

PLAN DE INVESTIGACIÓN (PI) ¹

Título:

Colloidal manufacturing of self-supporting hybrid electrodes for energy storage systems with 2D and 3D **PHASES**

Doctorando

Nombre:

Oxel Urra Sanchez

e-mail:

oxel@icv.csic.es

Director

Nombre:

Begoña Ferrari Fernandez

Institución:

ICV-CSIC

Co-Director

Nombre:

Antonio Javier Sanchez Herencia

Institución:

ICV-CSIC

Tutor

Nombre:

Pilar Ocon

Fecha de Matrícula: 10/2020

Fecha: 11/02/2020

Tesis en cotutela: ☒ SI ☐ NO

Universidad:

Univesidad Autonoma de Madrid

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

Los supercondensadores (SCs) y las baterías de litio-ion (LIBs) son una alternativa fiable en distintos sectores industriales. La mejora en términos de densidad de energía y la alta densidad de potencia, al igual que su rápida capacidad de carga-descarga, hacen que estas tecnologías sean idóneas para cubrir gran parte de la demanda existente en cuanto a almacenamiento energético se refiere. En este contexto, las especies carbonosas, se han convertido en el material más prometedor a la hora de mejorar los valores de densidad de energía de dichos sistemas. La formación de la doble-capa electroquímica (EDL) es especialmente eficiente en estos electrodos. Su estructura porosa y su tamaño nanométrico aumentan el área específica y por ende su capacidad teórica, multiplicando, en algunos casos, por 20 la densidad de energía gravimétrica de un sistema de almacenamiento. Asimismo, los problemas en términos de densidad de potencia que presentan las baterías de litio-ion, provocadas en gran medida por problemas de difusión de los iones Li^+ , se ven mejorados gracias a la reducción de la longitud de difusión que provoca la estructura cristalina de electrodos de base carbonosa.

Por otro lado, el bajo coste del carbón y carbón activado, su alta conductividad electrónica y su origen vegetal o animal, hacen que este material sea el más utilizado a la hora de optimizar sistemas de almacenamiento energético, como SCs o LIBs, o para desarrollar nuevos sistemas híbridos entre ellos. Sin embargo, la búsqueda del aumento de la densidad de energía puede provocar pérdidas de potencia y un menor ciclo de vida de estos electrodos, por lo que durante los últimos años se trabaja en nuevas estrategias donde a los electrodos, de matriz carbonosas, se incorporan otras especies carbonosas (nanotubos de carbono o grafeno), o cerámicas no-oxidicas laminares como los MXenos, que estabilizan estructuralmente el electrodo y/o mejoran el rendimiento electroquímico al favorecer la conexión y conductividad de la microestructura. En este sentido, la incorporación de grafeno y nanotubos de carbono como segundas fases para aumentar la capacidad de estos dispositivos, requiere que estos se encuentren muy bien distribuidos en el electrodo: una elevada dispersión que permita maximizar la acumulación de las cargas, y la suficiente conexión para favorecer la conductividad. La dispersión de materiales grafiticos (nanotubos y grafenos) ha sido objeto de especial atención por parte de la comunidad científica, ya que estos materiales presentan dos grandes problemas para poder dispersarse en disolventes polares. Por un lado la fuerte covalencia de los enlaces y la presencia de la nube electrónica sin grupos funcionales, que generan una fuerte tendencia a la aglomeración por fuerzas de Wan der Walls y una alta hidrofobicidad. Por otro lado, el elevado factor de forma que impide la obtención de altas concentraciones. Para favorecer la dispersión de los nanotubos de carbono y del grafeno, en sistemas polares, y especialmente en agua, se han desarrollado varias estrategias. Una consiste en forzar, de modo químico o térmico la oxidación parcial del carbono, de modo que se generen grupos OH en la superficie que puedan interaccionar con el medio líquido. Así se ha descrito suspensiones de óxido de grafeno y de nanotubos de carbono atacados. Sin embargo, la rotura de los enlaces C-C hace perder continuidad en la red cristalina, lo que conllevan una disminución importante de la respuesta eléctrica, catalítica y mecánica frente al material prístino. Para lograr la dispersión de estas segundas fases con alta concentración y sin afectar a la red cristalina del material se ha planteado la incorporación de dispersantes orgánicos derivados de compuestos aromáticos con grupos funcionales tales como los fenoles, o derivados del antraceno y el naftaleno.[7] Estos compuestos se fijan a las láminas cristalinas de carbono por interacción de las nubes electrónicas pi del sólido y el líquido, sin alterar sus enlaces y, por tanto, manteniendo sus propiedades especiales. En este caso el responsable de la capacidad de dispersión en el medio polar vendrá dada por los grupos funcionales adjuntos a la estructura aromática. Así se ha propuesto en el empleo de líquidos iónicos o disolventes con bajo momento dipolar como medios de dispersión. Para lograr la dispersión de grafeno y nanotubos en sistemas con mayor momento dipolar, como el agua o los alcoholes comunes, es necesario utilizar dispersantes con grupos funcionales más polarizantes, tales como los sulfónicos o los carboxílicos. Por su parte, los MXenos bidimensionales tienen muy buenas perspectivas de aplicación en el campo del almacenamiento de energía electroquímica debido a su conductividad metálica, su alta capacidad volumétrica y de adsorción de iones, y su estabilidad mecánica y térmica. La fórmula química general para estos carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición es $\text{Mn}+1\text{Xn}$ ($n = 1-3$), donde el símbolo M representa un metal de transición, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, o su combinación, y el símbolo X representa C, N, o su mezcla. Este material presenta gran estabilidad estructural y fuerza mecánica, lo que hace que su incorporación en electrodos en 3D mejore la robustez del mismo. Y mientras que el rendimiento capacitivo de capas macroporosas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ superan a los mejores supercondensadores de carbono, las estructuras híbridas como las capas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}/\text{CTN}$ o su combinación con semiconductores cerámicos como el SnO_2 o el TiO_2 exhiben características prometedoras como materiales de ánodo para los capacitores de iones de litio. La síntesis de estos materiales se realiza empleando diferentes procesos. Finalmente, las técnicas más efectivas para un procesamiento reproducible, en cantidades suficientes, tanto a nivel de laboratorio como escalable a nivel industrial, son aquellas basadas en suspensiones, o tecnologías de procesamiento coloidal. El control del comportamiento coloidal de los sólidos dentro del

medio líquido permite que estos sólidos puedan dispersarse y, bajo las condiciones adecuadas, adquieran la movilidad suficiente para distribuirse homogéneamente a lo largo de la microestructura del material final.

1.1. Experiencia previa del Grupo de Investigación

El grupo de investigación tiene una dilatada experiencia en la investigación referente a la dispersión de sistemas nanométricos y bidimensionales mediante rutas de procesamiento coloidal. Esta experiencia investigadora se ha focalizado en sistemas de almacenamiento energético mediante el procesamiento de óxidos e hidróxidos laminares cerámicos. La dispersión de nanofases y su estudio han permitido el desarrollo de técnicas de procesado para la fabricación de electrodos compuestos por nanofases cerámicas de óxidos e hidróxidos de níquel. Adicionalmente el grupo de investigación ha estudiado el procesamiento a partir de suspensiones de polvos en medio líquido de otros materiales compuestos de cerámicos, metales y polímeros. El estudio reológico de la dispersión de las fases y los aditivos y la reología de las suspensiones ha permitido optimizar diversas rutas de procesamiento para optimizar la fabricación y crear piezas y recubrimientos con microestructuras optimizadas para su uso tanto en el almacenamiento energético, como para sistemas de trabajo en ambientes agresivos o biomateriales para reparación ósea. Esto se ha visto reflejado en publicaciones en revistas internacionales de alto impacto, proyectos de investigación y labores de formación de doctores, estudiantes de master y de grado. De las más de 50 publicaciones del grupo en los últimos 5 años aquellas más enfocadas al almacenamiento energético son:

Z. Gonzalez, J. Yus, R. Moratalla and B. Ferrari, "Electrophoretic deposition of binder-free TiN nanoparticles to design 3D microstructures. The role of sintering in the microstructural robustness of supercapacitor electrodes", *Electrochim. Acta*, 369, 137654 (2021). DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137654

Z. Gonzalez, J. Yus, Y.Bravo, A.J. Sanchez-Herencia and B. Ferrari, "Exploitation of Lignocellulose Fiber-Based Biotemplates to Improve the Performance of an Immobilized TiO₂ Photocatalyst" *Catalysts*, 11 (2), 156 (2021). DOI: /10.3390/catal11020156

Z. Gonzalez, J. Yus, Y.Bravo, A.J. Sanchez-Herencia, A.Rodríguez, J. Dewalque, L. Mancieru, C. Henrist and B. Ferrari, "Heteroagglomeration of lignocellulose fibers-based biotemplates and functionalized TiO₂ nanoparticles to tailor film microstructures", *Cellulose*, 27, 7543–7559 (2020). DOI:// 10.1007/s10570-020-03297-1

J. Yus, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia and Z. Gonzalez, "Understanding the effects of different microstructural contributions in the electrochemical response of nickel-based semiconductor electrodes with 3D hierarchical networks shapes" *Electrochim. Acta*. 335, 135629 (2020). DOI:10.1016/j.electacta.2020.135629

J. Yus, Z. Gonzalez, A.J. Sanchez-Herencia, A. Sangiorgi, N. Sangiorgi, A. Sanson, C. Galassi, A. Caballero, J. Morales, B. Ferrari, "Semiconductor water-based inks: Miniaturized NiO pseudocapacitor electrodes by inkjet printing", *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (9)2908-2914 (2019). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.020

J. Yus, Y. Bravo, A.J. Sanchez-Herencia, B. Ferrari, Z. Gonzalez, "Electrophoretic deposition of RGO-NiO core-shell nanostructures driven by heteroagglomeration method with high electrochemical performance", *Electrochim. Acta*, 38, 363-372 (2019). DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.053

A. Sangiorgi, Z. Gonzalez, A. Ferrandez-Montero, J. Yus, A. J. Sanchez-Herencia, C. Galassi, A. Sanson and B. Ferrari, "3D Printing of Photocatalytic Filters Using a Biopolymer to Immobilize TiO₂ Nanoparticles", *Electrochem. Soc.* 166 (5), H3239-H3248 (2019). DOI: 10.1149/2.0341905jes

Z. Gonzalez, J. Yus, A.J. Sanchez-Herencia, J. Dewalque, L. Mancieru, C. Henrist, B. Ferrari, "A colloidal approach to prepare binder and crack-free TiO₂ multilayer coatings from particulate suspensions: Application in DSSCs", *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2-3), 366-375 (2019). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.018

C.Mendoza, Z.Gonzalez, E.Gordo, B.Ferrari and Y.Castro, "Protective nature of nano-TiN coatings shaped by EPD on Ti substrates", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38 (2) 495-500 (2018). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.046

J. Yus, E. Chinarro, B. Ferrari and Z. Gonzalez, "The Effect of the Substrate on the Conductivity of NiO

Electrodes in Electrochemical Capacitor Shaped by Electrophoretic Deposition", ECS Trans. 82 (1) 97-104 (2018). DOI: 10.1149/08201.0097ecst

J. Yus, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, A. Caballero, J. Morales and Z. Gonzalez, "In Situ Synthesis and Electrophoretic Deposition of NiO/Ni Core-Shell Nanoparticles and Its Application as Pseudocapacitor", Coatings, 7, (11) 193 (2017). DOI: 10.3390/coatings7110193

Z. Gonzalez, J. Yus, A. Caballero, J. Morales, A.J. Sanchez-Herencia and B. Ferrari, "Electrochemical performance of pseudo-capacitor electrodes fabricated by Electrophoretic Deposition inducing Ni(OH)₂ nanoplatelets agglomeration by Layer-by-Layer", Electrochim. Acta, 247, 333-343 (2017). DOI: 10.1016/j.electacta.2017.07.043

Z. Gonzalez, C. Filiatre, C.C. Buron, A.J. Sanchez-Herencia and B. Ferrari, "Electrophoretic Deposition of Ni(OH)₂ Nanoplatelets Modified by Polyelectrolyte Multilayers: Study of the Coatings Formation in a Laminar Flow Cell", J. Electrochem. Soc., 164 (7) D436-D444 (2017). DOI: 10.1149/2.0801707jes

Z. Gonzalez, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, A. Caballero, J. Morales, "Use of Polyelectrolytes for the Fabrication of Porous NiO Films by Electrophoretic Deposition for Supercapacitor Electrodes", Electrochimica Acta, 211, 110-118 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.014

2. Objetivos y planteamiento

- Caracterización de la modificación superficial del grafeno depositado mediante deposición electroforética (EPD) utilizando distintos dispersantes.
- La síntesis mediante ultrasonidos y dispersión coloidal de especies carbonosas como el grafeno. La exploración y explotación de aditivos estabilizantes, que permitan estabilizar química y coloidalmente partículas hidrófobas con un comportamiento superficial definido por las condiciones de la disolución de la mezcla polimérica, y que por tanto actúen también como ligantes, y tengan una extraordinaria afinidad química con el polímero termoplástico utilizado como vehículo de extrusión.
- La síntesis asistida por ultrasonidos y dispersión de MXenos.
- La descripción de los mecanismos de carga/descarga y y rendimiento electroquímico de los nuevos materiales diseñados en el proyecto, atendiendo tanto en composición como en microestructura, impresos por FFF con el feedstock coloidal, para la fabricación de electrodos de alto rendimiento electroquímico disruptivos en el mercado energético.

3. Metodología y plan de trabajo

Actividad 1. EPD especies carbonosas

Esta actividad está ligada al primer objetivo científico planteado. Con su realización se pretenden alcanzar los siguientes hitos, verificables una vez hayan transcurrido 18 meses del proyecto

T1.1 Estado del arte de la electrodeposición de materias carbonosas M1-M4

T1.2 Electrodeposición (EPD) de materias primas carbonosas M3-M10

T1.3 Caracterización de la modificación superficial del grafeno depositado M5-M18

Actividad 2. Síntesis y dispersión de especies carbonosas

Esta actividad está ligada al primer objetivo científico planteado. Con su realización se pretenden alcanzar los siguientes hitos, verificables una vez hayan transcurrido 18 meses del proyecto

T2.1 Estado del arte de la síntesis y dispersión de materias carbonosas M1-M4

T2.2 Caracterización, Síntesis y Modificación superficial de materias primas carbonosas M3-M10

T2.3 Preparación del Feedstock Coloidal: Mezcla coloidal, homog. y granulación M5-M18

Actividad 3. Síntesis asistida por ultrasonidos y dispersión de MXenos

Esta actividad está ligada al segundo objetivo científico planteado. Con su realización se pretenden alcanzar los siguientes hitos, verificables una vez hayan transcurrido 18 meses del proyecto

T3.1 Estado del arte de la dispersión de materias carbonosas M1-M4

T3.2: Optimización de las propiedades de MXenos a través de parámetros de síntesis y técnicas coloidales M3-M12

T3.3: Formulación y preparación de suspensiones de MXenos M10-M18

Actividad 4. Impresión de electrodos/colectores por FFF utilizando el feedstock coloidal preparado en la actividad 1 y 2

Esta actividad está ligada con la validación de los hilos fabricados a partir del feedstock coloidal. Con su realización se pretenden alcanzar los siguientes hitos, verificables una vez hayan transcurrido 36 meses del proyecto

T4.1. Definición de las especificaciones técnicas de la extrusión y la impresión M12-M28

T4.2. Investigación en el proceso de debinding y sinterización de piezas porosas obtenidas M20-M24

Actividad 5. Descripción de los mecanismos de carga/descarga y rendimiento electroquímico de los nuevos materiales impresos por FFF

Esta actividad está ligada al tercer objetivo científico planteado. Con su realización se pretenden alcanzar los siguientes hitos, verificables una vez hayan transcurrido 36 meses del proyecto

T5.1. Caracterización Electroquímica y Ensamblaje completo de un Supercondensador M12-M36

T5.2. Obtención de electrodos demostrador mediante fabricación aditiva con los nuevos feedstock coloidales M32-M36

3.1. Impacto previsto

Impacto en el grupo en el entorno académico:

El grupo de investigación Tailoring through Colloidal Processing del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC-ICV) liderado por la Dra. Begoña Ferrari, está dedicado al estudio de materiales inorgánicos con aplicaciones en diferentes industrias, a la implementación de métodos analíticos y físico-químicos avanzados de caracterización y a las tecnologías de procesamiento avanzadas. Dos de sus líneas de investigación son los materiales con eficiencia mejorada en la producción de energía y los métodos de fabricación aditiva. A demás, el grupo de investigación dedica un elevado esfuerzo a la educación y formación de personal científico y técnico, con 5 tesis doctorales presentadas y 28 proyectos de final de grado y máster en los últimos 5 años.

Por todo ello, se espera que el desarrollo de este doctorado industrial les permitiría ampliar su conocimiento en la síntesis, procesamiento y caracterización de MXenos y compuestos carbonosos como el grafeno para la obtención de electrodos cerámicos autosoportados, así como la formación un nuevo doctor. A demás, la colaboración con COLFEED4Print abre la puerta la transferencia a la industria el conocimiento desarrollado durante el doctorado.

3.2. Plan de financiación y movilidad

La financiación de la tesis se obtendrá del proyecto "MicroMatters@AM - Proyectos I+D+i 2019 PID2019-106631GB-C42" del ministerio de ciencia e innovación de España, el cual se concedió al grupo de investigación "Tailoring through colloidal processing". Este proyecto también financiará la presentación de los resultados en congresos nacionales e internacionales.

En cuanto a la movilidad, se solicitarán ayudas a diversas entidades, especialmente al JECS Trust, para realizar al menos una estancia de 3 meses en un centro de referencia internacional del ámbito de la electroquímica.

4. Bibliografía inicial

- [1] L. Zhang R.Liu, X. Sun, H. Liu, and J. Zhang, Electrochemical technologies for energy storage and conversion., Wiley, Germany, 2012.
- [2] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 12653–12672.
- [3] H. Yu, X. Dong, Y. Pang, Y. Wang, Y. Xia, High Power Lithium-ion Battery based on Spinel Cathode and Hard Carbon Anode, Electrochim. Acta. 228 (2017) 251–258.
- [4] J. Ajuria, M. Zarrabeitia, M. Arnaiz, O. Urrea, T. Rojo, E. Goikolea, Graphene as Vehicle for Ultrafast Lithium Ion Capacitor Development Based on Recycled Olive Pit Derived Carbons, J. Electrochem. Soc. 166 (2019)

A2840–A2848.

- [5] C. O'Mahony, E. Ul Haq, C. Sillien, S.A.M. Tofail, Rheological issues in carbon-based inks for additive manufacturing, *Micromachines*. 10 (2019).
- [6] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 367–382.
- [7] S. Manzetti, J.-C.P. Gabriel, Methods for dispersing carbon nanotubes for nanotechnology applications: liquid nanocrystals, suspensions, polyelectrolytes, colloids and organization control, *Int. Nano Lett.* 9 (2019) 31–49.
- [8] D. McManus, S. Vranic, F. Withers, V. Sanchez-Romaguera, M. Macucci, H. Yang, R. Sorrentino, K. Parvez, S.-K. Son, G. Iannaccone, K. Kostarelos, G. Fiori, C. Casiraghi, Water-based and biocompatible 2D crystal inks for all-inkjet-printed heterostructures, *Nat. Nanotechnol.* 12 (2017).
- [9] Y. Shin, X. Just-Baringo, M. Zarattini, L.H. Isherwood, A. Baidak, K. Kostarelos, I. Larrosa, C. Casiraghi, Charge-tunable graphene dispersions in water made with amphoteric pyrene derivatives, *Mol. Syst. Des. Eng.* 4 (2019) 503–510.
- [10] Z. Fu, N. Wang, D. Legut, C. Si, Q. Zhang, S. Du, T.C. Germann, J.S. Francisco, R. Zhang, Rational Design of Flexible Two-Dimensional MXenes with Multiple Functionalities, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11980–12031.
- [11] P. Yu, G. Cao, S. Yi, X. Zhang, C. Li, X. Sun, K. Wang, Y. Ma, Binder-free 2D titanium carbide (MXene)/carbon nanotube composites for high-performance lithium-ion capacitors, *Nanoscale*. 10 (2018) 5906–5913.
- [12] B. Ahmed, D.H. Anjum, Y. Gogotsi, H.N. Alshareef, Atomic layer deposition of SnO₂ on MXene for Li-ion battery anodes, *Nano Energy*. 34 (2017) 249–256.
- [13] Huang et al. Sandwich-like Na_{0.23}TiO₂ nanobelt/Ti₃C₂ MXene composites from a scalable in situ transformation reaction for long-life high-rate lithium/sodium-ion batteries. *Nano Energy* 2018.
- [14] Lukatskaya et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nat. Energy* 2017.
- [15] J. Huang, R. Meng, L. Zu, Z. Wang, N. Feng, Z. Yang, Y. Yu, J. Yang, Sandwich-like Na_{0.23}TiO₂ nanobelt/Ti₃C₂ MXene composites from a scalable in situ transformation reaction for long-life high-rate lithium/sodium-ion batteries, *Nano Energy*. 46 (2018) 20–28.
- [16] S. Li, J. Dai, X. Geng, J. Li, P. Li, J. Lei, L. Wang, J. He, Highly selective sodium alginate mixed-matrix membrane incorporating multi-layered MXene for ethanol dehydration, *Sep. Purif. Technol.* 235 (2020) 116206.
- [17] Cheng Zhu, et al. Colloidal Materials for 3D Printing. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2019. 10:17–42
- [1] L. Zhang R.Liu, X. Sun, H. Liu, and J. Zhang, Electrochemical technologies for energy storage and conversion., Wiley, Germany, 2012.
- [2] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: A review, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 12653–12672.
- [3] H. Yu, X. Dong, Y. Pang, Y. Wang, Y. Xia, High Power Lithium-ion Battery based on Spinel Cathode and Hard Carbon Anode, *Electrochim. Acta*. 228 (2017) 251–258.
- [4] J. Ajuria, M. Zarrabeitia, M. Arnaiz, O. Urra, T. Rojo, E. Goikolea, Graphene as Vehicle for Ultrafast Lithium Ion Capacitor Development Based on Recycled Olive Pit Derived Carbons, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A2840–A2848.
- [5] C. O'Mahony, E. Ul Haq, C. Sillien, S.A.M. Tofail, Rheological issues in carbon-based inks for additive manufacturing, *Micromachines*. 10 (2019).
- [6] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 367–382.
- [7] S. Manzetti, J.-C.P. Gabriel, Methods for dispersing carbon nanotubes for nanotechnology applications: liquid nanocrystals, suspensions, polyelectrolytes, colloids and organization control, *Int. Nano Lett.* 9 (2019) 31–49.
- [8] D. McManus, S. Vranic, F. Withers, V. Sanchez-Romaguera, M. Macucci, H. Yang, R. Sorrentino, K. Parvez, S.-K. Son, G. Iannaccone, K. Kostarelos, G. Fiori, C. Casiraghi, Water-based and biocompatible 2D crystal inks for all-inkjet-printed heterostructures, *Nat. Nanotechnol.* 12 (2017).
- [9] Y. Shin, X. Just-Baringo, M. Zarattini, L.H. Isherwood, A. Baidak, K. Kostarelos, I. Larrosa, C. Casiraghi, Charge-tunable graphene dispersions in water made with amphoteric pyrene derivatives, *Mol. Syst. Des. Eng.* 4 (2019) 503–510.
- [10] Z. Fu, N. Wang, D. Legut, C. Si, Q. Zhang, S. Du, T.C. Germann, J.S. Francisco, R. Zhang, Rational Design of Flexible Two-Dimensional MXenes with Multiple Functionalities, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11980–12031.
- [11] P. Yu, G. Cao, S. Yi, X. Zhang, C. Li, X. Sun, K. Wang, Y. Ma, Binder-free 2D titanium carbide (MXene)/carbon nanotube composites for high-performance lithium-ion capacitors, *Nanoscale*. 10 (2018) 5906–5913.
- [12] B. Ahmed, D.H. Anjum, Y. Gogotsi, H.N. Alshareef, Atomic layer deposition of SnO₂ on MXene for Li-ion battery anodes, *Nano Energy*. 34 (2017) 249–256.
- [13] Huang et al. Sandwich-like Na_{0.23}TiO₂ nanobelt/Ti₃C₂ MXene composites from a scalable in situ

transformation reaction for long-life high-rate lithium/sodium-ion batteries. Nano Energy 2018.

[14] Lukatskaya et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. Nat. Energy 2017.

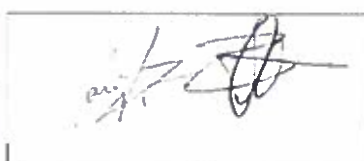
[15] J. Huang, R. Meng, L. Zu, Z. Wang, N. Feng, Z. Yang, Y. Yu, J. Yang, Sandwich-like Na_{0.23}TiO₂ nanobelt/Ti₃C₂ MXene composites from a scalable in situ transformation reaction for long-life high-rate lithium/sodium-ion batteries, Nano Energy. 46 (2018) 20–28.

[16] S. Li, J. Dai, X. Geng, J. Li, P. Li, J. Lei, L. Wang, J. He, Highly selective sodium alginate mixed-matrix membrane incorporating multi-layered MXene for ethanol dehydration, Sep. Purif. Technol. 235 (2020) 116206.

[17] Cheng Zhu, et al. Colloidal Materials for 3D Printing. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2019. 10:17–42



Firma Doctorando



Vº Bº Director



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..... ☐ SI ☒ NO
- B: La investigación implica contacto habitual con menores..... ☐ SI ☒ NO
- C: Utilización de muestras biológicas humanas o información genética..... ☐ SI ☒ NO
- D: Experimentación animal..... ☐ SI ☒ NO
- E: Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para las plantas ☐ SI ☒ NO
- F: Uso de organismos modificados genéticamente (OMGs)..... ☐ SI ☒ 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 Delinquentes 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 responsable ⁴con 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.

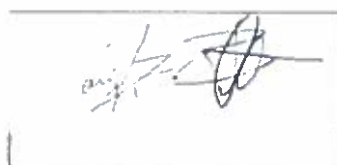
Datos necesarios para la tramitación por el CEI:

- Título de la Tesis: **COLLOIDAL MANUFACTURING OF SELF SUPPORTING HYBRID ELECTRODES FOR ENERGY STORAGE SYSTEMS WITH 2D AND 3D PHASES.**
- Doctorando: **OXEL URBRA SANCHEZ**
- Teléfono del doctorando: **639581553**
- Correo electrónico del doctorando: **oxel@icv.csic.es**
- Programa de Doctorado en: **Electroquímica: Ciencia y Tecnología**
- Director: **BEGONIA FERRARI**
- Tutor (si el Director es externo): **PILAR OCON**



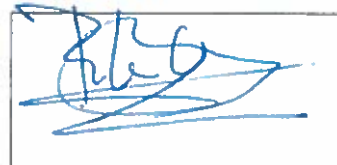
Firma Doctorando

Fecha: 17/02/2021



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>