : El primer óxido mixto de cobre y plata.

E. M. Tejada-Rosales, M.R. Palacín, P. Gómez-Romero*

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, **2000**, 39(3), 209-212.

Materiales híbridos moleculares orgánico-inorgánicos: síntesis y aplicación como electrodos en baterías recargables de litio.

G. Torres-Gómez, M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero*

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, **2000**, 39(3), 391-395.

M. Lira-Cantú, A.K. Cuentas-Gallegos, G. Torres-Gómez, P. Gómez-Romero*

Electrodos híbridos a base de Polianilina/V₂O₅ para el desarrollo de baterías plásticas de litio.

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, **2000**, 39(3), 386-390.

Energy Storage in Hybrid Organic-Inorganic Materials. Hexacyanoferrate-Doped Polypyrrole as Cathode in Rechargeable Lithium Cells

G.Torres-Gómez, S.Skaarup, K.West and P.Gómez-Romero* J.Electrochem.Soc.**2000**, 147(7), 2513-16.

Molecular Batteries. Harnessing Fe(CN)₆³⁻ Electroactivity in Hybrid Polyaniline-Hexacyanoferrate Electrodes.

P.Gómez-Romero* and G.Torres-Gómez, Adv.Mater. **2000**, 12(19), 1454-6

Low Temperature Synthesis, Crystal, Magnetic and Electronic Structure of the First Silver Copper Oxide.

Eva M. Tejada-Rosales,¹ Juan Rodríguez-Carvajal,² Nieves Casañ-Pastor¹, Pere Alemany,³ Eliseo Ruiz,³ Santiago Alvarez³ and Pedro Gómez-Romero¹ * submitted

Surface Segregation of Nanometric Silver Particles from a Silver-Copper Oxide.

Eva Tejada-Rosales, Judith Oró-Soler and Pedro Gómez-Romero* to be submitted

Structure refinement of samarium monothio oxide

Jaime Llanos¹*, Carlos Mujica¹, Alicia Henríquez¹, Pedro Gómez-Romero², and Elies Molins²

J.Alloys and Compounds, **2001**, 316, 90-2.

G-Torres-Gómez, E. M. Tejada-Rosales, P. Gómez-Romero*

Integration of Hexacyanoferrate as Active Species in a Molecular Hybrid Material.

Transport Properties and Application of PANi/HCF as Cathode in Rechargeable Lithium Batteries

Submitted to Chem. Mater.

A.K. Cuentas-Gallegos, M. Rosa Palacín, M.T. Colomer, J.R. Jurado, Pedro Gómez-Romero *Celdas Electroquímicas de ion litio con ánodos vítreos y cátodos híbridos
Enviado al Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Protonic conductivity in phosphoric acid doped polybenzimidazoles
J.A. Asensio, R. Ruiz, J.L. Acosta, P. Gómez-Romero
In preparation

Hybrid Organic-Inorganic Materials. In Search of Synergic Activity. Adv.Mater. **2001**,
13(3), 163-174.
Pedro Gomez-Romero

Pedro Gómez-Romero*, Mónica Lira, Nieves Casañ-Pastor
"Reversible electrochemical cells using hybrid organic-inorganic electrodes formed by
organic conducting polymers and active inorganic species"
Patente N° 9500599

Pedro Gómez-Romero, Eva Tejada-Rosales, Jörg Wölk, Gerhard Mestl,
Preparación y caracterización de catalizadores a base de óxidos de cobre y plata.
Patente en fase de preparación.

GASTOS

Los gastos del presente proyecto se están llevando a cabo como se propuso originalmente. Las facturas, si así se requieren se enviarán cuando se finalice la recepción y el gasto del último plazo.

“Preparación de Materiales Porosos Electroactivos para Almacenamiento de Energía y Reducción de CO₂”

FUNDACION DOMINGO MARTINEZ

01/2002

Dra. Nieves Casañ Pastor
ICMAB, CSIC
Campus UAB
08193 Bellaterra, Barcelona
93 5801853
nieves@icmab.es

RESUMEN INFORME FINAL

El presente informe describe el trabajo realizado en los temas siguientes:

- 1) Materiales microporosos a base de Xerogeles de V₂O₅ y sus híbridos con polianilina
- 2) Obtención de óxidos de vanadio por procedimientos de síntesis sol-gel en presencia de surfactantes. Efecto en sus propiedades electroquímicas.
- 3) Estudios de celdas Electroquímicas de Ión Litio con Anodos Vítreos y Cátodos Híbridos.
- 4) Síntesis, Estructura y Propiedades de Transporte de Nuevos Óxidos Complejos de Cobre, Plata y Plomo.
- 5) Obtención de óxidos de plata y cobre mediante oxidación electroquímica de suspensiones.
- 6) Reducción de CO₂ sobre electrodos de óxidos preparados por métodos de estado sólido y sol-gel.
- 7) Estudio de la intercalación de oxígeno mediante la microbalanza electroquímica de cuarzo.

En todos estos puntos se ha puesto de evidencia la aplicación a bajas temperaturas de óxidos y fases oxídicas moleculares en conductores mixtos electrónicos-iónicos y sus grandes aplicaciones: baterías y catálisis. También se ha probado al conductividad de iones de oxígeno a temperatura ambiente en óxidos de cobre; se han desarrollado nuevos óxidos de plata y cobre mediante métodos de química suave; y se ha comprobado la actividad de varios óxidos en el proceso de reducción electroquímica del CO₂. Cada tema abre una nueva línea de investigación en sí mismo, que afecta tanto al campo del almacenamiento de energía como al de síntesis y desarrollo de nuevos materiales.