



PROYECTO DE TESIS DOCTORAL

Doctorando

Nombre: María de las Nieves

Apellidos: López Salas

Correo electrónico: marialasnieves.lopez@gmail.com

D.N.I. o Pasaporte 48611622h

Programa de Doctorado:

Real Decreto por el que se regula:

- ☐ Programa de doctorado del RD 185/1985
☐ Programa de doctorado del RD 778/1998
☒ Programa de doctorado del RD 1393/2007
☐ Programa de doctorado del RD 99/2011

Título de la Tesis: **“Deep Eutectic Solvents Playing a Critical Role in the Synthesis of Hierarchical Carbons Monoliths with Tailored Compositions and Structures”**

Clasificación de la UNESCO

2 4 0 0 0 0

3 3 0 0 0 0

Director o Directores

D.N.I.: 21478504T

Nombre: Francisco del Monte Muñoz de la Peña

Cargo: Investigador Científico

Universidad/ Otros Centros : Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

D.N.I.: 51397649D

Nombre: María Luisa Ferrer Pla

Cargo: Científico Titular

Universidad/ Otros Centros : Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC

D.N.I.: _____

Cargo: _____

Universidad/ Otros Centros : _____

MEMORIA DEL PROYECTO DE TESIS DOCTORAL

1 . - Antecedentes y estado actual del tema

El uso de líquidos iónicos (ILs) en la síntesis de materiales se ha extendido en los últimos años. Particularmente, los Deep Eutectic Solvents (DES) son un tipo de líquidos iónicos, que están ganando importancia rápidamente en la literatura ya que exhiben propiedades fisicoquímicas similares a los líquidos iónicos convencionales, y por norma general, son mucho más baratos, fáciles de formar y respetuosos con el medio ambiente.

Gracias a los DES es posible el diseño de procesos de bajo coste para la producción de sofisticados carbones con estructuras porosas jerárquicas (conteniendo desde macroporos hasta microporos) y composición química a medida (por ejemplo, carbones dopados con nitrógeno, azufre y/o fósforo en diferentes proporciones). En 2010, el Grupo de Materiales Bioinspirados (GBM) del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) publicó por primera vez un trabajo en el que se empleaba un DES como medio de reacción en el que tenía lugar la policondensación de resorcinol y formaldehído. Además, durante 2010 y 2011, el GBM desarrolló una ruta sintética para la producción de monolitos de carbón con estructuras jerárquicas de macroporos y microporos y composición química modificada con nitrógeno a partir de dichos DES.

Las estructuras porosas de los carbones, así como sus elevadas áreas específicas, hacen de ellos unos candidatos excelentes para muy diversas aplicaciones. Por la relevancia económica y social que tienen, caben destacar dos aplicaciones: su funcionamiento como electrodos en dispositivos de almacenamiento o conversión de energía y su empleo como adsorbentes de CO₂ y membranas para purificación de líquidos y gases.

El empleo de carbones como electrodos en condensadores electroquímicos hace que se puedan abordar simultáneamente las dos mayores desventajas de estos dispositivos: la baja densidad energética y su alto coste de producción.

En la actualidad, se está apostando por el desarrollo de nanocomposites para aumentar la densidad energética de estos dispositivos. Los nanocomposites, son preparados a base de carbón activo, nanotubos y/o grafeno, presentando mejores propiedades mecánicas y conductividades, que llevan a elevados valores de potencia.

Otros autores hacen énfasis en una segunda generación de condensadores electroquímicos, que son resultado de la hibridación de estos con baterías. De este modo, se pretende salvar el obstáculo de la baja densidad energética sin perder ciclabilidad. En los condensadores electroquímicos de segunda generación, uno de los electrodos se comporta como un condensador electroquímico convencional mientras que en el otro, se producen reacciones redox rápidas, como en una batería.

Por otro lado, los carbones están considerados como uno de los tipos más prometedores de materiales adsorbentes para su empleo en ciclos de combinados para generación de energía y

producción de hidrógeno. Sin embargo, la adsorción de CO₂ en estos materiales es de tipo físico y por tanto débil, de modo que normalmente la selectividad de los mismos es pobre y depende de la temperatura de trabajo. Los esfuerzos están puestos ahora en aumentar la interacción entre el adsorbente de carbón y el CO₂ y la selectividad hacia este gas. Entre otras maneras de abordar estos problemas se encuentran la opción de modificar la estructura porosa de los carbones haciendo que estos tenga mayor área específica y la modificación de la composición química de los carbones haciendo que estos contengan grupos nitrogenados.

El objetivo de esta tesis es la preparación de nuevas formulaciones de DES que contengan compuestos que participen de diferentes modos en la síntesis de los carbones finales. De este modo se pretende que el DES no sea sólo el medio de reacción sino que también contenga los precursores y actúe como agente director de estructura en la síntesis de estos. Por este motivo, la correcta elección de los componentes del DES será un paso determinante en la obtención de carbones con una porosidad y composición diseñadas a medida para que exhiban rendimientos destacables en las diferentes aplicaciones mencionadas anteriormente.

2. – Bibliografía más relevante:

Publicaciones del GBM:

Aplicación de los carbones para dispositivos energéticos.

1. Synthesis of Phosphate-Functionalized Carbon Monoliths from Deep Eutectic Solvents and its use as Self-Supported Electrodes for Supercapacitors, D. Carriazo, M. C. Gutierrez, F. Pico, J. M. Rojo, J. M. G Fierro, M. L. Ferrer, F. del Monte, ChemSusChem. 2012, 5, 1405-1409.
2. Deep Eutectic Solvents Assisted Synthesis of Hierarchical Carbon Electrodes Exhibiting Capacitance Retention at High Current Densities, M. C. Gutierrez, D. Carriazo, A. Tamayo, R. Jiménez, F. Picó, J. M. Rojo, M. L. Ferrer, F. del Monte, Chem.-A Eur. J. 2011, 17, 10553-10537.
3. Block-Copolymer Assisted Synthesis of Hierarchical Carbons Suitable as Supercapacitor Electrodes, D. Carriazo, F. Picó, M. C. Gutierrez, F. Rubio, J. M. Rojo, F. del Monte, J. Mater. Chem. 2010, 20, 773.
4. PPO15-PEO22-PPO15 Block Copolymer Assisted Synthesis of Monolithic Macro and Microporous Carbon Aerogels Exhibiting High Conductivity and Remarkable Capacitance, M. C. Gutierrez, F. Picó, F. Rubio, J. M. Amarilla, F. J. Palomares, M. L. Ferrer, F. del Monte, J. M. Rojo, J., Mater. Chem. 2009, 19, 1236.
5. Deep-Eutectic-Assisted Synthesis of Bimodal Porous Carbon Monoliths with High Electrical Conductivities, Carriazo, D; Gutierrez, MC; Jimenez, R; Ferrer, ML; del Monte, F., Part. Part. Syst. Char. 30, 316-320 (2013).

Aplicación de los carbones como adsorbentes de CO₂ y metano (CH₄).

6. Deep Eutectic Assisted Synthesis of Carbon Adsorbents Highly Suitable for Low-

- Pressure Separation of CO₂/CH₄ Gas Mixtures, J. Patiño, M. C. Gutierrez, D. Carriazo, C. Ania, J. Parra, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 8699-8707.
7. Deep Eutectic Solvents as Both Precursors and Structure Directing Agents in the Synthesis of Nitrogen Doped Hierarchical Carbons Highly Suitable for CO₂ Capture, M. C. Gutierrez, D. Carriazo, C. Ania, J. Parra, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3535-3544.

Deep Eutectic Solvents en reacciones de policondensación:

8. Deep Eutectic Solvents Playing Multiple Roles in the Synthesis of Polymers and Related Materials, D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutierrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4996 – 5014.
9. Synthesis of novel lidocaine-releasing poly(diols-co-citrate) elastomers by using deep eutectic solvents, M. C. Serrano, M. C. Gutierrez, R. Jiménez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 579–581.
10. Resorcinol-Based Deep Eutectic Solvents as Both Carbonaceous Precursors and Templating Agents in the Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths, D. Carriazo, M. C. Gutierrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Mater.* 2010, 22, 6146.
11. Resorcinol-Formaldehyde Polycondensation in Deep Eutectic Solvents for the Preparation of Carbons and Carbon-Carbon Nanotube Composites, M. C. Gutierrez, F. Rubio, F. del Monte*, *Chem. Mater.* 2010, 22, 2711.

Otras publicaciones:

12. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2071–2084.
13. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. 2., T. Welton *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3508–3576.
14. Ionic Liquids in Synthesis, P. Wasserscheid and T. Welton, ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
15. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal., A*, 2010, 373, 1–56.
16. Ionic liquids as novel reaction media for the synthesis of condensation polymers, Y. S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya and A. S. Shaplov, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, 23, 676–680;
17. Carbon materials for chemical capacitive energy storage, Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes and S. Dai, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 4828–4850;
18. Advanced carbon aerogels for energy applications, J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. M. Biener, K. A. Rose and T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 656–667.
19. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, Qiang Wang, Jizhong Luo, Ziyi Zhong and Armando Borgna, *Environ. Sci.*, 2011, 4, 42.

3 . – Objetivos de la investigación:

- Preparación de monolitos de carbón con estructuras y composiciones a medida usando DES como medio de reacción.
- Evaluación de los carbones para su empleo como electrodos en condensadores electroquímicos.
- Evaluación de los carbones como adsorbentes de gases como el CO₂.

4 . – Metodología, hipótesis y plan de trabajo:

La metodología que se seguirá para la realización del trabajo será:

Tarea 1 – Preparación de diferentes carbones jerárquicos usando rutas sintéticas basadas en el empleo de DES.

Para ello se emplearán las herramientas típicas de la síntesis orgánica y química de materiales. La caracterización de los materiales intermedios se llevará a cabo mediante técnicas como la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono (¹H NMR y ¹³C NMR), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tarea 2 – Caracterización de los carbones resultantes.

Se emplearán diversas técnicas de caracterización de materiales, entre otras: la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), las isothermas de adsorción de nitrógeno y porosimetría de mercurio y el análisis de composición química mediante difracción de rayos X (EDX) acoplado a las técnicas de microscopía SEM y TEM.

Tarea 3 – Evaluación de los monolitos de carbón para sus diferentes aplicaciones.

Evaluación de los carbones como electrodos tridimensionales en dispositivos de almacenamiento.

Para ello se emplearán celdas de tipo Swagelok de 2 y 3 electrodos y se aplicarán técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica, cronopotenciometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Evaluación de los materiales como adsorbentes de CO₂ en mezclas de gases.

Para ello se llevarán a cabo isothermas de adsorción de CO₂ e isothermas de adsorción de CH₄. Además, se realizarán medidas a diferentes temperaturas para la determinación de los calores isostericos de adsorción. Por otro lado se llevarán a cabo medidas para determinar la selectividad de los carbones frente a diferentes gases (CO₂ y CH₄).

El plan de trabajo previsto para el desarrollo del trabajo queda resumido en las siguientes tablas:

Tabla 1 – Hitos para los próximos 48 meses.

Tiempo (Fin de mes)	Descripción
6	Preparación de carbones sin dopar con propiedades texturales óptimas para la adsorción de gases tras sucesivas repeticiones de las tareas 1 y 2.
12	Preparación de carbones sin dopar con propiedades texturales óptimas para su empleo como electrodos en condensadores electroquímicos tras sucesivas repeticiones de las tareas 1 y 2.
16	Preparación de carbones dopados con nitrógeno con propiedades texturales óptimas para la adsorción de gases tras sucesivas repeticiones de las tareas 1 y 2.
21	Preparación de carbones dopados con nitrógeno con propiedades texturales óptimas para su empleo como electrodos en condensadores electroquímicos tras sucesivas repeticiones de las tareas 1 y 2.
27	Preparación de carbones dopados con fósforo con propiedades texturales óptimas para su empleo en dispositivos de almacenamiento de energía tras sucesivas repeticiones de las tareas 1 y 2.
32	Preparación de carbones con estructuras mixtas (por ejemplo, composites a base de carbón y nanotubos de carbón) y diferentes composiciones (dopados con nitrógeno y fósforo) tras sucesivas repeticiones de las tareas 1 y 2.
36	Caracterización completa de los carbones preparados.
46	Evaluación completa de los carbones seleccionados para las diferentes aplicaciones.

Tabla 2 – Plan estimado de entrega de informes de resultados y obtención de materiales de interés.

Tiempo (Fin de mes)	Tipo	Descripción
8	Informe	Informe sobre la preparación y caracterización de los carbones no dopados con una composición y una morfología óptimas para su empleo como adsorbentes de gas. Discusión de resultados y diseño de futuras estrategias.
13	Informe	Informe sobre la preparación y caracterización de los carbones no dopados con una composición y una morfología óptimas para su empleo como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía. Discusión de resultados y diseño de futuras estrategias.
19	Informe	Informe sobre la preparación y caracterización de los carbones dopados con nitrógeno con una composición y una morfología óptimas para su empleo como adsorbentes de gas. Discusión de resultados y diseño de futuras estrategias.

Tabla 2 (cont.) – Plan estimado de entrega de informes de resultados y obtención de materiales de interés.

24	Informe	Informe sobre la preparación y caracterización de los carbones dopados con nitrógeno con una composición y una morfología óptimas para su empleo como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía. Discusión de resultados y diseño de futuras estrategias.
29	Informe	Informe sobre la preparación y caracterización de los carbones dopados con fósforo con una composición y una morfología óptimas para su empleo como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía. Discusión de resultados y diseño de futuras estrategias.
35	Informe	Informe sobre la preparación y caracterización de los carbones mixtos con una composición y una morfología óptimas para su empleo como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía y/o adsorbentes de gases. Discusión de resultados y diseño de futuras estrategias.
36	Producto	Carbones con estructura jerárquica con propiedades químicas y texturales adecuadas para las aplicaciones seleccionadas.
47	Informe	Informe final resumiendo los resultados obtenidos a lo largo de la investigación y destacando aquellos carbones cuya evaluación exhiba el mayor rendimiento ya sea como adsorbente de gases o como electrodo para condensadores electroquímicos u otros dispositivos almacenamiento de energía
48	Producto	Selección de los materiales de mayor interés en función de la evaluación anterior.

5. – Firmas



El doctorando

El/los Director/es de la tesis



Fdo.: FRANCISCO DEL MONTE

Fdo.: MARIA LUISA FERRER