

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI) ¹

Título:

Catalizadores basados en metales de transición distintos del grupo del platino para cátodos de baterías metal-oxígeno

Doctorando

Nombre: Jorge González Morales

E-mail: Jorge.gonzalez.morales@csic.es

Director

Nombre: Mario Aparicio

Institución: Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

Co-Director

Nombre: Jadra Mosa

Institución: Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

Tutor

Nombre: Pilar Herrasti González

Fecha de Matrícula: 08/02/2021

Fecha: 14/12/2021

Tesis en cotutela: NO ☒

Universidad:

Doctorado Industrial: ☐ SI ☒ NO

Empresa en que el doctorado está contratado:

¹ Este documento deberá tener una extensión orientativa de entre cinco y diez páginas, anexos aparte. No será necesaria la cumplimentación de los subapartados 3.1 y 3.2 en aquellos programas en los que las comisiones académicas así lo establezcan.

1. Antecedentes y estado actual del tema

El interés en el desarrollo de nuevas baterías metal-oxígeno surge por la necesidad de aumentar la potencia y energía específica de las actuales baterías para poder aplicarse principalmente al sector del transporte terrestre y marítimo. Las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en estas nuevas baterías permitirían aumentar, teóricamente, entre cinco y diez veces la energía proporcionada por las baterías de ion litio más avanzadas. Otra ventaja adicional, también de gran importancia, es la posibilidad de aumentar la seguridad de forma considerable. Las actuales baterías de ion litio utilizan un electrolito líquido basado en disolventes orgánicos de alta inflamabilidad. Las baterías metal-aire se dividen en las basadas en medios líquidos orgánicos, con problemas similares a los indicados para las de ion litio, pero también en medios acuosos que elimina esta problemática. En este último caso, se encuentran, por ejemplo, las baterías Zn-oxígeno que habitualmente utilizan soluciones alcalinas de disoluciones acuosas de KOH. Las reacciones electroquímicas en las baterías metal-aire se basan, durante la descarga, en la oxidación del metal que forma el ánodo y en la reducción de oxígeno (oxygen reduction reaction, ORR), con la consiguiente formación de compuestos entre los productos de ambas reacciones: óxidos o hidróxidos en función del electrolito (acuoso o no-acuoso) y del pH. Durante el proceso de carga se produce las reacciones inversas con reducción del producto formado para formar el metal y la generación de oxígeno (oxygen evolution reaction, OER). En el campo de las baterías metal-oxígeno, el cátodo está formado por un sustrato poroso basado en carbono (papel de fibra de carbono) al que se incorpora el catalizador basado en metales del grupo del platino junto a aditivos para mejorar la conductividad eléctrica (partículas de carbono), orgánicos para unir el catalizador al sustrato poroso de carbono (binder) y alcoholes como solventes. En los últimos años, se ha determinado que el carbono es inestable en presencia de algunos de los productos de descarga al subir el potencial por encima de ciertos valores (dependiendo del sistema) formando carbonatos que limitan de forma muy significativa la vida media de la batería.

Este es el contexto en el que se enmarca el Plan de Investigación (PI). Por un lado, se plantea el desarrollo de nuevos catalizadores porosos para el cátodo de baterías metal-oxígeno basados en nitruros, oxi-nitruros, oxi-nitruros-carbuos de seis posibles metales de transición: Ti, Zr, Mo, Mn, Fe, Ta. Asimismo, se incorporarán estos catalizadores a espumas de níquel que sustituirán al sustrato de carbono. Finalmente, se llevará a cabo una completa caracterización morfológica, química y estructural de todos los materiales para optimizar sus propiedades y aplicarse como cátodos en baterías no-acuosas litio-oxígeno y baterías acuosas zinc-oxígeno. A pesar de que numerosos grupos de investigación están trabajando en este tipo de baterías, especialmente las litio-oxígeno, pocos están centrados en el desarrollo de catalizadores que no incluyan metales del grupo del platino, y muy pocos que traten de evitar la presencia del carbono en la composición del cátodo para mejorar la energía proporcionada por la batería y, especialmente, su vida útil sin la pérdida significativa de capacidad con el número de ciclos.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

El Grupo de investigación comenzó a trabajar en baterías de ion litio en el año 2009 en el marco del proyecto: “Development of new electrolyte and electrode materials for all-solid-state thin film lithium batteries through solution process” (Ministerio de Ciencia e Innovación, Modalidad ACI-PLAN E (cooperación España-Japón en Nanotecnología y Nuevos Materiales), Referencia PLE2009-0074, Entidades participantes: Osaka Prefecture University (Japón) e Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC). Este proyecto estaba centrado en el desarrollo de electrodos en forma de lámina delgada y electrolitos sólidos para su aplicación en micro-baterías de ion litio de grosores totales en torno a 10 μm . Durante la ejecución de este proyecto, se desarrollaron diferentes materiales para electrodos ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFePO_4 and LiMn_2O_4) y electrolitos sólidos (híbridos orgánico-inorgánicos y $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) en estrecha colaboración con el grupo japonés. Por otro lado, el diseño de los electrodos incluyó la incorporación de mesoporosidad a través del uso de surfactantes y el control del tamaño y distribución de los poros. En el marco de este proyecto, se llevó a cabo una tesis doctoral: “Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ion litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel”, John Fredy Vélez Santa, Universidad Autónoma de Madrid, 18 diciembre 2015. El paso de las baterías de ion litio a otros tipos de nuevas baterías se ha realizado a través de dos proyectos: 1) “Nuevos electrodos para baterías de ion-Na basados en el sistema Na-Cl-Ni-Cu-O-C” (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, Proyectos «Explora Ciencia», Referencia ENE2017-91726-EXP), y 2) “Novel carbon-free cathode materials for metal-air rechargeable batteries. Nuevos materiales de cátodo libres de carbono para baterías recargables metal-aire”, CarFree (Programa Internacional EIG-CONCERT-JAPAN, Referencia PCI2018-092982, Entidades participantes: Hokkaido University (Japón), Sakarya University (Turquía), LRCS, Université de Picardie Jules Verne & CNRS (Francia) e Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC).

2. Objetivos y planteamiento

Objetivo 1: Síntesis de catalizadores porosos basados en oxi-nitruro-carburo de Ti, Zr, Mo, Mn, Fe, Ta utilizando alcóxidos y sales como precursores, agentes directores de estructura para generar la porosidad e incorporación de urea y/o tratamiento térmico a alta temperatura en amoníaco para la incorporación de nitrógeno. Caracterización morfológica, estructural y electroquímica.

Objetivo 2: Incorporación de los catalizadores a espuma de níquel y optimización del procesamiento del cátodo. Caracterización incluyendo ensayos en batería no-acuosa Li-O₂ y acuosa Zn-O₂.

La planificación temporal del plan de trabajo se basa primero en comenzar la síntesis y caracterización de catalizadores del Objetivo 1 para gradualmente pasar al Objetivo 2, y tras valorar los resultados que se vayan alcanzando en este objetivo, volver a la síntesis de catalizadores con el fin de optimizar sus propiedades. Una estimación del cronograma en meses es:

Objetivo 1: mes 1 – mes 30

Objetivo 2: mes 7 – mes 36

3. Metodología y plan de trabajo

3.1. Impacto previsto

Las baterías metal-aire se encuentran en pleno proceso de desarrollo científico, aún lejos de su posible aplicación industrial. Sin embargo, la elevada energía teórica que pueden proporcionar estas baterías en comparación con las de ion litio, origina que aun siendo un plan de trabajo de investigación fundamental esté claramente enfocado a una aplicación en un periodo de tiempo a medio-largo plazo. Los resultados de la investigación serán probablemente publicados en revistas de materiales y energía enfocadas al desarrollo de sistemas de generación y almacenamiento de energía, como por ejemplo *Journal of Power Sources*, *Electrochimica Acta*, *Journal of Material Chemistry A* etc. Con relación a la presentación de resultados en congresos, se optará por aquellos enfocados a energía en general y baterías en particular, como *International Meeting Lithium Batteries (IMLB)*, *Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE)*, *Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química*, etc.

En los CV adjuntos del Director y Codirector de tesis se indican referencias sobre las trayectorias de ambos. En relación con publicaciones recientes relacionadas con el plan de trabajo previsto se pueden citar:¹⁻³

1. Wang, K. & Yu, J. Lifetime simulation of rechargeable zinc-air battery based on electrode aging. *Journal of Energy Storage* **28**, 101191 (2020).
2. Zhang, S. *et al.* Advanced Noncarbon Materials as Catalyst Supports and Non-noble Electrocatalysts for Fuel Cells and Metal–Air Batteries. *Electrochemical Energy Reviews* vol. 4 336–381 (2021).
3. Sakai, K., Iwamura, S. & Mukai, S. R. Influence of the Porous Structure of the Cathode on the Discharge Capacity of Lithium-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A3075–A3080 (2017).

3.2. Plan de financiación y movilidad

.El plan de financiación incluye la contratación del estudiante con cargo a proyectos y contratos con empresa del grupo de investigación hasta la finalización de la tesis doctoral (Ver CV de Director y Codirector).

Las tesis previas dirigidas por el Director y Codirector son:

- 1.- Membranas inorgánicas e híbridas orgánico-inorgánicas para pilas de combustible de intercambio de protones (PEMFC). Jadra Mosa Ruiz. Autónoma de Madrid. 26 mayo 2008. Director de tesis: Mario Aparicio.
- 2.-Recubrimientos híbridos (orgánico-inorgánico) sobre metales para uso en ambientes agresivos. Andrés Pepe. Universidad Nacional Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina. 6 junio 2008. Director de tesis: Mario Aparicio.
- 3.-Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión para la protección activa de aleaciones ligeras. Nataly Carolina Rosero Navarro. Universidad Autónoma de Madrid. 17 junio 2011. Director de tesis: Mario Aparicio.
- 4.-Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ion litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel. John Fredy Vélez Santa. Universidad Autónoma de Madrid. 18 diciembre 2015. Directores de Tesis: Jadra Mosa y Mario Aparicio.
- 5.-Diseño de recubrimientos sol-gel para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 de aplicación en la industria automotriz. Carlos Andrés Hernández Barrios. Universidad Industrial de Santander, Colombia. 23 mayo 2018. Director de tesis: Mario Aparicio.
5. Celdas electroquímicas basadas en ceratos y zirconatos para la producción optimizada de hidrógeno. Ángel Triviño Peláez. Universidad Autónoma de Madrid (Fecha de lectura Febrero 2022). Directora de Tesis: Jadra Mosa.
6. Nuevas membranas híbridas orgánico-inorgánicas basadas en SEBS con conductividad iónica para pilas de combustible PEMFC O AEMFC. Universidad Internacional Menéndez Pelayo. 2020-2024. Directora de tesis: Jadra Mosa.

En relación al Plan de Movilidad, se valorará la realización de dos estancias cortas de dos semanas de duración con colaboradores previos (Hokkaido University, Sakarya University) para optimizar los ensayos en baterías metal-aire, siempre en función de la situación de la pandemia sanitaria.

4. Bibliografía inicial

Incluir la referencia completa de la documentación o material que se tomará como punto de partida.⁴⁻¹²

4. Liang, Y., Lei, H., Wang, S., Wang, Z. & Mai, W. Pt/Zn heterostructure as efficient air-electrocatalyst for long-life neutral Zn-air batteries. *Science China Materials* **64**, 1868–1875 (2021).
5. Liu, Q., Pan, Z., Wang, E., An, L. & Sun, G. Aqueous metal-air batteries: Fundamentals and applications. *Energy Storage Materials* **27**, 478–505 (2020).
6. Wang, Z. L., Xu, D., Xu, J. J. & Zhang, X. B. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: From aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chemical Society Reviews* **43**, 7746–7786 (2014).
7. Kim, C., Buonsanti, R., Yaylian, R., Milliron, D. J. & Cabana, J. Carbon-free TiO₂ battery electrodes enabled by morphological control at the nanoscale. *Advanced Energy Materials* **3**, 1286–1291 (2013).
8. Huang, G., Wang, J. & Zhang, X. Electrode Protection in High-Efficiency Li-O₂Batteries. *ACS Central Science* **6**, 2136–2148 (2020).
9. Wei, Y., Shi, Y., Chen, Y., Xiao, C. & Ding, S. Development of solid electrolytes in Zn-air and Al-air batteries: From material selection to performance improvement strategies. *Journal of Materials Chemistry A* vol. 9 4415–4453 (2021).
10. Schaber, P. M. *et al.* Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta* **424**, 131–142 (2004).
11. Kraytsberg, A. & Ein-Eli, Y. Review on Li-air batteries - Opportunities, limitations and perspective. *Journal of Power Sources* **196**, 886–893 (2011).
12. Christensen, J. *et al.* A Critical Review of Li/Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, R1–R30 (2011).

Firma Doctorando

Vº Bº Directores

Vº Bº Tutor

ANEXO I : *Curriculum vitae del director o directores de la tesis*

Adjuntar en documento aparte un *CV abreviado* del director o directores, preferentemente en el formato utilizado por el MINECO, indicando únicamente méritos de investigación y transferencia, referidos solo a los últimos 6 años.

ANEXO II: Cuestionario sobre implicaciones éticas

Indicar si la propuesta del plan de investigación contempla alguno/s de los siguientes aspectos:

- A: Investigación con seres humanos o uso de datos personales..... ☐ NO
- B: La investigación implica contacto habitual con menores..... ☐ NO
- C: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... ☐ NO
- D: Experimentación animal..... ☐ NO
- E: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas ☐ NO ☐
- F: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... ☐ ☐ NO

En caso de haber contestado afirmativamente a uno o más ítems, y después de que el Plan de Investigación haya sido evaluado por la Comisión Académica del Programa de Doctorado, el doctorando debe enviar copia de este anexo (junto con la documentación requerida) al Comité de Ética de la Investigación (CEI) de la UAM a la dirección de correo electrónico:

comite.eticainvestigacion@uam.es

Si el trabajo se hace dentro de un Proyecto de Investigación más amplio que cuenta con la aprobación de un Comité de Ética de la Investigación (CEI), especificar:

- Título del proyecto:
- Investigador Principal:
- Fecha y código de aprobación por el CEI-UAM²:

Si el trabajo de investigación no se enmarca en un Proyecto ya aprobado, se ha de enviar, junto al presente Anexo, el Plan de Investigación, que debe incluir las actividades a realizar, y especificar la metodología y el material –en su caso- que se va a utilizar.

Aparte del Plan de Investigación con sus anexos, se adjuntará la siguiente documentación:

- En el **supuesto A**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** que se utilizará, donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva se deberá establecer un **compromiso de confidencialidad** sobre los posibles datos identificativos de los participantes. En cualquier caso, se detallará si los datos o el material obtenido serán **anonimizados o codificados** y cómo se custodiarán. También deberá indicarse el **modo de reclutamiento** de los participantes. Si se trata de experimentación clínica se debe adjuntar el informe del Comité de Ética del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación, señalando la extensión de esta autorización (usos restringidos al proyecto, o para otros usos relacionados).

² Que puede ser el CEI-UAM o, en su caso, el CEI de otra institución colaboradora con el Programa de Doctorado, que tendrá que especificarse y adjuntarse.

- En el **supuesto B**, se deberá adjuntar el documento del Registro Central de Delincuentes Sexuales.³ En el caso de estudiantes extranjeros (incluidos los nacionales de Estados miembros de la Unión Europea), este certificado deberá ser complementado con certificado equivalente expedido por el país de su nacionalidad, pudiendo aceptarse la aportación por parte del interesado del resguardo de haber solicitado el certificado a las autoridades de su país junto con una declaración responsable⁴ con carácter provisional hasta la aportación del certificado original.
- En el **supuesto C**, si la investigación es prospectiva, se deberá aportar el documento de **consentimiento informado** a utilizar donde conste la información detallada que recibirá el participante en el estudio. Si la investigación es retrospectiva deberá presentarse la autorización del uso de las muestras, que deberán tratarse de forma **anónima**, a menos que se justifique adecuadamente la necesidad del tratamiento de forma no anónima, en cuyo caso se necesitará **consentimiento informado y documento de confidencialidad**.
- En el **supuesto D**, se deberá adjuntar el Informe del Órgano Encargado del Bienestar de los Animales (OEBA) y, en su caso, del Órgano Habilitado.
- En el **supuesto E**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Asimismo, se deberán enumerar los agentes biológicos a utilizar y describir las medidas de contención del laboratorio donde se van a realizar los trabajos.
- En el **supuesto F**, se debe adjuntar el informe del Comité de Bioseguridad o del Servicio de Prevención de Riesgos Laborales del Centro en el que se llevará a cabo la experimentación. Se debe declarar la categoría de riesgo de los OMGs empleados y su procedencia, así como los organismos receptores y donantes empleados y los vectores utilizados.

Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Título de la Tesis: Catalizadores basados en metales de transición distintos del grupo del platino para cátodos de baterías metal-oxígeno
- Doctorando: Jorge González Morales
- Teléfono del doctorando: +0034 660965690
- Correo electrónico del doctorando: Jorge.gonzalez.morales@csic.es
- Programa de Doctorado en: Doctorado en Electroquímica, Ciencia y Tecnología
- Director: Mario Aparicio-Jadra Mosa
- Tutor (si el Director es externo): Pilar Herrasti González

Firma Doctorando

Fecha:

Vº Bº Director

(y del Codirector en su caso)

Vº Bº Tutor

(en su caso)

³ <http://www.mjusticia.gob.es/cs/Satellite/Portal/es/ciudadanos/tramites-gestiones-personales/certificado-delitos>

⁴ <http://www.uam.es/otros/ceiuam/documentCEI.htm>