

Defensa de Plan de Tesis Doctoral

DEEP EUTECTIC SOLVENTS PLAYING A CRITICAL
ROLE IN THE SYNTHESIS OF HIERARCHICAL
CARBON MONOLITHS WITH TAILORED
COMPOSITIONS AND STRUCTURES

María de las Nieves López Salas

Grupo de Materiales Bioinspirados

Directores: Dr. Francisco del Monte y Dra. Maria Luisa Ferrer

Tutora Académica: CU. Concepción Alonso



Introducción & Estado del arte

Objetivos

Metodología

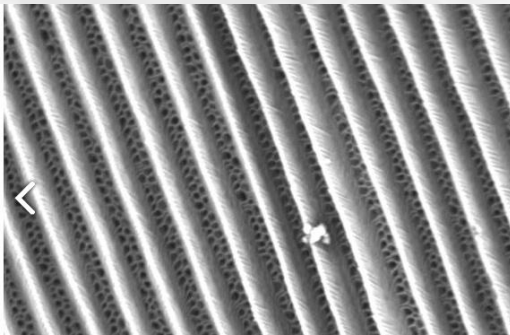
Plan de trabajo

Resultados iniciales

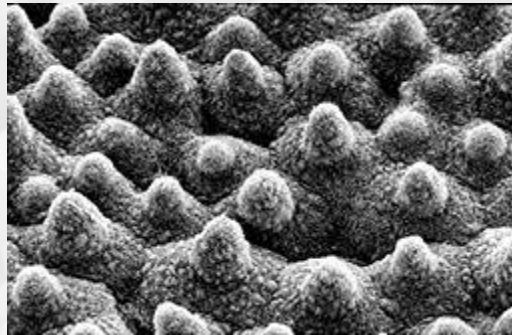
INTRODUCCIÓN & ESTADO DEL ARTE

¿Por qué somos “*Bioinspirados*”?

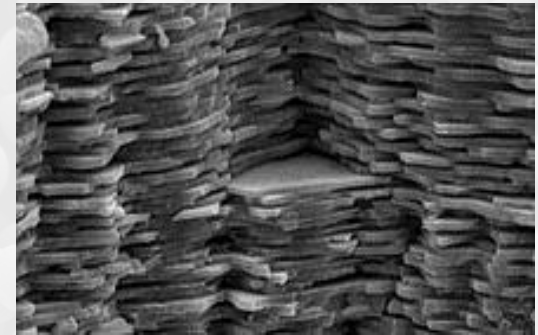
Optical properties



Hydrophobicity

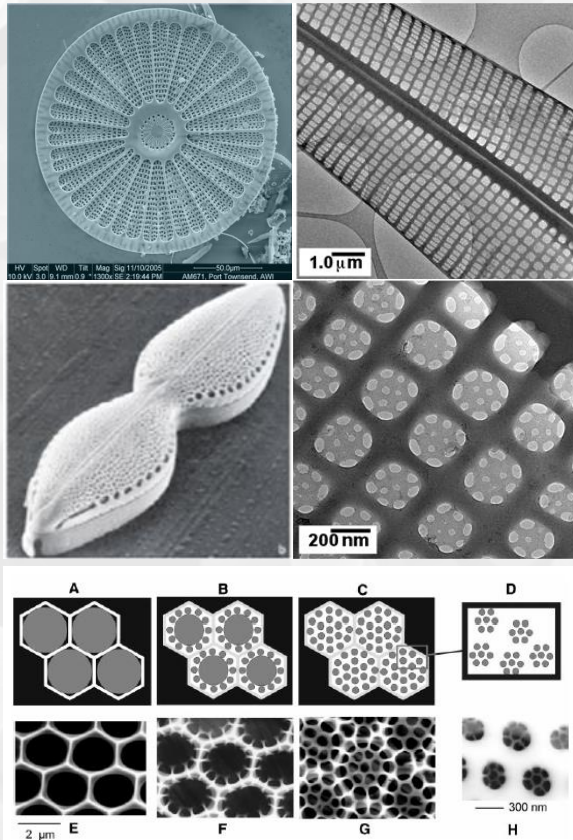


Strength



INTRODUCCIÓN & ESTADO DEL ARTE

¿Condiciones sintéticas inspiradas por la naturaleza?

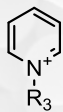


1. Empleo de “self-assembly” y la segregación de fases para formar estructuras jerárquicas.
2. Disoluciones acuosas cercanas a la saturación.
3. Economía de reactivos.

INTRODUCCIÓN & ESTADO DEL ARTE

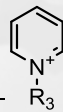
¿Qué es un “Deep Eutectic Solvent” (*DES*)?

Primera generation - Sensibles a agua y aire

Catión típico: $R_1-N^+ \text{---} R_2$  R: Alkyl

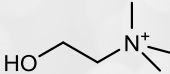
Anión típico: $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$

Segunda generación - Estables a agua y aire

Catión típico: $R_1-N^+ \text{---} R_2$  R: Alkyl

Anión típico: BF_4^- , PF_6^- , $Me_2CO_2^-$

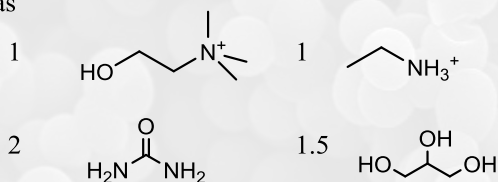
Tercera generación - Más renovables, menos tóxicos y menos caros

Catión típico:  $R_1-N^+ \text{---} R_2$ R: Alkyl oxigenado

Anión típico: $ROSO_3^-$, sacarina, aminoácidos

Deep Eutectic Solvents - Mezcla de sales (dador y aceptor de H)

Mezclas típicas



Ventajas de los DES:

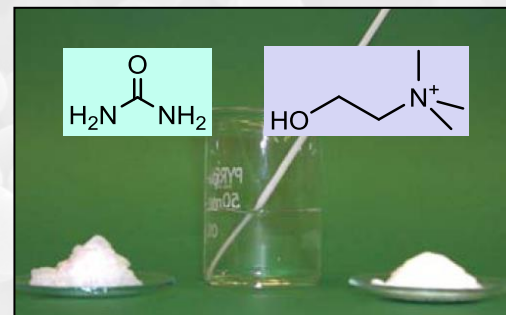
Baratos y sencillos de escalar

Solubilidad alta de $\neq$ solutos

Amplia ventana de potencial

Respetuosos con el medio amb.

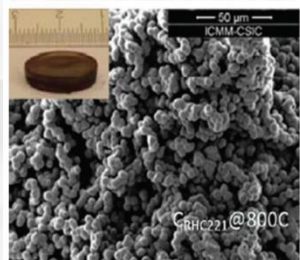
Composiciones muy diferentes



INTRODUCCIÓN & ESTADO DEL ARTE

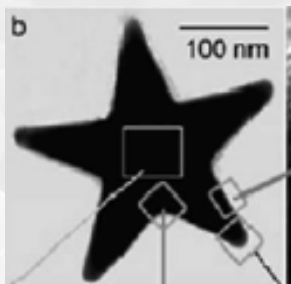
Aplicaciones de los *DES*

Síntesis



POLÍMEROS/CARBÓN

- Medio de reacción
- **Structure Directing Agent**

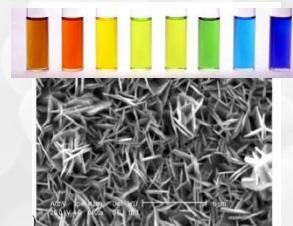


NANOPARTÍCULAS

- Medio de reacción
- Estabilizador

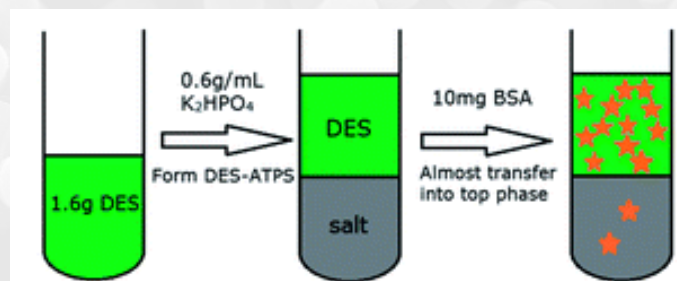
...

Electrodeposición/polish



DES	Metals electrodeposited
Choline chloride/Urea 2:1 Reline	Co, Cu, Sm, Ga, Gd, Ni, Zn, CdS, CdSe, ZnS
Choline chloride/Ethylene glycol 1:2 Ethaline	Zn, Sn, Cu, Ag, Cr-Co, Ni, Polymer (polypyrrole film)
Choline chloride/Glycerol 1:2 Glyceline	Au, Cu

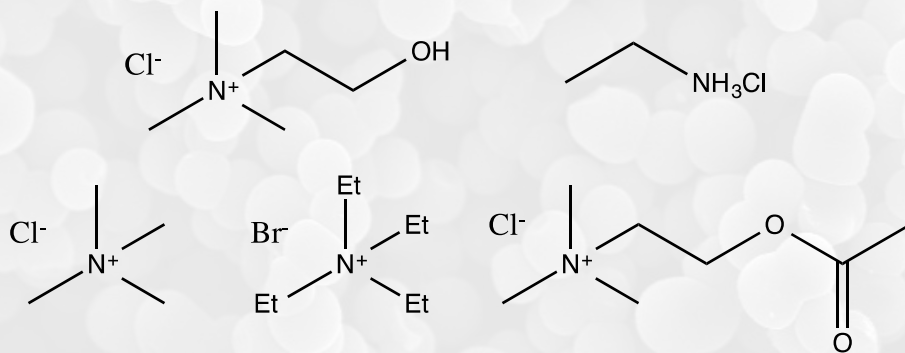
Separación



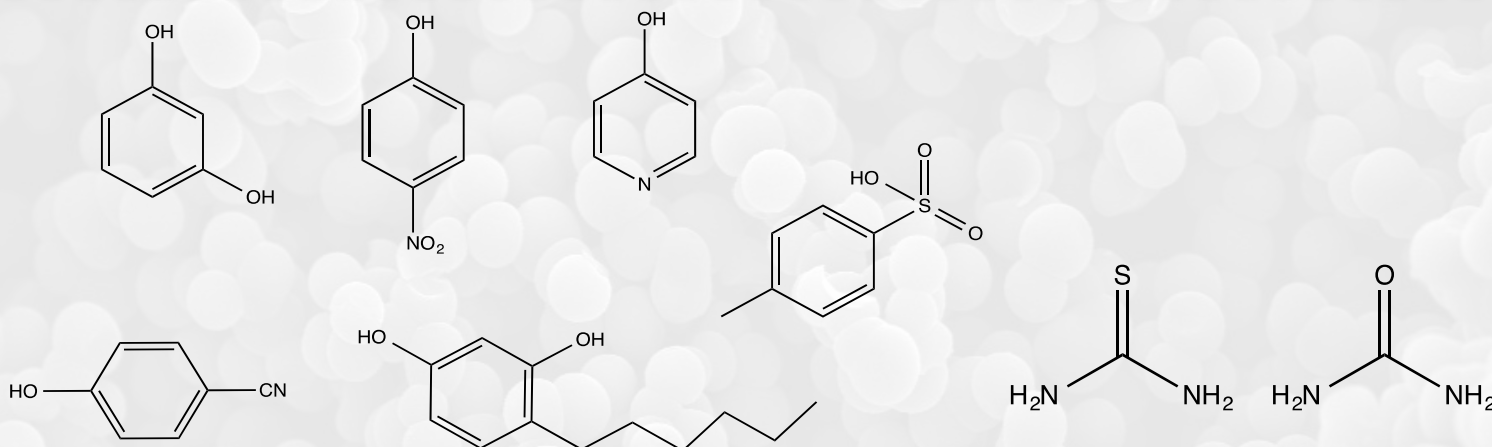
INTRODUCCIÓN & ESTADO DEL ARTE

Ofrecen gran versatilidad en su composición

Sal de amonio
cuaternaria



Dador de protones

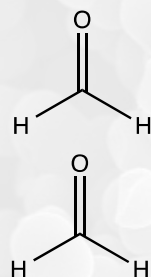
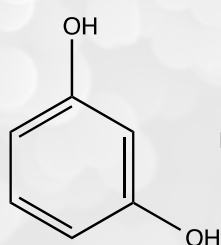


Formación de resinas Resorcinol-Formaldehído

DES

Disolución

Resina Fenólica



Resorcinol Formaldehído

Síntesis convencional → Medio acuoso

Síntesis con DES → 70% menos de agua

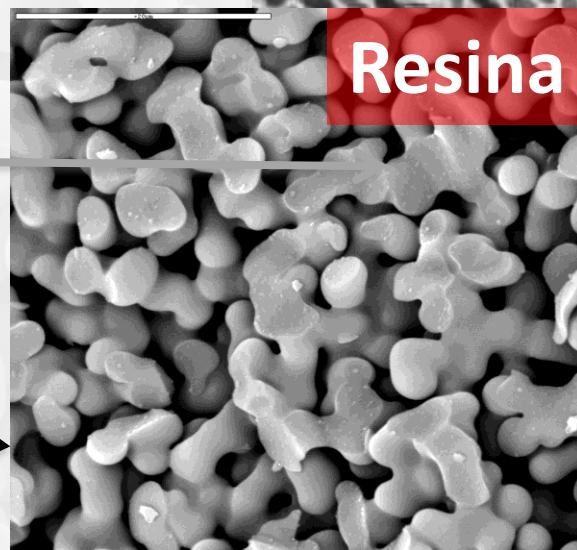
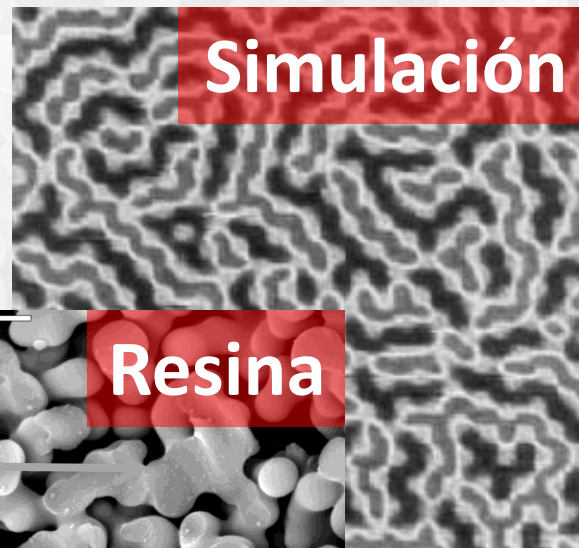


¿Qué es la “descomposición espinodal”?

Separación homogénea a lo largo de todo el material de dos fases.

Fase rica en Resina
fenólica (Paredes)

Fase pobre en
polímero (Poros)



INTRODUCCIÓN & ESTADO DEL ARTE

¿Qué es un “monolito jerárquico de carbón”?

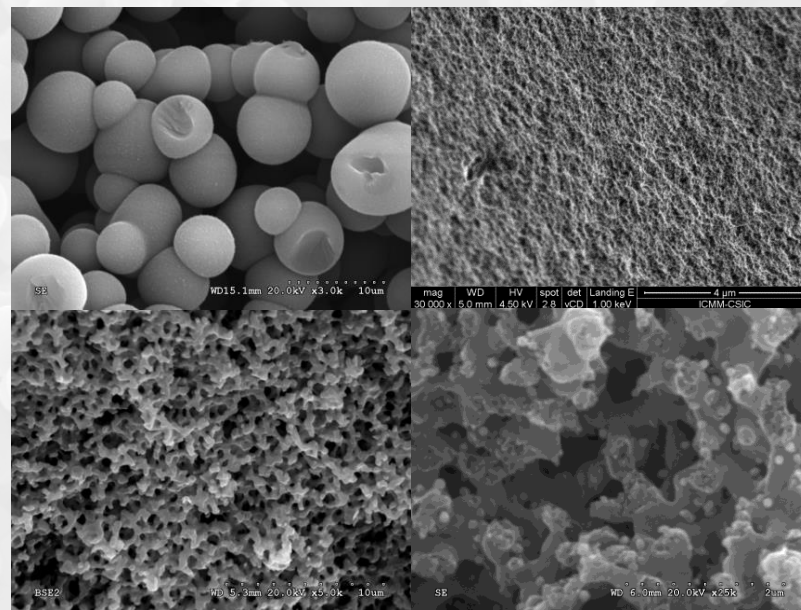
Carbones con poros de tamaños de diferente magnitud conectados.



Resina con
estructura
jerárquica



Sin aglomerante
Con poros de $\neq$
tamaños.



Objetivo de la síntesis de Monolitos Jerárquicos

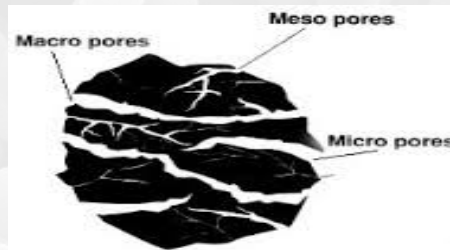
Los carbones son materiales muy prometedores para su funcionamiento como:

Adsorbentes de gases

Supercondensadores

↑ ↑ volumen de microporos → ↑ adsorción de gas + ↑ capacidad

↑ Funcionalidades superficiales → ↑ adsorción de gas + ↑ participaciones redox



Objetivo de la síntesis de HCMs

Los carbones son materiales muy prometedores para su funcionamiento como:

Adsorbentes de gases

- ↑ Superficie específica (↑ volumen de microporos)
- ↑ Funcionalidades nitrógeno
- Mejora de propiedades mecánicas.

Supercondensadores

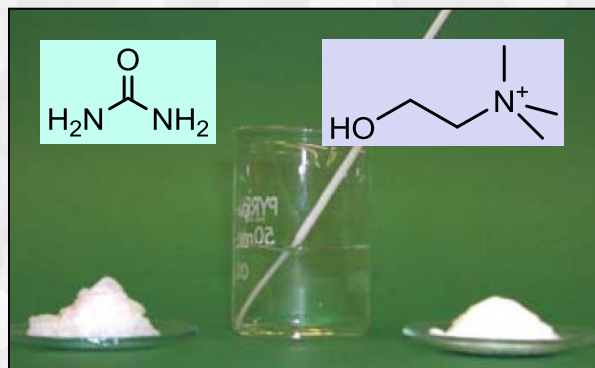
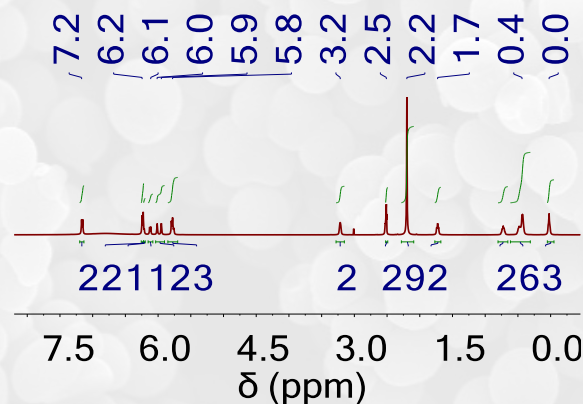
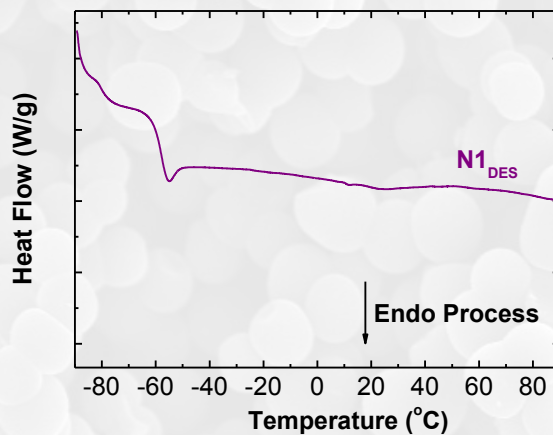
- ↑ Superficie específica (↑ volumen de microporos)
- ↑ Funcionalidades nitrógeno, azufre o fósforo.
- Mejora de propiedades mecánicas.

1. Preparación de monolitos de carbón con estructuras y composiciones a medida usando DES como medio de reacción.
2. Evaluación de los carbones para su empleo como electrodos en condensadores electroquímicos.
3. Evaluación de los carbones como adsorbentes de gases como el CO_2 .

DES



¿Líquido @RT?



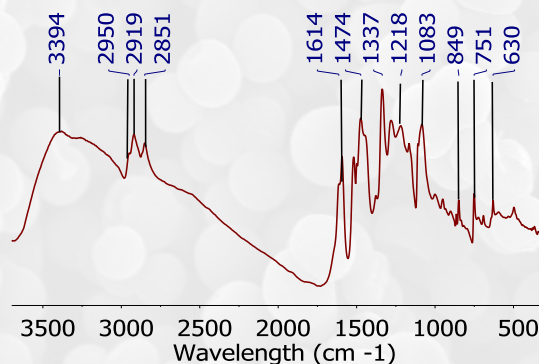
	ChCl Peaks		
	H at C2	H at C1	H at NCH ₃
ChCl	4.1 (2H)	3.6 (2H)	3.2 (9H)
ChCl DES	3.2 (2H)	2.5 (2H)	2.2 (9H)

RESIN

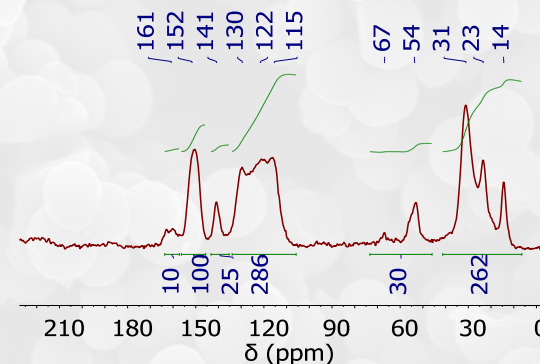


Inclusión de los precursores de carbón en la resina producida.

FTIR

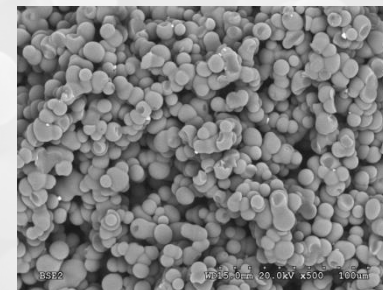


C¹³ RMN



Análisis funcional

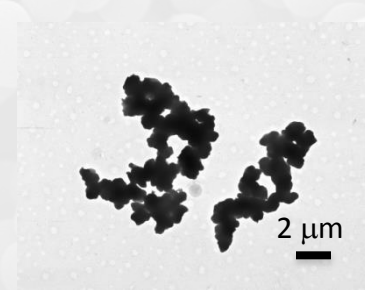
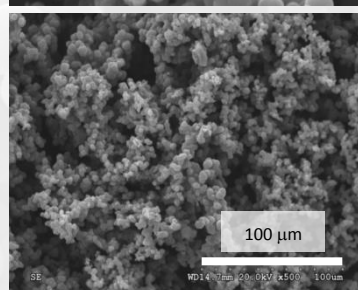
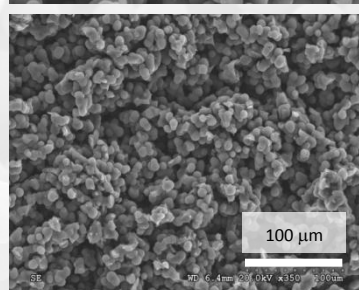
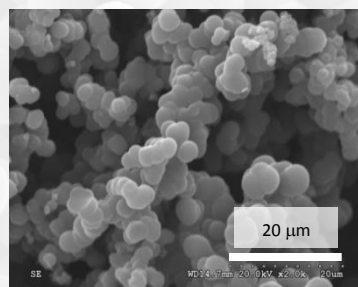
Micrografías para comprobar la estructura en la resina.





→ ≠ Temperaturas de
pirólisis en
atmósfera inerte

Micrografías





≠ Temperaturas de
pirólisis en
ambiente reductor

Análisis elemental

Análisis bulk

C

H

O

¿S?

XPS

Análisis superficial

C 1s

O 1s

N 1s

S 2p

P 1s

Análisis Químico

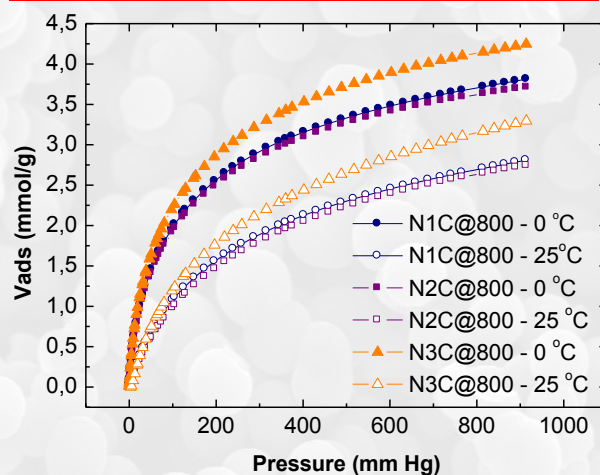
CARBON



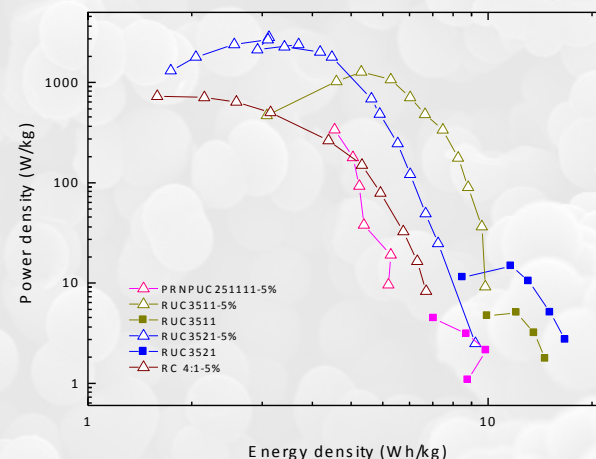
≠ Temperaturas de
pirólisis en
ambiente reductor

Aplicaciones

Adsorción de N_2/CO_2



Supercondensadores

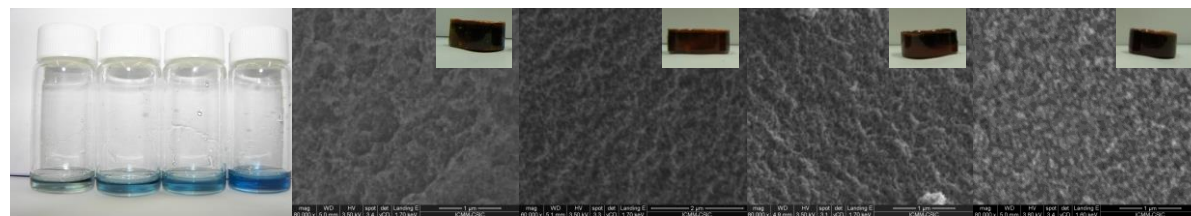
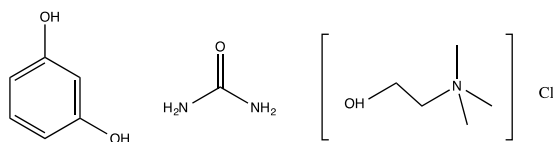


Colaboración con INCAR

PLAN DE TRABAJO

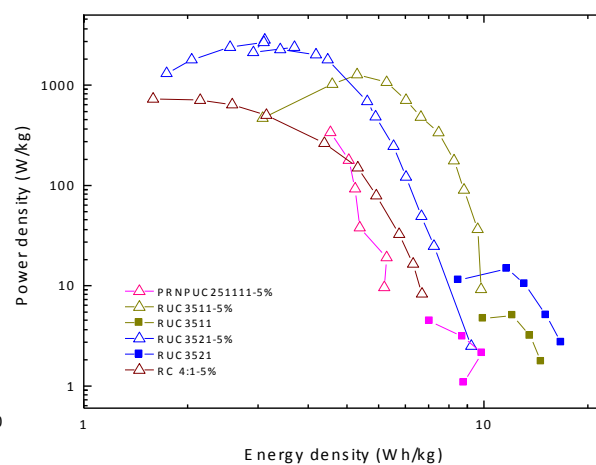
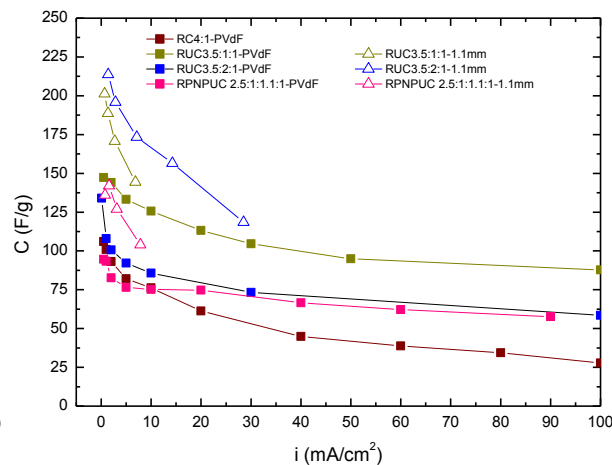
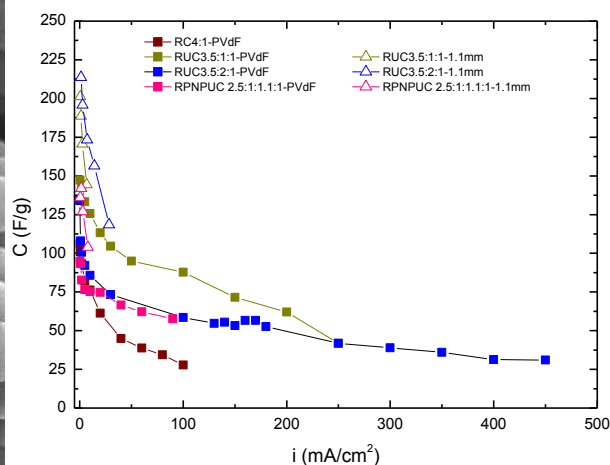
Línea de tiempo						
Hito	12	21	27	32	36	46
Síntesis de carbón sin dopar						
Optimización para supercondensadores.						
Optimización para adsorción de gases						
Síntesis de carbón dopado con nitrógeno						
Optimización para supercondensadores.						
Optimización para adsorción de gases						
Síntesis de carbón dopado con fósforo óptimo para supercondensadores						
Síntesis de composites carbón + nanotubos/grafeno óptimos para supercondensadores						
Fin de caracterización						
Evaluación completa						

RESULTADOS INICIALES

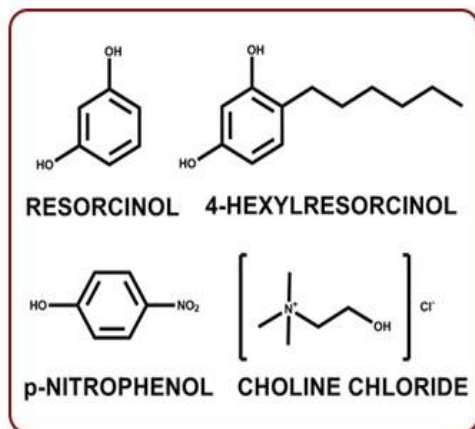


¿↑ el tamaño medio de mesoporo al aumentar la cantidad de un precursor de carbón?

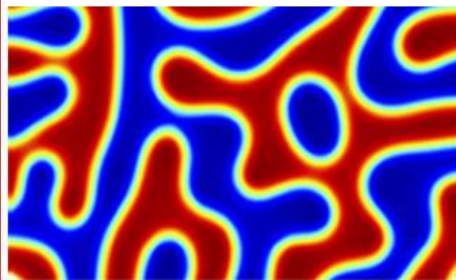
C at 0.5 mA, F/g ^c				
Sample	Micro. Vol., cm ³ _{micro} /g ^a	BJH Medium Pore Diam., nm ^b	1 mm width monoliths	Ground carbon + 5 % wt. PVdF
RC41	0.13	8	-	106
RUC3511	0.21	18	201	147
RUC3521	0.23	23	214	134
RPNPUC25111	0.11	16	136	95



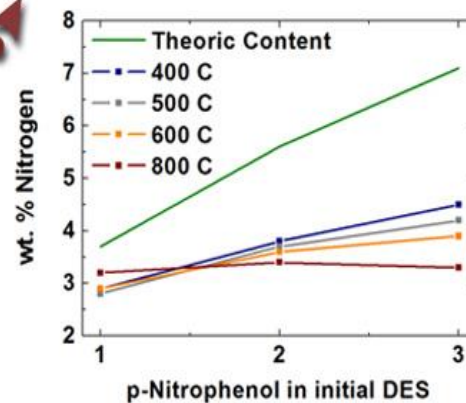
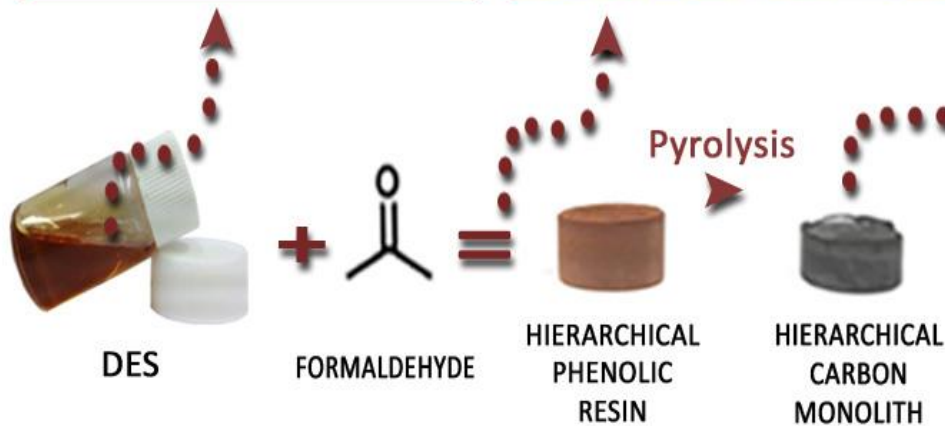
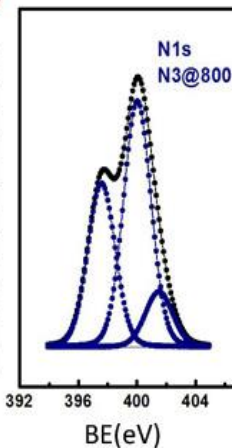
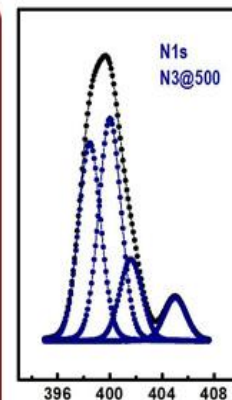
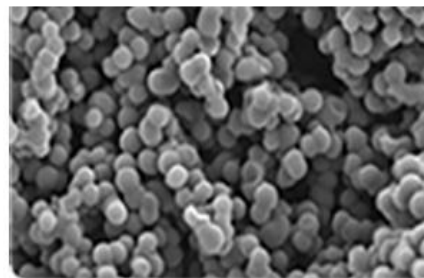
RESULTADOS INICIALES



SPINODAL DECOMPOSITION



HIERARCHICAL CARBON MONOLITH



Adsorción de CO₂ = 3.8 mmol/g a 900 mbar

Agradecimientos:
Dir. Dr. Francisco del Monte
Dir^a. Dra. Maria Luisa Ferrer
Dra. María Concepción Gutiérrez
Tutora Académica Concepción Alonso

MINECO por el
Contrato Predoctoral para la Formación de
Doctores BES-2013-062888



MUCHAS GRACIAS POR VUESTRA ATENCIÓN

¿Dudas o sugerencias?