Electrodos híbridos a base de Polianilina/ V_2O_5 para el desarrollo de baterías plásticas de litio

M. LIRA-CANTÚ, A.K.CUENTAS-GALLEGOS, G.TORRES-GÓMEZ Y P. GÓMEZ-ROMERO
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona

Presentamos la síntesis y caracterización del híbrido PAni/ V_2O_5 y su aplicación como cátodo en baterías reversibles de litio. La síntesis se realizó directamente a partir del hidrogel de V_2O_5 . Observamos una relación directa entre las condiciones de síntesis y la carga específica (Ah/Kg) obtenida durante el análisis del material como cátodo en baterías recargables de litio. Por otro lado, se llevaron a cabo tratamientos con oxígeno para aumentar el estado de oxidación del V_2O_5 en el material híbrido. El uso de mayores temperaturas y tiempos de reacción provoca la descomposición de la parte orgánica del híbrido PAni/ V_2O_5 . La carga específica y tratamientos posteriores de los híbridos obtenidos son muy sensibles a las condiciones de síntesis. Se observaron valores tan elevados como 302 Ah/Kg a baja velocidad de descarga (C/48) y 200-238 Ah/Kg a una velocidad de descarga de C/12, valores que corresponden a la inserción de 2.7 y 2.08 iones litio respectivamente. Estos valores demuestran la respuesta sinérgica entre PAni y el material óxido V_2O_5 .

Palabras clave: Híbridos orgánico-inorgánicos, pentóxido de vanadio, polianilina, intercalación, baterías recargables de litio

Hybrid Electrodes based on Polyaniline/ V_2O_5 for the development of plastic lithium batteries

We present the synthesis and characterization of the hybrid PAni/ V_2O_5 and its performance as cathode in reversible lithium cells. The synthesis was made directly from the V_2O_5 gel. We observe a direct relationship between the synthesis conditions and the specific charge (Ah/Kg) obtained during the analysis of the material as cathode in lithium batteries. On the other hand, oxygen treatments were carried out to increase the oxidation state of the V_2O_5 in the hybrid material. Higher temperatures and period of treatment leads to the decomposition of the organic part of the hybrid PAni/ V_2O_5 . The synthesis conditions of the hybrid, showed great influence over the specific charge. Values as high as 302 Ah/Kg were observed at slow discharge rate (C/48) and 200-238 Ah/Kg at discharge rate of C/12, this values correspond to the insertion of 2.7 and 2.08 lithium ions respectively. These values demonstrate the synergic response between PAni and the V_2O_5 oxide material.

Keywords: Organic-inorganic hybrids, vanadium pentoxide, polyaniline, intercalation, rechargeable lithium batteries

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos representan la interfase natural entre dos campos de la química con contribuciones significativas propias a la ciencia de materiales. Los materiales orgánicos e inorgánicos presentan propiedades características que dan lugar a distintas ventajas y limitaciones. Por ejemplo, la mayoría de los óxidos son materiales cerámicos multigranulares mientras que los polímeros orgánicos conductores son plásticos pero, a la vez, carecen de las interesantes propiedades electroquímicas y magnéticas de los anteriores.

La investigación en el ámbito de los materiales híbridos comporta retos y brinda nuevas oportunidades. El principal reto es conseguir sintetizar híbridos que mantengan o mejoren las propiedades óptimas de cada uno de los componentes a la vez que eliminan o reduzcan sus limitaciones particulares. Asumir este reto supone una oportunidad para desarrollar nuevos materiales con un comportamiento sinérgico que conlleve una mejora en sus aplicaciones o nuevas propiedades útiles.

Describiremos aquí la síntesis y propiedades electroquímicas de un nuevo tipo de material híbrido orgánico-inorgánico

formado por una matriz de polímero orgánico conductor (POC) y óxidos inorgánicos formando materiales compuestos dispersos a nivel molecular.

Electrodos de inserción. Los materiales activos usados en electrodos de inserción son en general calcogenuros u óxidos de metales de transición, compuestos fuertemente oxidantes que incorporan cationes (normalmente Li^+ o H^+) en el interior de sus redes tras la reducción y que los eliminan de forma reversible tras una oxidación (1-3). Reaccionan frente a litio metálico o ánodos de inserción de litio que aportan los iones Li^+ en un proceso con un mecanismo de tipo "producción-consumo" ("source-sink") en el que tantos iones como se producen en un electrodo se consumen en el otro. Entre estos compuestos podemos mencionar TiS_2 o WO_3 , principalmente por su interés histórico, y también óxidos basados en metales de transición más ligeros, estudiados más recientemente, como V_2O_5 , MnO_2 , $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$ y $LiCoO_2$ (4,5), siendo este último usado como material activo en el cátodo de baterías recargables de ion litio comercializadas por Sony.

El uso de POC como materiales activos para electrodos es más reciente y empieza precisamente después del descubri-

miento de la reversibilidad de sus reacciones redox (6-10). El reducido peso y la procesabilidad de estos polímeros representaron en aquel momento una gran promesa para la mejora de las características técnicas de celdas recargables de litio.

El mecanismo de funcionamiento de estos electrodos orgánicos es, sin embargo, bastante distinto al de los sólidos inorgánicos. Como se ha mencionado con anterioridad, las cadenas conjugadas están formadas por la polimerización oxidativa con la incorporación de aniones dopantes; pero la reducción de este material (durante la descarga de la batería) tiene lugar con la desintercalación simultánea de esos aniones. La transferencia neta de masa de aniones desde el electrodo al electrolito afecta negativamente a las densidades de energía de las celdas al usar POC como material activo. Esto es debido a que la densidad de energía se hace dependiente de la cantidad de electrolito disuelto, el cual, por lo tanto, se convierte en el factor limitante.

Esta limitación, unida a las elevadas velocidades de auto-descarga, ha sido uno de los mayores obstáculos en la aplicación de los polímeros orgánicos conductores como cátodos de inserción de litio (7-9,11), causando su pérdida de terreno frente a los materiales activos inorgánicos en la carrera por conseguir una mejora en el comportamiento de las baterías recargables de litio (10).

Así pues, los óxidos de metales de transición son, en principio, los mejores candidatos para las baterías recargables de litio. Sin embargo, también presentan problemas. Uno de los más característicos, que aparece de manera consistente en muchos óxidos independientemente del metal de transición involucrado, es el limitado rango de capacidad accesible de una forma reversible. Óxidos del tipo LiMO₂ como los mencionados anteriormente podrían en principio ciclarse entre estados formales de oxidación III y IV para el metal (p.e. un ion Li⁺ por metal). De hecho este proceso solo puede conseguirse de una forma reversible hasta valores de 0.5 Li⁺/M. Esto disminuye sustancialmente la capacidad específica respecto a los valores teóricos esperados.

En nuestro laboratorio hemos desarrollado un nuevo tipo de electrodo de inserción basado en materiales híbridos de dos tipos: híbridos moleculares, donde especies moleculares como fosfomolibdato ([PMo₁₂O₄₀]³⁻) (12-18) o ferricianuro ([Fe(CN)₆]³⁻) (19-21) están dispersos en un polímero orgánico conductor (PAni, PPI) e híbridos "de estado sólido", donde un óxido como el V₂O₅ forma un material compuesto con el polímero orgánico (13,22). Estos electrodos híbridos mantienen la buena conductividad y la naturaleza plástica de la matriz junto con la añadida electroactividad del componente inorgánico y se pueden usar para aplicaciones de almacenamiento de energía. En el caso del sistema PAni/V₂O₅ existen precedentes anteriores de la formación y estudio de intercalatos de PAni en films de V₂O₅ (23-31). Sin embargo, hasta muy recientemente no se ha abordado su estudio como electrodos en baterías recargables de litio (32-34). En este trabajo describiremos la síntesis directa de materiales híbridos PAni/V₂O₅ mediante la reacción in situ de anilina con el hidrogel de V₂O₅.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

KBr (grado FTIR 99+%) y Anilina 99.5% fueron suministrados por Aldrich, H₃PO₄ 85% y H₂SO₄ 96% por Panreac, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O 99.9% por Carlo Erba. NaVO₃ 99.5%, y

la resina de intercambio iónico DOWEX 50x2-100 por Sigma. La Anilina se destiló al vacío antes de ser usada mientras que todos los otros reactivos se usaron tal y como se recibieron. El carbonato de etileno (EC) y el dimetoxietano (DME) anhidro fueron suministrados por Aldrich. La mezcla de disolventes del electrolito (EC:DME) se manipuló bajo atmósfera de argón. El electrolito de la batería se preparó mezclando EC y DME anhidros en una relación 1:1. La sal electrolítica LiClO₄ se secó a 155°C bajo vacío dinámico durante 12 h. Una vez preparado, el electrolito de las baterías se purgó con argón antes de ser utilizado.

2.2. Medidas

Los análisis elementales se llevaron a cabo en un aparato Carlo Erba CHN EA 1108. El vanadio (V) en el gel se analizó por el método de valoración potenciométrica descrito anteriormente (35) con un potenciómetro CRISON. El contenido en vanadio del material híbrido final se analizó tras calcinación completa de la parte orgánica por Espectroscopía de Absorción Atómica en un aparato Perkin Elmer 2100. La resistividad eléctrica de las muestras en forma de pastilla se determinó por el método de Van der Pauw (36) usando un multímetro HP 2432. Para ello se secaron muestras de los materiales bajo vacío dinámico hasta peso constante y con ellas se formaron pastillas sobre las cuales se pegaron 4 conexiones de cobre usando pintura de plata. Los espectros de IR se registraron sobre pastillas de KBr en un espectrofotómetro Nicolet 710 FTIR. Los tratamientos térmicos bajo oxígeno se llevaron a cabo en una balanza termogravimétrica Perkin Elmer TGA7 a una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Los análisis de difracción de Rayos-X se registraron en aparato Rigaku Ru-200B de 3 a 60°C con radiación Cu K α . Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato EG&G PAR270A controlado por ordenador. Se utilizó una celda de tres electrodos con un electrodo de referencia Ag/AgCl y Pt como contraelectrodo para la caracterización en medio acuoso, mientras que el litio metálico se usó como electrodo de referencia y contraelectrodo en las caracterizaciones en medio orgánico. Los electrolitos usados fueron HClO₄ y LiClO₄ 1M para medio acuoso y orgánico respectivamente. Las celdas electroquímicas reversibles se montaron en soportes Swagelok (37), usando una caja seca Labconco 50700 que permite trabajar en una atmósfera con niveles de agua y oxígeno inferiores a 1 y 5 ppm respectivamente. Como electrodo negativo se usó lámina de Li metálico de 13-16 mm de diámetro y 0.1 mm de grosor, como electrodo positivo se usó una mezcla íntima del material híbrido y carbón Super P (20%) y como electrolito se usó una disolución de LiPF₆ 1M en una mezcla 1:1 de EC:DMC o EC:DEC. Las celdas se estudiaron aplicando ciclos de carga y descarga a corriente constante en un potenciostato ARBIN modelo BT2042.

2.3. Síntesis del híbrido (C₆H₄N)_{0.6}V₂O₅·0.3H₂O

Los geles de pentóxido de vanadio se prepararon por el método de intercambio iónico publicado con anterioridad (38,39). El vanadio (V) es el responsable de la polimerización de la anilina. Por lo tanto, antes de la síntesis del híbrido PAni/V₂O₅ se llevó a cabo una valoración potenciométrica del gel V₂O₅ con (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O para determinar la cantidad exacta de V (V) presente en el gel. El híbrido PAni/V₂O₅·nH₂O se preparó por adición lenta y directa de la disolución de anilina sobre el gel de V₂O₅·nH₂O. Así, 50 mL de una diso-

Figura 1. Difractograma de Rayos-X obtenido para a) xerogel de V_2O_5 y b) Híbrido PANi/ V_2O_5

Figura 2. Curva de la primera descarga obtenida para a) xerogel $V_2O_5 \cdot xH_2O$ secado a 100°C b) Híbrido PANi/ V_2O_5 sin tratamiento, c) xerogel $V_2O_5 \cdot xH_2O$ secado a 250°C y d) V_2O_5 e híbrido PANi/ V_2O_5 tratado con O_2 a 80°C.

lución de anilina (1.8 mL en agua) se añadió gota a gota sobre 43 mL de gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (gel 0.16M en V (V) previamente envejecido durante 1 mes). La mezcla de reacción se mantuvo a 0°C con agitación rápida y constante durante 120h. El fino polvo obtenido se lavó con agua hasta que desapareció el color amarillo del filtrado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La polimerización de la anilina tiene lugar por una reacción in-situ con el hidrogel de V_2O_5 fuertemente oxidante. La reacción da lugar a la intercalación de PANi en el espacio entre las capas de V_2O_5 y la formación de un híbrido con ambos polímeros dispersos a nivel molecular (Esquema inferior). El análisis químico del híbrido PANi/ V_2O_5 concuerda con la fórmula $(C_6H_4N)_{0.6} V_2O_5 \cdot 0.3H_2O$.

Los valores de conductividad del híbrido PANi/ V_2O_5 son cercanos a 10^{-1} Scm^{-1} ($0.8\text{-}0.9 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$). Medidas de con-

Esquema 1.

TABLA 1. ASIGNACIÓN DE LAS BANDAS DE FTIR OBSERVADAS PARA EL HÍBRIDO PANi/ V_2O_5 SINTETIZADO EN LAS CONDICIONES ÓPTIMAS.

cm^{-1}	Asignación ^a	cm^{-1}	Asignación
495	V-O-V (530-496)	1140	Ag C-H deformación del anillo
743	V-O-V (852-750)	1304	C-N amina arílica 2 ^a
997	V=O (990-1000)	1471	C=C aromática
		1555	C-C tensión del anillo. Grupos quinoides y benzénicos.

a. Valores de la literatura para V_2O_5 en paréntesis (26,43).

ductividad realizadas después de 15 días muestran que los híbridos mantienen su conductividad original.

El espectro de IR del material muestra bandas de PANi en su forma emeraldina. Las bandas de Polianilina aparecen en la región de 1000-1600 cm^{-1} y las correspondientes a V_2O_5 por debajo de 1000 cm^{-1} . (ver Tabla I).

Los espectros de difracción de Rayos-X obtenidos para V_2O_5 (xerogel) y el híbrido PANi/ V_2O_5 se reproducen en la figura 1. Los picos anchos observados para el V_2O_5 son característicos de un material poco cristalino. En el caso del híbrido su cristalinidad es prácticamente nula, lo cual indica que se trata de un sólido esencialmente amorfo. Se puede detectar un desplazamiento en el pico 001 al pasar del V_2O_5 puro al híbrido. Los valores de 2θ medidos en cada caso muestran que el espaciado entre capas de V_2O_5 se expande de 11.36 Å a 13.96 Å debido a la intercalación de PANi. La expansión de 2.6 Å se atribuye a la pérdida de una capa de H_2O (2.8 Å aproximadamente) y la inserción de una monocapa de polianilina, tal y como se indica en el Esquema 1.

Análisis en baterías

El híbrido PANi/ V_2O_5 se analizó como cátodo en celdas electroquímicas reversibles usando Li metálico como ánodo. Los análisis iniciales se llevaron a cabo a velocidades de descarga lentas (C/48). Se hicieron análisis similares para el xerogel y el híbrido antes del tratamiento (Figura 2). La carga específica obtenida durante la primera descarga de este material depende marcadamente de los tratamientos de calentamiento bajo O_2 como se muestra en la Figura 3.

El material híbrido optimizado (tratado a 80°C) muestra mejores propiedades electroquímicas que el híbrido sin tratar (Figura 2). De nuevo, los mejores resultados se obtienen para materiales con tratamientos cortos a bajas temperaturas (Figura 3).

Otro elemento clave de los materiales híbridos descritos aquí es su mejorada ciclabilidad en comparación con los cátodos basados sólo en xerogeles de V_2O_5 tratados en condicio-

nes similares (40-42). Así, el xerogel de V₂O₅ secado a 100°C muestra una disminución drástica en la carga específica después de apenas dos o tres ciclos, mientras que el cátodo híbrido, del que estamos en proceso de optimización, mantiene una fracción de carga substancial después de 10 ciclos, como se muestra en la Figura 4.

4. CONCLUSIONES

La síntesis del material PANi/ V₂O₅ es un buen ejemplo de un híbrido formado por dos fases que va más allá de su simple mezcla y da lugar a un comportamiento sinérgico. La polimerización in-situ de la polianilina que tiene lugar sobre el polímero inorgánico conduce a una red entrelazada de ambos polímeros que están además mezclados a nivel molecular. Este sistema funciona muy bien incluso sometido a las condiciones normales de las baterías de litio, incluyendo los disolventes orgánicos y las sales de Li⁺ del electrolito. La naturaleza híbrida es la razón última de las propiedades mejoradas del V₂O₅ xerogel en este material, que muestra una carga específica mayor y una mejor ciclabilidad que el xerogel de V₂O₅ solo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por CICYT (MAT98-0807-C02-02). También agradecemos al Ministerio de Educación y Cultura y a CONACYT (México) una beca predoctoral a M.L.C.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Brandt, "Historical development of secondary lithium batteries", *Solid State Ionics*, **69**, (1994), 173-183.
2. S. Megahed, B. M. Barnett and L. X. (Eds), In *Proceedings of the Symposium on Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. The Electrochem. Soc. Proc., (1995).
3. G. Pistoia, *Lithium Batteries. New Materials, Developments and Perspectives*, Elsevier, Amsterdam (1994).
4. T. Ohzuku and A. Ueda, "Why Transition Metal (di)oxides are the most attractive materials for batteries", *Solid State Ionics*, **69**, 201-211 (1988).
5. B. Scrosati, in *Electrochemistry of Novel Materials*. Frontiers of Electrochemistry, J. Kipowski and N. P. Ross, p. 111, VCH, Weinheim (1994).
6. J. S. Miller, "Conducting polymers-Materials of commerce. Part B", *Adv. Mater.*, **5**, 9, 671 (1993).
7. L. W. Shacklette, T. R. Jow, M. Maxfield and R. Hatami, "High energy density batteries derived from conductive polymers", *Synthetic Metals*, **28**, C655-C662 (1989).
8. N. Furukawa and K. Nishio, in *Applications of Electroactive Polymers*, B. Scrosati, p. 150-181, Chapman & Hall, United Kingdom (1993).
9. P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam and O. Haas, "Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries", *Chem. Rev.*, **97**, 207-281 (1997).
10. M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier and Y. Choquette, *Electrochemistry of Novel Materials*. Frontiers of Electrochemistry, p. 65., VCH, Weinheim (1994).
11. L. W. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, J. F. Wolf, T. R. Jow and R. H. Baughman, "Secondary Batteries with Electroactive Polymer Electrodes", *Synth. Metals*, **18**, 11-618 (1987).
12. P. Gomez-Romero, M. Lira and N. Casañ-Pastor, "Celdas electroquímicas reversibles a partir de electrodos híbridos orgánico-inorgánicos formados por un polímero orgánico conductor y una especie inorgánica activa", Spain, OEPM 9500599 (1995).
13. P. Gomez-Romero and M. Lira-Cantu, "Hybrid organic-inorganic functional materials: insertion electrodes formed by conducting organic polymers and electroactive inorganic species" in *Recent Research Developments in physical Chemistry*, Pandalai, p. 398-401, Transworld Research Network, Trivandrum (India) (1997). and M. Lira-Cantú, G. Torres-Gómez and P. Gómez-Romero* "Hybrid Materials based on Conducting Organic Polymers and Electroactive Inorganic Molecules and Oxides. Their Application as

Figura 3. Influencia del tratamiento de O₂ sobre la carga específica obtenida para la primera descarga del híbrido PANi/ V₂O₅ Temperatura del tratamiento: ▲80°C, ▼110°C y ◆145°C.

Figura 4. Ciclos de carga y descarga para el xerogel V₂O₅ yH₂O secado a 100°C (▲) y secado a 250°C (●) y para el híbrido PANi/ V₂O₅ sin tratamiento (■) y con tratamiento de O₂ a 80°C durante 5 horas (◆).

Lithium-Insertion Electrodes" *Mat.Res.Soc. Symposium Series* (Vol. 548). *Solid State Ionics V* (Editors G.A. Nazri, C. Julien and A. Rougier), 367-376 (1999).

14. P. Gomez-Romero and M. Lira-Cantu, "Hybrid Organic-Inorganic Electrodes: The Molecular Material Formed Between Polypyrrole and the Phosphomolybdate Anion", *Adv. Mater.*, **9**, (1997).
15. M. Lira-Cantú, Ph.D. Thesis: *Materiales Híbridos Orgánico-Inorgánicos a Base de Fosfomolibdato o Pentóxido de Vanadio Dispersos en Polímeros Orgánicos Conductores*. Ph.D Thesis, Univ. Autónoma de Barcelona, (1997).
16. P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor and M. Lira-Cantú, "Chemical Polymerization of polyaniline and polypyrrole by phosphomolybdic acid. In situ formation of hybrid organic-inorganic materials", *Solid State Ionics*, **101-103**, 875-880 (1997).
17. M. Lira-Cantú and P. Gómez-Romero, "Cation vs. Anion Insertion in Hybrid Materials Based on Conducting Organic Materials for Energy Storage Applications", *Ionics*, **3**, 194-200 (1997).
18. M. Lira-Cantú and P. Gomez-Romero, "Electrochemical and chemical syntheses of the hybrid organic-inorganic electroactive Material formed by phosphomolybdate and polyaniline. Application as cation-insertion electrodes", *Chem. Mater.*, **10**, 698-704 (1998).
19. G. Torres-Gómez, "Química I Electroquímica de Materiales Híbridos polipirrol-Fe(CN)₆ 3-/4-. Aplicació com a Electrodes en Bateria de Liti". Masters Thesis Universitat Autònoma de Barcelona, (1998).
20. G. Torres-Gómez and P. Gómez-Romero, "Conducting organic polymers with electroactive dopants. Synthesis and electrochemical properties of hexacyanoferrate-doped polypyrrole", *Synthetic Metals*, **98**, 95-102 (1998).
21. G. Torres-Gómez, S.Skaarup, K. West, P.Gómez-Romero, "Energy storage in hexacyanoferrate-doped polypyrrole: a molecular organic-inorganic material applied as cathode in rechargeable lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.*, July 2000, en prensa.

22. M. Lira-Cantú and P. Gómez-Romero, "The Organic-Inorganic Polyaniline/V2O5 System. Application as a High-Capacity Hybrid Cathode for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **146**(6), 2029-33 (1999).
23. Ruiz-Hitzky,E., Casal,B., "Intercalation of Organic compounds into the V2O5 XG", *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **1**, 1597 (1986).
24. Nakato,T., Kato,I., Kuroda,K., Kato,C., , "Intercalation of organic compounds into the V2O5 XG", *J.Colloid Interface Sci.*, 447 (1989).
25. Kanatzidis,MG., Wu,C.J., "Conductive Polymer Bronzes. Intercalated Polyaniline in V2O5 Xerogel.", *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, 4141-4143 (1989).
26. Kanatzidis, MG., Wu, C.J., Marcy, H.O., Degroot, D.C., Kannewurf,C.R., "Conductive Polymer - Oxide Bronze Nanocomposites - Intercalated Polythiophene in V2O5 Xerogels", *Chem.Mater.*, **2**, 222-224 (1990).
27. Ruiz-Hitzky,E., Aranda,P., "Polymer salt intercalation complexes in layer silicates", *Adv.Mater.*, **2**, 545-547 (1990).
28. Liu,J.K., Degroot,D.C., Shindler,J.L., Kannewurf,C.R., Kanatzidis,M.G. "Stabilization of anilinium in vanadium(V) oxide xerogel and its post-interactive polymerization to poly(aniline) in air", *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 593 (1993).
29. Nakajima,H., Matsubayashi,G.J., "Intercalation and polymerization of 4-anilinoaniline and 4-anilinoanilinium Iodide in the VOP4 and V2O5 interlayer species", *J.Mater.Chem.*, **5**, 105-108 (1995).
30. Ruiz-Hitzky,E., Aranda,P., "Confinement of conducting polymers into inorganic solids", *Anales de Química (int. ed.)*, 197-212 (1997).
31. Benes,L., Melanova,K., Zima,V., Kalousova,J., Votinsky, "Intercalation of organic compounds into the V2O5 XG", *J., Inorg.Chem.*, 2850 (1997).
32. Leroux,F., Goward,G.R., Nazar,L.F., "Lithium insertion in Vanadium/Conductive polymer interleaved nanocomposites", *Solid State Ionics Proc.* (1996).
33. Leroux,F., Koene,B.E., Nazar,L.F., "Electrochemical lithium intercalation into a Polyaniline/V2O5 Nanocomposite", *J.Electrochem.Soc.*, **143**, L181-183 (1996).
34. Goward,G.R., Leroux,F., Nazar,L.F., "Poly(pyrrole) and Poly (thiophene) / vanadium oxide interleaved nanocomposites: positive electrodes for lithium batteries", *Electrochim.Acta*, **43**, 1307-1313 (1998).
35. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan and S. Bruckenstein, *Análisis Químico Cuantitativo*, p. 1170., Buenos Aires (1969).
36. L. J. v. d. Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", *Phillip Res. Reports*, **13**, 1, 1-9 (1958).
37. D. Guyomard and J. M. Tarascon, "Li Metal-Free Rechargeable LiMn2O4/Carbon Cells: Their Understanding and Optimization," *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992).
38. J. Lemerle, L. Nejem and J. Lefevre, "Condensation process in polyvanadic acid solutions", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 17-20 (1980).
39. J. Livage, "Vanadium Pentoxide Gels", *Chem. Mater.*, **3**, 578-593 (1991).
40. K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen and S. Skaarup, "Vanadium oxide Xerogels as Electrodes for Lithium Batteries", *Electrochimica Acta*, **38**, 9, 1215-1220 (1993).
41. H. K. Park, W. H. Smyrl and M. D. Ward, "V2O5 xerogel in lithium batteries", *J.Electrochem Soc.*, **142**, 4, 1068-1073 (1995).
42. A. L. Tipton, S. Passerini, B. B. Owens and W. H. Smyrl, "Performance of lithium/V2O5 xerogel coin cells", *J. Electrochem Soc.*, **143**, 11, 3473-3477 (1996).
43. C. G. Wu, M. G. Kanatzidis, H. O. Marcy and C. R. Kannewurf, "Conductive-Polymer Intercalation in Layered V2O5 Xerogels", *Abstracts of Papers of the American Chemical Soc.*, **198**, SEP, 211 (1989).