

Organic/Inorganic Hybrid Materials based on Conducting Organic Polymers as Electrodes for Energy Storage Devices.

The study of functional hybrid materials based on Conducting Organic Polymers (COPs) and electroactive inorganic species merges two areas of chemistry (organic and inorganic), trying to bring together the best properties of each component in order to enhance their functionality. These electroactive hybrids represent novel concept materials with properties and possible applications that need to be explored. The general objective of this thesis has been to advance in the knowledge of hybrid materials based on COPs by optimizing certain materials, by preparing novel combinations, and testing their performance in lithium and supercapacitor cells.

First, we carried out hybrid materials based on MnO_2 by applying a simultaneous synthesis of the organic and inorganic components obtaining nanocomposite materials. In the case of PANi derivatives our approach led to PANi oligomers with no substantial amounts of MnO_2 . Alternatively, PPy/ MnO_2 hybrids were prepared from pyrrole and KMnO_4 , obtaining hybrids with different amounts of MnO_2 . Hybrids with higher MnO_2 present greater capacities but worse cyclability.

Next, we carried out a study of a modified synthesis of V_2O_5 gels and we evaluated the influence of thermal treatment under different atmospheres on their electrochemical performance, as well as its corresponding hybrid based on the intercalation of polyaniline between the layers of this inorganic matrix. The spacing between the layers of V_2O_5 varies depending on the water content, which can be eliminated in a 100-360°C range of temperatures. At higher temperatures these materials crystallize producing an orthorhombic phase. The water contents and the degree of crystallization have an influence on their specific charge and cyclability. The results show that the best xerogel materials are those combining a minimum amount of water and minimum crystalline phase.

Also, we have studied the behavior in lithium cells of PANi/ V_2O_5 hybrids. We evaluated the effect of synthetic parameters and oxygen-treatments on the microstructure and electroactivity. The modified synthesis induced the incorporation of additional aniline without a great excess of the monomer, giving a greater microporosity, and eliminates the thermal oxygen-treatments. We obtained high initial specific charge values (280 Ah/Kg at C/6), which fades, stabilizing around 50-60 Ah/Kg after 100 cycles. This charge fading is not associated to the total destruction of the hybrid material but to a possible passivation layer.

We explored a triple hybrid concept based on the intercalation of polypyrrole or polyaniline doped with hexacyanoferrate (HCF), between the layers of V_2O_5 . The one pot synthesis led to the formation of these new hybrids, were their electrochemical properties as Li insertion cathodes have been studied obtaining a high initial specific charge value (160 Ah/Kg) but its reversibility was bad in the voltage range applied.

Then, we explored the one pot synthesis of new hybrid materials based layered $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. We obtained hybrid materials containing V_2O_5 impurities, in addition to the expected VOPO_4 plus COPs. These hybrids were successfully tested for the first time in Li cells. The PPy/ VOPO_4 hybrids revealed an initial irreversible capacity that was reduced by successive washings with organic solvents eliminating the V_2O_5 impurities, resulting in a stabilized specific charge value of 90-100Ah/Kg through 35 cycles ($I=20$ mA/g) for a novel hybrid of formula $\text{Py}(\text{VOPO}_4)_{0.13} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$. Alternatively, the PANi/ $\text{VOPO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ in lithium cells resulted in moderate initial capacity values (118 Ah/Kg, $I=10$ mA/g) that got stabilized at 100-110 Ah/Kg and maintained for 20 cycles. These hybrids present good intercalation kinetics.

Finally, molecular hybrid materials formed by polyoxometalates dispersed in COPs are interesting concept materials for energy storage. The work carried out constitutes the first practical realization of electrodes based on these materials for supercapacitors. The molecular hybrids PANi/SiW12 PANi/PW12, PANi/PMo12, have been prepared electrochemically on carbon substrates, with the latter as a prototype example. This hybrid displays the combined activity of its components to store and release charge in solid state supercapacitor cells, leading to promising values of 120F/g and good cyclabilities (10^3 cycles).

Materials Híbrids Orgànic-Inorgànic basats en Polímers Orgànics Conductors (COPs) com a Elèctrodes per Dispositius d'emmagatzematge d'Energia

El desenvolupament de materials híbrids basats en COPs i espècies inorgàniques electroactives, explora el millor de dos camps de la química (orgànica i inorgànica), intentant reunir en un únic material les millors propietats de cada component de tal manera que la seva funcionalitat millori. Aquests híbrids electroactius representen un concepte de materials novedosos amb propietats i possibles aplicacions que necessiten ser explorades. L'objectiu general d'aquesta tesis es basa en el millor coneixement de materials híbrids basats en COPs mitjançant l'optimització de certs materials, la preparació de combinacions novedoses, i provant el seu funcionament en cel·les recarregables de liti i supercondensadors.

Primerament, hem sintetitzat materials híbrids basats en MnO_2 aplicant una síntesi simultània dels components orgànic i inorgànic obtenint materials nanocompostos. En el cas de derivats de polianilina el nostre enfocament ha conduït a l'aïllament dels oligòmers pràcticament sense MnO_2 . Per altra banda, els PPy/ MnO_2 híbrids s'han preparat per reacció directa de pirrol i KMnO_4 , obtenint híbrids amb quantitats diferents de MnO_2 . Els híbrids amb major contingut de MnO_2 presenten major capacitat específica però pitjor ciclabilitat.

Després, s'ha fet un estudi d'una síntesi modificada de gels de V_2O_5 i hem avaluat la influència d'un tractament termal sota diferents atmosferes en el seu comportament electroquímic, així com el funcionament electroquímic del seu híbrid corresponent el qual està basat en la intercalació de la polianilina entre les capes de la seva matriu inorgànica. L'espai entre capes de V_2O_5 varia depenent de la quantitat d'aigua i pot eliminar-se en un rang de temperatures d'entre 100-360°C. A temperatures superiors aquests materials cristal·litzen produint una fase ortorròmbica. El contingut d'aigua i el grau de cristal·linitat tenen influència en la seva càrrega específica i la ciclabilitat. Els resultats mostren que els millors xerogels del nostre estudi són aquells que combinen una quantitat mínima d'aigua i de fase cristal·lina.

També s'ha fet un estudi del comportament de PAni/ V_2O_5 híbrids en cel·les de liti. Hem avaluat l'efecte de paràmetres de síntesi i tractaments en oxigen en la microestructura y la seva electroactivitat. La síntesi modificada indueix la incorporació addicional d'anilina sense un gran excés del monòmer, donant una més gran microporositat i elimina els tractaments en oxigen. Hem obtingut una alta capacitat (280Ah/Kg a C/6), la qual disminueix al voltant de 50-60Ah/Kg després de 100 cicles. Aquesta disminució de la capacitat no està associada a la total destrucció del material híbrid sinó a una possible capa de passivació.

Hem explorat el concepte d'híbrid triple basat en la intercalació de polipirrol i/o polianilina dopat amb HCF, entre les capes de V_2O_5 . La síntesi in-situ va portar a la formació de aquests nous híbrids i hem estudiat les seves propietats com càtode de inserció de liti obtenint un efecte sinèrgic en la seva capacitat inicial (160Ah/Kg) però amb una reversibilitat dolenta.

Després hem explorat la síntesi in-situ de nous materials híbrids basats en $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ laminar. Hem obtingut materials híbrids que contenen V_2O_5 a més de l'esperat VOPO_4 i COPs. Aquests híbrids van ser assajats amb èxit per primera vegada en cel·les de liti. Els híbrids PPy/ VOPO_4 van mostrar una capacitat irreversible inicial que va ser reduïda mitjançant rentats successius en solvents orgànics, resultant en un valor estable de capacitat de 90-100Ah/Kg durant 35 cicles ($I=20\text{mA/g}$). Alternativament, els híbrids PAni/ VOPO_4 com càtodes en cel·les de liti donen una capacitat inicial moderada (118Ah/Kg, $I=10\text{mA/g}$) que es va estabilitzar en 100Ah/Kg i es va mantenir durant 20 cicles.

Finalment, els materials moleculars híbrids formats per polixometalats dispersats en COPs són materials conceptuals interessants per a emmagatzematge d'energia. El treball realitzat constitueix el primer cas pràctic de fabricació d'elèctrodes per a supercondensadors. Els híbrids moleculars PAni/SiW12, PAni/PW12, i PAni/PMo12 han estat preparats electroquímicament sobre substrats de carbó, essent el darrer un exemple prototipus. Aquest híbrid mostra l'activitat combinada dels seus components per a emmagatzemar i donar càrrega en cel·les supercondensadores en estat sòlid, portant a valors prometedors de 120F/g i bones ciclabilitats (10^3 cicles).