



TESIS DOCTORAL

**DISEÑO Y PREPARACIÓN DE CARBONES
MONOLÍTICOS JERÁRQUICOS PARA DIFERENTES
APLICACIONES**

*Memoria para optar al grado de
DOCTOR EN QUÍMICA*

Julián Patiño Redondo

Directores:

Dra. María Luisa Ferrer Pla

Dr. Francisco Del Monte

Grupo de Materiales Bioinspirados (ICMM-CSIC)

Departamento de Química – Física Aplicada (UAM)

Madrid, 2016

A mis padres y mis hermanas

“¡Qué camino el mío, sin embargo!, ¡Cuánta estupidez, cuanto vicio, cuántos errores, disgustos, dolores y desilusiones he tenido que soportar sólo para volver a ser un niño y poder empezar de nuevo! Pero todo ha ido bien, mi corazón lo aprueba, mis ojos se ríen.”

Siddhartha

Hermann Hesse



TESIS DOCTORAL

**DISEÑO Y PREPARACIÓN DE CARBONES
MONOLÍTICOS JERÁRQUICOS PARA DIFERENTES
APLICACIONES**

*Memoria para optar al grado de
DOCTOR EN QUÍMICA*

Julián Patiño Redondo

Directores:

Dra. María Luisa Ferrer Pla

Dr. Francisco Del Monte

Grupo de Materiales Bioinspirados (ICMM-CSIC)

Departamento de Química – Física Aplicada (UAM)

Madrid, 2016

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	v
ABREVIATURAS	ix
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	1
<hr/>	
1.1. Materiales de carbono	3
1.1.1. Grafeno	6
1.1.2. Nanotubos de carbono (CNTs)	9
1.2. Materiales de carbono porosos	11
1.3. Métodos de preparación de carbones porosos	13
1.3.1. Carbonización directa	13
1.3.2. Carbonización hidrotermal y solvotermal	14
1.3.3. Formación de geles de carbono	14
1.3.3.1. Mecanismo de formación de resinas fenólicas	16
1.3.3.2. Mecanismo de formación de resinas furánicas	18
1.3.4. Métodos de control estricto de la porosidad	21
1.3.4.1. Soft templating	21
1.3.4.2. Hard templating	22
1.4. Materiales de carbono jerárquicos (HPCs) y carbones monolíticos jerárquicos (HMCs)	24
1.5. Métodos de preparación materiales de carbono jerárquicos	26
1.5.1. Moldeo mediante emulsión	29
1.5.2. Moldeo mediante descomposiciones espinodales	30
1.5.2.1. Descomposiciones espinodales mediante disolventes eutécticos	32
1.5.3. Moldeo mediante hielo e ISISA	35
1.5.4. Funcionalización de carbones	37
1.6. Referencias	39
<hr/>	
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA	49
<hr/>	
2.1. Objetivos generales	51
2.2. Planteamiento de la memoria	53
<hr/>	

3.	MATERIALES Y METODOS	55
3.1	Materiales	57
3.2.	Métodos de preparación	58
3.2.1.	Preparación de DES	58
3.2.1.1.	DESs RHRT (Capítulo 4, artículo I)	58
3.2.1.2.	DESs RHypT (Capítulo 4, artículo II)	58
3.2.1.3.	DESs pTsOH·H ₂ O/TEP (Capítulo 5, artículo III)	58
3.2.2.	Preparación de nanomateriales de carbono	59
3.2.2.1.	Purificación de MWCNTs	59
3.2.2.2.	Proceso de obtención de GOx	59
3.2.2.3.	Síntesis de composites de nanohilos de NiCo ₂ O ₄ /GOx (Apéndice II)	60
3.2.3.	Preparación de HMCs a partir de DESs precursores de carbono (Capítulo 4)	61
3.2.3.1.	HMCs a partir de DESs de RHRT (artículo I)	61
3.2.3.2.	HMCs a partir de DESs de RHypT (artículo II)	61
3.2.4.	Preparación de HMCs basados en resinas furánicas dopadas y reforzadas (Capítulo 5, artículo III)	62
3.2.5.	Scaffolds de carbono mediante la metodología ISISA (Capítulo 6, artículo IV)	63
3.3.	Métodos de caracterización	65
3.3.1.	Caracterización de DES	65
3.3.1.1.	¹ H RMN, Resonancia magnética nuclear de protones	65
3.3.1.2.	DSC, Calorimetría diferencial de barrido	65
3.3.2.	Caracterización de resinas y carbones	65
3.3.2.1.	FTIR, Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier	65
3.3.2.2.	¹³ C RMN, Resonancia magnética nuclear de carbono	66
3.3.3.	Caracterización de carbones	66
3.3.3.1.	SEM y EDX, Microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X de electrones secundarios	66
3.3.3.2.	TEM, Microscopía electrónica de transmisión	66
3.3.3.3.	Difracción de rayos X	66
3.3.3.4.	XPS, Espectroscopía electrónica de rayos X	66
3.3.3.5.	³¹ P RMN, Resonancia magnética nuclear de fósforo	67
3.3.3.5.	TXRF, Fluorescencia de rayos X por reflexión total	67

3.3.3.6.	Caracterización textural	67
3.4.	Evaluación de propiedades	72
3.4.1.	Adsorción de gases (CO ₂ , CH ₄ , N ₂) y Selectividad	72
3.4.1.1.	Entalpía de adsorción a volumen constante	72
3.4.1.2.	Evaluación de la selectividad frente a diferentes gases	72
3.4.2.	Propiedades electroquímicas: Supercondensadores	74
3.4.2.1.	Generalidades	74
3.4.2.2.	Ensayos electroquímicos	76
4.	Preparación de HMCs para adsorción selectiva de CO₂	81
4.1.	Carbones jerárquicos en procesos de separación de gases	83
4.2.	Artículo I	87
4.3.	Artículo II	89
5.	Preparación de HMCs en aplicaciones electroquímicas	119
5.1.	Carbones jerárquicos en supercondensadores	121
5.2.	Artículo III	123
6.	Preparación de HMCs como soportes de crecimiento celular	147
6.1.	Carbones jerárquicos para regeneración tisular	149
6.2.	Artículo IV	151
7.	Conclusiones	171
7.1	Conclusiones	173

Apéndice I 175

I.1	Los condensadores electroquímicos	177
I.1.1.	Fundamentos de un condensador	177
I.1.2.	Condensadores electroquímicos o supercondensadores	178
I.1.3.	Tipos de condensadores electroquímicos	179
I.1.4.	Diseño de condensadores electroquímicos	182

Apéndice II 185

II.1.	Artículo V	187
--------------	-------------------	-----

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Marisa Ferrer y al Dr. Francisco del Monte por la dirección de esta tesis, su ilimitada capacidad de trabajo y su profunda sabiduría en el mundo de la ciencia. Del mismo modo, hago extensivo este agradecimiento a la Dra. María C. Gutiérrez del ICMM, la Dra. María C. Serrano y el Dr. Daniel Carriazo, sin su comprensión, infinita paciencia, tranquilidad y su brillantez científica no hubiese sido posible el desarrollo de este trabajo. Permitirme expresar con esto mi más profunda admiración por cada uno de vosotros.

Agradezco la tutela de la Dra. Concepción Alonso del Departamento de Química Física Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Madrid. Gracias por toda tu ayuda, tus lecciones (y no solo las científicas), tus consejos,... Mil gracias, sin ti no habría sido posible.

Al Ministerio de Educación por la concesión de una beca predoctoral dentro del programa de Formación del Profesorado Investigador.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) por poner a mi disposición los medios necesarios para el desarrollo de este trabajo.

A todos mis compañeros del grupo de Materiales Bioinspirados, Marina, Inma, y Sterfania, las primeras, maestras de maestras, literalmente trabajar codo con codo. A los que estuvieron de paso, José Luis, Josue, Chus, Lupita y Regina, lo bueno si breve... A Elena, Sara y Nieves, nunca antes el café de maquina a media mañana a tenido mejor sabor y solucionado tantos problemas científicos (y no científicos). A vosotros, gracias por los conocimientos, la ayuda y el apoyo que me habéis dado.

A las grandes personas del ICMM, que son muchos y han compartido conmigo, cafés, comida, cervezas, copas y sobretodo opiniones y risas. A Mariflor por las charlas de pasillo, el intercambio de pensamientos y el de libros. A la Dra. Rocío Calderón por su amistad, apoyo incondicional y sesiones psicológicas. A los del grupo de la comida por hacerme un hueco, Rocío Costo, Marzia, Gelines, Iván, Rafa risas, Violeta, Vanesa, Yurena y a los eventuales. A los teatreros por acabar con la poca vergüenza que me quedaba, ni os nombro, que os busquen en los videos que para eso dejamos pruebas, y así sabrán porque doy las gracias. Gracias amigos por un día a día sin igual.

A los amigos descubiertos en este periodo. Los tochos de 7 a 8 del Apolo, Mariano, Javi, Barqui, Mario y las que vinieron con ellos. Los Oscarinos de mente retorcidilla,

Oscar, Miguel y Ali. A los electroquímicos, que somos pocos pero molamos, Rubén, Carmen, Carlos, Eva y Lauri. Justo cuando pensé que ya era mayor para encontrar gente con desordenes metales parecidos al mío, aparecisteis vosotros para desmontarme el cuadro. Gracias.

Y a los amigos que me llevan aguantando estoicamente desde ya casi media vida (¿o es más?, ¡Se empiezan a juntar años que no veas!). Lucía (*X-Files, Joy, ¡Fun-dición! en fin los 90's, toda una vida en fotogramas sepias*), Sergio (*arriesgado, aventurero, alguna se lía fijo*) y Ángel (*Cuñadín, manitas, hígado de acero*), los antediluvianos, recuerdo pocos días de mi vida en los que no estuvierais. Y los del diluvio de químicas, P (*ya veremos si te dejo viajar en el tiempo, ¡yayo-fiestas!*), Jessy (*siempre esperándote para una cerveza*), Shey (*mi bakala buenorra de radar infalible*), Yure (*para ti chas-plas y 100.000 desvaríos más*), Perce (*maldita rubia, ¡contesta los mensajes!*), Mat (*rompedora de muros propios*), Gemmi (*Carácter y pivón, ¿hasta dónde piensas llegar?*), Alberto (*SrKBrN=N, consejero de maldades*), Lau y Noe (*Combinación fatal, ¿en qué provincia desayunamos?*). Sois los dedos de las manos (*ya, sí, sois más de 10, digamos manos deformes*) que me han modelado, de vosotros he robado los fragmentos de quien ahora soy, las estrategias, las sonrisas, la locura, el carácter, la fuerza.... Gracias, gracias y gracias. ¿Os lo agradezco en carnes o en copas?.

Y a mi familia, los que han visto lo peor y lo mejor de mí. Mis padres, Gumer y Julián, y mis hermanas, Marisa y Anamari, y mi última adquisición, Misha-Misha, Adriana. Sois mi calma, mi serenidad, mi centro, mi alma, sois hogar cálido y pilar sólido... lo sois todo. Ni todos los escritores, pintores, escultores y artistas de toda la historia de la humanidad; trabajando juntos, reunidos durante toda la eternidad con infinitas vidas; podría expresar ni la más mínima parte de lo que siento en el momento de escribir esto. No existen, ni existirán palabras suficientes para agradeceros el amor infinito que siento al estar junto a vosotros. OS QUIERO.

Vale, que empiezo parecer Almodóvar en los Oscar's. A todos, muchísimas gracias por soportarme, por compartir vuestro tiempo, vuestras mentes, vuestras risas y discusiones...

GRACIAS

RESUMEN

Los carbones monolíticos jerárquicos (HMCs) están generando un notable interés en todas aquellas aplicaciones donde es necesario garantizar la difusión de materia y el acceso al área interna del monolito. Este requisito es común para muchas aplicaciones de tipo medioambiental, energético o biomédico. Por ejemplo, todo material en forma de monolito que pueda ser utilizado como adsorbente para el almacenamiento y la separación de gases, como electrodo en fenómenos de doble capa eléctrica para almacenamiento de energía o como sustrato para crecimiento celular necesita que un conjunto de moléculas (el adsorbato, el electrolito o los nutrientes biológicos, respectivamente) difundan por su estructura porosa interna hasta alcanzar el centro activo donde se va a producir la reacción, adsorción o adhesión de interés. Los HMCs se caracterizan por poseer una red macroporosa continua que garantiza este transporte. No obstante, es todavía necesario el desarrollo de nuevas rutas sintéticas que permitan un control estricto de su estructura y afinidad química. Además, en aquellos casos donde la aplicación del material es de tipo medioambiental, es conveniente el desarrollo de rutas químicas que confieran un carácter sostenible a todo el proceso (lo que en inglés se denomina "*from cradle to grave analysis*"), que tiene en cuenta el origen de la materia prima utilizada en la preparación, el proceso de preparación, la distribución, la vida útil (el uso, el mantenimiento y la reparación), y la eliminación y/o posibilidad de reciclado finalizada la vida útil de este producto.

En este trabajo se han abordado dos rutas sintéticas diferentes para la obtención de HMCs. La primera se basa en la calcinación de distintas resinas jerárquicas obtenidas vía descomposición espinodal asistida por disolventes eutécticos (DES). La versatilidad composicional que ofrece el uso de DES aporta un interesante carácter sostenible a esta síntesis. Por un lado, permite utilizar compuestos naturales para su preparación (por ejemplo, derivados fenólicos o alcohol furfúrico) y por otro, permite una notoria economía de reactivos, dado que los DESs formados con estos precursores actúan, además (a) como medio de reacción (donde eventualmente dispersar, por ejemplo, nanotubos de carbono de manera homogénea y así obtener composites), (b) como agentes directores de estructura en la obtención de la red interconectada de macroporos que caracteriza a los HMCs, e incluso, (c) como agentes capaces de introducir cierta funcionalidad en el carbón que conforma los HMCs (en este trabajo, en concreto, con grupos nitrogenados y fosforados). Los HMCs obtenidos en esta tesis con esta ruta han permitido su aplicación como adsorbentes de CO₂ con una eficacia de hasta 3.7 mmol/g en compuestos derivados de 3-hexylresorcinol. Además, empleando distintas composiciones de DES precursor se han obtenido elevadas selectividades de adsorción CO₂/N₂ (14.4) y CO₂/CH₄ (10.8), respectivamente, en datos en equilibrio de un solo componente. Por último, estos HMCs han demostrado su eficiencia como electrodos en un dispositivo supercondensador proporcionando altas prestaciones, tanto en densidad de potencia (10 kW kg⁻¹) como en densidad de energía (22.6 W h kg⁻¹) operando a voltajes de hasta 1.5 V con electrolitos acuosos, lo que ha permitido el funcionamiento por un cierto periodo de tiempo de un LED IR de 30 mW.

La segunda ruta sintética está basada en un proceso de autoensamblado producido por segregación de hielo (ISISA). Ésta es también una ruta con cierto carácter sostenible dado que usa el disolvente más ecológico que existe (agua) y prima la economía de reactivos al ser el mismo agua el que, finalmente, actúa como agente director de la estructura macroporosa que caracteriza a estos materiales. En este trabajo se ha sometido una dispersión acuosa de óxido de grafeno (GOx) a un congelado unidireccional para obtener HMCs con macroporos en forma de canales micrométricos alineados y de tamaño adecuado para permitir la colonización de células *in vitro*. De hecho, este trabajo ha demostrado la capacidad de los HMCs para actuar como soportes para la creación de redes neuronales.

ABREVIATURAS

[RF]	Concentración de monómeros resorcinol/formaldehido
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
BET	Brunauer, Emmett y Teller
C	Cloruro de colina
CE	Contra electrodo
CNS	Sistema nervioso central
CNTs	Nanotubos de carbono
CP	Cronopotenciometría
¹³ CRMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
CV	Voltametría cíclica
CVD	Deposición química de vapor
DEA	Dietanolamina
DESS	Disolventes eutécticos
DR	Dubinin–Radushkevich
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
Ecu.	Ecuación
EDL	Doble capa eléctrica
EDLCs	Condensadores de doble capa eléctrica
EDX	Difracción de rayos X de electrones secundarios
EIS	Espectroscopía de impedancias
ERS	Resistencia en serie equivalente
F	Formaldehido
FA	Furfuril alcohol
FC	Condensadores faradaicos
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
GOx	Óxidos de grafeno
HBA	Aceptor de enlace de hidrogeno
HBD	Dador de enlace de hidrogeno
HIPE	Emulsión de alta fase interna
HMCCs	Carbones monolíticos jerárquicos con CNTs
HMCs	Carbones monolíticos jerárquicos
HMDI	Diisocianato de hexametileno
HMP	Derivados hidroximetilados de resorcinol
HNMCs	Carbones monolíticos jerárquicos dopados con nitrógeno
HPCs	Carbones porosos jerárquicos
HR	4-hexilresorcinol
¹ HRMN	Resonancia magnética nuclear de protones
HTC	Carbonización hidrotermal
Hy	3-hidroxipiridina

IAST	Ideal adsorbed solution theory
IL	Líquido iónico
ISISA	Autoensamblado inducido por segregación de hielo
MDA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MOFs	Redes metal-orgánica
MW	Microondas
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OW	Relación de disolventes orgánico/acuoso
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PBS	Solución salina de tampón fosfato
PCMs	Materiales de carbono porosos
PEO	Óxido de polietileno
PFA	Polifurfuril alcohol
PL	Polilisina
POFs	Redes poliméricas orgánicas
PPO	Óxido de polipropileno
³¹ PRMN	Resonancia magnética nuclear de fósforo
PS	Poliestireno
pTsOH	p-Toluensulfónico
R	Resorcinol
RE	Electrodo de referencia
RGO	Óxidos de grafeno reducido
SB	Stoeckli-Ballerin
SDA	Agentes directores de la estructura
SDS	Dodecilsulfato sódico
SEAr	Sustitución electrófila aromática
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STC	Carbonización solvotermal
SWCNTs	Nanotubos de carbono de pared única
T	Bromuro de tetraetilamonio
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TEP	Trietilfosfato
tg	Tiempo de gelificación
Tm	Temperatura de fusión
TMOS	Tetrametil ortosilicato
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total
UV	Ultravioleta
W/O	Relación de disolventes acuoso/orgánico
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopía electrónica de rayos X
ZTC	Zeolita

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- MATERIALES DE CARBONO

El carbón es una roca sedimentaria que ha sido utilizada como fuente de calor desde la antigüedad y cuya máxima expansión se produce durante la Revolución Industrial. Las primeras referencias a la utilización de carbón como combustible aparecen en China alrededor del 1000 AC, mientras que en Europa son de la época griega [1]. Aún hoy el carbón se utiliza principalmente para producir calor y electricidad, fundamentalmente en centrales térmicas con un consumo mundial en torno a los 4050 Mt por año (39% de la electricidad total producida) [2]. Este elevado consumo de carbón mineral constituye todo un reto medioambiental que deberá ser solucionado a la mayor brevedad posible en aras de la sostenibilidad medioambiental.

Además del carbón mineral, el carbón vegetal procedente de la madera carbonizada ha sido utilizado de forma distinta al combustible desde los primeros asentamientos humanos en las pinturas rupestres. Este tipo de carbón, de mayor disponibilidad, ha sido usado a lo largo de la historia, en la fundición de metales, la preparación de pólvora, la depuración de agua (según las recomendaciones de Hipócrates) o en determinadas prácticas médicas que requerían procesos de adsorción.

Los carbones mencionados y los materiales descritos en esta memoria tienen en común que poseen al *carbono* como elemento mayoritario. En este grupo se encuentran también materiales de carbono empleados desde la Antigüedad, como el diamante, y otros desarrollados a raíz de la Revolución Industrial, como el negro de carbón procedente del petróleo, el carbón activado o el grafito artificial. Sólo a partir de 1960, cuando se desarrollaron las fibras de carbono a partir de diversos polímeros y comenzaron a impulsarse diversos métodos de síntesis de materiales de carbono y de composites, comenzó el espectacular avance de conocimiento sobre los materiales de carbono. Los numerosos estudios publicados desde entonces han llevado al descubrimiento de nuevas formas alotrópicas de carbono, así como de multitud de nuevas propiedades y aplicaciones para estos materiales. La comprensión de la riqueza de los materiales de carbono sólo puede hacerse desde el conocimiento de su naturaleza a escala atómica.

El átomo de carbono, de número atómico 6 y perteneciente al grupo 14 de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en su estado fundamental que le confiere un singular comportamiento químico y una importante capacidad de combinación, tanto consigo mismo como con otros elementos. La escasa diferencia energética entre los orbitales de la capa externa (2s y 2p) del átomo de carbono

posibilita la promoción de un electrón desde el orbital 2s a los 2p provocando su hibridación en orbitales equivalentes entre sí y distintos de los originales, de los que difieren en forma y orientación según el número de orbitales que intervienen en el proceso.

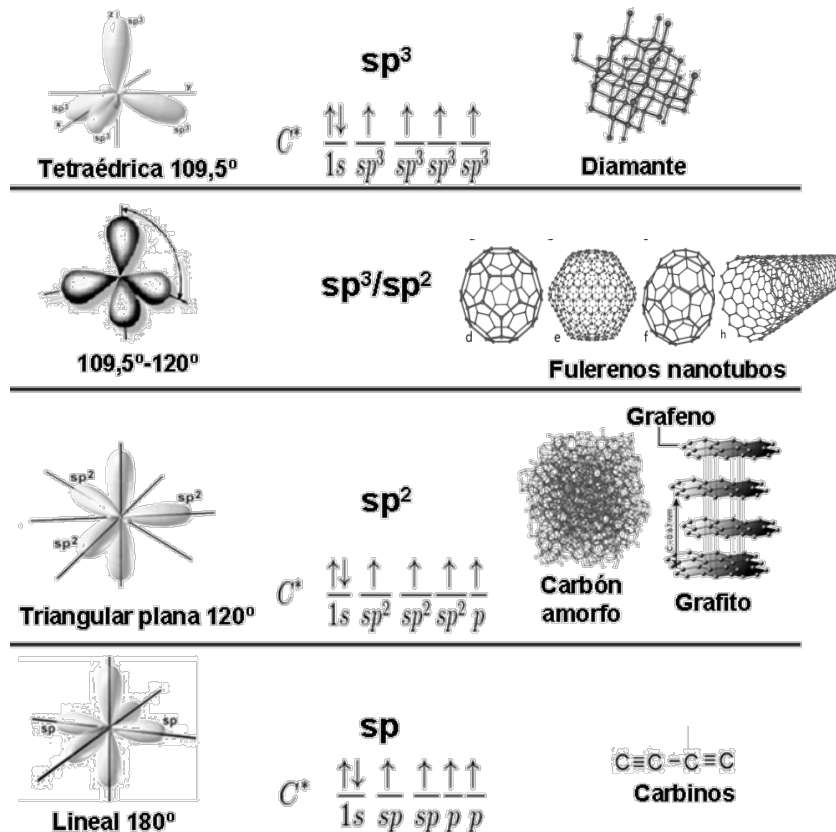


Figura 1.1. Formas alotrópicas del carbono en función de la hibridación que adoptan.

La flexibilidad del ángulo de enlace del carbono surgida de las distintas formas de hibridación da lugar a las diferentes formas alotrópicas del carbono sólido. El creciente interés por este tipo de materiales ha llevado al descubrimiento de numerosas estructuras cuya clasificación más habitual se basa en la hibridación [3],[4]. En la **Figura 1.1** se muestran varias de estas formas alotrópicas asociadas a la hibridación correspondiente: diamante (sp^3), grafito, grafeno y carbón amorfo (sp^2), carbinos (sp) y fulerenos ó nanotubos de carbono (CNTs) con hibridación intermedia (sp^3/sp^2). Las formas alotrópicas más abundantes están relacionadas con la hibridación sp^2 , donde los tres orbitales híbridos implicados se sitúan en un plano con ángulo de separación entre ellos de 120° , y cuyo solapamiento conduce a la formación de enlaces σ . El electrón del orbital no hibridado $2p_z$ es capaz de formar un orbital deslocalizado de simetría π . Cada lámina monoatómica plana de átomos de carbono con esta hibridación constituiría una lámina de grafeno y la superposición de las mismas da

lugar al grafito, la estructura de carbono más estable a temperatura y presión ambiente [5],[6]. Debido a esto, otra clasificación muy utilizada divide los materiales carbonosos en grafiticos (aquellos en los que las capas de grafeno se disponen paralelamente formando una red cristalina próxima a la del grafito) [7] y no grafiticos (aquellos que, independientemente de la presencia de planos grafénicos ordenados bidimensionalmente, no tienen orden tridimensional). Los no grafiticos, a su vez, se dividen en grafitizables, no grafitizables y parcialmente grafitizables. Según el Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbono (ICCCCT) un carbón no grafitizable es un carbón no grafitico que no se puede transformar en carbón grafitico mediante un simple tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3000 °C a presión atmosférica o inferior, mientras que el carbón grafitizable es un carbón que si bien inicialmente no es grafitico se pueden transformar en grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización mediante temperaturas de hasta 3000°C (p.ej el coque o la brea) [8].

El proceso de grafitización del carbón es un tratamiento térmico realizado en vacío o en atmósfera de argón o helio. La transformación en una estructura grafitica ordenada comienza a producirse lentamente cuando se superan los 1800°C y tiene mayor velocidad a partir de los 2200°C. En la **Figura 1.2** se muestra la secuencia de cambios estructurales que tienen lugar en un material carbonoso grafitizable con el tratamiento térmico. Cuando un material grafitizable está carbonizado presenta apilamientos relativamente paralelos de unidades estructurales grafiticas, pero tanto la forma como el tamaño de estas láminas es heterogéneo y presenta una estructura hexagonal poco regular debido a la presencia de vacantes y heteroátomos. Con el aumento gradual de la temperatura, estos planos basales crecen lateralmente al unirse unos a otros y eliminar defectos presentes. En el rango de temperaturas de 2000-2300°C se empieza a obtener un ordenamiento cristalino de corto alcance. A temperaturas superiores, los apilamientos de los planos basales se hacen más paralelos y los heteroátomos son eliminados de la red dando lugar a la estructura grafitica policristalina.

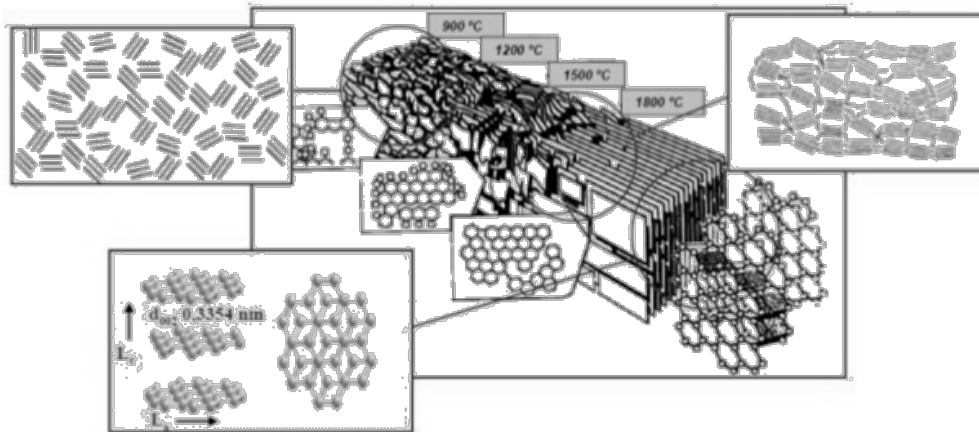


Figura 1.2. Proceso de grafitización de grafito sintético [9]

A pesar de la mejora de la conductividad eléctrica o térmica durante el proceso de grafitización la porosidad del material resultante se reduce drásticamente limitando enormemente las propiedades objetivo de esta tesis. Por esta razón, en este trabajo no se ha completado el proceso de grafitización de los carbones obtenidos y se ha buscado el compromiso óptimo entre el carácter grafitico del material del carbono (siempre a bajo nivel como corresponde a tratamientos térmicos con temperaturas inferiores a 1000°C) primando la porosidad de acuerdo con las propiedades específicas de los objetivos planteados. En este sentido, es en los materiales de carbono porosos (PCMs) donde se aúnan altas áreas superficiales y baja densidad con una alta estabilidad química en condiciones no oxidantes, alta conductividad térmica y eléctrica, elevada resistencia mecánica y buena biocompatibilidad [10],[11],[12a]. Son precisamente estas características las que permiten o han permitido su uso en un gran número de aplicaciones como soportes de catalizadores, adsorbentes, filtros, electrodos en supercondensadores y baterías, soportes de biomoléculas e incluso aplicaciones biomédicas [12b-d],[13].

En esta memoria, además de los carbones sintetizados con mayor o menor porosidad y carácter grafitico, se ha trabajado con dos formas alotrópicas de carbono (grafeno y nanotubos de carbono) descubiertas en los últimos años, cuyas propiedades se van a comentar brevemente a continuación.

1.1.1.- GRAFENO

Como hemos mencionado, el grafeno es una lámina monoatómica plana de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal unidos mediante enlaces covalentes de hibridación sp^2 (monocapa de grafito). La red hexagonal del grafeno se puede considerar como la estructura base de otros alotropos de carbono con hibridación sp^2 .

Así, la estructura del grafito estaría formada por apilamiento de láminas de grafeno, los CNTs estarían formados por el enrollamiento cilíndrico de las mismas y los fullerenos por su cerramiento (**Figura 1.3**).

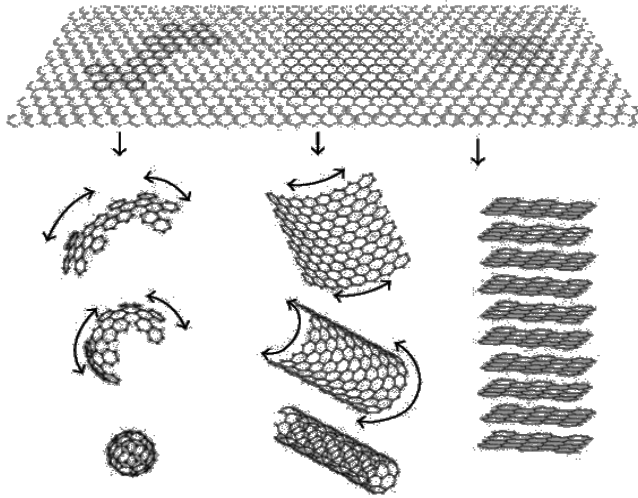


Figura 1.3. Representación esquemática del grafeno como estructura “base” de los fullerenos (izquierda), nanotubos de carbono (centro) y grafito (derecha) [14].

El electrón de valencia de cada carbono del grafeno se encuentra en un orbital atómico p_z perpendicular al plano de los orbitales sp^2 . El solapamiento de estos orbitales da lugar a un sistema π conjugado donde los electrones están deslocalizados a ambos lados del plano de grafeno. Este hecho determina en gran medida las excepcionales

propiedades electrónicas del grafeno tanto desde el punto de vista de la física teórica (p.ej. su efecto Hall cuántico anómalo, o sus electrones deslocalizados comportándose como partículas relativistas (fermiones de Dirac), como de la física experimental (al considerarse un semiconductor de gap de banda cero o un material de elevada conductividad eléctrica) [15].

En cualquier caso, desde el punto de vista de la ciencia de materiales el grafeno tiene también propiedades que le hacen extremadamente interesante:

- a) es un material cuasi-bidimensional de muy baja densidad (0.77 mg m^{-2}) y por tanto, de una gran área superficial específica (máximo teórico de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).
- b) presenta una transmitancia óptica muy elevada ($\approx 97.7\%$) e independiente de la longitud de onda en todo el rango visible [16]
- c) sus transportadores de carga tienen una altísima movilidad ($\approx 20 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), lo que da lugar a un material con una alta conductividad eléctrica ($31 \Omega \text{ m}^{-2}$, dado que es un material cuasi-bidimensional es más realista dar valores de resistencia laminar que de resistividad o conductividad) [15c].
- d) se caracteriza por una muy alta conductividad térmica ($\approx 5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente), comparable e incluso superior a la de los CNTs.[17]
- e) sus propiedades mecánicas son también extraordinarias con valores de módulo de elasticidad ($\approx 1 \text{ TPa}$) y de resistencia a la tensión ($\approx 130 \text{ GPa}$), no superados

por ningún material conocido. Además, las láminas de grafeno son flexibles, elásticas (puede estirarse elásticamente hasta en un 20 %) y muy resistentes teniendo en cuenta su ligereza [18].

A pesar del interés despertado por este nuevo material, todavía existen muchas dificultades para producirlo en grandes cantidades, con alta calidad y de modo reproducible. La calidad del material producido depende tanto del número de láminas individuales de grafeno llamadas “monocapas” (en una muestra ideal sólo habría una monocapa de grafeno), como de la ausencia de defectos estructurales e impurezas en las láminas de grafeno (que actúan como centros de dispersión e inhiben la movilidad de los portadores de carga afectando a la conductividad eléctrica).

Actualmente la producción de grafeno se lleva a cabo principalmente por tres vías. La primera de ellas es la exfoliación micromecánica a partir de grafito, (empleada por Geim y Novoselov en 2004 para obtener las primeras muestras que demostraron contener láminas de grafeno) [19]. Este método, a pesar de ser el que ha producido láminas de grafeno de mayor calidad y tamaño hasta el momento, es prácticamente artesanal y sólo permite la obtención de cantidades muy pequeñas. La segunda vía incluye las estrategias de crecimiento epitaxial de formación de la monocapas sobre superficies planas de algún material [20] La tercera estrategia, empleada en este trabajo, implica la exfoliación de grafito o derivados del grafito en fase líquida para obtener dispersiones de láminas de grafeno [21].

El derivado de grafito más empleado para la obtención de dispersiones de grafeno es el óxido de grafito. Se trata de un producto de oxidación del grafito a partir del cual se obtienen dispersiones acuosas de láminas de “óxido de grafeno” (GOx), que puede considerarse un derivado químico del grafeno. Empleando GOx como producto de partida se puede obtener el denominado “óxido de grafeno reducido” (RGO, reduced graphene oxide), que se caracteriza por su significativamente menor contenido en oxígeno, y la recuperación de la estructura conjugada “grafítica” propia del grafeno, razón por la cual el RGO presenta mucha mayor conductividad eléctrica que el GOx y un carácter hidrofóbico en lugar del carácter hidrofílico del GOx [22]. El RGO es una alternativa muy empleada frente a las muestras de grafeno producidas por otros métodos, que si bien son de una mayor calidad “estructural” de momento tienen un coste excesivamente alto y su producción se limita a pequeñas cantidades.

1.1.2.- NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs)

Los nanotubos de carbono (CNTs, carbon nanotubes) son estructuras tubulares de diámetro nanométrico cuyas paredes o capas son cilindros formados por láminas de grafeno. Tras las observaciones de Iijima en 1991 [23] los nanotubos de carbono han sido foco de gran interés debido a la excelente combinación de propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas unidas a una muy baja densidad y un tamaño nanométrico. Los nanotubos de carbono se clasifican en dos tipos atendiendo al número de capas que poseen: nanotubos de carbono de capa única (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) que se pueden describir como una lámina de grafeno enrollada formando un cilindro de diámetro nanométrico y, nanotubos de carbono de capa múltiple (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs), que son aquellos formados por capas concéntricas cilíndricas de SWCNTs de diámetro creciente y separadas a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito (**Figura 1.4**) y que son los que se han utilizado en este trabajo. El número de capas de los MWCNTs puede oscilar entre 2 y 50 [24].

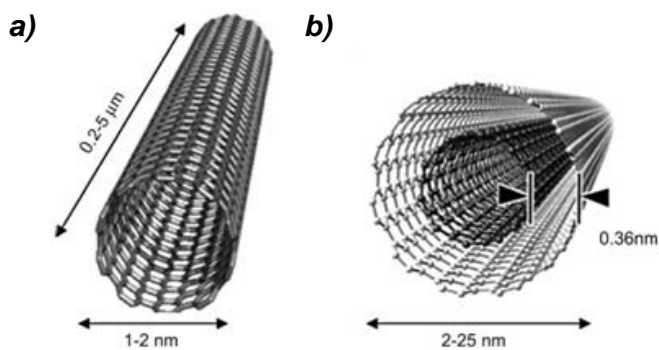


Figura 1.4. Representación de nanotubos de carbono a) SWCNT y b) MWCNT.

Como hemos mencionado, el atractivo de los CNTs reside en sus excelentes propiedades físicas. Todas estas propiedades dependen de la simetría con la que se produce el plegamiento (orientación de las redes hexagonales de carbono respecto

al eje) y de las dimensiones o estructura, que a su vez viene condicionada por las condiciones y el proceso de síntesis [25]. Los nanotubos suelen presentar una elevada relación longitud/radio, además de una gran superficie específica, que puede alcanzar $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En general, son buenos conductores de la electricidad, debido a que presentan la banda de energía parcialmente ocupada (nube), si bien ésta varía enormemente en función de los parámetros descritos como el diámetro, quiralidad, y número de capas de su composición y presencia de defectos estructurales en los nanotubos [26]. También presentan conductividades térmicas muy elevadas en la dirección paralela a su eje, aunque en el caso de los MWCNTs ($3000 \text{ W m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) son algo menores que las vistas para el grafeno [27]. Los CNTs también tienen una muy alta estabilidad térmica (hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera oxidante y de $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ en vacío)[28], y química. En principio, la reactividad de los CNTs debería ser la de una

lámina de grafeno en sus paredes (aunque algo incrementada por la curvatura que reduciría el solapamiento electrónico en el sistema) y la del fullereno en sus extremidades (si éstos están cerrados). En la práctica, la reactividad química viene determinada por la presencia de defectos estructurales en las paredes, que se convierten en los “puntos” reactivos preferentes de los CNTs por lo que la mayor parte de las reacciones dirigidas a su funcionalización covalente suceden en estos defectos. Por otro lado, la estabilidad de los enlaces entre átomos de carbono en el plano de hibridación les proporciona una extrema dureza y resistencia mecánica [29]. Además, son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico frente a esfuerzos muy intensos de deformación perpendiculares al eje. El módulo de Young de los CNTs puede oscilar entre 1.3 y 1.8 TPa [30].

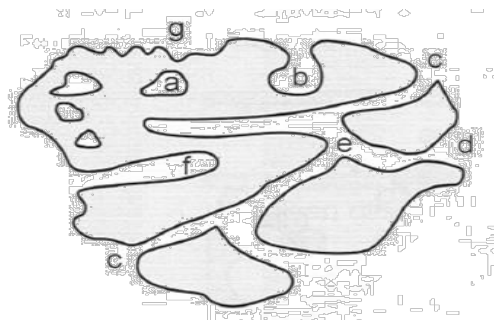
En la actualidad la producción de CNTs se realiza a través de dos vías, a partir de grafito mediante su sublimación a muy altas temperaturas (p.ej. métodos de descarga en arco eléctrico, ablación láser y método solar) y, a partir de especies gaseosas mediante la denominada deposición de especies químicas en fase vapor (CVD, chemical vapour deposition) [31].

En este trabajo no se han sintetizado los MWCNTs utilizados, aunque se les ha sometido a un proceso de purificación y funcionalización basado en un proceso de oxidación en fase líquida para facilitar su procesado. Este proceso resulta efectivo en la eliminación de partículas metálicas, aunque dependiendo del tratamiento puede producir defectos por introducción de grupos oxigenados en las paredes de los CNTs, o la intercalación de moléculas de oxidante entre los mismos [32]. Uno de los reactivos más empleados es el ácido nítrico por su capacidad de oxidar y disolver los metales comúnmente presentes como impureza [33]. En muchas ocasiones las partículas metálicas del catalizador se encuentran recubiertas por una o varias capas de carbono parcialmente grafitizado, o en el interior mismo de los nanotubos, lo cual dificulta la disolución de las mismas por parte de ácidos. En estos casos se suelen emplear combinaciones de ácidos (H_2SO_4 / HNO_3) [34] y ácidos con agentes oxidantes como KMnO_4 [35] o H_2O_2 [36], aunque hay que tener en cuenta que estos tratamientos pueden resultar no sólo en la oxidación sino también en la fragmentación y destrucción de CNTs. La oxidación de los CNTs crea grupos funcionales oxigenados (como $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$) que otorgan un carácter hidrofílico y mejoran la dispersabilidad en agua de los nanotubos. Esto supone una mejora para el procesado de los CNTs, a expensas de una pérdida de las propiedades electrónicas y mecánicas propias de las paredes grafitizadas de los CNTs sin oxidar.

1.2.- MATERIALES DE CARBONO POROSOS

Los materiales de carbono porosos (PCMs) empleados en este trabajo son una familia importante dentro de los sólidos porosos. Están constituidos en su mayor parte por carbono y se caracterizan por poseer estructuras internas de poros, más o menos desarrolladas. Al igual que en los materiales porosos, en los PCMs se pueden distinguir varios tipos de poros en función de su forma y su accesibilidad [37]. En la **Figura 1.5** se muestran algunos ejemplos de geometrías que puede tener un sistema de poros, que en función de la accesibilidad dan lugar a una primera clasificación según tengan *porosidad cerrada* cuando los poros se distribuyen en el seno del material sin contacto directo con el exterior, o *porosidad abierta* cuando los poros se conectan con el exterior.

Figura 1.5. Tipo de poro en función de la *forma* (b: en forma de cuello de botella; c: con forma de rendija; d: con forma de embudo; f: cilíndrico ciego; g: rugosidad superficial) y *accesibilidad* (b,f :poro ciego; e: poro pasante). *Tipos de porosidad*: a: porosidad cerrada; b,c,d,e,f: porosidad abierta. [38]



La clasificación de los materiales porosos más usada en nuestros días ha sido, sin embargo, propuesta por la IUPAC tomando como criterio el tamaño (diámetro) de los poros debido a la estrecha relación entre este parámetro y muchas de las propiedades que éstos presentan [39]. Según esta clasificación los materiales porosos en general (y por tanto válida para los PCMs) se pueden clasificar en:

- a) *microporosos* si el rango predominante del diámetro de poro inferior a 2 nm
- b) *mesoporosos* si este rango de diámetros se encuentra entre 2 y 50 nm
- c) *macroporosos* si el rango de diámetros es esencialmente superior a 50 nm

Estos tres tipos de poros se encuentran representados en el esquema de la **Figura 1.6b**, donde se muestra el corte transversal de un modelo de sólido poroso. Según este modelo, los microporos son, en gran medida, los responsables de las elevadas superficies específicas de los materiales de carbono y determinan su capacidad de adsorción. Además, presentan como ventaja su capacidad de ser selectivos con la forma y tamaño de moléculas huésped (adsorbato) [40]. Los microporos se llenan a bajas presiones relativas ($< 0.2-0.3$) de un adsorbato gaseoso (p.ej. N_2 , CO_2 , CH_4 ó H_2) y sus dimensiones son del mismo orden de magnitud que dichas moléculas. Los mesoporos favorecen la difusión de estos adsorbato hacia los

microporos y disminuyen la resistencia al transporte de iones. Por otra parte, son los responsables de la adsorción de moléculas de gran tamaño que no pueden acceder a los microporos. En estos poros la adsorción de los adsorbatos gaseosos tiene lugar en multicapas (sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares) y se llenan mediante condensación capilar a presiones relativas medias y altas. Por último, los macroporos tienen menor relevancia en los fenómenos de adsorción aunque actúan como canales de difusión hacia los meso- y microporos permitiendo en sólidos macroscópicos la distribución entre las zonas del material.

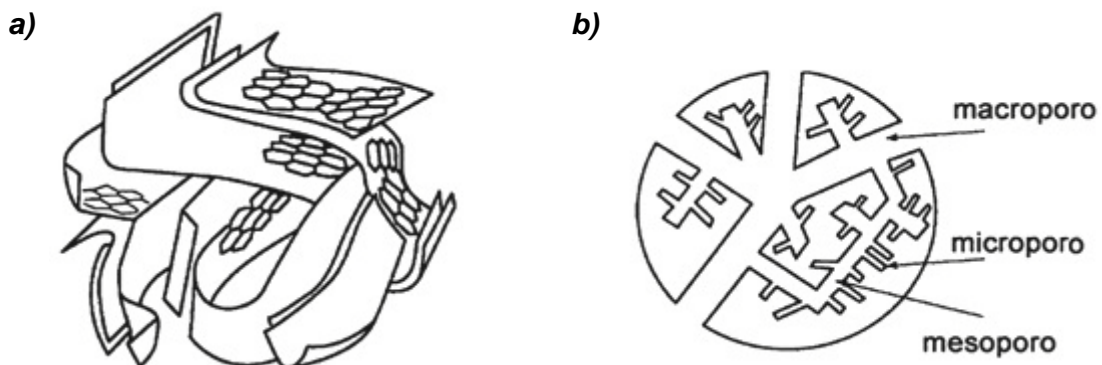


Figura 1.6. a) Representación de un material no grafitico poroso y b) modelo de PCM de porosidad abierta y varios tipos de poro [41].

Como se ha mencionado, los PCMs poseen una gran relevancia, tanto a nivel científico como tecnológico, debido a la versatilidad de sus propiedades. En general, en los procesos más tradicionales de obtención de carbones no grafiticos, donde se buscan principalmente las propiedades de adsorción, la porosidad surge mayoritariamente de la distribución aleatoria de las capas grafénicas que dejan entre ellas poros de diversa forma y tamaño (**Figuras 1.5 y 1.6**). Como se verá, la formación de estos poros (en su mayoría microporos) surge durante el proceso de carbonización debido al desprendimiento de diferentes componentes volátiles. Aún así, la porosidad generada en estos PCMs puede ser muy variable y depende en gran medida de las condiciones empleadas en el tratamiento térmico (velocidad del calentamiento o temperatura final) y de la naturaleza del precursor (estructura química). La presencia de ciertos aditivos y gases oxidantes puede emplearse para desarrollar en mayor medida la porosidad del carbón en lo que se conoce como proceso de activación del PCM que da lugar a los *carbones activados* y que son de enorme importancia en la industria moderna, especialmente en la relacionada con la utilización de materiales adsorbentes.

Por otro lado, el actual crecimiento demográfico mundial y su desarrollo económico asociado conllevan, entre otros, un problema de aumento de emisiones de CO₂ en la atmósfera y un aumento de consumo energético. Se necesita así una nueva oferta

tecnológica en campos como la adsorción específica de CO₂, la conversión energética o el almacenamiento de energía para la que los PCMs se plantean como buenos candidatos debido a su capacidad de incluir estructuras y porosidades variables e incluso de aportar buenas propiedades eléctricas. Sin embargo, materiales con superficies específicas (volumen de poros) muy similares pueden presentar comportamientos de adsorción muy diferentes, por lo que para cumplir con los nuevos requerimientos se ha de conseguir la preparación de PCMs con unas propiedades estructurales, morfológicas y superficiales bien controladas. Así, los materiales buscados no sólo han de contar con una superficie específica elevada sino que también han de presentar una geometría y distribución de tamaño de poros adecuada. A lo largo de los años se han ido desarrollando ciertos métodos que permiten el control de poros.

1.3.- MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CARBONOS POROSOS

En este apartado se van a describir brevemente métodos convencionales de preparación de carbones que no implican un control estricto de la porosidad (aunque determinadas condiciones en las que se realicen puedan favorecer un rango estrecho de tamaño de poro) y otros más recientes donde se incide en el control estricto de tamaño de poros a nivel monomodal, es decir, aquellos que están centrados básicamente en el control de un solo tipo de tamaño de poro.

1.3.1.- CARBONIZACIÓN DIRECTA

El proceso de carbonización directa o pirólisis se aplica a materiales con alto contenido de carbono y consiste en un tratamiento térmico a altas temperaturas (comprendidas entre 600-950 °C) y en atmósfera inerte. Es el método más utilizado a escala industrial debido a lo sencillo de su aplicación y al amplio número de precursores que pueden ser utilizados. Como ya hemos mencionado, durante la carbonización el material precursor se enriquece en contenido de carbón generando en este proceso elementos más volátiles como hidrógeno, oxígeno, óxidos de carbono e hidrocarburos. Además, durante el proceso, la estructura del material varía enormemente por la ruptura de los enlaces menos estables y la formación de otros nuevos mediante reacciones de polimerización y policondensación. El resultado es una distribución aleatoria de las capas gráficas que dejan entre ellas una microporosidad variable en función de las condiciones y el material empleado. Como se verá a lo largo de este capítulo, la microporosidad procedente de este proceso de carbonización es una de las variables a controlar para la optimización de las propiedades del material. Por último, hay que

mencionar que la pirólisis directa se ha utilizado con casi todo tipo de materia orgánica, como por ejemplo residuos industriales procedentes de la fabricación de polímeros [42],[43],[44],[45], biomasa procedente de diversos recursos naturales (maderas, cáscaras de fruto o sedas) o productos naturales purificados (glucosa, bases nitrogenadas, quitosano, etc) [46], entre otros.

1.3.2.- CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL Y SOLVOTERMAL

La carbonización hidrotermal (abreviada como HTC por su denominación inglesa, *hydrothermal carbonization*) es un proceso en el cual la materia orgánica se descompone bajo la influencia de la temperatura y la presión en un medio acuoso. El agua se encuentra a una temperatura por encima de su punto de ebullición por lo que la presión del sistema es autógena. Este proceso simula la formación natural de carbón a escala de laboratorio, y fue introducido por Bergius en 1913 [47]. Desde entonces, el creciente interés en la HTC ha permitido la preparación de una gran variedad de carbones funcionales de una forma sostenible y eficiente energéticamente [48]. Al igual que en el proceso de carbonización directa, la HTC es capaz de enriquecer la biomasa de partida en carbono, aunque en este caso el proceso se realiza mediante tres pasos fundamentales: a) deshidratación del carbohidrato a (hidroximetil)furfural, b) polimerización de este producto hacia distintos polifuranos, y c) carbonización vía deshidratación intermolecular adicional.

Al igual que en la carbonización directa, la variación de las condiciones impuestas al proceso [49] (catalizador, presión, temperatura, pH) o el material de partida en sí dan lugar a carbones con propiedades diferentes [50],[51],[52]. Más recientemente, el uso de disolventes distintos al agua ha abierto otro camino (carbonización solvotermal, STC) para modificar las propiedades (p.ej. de mayores porosidades [53]) de los carbones resultantes.

1.3.3.- FORMACIÓN DE GELES DE CARBONO

Los geles de carbono son materiales carbonosos sintéticos producidos por la carbonización de una resina termoestable [54]. Las *resinas termoestables* son materiales poliméricos unidos mediante enlace químico que adquieren una estructura altamente reticulada. El proceso de síntesis que lleva a este tipo de materiales reticulados es conocido como proceso sol-gel de materiales orgánicos, por lo que este tipo de resinas son a menudo llamadas *geles orgánicos*. Las principales etapas de la síntesis de los geles de carbono son: a) la preparación de la mezcla, su gelificación y curado, b) el secado del gel y c) la carbonización del gel seco. La estructura resultante

es muy sensible a las condiciones de síntesis y operación de cada una de estas tres etapas lo que permite preparar materiales con propiedades muy diferentes. En general, las variables que más influyen en la síntesis de los geles orgánicos, y por lo tanto de los carbones finales, son el disolvente (generalmente agua [55], aunque también pueden ser diferentes alcoholes [56], acetona [57], etc), el pH inicial de la disolución (si ésta es acuosa), el tipo de reactivos, y la concentración del catalizador y de los reactivos. De acuerdo con la etapa de secado de la resina termoestable se pueden obtener diferentes carbones: xerogeles [58], aerogeles [59] y criogeles [60] en función de si se aplica un secado subcrítico, supercrítico o por congelación/liofilización, respectivamente. En esta memoria la mayoría de los carbones preparados se han obtenido mediante un secado subcrítico (xerogeles, **Figura 1.7**) y, por tanto, las diferencias en la estructura del carbón vienen dadas por la naturaleza de los monómeros, las condiciones de reacción y el proceso de pirólisis. Como se verá más adelante (**Apartado 1.5**), la textura porosa puede variar drásticamente, desde la ausencia casi total de poro o la presencia exclusiva de microporo, a la presencia de porosidades bimodales con micro-mesoporo o micro-macroporo, y hasta trimodales con micro-meso-macroporo.

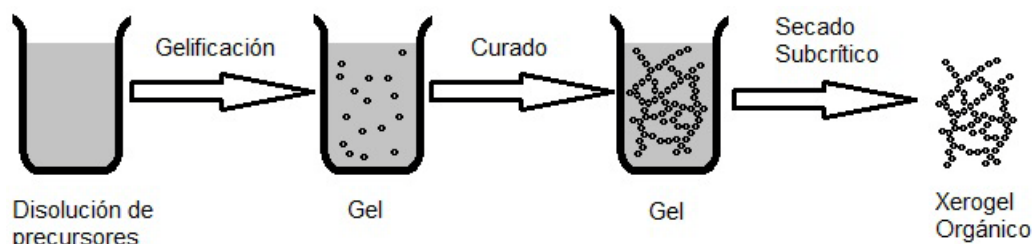


Figura 1.7. Representación del proceso que da lugar a la formación de un xerogel. La carbonización de da lugar al gel de carbono [61]

La obtención de carbones a partir de resinas requiere de un proceso de carbonización análogo al descrito en el **apartado 1.3.1** que, como ya se ha discutido antes, puede realizarse en distintas condiciones y dar lugar a carbones con distintas propiedades. En la obtención de carbones se han empleado numerosos tipos de geles orgánicos o resinas (p.ej., fenólicas, furánicas, epoxi, o melaminas), que presentan una diferente penetración a nivel industrial. En esta memoria se ha trabajado con resinas fenólicas y furánicas [66b]. A continuación se explica el mecanismo de formación de estos dos tipos de resinas. En ambos casos, el primer paso está basado en una reacción de sustitución electrófila aromática (SEAr) al que sigue una reacción de condensación.

1.3.3.1.- Mecanismo de formación de resinas fenólicas

Las resinas fenólicas son sin duda, las más utilizadas para los procesos de obtención de geles de carbono. Se forman por la condensación de una *molécula fenólica* (fenol, resorcinol, fluoroglucinol...) con un aldehído (formaldehído, furfural...) en presencia de un disolvente y un catalizador. Pekala fue el pionero en describir estas resinas mediante el estudio de la policondensación del resorcinol con formaldehído en un medio acuoso y con catálisis básica [55]. La formación de estas resinas tiene lugar como hemos mencionado, mediante un mecanismo de sustitución electrófila aromática (SEAr), seguido de una reacción de condensación [62].

La SEAr tiene una importancia fundamental en la estructura y las propiedades resultantes de la resinas y en ella juega un papel fundamental la densidad electrónica del anillo aromático involucrado. En el caso del fenol, bajo condiciones de catálisis básica clásica, se pierde un protón ácido de un grupo hidroxilo generando un exceso de carga negativa en el anillo aromático que se encuentra deslocalizada de forma predominante entre las posiciones 2, 4 y 6. Esto hace que las 3 posiciones se encuentren igualmente activadas para la reacción como se observa en la **Figura 1.8**.

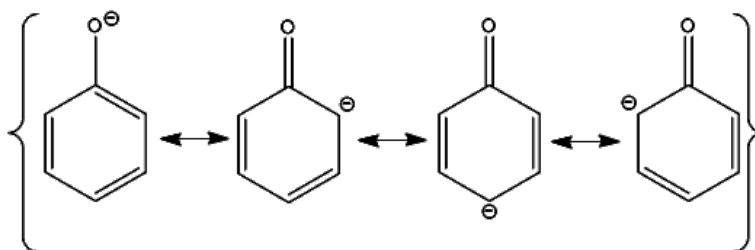


Figura 1.8. Deslocalización de carga en el anillo aromático de una molécula de fenol

La presencia de sustituyentes en el anillo condiciona la densidad electrónica del mismo y, por lo tanto, la reactividad de las diferentes posiciones. En general, la introducción de cualquier grupo funcional que aumente la densidad de electrónica del anillo aromático va a ser activante de la reacción, mientras aquellos grupos funcionales que disminuyan la densidad electrónica se consideran desactivantes (menos reactivos). La direccionalidad y la reactividad en las posiciones del anillo vendrán dadas por la estabilidad de las formas resonantes. Los efectos de los distintos sustituyentes se acumulan tanto en activación como en direccionalidad. Si los efectos dirigentes activantes de los sustituyentes son reforzados entre sí la reactividad del anillo es mayor.

Para resorcinol (1,3-dihidroxibenceno), molécula base para las condensaciones fenólicas de este trabajo junto al formaldehído, su mayor reactividad respecto a fenol

se explica por el efecto director del segundo hidroxilo, que refuerza la estabilización de la carga en las mismas posiciones 2, 4 y 6. En este caso, se da la circunstancia de que aunque las tres posiciones son igualmente reactivas para la SEAr, las posiciones 4 y 6 resultan indistinguibles debido a la simetría de la molécula, mientras que la posición 2 presenta un mayor impedimento estérico que dificulta la reacción.

También se pueden dar casos donde los efectos dirigentes de los sustituyentes sean opuestos entre sí. En esos casos el sustituyente con mayor capacidad de activación es el que controla la regioselectividad de la reacción. En esta memoria se han utilizado condensaciones con mezclas de resorcinol y diferentes compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo y un sustituyente activante o desactivante que han permitido la modificación de la estructura final de la resina y, consecuentemente, del carbón resultante.

Debido a su diferente densidad electrónica aromática, los compuestos aromáticos heterocíclicos pueden ser extremadamente reactivos o prácticamente inertes frente a la SEAr. Así, la piridina presenta una menor reactividad para la SEAr que el benceno, debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno del anillo, que equivale a la presencia de un grupo funcional altamente desactivante (como un grupo nitro). En este caso la orientación preferente tiene lugar en posición 3 (en *meta* al nitrógeno del anillo), puesto que las otras posiciones serían más deficientes de electrones de acuerdo a sus estructuras resonantes (**Figura 1.9**). En el caso de piridinas sustituidas como 3- hidroxipiridina (utilizada en esta memoria para co-condensaciones con resorcinol) el efecto del sustituyente más activante primará en el direccionamiento del nuevo sustituyente, pero sin olvidar el efecto metadirector del nitrógeno piridínico.

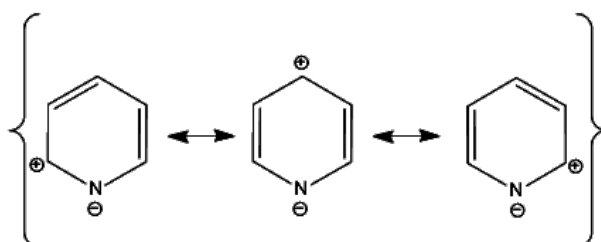


Figura 1.9. Deslocalización de carga en el anillo aromático de piridina.

En la **Figura 1.10** se pueden observar las dos etapas de reacción para la formación de una resina fenólica: a) adición del electrófilo (formaldehído) sobre las posiciones nucleófilas activadas de resorcinol para formar sus derivados hidroximetilados (SEAr) y b) condensación de los derivados hidroximetilados de resorcinol (HMP) entre sí o con otra molécula de resorcinol para formar puentes metileno o metileter [63]. La reacción de condensación entre dos HMP se produce más rápidamente que entre el

HMP y resorcinol [64]. Este hecho se debe a que en el primer caso los grupos hidroximetilo activan la reacción de condensación, la cual puede liberar agua, o agua más formaldehído, según se forme un enlace dimetil éter o metilénico, respectivamente. Como se ha mencionado, la obtención de carbones con diferentes texturas porosas está fuertemente marcada por las condiciones de reacción y este aspecto es tratado en el **apartado 1.5**.

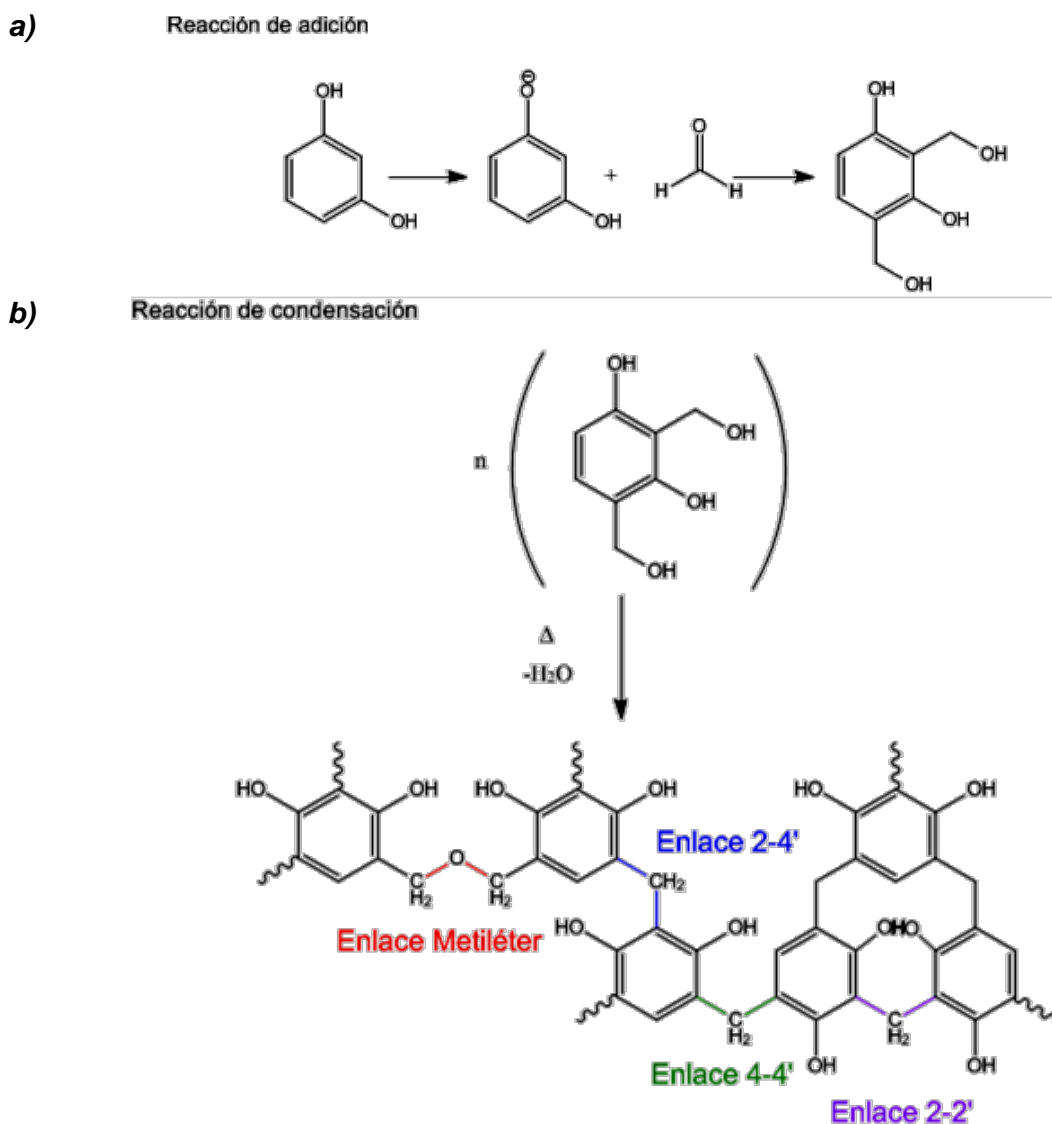


Figura 1.10. Etapas de formación de una resina fenólica. a) Reacción de adición (SEAr) en medio básico. b) Reacción de condensación y formación de diferentes tipos de enlace.

1.3.3.2.- Mecanismo de formación de resinas furánicas

Las resinas furánicas se obtienen a partir del alcohol furfúrico (FA) u otros condensados que contengan anillos furánicos [65]. Dado que este precursor está considerado como materia prima renovable, su interés para la conversión en geles de carbono ha crecido en los últimos años [66].

El mecanismo de formación de estas resinas es análogo al de las resinas fenólicas, en el sentido de que consiste en una SEAr seguida de una condensación. No obstante cabe destacar que a diferencia de las resinas fenólicas, el electrófilo es el mismo FA que se adiciona a otra molécula de FA activada por catálisis ácida. Tanto pirrol, furano como tiofeno son anillos aromáticos pentacíclicos que contienen seis electrones π deslocalizados únicamente sobre cinco átomos, por lo que su densidad electrónica, y por tanto su reactividad frente a la SEAr es muy grande (**Figura 1.11**). La sustitución ocurre fácilmente, incluso teniendo en cuenta la electronegatividad presente del heteroátomo. En general, en estos anillos, las posiciones más favorables para la adición de un electrófilo son las más cercanas al heteroátomo, ya que son capaces de deslocalizar mejor la carga [67],[68]. De nuevo, los efectos de los sustituyentes y la suma de los efectos activantes y directores del propio anillo dictan las posiciones más favorecidas que, en el caso del FA empleado en esta memoria, es la posición más cercana al oxígeno del anillo que queda libre (**Figura 1.12a**).

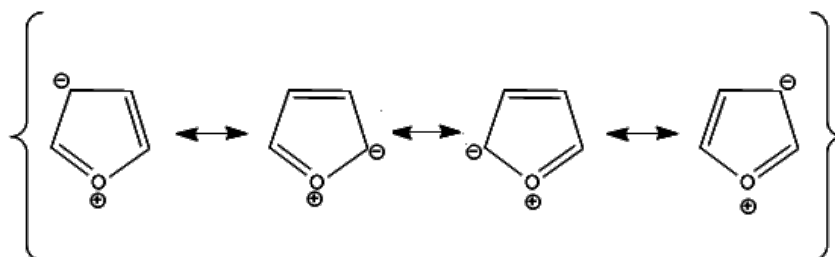


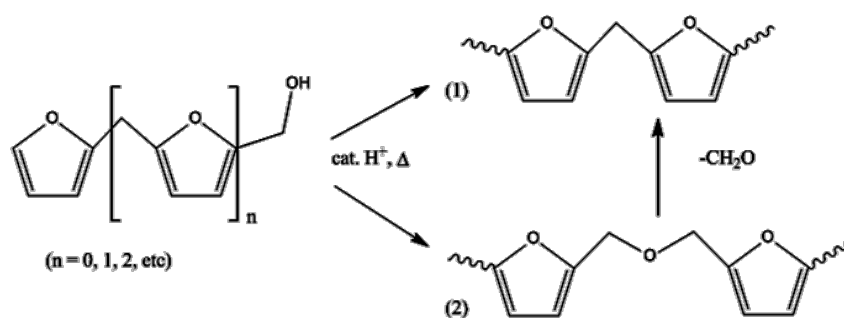
Figura 1.11. Análisis de las estructuras resonantes de una molécula de furano.

A continuación, la autocondensación de FA conduce a la formación de oligómeros lineales de polifurfuril alcohol (PFA) que contienen metilenos y metiléteres entre los anillos furánicos (**Figura 1.12a**) [69]. La ramificación y el entrecruzamiento de las cadenas, mediante la interacción de grupos CH_2OH terminales con insaturaciones (**Figura 1.12b**) o bien mediante adiciones Diels–Alder (**Figura 1.12c**), provocan la obtención de una resina coloreada resultado de la formación de oligómeros policonjugados.

Además de la suavidad y flexibilidad de las condiciones de formación de PFAs, hay que destacar que la transformación de estos en carbones por pirólisis se produce con altos rendimientos. Por otro lado, la compatibilidad del FA con numerosos polímeros orgánicos y materiales inorgánicos permite la preparación de numerosos materiales compuestos (composites de carbón). Éste es el caso descrito en el **Capítulo 5** de esta memoria, donde se discute la preparación de composites de carbón y MWCNTs con el fin de optimizar las propiedades de los materiales resultantes en aplicaciones energéticas.

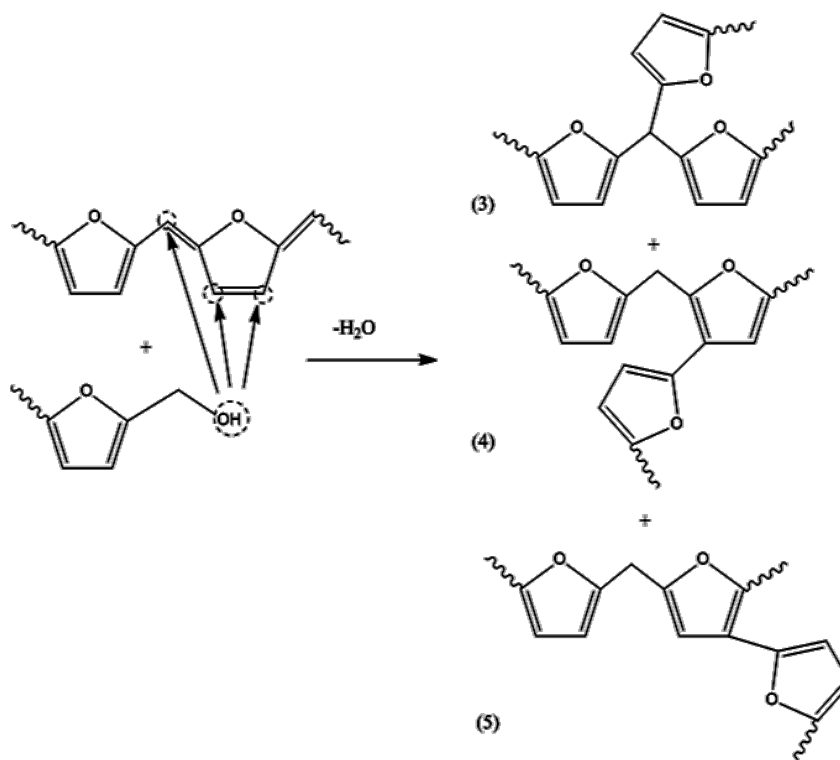
a)

Reacción de condensación lineal



b)

Reacción de entrecruzamiento



c)

Reacción de entrecruzamiento

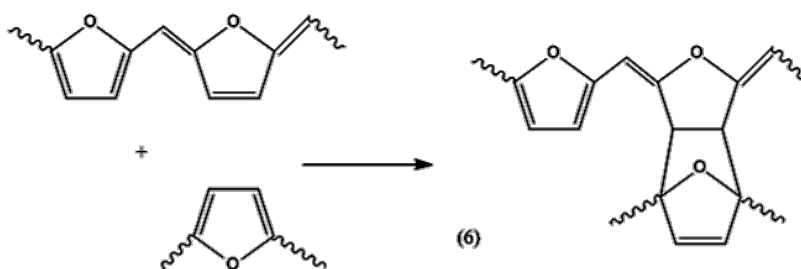


Figura 1.12. Mecanismo de obtención de resinas furánicas. a) Formación de oligómeros lineales mediante SEAr. b) entrecruzamiento debido a interacción de grupos CH_2OH terminales con insaturaciones. c) entrecruzamiento mediante adiciones Diels–Alder

1.3.4.- MÉTODOS DE CONTROL ESTRICTO DE LA POROSIDAD

En el apartado anterior se han descrito diferentes métodos de formación de carbones sin profundizar en la modulación de la porosidad que cada uno de estos mecanismos puede llegar a controlar. La enorme importancia que adquiere el control de la porosidad y de la estructura en las nuevas aplicaciones para carbones [70] (p.ej., como soportes de catalizadores, adsorbentes, filtros, electrodos en supercondensadores y baterías, o soportes de biomoléculas, portadores de medicamentos, etc) ha propiciado el desarrollo de métodos específicos para este fin basados en las técnicas de nanomoldeo (*nanotemplating*) y serán descritos a continuación.

El *nanomoldeo* es una herramienta para crear materiales porosos difíciles de sintetizar mediante medios convencionales y está basado en el uso de moldes (plantillas) con una estructura definida a nivel nanoscópico para obtener un material cuya estructura es la réplica negativa del primero. En función del tipo de plantilla utilizada las técnicas de nanomoldeo se clasifican en: *soft templating* y *hard templating*.

1.3.4.1.- *Soft templating*

El *soft templating* se basa en el uso de determinadas moléculas orgánicas que pueden ser consideradas como agentes directores de estructura (SDA) o plantillas “blandas” (soft). En general, este tipo de plantillas se forman por auto-organización o autoensamblaje de tensioactivos que, a su vez, pueden ser moleculares (CTAB, SDS, ácido láurico) o macromoleculares (copolímeros de bloque como F127). El resultado de esta auto-organización es la formación de estructuras superiores, generalmente ordenadas. Hay que mencionar que también existen plantillas blandas que no están formadas por tensioactivos, como es el caso de macromoléculas individuales de estructura definida que no forman micelas (dendrímeros), o de moléculas de bajo peso molecular o pares iónicos que se autoensablan (p.ej. urea o líquidos iónicos, respectivamente).

El proceso general de formación de materiales de carbono con porosidad controlada mediante *soft templating* consta de tres etapas:

- 1) auto-organización de las moléculas que constituyen la plantilla orgánica.
- 2) condensación de las moléculas de precursor alrededor de la plantilla.
- 3) eliminación de la plantilla mediante calcinación en atmósfera inerte o por extracción con disolventes.

Hay que mencionar que en estos casos tanto el precursor de carbono como la plantilla son de *naturaleza orgánica* y sólo condiciones inertes/reductoras aseguran la permanencia de una resina termoestable frente a otros polímeros o materia orgánica. En comparación con el proceso de *hard templating*, la ausencia de la etapa de infiltración de la plantilla con el precursor de carbono supone una gran ventaja en términos de eficiencia y coste por lo que, en general, resulta una metodología más interesante [71].

Dado el tamaño de las plantillas empleadas, este método permite el control riguroso de la mesoporosidad y fue estudiado inicialmente para la obtención de sílices mesoporosas [72]. La síntesis de carbones mesoporosos mediante esta ruta no es tan flexible debido a que no son muchos los precursores de carbono capaces de formar un ensamblaje cooperativo entre las moléculas de la plantilla y el precursor. Esto es debido a que las condiciones donde se produce el autoensamblaje no son las óptimas para el proceso de polimerización. Por otro lado, hay que mencionar la importancia de encontrar una plantilla orgánica que se degrade térmicamente de forma eficiente bajo las condiciones aplicadas y en presencia del precursor de carbono. Otro aspecto importante en relación a la porosidad resultante se relaciona con el proceso de carbonización, ya que éste siempre va acompañado de profundos cambios microestructurales debido al desarrollo, crecimiento y reorganización de las láminas grafénicas (**Apartado 1.3.1**). Si la plantilla orgánica se degrada demasiado pronto, estos cambios estructurales pueden cerrar los buscados mesoporos. Debido a todas estas dificultades, hasta 2004 no se consiguió realizar la síntesis de carbones mesoporosos ordenados mediante *soft templating*. En ella se usaron resinas fenólicas basadas en resorcinol, debido a la capacidad de los hidroxilos del precursor de interactuar con cadenas poliméricas de óxido de polietileno (PEO) de un copolímero de bloque (F127), y a la efectividad de este precursor para el entrecruzamiento que da lugar a altos rendimientos de carbonización [73]. De forma similar, el grupo de Zhao también usó esta técnica de autoensamblado de copolímeros de bloque para la preparación de materiales mesoporosos altamente ordenados [74].

1.3.4.2.- *Hard templating*

La técnica del *hard templating* utiliza sólidos con estructuras de poros definidas como nanomoldes para crear otro sólido confinado en su red porosa que es una replica negativa de la plantilla utilizada [75]. Esta técnica, supuso un primer avance en la preparación de carbones porosos ordenados ya que las plantillas rígidas constituyen verdaderos moldes (no flexibles) y son poco dependientes de las condiciones del

medio. Además, permiten un control muy exacto de la porosidad y la estructura de los materiales de carbono resultantes, en un amplio intervalo de tamaños de poro (desde el micro- hasta el macroporo). El proceso general para la preparación de carbones mediante *hard templating* consta de cuatro etapas: 1) obtención de la plantilla sólida, con estructura de poros definida, 2) infiltración de la plantilla con un precursor de carbono, 3) polimerización y carbonización del precursor carbonoso que se encuentra ocupando la porosidad de la plantilla y 4) eliminación de la plantilla. Dado que el precursor carbonoso ha de ser capaz de introducirse en la plantilla, éste debe tener un tamaño molecular adecuado y una favorable interacción con la superficie de la plantilla. Además, se ha de conseguir un grado de infiltración adecuado para poder preservar la estructura una vez eliminado el molde.

A pesar de que el mecanismo de *hard templating* permite réplicas negativas precisas de plantillas de tamaños muy diversos, y de que las síntesis son fáciles de controlar debido a la estructura fija de la plantilla, el uso de éstas como *scaffold* o andamio hace el proceso más caro, largo y complicado, haciéndolo poco atractivo para aplicaciones industriales [76]. Mediante este método es posible controlar el tamaño de poro de los materiales de carbono en distintos niveles según el tamaño del molde introducido.

A) Carbones con control estricto del microporo

El primer ejemplo de síntesis de carbones microporosos con altas áreas superficiales ($2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mediante una técnica distinta a la de activación se publicó en el año 1997, con la obtención de la réplica de *zeolita* Y mediante una infiltración de ésta con un precursor de carbono y posterior pirólisis y eliminación de la plantilla en medio ácido [77]. Posteriormente, se han realizado optimizaciones del proceso para obtener réplicas con alto orden estructural [78],[79].

B) Carbones con control estricto del mesoporo

La formación de carbones con control estricto del mesoporo mediante *hard templating* se desarrolló tras el descubrimiento de la formación de estructuras de sílice mesoporosas. La primera síntesis mediante esta técnica fue publicada en el año 1999 utilizando como plantilla sílice MCM-48, mediante infiltración con sacarosa y posterior carbonización [80].

Debido al gran interés por el control de este rango de tamaño de poros en los materiales de carbono, los diferentes factores que controlan la obtención de carbones mesoporosos ordenados han sido estudiados en numerosos trabajos donde se varía el tipo de plantilla, la técnica de infiltración (en fase líquida o fase vapor) y la eficiencia de

la misma. En todos estos casos, la plantilla inorgánica es obtenida previamente por un proceso de *soft templating* (**Apartado 1.3.4.1**) mediante una agente de director de estructura (SDA) y un precursor de plantilla rígida de sílice, titanía, o carbonato, (TEOS y TMOS, isopropóxido de titanio, etc) [76].

C) Carbones con control estricto del macroporo

El desarrollo de cristales coloidales de tamaño adecuado para su interacción con la luz (ópalos o cristales fotónicos) ha promovido el desarrollo de plantillas ordenadas (generalmente de sílice o poliestireno (PS)) que permiten cubrir la formación de carbones macroporosos ordenados en el rango del macroporo mediante la técnica del nanomoldeo [81],[82]. Al igual que con la formación de otras porosidades mediante nanomoldeo, el proceso de impregnación y polimerización resulta crucial para mantener la estructura final [83].

1.4.- MATERIALES DE CARBONO JERÁRQUICOS (HPCs) Y CARBONES MONOLÍTICOS JERÁRQUICOS (HMCs)

Los métodos descritos en el apartado anterior se desarrollaron con el fin de obtener un control estricto de la porosidad en un tamaño de poro determinado. Sin embargo, en los últimos años el interés se ha desviado hacia la búsqueda de combinaciones eficientes que permitan obtener simultáneamente porosidades en distintos rangos de tamaño. Aunque los materiales de carbono con estas características, es decir, de porosidad jerárquica, constituyen un tipo de materiales porosos, en esta memoria se tratan de forma separada puesto que ellos, sus procesos de preparación, y sus aplicaciones conforman el tema central de esta tesis doctoral.

Como se ha mencionado, el gran desarrollo industrial de los carbones microporosos (y en particular de los carbones activados) se debe a su enorme área superficial, ya que es en ésta donde se producen los fenómenos físicos de interés para las aplicaciones clásicas de los mismos (adsorción, catálisis y separación). Las plantillas mencionadas en el apartado anterior forman sólidos cristalinos con un tamaño de poro único, que en el caso del microporo pueden conducir a la obtención de carbones con tamaños de poro muy controlado y con áreas superficiales superiores a los 2500 m² g⁻¹. Sin embargo, estos carbones pueden no corresponderse con un mayor rendimiento en una determinada aplicación respecto a un carbón de menor área superficial. Esto se explica asumiendo que la *accesibilidad al área superficial del material* no es óptima.

En ciertas aplicaciones novedosas de interés medioambiental (almacenamiento y separación de gases [84], adsorción de moléculas hidrófobas [85] ó fenómenos de doble capa eléctrica [86]) el acceso a la superficie desarrollada en el carbón puede verse entorpecido o incluso impedido cuando el adsorbato o electrólito que tiene que difundir tiene un tamaño excesivo. Obviamente, en estas circunstancias, el material no puede ofrecer unas prestaciones del 100%. Los carbones jerárquicos porosos (HPCs) poseen precisamente esa estructura de poros interconectados de diferentes tamaños que les permite combinar una elevada área superficial (asociada a microporos) y un elevado volumen de poro (asociado a meso y macroporos) con un transporte efectivo a través del carbón y por tanto, una gran accesibilidad a la superficie reactiva, lo que les convierte en materiales muy interesantes para sectores tan distintos como el medioambiental y el energético.

Por todo lo expuesto, en los últimos años ha habido un gran interés en desarrollar carbones bimodales que poseen simultáneamente micro- y mesoporos que no sólo ofrecen una relación área/masa alta sino que también garantizan la accesibilidad a esa área. Sin embargo, aunque esta disposición es bastante eficiente en un procesado en polvo, en *monolitos*¹ o piezas macroscópicas pueden presentarse problemas dado que la distancia a difundir es significativamente más larga. Recientemente, distintos estudios han mostrado la conveniencia de establecer nuevos niveles de jerarquía (porosidad trimodal o multimodal) donde una red macroporosa continua funcionaría como una “autovía” para el transporte y la distribución (directamente o a través de mesoporos) de un gas o líquido hasta los microporos [87]. Los carbones monolíticos jerárquicos (HMCs) con una red macroporosa continua pueden asegurar un transporte fácil de una fase móvil sobre un volumen grande, por lo que son de gran utilidad en columnas cromatográficas donde reducen la caída de presión con respecto a la que se produce cuando se usan piezas monolíticas procesadas por compactación de partículas finas [88]. Por otro lado, en aplicaciones electroquímicas donde también se usan piezas de tipo monolítico preparadas mediante compactación y con ayuda de un agente aglutinante, el uso de HMCs aporta una indudable mejora en la conductividad eléctrica y por tanto, en la respuesta electroquímica [89].

Además, un carbono jerárquico poroso que exhiba un adecuado porcentaje de macroporosidad conectada (>50 nm) puede proporcionar microreservorios que

¹ Aunque no existe una definición exacta, en ciencia de materiales un monolito se puede definir como un bloque de material de forma de definida y con un tamaño mayor de 1 mm³. [83]

minimicen las distancias de difusión y faciliten el acceso a un ajustado balance de meso/microporosidad incrementando el rendimiento del material para una determinada aplicación. El balance justo de difusión/área se ha de evaluar para cada aplicación concreta, lo que maximiza el interés por obtener un amplio abanico de métodos de preparación de carbones jerárquicos. El objetivo de este trabajo, basado en el establecimiento de nuevas síntesis de HMCs ajustados a distintas aplicaciones, se ve así altamente justificado.

1.5.- METODOS DE PREPARACION MATERIALES DE CARBONO JERÁRQUICOS

En los apartados anteriores se han descrito métodos de obtención de carbones y de carbones porosos, por lo que en este apartado sólo se van a mencionar aspectos relacionados con la obtención de porosidad multimodal, que en la mayoría de los casos, es resultante de la combinación de varias de las técnicas ya expuestas.

Una aproximación sencilla para la obtención de carbones jerárquicos es someter un material de carbono de porosidad controlada (meso/macro) a un proceso de activación para desarrollar e incrementar la microporosidad [90]. Cualquier carbón obtenido tras un proceso de carbonización puede *activarse* tanto por métodos químicos como físicos.

La *activación física o térmica* consiste en una gasificación parcial controlada del material carbonizado, empleando gases oxidantes (vapor de agua, dióxido de carbono, aire o una mezcla de ellos) y temperaturas comprendidas entre 750 y 850°C [91],[92]. La estructura del carbonizado y las variables de operación (temperatura, tiempo de reacción) van a determinar el desarrollo último de la porosidad.

Por otro lado, la *activación química*, consta de tres etapas, La primera, es una infiltración del material precursor de carbón con una disolución de una especie química de carácter oxidante, ésta es llamada agente activante. Los agentes activantes más utilizados son ácido fosfórico, cloruro de zinc, o hidróxidos de metales alcalinos [93],[94]. Tras la infiltración, se procede a un tratamiento térmico en atmósfera inerte, que suele realizarse a temperaturas inferiores a las de la activación física y pueden variar en función del precursor y del agente activante. Finalmente, se ha de eliminar el agente activante y los subproductos de reacción mediante un lavado que deja libre la porosidad.

De igual manera, ya se ha mencionado en el **apartado 1.3.3** que es posible obtener carbones con porosidades variadas (micro, meso, micro/meso, micro/macro) bastante definidas (aunque sin orden o manejo estricto de esta porosidad) mediante el control de las condiciones empleadas, tanto en el proceso de formación de geles de carbono como mediante síntesis solvotermal. El efecto de las condiciones de síntesis sobre la estructura de los carbones formados ha sido revisado recientemente [95]. En la **tabla 1.1** se exponen las variables más empleadas y las principales condiciones de síntesis utilizadas para modular la porosidad y textura de estos materiales de carbono [96]. Entre todas ellas, el pH es la variable que produce los efectos más acusados sobre la estructura de los xerogeles (en función de la cantidad de catalizador añadido) [97]. Varios trabajos han estudiado la capacidad de modular tanto el tamaño como la distribución de tamaño de poros simplemente controlando el pH inicial de las disoluciones [96],[98]. Por ejemplo, el incremento del pH inicial de 5.45 a 7.35, provoca el cambio de una porosidad constituida por micro- y macroporos a otra constituida exclusivamente de microporos. En general, se puede afirmar que a mayor valor de pH inicial en el medio, la reacción de adición SEAr es favorecida formando oligómeros inestables y muy ramificados que dan lugar a multitud de pequeñas partículas interconectadas, de manera que las resinas resultantes se caracterizan por tener mesoporos pequeños con una distribución de tamaños estrecha. Por el contrario, cuando el pH inicial del medio disminuye, la SEAr se ralentiza dejando menor número de HMP. Los oligómeros tienen en este caso oportunidad para crecer produciendo agregados grandes poco ramificados. La condensación de estas partículas menos interconectadas da lugar a grandes coloides que entre medias dejan poros de grandes tamaños. En la **tabla 1.1** se muestran también otras etapas de la formación de los geles de carbono (secado y pirólisis) mencionadas en apartados anteriores. Básicamente, la formación de aerogeles y criogeles por secados no convencionales da lugar a piezas monolíticas donde no hay reducción de la estructura del gel obteniéndose mayores volúmenes de poro y tamaños de poro mayores que en el caso de los xerogeles. Por último, durante el proceso de carbonización se produce una reestructuración del gel que conduce a un aumento del microporo y una disminución del volumen del mesoporo, manteniendo el volumen total de poro. Una mayor temperatura del proceso provoca una reestructuración más profunda y una disminución más significativa del volumen del mesoporo [96]. Como contrapartida, provocará un incremento de la conductividad por el perfeccionamiento de la unidades grafénicas (**Apartado 1**) [95]. De nuevo, las condiciones ideales serán determinadas por la aplicación final deseada.

PASO	VARIABLE	TEXTURA POROSA	P.QUIMICAS	P.ESTRUC-TURALES
Condiciones de síntesis	Catálisis/pH	El pH no influye sobre la microporosidad /área superficial [99],[96],[62a] pH alto: SEAr rápida, muchos coloides pequeños, mesoporo estrecho, alto entrecruzamiento, bajos t_g . Mesoporosidad estrecha y pequeña [99]. Valores óptimos 6.5- 7 pH bajo: SEAr lenta, pocos coloides grandes, meso/macroporidad ancha, altos t_g , bajo entrecruzamiento [99] [100]	Sin influencia [99],[101]	El aumento del pH aumenta la resistencia mecánica [101]
	[RF]	Bajas [RF]: mayor tamaño y volumen de poro, geles no homogéneos [99] Altas [RF]: menor volumen y tamaño de mesoporo, aumento del microporo y área superficial [58]	Sin influencia	Bajas [RF]: poca consistencia. Altas [RF]: monolitos densos
	Temperatura	A igualdad de otras variables más influyentes, mayores temperaturas de síntesis producen menor tamaño de poro [99]	Sin influencia	-
Secado	Subcrítico	Hay reducción de la estructura porosa. Diferentes condiciones (T, disolvente y gas transportador) pueden modular la porosidad meso/macro [102]	-	Monolitos densos Buenas propiedades mecánicas
	Supercrítico	No hay reducción de la textura porosa [103],[104] Elevadas áreas superficiales, y volúmenes de poro.	Sin influencia	Monolitos muy ligeros (aerogels)
	Criogénico	Grandes diámetros de poros. Baja reducción de la textura porosa [103]	importante el intercambio de disolvente	Monolitos ligeros (criogeles)
Carbonización	Temperatura	Altas temperaturas: (>600°C) reducen área superficial, volumen de poro, aumentan la distribución de tamaño de macroporo.	A mayor temperatura menor contenido de oxígeno [58]. Baja conductividad para $T < 750^\circ\text{C}$	-
	Velocidad de calentamiento	Altas velocidades de calentamiento reducen el volumen de microporo por colapso de la estructura [105]	-	-
	Atmósfera	Influencia notablemente la porosidad [102]	-	-

Tabla 1.1. Efecto de las condiciones de síntesis, secado y carbonización en las propiedades de las resinas resorcinol/formaldehído. [RF]= Concentración de monómeros en el total de la disolución de partida. t_g = tiempo de gelificación. Adaptado de [95b].

Salvo en los casos mencionados, donde la porosidad adicional se realiza modulando las condiciones de preparación o añadiendo un paso post-síntesis de activación, el incremento de los niveles de jerarquía de los carbones necesita recurrir a técnicas de nanomoldeo (**Apartado 1.3.4**). En estos casos hay que compatibilizar diferentes tamaños de plantilla durante el proceso de preparación, lo que constituye una considerable dificultad intrínseca. Esta dificultad es especialmente acusada cuando se usan plantillas blandas donde los procesos de autoasociación pueden verse alterados con el cambio de condiciones del medio. Por este motivo, numerosos materiales carbonosos jerárquicos se han desarrollado mediante la combinación de métodos de nanomoldeo con plantillas duras “*hard templating*”, poco sensibles en general a las condiciones de síntesis y capaces de llevar predeterminada en su estructura una porosidad multimodal [106]. En la práctica, estos métodos resultan tediosos por la necesidad de preparar las distintas plantillas y de adecuar los procesos de infiltración a las mismas. Además, la obligatoriedad de eliminar el molde sin capacidad de reciclado aleja este método de su aplicación práctica [107].

Por otro lado, aunque no se ha mencionado explícitamente, mediante las técnicas de *soft templating* la compatibilización del uso de tensioactivos con los procesos de formación de xerogeles produce tanto el control estricto de la mesoporosidad indicada por la plantilla (copolímero de bloque, dendrímeros...), como un grado de microporosidad intrínseca al proceso de obtención del xerogel controlado por las variables expuestas anteriormente. De esta forma, jugando con las condiciones de síntesis del gel en presencia del tensioactivo es posible obtener porosidades multimodales muy definidas y con una mayor sencillez que mediante el uso de plantillas rígidas [74]. La combinación de mayor número de *plantillas blandas* incrementa la dificultad. A continuación se describen otros métodos basados en *soft templating* y desarrollados específicamente para la obtención de carbones monolíticos jerárquicos (HMCs), donde además de la micro/mesoporosidad se hace necesario un desarrollo adecuado de la macroporosidad.

1.5.1.- MOLDEO MEDIANTE EMULSIÓN

Los métodos de nanomoldeo mediante emulsiones se refieren a un tipo de *soft templating* que da lugar a materiales de porosidad jerárquica sin un control riguroso del tamaño de poro. Una emulsión es una mezcla de dos fases inmiscibles donde una (la fase dispersa o de gota) se encuentra dispersada en otra mayoritaria (fase continua o dispersante). Dependiendo del componente de la fase mayoritaria se puede distinguir entre O/W, donde la fase dispersa es un disolvente orgánico y la continua es agua, y

W/O, donde la fase dispersa es agua y la continua es el disolvente orgánico. La cantidad de fase dispersa en una emulsión puede variarse y está determinada por el porcentaje de volumen de fase dispersa respecto a la continua. Cuando este porcentaje en una emulsión es mayor del 70 % se denomina *emulsión de alta fase interna* (HIPE). Ésta presenta un alto empaquetamiento de la fase dispersa que da lugar a la formación de una porosidad interconectada tras la incorporación del precursor de carbono y su carbonización (**Figura 1.13**)[108].

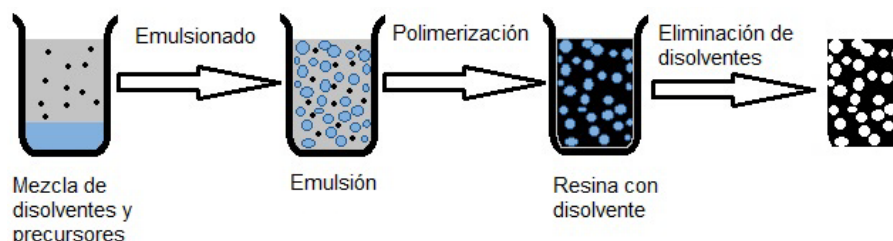


Figura 1.13. Representación esquemática del método de moldeo mediante emulsión para la obtención de carbones jerárquicos [109].

Las emulsiones con un bajo porcentaje de fase dispersa dan lugar a materiales de porosidad cerrada. Para formar la emulsión es frecuente el uso de un codisolvente o de un surfactante que estabilicen la fase dispersa. Al igual que en los procesos de *soft templating* la formación de carbones mediante nanomoldeo con emulsiones implica: a) la disolución de los precursores de carbono en la fase continua de la emulsión mientras las microgotas son usadas como plantilla, b) un proceso de polimerización de monómeros en la fase continua, c) eliminación del disolvente de ambas fases, y d) carbonización de la resina porosa obtenida [110].

1.5.2.- MOLDEO MEDIANTE DESCOMPOSICIONES ESPINODALES

Los métodos de nanomoldeo mediante descomposición espinodal permiten obtener a carbones monolíticos de porosidad jerárquica interconectada (que incluye un tamaño de macroporo en el rango de la micra) a través de un proceso de separación de fases inducida químicamente (por polimerización)[111].

De acuerdo con la IUPAC, la descomposición espinodal, es una separación de fases espontánea que se produce en disoluciones supersaturadas (por lo tanto, inestables y con alta energía libre de mezcla), cuando sobre el exceso de soluto se originan pequeñas fluctuaciones de composición y de densidad del sistema (dominios separados) acompañadas de una disminución de la energía libre de Gibbs [112]. Dichas fluctuaciones provocan la formación espontánea de multitud de dominios, sobre los que nuevas fluctuaciones rebajan de nuevo la energía libre y conducen el sistema hacia un engrosamiento de ambas fases. El sistema evoluciona en el tiempo

transitando por la formación de dominios co-continuos (tipo esponja). Para que la separación de fases producida por la descomposición espinodal sea espontánea, la energía de la interfase ha de ser mínima, por lo que la relación entre la superficie de contacto y el volumen de las fases debe ser la menor posible. Esto significa que la estructura de las fases puede cambiar al modificar la concentración inicial de cada uno de los componentes presentes en la disolución, y producir desde esferas aisladas (en el caso de bajas concentraciones de uno de los componentes), hasta redes interconectadas (en el caso de concentraciones similares de ambos componentes).

El uso de descomposiciones espinodales como fuerza directora para crear materiales jerárquicos porosos fue utilizado por Nakanishi [113] en la década de los noventa para la producción de materiales monolíticos de sílice con porosidad jerárquica en el rango del macro/mesoporo. La síntesis se basa en un proceso sol-gel (similar al visto para las resinas fenólicas), donde se parte de una disolución acuosa homogénea de un precursor de sílice (alcoxisilano) y de un copolímero de bloque tipo polióxido de etileno/propileno (PEO/PPO). A medida que progresa la policondensación la energía libre de mezcla aumenta originando dominios ricos en sílice y dominios ricos en PEO/PPO. El proceso de descomposición espinodal, reduce esta energía libre de mezcla y lleva a la formación de dominios co-continuos que crecen con el progreso de la reacción hasta que se produce la gelificación del medio, momento en el que los dominios quedan congelados en una disposición que finalmente determinará la morfología del gel.

Los primeros carbones que exhibían este tipo de estructuras espinodales se obtuvieron por procesos de *hard templating* usando monolitos de sílice como plantillas [114]. La formación de carbones monolíticos jerárquicos mediante técnicas de *soft templating* a través de procesos de descomposición espinodal fue descrita por primera vez en el año 1996 utilizando alcohol furfurílico como precursor y dietilenglicol y trietilenglicol como agentes promotores de la descomposición espinodal [111a]. Desde entonces, se han publicado diversos carbones jerárquicos utilizando precursores de tipo fenólico y diferentes polióxidos de etileno y copolímeros de bloque como agentes promotores de la descomposición espinodal [111b],[88a],[115]. Sin embargo, el uso de polímeros tipo PEO como agente director de estructura en los procesos de descomposición espinodal no permite una recuperación de los mismos (sólo pueden eliminarse mediante calcinación), lo que supone una menor sostenibilidad del proceso y un aumento de los costes. En esta memoria se han preparado HMCs por un proceso de descomposición espinodal donde los disolventes eutécticos juegan un doble/triple

papel actuando como precursores, como disolventes y como agentes promotores de la descomposición espinodal.

1.5.2.1.- Descomposiciones espinodales mediante disolventes eutécticos

Los disolventes eutécticos (Deep Eutectic Solvents, DESs) se consideran un tipo de líquidos iónicos (ILs)¹ con los que comparten interesantes propiedades como: baja inflamabilidad, estabilidad frente al aire, estabilidad química y térmica, elevada conductividad, alta capacidad calorífica y densidad, así como baja presión de vapor. Sin embargo, los ILs presentan problemas de sostenibilidad y toxicidad que dependen fuertemente del tipo de catión y anión empleados. Además, presentan un elevado coste de producción que hace necesario su reciclado. Debido a ello, existen pocos ejemplos donde se han preparado HMCs que emplean este tipo de disolventes [116].

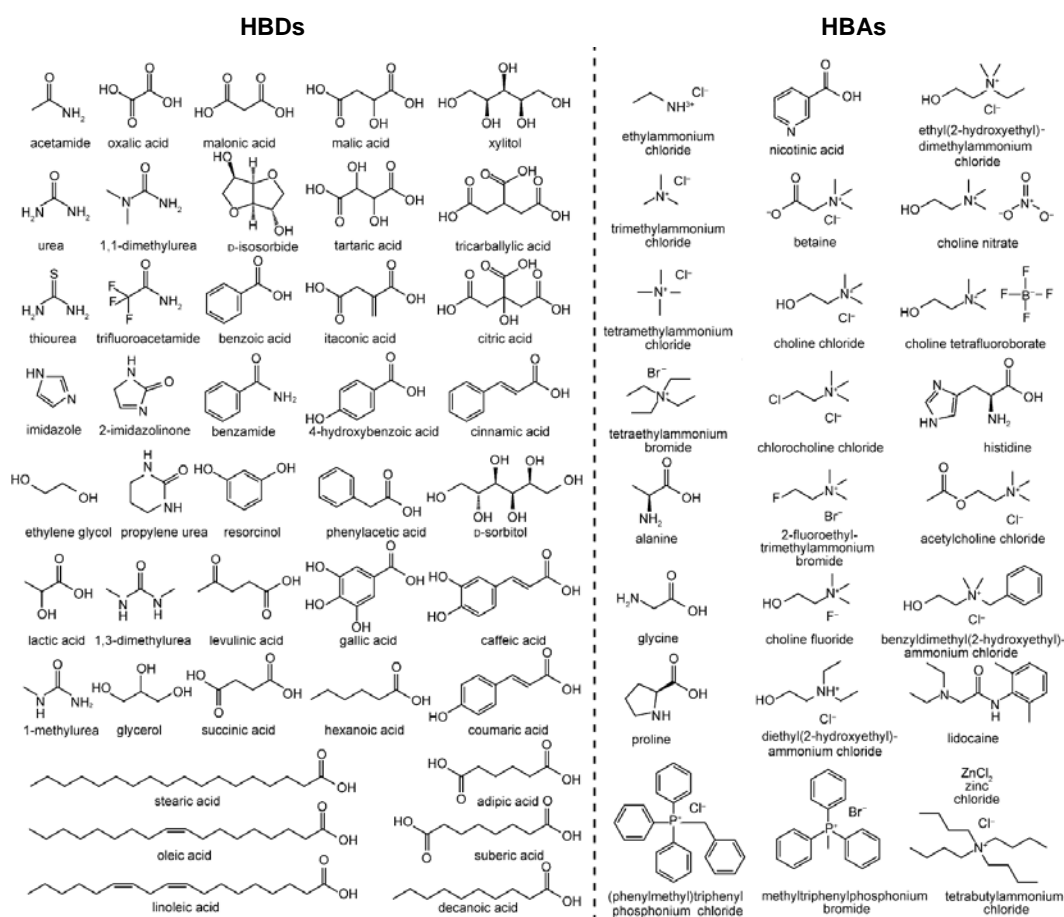


Figura 1.14. Estructuras moleculares de HBDs y HBAs que pueden combinarse en distintas proporciones para formar DES [117b]

¹ Sales orgánicas con un punto de fusión menor de 100°C que tiene buenas propiedades como disolventes.

Los DESs son complejos formados principalmente por enlaces de hidrógeno donde al menos una molécula actúa como aceptor (HBA, del inglés, Hydrogen Bond Acceptor y generalmente, una sal de amonio o fosfonio cuaternaria) y el otro componente como dador (HBD, del inglés, Hydrogen Bond Donor y normalmente alcoholes, amidas o ácidos orgánicos) de los enlaces de hidrógeno formados (**Figura 1.14**) [117],[120]. Los DES fueron introducidos en el año 2003 por Abbot para distintas proporciones de urea y cloruro de colina [118]. La deslocalización de carga producida por los enlaces de hidrógeno entre cloruro de colina y los hidrógenos de urea es la responsable del descenso del punto de fusión que se produce, respecto al de los componentes individuales. La estequiometría entre los componentes determina el grado de deslocalización de carga, y por tanto, la modificación del punto fusión de la mezcla y sus propiedades ().

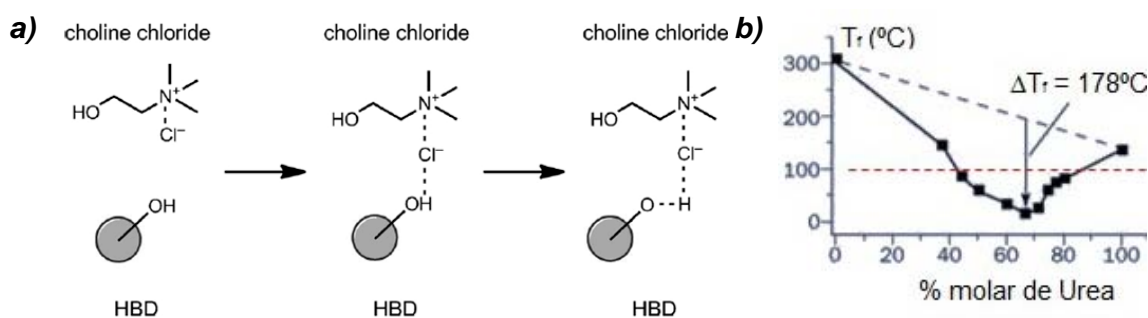


Figura 1.15. a) Deslocalización de la carga sobre los enlaces de hidrógeno, responsable del descenso del punto de fusión b) Descenso del punto de fusión de un DES de cloruro de colina /urea con la variación en la estequiometría de los componentes (urea) [117b],[119]

Una de las principales ventajas de los DESs es su facilidad de formación, ya que ésta consiste simplemente en mezclar (en las estequiometrías convenientes) los componentes que lo forman y calentar ligeramente (entre 60-120 °C). Existe también una gran cantidad de compuestos biodegradables y de bajo coste que se pueden emplear para su formación. Además, a diferencia de los ILs, los DESs permiten la modulación de las propiedades finales del eutéctico variando la estequiometría de los componentes [120]. Por otro lado, la pureza del DES formado depende exclusivamente de la pureza de sus componentes.

En el grupo GMB-ICMM, se ha trabajado durante los últimos años en la síntesis de carbones monolíticos jerárquicos mediante un proceso de descomposición espinodal basada en el uso de disolventes eutécticos. Gracias a su papel multifuncional, permiten una economía de reactivos que hace esta síntesis de HMCs más sostenible que otras descritas hasta la fecha. Los DESs que hemos utilizado están compuestos de derivados de fenol (p.ej. resorcinol (R), hexilresorcinol (HR), hidroxipiridina (Hy),

fluoroglucinol, nitrofenol, etc.) capaces de actuar como HBDs, y de sales de amonio cuaternarias (p.ej. cloruro de colina (C), bromuro de tetrametilamonio (T), etc) como HBAs. Los primeros juegan el papel de precursores de las resinas, los segundos de agentes promotores de la descomposición espinodal, y la combinación de ambos (es decir, el DES) ofrece el medio homogéneo líquido donde se inicia todo el proceso.

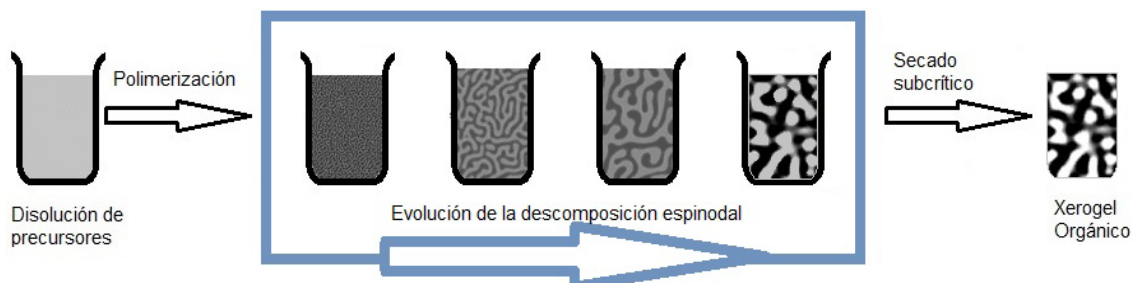


Figura 1.16. Representación esquemática de un proceso de descomposición espinodal [121]

En los casos estudiados, la reacción de policondensación comienza tras la adición del elemento entrecruzante (formaldehído) y del catalizador, ambos disueltos en agua (**Apartado 3.2.3**). La policondensación de uno de los componentes del DES (el precursor de la resina) promueve la formación de una fase rica en polímero con un cierto carácter hidrófobo, mientras que los demás componentes del DES, que no participan en la reacción (la sal de amonio, urea, etc...) se segregan en la fase acuosa. De esta forma, se promueve una reorganización espontánea de los componentes de la disolución (mediante el proceso de descomposición espinodal) que genera una estructura bicontinua, que queda finalmente congelada al alcanzar un grado de entrecruzamiento suficiente (congelado químico). La eliminación del disolvente, normalmente mediante lavado, deja una resina de porosidad jerárquica que se convierte en el HMC tras el proceso de carbonización (**Figura 1.17**).

Debido a esta participación en los procesos de policondensación, los DESs actúan a modo de agentes directores de estructura, como “plantillas blandas”, durante el proceso de descomposición espinodal. La utilización de DESs permite, sin el uso de más aditivos (disolventes volátiles tradicionales o plantillas poliméricas), la formación de HMCs construidos por clústeres muy agregados de carácter microporoso que se ensamblan en una estructura firme e interconectada, cuyo tamaño de poro puede oscilar (desde los 10 nm hasta varias micras, en torno a 5-10 μm) dependiendo del tipo de DES utilizado.

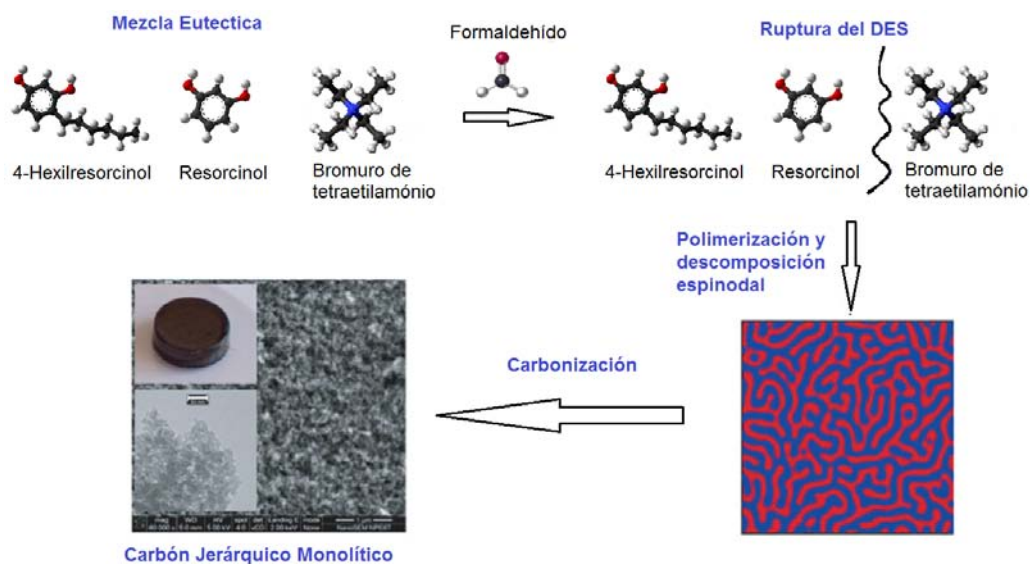


Figura 1.17. Esquema de formación de un HMC mediante descomposición espinodal a partir de disolventes eutécticos.

La posibilidad de recuperar los componentes que no participan en la reacción mediante un simple lavado enfatiza el carácter sostenible de esta ruta de preparación. Todo lo expuesto hace que esta nueva ruta sintética de obtención de HMCs constituya un interesante método de preparación de HMCs, alternativo a los métodos convencionales, ya que permite la obtención de materiales con unas propiedades lo suficientemente versátiles como para ser utilizados como electrodos para supercondensadores [122], cátodos en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) [123] e incluso como absorbentes [124].

1.5.3.- MOLDEO MEDIANTE HIELO, ISISA

El moldeado mediante hielo es un proceso sencillo donde una disolución, suspensión o emulsión es congelada y posteriormente liofilizada para obtener una estructura macroporosa altamente interconectada. El control del crecimiento de tamaño del cristal de hielo y su orientación son de crucial importancia para la estructura resultante. Según esto, el proceso de congelado puede darse de forma aleatoria o unidireccional. Debido al mayor control de la porosidad, en este trabajo se han realizado procesos de congelado unidireccional, llamado ISISA por su denominación en inglés (ice segregation induced self-assembly). El proceso de congelado unidireccional tiene lugar mediante la inmersión de la muestra en un líquido criogénico a velocidad constante. Este proceso promueve la formación de cristales de hielo en la dirección de inmersión. Como cualquier cristal, los cristales de hielo que se forman son una fase pura de manera que la materia inicialmente disuelta/dispersa de forma homogénea en la disolución/dispersión de partida es exsudada a la superficie de éstos y se acumula en

los intersticios que quedan entre cristales adyacentes (**Figura 1.18**). El posterior proceso de liofilizado permite la sublimación del hielo (y su eliminación) dando lugar a una estructura altamente porosa en forma de canales interconectados que corresponden con las zonas que ocupaban los cristales de hielo [125].

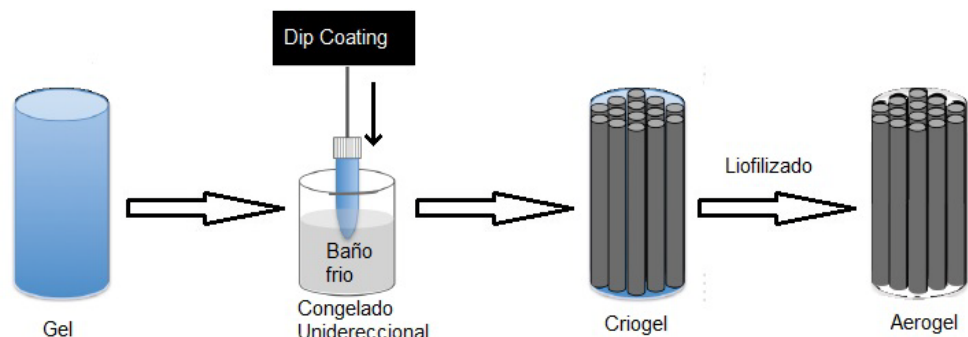


Figura 1.18. Esquema de la metodología ISISA.

La consistencia y naturaleza del material dependerán de la naturaleza de los elementos dispersados/disueltos inicialmente, de su concentración en la solución inicial y de la velocidad a la que la muestra se sumerge en el líquido criogénico. Hay que destacar que el diámetro de estos canales viene determinado por el tamaño de los cristales que se forman durante el proceso de congelación. Por ejemplo, si uno desea obtener cristales de hielo de tamaño pequeño ha de utilizar líquidos criogénicos que proporcionen un mayor gradiente de temperatura con la muestra o utilizar velocidades de inmersión más altas, mientras que debe operar en las condiciones opuestas si desea que los cristales de hielo sean más grandes. Por otro lado, disoluciones más concentradas también conducen a la obtención de cristales de hielo de pequeño tamaño mientras que, de nuevo, condiciones opuestas conducen a cristales más grandes. Destaca en esta metodología su biocompatibilidad, resultado de dos procesos (congelado y liofilizado) altamente empleados en el manejo de material biológico.

El moldeo por hielo se ha aplicado a una amplia variedad de sistemas que dan lugar a materiales porosos e incluso fibras [126b]. La obtención de carbones porosos se ha realizado a partir de precursores ricos en carbono [126]. Por otra parte, tanto CNTs como grafeno han sido también procesados mediante moldeo por hielo en distintas aplicaciones (**Figura 1.19**) [127]. En estos casos, el grafeno o los CNTs son dispersados en medio acuoso y estabilizados con diferentes polímeros para dar materiales compuestos. La incorporación de altos porcentajes de CNTs/grafeno da lugar a materiales biocompatibles, conductores y con buenas propiedades mecánicas, que pueden aplicarse como electrodos [128].

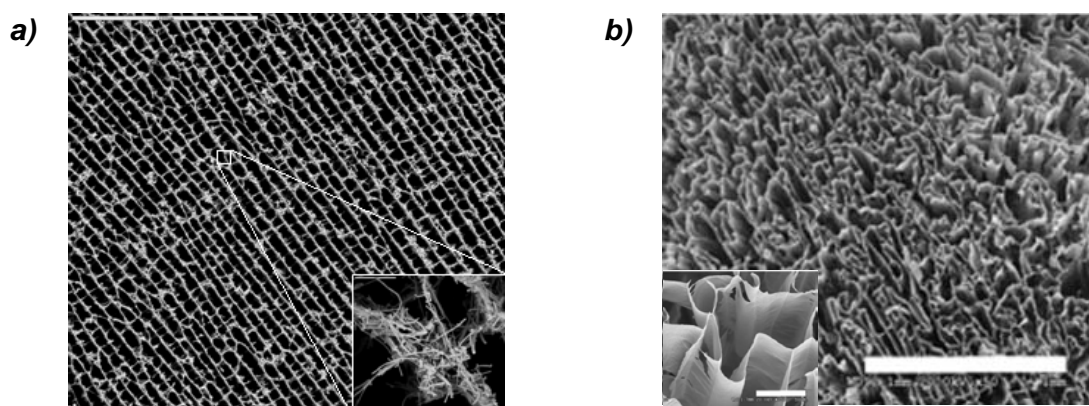


Figura 1.19. SEM de estructura tipo ISISA basada en a) MWCNTs y b) GOx.

En el GMB se ha explorado en profundidad esta ruta de preparación de estructuras jerárquicas, poniendo especial interés en aquellos materiales conductores ó biocompatibles. Así, se han desarrollado bioelectrodos 3D en flujo que permiten una completa colonización de bacterias electroactivas que consiguen altas densidades volumétricas de corriente (20 kA m^{-3}) [129] y “scaffolds” tridimensionales que sirven como sustrato de crecimiento para distintos tejidos [130]. En esta memoria, se ha utilizado esta metodología para preparar estructuras porosas, flexibles, de canales, y basadas en GOx que han servido de scaffolds para la colonización células neuronales.

1.5.4- FUNCIONALIZACIÓN DE CARBONES

Un aspecto de gran importancia en la preparación de carbones es la afinidad química de las moléculas que han de difundir a través del material preparado. En numerosos casos, los HPCs presentan superficies poco funcionalizadas e hidrófobas debido a que las altas temperaturas de carbonización reducen en gran parte los grupos funcionales sobre las unidades grafénicas. Esto dificulta las aplicaciones donde se requieren interacciones específicas (para adsorciones selectivas de moléculas con tamaños parecidos) o disolventes polares (p.ej. electrólitos) y hace necesario modificar la composición química de los carbones para introducir grupos funcionales o heteroátomos en el esqueleto carbonoso [131]. Además de facilitar la difusión/interacción de determinadas moléculas en el interior de HPCs, la modificación química de los carbones puede favorecer una determinada propiedad [132], [6] (p.ej. ampliar la ventana de potencial de trabajo de un supercondensador).

El dopado de carbones produce una variación de sus propiedades mecánicas, eléctricas o semiconductoras. La introducción de grupos funcionales de nitrógeno en HPCs ha sido relacionada con un aumento del carácter básico de la superficie porosa de los mismos, con el incremento de la actividad catalítica y con la mejora de las propiedades de intercambio aniónico. Estos grupos funcionales participan en

reacciones redox de gran interés en aplicaciones electroquímicas destinadas al almacenamiento o conversión de energía y sirven como puntos específicos de anclaje para otras moléculas [133]. La presencia de grupos funcionales de fósforo en la superficie de los HPCs aumenta la resistencia de los carbones a la oxidación y el carácter ácido de su superficie. Esto se ha asociado con una mejora de las propiedades de intercambio iónico de los materiales y, como veremos, con el aumento de la densidad de energía en supercondensadores. Además proporciona un mayor carácter dador de electrones al material de carbono que da lugar a un aumento de la actividad catalítica en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) [134],[135]. Por otro lado, los grupos oxigenados aumentan el carácter hidrófilo de la superficie y mejoran la capacidad electroquímica de los materiales de carbono [136]. Estos grupos también intervienen en la adsorción selectiva de especies catiónicas, o como centros activos en reacciones catalíticas, además de aportar puntos de anclaje para otras funcionalidades. Las funcionalidades de azufre aumentan notablemente la afinidad de los materiales de carbono por diferentes metales, incluso en condiciones de alta basicidad en las que los materiales de sílice son inestables [137]. Los carbones con grupos sulfónicos tienen particular interés medioambiental por su capacidad para catalizar reacciones y evitar el uso de ácidos líquidos [138]. Por último, los carbones con grupos funcionales que contienen boro mejoran la resistencia de éstos a la oxidación y proporcionan un aumento de la quimisorción de O₂ de gran utilidad en ORR [139].

Como se ha mencionado, las ventajas de la funcionalización o dopado de carbones son muy numerosas, aunque el control de la cantidad y tipo de heteroátomos que se pueden incorporar a los materiales de carbono todavía constituye un gran reto. Los procesos de funcionalización se pueden llevar a cabo en la propia etapa de síntesis (funcionalización por síntesis directa [133a],[140], como la que se realiza en la preparación de carbones dopados mediante descomposiciones espinodales de DESs [134],[141]), o mediante tratamientos de funcionalización post-síntesis (p.ej. a través de oxidaciones o aminooxidaciones, sulfonaciones, halogenación, o grafting) [142].

1.6.- REFERENCIAS

- 1 a) http://www.carbunion.com/panel/carbon/uploads/usos_carbon_4.pdf
b) ["http://naukas.com/2013/11/18/el-carbon-y-la-ciencia-del-carbon-parte-1/"](http://naukas.com/2013/11/18/el-carbon-y-la-ciencia-del-carbon-parte-1/). T. Valdés Solís. Instituto Nacional del Carbón. CSIC.
- 2 World Coal Institute. "The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal" 2014 p.13.
- 3 Marbán G et al., "Otra clasificación de materiales carbonosos". *Boletín del grupo español del carbón* 2008, 9, 2-13.
- 4 Heimann RB et al., "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization". *Carbon* 1997, 35 (10-11), 1654-1658.
- 5 Pierson HO, "Capítulo dos: The element carbon". *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Pierson HO, Editor. Oxford, William Andrew Publishing. 1993, 25-37.
- 6 Tascón JMD, "Capítulo dos: Overview of carbon materials in relation to adsorption". *Adsorption by carbons*, Bottani EJ and Tascón JMD, Editores. Amsterdam, Elsevier 2008, 13-49.
- 7 Franklin RE, "The structure of graphitic carbon". *Acta Crystallographica*. 1951, 4, 253-261.
- 8 Rodríguez-Reinoso F, "Comité Internacional para la Caracterización y Terminología del Carbón". *Carbon* 1989, 27 (2), 305-312.
- 9 Bunsell AR, "Fibre Reinforcements for Composite Materials". The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1988, p.120
- 10 Schüth F, "Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials". *Chemistry of Materials* 2001, 13(10), 3184-3195.
- 11 Xia YD et al., "Templated nanoscale porous carbons". *Nanoscale* 2010, 2 (5), 639-659.
- 12 (a) Lozano-Castello D et al., "Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials". *Fuel* 2002, 81 (14), 1777-1803.
(b) Karavasili C et al., "Development of new drug delivery system based on ordered mesoporous carbons: characterisation and cytocompatibility studies". *Journal of Material Chemistry B* 2013, 1 (25), 3167-3174.
(c) Lee J et al., "Recent progress in the synthesis of porous carbon materials". *Advance Materials* 2006, 18 (16), 2073-2094.
(d) Marco-Lozar JP et al., "Activated carbon monoliths for gas storage at room temperature". *Energy and Environmental Science* 2012, 5 (12), 9833-9842.
- 13 Linares-Solano A et al., "Hydrogen Storage in Carbon Materials". *Carbon Materials: Theory and Practice*. Terzyk AP, Gauden PA y Kowalczyk P, Editores. Kerala: Research Signpost, 2008, 245-281.
- 14 Geim AK et al., "The rise of graphene". *Nature Materials* 2007, 6, 183-191.
- 15 (a) Castro Nieto AH et al., "The electronic properties of graphene". *Reviews of Modern Physics* 2009, 81 (1), 109-162.

- (b) Bolotin KI et al., "Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene". *Nature* 2009, 462 (7270), 196-199.
- (c) Bolotin KI et al., "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene". *Solid State Communications* 2008, 146 (9-10), 351-355.
- 16 Nair RR et al., "Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science* 2008, 320 (5881), 1308.
- 17 Balandin AA et al., "Superior thermal conductivity of single-layer graphene". *Nano Letters* 2008, 8 (3), 902-907.
- 18 Lee C et al., "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science* 2008, 321 (5887), 385-388.
- 19 Novoselov KS et al., "Electric field in atomically thin carbon films". *Science* 2004, 306 (5696), 666-669.
- 20 (a) Reina A et al., "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition". *Nano Letters* 2009, 9 (1), 30-35.
- (b) de Heer WA et al., "Epitaxial graphene". *Solid State Communications* 2007, 143 (1-2), 92-100.
- 21 Hernandez Y et al., "High-yield production of graphene by liquidphase exfoliation of graphite". *Nature Nanotechnology* 2008, 3 (9), 563-568.
- 22 Stankovich S et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". *Carbon* 2007, 45 (7), 1558-1565.
- 23 Iijima S, "Helical microtubules of graphite carbon". *Nature* 1991, 354, 56-58.
- 24 Dresselhaus MS et al., "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications". Dresselhaus MS, Dresselhaus G and Avouris P, Editores. Berlin Heidelberg Germany, Springer-Verlag 2001.
- 25 Baughman RH et al., "Carbon nanotubes - The route toward applications". *Science* 2002, 297 (5582), 787-792.
- 26 Collins PG et al., "Nanotubes for electronics". *Scientific American* 2000, 283 (6), 62-69.
- 27 Kim P et al., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes". *Physical Review Letters* 2001, 87 (21), 215501-(1-4).
- 28 Bom D et al., "Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry". *Nano Letters* 2002, 2 (6), 615-619.
- 29 Coleman JN et al., "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites". *Carbon* 2006, 44 (9), 1624-1652.
- 30 (a) Treacy MMJ et al., "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes". *Nature* 1996, 381 (6584), 678-680.
- (b) Yu MF et al., "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load". *Science* 2000, 287 (5453), 637-640.
- 31 (a) Journet C et al., "Production of carbon nanotubes". *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 1998, 67 (1), 1-9.

- (b) Benito AM et al., "Carbon nanotubes: From production to functional composites". *International Journal of Nanotechnology* 2005, 2 (1-2), 71-89.
- 32 Martínez MT et al., "Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments". *Nanotechnology* 2003, 14 (7), 691-695.
- 33 Dujardin E et al., "Purification of single-shell nanotubes". *Advanced Materials* 1998, 10 (8), 611-613.
- 34 Li Y et al., "Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments". *Nanotechnology* 2004, 15 (11), 1645-1649.
- 35 Colomer JF et al., "Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis". *Synthetic Metals* 1999, 103 (1-3), 2482-2483.
- 36 Wang Y et al., "A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes". *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111 (6), 1249-1252.
- 37 Rouquerol J et al., *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Rouquero F, Rouquerol J and Sing K, Editor, London, Academic Press, 1999.
- 38 ["http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h08/undervisningsmateriale/16KJM5100_2008_porous_a.pdf"](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h08/undervisningsmateriale/16KJM5100_2008_porous_a.pdf). University of Oslo, 2012. University of Oslo Chemistry.
- 39 Sing KSW et al., "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)". *Pure and Applied Chemistry* 1985, 57 (4), 603-19.
- 40 Gong Y et al., "Design and Fabrication of Hierarchically Porous Carbon with a Template-free Method". *Scientific Reports* 2014, 4, 6349.
- 41 Rodriguez-Reinoso F, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis". *Carbon* 1998, 36 (3), 159-175.
- 42 Ariyadejwanich P et al., "Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires". *Carbon* 2003, 41 (1), 157-164.
- 43 Gupta VK et al., "Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste". *Water Research* 2001, 35 (1), 33-40.
- 44 Castells XE, "*Reciclaje de Residuos Industriales*". Díaz Santos Editor, Madrid 2000.
- 45 Betancur M et al., "Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂". *Journal of Hazardous Materials* 2009, 168(2-3), 882-887.
- 46 Savova D et al., "Biomass conversion to carbon adsorbents and gas". *Biomass and Bioenergy* 2001, 21 (2), 133-142.
- 47 Bergius F, "Chemical Reactions under High Pressure".. *Nobel Lectures, Chemistry* 1932, 1922-1941, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- 48 Titirici MM et al., "Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization". *Chemical Society Reviews* 2010, 39 (1), 103-116.
- 49 Cui XJ et al., "Structural Effects of Iron Oxide Nanoparticles and Iron Ions on the Hydrothermal Carbonization of Starch and Rice Carbohydrates". *Small* 2006, 2, 756-759.

- 50 Berk E et al., "Über die Entstehung der Kohle". *Angewandte Chemie* 1932, 45, 517-519.
- 51 Wang Q et al., "Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores". *Carbon* 2001, 39, 2211-2214.
- 52 Haenel MW et al., "Recent progress in coal structure research". *Fuel* 1992, 71, 1211-1223.
- 53 (a) Zhao YC et al., "One-step solvothermal carbonization to microporous carbon materials derived from cyclodextrins". *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1(33), 9456-9461.
(b) Lee JS et al., "Facile Ionothermal Synthesis of Microporous and Mesoporous Carbons from Task Specific Ionic Liquids" *Journal American Chemistry Society* 2009, 131(13), 4596-4597.
- 54 (a) Moreno AH et al., "Carbonisation of resorcinol-formaldehyde organic xerogels: Effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, 100, 111-116.
(b) Morales-Torres S et al., "Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith," *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 153, 24-29.
- 55 Pekala RW, "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde". *Journal of Material Science* 1989; 24 (9): 3221-3227.
- 56 Zubizarreta L et al., "Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions". *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, 817-825.
- 57 Berthon S et al., "DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels". *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 285, 154-161.
- 58 Al-Mutasheb SA et al., "Preparation and Properties of Resorcinol Formaldehyde Organic and Carbon gels". *Advanced Materials* 2003, 15, 101-114.
- 59 Tamon H et al., "Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde". *Carbon* 1997, 35 (6), 791-796.
- 60 Amaral-Labat G et al., "Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels". *Biomass and Bioenergy* 2012, 39, 274-282.
- 61 Calvo EG et al., "Designing nano structured xerogels" *Nanomaterials*, Rahman M, Editor, Ed. InTech 2011.
- 62 (a) Lin C et al., "Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels". *Carbon* 1997, 35, 1271-1278.
(b) Mukai SR et al., "Preparation of mesoporous carbon gels from an inexpensive combination of phenol and formaldehyde". *Carbon* 2005, 43, 2628-2630.
- 63 Grenier-Loustalot MF et al., "Phenolic resins: 4. Self-condensation of methylolphenols in formaldehyde-free media". *Polymer* 1996, 37 (6), 955-964.
- 64 Yeddanapalli LM et al., "Kinetics and mechanism of the alkali-catalyzed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol". *Makromolekulare Chemie* 1962, 55, 74-86.
- 65 Dunlop AP et al., "The furans A.C.S. Monograph Series". Reinhold: New York 1953.

- 66 (a) Wang H et al., "Use of Poly(furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2006, 45 (19), 6393-6404.
(b) González ML et al., "Control Del Proceso De Curado De Resinas Furánicas Para Uso Como Materiales De Ingeniería" *Anales de Mecánica de la Fractura* 2009, 26 (1), 215-219.
(c) He L et al., "Synthesis of Carbonaceous Poly(furfuryl alcohol) Membrane for Water Desalination". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2010, 49 (9), 4175-4180.
- 67 Vollhard KPC, *Química orgánica*. Ediciones Omega, S.A. 2ª ed. Barcelona 1996.
- 68 Carey FA, *Química orgánica*. McGraw Hill. 3ª ed. 1999.
- 69 Choura M et al., "Acid-catalyzed poly- condensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking". *Macromolecules* 1996, 29, 3839-3580.
- 70 (a) Lee J et al., "Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors". *Chemical Communications* 1999, 21, 2177- 2178.
- 71 Ma TY et al., "Direct synthesis of ordered mesoporous carbons". *Chemical Society. Reviews* 2013, 42 (9), 3977–4003.
- 72 Beck JS et al., "A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates". *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114 (27), 10834-10843.
- 73 (a) Liang CD et al., "Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers". *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43 (43), 5785-5789.
(b) Liang CD et al., "Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification". *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47 (20), 3696-3717.
(c) Liang C et al., "Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction". *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128 (16), 5316-5317.
- 74 Meng Y et al., "A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organicorganic self-assembly". *Chemistry of Materials* 2006, 18 (18), 4447-4464.
- 75 Lu AH et al., "Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials". *Advanced Materials* 2006, 18 (14), 1793-805.
- 76 (a) Lu AH et al., "Easy synthesis of an ordered mesoporous carbon with a hexagonally packed tubular structure". *Carbon* 2004, 42 (14), 2939-2948.
(b) Ma TY et al., "Direct synthesis of ordered mesoporous carbons". *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (9), 3977–4003.
- 77 Kyotani et al., "Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels". *Chemistry of Materials* 1997, 9 (2), 609–615.
- 78 Hou PX et al., "An easy method for the synthesis of ordered microporous carbons by the template technique". *Carbon* 2005, 43 (12), 2624-2627.

- 79 Nishihara H et al., "A possible buckybowll-like structure of zeolite templated carbon". *Carbon* 2009, 47 (5), 1220-1230.
- 80 Ryou R et al., "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation". *Journal Physical Chemistry B* 1999; 103(37), 7743-7746.
- 81 Stein A, "Sphere templating methods for periodic porous solids". *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 44-45, 227-239.
- 82 Anvar A et al., "Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths". *Science* 1998, 282 (5390), 897-901.
- 83 Roberts AD et al., "Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials". *Chemical Society Reviews* 2014, 43 (13), 4341-4356.
- 84 Gadiou R et al., "The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons". *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 79 (1-3), 121-128.
- 85 Tamai H et al., "Synthesis of Extremely Large Mesoporous Activated Carbon and Its Unique Adsorption for Giant Molecules". *Chemistry of Materials* 1996, 8 (2), 454-462.
- 86 Lv Y et al., "A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application". *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22(1), 93-99.
- 87 (a) Fang B et al., "Ordered multimodal porous carbon with hierarchical nanostructure for high Li storage capacity and good cycling performance". *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20 (45), 10253-10259.
(b) Fang B et al., "Multimodal porous carbon as a highly efficient electrode material in an electric double layer capacitor". *Microporous and Mesoporous Materials* 2013, 182, 1-7.
- 88 (a) Liang C et al., "Dual Phase Separation for Synthesis of Bimodal Meso-/Macroporous Carbon Monoliths". *Chemistry of Materials* 2009, 21, 2115-2124.
(b) Liang C et al., "A Graphitized-Carbon Monolithic Column". *Analytical Chemistry* 2003, 75 (18), 4904-4912.
- 89 Hu YS et al., "Synthesis of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Highly Ordered Microstructure and Their Application in Rechargeable Lithium Batteries with High-Rate Capability". *Advanced Functional Materials* 2007, 17, 1873-1878.
- 90 Lin W et al., "Hierarchical porous carbon prepared by NaOH activation of nano-CaCO₃ templated carbon for high rate supercapacitors". *New ournal of Chmeistry* 2014, 38(11), 5509-5514.
- 91 Bansal RC et al., *Active Carbon*. New York: Dekker; 1988
- 92 Rodríguez-Reinoso F et al., "Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview". *Carbon* 1992, 30 (7), 1111-1118.
- 93 Suárez-García F et al., "Nomex polyaramid as a precursor for activated carbon fibres by phosphoric acid activation. Temperature and time effects". *Microporous Mesoporous Materials* 2004, 75 (1-2), 73-80.

- 94 Lillo-Ródenas MA et al., "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism". *Carbon* 2003, 41(2), 267-275.
- 95 (a) ElKhatat AM et al., "Advances in Tailoring resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels". *Advanced Materials* 2011, 23, 2887–2903.
(b) Esther G et al., "Designing Nanostructured Carbon Xerogels". *Nanomaterials* 2011, 9, 187-234.
- 96 Job N et al., "Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process". *Carbon* 2004, 42 (3), 619-628.
- 97 Fairén-Jiménez D et al., "Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts". *Carbon* 2006, 44 (11), 2301-2307, sep. 2006.
- 98 Hwang SW et al., "Capacitance control of carbon aerogel electrodes". *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004, 347 (1-3), 238-245.
- 99 Calvo EG et al., "Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels". *Journal of Colloid and Interface Science* 2011, 357, 541-547.
- 100 Petricevic R et al., "Planar fiber reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells". *Carbon*, 39, 857-867.
- 101 Zubizarreta L et al., "Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions". *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, 817-825.
- 102 Zubizarreta L et al., "Microwave drying as an effective method to obtain carbon xerogels". *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008, 354, 4024-4026.
- 103 Job N et al., "Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials". *Carbon* 2005, 43, 2481-2494.
- 104 Liu N et al., "Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying". *Carbon* 2006, 44, 2430-2436.
- 105 Liou TH., "Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk". *Carbon* 2004, 42, 785-794.
- 106 (a) Lu AH et al., "Fabrication of hierarchically structured carbon monoliths via self-binding and salt templating". *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 95, 187-192.
(b) Taguchi A et al., "Carbon monoliths possessing a hierarchical, fully interconnected porosity". *Advanced Materials* 2003, 15, 1209-1211.
- 107 Lu AH et al., "Easy and flexible preparation of nanocasted carbon monoliths exhibiting a multimodal hierarchical porosity" *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 72 (1-3), 59–65.
- 108 Brun N et al., "Emulsion-Templated Macroporous Carbons Synthesized By Hydrothermal Carbonization and their Application for the Enzymatic Oxidation of Glucose". *ChemSusChem* 2013, 6, 701–710.
- 109 Silverstein MS., "Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective". *Polymer* 2014, 55 (1), 304-320.

- 110 Kimmins D et al., "Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances" *Advanced Functional Materials* 2011, 21, 211–225.
- 111 (a) Constant KP et al., "Microstructure development in furfuryl resin-derived microporous glassy carbons" 1996, 11, 2338–2345.
(b) Dai S et al., "Robust carbon monolith having hierarchical porosity". *U.S. Patent 7449165*, 11 Nov 2008, 2005169829.
- 112 Ishizuka N et al., "Designing monolithic double-pore silica for high-speed liquid chromatography". *Journal of chromatography* 1998, 797, 133-137.
- 113 Nakanishi K et al., "Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition". *Journal of Non-Crystalline Solids* 1992, 139, 1-13.
- 114 Lu AH et al., "Combined surface and volumen templating of highly porous nanocast carbon monoliths". *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 865-871.
- 115 Gutiérrez MC et al., "PPO15-PEO22-PPO15block copolymer assisted synthesis of monolithic macro- and microporous carbon aerogels exhibiting high conductivity and remarkable capacitance". *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19 (9), 1236-1240.
- 116 (a) Paraknowitsch JP et al., "A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials". *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20, 6746–6758.
(b) Paraknowitsch JP et al., "Functional Carbon Materials From Ionic Liquid Precursors". *Macromolecular Chemistry and Physics* 2012, 213, 1132–1145.
- 117 (a) Carriazo D et al., "Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials". *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(14), 4996-5014.
(b) Francisco M et al., "Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents". *Angewandte Chemie International Edition* 2013, 52 (11), 3074-3085.
(c) Smith EL et al., "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications". *Chemical Reviews* 2014, 114 (21), 11060-11082.
- 118 Abbott AP et al., "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures". *Chemical Communications* 2003, 1, 70-71.
- 119 (a) Abbott AP et al., "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids". *Journal of American Chemical Society* 2004, 126 (29), 9142-9147.
(b) Abbott AP et al., "Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts". *Chemistry – A European Journal* 2004, 10 (15), 3769-3774.
(c) Abbott AP et al., "Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixtures". *Inorganic Chemistry* 2004, 23 (11), 3447-3452.
- 120 Zhang Q et al., "Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications". *Chemical Society Reviews* 2012, 41 (21), 7108-7146.
- 121 Seo M et al., "Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation". *Science* 2012, 366 (6087), 1422-25.

- 122 Patiño J et al., "Phosphorus-doped carbon-carbon nanotube hierarchical monoliths as true three-dimensional electrodes in supercapacitor cells". *Journal of Materials Chemistry A* 2016, 4 (4), 1251-1263.
- 123 López-Salas N et al., "Nitrogen-doped carbons prepared from eutectic mixtures as metal-free oxygen reduction catalysts". *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 4 (2), 478-488.
- 124 Patiño J et al., "Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂-CH₄ gas mixtures". *Energy and Environmental Science* 2012, 5 (9), 8699-8707.
- 125 Gutiérrez MC et al., "Ice-templated materials: sophisticated structures exhibiting enhanced functionalities obtained after unidirectional freezing and ice-segregation-induced self-assembly". *Chemistry of Materials* 2008, 20 (3), 634-648.
- 126 (a) Spender J et al., "Method for Production of Polymer and Carbon Nanofibers from Water-Soluble Polymers". *Nano Letters* 2012, 12, 3857-3860.
(b) Candelaria SL et al., "Highly porous chemically modified carbon cryogels and their coherent nanocomposites for energy applications". *Energy and Environmental Science* 2012, 5 (2), 5619-5637.
- 127 (a) Gutiérrez MC et al., "Biocompatible MWCNT scaffolds for immobilization and proliferation of *E. coli*". *Journal of Materials Chemistry* 2007, 17 (29), 2992-2995.
(b) Gutiérrez MC et al., "Macroporous 3D architectures of self-assembled MWCNT surface decorated with Pt nanoparticles as anodes for a direct methanol fuel cell". *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (15), 5557-5560.
(c) Nardecchia S et al., "Osteoconductive Performance of Carbon Nanotube Scaffolds Homogeneously Mineralized by Flow-Through Electrodeposition". *Advanced Functional Materials* 2012, 22 (21), 4411-4420.
(d) Nardecchia S et al., "In situ precipitation of amorphous calcium phosphate and ciprofloxacin crystals during the formation of chitosan hydrogels and its application for drug delivery purposes". *Langmuir* 2012, 28 (45), 15937-15946.
(e) Serrano MC et al., "Chondroitin sulphate-based 3D scaffolds containing MWCNTs for nervous tissue repair". *Biomaterials* 2014, 35 (5), 1543-1551.
- 128 Han Z et al., "Strengthening of Graphene Aerogels with Tunable Density and High Adsorption Capacity towards Pb²⁺". *Scientific Reports* 2014, 4, 5025.
- 129 Katuri K et al., "Three-dimensional microchanneled electrodes in flow-through configuration for bioanode formation and current generation". *Energy and Environmental Science* 2011, 4 (10), 4201-4210.
- 130 (a) Abarrategi A et al., "Multiwall carbon nanotube scaffolds for tissue engineering purposes". *Biomaterials* 2008, 29 (1), 94-102.
(b) Guzmán R et al., "Chitosan scaffolds containing calcium phosphate salts and rhBMP-2: In vitro and in vivo testing for bone tissue regeneration". *PLoS ONE* 2014, 9 (2).
(c) Serrano MC et al., "3D free-standing porous scaffolds made of graphene oxide as substrates for neural cell growth". *Journal of Materials Chemistry B* 2014, 2 (34), 5698-5706.
- 131 Stein A et al., "Functionalization of porous carbon Materials with designed pore architecture". *Advanced Materials* 2009, 21 (3), 265-293.
- 132 (a) *Carbon Alloys. "Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology"*. Yasuda Ei, Inagaki M, Kaneko K, Endo M, Oya A y Tanabe Y, Editores.

- Amsterdam 2003, Elsevier.
- (b) *Carbon materials for catalysis*. Serp P y Figueiredo JL, Editores. New Jersey 2009, Wiley.
- (c) *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Burchell TD, Editor. Amsterdam 1999, Pergamon.
- (d) Inagaki M, *New carbons. Control of structure and functions*. Oxford 2000, Elsevier.
- (e) *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. Beguin F y Frackowiak E, editores. Boca Raton 2010, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- 133 (a) Li W et al., "Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: The superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte". *Carbon* 2007, 45(9), 1757-1763.
- (b) Xia YD et al., "Generalized and facile synthesis approach to N-doped highly graphitic mesoporous carbon materials". *Chemistry of Materials* 2005, 17(6), 1553-1560.
- 134 Carriazo D et al., "Phosphate-Functionalized Carbon Monoliths from Deep Eutectic Solvents and their Use as Monolithic Electrodes in Supercapacitors". *ChemSusChem* 2012, 5, 1405–1409.
- 135 (a) Hulicova-Jurcakova D et al., "Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons". *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131 (14), 5026-5027.
- (b) Paraknowitsch JP et al., "Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications". *Energy and Environmental Science* 2013, 6 (10), 2839–2855.
- 136 Zhao Y et al., "Oxygen-Rich Hierarchical Porous Carbon Derived from Artemia Cyst Shells with Superior Electrochemical Performance". *ACS Applied Materials and Interfaces* 2015, 7(2), 1132-1139.
- 137 Shin Y et al., "Sulfur-functionalized mesoporous carbon". *Advanced Functional Materials* 2007, 17(15), 2897-2901.
- 138 Peng L et al., "Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids". *Catalysis Today* 2010, 150(1-2), 140-146.
- 139 Yang L et al., "Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction". *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50 (31), 7132–7135.
- 140 Lu A et al., "Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures". *Chemistry of Materials* 2004, 16(1), 100-103.
- 141 (a) Patiño J et al., "DES assisted synthesis of hierarchical nitrogen-doped carbon molecular sieves for selective CO₂ versus N₂ adsorption". *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2 (23), 8719-8729.
- (b) López-Salas N et al., "Sulfur-doped carbons prepared from eutectic mixtures containing hydroxymethylthiophene as metal-free oxygen reduction catalysts". *ChemSusChem* 2014, 7 (12), 3347-3355.
- 142 (a) Mukhopadhyay SM et al., "Surface modification of a microcellular porous solid: carbon foam". *Applied Surface Science* 2004, 225 (1–4), 223-228.
- (b) Boehm HP, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons". *Carbon* 1994, 32 (5), 759-766.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

2.1.- OBJETIVOS GENERALES

A lo largo de la introducción se ha destacado la importancia de la obtención de una porosidad accesible y una adecuada funcionalización para mejorar el comportamiento de un material de carbono poroso. Se ha mencionado, además, que son varios los retos que la sociedad moderna ha de abordar hacia un mundo más sostenible y que, en ese contexto, los carbones porosos jerárquicos son altamente prometedores en numerosas aplicaciones, como por ejemplo, la adsorción específica de CO₂, el almacenamiento de energía, o la regeneración tisular, entre las más destacadas.

La presencia de una red macroporosa continua en carbones monolíticos jerárquicos (HMCs) proporciona microreservorios que minimizan las distancias de difusión y facilitan el acceso de adsorbatos, electrolitos, nutrientes o reactivos hasta al área superficial de meso- y microporos donde se producen todos los procesos de interés, bien sea la adsorción gases, el almacenamiento de carga, la transferencia de nutrientes o, simplemente, el anclaje de otras entidades activas (por ejemplo, catalizadores).

La necesidad de adaptar y optimizar el balance entre área específica y difusión para cada aplicación concreta pone en valor el diseño y desarrollo de diferentes métodos de preparación de este tipo de carbones.

El objetivo general de este trabajo es **el desarrollo de nuevas síntesis de HMCs que permitan (1) modular los distintos tipos de porosidad y (2) controlar la afinidad química de la superficie porosa, de manera que estos materiales ofrezcan soluciones a problemas que existen en la sociedad.**

En concreto, son tres los parámetros que debe permitir controlar este nuevo proceso sintético de preparación de HMCs: a) la obtención de áreas superficiales elevadas, gracias a la presencia de microporos; b) la accesibilidad a este área superficial, gracias a la presencia de una red continua de macroporos; y c) el control de la reactividad química de la superficie activa para optimizar su respuesta frente a la fase circundante (adsorbatos, electrolitos, etc.).

Con este objetivo general, en este trabajo nos centraremos en tres aplicaciones concretas:

1) *Preparación de HMCs como adsorbentes para adsorción selectiva de CO₂*
(Cap.4)

Los objetivos específicos de este bloque son los siguientes:

- 1.1) Desarrollar DES que contengan compuestos alifáticos para obtener HMCs con porosidad controlada tipo tamiz molecular
- 1.2) Desarrollar DES que contengan compuestos nitrogenados para obtener HMCs dopados con nitrógeno
- 1.3) Evaluar la capacidad de absorción de CO₂ y de separación de CO₂ en hipotéticas mezclas de gases (CO₂, CH₄ y N₂, CO₂ y N₂).

2) *Preparación de HMCs como electrodos para su utilización en supercondensadores* (Cap.5)

Los objetivos específicos de este bloque son los siguientes:

- 2.1) Desarrollar DES que contengan compuestos con fósforo y que sean capaces de dispersar cantidades de CNTs en el rango de la percolación para obtener composites de HMCs y CNTs dopados con fósforo.
- 2.2) Evaluar la capacidad de almacenamiento de energía en términos de densidad de energía y densidad de potencia.

3) *Preparación de HMCs como soportes para crecimiento celular* (Cap.6)

Los objetivos específicos de este bloque son los siguientes:

- 3.1) Aplicar la metodología ISISA a suspensiones homogéneas de GOx para la obtención de HMCs.
- 3.2) Analizar la biocompatibilidad de los scaffolds preparados y su capacidad como soportes para crecimiento neuronal.

2.2.- PLANTEAMIENTO DE LA MEMORIA

Esta memoria se ha realizado como compendio de publicaciones y se apoya en una introducción (**Capítulo 1**) que contextualiza el trabajo desarrollado y basado en los HMCs. Se revisan en este capítulo los materiales de carbono, los carbones porosos y HMCs, así como los distintos métodos de obtención y modificación de los mismos. En el **capítulo 2** se recogen los objetivos y el planteamiento desarrollado en este trabajo, mientras que en el **capítulo 3** se realiza una descripción detallada de los materiales y procedimientos experimentales empleados en esta memoria.

El trabajo desarrollado ha dado lugar hasta el momento a 4 artículos que se separan en 3 bloques acordes con los objetivos planteados y que se detallan en el **capítulo 4** (Preparación de HMCs para adsorción selectiva de CO₂), **capítulo 5** (Preparación de HMCs para aplicaciones electroquímicas) y **capítulo 6** (Preparación de HMCs basados en GOx como sustratos para crecimiento neuronal). En cada uno de estos tres capítulos se hace una introducción general a la aplicación propuesta y se resumen los resultados, discusión y conclusiones de cada artículo presentado. Finalmente, el **capítulo 7** recoge las conclusiones generales derivadas del trabajo.

Se presentan, además, dos apéndices. En el **apéndice I** se incluye un resumen sobre los fundamentos de los supercondensadores con el objetivo de proporcionar información que ayude a un mejor entendimiento del **capítulo 5**. En el **apéndice II** se incluye un trabajo adicional que también trata de electrodos para supercondensadores, pero que fueron procesados en forma de polvo en vez de como HMC y, por tanto, no se pueden englobar en el argumento central de esta tesis basado en la preparación HMCs.

Los índices de calidad de las revistas en las que se han publicado los artículos, así como el puesto que ocupan dentro del área correspondiente, están recogidos en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Parámetros de calidad de las revistas científicas en las que han sido publicados los artículos recogidos en la memoria.

(Fuente: Journal Citation Reports 2014.)

CAPITULO	PUBLICACIÓN	FACTOR DE IMPACTO	ÁREA PERCENTIL (DECIL/CUARTIL) POSICIÓN
4	<i>Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂-CH₄ gas mixtures.</i> Energy Environ. Sci. , 2012, 5, 8699	11.653	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY D1 10/152
4	<i>DES Assisted Synthesis of Hierarchical Nitrogen-Doped Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ versus N₂ Adsorption.</i> J. Mater. Chem. A , 2014, 2, 8719	7.443	MATERIAL SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY D1 20/259
5	<i>Phosphorous-Doped Carbon-Carbon Nanotube Hierarchical Monoliths as True Three-Dimensional Electrodes in Supercapacitor Cells.</i> J. Mater. Chem. A , 2016, 4, 1251	7.443	MATERIAL SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY D1 20/259
6	<i>3D free-standing porous scaffolds made of graphene oxide as substrates for neural cell growth.</i> J. Mater. Chem. B , 2014, 2, 5698	4.726	MATERIAL SCIENCE, BIOMATERIALS Q1 6/33
Apéndice II	<i>Microwave-assisted synthesis of NiCo₂O₄-graphene oxide nano-composites suitable as electrodes for supercapacitors</i> RSC Adv. , 2013, 3, 13690	3.708	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY Q1 35/148

CAPITULO 3

MATERIALES Y

MÉTODOS

3.1.- MATERIALES

Los precursores de carbono usados en este trabajo (resorcinol (**R**, $T_m = 103\text{ °C}$), 4-hexilresorcinol (**HR**, $T_m = 66\text{ °C}$), 3-hidroxipiridina (**Hy**, $T_m = 129\text{ °C}$), alcohol furfurílico (**FA**), formaldehído (**F**)) están representados en la **Figura 3.1**. Dichos precursores así como los demás compuestos utilizados durante los experimentos descritos en esta memoria (bromuro de tetraetilamonio (**T**, $T_m = 286\text{ °C}$), ácido *p*-toluenosulfónico hidrato (**pTsOH**, $T_m = 38\text{ °C}$), trietilfosfato (**TEP**, $T_m = -56.5\text{ °C}$), nitrato de cobalto (II) hexahidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel (II) hexahidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), diisocianato de hexametileno (HMDI) y polilisina (PL) se obtuvieron en Sigma-Aldrich, y se utilizaron sin tratamiento previo.

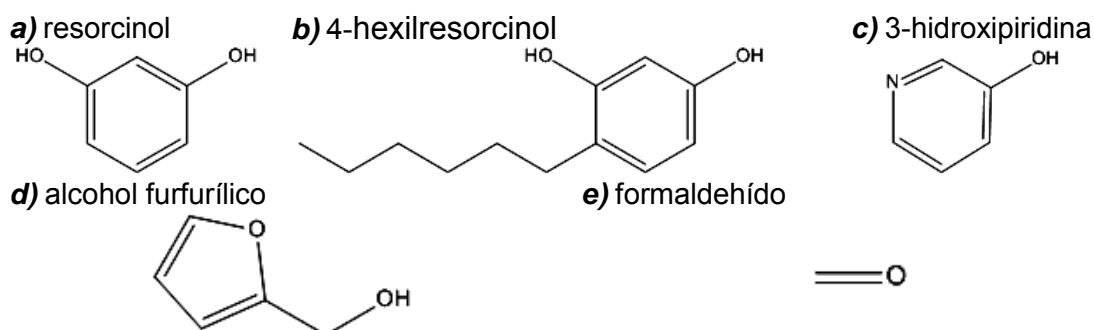


Figura 3.1. Precursores de carbono utilizados en esta memoria durante los procesos de condensación de resinas monolíticas.

El Carbón gráfico en escamas y los MWCNTs (90%, diámetro de $\sim 100\text{ nm}$, y longitud $5\text{-}9\text{ }\mu\text{m}$) también se compraron en Sigma Aldrich y se purificaron de acuerdo con lo descrito en el **Apartado 3.2.2.1**. El Carbón gráfico en escamas fue tratado para la obtención de GOx de acuerdo con el **Apartado 3.2.2.2**.

El medio Neurobasal™, el suplemento B-27, las sondas inmunofluorescentes, y los anticuerpos secundarios fueron obtenidos de Life-Technologies. Todos ellos se usaron sin tratamiento previos.

3.2.- METODOS DE PREPARACIÓN

3.2.1.- PREPARACIÓN DE DESs

En esta memoria se han obtenido dos tipos diferentes de disolventes eutécticos en función de la resina preparada (fenólica o furánica). En el primer caso, los disolventes eutécticos preparados además de actuar como medio de reacción y de agente director de estructura a través de un proceso de descomposición espinodal, incorporan uno o más precursores del carbón en su composición. En el segundo caso, para la formación de resinas furánicas, el disolvente eutéctico actúa como dispersante de los nanomateriales de carbono incorporados (MWCNTs, GOx), como catalizador, como disolvente del precursor, y como agente director de estructura en los procesos de descomposición espinodal.

3.2.1.1.- DESs RHRT (Capítulo 4, artículo I):

Los DESs RHRT se prepararon en viales de vidrio (con rosca) de 4 mL a partir de la mezcla física de los componentes individuales (resorcinol, 4-hexilresorcinol y bromuro de tetraetilamonio,), por calentamiento térmico a 90 °C durante 20 horas y a diferentes composiciones molares R:HR:T. Así, de acuerdo con la nomenclatura publicada y según la proporción R:HR:T se prepararon los siguientes DESs: DES100 (1.00:1:1), DES125 (1.25:1:1), DES150 (1.50:1:1), DES175 (1.75:1:1) y DES200 (2.00:1:1) con un aumento gradual del contenido en resorcinol en la mezcla.

3.2.1.2.- DESs RHyT (Capítulo 4, artículo II):

Los DESs RHyT se prepararon en viales de vidrio roscado de 4 mL a partir de la mezcla física de sus componentes individuales (resorcinol, 3-hidroxipiridina, y bromuro de tetraetilamonio) por calentamiento térmico a 90 °C durante 20 horas y a diferentes composiciones molares. Así, de acuerdo con la nomenclatura publicada, se preparó el DES-ReHy12 y DES-ReHy13 de acuerdo a las relaciones molares R:Hy:T de 1:2:1 y 1:3:1.75, respectivamente.

3.2.1.3.- DESs pTsOH·H₂O/TEP (Capítulo 5, artículo III):

El DES pTsOH·H₂O/TEP se obtuvo por tratamiento térmico (a 90 °C durante 30 min) de la mezcla física de los componentes individuales (pTsOH·H₂O y TEP) con una fracción molar 1:1.

3.2.2.- PREPARACIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBONO

3.2.2.1.- Purificación de MWCNTs

Previamente a su utilización, los MWCNTs comerciales se sometieron a un tratamiento con ácido nítrico concentrado con la finalidad de eliminar las impurezas procedentes de su síntesis y de funcionalizar sus paredes mediante la generación de grupos funcionales con oxígeno en sus extremos y en zonas de sus paredes [1]. El protocolo de purificación se describe brevemente a continuación. 800 mg de MWCNTs se introducen a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo al que se añaden 40 mL de HNO₃ concentrado (14 M). Tras una noche en agitación, la mezcla se calienta a reflujo durante 6 horas a 200°C (contadas a partir del momento que comienza el reflujo). Finalizado el proceso se dejan enfriar a temperatura ambiente, se filtran a vacío utilizando filtros de celulosa regenerada (tamaño de poro de 0.45 µm), y se lavan repetidamente con agua destilada hasta eliminar los restos ácidos, momento en que se mide un pH alrededor de 7 en la agua de lavado. A continuación se congelan y se liofilizan durante 24 horas.

3.2.2.2.- Proceso de obtención de GOx

El óxido de grafeno (GOx) utilizado en la memoria se sintetizó en el laboratorio a partir de carbón grafitico en escamas mediante un protocolo similar al descrito por Mann and col., [2], basado, a su vez en el método de Hummers y Offeman [3]. El tratamiento consiste en una oxidación fuerte de un material de carbono, con posterior neutralización, lavado y exfoliación, como se describe brevemente a continuación. Sobre un matraz de dos bocas se añaden 1 g de grafito en polvo y 23 mL de H₂SO₄ concentrado (18 M). A continuación, para mantener la temperatura por debajo de 20 °C, se comienza la agitación magnética vigorosa de la suspensión en baño de hielo y se añaden 3 g de KMnO₄, poco a poco. Tras el cambio de hielo por silicona, se calienta el matraz hasta 35 °C y una vez estabilizada la temperatura ésta se mantiene 30 minutos. En este punto, se añaden 46 mL de agua destilada, lo que provoca el incremento de la temperatura hasta 98 °C y la emisión de vapores de color morado. Se

1 Gutiérrez MC et al., "Macroporous 3D architectures of self-assembled MWCNT surface decorated with pt nanoparticles as anodes for a direct methanol fuel cell". *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (15), 5557-5560.

2 Patil AJ et al., "Aqueous Stabilization and Self-Assembly of Graphene Sheets into Layered Bio-Nanocomposites using DNA". *Advanced Materials* 2009, 21 (31), 3159-3164.

3 Hummers WS et al., "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemistry Society* 1958, 80 (6), 1339-1339.

selecciona la temperatura del baño a 98 °C y una vez estabilizada se mantiene 15 minutos, tras lo cual se apaga la calefacción y se añaden 140 mL de agua destilada y 10 mL de H₂O₂ al 30%. En este momento, se produce un burbujeo intenso y la disolución se aclara ligeramente. Se deja enfriar. La dispersión todavía caliente (40 °C aprox.) se separa en 6 tubos de centrifuga de 50 mL (35 mL aprox. en cada uno) y se centrifuga a 5000 rpm durante 5 minutos. Se separa el líquido por decantación. El material decantado se lava tres veces con HCl 5% (35 mL por tubo), y posteriormente cinco veces con acetona con el mismo método. El sólido final obtenido se deja secar toda la noche en una estufa de 60 °C.

Las dispersiones de GOx usadas en este trabajo se realizaron añadiendo 1 mL de agua destilada sobre 10 mg de GOx y sometiendo la dispersión resultante a un baño de ultrasonidos (Bandelin Sonorex, 350 W, 35 KHz) durante 2 horas. Finalmente, la dispersión se centrifuga a 3000 rpm (Eppendorf centrifuge 5810R) durante 20 minutos para eliminar el material no exfoliado que queda decantado en el fondo.

3.2.2.3.- Síntesis de Composites de Nanohilos de NiCo₂O₄/GOx (Apéndice II)

La síntesis asistida por microondas se utilizó para la obtención de un nanocomposite de nanopartículas ultrafinas y nanohilos de NiCo₂O₄ depositado sobre láminas de GOx obtenido en el laboratorio. (**Apartado 3.2.2.2**). El composite se estudió como electrodo en supercondensadores (**Apéndice II**).

Para la síntesis de los nanocomposites se disolvieron 145 mg (0.5 mmol) de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 292 mg (1.0 mmol) de Co(NO₃)₂·6H₂O y 90 mg (1.5 mmol) de urea en 10 mL de la dispersión de GOx (**Apartado 3.2.2.2**). La dispersión obtenida se introdujo en un tubo de vidrio de microondas cubierto con un tapón de Teflón y se trató a 160 °C durante 30 min bajo radiación de MW en un equipo *CEM Discover* a frecuencia de 2.45 GHz. El precipitado obtenido fue centrifugado, lavado con agua destilada tres veces y secado a 60 °C toda la noche. El producto seco se trató térmicamente a 300 °C durante 5 h y se almacenó en un desecador hasta su uso en aplicaciones como electrodo para supercondensadores (**Apéndice II**).

3.2.3.- PREPARACIÓN DE HMCs A PARTIR DE DESs PRECURSORES DE CARBONO (CAPITULO 4)

En esta memoria se prepararon varios xerogeles en forma de HMCs a partir del acoplamiento de la reacción de policondensación de DESs derivados de resorcinol (con formaldehído) con un proceso de descomposición espinodal. El ajuste de las condiciones iniciales (p.ej. la relación molar de los componentes iniciales, o la cantidad de catalizador) permite el control de las cinéticas de ambos procesos para conseguir estructuras porosas jerárquicas bicontinuas.

3.2.3.1.- HMCs a partir de DESs de RHRT (Artículo I)

Para obtener DES con propiedades de tamiz molecular en la adsorción selectiva de CO₂, se prepararon distintas resinas mediante la policondensación de cinco DES RHRT (DES100, DES125, DES150, DES175, DES200, **Apartado 3.2.1.1**) con formaldehído comercial al 37 % en proporción molar 2:1 respecto a la suma de moles de precursores aromáticos. Para cada DES, la reacción se catalizó en medio básico por la adición de 15.5 µL de una disolución de Na₂CO₃ (en concentraciones de 140, 180 ó 220 mg mL⁻¹) por cada de mol de precursor aromático hasta obtener un total de 15 resinas. Los componentes de la mezcla se agitaron para su homogeneización en un vortex durante 5 min, y la mezcla resultante se sometió a un proceso de curado con un tratamiento térmico de 2 h a temperatura ambiente, 6 h a 60 °C y finalmente, 7 días a 90 °C.

Las resinas resultantes se lavaron tres veces en agua destilada (35 mL). Este proceso permitió la recuperación de la totalidad del bromuro de tetraetilamonio. Una vez secos, los geles fueron calcinados bajo atmósfera de N₂ utilizando una rampa de calentamiento de 1.0 °C min⁻¹. Esta rampa es interrumpida en dos ocasiones durante 4 h con el fin de mantener ese tiempo la temperatura del horno en un primer lugar a 210 °C y, posteriormente a 800 °C para llevar a cabo el proceso de carbonización. A continuación, se deja enfriar de forma natural hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.2.3.2.- HMCs a partir de DESs de RHyT (Artículo II)

Con el fin de funcionalizar los HMCs con nitrógeno y aumentar así la afinidad de los mismos por CO₂, se prepararon los DESs DES-ReHy12 y DES-ReHy13 según lo descrito en el **Apartado 3.2.1.2**. Sobre los DESs preparados se añadió una disolución de formaldehído comercial al 37 % en proporción molar 2:1 respecto a la suma de

moles de precursores aromáticos. La reacción se catalizó en medio básico añadiendo 15.7 μL de disolución de Na_2CO_3 (140 mg mL^{-1}) por cada de mol de precursor aromático (R + Hy). Los componentes de la mezcla se homogeneizaron en un vortex durante 5 min, y la disolución resultante se sometió a un proceso de curado con un tratamiento térmico de 2 h a temperatura ambiente, 6 h a 60 °C y finalmente, 7 días a 90 °C.

Las resinas resultantes se lavaron tres veces en agua destilada (35 mL). Este proceso permitió la recuperación de la totalidad del bromuro de tetraetilamonio. Una vez secos, los geles fueron calcinados bajo atmosfera de N_2 utilizando una rampa de calentamiento de 1.0 °C min^{-1} . Esta rampa es interrumpida en dos ocasiones durante 4 h con el fin de mantener ese tiempo la temperatura del horno en un primer lugar a 210 °C y, posteriormente a otra temperatura (450, 500, 600, 700 u 800 °C) para analizar la influencia de la misma en el proceso de carbonización. A continuación las muestras se dejaron enfriar de forma natural hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los carbones así obtenidos se denominaron HNMCs.

3.2.4.- PREPARACIÓN DE HMCs BASADOS EN RESINAS FURÁNICAS DOPADAS Y REFORZADAS (CAPITULO 5, ARTÍCULO III)

En esta memoria se prepararon varios xerogeles en forma de HMCs a partir de la reacción de policondensación del alcohol furfúrico en presencia de un DES de pTsOH·H₂O/TEP con capacidad de promover dicha reacción, de dispersar nanomateriales de carbono como refuerzo (p.ej. MWCNTs) y de incorporar un elemento dopante como fósforo a partir de TEP. El acoplamiento de la reacción de policondensación con el proceso de descomposición espinodal es capaz de introducir macroporosidad (y jerarquía) a las resinas (y HMCs) preparados. Por otro lado, la presencia de los nanomateriales de carbono bien dispersos en el DES inicial, con alto contenido en fósforo, y la completa disolución de alcohol furfúrico en el mismo medio de reacción permite la preparación de HMCs de estructura altamente homogénea, con un refuerzo y funcionalizados con especies de fósforo. El ajuste de las condiciones iniciales (p.ej. la relación molar inicial de los componentes o la cantidad de catalizador) permite el control de las cinéticas de ambos procesos para conseguir estructuras porosas jerárquicas bicontinuas.

Sobre 1 g del DES pTsOH·H₂O/TEP con una proporción molar (1:1) (**Apartado 3.2.1.3**), se añadieron 50 mg de MWCNTs funcionalizados preparados en este trabajo (**Apartado 3.2.2.1**) y se dispersaron mediante agitación magnética

durante toda la noche. Tras extraer el imán agitador, se añadieron 177 μL de FA y se homogeneizó la muestra con un vortex hasta conseguir la completa disolución del alcohol. La mezcla obtenida se sometió a un proceso de curado suave a 37 $^{\circ}\text{C}$ durante 8 h seguido de un tratamiento a 90 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 días. Una vez secas, las resinas se calcinaron en atmósfera de N_2 utilizando una rampa de calentamiento de 1.0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Esta rampa fue interrumpida en dos ocasiones durante 4 h con el fin de mantener ese tiempo la temperatura del horno en un primer lugar a 210 $^{\circ}\text{C}$ y, posteriormente a 800 $^{\circ}\text{C}$ para llevar a cabo el proceso de carbonización. A continuación se deja enfriar de forma natural hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los carbones así obtenidos se denominaron HMCCs.

3.2.5.- SCAFFOLDS DE CARBONO MEDIANTE LA METODOLOGÍA ISISA **(CAPITULO 6, ARTÍCULO IV)**

Los materiales empleados como scaffold de crecimiento de tejido nervioso se prepararon mediante el autoensamblado de una suspensión de láminas de óxido de grafeno (**Apartado 3.2.2.2**). Para ello, 0.9 mL de una dilución 1:1 v/v de la suspensión acuosa *stock* de GOx (1 wt%) se incorporaron en una jeringuilla de insulina de 1 mL. A continuación se introdujo la jeringuilla en un baño de nitrógeno líquido (-196 $^{\circ}\text{C}$) a velocidad controlada (0.9 mm min^{-1}) para provocar un congelado unidireccional sobre la muestra (**Figura 3.2**). Tras el proceso de congelado, la jeringuilla fue cortada en pequeños cilindros (4.5 mm en diámetro y 3 mm de altura aproximadamente) mediante criofractura. Los monolitos resultantes fueron liofilizados mediante un módulo de liofilizado ThermoSavant MicroModulyo.

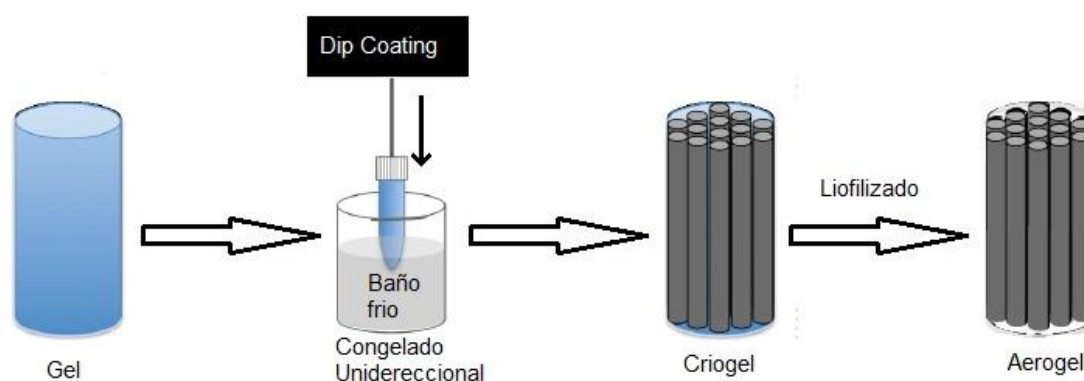


Figura 3.2. Esquema del procedimiento ISISA.

Los aerogeles obtenidos se trataron con vapores de HMDI a 37 $^{\circ}\text{C}$ durante 6 días (**Figura 3.3a**) para reforzar la estructura mediante el entrecruzamiento del GOx. Tras el proceso de entrecruzamiento, las muestras se airearon en la vitrina durante 24 h para eliminar los restos de HMDI no reaccionado y se sometieron a tratamiento

térmico

200 °C durante 30 min.

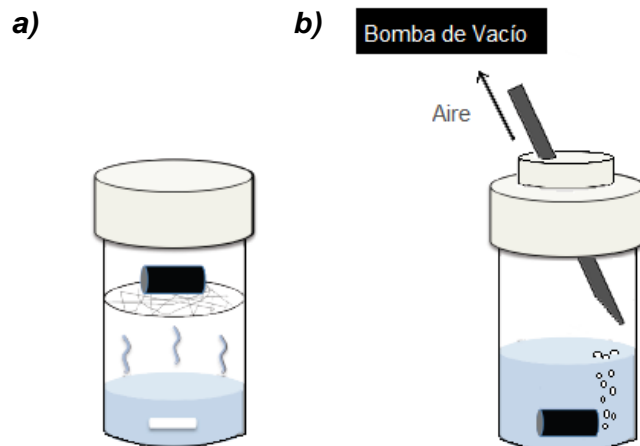


Figura 3.3. Esquema del procedimiento de a) entrecruzamiento de scaffolds mediante vapores de HDMI y b) de infiltración con agua estéril apta para cultivo tisular.

Para su utilización en cultivos celulares, los aerogeles se esterilizaron con radiación UV durante 20 min y se infiltraron con polilisina ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) disuelta en una disolución salina de tampón fosfato (PBS, pH= 7.4), a vacío durante 1 h. El proceso de infiltrado a vacío (**Figura 3.3b**) tiene como fin garantizar la adsorción homogénea de polilisina en todo el HMC y de asegurar posteriormente la completa inmersión del scaffold en el medio de cultivo (Neurobasal™). Posteriormente, y en campana de flujo laminar para evitar contaminación, los aerogeles se lavaron con agua esterilizada para cultivo celular, tras lo que se secaron parcialmente para prevenir el colapso de la estructura por secado excesivo.

Para analizar los efectos del material sobre el cultivo sin interferencia de la estructura porosa, se prepararon además films de GOx. Sobre un cubreobjetos circular de vidrio se depositó la suspensión de GOx durante 1 min, tras lo cual se hizo girar a 3600 rpm durante otro minuto con ayuda de un *spin-coating*. Posteriormente se sometió a un tratamiento térmico de 200 °C durante 30 min. Antes de su utilización en cultivo celular el film fue esterilizado con radiación UV durante 20 min e incubadas en una solución estéril de polilisina ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) disuelta en una disolución salina de tampón fosfato (PBS, pH= 7.4), a vacío durante 1 h.

3.3.- MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1.- CARACTERIZACIÓN DE DESs

La caracterización de los DESs se realizó mediante dos técnicas diferentes. La primera, con el análisis de los cambios en los desplazamientos químicos de los ^1H de los componentes de los DESs (tras su formación) mediante $^1\text{HRMN}$. Los cambios aparecidos respecto a las señales de los compuestos puros muestran la aparición de nuevas interacciones tras la formación de los DESs. Por otro lado, la medida del punto de fusión a través de un DSC permite conocer el rango de temperaturas de utilización óptimos para los DESs.

3.3.1.1.- $^1\text{H RMN}$, Resonancia Magnética Nuclear de protones

Los espectros de $^1\text{HRMN}$ se obtuvieron con un instrumento Burkher spectrometer DRX-500. Unas gotas del DES correspondiente se introdujeron en capilares tubulares de vidrio que fueron sellados a la llama. A continuación, el capilar sellado se introdujo en un tubo de RMN que se rellenó con un disolvente deuterado como referencia externa (usualmente CDCl_3).

3.3.1.2.- DSC, Calorimetría Diferencial de Barrido

Las medidas se obtuvieron con un instrumento de *TermoAnálisis* modelo DSC Q-100 system. Para ello, se dispusieron unas gotas del DES en una cápsula de aluminio bajo atmósfera de N_2 . Las cápsulas se sellaron en el horno, y se estabilizaron a $20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min. A continuación, se las sometió a dos ciclos de enfriamiento (hasta $-90\text{ }^\circ\text{C}$) / calentamiento (hasta $90\text{ }^\circ\text{C}$) a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.2.- CARACTERIZACIÓN DE RESINAS Y CARBONES

La caracterización de las resinas tiene como objeto analizar el grado de condensación y entrecruzamiento alcanzado por las resinas preparadas, así como los grupos funcionales implicados en estas reacciones.

3.3.2.1.- FTIR, Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

Las resinas se molieron en seco en mortero de ágata. Aproximadamente, unos 5-10 mg del polvo se mezclaron con unos 100 mg de KBr hasta conseguir una mezcla homogénea. A continuación la prensa se mezcló en una pastilla mediante la ayuda de

un pistón hidráulico bajo altas presiones. El instrumento de medida utilizado fue un Burkert modelo IFS60v.

3.3.2.2.- ^{13}C RMN, Resonancia Magnética Nuclear de Carbón

Las medidas de ^{13}C CPMAS-RMN se obtuvieron con un espectrómetro BurkertAV-400WB utilizando una secuencia estándar de polarización cruzada de pulso. Para la realización de los experimentos se utilizaron unos 120 mg de la muestra molida en un mortero de ágata e introducida en el portamuestras para su análisis.

3.3.3.- CARACTERIZACIÓN DE CARBONES

3.3.3.1.- SEM y EDX, Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de rayos X de Electrones secundarios

Las micrografías y demás medidas se obtuvieron con un microscopio Hitachi S-4700. Las muestras se fragmentaron mediante fracturas limpias. Los fragmentos obtenidos de pequeño volumen (2 x 2 x 2 mm) se adhirieron al portamuestras mediante el uso de cinta adhesiva de carbón y pintura de carbón al agua (graphite adhesive 112, Electron Microscopy Sciences, USA).

3.3.3.2.- TEM, Microscopía Electrónica de Trasmisión

Las medidas se obtuvieron con un microscopio JEOL2000, operando a 20 KeV. Las muestras se molieron en un mortero de ágata. Una pequeña parte del polvo resultante se dispersó en agua destilada a muy alta dilución. A continuación, se extrajo una gota de esta dispersión y se soportó sobre la rejilla (previamente cubierta con parafina) y se dejó evaporar el agua.

3.3.3.3.- Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción se recogieron en un difractómetro *Bruker D8 Advance* que utiliza Cu-K_α como fuente de radiación utilizando 0.02° de tamaño de paso y 1.5 s de tiempo de integración. Aproximadamente, unos 120 mg de cada muestra a analizar se molieron en mortero de ágata y se depositaron en el portamuestras de vidrio de unos 8 cm^2 .

3.3.3.4.- XPS, Espectroscopía electrónica de Rayos X

Las medidas se obtuvieron con un espectrómetro VG ESCALAB 200R, equipado con un analizador electrónico hemisférico con una fuente de 120 W de rayos X, bajo la K_α de Aluminio ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$, $1\text{ eV} = 1.6302 \cdot 10^{-19}\text{ J}$). La muestra fue molida en un

mortero de ágata. Una pequeña cantidad del polvo fue pegada sobre un portamuestras de 8 mm de diámetro.

3.3.3.5.- ^{31}P RMN, Resonancia magnética nuclear de Fósforo

Las medidas de ^{31}P CPMAS-RMN se obtuvieron con un espectrómetro Bruker AV-400WB utilizando una secuencia estándar de polarización cruzada de pulso. Unos 120 mg de la muestra fueron molidos en un mortero de ágata e introducidos en el portamuestras.

3.3.3.5.- TXRF, Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total

Para llevar a cabo dicha medida, se molieron las resinas obtenidas, y se realizó una digestión de las muestras en vaso abierto usando HNO_3 en bloque calefactor a $120\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la disolución total de la muestra.

3.3.3.6.- Caracterización textural

La adsorción de gases es la técnica más empleada a la hora de caracterizar la textura porosa de un material. Para llevar a cabo las medidas de adsorción de gases, los carbones obtenidos fueron molidos en un mortero de ágata. De forma previa a todas las medidas, las muestras fueron sometidas a desgasificación mediante vacío dinámico (ca. 10^{-5} Torr) a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas. A continuación, se llevaron a cabo isotermas de adsorción-desorción de N_2 a una temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (usando un dispositivo ASAP 2020 de Micromeritics) e isotermas de adsorción-desorción de CO_2 a una temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$ (usando un dispositivo Tristar 3200 de Micromeritics).

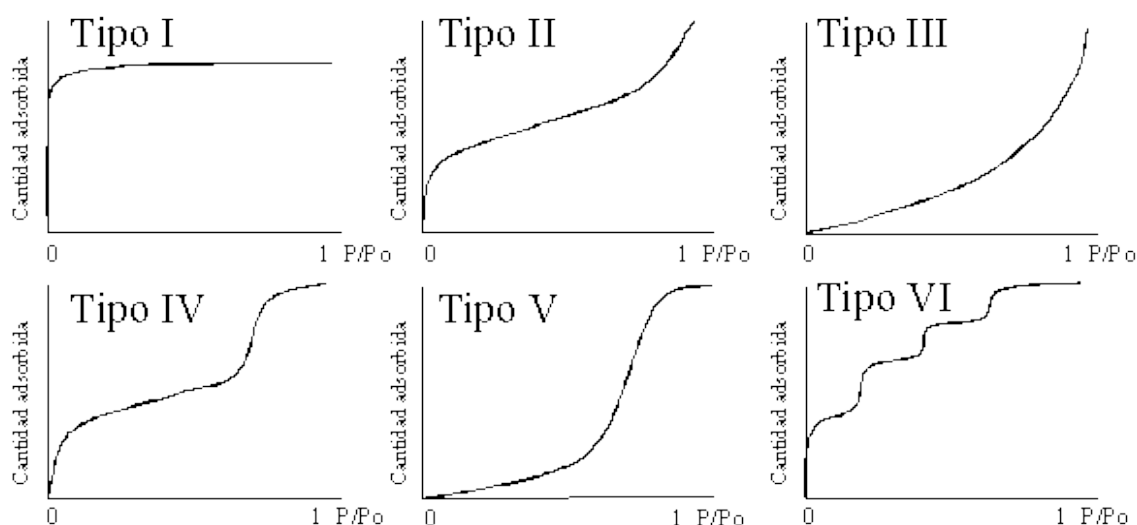


Figura 3.4. Representación de la forma características de las distintas isotermas de adsorción.

Las isothermas de adsorción se definen como la cantidad de gas adsorbido (en mmol g^{-1} o $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) por un material poroso a diferentes presiones relativas del adsorbato, en un volumen y a una temperatura determinada.

Las isothermas de adsorción pueden tener formas muy diversas ya que la forma es característica del tipo de adsorción que se está produciendo y de la textura porosa del material. En 1985, la IUPAC creó la clasificación general para las formas de las isothermas que se puede ver a continuación (**Figura 3.4**). De este modo, un primer análisis cualitativo de la isoterma es de gran ayuda a la hora de discernir la porosidad de las muestras.

La isoterma *Tipo I* crece rápidamente a bajas presiones relativas y alcanza una meseta a altas. Es característica de un proceso de fisisorción en sólidos microporosos o de un proceso de quimisorción con un determinado número de centros activos que son ocupados progresivamente por las especies adsorbidas. El estrecho rango de presiones parciales para alcanzar el plató es un indicativo del estrecho rango de tamaños de poro. De igual modo, el amplio rango del plató con forma horizontal es indicio de una pequeña área superficial.

La isoterma *Tipo II* tiene forma sigmoidea y es característica de materiales no porosos o macroporosos en la que se produce una adsorción mono-multicapa. El continuo crecimiento que se observa en este tipo de isothermas indica la formación de una capa adsorbida cuyo espesor incrementa progresivamente con el aumento de presión relativa del adsorbato. Tras el primer cambio de pendiente de esta isoterma se considera que ha concluido la formación de la monocapa y comienza la formación de la multicapa.

La isoterma *Tipo III* es poco habitual y se produce cuando las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son muy débiles.

La isoterma *Tipo IV* se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis a partir de presiones relativas intermedias debido a fenómenos de capilaridad y condensación. Se trata de isothermas características de materiales que presentan microporos y mesoporos. Dependiendo de la forma de estos, el ciclo de histéresis cambia. Como la zona de la isoterma donde se produce el llenado de la monocapa no se ve afectada por la zona de condensación capilar (normalmente ocurre a presiones relativas superiores a 0.4) estas isothermas son adecuadas para el cálculo de superficies específicas.

La isoterma *Tipo V* se asocia también a interacciones débiles entre adsorbente y adsorbato, y su ciclo de histéresis se asocia con mecanismos del llenado y vaciado de los poros.

Finalmente, la *Tipo VI* presenta una forma escalonada asociada con una adsorción por etapas o capa a capa en superficies de alta uniformidad y orden.

El análisis matemático de las isotermas de adsorción permite interpretar las isotermas de forma cuantitativa aportando información concreta sobre la textura porosa de los carbones. En esta Tesis, se aplicó el modelo BET a las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para determinar el área específica BET (S_{BET}) y se calculó el volumen total de poros usando un único punto (*single point method*, en inglés). Aplicando las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Stoeckli-Ballerini a las isotermas de adsorción-desorción de CO_2 se determinó el volumen de microporo (W_0), la anchura media de los microporos, L_0 , y la energía característica de cada material, E_0 . A continuación, se detallan los diferentes modelos aplicados.

A) Superficie específica BET y cálculo del volumen total de poros

El método BET es un desarrollo matemático para el análisis de la adsorción en multicapa, y tiene como objetivo la descripción de la adsorción de un gas sobre una superficie sólida. Fue desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, publicado en un artículo en 1938 [4]. Es considerado como una extensión de la teoría de Langmuir [5], donde se consideraba la formación de una única capa. En este caso partimos de tres suposiciones:

- Las moléculas de gas se adsorben en la superficie del sólido, disponiéndose en capas, unas sobre otras, indefinidamente.
- Las diferentes capas de adsorción no interactúan entre sí.
- La teoría se aplica a todas las capas de adsorción

De estas tres suposiciones se infiere la hipótesis sobre el mecanismo de adsorción. La adsorción de cada molécula de gas con la superficie del sólido está relacionada con una única y bien definida energía de adsorción. Tras la formación de la primera monocapa, la siguiente se establecerá directamente sobre ésta, considerando que cada molécula adsorbida inicialmente funcionara ahora como nuevo centro activo.

4 Brunauer S et al., "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60, 309-319.

5 Langmuir I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *Journal of the American Chemical Society* 1918, 40, 1361-1403.

La capa más externa estará en equilibrio con la fase gaseosa y la adsorbida. Esto es la tasa de adsorción-desorción será similar para todas las moléculas de una misma capa, y vendrá relacionada con el calor de vaporización del gas. El calor de adsorción en la primera capa sobre el sólido será distinto al de las siguientes capas, las cuales se asume que son todas similares y están representadas como fases condensadas, por tanto, el calor de adsorción relacionado con estas será el de licuefacción. La presión de saturación es aquella donde el número de capas adsorbidas tiende a infinito, lo que equivale a que la superficie sólida está inmersa en la fase líquida. La ecuación linealizada que representa este modelo es:

$$\frac{P}{n(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad \text{Ecu. 3.1}$$

Donde n es la concentración adsorbida, n_m es la concentración adsorbida correspondiente a la saturación, P es la presión parcial del gas, P^0 es la presión de saturación del gas y C es un parámetro del modelo relacionado con las constantes de adsorción de las capas sucesivas.

Aplicando el modelo BET a la isoterma de adsorción-desorción de N_2 se determinó el área específica (S_{BET}) de las muestras. De la representación de $\frac{1}{n[(P^0/P)-1]}$ frente a P/P^0 se puede obtener el valor de n_m y con él el valor de S_{BET} :

$$S_{BET} = \frac{n_m N s}{V m} \quad \text{Ecu. 3.2}$$

Donde N es el número de Avogadro, s es el área de sección transversal de la molécula sonda, V es el volumen molar del adsorbato y m la masa de adsorbente.

El volumen total de poros, V_T , de las muestras se determinó a partir del método de “un solo punto” empleando también los datos de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 .

B) Volumen de microporos, energía característica y anchura media de microporo

Para calcular el valor del volumen de microporos, W_0 , se empleó la ecuación de Dubinin-Radushkevich [6], aplicada a las isotermas de adsorción-desorción de CO_2 en la zona de bajas presiones relativas. Para llegar a la isoterma en función de los volúmenes se parte de la expresión:

6 Dubinin MM et al., “The equation of the characteristic curve of the activated charcoal”. *Proc. Acad. Sci. USSR Physical Chemical Section* 1947, 55, 331–337.

$$\frac{n}{n_m} = \exp \left[\frac{-RT \ln (P^0/P)^2}{(\beta E_0)^2} \right] \quad \text{Ecu. 3.3}$$

Donde n es el número de moles adsorbidos, n_m es el número de moles adsorbidos correspondiente a la saturación, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, P la presión parcial del gas, P^0 es la presión saturación del gas, β es el coeficiente de afinidad y E_0 es la energía característica. Teniendo en cuenta que el volumen del poro (W_0) puede relacionarse con n_s , gracias a peso molecular (M) y densidad del líquido del adsorbato según la expresión:

$$W_0 = \frac{n_m M}{\rho} \quad \text{Ecu. 3.4}$$

Se puede obtener la expresión:

$$\log_{10} n = \log_{10} n_s - D \log_{10} (p_s/p)^2 \quad \text{Ecu. 3.5}$$

Donde D es una constante que viene dada por

$$D = \left(\frac{T R}{\beta E_0} \right)^2 \quad \text{Ecu. 3.6}$$

La representación gráfica de la **ecuación 3.5** es una línea recta de cuya intersección con el eje de ordenadas se puede obtener el volumen de microporos W_0 . Además, a partir del valor de la pendiente de esta gráfica es posible obtener también la energía característica del sistema E_0 .

En 1991 Stoeckli-Ballerini [7] introdujeron una ecuación empírica que relaciona la anchura media de los microporos, L_0 con E_0 :

$$L(nm) = \frac{10.8}{(E_0(KJ mol^{-1}) - 11.4)} \quad \text{Ecu. 3.7}$$

Esta ecuación es válida sólo para valores de E_0 entre 42 y 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En casos en los que el valor de E_0 es menor, se emplea la ecuación de Dubinin:

$$L(nm) = \frac{24}{E_0(KJ mol^{-1})} \quad \text{Ecu. 3.8}$$

7 Stoeckli F et al., "Evolution of microporosity during activation of carbon" *Fuel* 1991, 70 (4), 557-559.

3.4.- EVALUACIÓN DE PROPIEDADES

3.4.1.- ADSORCIÓN DE GASES (CO₂, CH₄, N₂) Y SELECTIVIDAD

Para evaluar la capacidad como adsorbentes de los diferentes materiales de carbono preparados en esta memoria, se llevaron a cabo isotermas de adsorción-desorción de una selección de gases (N₂, CO₂, CH₄) en un dispositivo de Micrometrics Tristar 3020 en un rango de presiones de 0.1-900 Torr. El analizador fue equipado con un transductor con una capacidad de hasta 1000 mmHg (y una precisión del 0.15%). Las condiciones de desgasificación fueron las mismas que las usadas en las medidas para la caracterización textural. Las condiciones de medida fueron programadas de forma estricta, de modo que se aseguró que todos los puntos de medida tomados estuvieran en condiciones de equilibrio. Además, la temperatura fue controlada mediante un baño de silicona en constante reflujo. Los gases empleados fueron ultrapuros (comprados a Air Products, 99.9992%).

3.4.1.1.- Entalpía de adsorción a volumen constante

La entalpía de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza de la interacción entre el adsorbato y la superficie del material adsorbente. A volumen constante puede determinarse la entalpía de adsorción, ΔH_{ad}^0 , aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a los datos obtenidos de las isotermas de los diferentes gases:

$$\partial(\ln P) = -\frac{\Delta H_{ad}^0}{R} \partial\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecu. 3.9}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, P la presión y T la temperatura.

3.4.1.2.- Evaluación de la selectividad frente a diferentes gases

La selectividad de los diferentes materiales para adsorber un gas o un gas de una mezcla de gases fue obtenida mediante los diferentes métodos que se detallan a continuación.

A) Relación de la adsorción máxima en equilibrio

En este caso, la selectividad del material analizado para adsorber un gas fue calculada como el ratio entre la cantidad de gas adsorbida en condiciones de equilibrio de los diferentes gases que se estuvieran comparando. Las isotermas fueron medidas a 25 °C y 1 atm y en condiciones de equilibrio.

B) Constantes y selectividad de Henry

Las constantes de Henry fueron obtenidas mediante el ajuste de los datos de adsorción a una expresión tipo Virial:

$$\ln \frac{P}{V} = A_0 + A_1 V + A_2 V^2 \quad \text{Ecu. 3.10}$$

Donde P es la presión, V es la cantidad adsorbida y A_i son los coeficientes del Virial requeridos para describir adecuadamente la isoterma. A partir de estos resultados la constante de Henry puede ser calculada como:

$$K = \exp [-A_0] \quad \text{Ecu. 3.11}$$

Para calcular la selectividad (S_{ij}) de dos componentes i y j a una temperatura dada usamos:

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad \text{Ecu. 3.12}$$

Donde K_i y K_j son las constantes de Henry para los gases i y j obtenidas de sus respectivas isothermas.

C) Método IAST

En los Artículos I y II se ha utilizado el método IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) para predecir la selectividad del material frente a una mezcla real de gases. Este método ha demostrado ser extraordinariamente útil, pues permite la predicción del comportamiento de cualquier combinación de gases a partir de las isothermas de adsorción de cada uno de los componentes puros [8]. En este caso, para llevar a cabo la integral necesaria en el método IAST se ajustaron las isothermas de los distintos gases que conforman la mezcla teórica mediante la ecuación de Jensen [9].

8 Myers AL et al., "Prediction of the adsorption isotherm by the principle of corresponding states". *AIChE Journal* 1965, 11, 121–127.

9 Jensen CRC et al., "An Isotherm Equation for Adsorption to High Pressures in Microporous Adsorbents" *Langmuir* 1996, 12, 2866–2867.

3.4.2.- PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS: SUPERCONDENSADORES

En el **apéndice I** de esta memoria puede encontrarse una descripción de los fundamentos de un condensador.

3.4.2.1.- Generalidades

En la caracterización de materiales como electrodos en supercondensadores se usó un potenciostato/galvanostato automático modelo PGSTAT30 (Autolab) con un Booster 10 A (Autolab) en las medidas a altas corrientes. Se usaron dos sistemas o celdas electroquímicas según el ensayo. Todos los potenciales que aparecen en esta memoria están referidos al electrodo reversible de hidrógeno (RHE). Antes de su uso, los electrodos de carbón vítreo se pulieron con una dispersión de alúmina (0.05 mm de tamaño de partícula) hasta un acabado de espejo. A continuación se introdujeron en un baño de ultrasonidos en etanol y se lavaron varias veces con agua destilada.

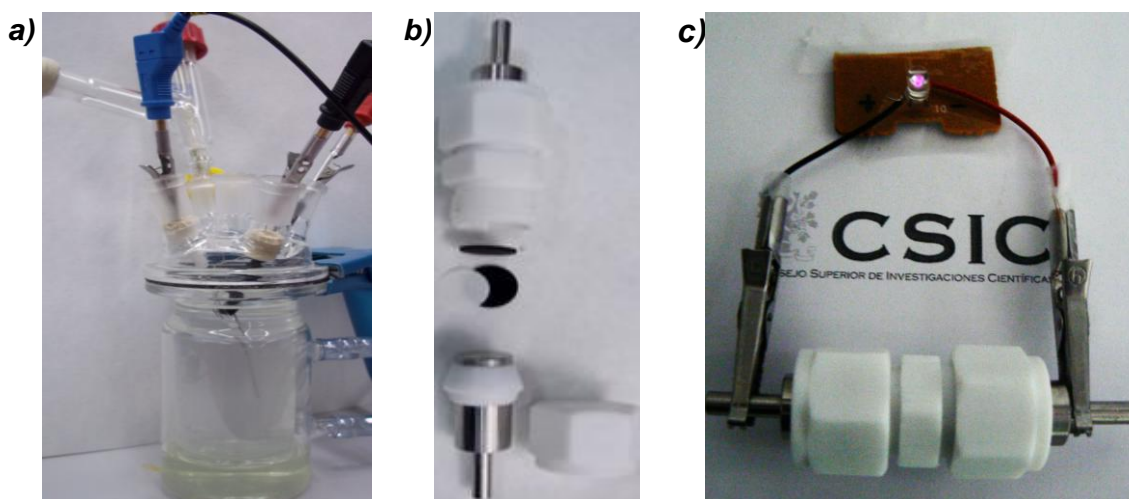


Figura 3.5. Imágenes de los dos tipos de configuración usados a) celda de tres electrodos b) dispositivo Swagelok® abierto y c) dispositivo Swagelok® conectado a un LED IR (tensión umbral 1.4 V y potencia 30 mW) en funcionamiento (**Capítulo 5**).

Se han empleado dos configuraciones diferentes para realizar las medidas.

A) Configuración de tres electrodos

El sistema de medida consta de un vaso con cinco bocas (**Figura 3.5a**), donde se dispone el electrolito y tres electrodos:

- *Electrolito:* En el trabajo desarrollado en el **capítulo 5**, el electrolito empleado fue H_2SO_4 2 M. En las medidas desarrolladas en el **apéndice II** el electrolito empleado fue KOH 2 M.
- *Electrodo de referencia (RE):* Ag/AgCl (KCl sat.)

- *Contra electrodo (CE)*: constituido por una lámina de platino.
- *Electrodo de trabajo (WE)*: Para el trabajo descrito en el **capítulo 5** se preparó una dispersión mediante agitación con ultrasonidos de una mezcla de 5 mg de HMCC molido, 175 μL de etanol absoluto y 45 μL de Nafion 5%. A continuación, dicha dispersión se depositó sobre un electrodo de carbón vítreo de 6 mm de diámetro formando un film por evaporación. En el trabajo del **apéndice II** la dispersión se formó a partir de la mezcla del nanocomposite $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{GO}$ finamente molido (40 mg) con negro de carbono (5 mg) y fluoruro de polivinilideno (PVDF, 5 mg). Dicha mezcla física fue suspendida en 150 μL N-metil-2-pirrolidona y tratada en un baño de ultrasonidos durante 2 h. A continuación una gota de dicha suspensión se depositó sobre un electrodo de carbón vítreo. La carga de masa sobre electrodo fue aproximadamente 4 mg cm^{-2} de electrodo.

Esta configuración se empleó para realizar una evaluación preliminar de los materiales mediante medidas de voltamperometría cíclica (CV), las cuales tuvieron como objeto la determinación de la ventana de potencial ofrecida por el material en el electrólito seleccionado. Además se utilizó, para desarrollar las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés).

B) Configuración de 2 electrodos (celda Swagelok®)

El dispositivo consta de un electrólito, dos electrodos y una membrana separadora entre ellos (**Figura 3.5b**).

- *Electrólito*: En el trabajo desarrollado en el **capítulo 5**, el electrólito empleado fue H_2SO_4 2 M.
- *Electrodos*: Se obtuvieron a partir de los HMCCs por redimensionamiento de las piezas monolíticas, mediante lijado de su superficie hasta obtener discos de 12 mm de diámetro y 1.5 mm de altura (32 mg por electrodo). A continuación, ambas piezas se infiltraron a vacío con la disolución electrolítica, y finalmente se montaron sobre cada uno de los colectores de corriente, de acero inoxidable, de la celda Swagelok®.
- *Separador*: entre los dos carbones se introdujo una membrana de Teflón con un tamaño de poro de 20 μm .

La configuración de dos electrodos se utilizó para realizar medidas de cronopotenciometría cíclica (CP), con las que se obtienen los parámetros característicos de un supercondensador (ver siguiente apartado).

En la disposición de una celda tipo Swagelok® las conexiones se disponen dos a dos. Esto es, uno de los electrodos actúa como los electrodos de trabajo y auxiliar al mismo tiempo, mientras que el otro electrodo actúa como contraelectrodo y electrodo de referencia simultáneamente. En la **Figura 3.5.c** se muestra el dispositivo Swagelok® conectado a un LED IR en funcionamiento.

3.4.2.2.- Ensayos Electroquímicos

A) Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas y versátiles. En esta técnica se mide la corriente resultante en el electrodo de trabajo cuando se varía de manera continua el potencial de una interfase electrodo-disolución.

La respuesta voltamperométrica se representa en un diagrama i-V. Durante la medida se barre un rango de potenciales en un tiempo concreto, partiendo de un potencial inicial (E_0) hasta llegar a un potencial en el cual se invierte la dirección del barrido (E_{inv}). Seguidamente, se continúa el barrido hasta alcanzar un potencial final (E_f), que suele coincidir con E_0 . A este barrido se le llama ciclo. Los ciclos se pueden aplicar a distintas velocidades ($V s^{-1}$) y en repetidas ocasiones.

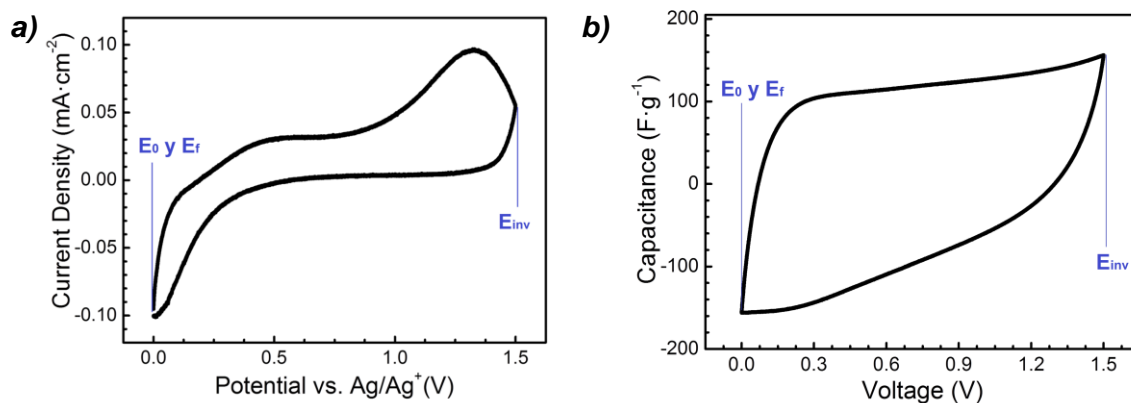


Figura 3.6. Voltagramas de las muestras descritas en el **capítulo 5** a) usando una configuración de tres electrodos ($0.05 mV s^{-1}$) y (b) en un dispositivo Swagelok® ($5 mV s^{-1}$). En ambos casos se usó H_2SO_4 2 M como electrolito.

Esta técnica es complementaria a la cronopotenciometría cíclica ya que permite discernir la presencia o no de procesos faradaicos en los supercondensadores. Los voltamperogramas de los condensadores electroquímicos de doble capa con un comportamiento puramente electrostático son cuadrados. No obstante, la forma del voltamograma se ve afectada por la presencia de fenómenos pseudocapacitivos y de resistencia en la celda. La resistencia de la celda conlleva la inclinación de los voltamogramas, mientras que las contribuciones faradaicas implican la aparición de

picos correspondientes a la reducción u oxidación del electrodo o alguna especie electroactiva del electrólito en la superficie del mismo.

Si se usan electrodos de elevada masa cuya superficie no es homogénea las contribuciones faradaicas, esto es, las posibles reacciones de reducción-oxidación que se produzcan en la superficie de los mismos se podrían ver enmascaradas, especialmente por los efectos de doble capa. Estos efectos se pueden ver magnificados si se emplean celdas de dos electrodos. Por este motivo esta técnica se ha realizado empleando tanto la configuración de tres electrodos como la de dos electrodos (**Apartado 3.4.2.3**). Los voltamogramas medidos en celdas de tres electrodos dan información sobre los procesos redox y se han empleado para la determinación de la ventana de potencial óptima a emplear en la evaluación de los supercondensadores en celdas de dos electrodos. (**Figura 3.6a**). Además, la voltametría cíclica se puede representar también en forma de capacidad (**Figura 3.6b**) frente a diferencia de potencial dividiendo la corriente específica por la velocidad de barrido [10].

B) Cronopotenciometría (CP)

En la cronopotenciometría cíclica se somete la celda a un valor constante de corriente y se mide cómo evoluciona el potencial del electrodo de trabajo con respecto al tiempo. La polaridad de dicha corriente se invierte en cada ciclo dando lugar a los perfiles de carga y descarga. En el caso de un supercondensador puramente electrostático, el perfil del cronopotenciograma tiene forma triangular (**Figura 3.7a**). Cuando se preparan celdas con electrodos de elevada resistencia aparecen saltos óhmicos que desvían el cronopotenciograma de la idealidad [11]. Además, la presencia de contribuciones faradaicas también hacen que la forma del diagrama se curve, dando lugar a mesetas que se corresponden con la reacción de especies electroactivas en la superficie de los electrodos. Cuando ésta se agota, el potencial vuelve a evolucionar en forma lineal hasta alcanzar el límite establecido de la ventana de potencial.

A partir del valor de la pendiente la rama de descarga se determina la capacidad específica (C_{sp}) a diferentes intensidades de corriente según la **ecuación Ecu. 3.13**:

10 Chuang CM et al., "Effects of Carbon Nanotube Grafting on the Performance of Electric Double Layer Capacitors". *Energy Fuels* 2010, 24 (12), 6476-6482.

11 Delahay P et al., "Coupling of charging and faradaic processes: Electrode admittance for reversible processes". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1968, 16 (2), 131-136.

$$C_{sp} = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t_d}{\Delta V_d \cdot m} \quad \text{Ecu. 3.13}$$

donde I es la corriente aplicada en la medida, Δt_d el tiempo de descarga sin contar el tiempo de auto descarga, ΔV_d el voltaje de descarga donde se produce la parte capacitiva sin contar la autodescarga (restando la caída óhmica) y m la masa de un electrodo. Estrictamente, esta ecuación se restringe para sistemas puramente electrostáticos, donde la capacidad es constante e independiente del voltaje. No obstante, en la práctica, esta expresión es usada para la determinación de la capacidad en la práctica totalidad de los estudios sobre supercondensadores.

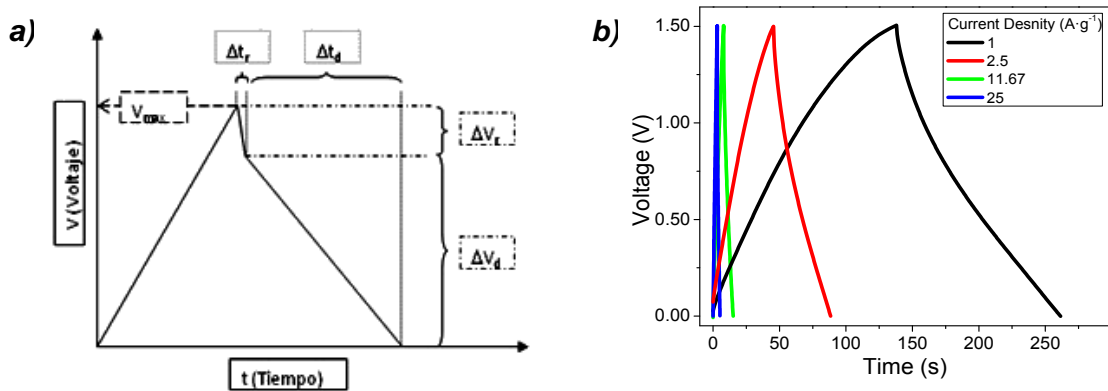


Figura 3.7. Representación de un cronopotenciograma a) esquemático y b) experimental del HMCC preparado en el **capítulo 5**.

La energía (E_{sp}) y potencia (P_{sp}) específicas son dos parámetros de gran importancia a la hora de evaluar las prestaciones de un supercondensador (**Apéndice I**). Ambos parámetros fueron también calculados con los datos obtenidos de las medidas de cronopotenciometría cíclica (**Figura 3.7a**) según las **ecuaciones Ecu. 3.14** y **Ecu. 3.15**:

$$E_{sp} = \frac{C_{sp} \cdot V_{max}^2}{8 \cdot 3.6} \quad \text{en W h Kg}^{-1} \quad \text{Ecu. 3.14}$$

$$P_{sp} = \frac{I \cdot \Delta V_d}{4 \cdot m} \quad \text{en W Kg}^{-1} \quad \text{Ecu. 3.15}$$

donde I es la corriente de medida, C_{sp} la capacidad específica, ΔV_d el voltaje de descarga donde se produce la parte capacitiva, sin contar la autodescarga, m la masa de un electrodo y V_{max} el voltaje de medida.

C) Espectroscopía de impedancias

La espectroscopía de impedancia electroquímica aplica una señal de frecuencia

variable en la celda y mide la respuesta a esta señal en el electrodo de trabajo. En los ensayos más empleados se aplica una variación de potencial de frecuencia variable y se mide la señal de corriente. La variación de potencial aplicada debe de ser de pequeña magnitud de modo que la perturbación en el sistema sea tal que permita al mismo regresar al estado estacionario. La impedancia (Z) es la función que relaciona potencial (V) y corriente (I):

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad \text{Ecu. 3.16}$$

Se trata de una función en el plano complejo que se puede expresar de forma análoga a la ley de Ohm, donde ω es la frecuencia de la señal y t es el tiempo. El valor de la impedancia se puede expresar, por tanto, como la suma de dos partes, una real (Z_{real}) y otra imaginaria (Z_{imag}):

$$Z(\omega) = Z_{\text{real}}(\omega) - jZ_{\text{imaginaria}}(\omega) \quad \text{Ecu. 3.17}$$

Donde j es igual a la raíz de -1 . Los valores de Z_{real} y Z_{imag} se pueden obtener a partir de los datos medidos mediante EIS. El diagrama de Nyquist (**Figura 3.8a**) representa el inverso de la componente imaginaria de la impedancia ($-Z_{\text{imag}}$) frente a la componente real (Z_{real}). En este diagrama cada punto representa un valor de ω . De izquierda a derecha sobre el eje de abscisas los primeros valores serán las altas frecuencias y los de la derecha los de bajas frecuencias.

El valor de la componente real de la impedancia de un condensador convencional es constante para todo el rango de frecuencias por lo que su gráfico de Nyquist es una línea recta vertical. Sin embargo, en el caso de los supercondensadores, el gráfico se puede dividir en tres zonas características: la zona de altas frecuencias, la zona de frecuencias intermedias y la zona de bajas frecuencias.

La zona de bajas frecuencias (III) es la zona asociada directamente con el comportamiento capacitivo de un condensador. En un supercondensador ideal esta zona está representada por una línea con inclinación de 90° . No obstante, en un supercondensador real, la inclinación puede verse disminuida por efecto de la distribución de tamaño de poros del material [12].

Debido a problemas de difusión de iones a través del material poroso del electrodo, en

12 Mora E et al., "Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons". *Journal of Power Sources* 2006, 156 (2), 719-724.

la zona de frecuencias intermedias (II), los supercondensadores presentan una línea con inclinación de 45°. Esta zona es conocida como “zona de Warburg”.

Finalmente, en la zona de altas frecuencias (I), y dependiendo del supercondensador, puede darse la aparición de un semicírculo, asociado a diferentes procesos, como el comportamiento capacitivo producido por materiales porosos, la presencia de **ESR** (resistencia en serie equivalente) y/o pseudocapacidad. Analizando el semicírculo se pueden obtener valores de las resistencias asociadas con la celda. La primera intersección del semicírculo con el eje X representa la resistencia asociada con el electrolito y la resistencia de contacto de los electrodos con el colector de corriente. La segunda intersección del semicírculo está asociada a la resistencia interna del electrodo. Además, el diámetro del semicírculo equivale a la ESR del dispositivo.

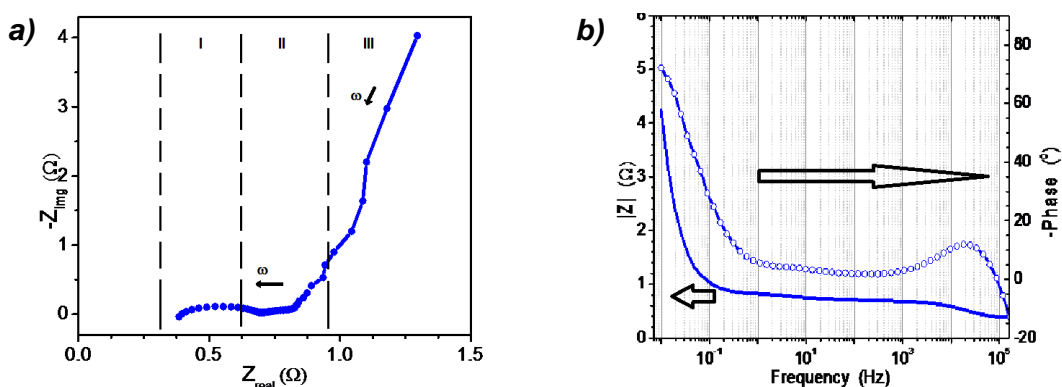


Figura 3.8. Diagrama de a) Nyquist y b) diagrama de Bode del HMCC preparado en el **capítulo 5**.

En el diagrama de Bode (**Figura 3.8b**) se representan simultáneamente el ángulo de desfase (ϕ) de la señal de respuesta al estímulo de potencial así como el valor del módulo de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia ($\log(\omega)$). Al analizar el valor del ángulo de desfase a diferentes frecuencias podemos averiguar de manera cualitativa el tipo proceso que esta dominando en cada frecuencia. Así, si el valor es cercano a -90° los procesos dominantes son de tipo capacitivo (generalmente asociado a fenómenos de difusión, de doble capa y de adsorciones sobre la superficie del electrodo), mientras que si el ángulo es de aproximadamente 0° el proceso dominante será de tipo resistivo (asociado a conducción y/o transferencia de electrones). Finalmente, los valores en torno a 90° están asociados a procesos de tipo inductivo (asociados a fenómenos con carácter magnético).

Los análisis realizados mediante EIS en esta Tesis se llevaron a cabo a diferentes potenciales (0 – 1.2 V), en un rango de frecuencias de 10^5 Hz hasta 0.01 Hz y usando una amplitud de 10 mV.

CAPÍTULO 4

PREPARACIÓN DE HMC_s

PARA ADSORCIÓN

SELECTIVA DE CO₂

4.1.- CARBONES JERÁRQUICOS EN PROCESOS DE SEPARACIÓN DE GASES

Desde el último tercio del siglo XX hasta principios del XXI tuvo lugar un gran incremento del consumo energético. La reciente crisis económica mundial ha provocado una ligera reducción y estabilización de estos valores, y así en 2014 el nivel de suministro energético primario total (TPES) en los países de la OCDE fue un 4% menor que en 2004, aunque todavía un 16% y 55% mayor que en 1990 y 1971, respectivamente, según datos de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [1]. Según esta fuente, en el año 2014, sobre el 70 % del TPES fue obtenido a partir de combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural, provocando una preocupación creciente por un recurso limitado a nivel global. No obstante, el verdadero problema de este modelo energético se encuentra en su vertiente medioambiental debido a que la combustión de estas fuentes de energía provocan la acumulación de gases de efecto invernadero en nuestra atmósfera y un aumento paulatino de la temperatura de la superficie terrestre [2].

Entre los gases emitidos, H₂O, CO₂ y óxidos de nitrógeno (N₂O_x), las concentraciones de dióxido de carbono CO₂ vertidas a la atmósfera son mayoritarias (56%), por lo que se considera a este gas uno de los mayores responsables de impedir la disipación de radiación infrarroja absorbida en la superficie terrestre hacia el espacio, y el principal causante del calentamiento global. Existen, además, graves problemas de contaminación de aire de tipo local en grandes ciudades, que ponen en riesgo la salud y disminuyen la calidad y esperanza de vida. La magnitud del problema ha sido tratada en la XXI Cumbre del Clima de París (2015), auspiciada por Naciones Unidas con la participación de casi 200 países y 45000 participantes. En esta cumbre ha quedado constatado que el mantenimiento o crecimiento de la demanda energética basado en las fuentes de energía predominantes en la actualidad es claramente insostenible, y por ello, es necesario reducir paulatinamente su utilización.

Además de las propuestas que pretenden la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes sostenibles y renovables, existen medidas encaminadas a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. En este grupo se encuentran las tecnologías destinadas a la captura y separación del CO₂ generado en los procesos de combustión o procesos industriales, en las que siempre se incluye una etapa, cuyas

1 Energy Balances of OECD Countries (2015). International Energy Agency, IEA.

2 Climate Change Synthesis Report (2014). Intergovernmental panel on climate change, IPCC.

características dependen del punto de captura del gas (pre-combustión, o post-combustión) donde se obtiene una corriente concentrada de CO₂. En Estados Unidos los nuevos sistemas de captura selectiva de CO₂ instalados en centrales termoeléctricas ya deben eliminar el 90% del CO₂ producido sin incrementar el coste de la electricidad en más de un 35% [3]. Actualmente, esta etapa de concentración puede realizarse mediante diferentes métodos basados en absorción química en disolución (con disolventes orgánicos como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), o metildietanolamina MDEA)), absorción química sobre sorbentes sólidos (óxidos metálicos, silicatos y zirconatos), absorción física (Rectisol, Selexol), adsorción física (carbones activos, zeolitas), y destilación criogénica. Aunque actualmente la técnica de absorción química en disolución mediante aminas es la más empleada, su uso conlleva un elevado consumo energético y baja ciclabilidad debido a la escasa resistencia de las aminas a la degradación térmica empleada en los procesos de regeneración. Además, las disoluciones acuosas de las aminas empleadas poseen un efecto corrosivo sobre los recipientes utilizados que encarecen aún más el proceso [4].

Como alternativa, los métodos de adsorción física son particularmente interesantes ya que en la práctica se encuentran muy desarrollados en procesos de separación y purificación de efluentes y presentan la ventaja de permitir la separación de componentes con propiedades físicas similares o componentes a bajas concentraciones. Al igual que la absorción química en disolución, esta técnica también permite operar a escala industrial con ciclos repetitivos de adsorción/regeneración. La captura de CO₂ mediante esta tecnología requiere una columna completa de material adsorbente, normalmente un sólido poroso empaquetado, a través de la cual pasará la corriente de gases. Mediante el diseño del material adsorbente de acuerdo a sus características químicas superficiales y de estructura (tamaño, forma y volumen de la porosidad) se puede promover la adsorción selectiva del CO₂ respecto a los demás gases presentes en un efluente. Un adsorbente adecuado debe combinar una elevada capacidad de almacenamiento y una fácil regeneración (bien mediante cambios de presión o de temperatura, o mediante el paso de una corriente eléctrica de bajo voltaje) permitiendo un gasto energético y un tiempo de realización razonables en el proceso total. Además, se debe tener en cuenta el punto de captura del gas, dado que cada etapa presenta una temperatura, presión y composición de los gases a tratar.

Entre los diferentes materiales utilizados como adsorbentes aquellos que mejor se

-
- 3 Pachauri RK. Fourth Assessment Report Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC 2007
 - 4 Rochelle GT. "Amine Scrubbing for CO₂ Capture". *Science* 2009, 325 (5948),1652-1654.

ajustan a los requisitos mencionados son las zeolitas, los materiales carbonosos, determinadas sílices funcionalizadas y nuevas redes de tipo metalo-orgánico (MOFs) o polimérico (POFs). Actualmente no existe un adsorbente ideal para todas las condiciones de trabajo y se considera que cada uno muestra ventajas y desventajas en las condiciones de trabajo particulares. Los materiales carbonosos son especialmente interesantes porque presentan un relativo bajo coste y una sencilla regeneración (debida al relativo bajo calor de adsorción de CO₂ sobre las superficies de carbono). Además, dada su naturaleza hidrofóbica permiten su utilización en presencia de humedad sin que haya pérdidas de eficiencia debido a la presencia de vapor de agua (a diferencia de lo que ocurre con la mayoría de zeolitas y MOFs). [5] No obstante, aunque varios carbones obtenidos a partir de biomasa han demostrado una capacidad de adsorción similar a las de los mejores adsorbentes no carbonosos [6], los materiales sintéticos ofrecen ciertas ventajas en cuanto a la posibilidad de diseñar tanto la superficie específica del material como su funcionalidad superficial confiriéndoles así una elevadísima selectividad para separación de gases.

En este contexto, los carbones sintéticos son particularmente interesantes porque ofrecen la posibilidad de mejorar sus prestaciones originales en términos de capacidad de adsorción y de selectividad, bien mediante la creación de microporos estrechos a través de los cuales la difusión del CO₂ no está restringida, o bien mediante la modificación de química superficial con la funcionalización de los carbones (p.ej. con nitrógeno), de forma que consiguen una mayor afinidad química por el CO₂. En términos estructurales, los HMCs están recibiendo una notable atención debido a la combinación de altas áreas superficiales y elevado volumen de poro (proporcionada por microporos y mesoporos pequeños) con una buena accesibilidad a estos sitios activos (proporcionada por macroporos y mesoporos de tamaño medio y grande) [7]. Desafortunadamente, la preparación convencional de HMCs requiere, en la mayoría de los casos, el uso de aditivos y agentes directores de estructura (como los copolímeros de bloque) que dificultan el cumplimiento del requisito básico de no encarecer el material adsorbente y, con ello, el proceso de adsorción en su conjunto. La recuperación de estos aditivos podría ser una opción, aunque dado que la difusión a través de los poros pequeños se ve dificultada para moléculas de alto peso

5 Liang Z et al., "CO₂ adsorption based separation by metal organic framework (Cu-BTC) versus zeolite". *Energy and Fuels* 2009, 23 (5), 2785-2789.

6 Titirici MM et al., "Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage". *Energy and Environmental Science* 2012, 5, 6796-6822.

7 Nardecchia S et al., "Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications". *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (2), 794-830.

molecular, este paso adicional no es trivial. De hecho, el diseño de rutas sintéticas sostenibles que permitan la preparación de adsorbentes carbonosos altamente eficientes gracias al control de la funcionalidad de su superficie específica y de su estructura jerárquica continua siendo un reto [8]. Como se ha mencionado en el **apartado 1.5**, las particulares propiedades de los líquidos iónicos (ILs) y disolventes eutécticos (DESs) resultan ventajosas en la síntesis de carbones debido a su capacidad para ofrecer un control excelente de las propiedades composicionales y estructurales de los materiales resultantes, además de proporcionar un cierto carácter de química sostenible por la economía de reactivos .

En este capítulo se describe la preparación de HMCs con una porosidad y/o afinidad química superficial que permite su aplicación en la captura de CO₂ y su separación selectiva frente a otros gases. Las resinas que, por carbonización, conducen a estos HMCs fueron obtenidas a partir de DESs utilizando dos estrategias basadas en la versatilidad composicional de estos disolventes. En el primer caso se preparó un DES compuesto de resorcinol, hexilresorcinol y bromuro de tetraetilamonio. Los HMCs resultantes presentaron microporos de *tipo cuello de botella* que proporcionaron un cierto carácter de tamiz molecular a estos materiales de manera que fueron especialmente idóneos para la absorción de gases con diámetro cinético pequeño (como el CO₂). Es probable que esta morfología venga determinada por el uso de hexilresorcinol como co-precursor (junto al resorcinol) y el efecto director de estructura que confiere la presencia de la cadena alquílica de éste. En el segundo caso, se preparó un DES compuesto de resorcinol, 3-hidroxipridina y bromuro de tetraetilamonio con el objetivo de funcionalizar el HMC resultante con un cierto contenido de nitrógeno en forma de distintos grupos funcionales. Además, observamos como el uso de distintas estequiometrías entre los componentes del DES permitía modificar la cantidad de nitrógeno incorporado en el HMC resultante, y así mejorar tanto su capacidad neta de adsorción de CO₂ como su selectividad frente a otros gases.

8 Estevez L et al., "A facile approach for the synthesis of monolithic hierarchical porous carbons – high performance materials for amine based CO₂ capture and supercapacitor electrode". *Energy and Environmental Science* 2013, 6 (6), 1785–1790.

4.1.1.- ARTÍCULO I

El dióxido de carbono (56%), aunque también el metano (CH₄) en menor medida (18%), son dos de los principales gases que contribuyen al efecto invernadero en nuestros días. Estos gases se producen en numerosos procesos industriales, así como en otras áreas de proyección, como la purificación de hidrógeno producido por biomasa. Por este motivo, existe una demanda específica para desarrollar estrategias eficientes de separación y almacenamiento de CO₂ y CH₄ mediante procesos que presenten un impacto mínimo en el medio ambiente, utilizando materiales de un coste razonable. En este trabajo se pretende modular la selectividad de adsorción de CO₂ sobre CH₄ (y N₂) adaptando el tamaño de poro al pequeño diámetro cinético del CO₂.

Ya se ha mencionado en esta memoria que ILs y DES han sido utilizados con éxito como disolventes e incluso como precursores en la preparación de carbones porosos. En el caso de ILs se ha observado que la presencia de cadenas alquílicas largas en alguna de las moléculas que conforman el IL tiene un efecto director en la estructura mesoporosa de los materiales de carbono resultantes [9]. Por otro lado, los DESs se han mostrado eficaces en la preparación de carbones porosos jerárquicos vía descomposición espinodal, donde actúan no sólo como precursores de la reacción sino también como agentes directores de estructura (SDA) [10]. Comparado con los ILs, el uso de DESs es atractivo debido a su menor precio, sencillez de preparación, y amplia versatilidad composicional y estequiométrica (**Apartado 1.5.2.1**). Esta versatilidad composicional permite el uso de precursores carbonosos tradicionales y efectivos como resorcinol, capaz de alcanzar rendimientos en la carbonización en torno al 85%. Además, en términos de eficiencia y sostenibilidad este método de preparación, que permite recuperar el segundo componente del DES no involucrado en la formación del material carbonoso (cloruro de colina), resulta especialmente atractivo. Es de destacar que el uso de DES permite controlar la porosidad para tamaños de poro comprendidos entre 10 nm y varias micras [11] sin necesidad de utilizar ningún otro agente director.

En este trabajo se han preparado y caracterizado nuevos DES que incorporan, junto a

-
- 9 Paraknowitsch JP et al., "Synthesis of mesoporous composite materials of nitrogen-doped carbon and silica using a reactive surfactant approach". *Journal of Material Chemistry* 2011, 21 (39), 15537-15543.
 - 10 Carriazo D et al., "Resorcinol-Based Deep Eutectic Solvents as Both Carbonaceous Precursors and Templating Agents in the Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths". *Chemistry of Materials* 2010, 22 (22) 6146-6152.
 - 11 Nardecchia S et al., "Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications". *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (2), 794-830.

bromuro de tetraetilamonio y resorcinol, distintas proporciones de un derivado de resorcinol con una cadena alquílica (4-hexilresorcinol) como agente director de estructura a nivel nanométrico. Estos DESs fueron utilizados en la síntesis de HMCs, actuando simultáneamente como medio para la homogeneización de los reactivos, como precursores en la reacción de policondensación del sólido adsorbente obtenido tras la carbonización, y como agente director de estructura responsable de la obtención de la estructura jerárquica. La formación del DES se ha demostrado mediante espectroscopía de ¹H RMN y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las resinas obtenidas se caracterizaron mediante espectroscopía de ¹³C RMN y de FTIR, lo que permitió obtener una estimación del grado de policondensación alcanzado. Tras un proceso de carbonización en atmósfera inerte de las resinas, se obtuvieron los HMCs con un grado de conversión elevado (superior al 70%) y se observaron mediante microscopía de barrido electrónico (SEM). La capacidad de modificación de las propiedades texturales en los HMCs preparados a partir de DES con cadenas alquílicas largas se estudió usando las isotermas de adsorción de N₂, CO₂ y CH₄. Dichas isotermas revelaron una buena capacidad de adsorción para CO₂ (hasta 3 mmol g⁻¹) mientras que los valores de retención para gases de mayor tamaño cinético como N₂ y CH₄ fueron bajos. Las medidas realizadas a 273, 298 y 323 K permitieron calcular los calores isostéricos de adsorción para CO₂. El análisis de estos resultados reveló que la afinidad entre estos HMCs y el CO₂ es moderada/baja. En estas condiciones, el gasto energético necesario para regenerar el adsorbente es bajo, a diferencia de lo que ocurre con numerosos adsorbentes funcionalizados. La presencia de hexilresorcinol dió como resultado la formación de HMCs con microporos muy estrechos que mostraron una excepcional selectividad CO₂/CH₄ (especialmente a bajas presiones) debido a su capacidad para funcionar como tamices moleculares. Considerando las capacidades mostradas y el bajo coste que implica su preparación, los HMCs aquí descritos se presentan como adsorbentes válidos para separación de gases (CO₂ frente a N₂ y CH₄) en procesos de post-combustión a baja presiones, y para el refinado de gas natural.

Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂–CH₄ gas mixtures†

Julián Patiño,^a María C. Gutiérrez,^{*a} Daniel Carriazo,^a Conchi O. Ania,^b José B. Parra,^b M. Luisa Ferrer^a and Francisco del Monte^{*a}

Received 24th April 2012, Accepted 26th June 2012

DOI: 10.1039/c2ee22029f

Ionic liquids and deep eutectic solvents (a new class of ionic liquids obtained by complexation of quaternary ammonium salts with hydrogen bond donors such as acids, amines, and alcohols among others) have been recently used as solvents and even as precursors in the synthesis of carbonaceous materials. The use of long-alkyl-chain derivatives of ionic liquids that, playing the role of structure directing agents, were capable of designing the mesoporous structure of the resulting carbons is of particular interest. Meanwhile, deep eutectic solvents proved efficient in tailoring the structure comprised between large mesopores and small macropores, but the control over the smaller ones (*e.g.* small mesopores and micropores) is still a challenge as compared to ILs. Herein, we have used deep eutectic solvents composed of resorcinol, 4-hexylresorcinol and tetraethylammonium bromide for the synthesis of carbon monoliths with a tailor-made narrow microporosity. Behaving as molecular sieves, these carbons exhibited not only good capacities for CO₂ adsorption (up to 3 mmol g⁻¹) but also an outstanding – especially at low pressures – CO₂–CH₄ selectivity.

Introduction

Ionic liquids (ILs)¹ and deep eutectic solvents (DESS, a new class of ILs obtained by complexation of quaternary ammonium salts with hydrogen bond donors such as acids, amines, and alcohols

among others)² have been recently used as solvents³ and even as precursors⁴ in the synthesis of carbonaceous materials. For instance, nitrogen-doped carbons with nitrogen contents of up to 18 at% have been obtained by the direct carbonization of some particular ILs of choice (*e.g.* nitrogen-rich ILs such as, for example, 1-ethyl-3-methylimidazolium – EMIm – or 3-methyl-1-butylpyridine – 3-MPB – combined with dicyanamide – dca – or other anions containing nitrile groups – [C(CN)₂]⁻).^{5–7} Porous carbons (either non-doped or nitrogen-doped) with high surface areas can also be obtained using ILs as carbonaceous precursors and with or without the aid of traditional structure directing agents (SDAs).^{8–14} The use of ILs composed of a long-alkyl-chain derivative that, playing the role of a regular SDA, are capable of

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid-ICMM, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain. E-mail: mcgutierrez@icmm.csic.es; delmonte@icmm.csic.es

^bInstituto Nacional del Carbon-INCAR, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011-Oviedo, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2ee22029f

Broader context

Carbon dioxide (56%) and methane (18%) are the two main greenhouse gases emitted nowadays. These gases are produced in many current industrial processes as well as in prospective areas such as the purification of hydrogen produced from biomass. This is why there is an urgent demand to develop efficient strategies for the separation/storage of CO₂ and CH₄ *via* processes with minimal environmental impact and affordable cost materials. Carbonaceous solid sorbents exhibiting enhanced sorbent capability and recyclability may offer an interesting alternative in economical terms. Thus, it is the core competence of material chemists to develop sustainable synthetic strategies capable of producing carbon materials with enhanced performance. Within this context, the use of ionic liquids and deep eutectic solvents is gaining increased interest because of the particular features demonstrated by these solvents in a number of synthetic processes. In particular they allow an excellent control of both the compositional and structural properties of the resulting materials using a minimum number of reagents. Herein, the use of a DES-assisted synthesis provided carbons with an extraordinary capability for low-pressure CO₂ separation from both N₂ and CH₄ based on the molecular sieve effect of their narrow microporosity.

tailoring the pore surface area of the resulting carbon is of particular interest.¹⁵

Meanwhile, DESs have proven efficacy for the preparation of hierarchical porous carbons (both non-doped and nitrogen-doped) *via* a spinodal-like decomposition process in which DES components act not only as precursors but also as SDAs.^{4g} The use of DESs is attractive because, as compared to ILs, they are cheap and easy to prepare from a wide range of compounds such as regular carbonaceous precursors (*e.g.* resorcinol). The use of resorcinol is by no means trivial because it provides high carbonization yields (up to *ca.* 85 wt%). This feature besides the capability of recovering the second component of DES that is not involved in carbon formation (*e.g.* choline chloride) makes synthetic processes based on DESs especially attractive in terms of efficiency and sustainability. Nonetheless, it is worth noting that the success of DESs as SDAs in the synthesis of bimodal porous materials is just partial and, while excellent control has been achieved in tailoring the pores comprised within the 10 nm to several microns (*e.g.* 5–10 μm) range, control over the smaller ones (*e.g.* small mesopores and micropores) is still a challenge as compared to ILs.¹⁵

Herein, we describe the use of DESs composed of resorcinol, 4-hexylresorcinol and tetraethylammonium bromide in the synthesis of carbon monoliths exhibiting a hierarchical porous structure. DESs played multiple roles in the synthetic process, such as the liquid medium ensuring reagents homogenization, the SDA responsible for the achievement of the hierarchical structure, and the precursor of the solid sorbent obtained after carbonization. DESs formation was studied by ¹H NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). Carbons were obtained by polycondensation of resorcinol and 4-hexylresorcinol with formaldehyde and subsequent carbonization. ¹³C NMR and FTIR spectroscopies provided an estimation of the degree of polycondensation. The hierarchical structure of carbons was studied by scanning electron microscopy (SEM). Whether the use of DESs composed of a long-alkyl-chain derivative such as 4-hexylresorcinol was capable of providing any modification of the textural properties of the resulting carbons was studied by nitrogen (N₂) and carbon dioxide (CO₂) adsorption isotherms. The adsorption equilibrium isotherms revealed a significant CO₂ sorption capability. Measurements at 273, 298 and 323 K provided the isosteric heats of adsorption for CO₂. The selective adsorption of CO₂ was evaluated not only *versus* N₂ but also *versus* CH₄.

Experimental

Preparation of deep eutectic solvents (DESs)

DESs were obtained upon thermal treatment (at 90 °C overnight) of the physical mixture of the individual components: resorcinol (R), 4-hexylresorcinol (H) and tetraethylammonium bromide (T) in different molar ratios (1.00 : 1 : 1, 1.25 : 1 : 1, 1.50 : 1 : 1, 1.75 : 1 : 1 and 2.00 : 1 : 1 for DES100, DES125, DES150, DES175 and DES200, respectively).

Preparation of carbons

DES100, DES125, DES150, DES175 and DES200 were mixed with aqueous solutions of formaldehyde (37 wt%) for a F/(R + H) molar ratio of 2.0. Polycondensations were catalysed by addition of three different aqueous solutions of Na₂CO₃ (140, 180 or 220 mg mL⁻¹) so that up to fifteen different samples were obtained. Nonetheless, it is worth mentioning that only eight of them exhibited a homogeneous structure (see below). Tables 1 and S1† provide details of the experimental conditions used for preparation of homogeneous and non-homogeneous samples, respectively. The DES content in the aqueous dilution obtained after catalyst addition ranged from 64 to 67 wt%. After stirring for 5 min, the resulting mixtures were aged for two hours at room temperature and, afterwards, thermally treated (first 6 h at 60 °C and then, 7 days at 90 °C) in closed containers to avoid evaporation. The resulting gels were washed three times in water (35 mL) for tetraethylammonium bromide recovery. The washed gels were thermally treated under N₂ atmosphere to 210 °C for 4 h and then to 800 °C for another 4 hours (the heating ramp was 1.0 °C min⁻¹).

Samples characterization

DSC traces were obtained using a TA Instruments Model DSC Q-100 system. The samples were run under nitrogen atmosphere on an aluminium pan in a sealed furnace, stabilized for 5 min at 20 °C, and then cooled to -90 °C before heating at a rate of 5 °C min⁻¹. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker spectrometer DRX-500. DESs were placed in capillary tubes, using deuterated chloroform (CDCl₃) as an external reference (the deuterium signal was used for locking and shimming the sample). FTIR spectra were recorded on a Bruker Model IFS60v. Solid-state ¹³C-CPMAS-NMR spectra were recorded on a Bruker

Table 1 Details on reagent concentrations used for carbon preparation. The carbon conversions obtained after polycondensation and carbonization are included. Samples are named as, for instance, C125-220 where C stands for carbon, 125 for the molar ratio of resorcinol used for DES preparation and 220 for the concentration of the catalyst solution used for polycondensation. The digits used to name the samples are in bold

Sample	R + H + T in DES ^a (mmol)	F ^a (mmol)	F/(R + H) molar ratio	Na ₂ CO ₃ (mg mL ⁻¹)	Na ₂ CO ₃ (μL)	Conversion (%)
C125-220	1.25 + 1 + 1	4.5	2.0	220	35	78
C125-180	1.25 + 1 + 1	4.5	2.0	180	35	73
C150-180	1.50 + 1 + 1	5.0	2.0	180	40	90
C150-140	1.50 + 1 + 1	5.0	2.0	140	40	91
C175-180	1.75 + 1 + 1	5.6	2.0	180	44	85
C175-140	1.75 + 1 + 1	5.6	2.0	140	44	85
C200-180	2.00 + 1 + 1	6.0	2.0	180	47	82
C200-140	2.00 + 1 + 1	6.0	2.0	140	47	86

^a R stands for resorcinol, H for 4-hexylresorcinol, T for tetraethylammonium chloride, and F for formaldehyde.

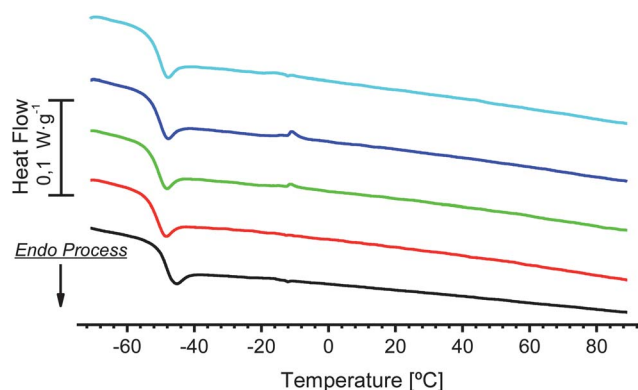


Fig. 1 DSC scans of DES100 (light blue), DES125 (dark blue), DES150 (green), DES175 (red) and DES200 (black).

AV-400-WB spectrometer, using a standard cross-polarization pulse sequence. The morphology of the resulting carbons was studied by scanning electron microscopy (SEM) using a SEM Zeiss DSM-950 instrument. Mercury porosimetry analyses were carried out using a Micromeritics Autopore II 9220.

Nitrogen adsorption-desorption isotherm measurements at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ were carried out using an ASAP 2020 from Micromeritics on samples previously outgassed under dynamic vacuum (*ca.* 10^{-5} Torr) at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 hours. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory was used to calculate the specific surface areas. Adsorption-desorption isotherm measurements of selected gases (N_2 , CO_2 and CH_4) were performed at various temperatures using a Micromeritics Tristar 3020 instrument in the pressure range of 0.1–900 Torr. The analyzer was equipped with a pressure transducer of capacity 1000 mmHg (accuracy within 0.15% of reading). The outgassing conditions before the adsorption measurements were as indicated above. Strict

analysis conditions were programmed during the gas adsorption measurements to assure equilibrium data in all gases, while each isotherm measurement was performed in duplicate to guarantee the accuracy of the experiments (error was below 0.1%) and to obtain reproducible data. During the analysis, the adsorption temperature was maintained using a circulating-oil bath at a constant temperature. Air Products supplied all gases with an ultrahigh purity (*i.e.*, 99.9992%). The isosteric heats of adsorption were determined from the set of equilibrium isotherms using the Clausius-Clapeyron equation. The Henry's constants were obtained by fitting the adsorption data to a Virial-type expression:¹⁶

$$\ln(P/V) = A_0 + A_1V + A_2V^2$$

where P is the pressure, V is the adsorbed amount, T is the temperature, and A_i are the Virial coefficients required to adequately describe the isotherms. From these results, the Henry's constant (k_H) can be calculated as:

$$k_H = \exp(-A_0).$$

The Henry's law selectivity for gas component i over j at a given temperature was calculated using the equation $S_{ij} = K_{Hi}/K_{Hj}$. The selectivity, as the ratio between the single gas uptakes obtained from the equilibrium adsorption data, was measured at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 1 atm and under equilibrium conditions.

Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) was used to predict binary mixture adsorption from the experimental pure-gas isotherms.¹⁷ The integration required by IAST was achieved by fitting the single-component gas isotherms to the Jensen equation.¹⁸ Typical conditions of flue gases in postcombustion processes (*e.g.* CO_2 - N_2 mixtures of 15/85) and natural gas fields

Table 2 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopic data (chemical shifts and integrals) of DES125, DES150 and DES200 in both their neat form and diluted in D_2O for a DES content of 67 (DES125), 66 (DES150) and 64 wt% (DES200). The chemical shifts of resorcinol (R), 4-hexylresorcinol (H) and tetraethylammonium chloride (T) are included for comparison

Sample	δ (ppm)													
	Resorcinol (R)			4-Hexylresorcinol (H)									Tetraethyl ammonium bromide (T)	
	HO	H at C5	H at C4 and C6	H at C2	HO	H at C12	H at C11–C9	H at C8	H at C7	H at C6	H at C5	H at C2	H at C2	H at C1
R	—	7.0(1H)	6.4(2H)	6.3(1H)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	—	0.9 (3H)	1.3 (6H)	1.5 (2H)	2.5 (2H)	6.3 (1H)	6.9 (1H)	6.3 (1H)	—	—	
T	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2(12H)	3.2(8H)	
DES125	8.0–7.6 (2.5H = 2×1.25)	6.8–6.4(5H = 4×1.25)	—	—	8.0–7.6 (2H)	0.7 (3H)	1.1 (6H)	1.1 (2H)	2.4 (2H)	6.8–6.4(3H)	—	0.7(12H)	2.4(8H)	
DES150	8.2–7.8 (3H = 2×1.5)	6.8–6.3(6H = 4×1.5)	—	—	8.2–7.8 (2H)	0.6 (3H)	1.1 (6H)	1.3 (2H)	2.4 (2H)	6.8–6.3(3H)	—	0.6(12H)	2.4(8H)	
DES200	8.0–7.6 (4H = 2×2.0)	6.7–6.3(8H = 4×2.0)	—	—	8.0–7.6 (2H)	0.6 (3H)	1.0 (6H)	1.3 (2H)	2.3 (2H)	6.7–6.3(3H)	—	0.5(12H)	2.3(8H)	
DES125 67%	—	6.8–6.2(5H = 4×1.25)	—	—	—	0.7 (3H)	1.1 (6H)	1.3 (2H)	2.3 (2H)	6.8–6.2(3H)	—	0.7(12H)	2.5(8H)	
DES150 66%	—	6.8–6.2(6H = 4×1.5)	—	—	—	0.7 (3H)	1.1 (6H)	1.3 (2H)	2.3 (2H)	6.8–6.2(3H)	—	0.7(12H)	2.4(8H)	
DES200 64%	—	6.8–6.2(8H = 4×2.0)	—	—	—	0.7 (3H)	1.1 (6H)	1.3 (2H)	2.3 (2H)	6.8–6.2(3H)	—	0.6(12H)	2.3(8H)	

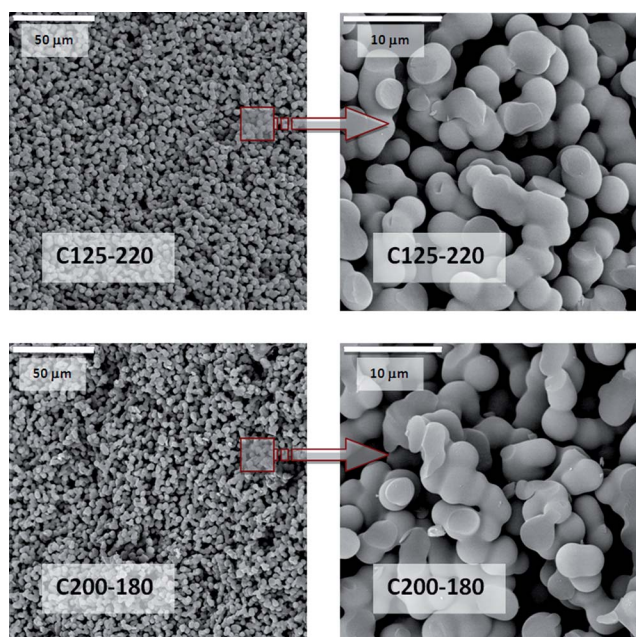


Fig. 2 SEM micrographs of carbons C125-220 and C200-180 showing a homogeneous bicontinuous structure. C125-180, C150-180, C150-140, C175-180, C175-140 and C200-140 also exhibited homogeneous bicontinuous structures similar to those depicted in this figure (micrographs not shown).

(e.g. CO₂-CH₄ mixtures of 15/85 and 30/70) were used in the binary mixture predictions. Equimolecular mixtures (e.g. 50/50) of both CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ were also analyzed.

Results and discussion

DES100, DES125, DES150, DES175, and DES200 were all based on ternary mixtures of resorcinol, 4-hexylresorcinol and tetraethylammonium bromide in five different molar ratios (1.00 : 1 : 1, 1.25 : 1 : 1, 1.50 : 1 : 1, 1.75 : 1 : 1, and 2.00 : 1 : 1, respectively). DESs were obtained by thermally treating (at 90 °C) the physical mixture of the components. Neither T_m nor

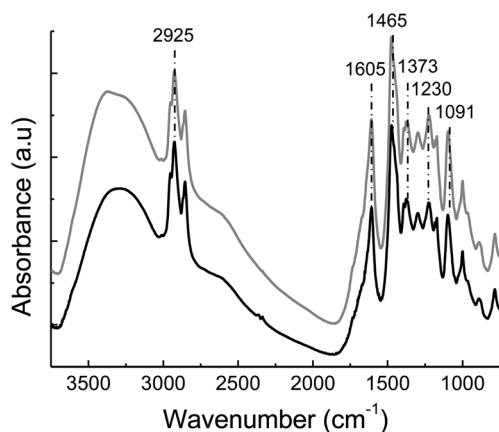


Fig. 3 FTIR spectra of the gels resulting from polycondensation of DES125 (black) and DES200 (grey) with formaldehyde using 220 mg mL⁻¹ and 180 mg mL⁻¹ Na₂CO₃ as a catalyst, respectively.

T_c was clearly displayed in the DSC trace of any of the studied DESs (Fig. 1), a common feature observed for non-easily crystallizable ILs and DESs. DES100, DES125, DES150, DES175, and DES200 were all viscous liquids, the viscosities of which (e.g. 7955, 7006, 6659, 5031, and 4804 cP, respectively) decreased along with the resorcinol content in agreement with the evolution of their glass transition temperatures (see T_g in Fig. 1).¹⁹ The presence of complexes forming DESs was also confirmed by the upfield chemical shift of the signals ascribed to resorcinol, 4-hexylresorcinol and tetraethylammonium bromide in the ¹H NMR spectra of the mixtures (see Fig. S1† and Table 2).²⁰

Polycondensation of DES125, DES150 and DES200 proceeded following a synthetic mechanism that was analogous to that described recently for hierarchical carbons obtained from resorcinol-based DESs.^{4g} Briefly, resorcinol and 4-hexylresorcinol that form a part of the DES were co-condensed by addition of an aqueous solution of formaldehyde and Na₂CO₃. It is worth noting that most of the typical DES features are preserved upon dilution to 64–67 wt% (Table 2) but the availability of some resorcinol and 4-hexylresorcinol molecules to initiate polycondensation is also favoured.^{4g} It is generally accepted that the process evolves by the formation of a rich-polymer phase (via

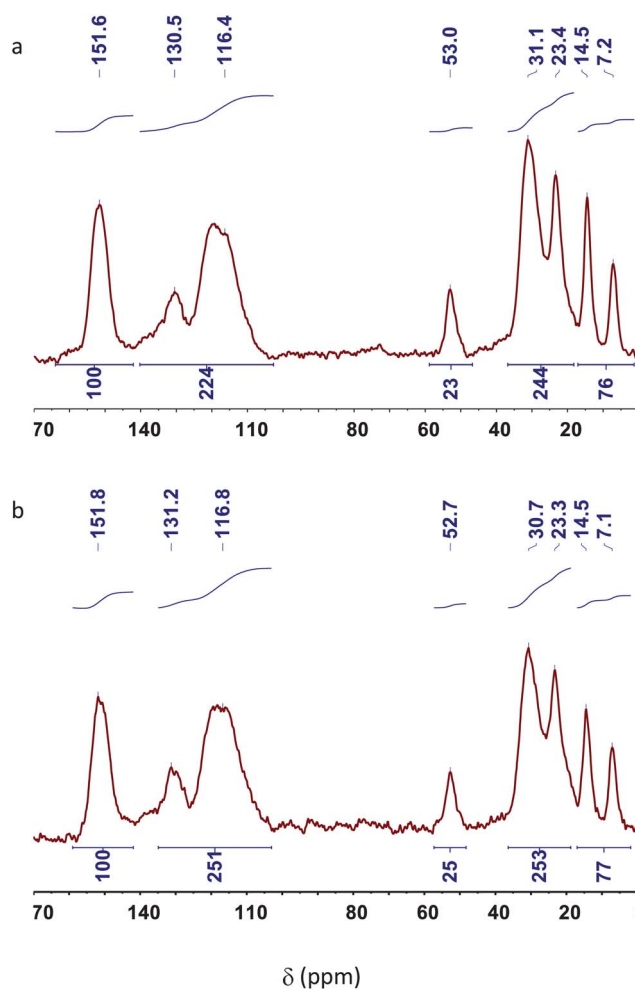


Fig. 4 ¹³C NMR spectra of gels resulting from polycondensation of DES125 (a) and DES200 (b) with formaldehyde using 220 mg mL⁻¹ and 180 mg mL⁻¹ Na₂CO₃ as a catalyst, respectively.

Table 3 Data obtained from N₂ (at 77 K, grey columns) and CO₂ (at 273 K, white columns) adsorption-desorption isotherms

Sample	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$V_{\text{total pores}}$ (cm ³ g ⁻¹)	W_0 (cm ³ g ⁻¹)	L (nm)	E_0 (kJ mol ⁻¹)	CO ₂ -uptake (mmol g ⁻¹)
C125-220	0.1	0.000	0.215	0.57	30.2	2.8
C125-180	2	0.003	0.210	0.58	30.1	2.8
C150-180	2	0.009	0.194	0.59	29.8	2.6
C150-140	4	0.007	0.215	0.56	30.7	2.9
C175-180	7	0.011	0.227	0.61	29.2	3.0
C175-140	2	0.004	0.224	0.59	29.8	3.0
C200-180	4	0.006	0.224	0.59	29.6	3.0
C200-140	2	0.003	0.225	0.61	29.1	3.0

polycondensation) that is accompanied by the segregation of the non-condensed matter (creating a poor-polymer phase or depleted-polymer phase), the elimination of which (either before carbonization by washing or during carbonization by thermal decomposition) results in the formation of the bicontinuous porous carbon structure after thermal treatment (total porosity was ca. 50%).²¹ This is the typical mechanism of spinodal-like decomposition processes. In this work, we found that the achievement of homogeneous bicontinuous structures depended on both the molar ratio between resorcinol and 4-hexylresorcinol and the concentration of catalyst used for the polycondensation. Thus, our next experiments focused only on those samples that, after carbonization, exhibited homogeneous bicontinuous structures. Fig. 2 shows the detailed morphology of the selected carbons. It is obvious that non-homogeneous structures lacked of interest because of the impossibility to synthesize them in a reproducible fashion (Fig. S2 and S3†). In those samples that exhibited a bicontinuous structure, the occurrence of tetraethylammonium bromide segregation during polycondensation was corroborated by washing (up to three times) the resulting gels with abundant water (35 mL each) for clearance of non-condensed reagents. The weight of the residue corresponded well with the theoretical amount of tetraethylammonium bromide that formed a part of DES before polycondensation.

The polycondensation of 4-hexylresorcinol with resorcinol merited further investigation. This was by no means a trivial issue considering that, in 4-hexylresorcinol, one of the positions

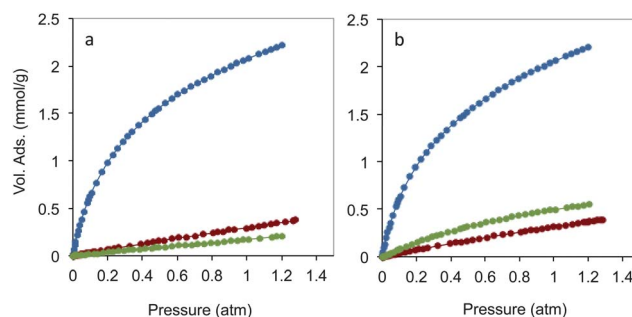
Table 4 Data describing CO₂ adsorption capacity for C125-220 and C200-180 at different temperatures

	C125-220	C200-180
CO ₂ -adsorption capacity at 273 K (mmol g ⁻¹)	2.8	3.0
CO ₂ -adsorption capacity at 298 K (mmol g ⁻¹)	2.2	2.2
CO ₂ -adsorption capacity at 323 K (mmol g ⁻¹)	1.5	1.5
Isosteric heat (kJ mol ⁻¹)	35.5 ^a –30.0 ^b	41.1 ^a –30.0 ^b
CH ₄ -adsorption capacity at 273 K (mmol g ⁻¹)	0.11	0.44
CH ₄ -adsorption capacity at 298 K (mmol g ⁻¹)	0.20	0.55
CH ₄ -adsorption capacity at 323 K (mmol g ⁻¹)	0.17	0.45

^a Measured at zero coverage. ^b Measured for coverages of 20 cm³ g⁻¹ and above.

of the aromatic ring that is favoured for nucleophilic substitution is blocked by the presence of the hexyl group. Actually, polycondensation of DESs without resorcinol (*e.g.* just composed of 4-hexylresorcinol and tetraethylammonium bromide) never formed a gel because polycondensation of the two nucleophilic positions that remain available resulted in the formation of linear chains rather than crosslinked networks. It was therefore assumed that cross-linked networks could only be achieved upon an efficient co-condensation between resorcinol and 4-hexylresorcinol. The lack of 4-hexylresorcinol in the water used for washing the gels (see above) was the first indication about the occurrence of co-condensation between resorcinol and 4-hexylresorcinol. To further assess such occurrence, FTIR and solid-state ¹³C-NMR spectroscopies were performed in two representative gels that resulted from polycondensation of DES125 and DES200 with formaldehyde using 220 mg mL⁻¹ and 180 mg mL⁻¹ of Na₂CO₃ as a catalyst, respectively. The FTIR spectra of co-condensed gels were similar to those described previously for gels resulting from DES-assisted condensation of bare resorcinol.^{4g} Thus, the bands at 1605 cm⁻¹ corresponded to aromatic ring stretches, whereas medium to weak absorption bands at 1230 and 1091 cm⁻¹ corresponded to the C–O stretch and deformation of benzyl ether groups (methylene ether groups), respectively (Fig. 3). The broad band at 3388 cm⁻¹ included the aromatic OH groups of resorcinol and 4-hexylresorcinol while the bands at 2925 and 1465 cm⁻¹ were assigned to methylene groups (associated with the CH₂ stretching and bending vibrations).²² Methylene ether and methylene groups are typically indicative of the number of bridges established upon polycondensation. This is not the situation in our case because of the contribution of methylene groups of 4-hexylresorcinol to the overall intensity of the bands at 2925 and 1465 cm⁻¹. Actually, more intense signals were provided by polycondensation between resorcinol and 4-hexylresorcinol than by self-condensation of resorcinol^{4g} whereas the opposite situation would be the expected one if only methylene bridges were contributing to these signals (*i.e.* it is worth noting that the hexyl moiety of 4-hexylresorcinol is blocking one of the two positions of the aromatic ring at which condensation is favoured so that the neat methylene bridges must be lower than for the self-condensation of resorcinol).

These two gels were also studied by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy. In terms of polycondensation, the most interesting signals were those centred at about 53, 31 and 23 ppm, which were typically assigned to methylene ether (*e.g.*, CH₂–O–CH₂ at 53 ppm) and methylene (*e.g.*, CH₂ at 31 and 23 ppm) bridges

**Fig. 5** CO₂ (blue), N₂ (red) and CH₄ (green) adsorption isotherms of C125-220 (a) and C200-180 (b) at 298 K.

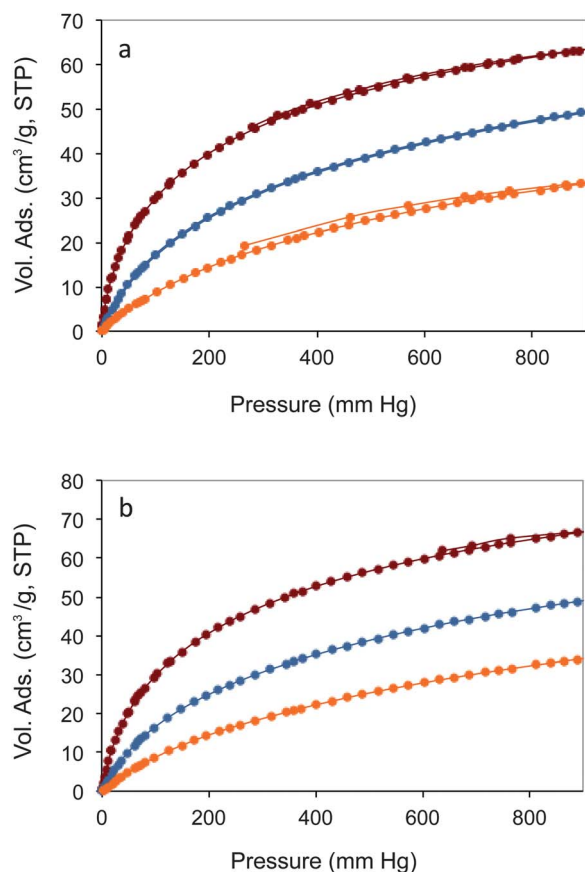


Fig. 6 CO₂ isotherms of C125-220 (a) and C200-180 (b) at 273 (red), 298 (blue) and 323 K (orange).

(Fig. 4). Different types of CH₂ bridges can be distinguished depending on the chemical shift.²³ Thus, the most common 4–4' methylene bridge has been typically assigned to signals at 30–38 ppm, and the less common 2–4' methylene bridges to signals at 22–30 ppm. The relative intensity of these signals was higher (*ca.* 2.5-fold) than that of samples obtained upon self-condensation of resorcinol^{4g} but it is worth noting that, in the current case, not only methylene bridges but also hexyl groups provided by 4-hexylresorcinol appear within this range of chemical shifts. Actually, signals at 14 and 7 ppm also provided evidence for the presence of hexyl groups. Thus, the clear assessment of the degree of polycondensation from the overall intensity of these signals was difficult to establish. More useful were the signals at 116 and 131 ppm, the former corresponding to aromatic carbons bearing CH₂ groups in all *ortho* positions relative to the two phenolic OHs and the latter to non-substituted aromatic carbons in *meta* positions. The relative intensity of these signals was similar to that of samples obtained upon self-condensation of resorcinol^{4g} so it seems that all the available nucleophilic positions of both precursors participated in the polycondensation and this was only impeded in the position occupied by hexyl groups. The good extension in which resorcinol and 4-hexylresorcinol co-condensed was corroborated by the excellent carbon conversions (*e.g.* 76–91%, see Table 1) that were obtained after carbonization of washed gels at 800 °C in a N₂ atmosphere, in the range of those found for self-condensation of resorcinol.

The textural properties of the set of eight different carbons that exhibited a homogeneous structure were first explored by nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K. The N₂ uptake was negligible for each of the synthesized carbons (Table 3). Meanwhile, the CO₂ adsorption isotherms at 273 K revealed a remarkable CO₂ adsorption capacity with uptakes of up to 3.0 mmol g⁻¹ at 760 mmHg (Tables 3 and 4). The application of the Dubinin–Raduskevich and Stoekli–Ballerini equations to the CO₂ adsorption isotherms allowed the calculation of the micropore volume (W_0) and the average micropore size (L), respectively (Table 3). The latter provided an average micropore diameter for every sample of *ca.* 0.6 nm. The restricted diffusion of N₂ at 77 K through micropores of such small dimensions explains the negligible N₂ uptake described above.²⁴ Interestingly, CO₂ adsorption–desorption isotherms were fully reversible – after sample refreshing under vacuum at 50 °C for 4 h – with no significant changes in the uptake after subsequent cycles, which indicates that the narrow micropores of these carbons are interconnected forming a molecular sieve network.

The potential performance of these carbons for gas separation purposes was evaluated for two representative samples (C125-220 and C200-180). In particular, we investigated the adsorption capacity of strategic gases (*e.g.* N₂, CO₂ and CH₄) at 900 mmHg and at temperatures near ambient conditions. Thus, both C125-220 and C200-180 exhibited an adsorption capacity of 2.2 mmol g⁻¹ for CO₂ at 298 K that, in both samples, decreased to 0.39 mmol g⁻¹ for N₂ (Fig. 5). For CH₄ and at 298 K, C125-220 and C200-180 exhibited adsorption capacities of 0.20 and 0.55 mmol g⁻¹, respectively (Fig. 5 and Table 4). It is generally assumed that the CO₂-uptake capacity is dictated by many factors such as surface area, pore functionality and pore size, among the principal ones. Considering the non-doped nature of our carbons, the selective adsorption of CO₂ was ascribed to the molecular sieve character of these carbons so that gases having small kinetic diameters (*e.g.* 0.33 nm for CO₂) are preferentially adsorbed over those having large ones (*e.g.* 0.36 nm for N₂ or 0.38 nm for CH₄). This poor N₂ and CH₄ uptake indicated that the porous morphology of our carbons was bottleneck-type (*i.e.* typical of molecular sieves) combining wide pore bodies (of around 0.6 nm according to Stoekli–Ballerini equation) and narrow pore entrances that prevented N₂ or CH₄ diffusion into the wide pore bodies. The different adsorptions found for C125-220 and C200-180 suggested a more pronounced size exclusion effect in the former than in the latter sample, despite the fact that significant differences between them were not previously revealed by the textural characterization based on N₂ adsorption at 77 K and CO₂ adsorption at 273 K.

A better understanding of the adsorption properties can be provided by the calculation of the isosteric heats of adsorption (Q_{st}). In our case, Q_{st} was calculated by applying the Clausius–Clapeyron equation to the adsorption isotherms obtained at 273, 298 and 323 K (Fig. 6). C125-220 and C200-180 exhibited Q_{st} values for CO₂ of around 35 and 41 kJ mol⁻¹ at zero coverage, respectively, that decreased monotonically to *ca.* 30 kJ mol⁻¹ along with the adsorbed CO₂ (*e.g.* for 20 cm³ g⁻¹ and above) (Fig. S4† and Table 4). The moderate Q_{st} values found for these carbons were ascribed to the non-specific interactions that govern gas affinity to non-functionalized carbons²⁵ and

Table 5 CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ selectivities of C125-220 and C200-180 at ambient (obtained under equilibrium conditions) and at low (obtained from Henry constants) pressures. Data collected from different works are included for comparison. Measurements were typically carried out at 1.2 bar and 298 K. Otherwise, the samples were selected so that the experimental conditions were similar to those mentioned above (see table footnotes)

Type of sample	Ref.	Equilibrium		Henry	
		α CO ₂ /N ₂	α CO ₂ /CH ₄	α CO ₂ /N ₂	α CO ₂ /CH ₄
Carbon C125-220	This work	6.2	10.8	30	4×10^4
Carbon C200-180	This work	5.9	4.0	25	11.3
Carbon N-doped	29a	8.4 ^a			
Carbon HCM-DAH-1	29b			28	
Carbon HCM-DAH-1-900-1				17	
Carbon HCM-DAH-1-900-3				13	
Carbon N-doped	29c	14			
Carbon BPL	29d			11.1 ^b	2.5 ^b
Zeolite 5				330 ^b	195 ^b
13X-Zeolite	29e	20 ^{a,c}	9 ^{a,c}		
H- β -Zeolite	29f			50.3 ^b	28.8 ^b
Na- β -Zeolite				25.6 ^b	12.8 ^b
MOF ^d : zirconium phosphate	29g	4.9 ^a	17.3 ^a		
O-ZIF ^e -8	29h			8.42	
N-ZIF-8				11.27	
H-ZIF-8				12.26	
A-ZIF-8				13.15	
ZIF-100	29i			25	5.9
ZIF-95				18	4.3
ZIF-68	29j	18	4.9		
ZIF-69		20	4.9		
ZIF-70		17	5.0		
ZIF-78		50	10.2		
ZIF-79		23	5.1		
ZIF-81		24	5.3		
ZIF-82		35	9.8		
ZIF-8	29k		14		
MOF: MIL-53(Al)	28c	10.1 ^b	3.8 ^b	6.3	2.3
MOF: MIL-100	29l				585 ^b
MOF: MIL-100c					31 ^b
MOP ^f	29m	9–20 ^{a,c}			

^a Measured at 1 bar. ^b Measured at 303 K. ^c Measured at 278 K. ^d MOF stands for metal-organic frameworks. ^e SIF stands for zeolitic imidazole frameworks. ^f MOP stands for microporous organic polymers.

confirmed the above-mentioned low-energy requirements for regeneration and reutilization in subsequent cycles.²⁶

The calculation of the Q_{st} values of both C125-220 and C200-180 for CH₄ was not possible because the adsorption capacity increased along with the temperature. This inverse dependence of adsorption with temperature must be ascribed to the prevalence of kinetic *versus* thermodynamic effects, and indicated that the decrease of the gas-solid affinity was compensated by the improved diffusion of gases through the narrow micropores of both C125-220 and C200-180. This pronounced molecular sieving effect explained the selective adsorption of gases with small (*e.g.* CO₂) *versus* large (*e.g.* N₂ or CH₄) kinetic diameters.

It is well known that high CO₂-uptake capacity at 1 bar does not necessarily lead to a large selectivity for CO₂ over other components of a gas mixture, particularly for low-pressure postcombustion applications where the flue gas usually contains less than 15% of CO₂. For this reason, the adsorption selectivity was evaluated in the Henry law regime that accounts for the low partial pressure region, representative of flue-gas streams characteristic of post-combustion and natural gas fields. Besides the screening of the gas adsorption selectivity at low partial pressures, the Henry's law constant, k_H , can also provide a preliminary assessment of gas-solid interactions because it is related to the gas-adsorbent affinity at infinite dilution.²⁷ For instance, C200-180 exhibited k_H values for the three gases studied in this work that increased in the order CO₂ > CH₄ > N₂. This was not the tendency exhibited by C125-220 in which the smallest k_H value found for methane again revealed a particularly pronounced size exclusion effect most likely due to the particularly narrow pore apertures of this carbon (see discussion above). The CO₂-N₂ selectivities calculated for both carbons from their respective k_H values were in the range of or slightly above those previously reported for typical adsorbents (non-doped carbons and carbon monoliths, zeolites or MOFs, among others).²⁸ More remarkable was the CO₂-CH₄ selectivity that, in the particular case of C125-220, reached unprecedented values as compared to most of the sorbents reported to date (Table 5).²⁹

We further investigated the selectivity of these carbons by the application of the IAST to the experimental adsorption isotherms of CO₂, CH₄ and N₂ obtained for the single components. IAST has been used for the accurate prediction of multi-component adsorption mixtures on a wide range of porous materials having homogenous energetic adsorption sites.^{29a,30} In our case, we applied IAST to CO₂-N₂ mixtures representative of synthetic flue gases in postcombustion processes (*e.g.* with a v/v gas composition of 15/85) and to CO₂-CH₄ mixtures characteristic of natural gas upgrading processes (*e.g.* with v/v gas compositions of 15/85 and 30/70). As a general trend, the selectivities calculated by the IAST equation for binary mixtures (Table 6) were slightly below those obtained from the single component gas data, but increased along with the mole fraction of CO₂ in the mixtures. The IAST selectivities exhibited a similar trend to those calculated from Henry's constants. Moreover, CO₂-N₂ selectivities predicted from IAST were within the range of those reported for activated carbons and some MOFs, while more remarkable selectivities were found for CO₂-CH₄ mixtures.³¹ Nonetheless, it is worth noting that IAST selectivities were always lower than those obtained from Henry's law, which revealed our carbons as particularly suitable for CO₂-CH₄ separation processes carried out at low pressures.

Conclusions

We have described the synthesis of DESs composed of resorcinol and 4-hexylresorcinol (as hydrogen donors) and tetraethylammonium bromide (as hydrogen acceptor) that played an important role in the preparation of hierarchical porous (bimodal, with micro- and macropores) carbon monoliths. For instance, DESs provided a suitable liquid medium for 4-hexylresorcinol dissolution that was not possible otherwise (*e.g.* using aqueous solutions). The dissolution of 4-hexylresorcinol was by

Table 6 CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ selectivities of C125-220 and C200-180 calculated from IAST simulations for different gas mixtures. Data collected from different works are included for comparison. Measurements were typically carried out at 1.2 bar and 298 K. Otherwise, specific conditions are provided below (see table footnotes)

Sample	Ref.	IAST predictions				
		α CO ₂ /N ₂ (15/85)	α CO ₂ /N ₂ (50/50)	α CO ₂ /CH ₄ (15/85)	α CO ₂ /CH ₄ (30/70)	α CO ₂ /CH ₄ (50/50)
Carbon C125-220	This work	4.0	13.3	7.2	14.8	
Carbon C200-180	This work	3.9	14.0	2.1	4.7	
Carbon N-doped	29a	5.7 ^a				
Carbon nanotubes N-doped	31a					8 ^{a,d}
MOF ^e	31b			10 ^a	9 ^a	
MOF	31c			18 ^{a,b}	15 ^{a,b}	12 ^{a,b}
PPN ^f -6-SO ₃ H	29b	150 ^{a,c}				
PPN-6-SO ₃ Li		414 ^{a,c}				
MOF-5	31d			1.9 ^a	1.9 ^a	
Cu-BTC				6.2 ^a	6.2 ^a	
Silicalite MFI	31e					2.6
C168 Schwarzite						5.4
IRMOF-1						2.0
O-ZIF ^g -8	29h					9.64 ^a
N-ZIF-8						13.28 ^a
H-ZIF-8						11.90 ^a
A-ZIF-8						14.38 ^a

^a Measured at 1 bar. ^b Measured at 296 K. ^c Measured at 295 K. ^d Measured at 273 K. ^e MOF stands for metal-organic frameworks. ^f PPN stands for porous polymer networks. ^g SIF stands for zeolitic imidazole frameworks.

no means a trivial issue because the particularly narrow microporosity of the resulting carbons was only achieved in the presence of this precursor. The excellent carbon conversions (*e.g.* above 70%) and the low cost of the precursors made this synthetic process quite attractive – in economical terms – for practical applications. In particular, we explored the gas adsorption features and separation capability for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ mixtures of two representative carbons. Both carbons exhibited moderate heats of adsorption for CO₂, thus avoiding the energy penalties that are typically required for regeneration of functionalized adsorbents. For the same reason, the CO₂ adsorption capacities were just good (up to 3 mmol g⁻¹). However, the particularly narrow microporosity of one of the studied samples provided an outstanding CO₂-CH₄ selectivity, especially at low pressures. Overall, these features – integrating a remarkable performance at low cost – open interesting perspectives for the application of the carbons herein described as sorbents in separation technologies for CO₂ low-pressure post-combustion processes and natural gas upgrading.

Acknowledgements

This work was supported by MINECO (MAT2009-10214 and MAT2011-25329). DC acknowledges MINECO for a JdelaC research contract. JP acknowledges MINECO for a FPI fellowship. COA and JBP thank the financial support of FICYT (EQUIP08-36, file num. 04010208000281).

References

- (a) R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2001, 2399–2407; (b) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1998, 1765–1766; (c) C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts and K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 1998, 2097–2098.
- (a) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, 2003, 70–71; (b) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 3769–3774; (c) Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa and H. Ohno, *Green Chem.*, 2007, **9**, 1155–1157; (d) E. R. Parnham, E. A. Drylie, P. S. Wheatley, A. M. Z. Slawin and R. E. Morris, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4962–4966.
- M. C. Gutierrez, F. Rubio and F. del Monte, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 2711–2719.
- (a) C. Liang, S. Dai and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 4904–4912; (b) J. S. Lee, X. Q. Wang, H. M. Luo, G. A. Baker and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4596–4597; (c) J. S. Lee, X. Wang, H. Luo and S. Dai, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1004–1007; (d) J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 87–92; (e) X. Wang and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6664–6668; (f) J. P. Paraknowitsch, A. Thomas and M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6746–6758; (g) D. Carriazo, M. C. Gutierrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6146–6152; (h) M. C. Gutierrez, D. Carriazo, A. Tamayo, R. Jimenez, F. Pico, J. M. Rojo, M. L. Ferrer and F. del Monte, *Chem.-Eur. J.*, 2011, **17**, 10533–10537; (i) D. Carriazo, M. C. Gutierrez, F. Pico, J. M. Rojo, J. L. G. Fierro, M. L. Ferrer and F. del Monte, *ChemSusChem*, 2012, DOI: 10.1002/cssc.201200136; (j) D. Carriazo, M. C. Gutierrez, A. Tamayo, R. Jimenez, M. L. Ferrer and F. del Monte, 2012, submitted.
- J. S. Lee, X. Wang, H. Luo and S. Dai, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1004–1007.
- J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 87–92.
- W. Yang, T.-P. Fellingner and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 206–209.
- P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13333–13337.
- P. Kuhn, A. Forget, J. Hartmann, A. Thomas and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 897–901.
- J. S. Lee, X. Wang, H. Luo, G. A. Baker and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4596–4597.
- J. Yuan, C. Giordano and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5003–5012.
- X. Wang, H. Luo and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6664–6668.
- J. P. Paraknowitsch, A. Thomas and M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6746–6758.

- 14 L. Zhao, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang and L. Chen, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1385–1388.
- 15 J. P. Paraknowitsch, Y. Zhang and A. Thomas, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 15537–15543.
- 16 L. Czepirski and J. Jagiełło, *Chem. Eng. Sci.*, 1989, **44**, 797–801.
- 17 A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1965, **11**, 121–127.
- 18 C. R. C. Jensen and N. A. Seaton, *Langmuir*, 1996, **12**, 2866–2867.
- 19 W. Xu, E. I. Cooper and C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 6170–6178.
- 20 (a) M. C. Gutierrez, M. L. Ferrer, C. R. Mateo and F. del Monte, *Langmuir*, 2009, **25**, 5509–5515; (b) M. C. Gutierrez, M. L. Ferrer, L. Yuste, F. Rojo and F. del Monte, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2158–2162.
- 21 (a) P. Adelhalm, Y.-S. Hu, L. Chuenchom, M. Antonietti, B. M. Smarsly and J. Maier, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 4012–4017; (b) C. Liang and S. Dai, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2115–2124.
- 22 Y. Chen, Z. Chen, S. Xiao and H. Liu, *Thermochim. Acta*, 2008, **476**, 39–43.
- 23 (a) R. L. Ward and R. W. Pekala, *Polym. Prepr.*, 1990, **31**, 167–169; (b) I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, L. Q. Wang, G. J. Exarhos, T. F. Baumann and J. H. Satcher, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11215–11222; (c) S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis and N. Leventis, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 6138–6144.
- 24 (a) J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso and R. Torregrosa, *Langmuir*, 1987, **3**, 76–81; (b) C. O. Ania, J. B. Parra, F. Rubiera, A. Arenillas and J. J. Pis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 319–326; (c) J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso and M. Thommes, *Carbon*, 2012, **50**, 3128–3133.
- 25 (a) A. B. Fuertes and M. Sevilla, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1765–1771; (b) S. Himeno, T. Komatsu and S. Fujita, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50**, 369–376.
- 26 S. K. Bhatia and A. L. Myers, *Langmuir*, 2006, **22**, 1688–1700.
- 27 J. Jagiełło, T. J. Bandoz, K. Putyera and J. A. Schwarz, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, **40**, 1288–1292.
- 28 (a) G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, G. H. Wang, W. P. Zhang, T. Hang, A. Q. Wang, F. Schüth, H. J. Bongard and A. H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11378–11388; (b) X. Xu, X. Zhao, L. Sun and X. Liu, *J. Nat. Gas Chem.*, 2008, **17**, 391–396; (c) P. Rallapalli, K. P. Prasanth, D. Patil, R. S. Somani, R. V. Jasra and H. C. Bajaj, *J. Porous Mater.*, 2011, **18**, 205–210.
- 29 (a) M. C. Gutierrez, D. Carriazo, C. O. Ania, J. B. Parra, M. L. Ferrer and F. del Monte, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3535–3544; (b) W. Lu, D. Yuan, J. Sculley, D. Zhao, R. Krishna and H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18126–18129; (c) L. Wang and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 1099–1106; (d) S. Sircar, T. C. Golden and M. B. Rao, *Carbon*, 1996, **34**, 1–12; (e) S. Cavenati, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**, 1095–1101; (f) H. Chen, H. Yu, Y. Tang, M. Pan, G. Yang, F. Peng, H. Wang and J. Yang, *J. Nat. Gas Chem.*, 2008, **17**, 391–396; (g) L. Liu, J. Yang, J. Li, J. Dong, D. Šišak, M. Luzzatto and L. B. McCusker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8139–8142; (h) Z. Zhang, S. Xian, H. Xi, H. Wang and Z. Li, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66**, 4878–4888; (i) B. Wang, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 2008, **453**, 207–212; (j) R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe and O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3875–3877; (k) S. R. Venna and M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 76–78; (l) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung and G. Férey, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245–7250; (m) R. Dawson, E. Stöckel, J. R. Holst, D. J. Adams and A. I. Cooper, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4239–4245.
- 30 (a) R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, S. Chempath and S. I. Sandler, *Langmuir*, 2007, **23**, 659–666; (b) S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki and S. Yoshida, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **98**, 62–67; (c) V. Goetz, O. Pupier and A. Guillet, *Adsorption*, 2006, **12**, 55–63; (d) Q. Yang and C. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 17776–17783; (e) Y. S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2008, **24**, 8592–8598; (f) B. Liu and B. Smit, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8515–8522.
- 31 (a) Y. Shen and J. Bai, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1308–1310; (b) R. Q. Snurr, A. T. Bell and D. N. Theodorou, *Chem. Commun.*, 2008, 4135–4137; (c) Y. S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2008, **24**, 8592–8598; (d) Q. Yang and C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 17776–17783; (e) R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, S. Chempath and S. I. Sandler, *Langmuir*, 2007, **23**, 659–666.

Supporting Information of the manuscript entitled

Deep Eutectic Assisted Synthesis of Carbon Adsorbents Highly Suitable for Low-Pressure Separation of CO₂/CH₄ Gas Mixtures

By Julian Patiño et al.

Figure S1: ¹H NMR spectra of DES125 (a, b), DES150 (c, d) and DES200 (e, f), in neat form (a, c and d) and diluted in water for a DES content of 67 (b), 66 (d) and 64 wt% (f).

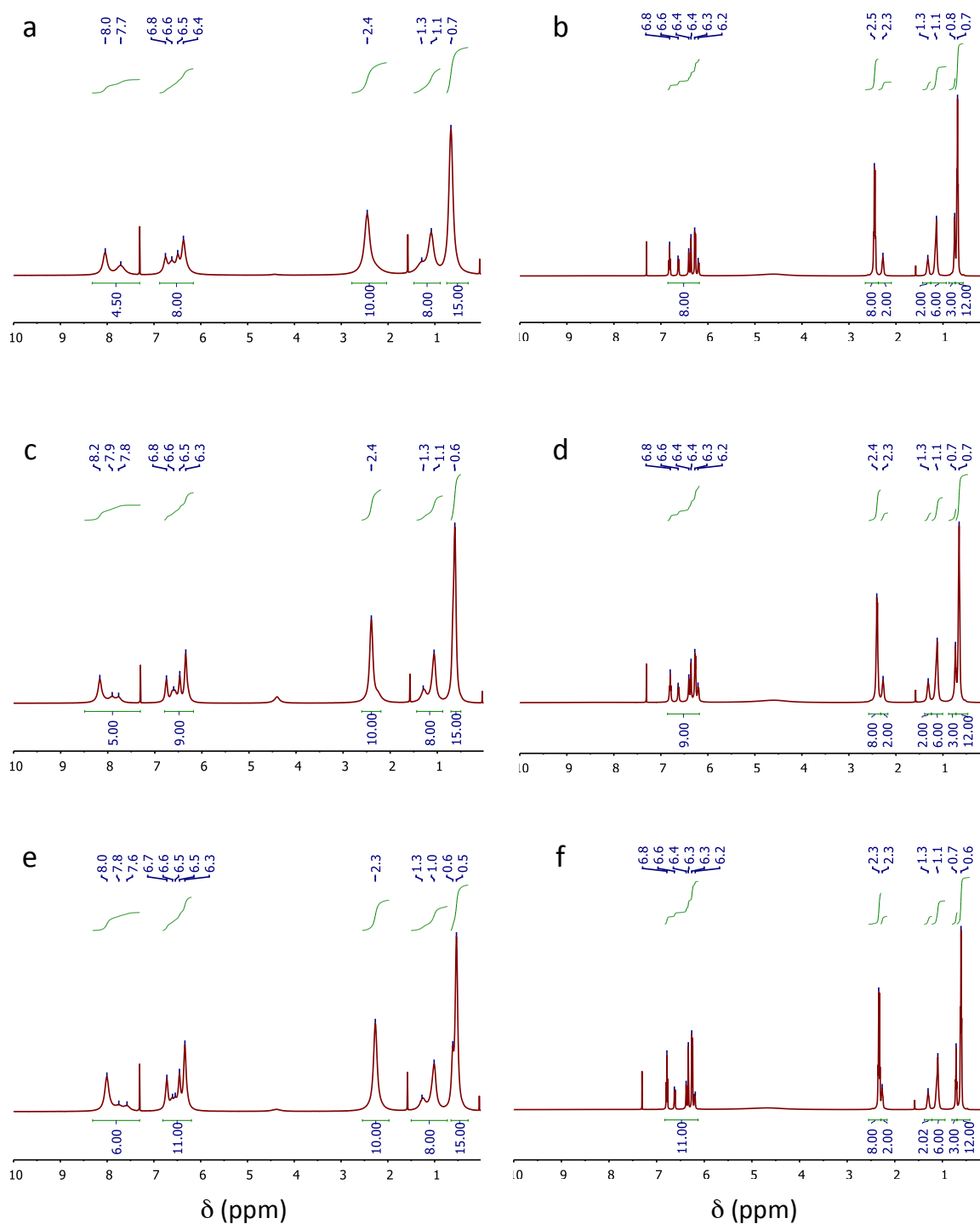


Figure S2: SEM micrographs revealed (a) the formation of non-interconnected pores resulting from polycondensation of DES100 with formaldehyde using 140 mg/mL Na_2CO_3 as catalysts (a similar structure was also found after polycondensation of DES100 with formaldehyde using 140 mg/mL Na_2CO_3 as catalysts) and (b) the formation of a heterogeneous bicontinuous structure resulting from polycondensation of DES150 with formaldehyde using 220 mg/mL Na_2CO_3 as catalysts (a similar structure was also found after polycondensation of DES100, DES175 and DES200 with formaldehyde using 180, 220 and 220 mg/mL Na_2CO_3 as catalysts, respectively).

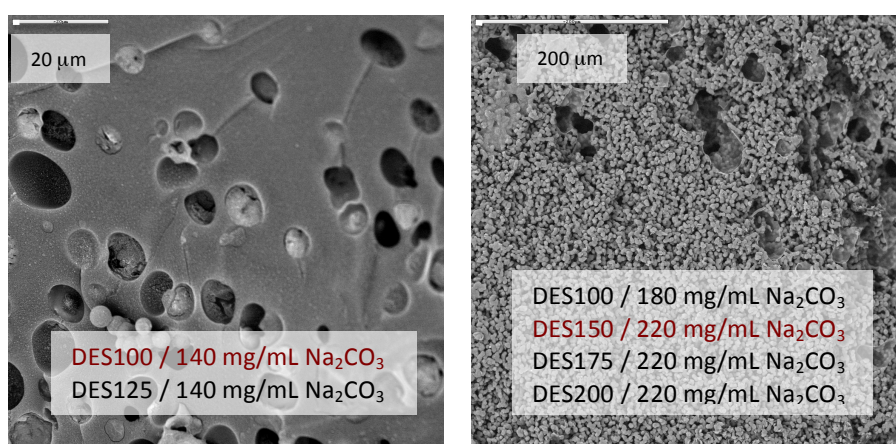


Figure S3: SEM micrograph showing a detail of the heterogeneous structure of the carbon C150-220 that resulted from polycondensation of DES150 with formaldehyde using 220 mg/mL Na_2CO_3 as catalysts and subsequent carbonization.

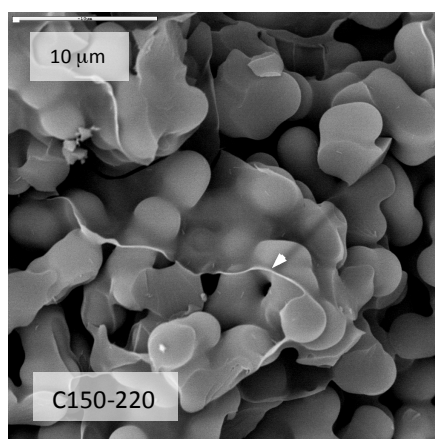


Figure S4: Isothermic heats of CO₂ adsorption in C125-220 (blue) and C200-180 (red).

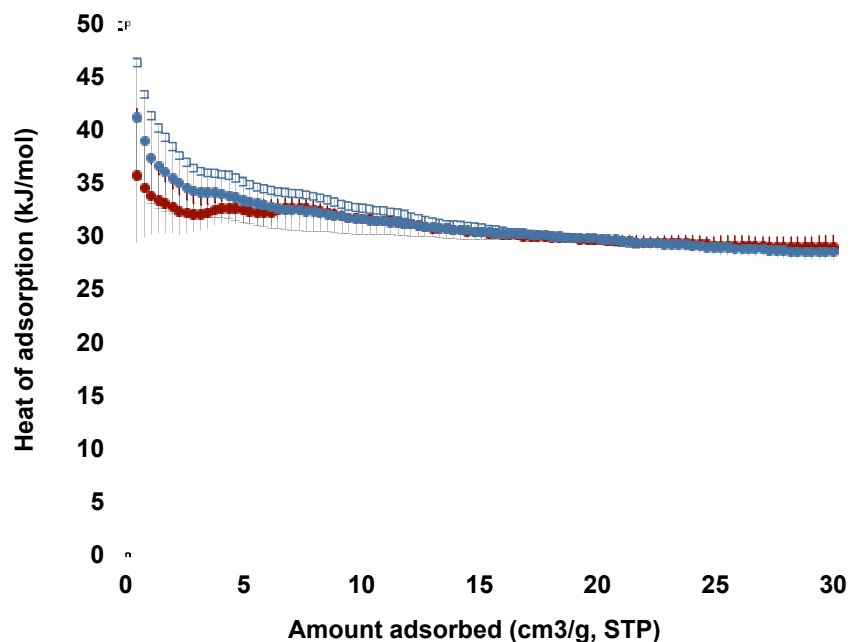


Table S1: Details on reagent concentrations used for preparation of carbons that exhibited a non-homogeneous structure. The name of the samples follows the same trend than that described for homogeneous samples in Table 1

Sample	R + H + T in DES ^a (mmols)	F ^a (mmols)	F/(R + H) molar ratio	Na ₂ CO ₃ (mg/mL)	Na ₂ CO ₃ (μL)
C100-220	1.00 + 1 + 1	4.0	2.0	220	31
C100-180	1.00 + 1 + 1	4.0	2.0	180	31
C100-140	1.00 + 1 + 1	4.0	2.0	140	31
C100-100	1.00 + 1 + 1	4.0	2.0	100	31
C125-140	1.25 + 1 + 1	4.5	2.0	140	35
C125-100	1.25 + 1 + 1	4.5	2.0	100	35
C150-220	1.50 + 1 + 1	5.0	2.0	220	40
C150-100	1.50 + 1 + 1	5.0	2.0	100	40
C175-220	1.75 + 1 + 1	5.5	2.0	220	44
C175-100	1.75 + 1 + 1	5.5	2.0	100	44
C200-220	2.00 + 1 + 1	6.0	2.0	220	47
C200-100	2.00 + 1 + 1	6.0	2.0	100	47

^a R stands for resorcinol, H for 4-hexylresorcinol, T for tetraethyl ammonium chloride and F for formaldehyde

4.1.2.- ARTÍCULO II

En este segundo trabajo se prosigue con el objetivo de evaluar la actividad de los HMCs preparados a partir de descomposiciones espinodales mediante el uso de DES en procesos de captura y separación de CO₂. En este caso, la estrategia empleada busca variar la afinidad química del HMC hacia CO₂ mejorando su capacidad de adsorción frente a otros gases presentes en una hipotética mezcla. Como se deriva de las características de los DES descritas en el **apartado 1.5.2.1**, el rango de DES que incluyen precursores de resinas fenólicas en su composición (como resorcinol), es tan amplio como el número de fenoles sustituidos con capacidad dadora de protones. Esto proporciona para los HMCs preparados sintéticamente una versatilidad enorme, tanto en términos estructurales como composicionales (como se acaba de ver en el anterior estudio con la introducción de hexilresorcinol) [12]. En relación a la composición, el grupo de materiales bioinspirados del ICMM ha demostrado recientemente las buenas prestaciones en adsorción selectiva CO₂/N₂ que presentan los HMCs dopados con nitrógeno (HNCMs) preparados a partir de descomposiciones espinodales mediadas por un DES ternario resorcinol, 3-hidroxipiridina (Hy) y cloruro de colina, en proporciones molares 2:2:1 y 1:1:1, donde 3-hidroxipiridina actúa como fuente de nitrógeno de los carbones resultantes [13].

Respecto al trabajo anterior, el DES elegido en esta ocasión está compuesto de resorcinol y 3-hidroxipiridina como dadores de hidrógeno, y de bromuro de tetrametilamonio como aceptor de hidrógeno. Se han utilizado estos compuestos mezclándolos en dos relaciones estequiométricas para determinar si un mayor contenido en nitrógeno en el DES de partida se traslada al carbono resultante. La formación de los nuevos DES se estudió mediante espectroscopía de ¹H RMN y DSC. Durante el proceso de síntesis de HMCs, y tras la adición de formaldehído, los DESs preparados actúan simultáneamente como medio de homogeneización de reactivos,

12 (a) Gutiérrez MC et al., "Deep-Eutectic-Solvent-Assisted Synthesis of Hierarchical Carbon Electrodes Exhibiting Capacitance Retention at High Current Densities". *Chemistry – A European Journal* 2011, 17 (38), 10533-10537.

(b) Carriazo D et al., "Phosphate-functionalized carbon monoliths from deep eutectic solvents and their use as monolithic electrodes in supercapacitors". *ChemSusChem* 2012, 5 (8), 1405-1409.

(c) Carriazo D et al., "Deep-Eutectic-Assisted Synthesis of Bimodal Porous Carbon Monoliths with High Electrical Conductivities". *Particle and Particle Systems Characterization* 2013, 30 (4), 316-320.

(d) Carriazo D et al., "Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials". *Chemical Society Reviews* 2012, 41 (14), 4996-5014.

13 Gutiérrez MC et al., "Deep eutectic solvents as both precursors and structure directing agents in the synthesis of nitrogen doped hierarchical carbons highly suitable for CO₂ capture". *Energy and Environmental Science* 2011, 4 (9), 3535-3544.

como agente director de estructura, y como precursores en la reacción de policondensación en la que se obtienen resinas jerárquicas monolíticas, cuyo grado de condensación se estudió mediante espectroscopia de ¹³C RMN y de FTIR. La temperatura del proceso de carbonización de las resinas en atmósfera inerte (a 450, 500, 600, 700 y 800 °C) fue otra de las variables estudiadas en este trabajo con el objetivo de optimizar la capacidad selectiva de adsorción de CO₂. Las buenas conversiones de carbono obtenidas en el trabajo con los precursores en el DES y la recuperación de la sal de amonio indican la sostenibilidad de esta ruta de preparación basada en la economía de reactivos y el bajo coste de la síntesis. Los HNMCs obtenidos se estudiaron mediante SEM y las propiedades texturales se evaluaron mediante adsorción de gases (N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K). La capacidad de adsorción de CO₂ se investigó partir de las isothermas de adsorción en equilibrio a 25 °C usando las constantes de Henry y la ecuación de la teoría de disoluciones ideales adsorbidas (IAST). El contenido máximo de nitrógeno incorporado en los HMCs fue de 8.7 % en las muestras con mayor contenido en Hy y bajas temperaturas de carbonización. En términos de absorción de CO₂, los mejores resultados (hasta 3.7 mmol g⁻¹) fueron obtenidos para muestras carbonizadas a altas temperaturas (800°C). En cuanto a la selectividad CO₂/N₂ se obtuvieron valores entorno a 14.4 directamente de las isothermas, de 95.9 en régimen de la ley de Henry y de 63.1 a partir de simulaciones de IAST para temperaturas de carbonización intermedias. Hay que tener en cuenta que el principal factor que gobierna la capacidad de adsorción de CO₂ en este caso es el volumen de microporo (mayor a mayor temperatura de carbonización), mientras que la adsorción preferencial de CO₂ frente a otros gases es controlada por el contenido en nitrógeno (mayor a temperaturas de carbonización bajas). Todas las características mencionadas, junto con el bajo coste de la síntesis abren, de nuevo, interesantes perspectivas para el uso de HNMCs como adsorbentes para separación de gases (CO₂ y N₂, en este caso) en procesos de post-combustión a baja presiones y de refinado de gas natural.

DES assisted synthesis of hierarchical nitrogen-doped carbon molecular sieves for selective CO₂ versus N₂ adsorption†

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 8719

J. Patiño,^a M. C. Gutiérrez,^a D. Carriazo,^{abc} C. O. Ania,^d J. L. G. Fierro,^e M. L. Ferrer^a and F. del Monte^{*a}

Deep eutectic solvents (DESs) composed of resorcinol, 3-hydroxypyridine and tetraethylammonium bromide were used for the synthesis of hierarchical nitrogen-doped carbon molecular sieves. DESs played multiple roles in the synthetic process, as the liquid medium that ensures reagent homogenization, the structure-directing agent responsible for the achievement of the hierarchical structure, and the source of carbon and nitrogen for the solid sorbent obtained after carbonization. Thus, the synthesis offers an economy of reagents that emphasizes the green nature and low cost of conventional polycondensation. Interestingly, while macropores facilitated mass transport and access to the surface area, the combination of the molecular sieve structure and nitrogen functionalization provided, respectively, excellent CO₂ adsorption capacities of up to 3.7 mmol g⁻¹, and outstanding CO₂-N₂ selectivities of up to 14.4 from single component gas data. Nonetheless, the CO₂-N₂ selectivity in the Henry law regime – representative of post-combustion flue-gas streams – of some of our carbons was particularly remarkable (e.g. 96), comparable to or even higher than those described for most recent carbons, and only surpassed by those of certain zeolites.

Received 31st January 2014
Accepted 28th February 2014

DOI: 10.1039/c4ta00562g

www.rsc.org/MaterialsA

Introduction

Mitigation of global climate change requires urgent and drastic reduction of carbon dioxide emission from the combustion of fossil fuels. Among various technologies,¹ a number of solid sorbents including zeolites,^{2,3} functionalized porous silica,⁴ metal-organic frameworks (MOFs),⁵⁻⁷ and carbonaceous materials^{8,9} have proved to be effective for carbon dioxide (CO₂) capture and storage (CCS). There is no ideal adsorbent, and each one possesses particular advantages and drawbacks. Nonetheless, in our opinion the use of carbon-based materials is especially promising because of their relatively low cost and easy regeneration. For instance, carbons obtained by direct carbonization of either petroleum pitch¹⁰ or biomass¹¹⁻¹³ have exhibited CO₂ adsorption capabilities close to the best ever

reported for non-carbonaceous adsorbents. However, the advantage of non-carbonaceous adsorbents lies in their synthetic origins, so that they can be prepared with tailor-made high specific surface areas and surface functionalities. It is worth noting that these features provide not only high CO₂ adsorption capability, but also extraordinary selectivity for gas separation purposes.

Within this context, synthetic carbons are particularly interesting because of the possibility to enhance their original performance in terms of both CO₂ adsorption capability and selectivity by introducing nitrogen functionality, to which CO₂ exhibits a particularly high adsorption affinity, and/or by creating narrow micropores through which CO₂ diffusion is not restricted.¹⁴ In structural terms, hierarchical porous carbons (HPCs) are also attracting much attention because of their combination of high surface area and pore volume provided by micro- and small mesopores, and the good accessibility to these active sites provided by macro- and medium/large mesopores.¹⁵ Unfortunately, conventional polycondensation reactions typically require the use of certain additives (e.g. block copolymers) as structure-directing agents,^{16,17} raising concerns about the low cost of the resulting materials. Recovery of the block copolymer (e.g. washing out) after polycondensation and reuse could be an option, but this is by no means trivial because of the impeded diffusion of pseudo-high molecular weight substances through small pores. Actually, recent reports demonstrate that the

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid-ICMM, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain. E-mail: delmonte@icmm.csic.es

^bCICenergiGUNE, Parque Tecnológico, Albert Einstein, 48, 01510 Miñano, Spain

^cIkerbasque, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain

^dInstituto Nacional del Carbon – INCAR, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011-Oviedo, Spain

^eInstituto de Catálisis y Petroleoquímica – ICP, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4ta00562g

design of sustainable synthetic routes that allow the preparation of carbonaceous adsorbents with tailor-made hierarchical structures and surface functionalities remains a challenge.¹⁸

The formation of eutectic mixtures (described as either deep eutectic solvents, DESs, by Abbott and coworkers,^{19–22} or low-transition-temperature mixtures, LTTMs, by Kroon and coworkers²³) using some of the most typical synthetic precursors for carbon preparation has also opened interesting perspectives in this field. For instance, the use of DESs based on mixtures of resorcinol (Re) and choline chloride (ChCl) has allowed, upon polycondensation with formaldehyde and without the use of further additives, the formation of monolithic carbons consisting of highly cross-linked clusters that aggregated and assembled into a stiff and interconnected hierarchical structure.²⁴ In this case, the bicontinuous porous structure was obtained *via* a spinodal decomposition process where one of the components forming the DES (*e.g.* Re) acted as a precursor of the polymer phase, while the second one (*e.g.* ChCl) was segregated into the polymer depleted phase. The high conversion in which Re becomes the material itself and the feasible recovery of ChCl – and hence, its reuse in subsequent reactions – make DES-assisted syntheses very efficient in terms of reagent economy.²⁵ Interestingly, the wide range of DESs that can be prepared from not only Re but also other synthetic precursors provides remarkable versatility – in both structural and compositional terms – to the carbons that can be obtained through this synthetic approach.^{26–29} For instance, and with regard to the preparation of carbons for CO₂ adsorption, we have recently reported how hierarchical nitrogen-doped carbons (HNCs) can be obtained by the use of a DES containing Re and 3-hydroxypyridine (Hy),³⁰ while a DES containing Re and 4-hexylresorcinol can form hierarchical carbon molecular sieves (HCMSSs).³¹ Both materials were suitable as CO₂ adsorbents, with sorption capabilities and selectivities comparable to those reported for other sorbents.

Herein, we further explored the versatility of DES-assisted syntheses for the preparation of hierarchical nitrogen-doped carbon molecular sieves (HNCMSSs). The DESs of choice were composed of Re, Hy and tetraethylammonium bromide (TEA) with 1 : 2 : 1 and 1 : 3 : 1.75 molar ratios. DES formation was studied by ¹H NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). Compared to our previous work on HNCs, the Hy to Re molar ratio in the DES was increased from 1 : 1 (ref. 30) to either 1 : 2 or 1 : 3. This approach, in combination with the investigation of different carbonization temperatures (*e.g.* 450, 500, 600, 700 and 800 °C)^{32,33} allowed the enhancement of the nitrogen content of the resulting carbons, and hence their CO₂ sorption capabilities. Furthermore, we herein report the use of TEA-based DESs for the formation of carbons with a molecular sieve like microporous network, inspired by its common use as a structure-directing agent in the preparation of zeolites^{34,35} and HCMS.³¹ Formaldehyde addition promoted Re and Hy polycondensation, the extent of which was assessed by ¹³C NMR and FTIR spectroscopy. The resulting macroporous structure of the carbons after thermal treatment in a nitrogen atmosphere was studied by scanning electron microscopy (SEM), while the microporous textural properties were evaluated

by gas adsorption (N₂ at 77 K and CO₂ at 273 K). The CO₂ adsorption capability of the resulting carbons was investigated from equilibrium adsorption isotherms at 25 °C, evaluating the CO₂–N₂ selectivity at the equilibrium, using Henry constants and the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) equation.

Experimental

Preparation of deep eutectic solvents (DESs)

DESs (DES-ReHy12 and DES-ReHy13) were obtained upon thermal treatment (at 90 °C overnight) of the physical mixtures of the individual components: resorcinol (Re, *T_m* = 110 °C), 3-hydroxypyridine (Hy, *T_m* = 129 °C) and tetraethylammonium bromide (TEA, *T_m* = 286 °C) in 1 : 2 : 1 and 1 : 3 : 1.75 molar ratios, respectively.

Preparation of carbons

DES-ReHy12 and DES-ReHy13 were mixed with an aqueous solution of formaldehyde (37 wt%) to give a F/(Re + Hy) molar ratio of 2.0. Polycondensation reactions were catalysed by the addition of 15.7 μL Na₂CO₃ dissolved in water (140 mg mL⁻¹) per mmol of carbon precursor (*e.g.*, Re + Hy). The DES contents in the aqueous dilution obtained after catalyst addition were 59.5 and 62.2 wt% for DES-ReHy12 and DES-ReHy13, respectively. After stirring for 5 min, the resulting mixtures were aged for two hours at room temperature, and then thermally treated (first for 6 h at 60 °C, and then for 7 days at 90 °C) in closed containers to prevent solvent evaporation. The resulting gels were washed three times with water (35 mL) for TEA recovery. The washed gels were thermally treated under N₂ atmosphere at 210 °C for 4 h, and then either 450, 500, 600, 700, or 800 °C for another 4 h (the heating ramp was 1.0 °C min⁻¹). The resulting carbons were named as C_{ReHy_nm}@Z where *n* and *m* stand for the relative molar equivalents of Re and Hy, respectively, and *Z* is the temperature used for carbonization.

Sample characterization

Differential scanning calorimetry (DSC) traces were obtained using a TA Instruments Model DSC Q-100 system. The samples were placed under a nitrogen atmosphere on an aluminium pan in a sealed furnace, stabilized for 5 min at 20 °C, and then cooled to –90 °C before heating at a rate of 5 °C min⁻¹. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker spectrometer DRX-500. DESs were placed in capillary tubes, using deuterated chloroform (CDCl₃) as an external reference (the deuterium signal was used for locking and shimming the sample). FTIR spectra were recorded on a Bruker Model IFS60v. Solid-state ¹³C-CPMAS-NMR spectra were recorded on a Bruker AV-400-WB spectrometer, using a standard cross-polarization pulse sequence. The morphology of the resulting carbons was studied by SEM using a Hitachi S-4700 instrument.

The nanotexture of the prepared carbons was characterized by measuring the N₂ (ASAP 2020, Micromeritics) and CO₂ (Tristar 3200, Micromeritics) adsorption–desorption isotherms at 77 and 273 K, respectively. The samples were previously outgassed under dynamic vacuum (*ca.* 10⁻⁵ Torr) at 373 K for 6

h. The isotherms were used to evaluate the specific surface area (BET equation). The volume of narrow micropores was evaluated from the Dubinin-Radushkevich (DR) formulism applied to the CO₂ adsorption data at 273 K, using 1.023 g cm⁻³ as the density of adsorbed CO₂ and 0.36 as the value of the β parameter.

Adsorption-desorption isotherm measurements of N₂ and CO₂ were also performed at ambient temperature (298 K) in the pressure range of 0.1–900 Torr using the above-mentioned outgassing conditions. The analyser was equipped with a pressure transducer of capacity 1000 mmHg (accuracy within 0.15% of reading). Strict analysis conditions were programmed during the gas adsorption measurements to ensure equilibrium data in all gases, while each isotherm measurement was performed in duplicate to guarantee the accuracy of the experiments (error was below 0.1%) and to obtain reproducible data. During the analysis, the adsorption temperature was maintained using a circulating-oil bath at a constant temperature. Air Products supplied all gases with an ultrahigh purity (*i.e.*, 99.9992%). The Henry's constants were obtained by fitting the adsorption data to a Virial-type expression:³⁶

$$\ln(P/V) = A_0 + A_1V + A_2V^2$$

where P is the pressure, V is the adsorbed amount, and A_i are the Virial coefficients required to adequately describe the isotherms. From these results, the Henry's constant (k_H) can be calculated as:

$$k_H = \exp(-A_0)$$

The Henry's law selectivity for gas component i over j at a given temperature was calculated using the equation $S_{ij} = k_{H,i}/k_{H,j}$. The selectivity, as the ratio between the single gas uptake obtained from the equilibrium adsorption data, was measured at 25 °C and 1 atm, under equilibrium conditions.

IAST was used to predict binary mixture adsorption from the experimental pure-gas isotherms.³⁷ The integration required by IAST was achieved by fitting the single-component gas isotherms to the Jensen equation.³⁸ Typical conditions of flue gases in post-combustion processes (*e.g.* CO₂-N₂ mixtures of 15 : 85), as well as equimolecular mixtures (*e.g.* 50 : 50), were used in the binary mixture predictions. Equimolecular mixtures (*e.g.* 50 : 50) of CO₂-N₂ were also analysed.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) surface analysis was performed in a VG ESCALAB 200R electron spectrometer equipped with a hemispherical electron analyser and an Al Kα ($h\nu = 1486.6$ eV, 1 eV = 1.6302×10^{-19} J) 120 W X-ray source. Samples were made from carbon glued onto 8 mm diameter stainless steel troughs mounted on a sample rod placed in the pre-treatment chamber and degassed for 0.5 h prior to being transferred to the analysis chamber. The base pressure in the analysis chamber was maintained below 4×10^{-9} mbar during data acquisition. The pass energy of the analyser was set at 50 eV. The binding energies were referenced to the binding energy of the C 1s core-level spectrum at 284.9 eV. Data processing was

performed with the XPS peak program, and the spectra were decomposed with the least squares fitting routine provided with the software with Gaussian/Lorentzian (90/10) product function and after subtracting a Shirley background.

Elemental analyses were carried out in a LECO CHNS-932 analyser. The technique involved sample combustion at 1000 °C in an oxygen rich environment. The products of combustion (CO₂, H₂O, and N₂) were carried through the system by He carrier gas. The combustion products were measured quantitatively by means of a non-dispersive IR absorption detection system, except for N₂ which was determined *via* a thermal conductivity detector.

Results and discussion

As mentioned above, the chosen DESs (DES-ReHy12 and DES-ReHy13) were based on ternary mixtures of Re, Hy and TEA in two different molar ratios (1 : 2 : 1 and 1 : 3 : 1.75, respectively). DESs were simply obtained by thermally treating (at 90 °C) the physical mixtures of the components. The melting points of both DES-ReHy12 and DES-ReHy13 ($T_m = 64.6$ and 47.3 °C, respectively, shown in Fig. 1) were well below those of the individual components (110 °C for Re, 129 °C for Hy, and 286 °C for TEA). The formation of hydrogen bond complexes between Re/Hy and TEA was also confirmed by the upfield chemical shift of the signals ascribed to Re, Hy and TEA in the ¹H NMR spectra of the mixtures (see Fig. S1† and Table 1).

Polycondensation of DES-ReHy12 and DES-ReHy13 was confirmed by ¹³C NMR and FTIR spectroscopy (see Fig. S2 and S3,† respectively). According to these spectra (see ESI† for a detailed discussion of peak assignments), polycondensation proceeded as recently described for a similar Hy-based DES prepared with ChCl rather than with TEA.³⁰ Briefly, Re and Hy, forming part of the DES, were co-condensed by the addition of an aqueous solution of formaldehyde and Na₂CO₃. We have previously described how this addition caused partial DES dilution and rupture, the occurrence of which was actually beneficial for polycondensation because of the further availability of Re and Hy.^{24,30,39–41}

The excellent carbon conversions (51–81%, see Table 2) of the washed gels obtained after carbonization in N₂ atmosphere confirmed the occurrence of co-condensation between Re and

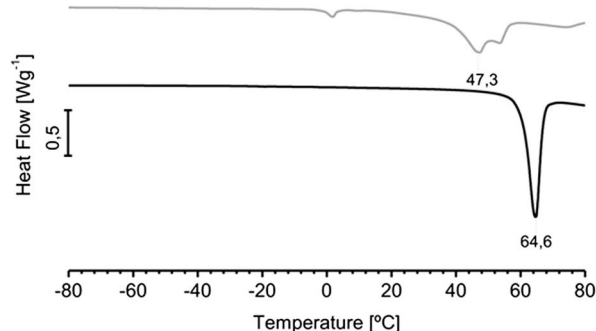


Fig. 1 DSC traces taken at a rate of 1 °C min⁻¹ of DES-ReHy12 (black line) and DES-ReHy13 (grey line).

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy data of the DESs prepared in this work. The chemical shifts of the DES components themselves – resorcinol (Re), 3-hydroxypyridine (Hy) and tetraethylammonium bromide (TEA) – are included for comparison

Sample	δ (ppm)									
	HDO	Resorcinol (Re)			3-Hydroxypyridine (Hy)				Tetraethylammonium bromide (TEA)	
		H at C5	H at C4 & C6	H at C2	H at C6	H at C5	H at C4	H at C2	H at C2	H at C1
Re	4.85 ^a	6.99 ^a	6.34 ^a	6.31 ^a						
Hy					7.29 ^b	7.33 ^b	8.09 ^b	8.28 ^b		
TEA	4.76 ^a								1.19 ^a	3.19 ^a
DES-ReHy12		6.16	5.69	5.88	6.40	6.56	7.19	7.53	0.20	2.16
DES-ReHy13		6.19	5.70	5.91	6.45	6.60	7.23	7.60	0.27	2.28

^a In D_2O . ^b In CDCl_3 .

Table 2 Physical chemistry properties of $\text{C}_{\text{ReHy}12}$ and $\text{C}_{\text{ReHy}13}$ samples, including nitrogen content, carbon conversion, surface area (obtained from N_2 isotherms at 77 K), textural properties (obtained from CO_2 isotherms at 273 K), and maximum uptake and Henry's constants for N_2 and CO_2

Sample	Nitrogen content (wt%)	Conversion (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	L (nm)	E_0 (kJ mol^{-1})	W_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	CO_2 uptake at 273 K–298 K (mmol g^{-1})	N_2 uptake at 298 K (mmol g^{-1})	Henry's constants	
									k_{H} for CO_2	k_{H} for N_2
$\text{C}_{\text{ReHy}12}@450$	7.6	80.6	7	0.60	29.4	0.131	1.7–1.2	0.1	4.85	0.11
$\text{C}_{\text{ReHy}12}@500$	7.7	74.0	22	0.57	30.3	0.169	2.3–1.6	0.1	7.90	0.15
$\text{C}_{\text{ReHy}12}@600$	7.7	66.5	5	0.56	30.7	0.222	2.9–2.1	0.2	12.59	0.26
$\text{C}_{\text{ReHy}12}@700$	6.6	66.3	7	0.53	31.6	0.245	3.1–2.2	0.4	18.84	0.44
$\text{C}_{\text{ReHy}12}@800$	3.7	53.8	4	0.53	31.7	0.270	3.7–2.7	0.4	21.44	0.49
$\text{C}_{\text{ReHy}13}@450$	8.7	81.4	5	0.56	30.6	0.142	2.0–1.4	0.1	7.04	0.17
$\text{C}_{\text{ReHy}13}@500$	8.7	76.1	4	0.57	30.4	0.196	2.5–1.8	0.1	10.21	0.12
$\text{C}_{\text{ReHy}13}@600$	8.1	72.7	2	0.56	30.7	0.242	2.9–2.3	0.3	16.63	0.33
$\text{C}_{\text{ReHy}13}@700$	7.1	67.9	7	0.50	33.0	0.257	2.8–2.4	0.4	24.87	0.26
$\text{C}_{\text{ReHy}13}@800$	5.4	51.3	349	0.52	32.2	0.261	3.6–2.7	0.5	24.31	0.62

Hy. Actually, conversions at carbonization temperatures between 450 and 700 °C (see $\text{C}_{\text{ReHy}12}@450$, $\text{C}_{\text{ReHy}12}@500$, $\text{C}_{\text{ReHy}12}@600$, $\text{C}_{\text{ReHy}12}@700$, $\text{C}_{\text{ReHy}13}@450$, $\text{C}_{\text{ReHy}13}@500$, $\text{C}_{\text{ReHy}13}@600$, and $\text{C}_{\text{ReHy}13}@700$ in Table 2) were in the range of those found for self-condensation of Re,²⁴ and only showed a significant decrease when the carbonization temperature was 800 °C ($\text{C}_{\text{ReHy}12}@800$ and $\text{C}_{\text{ReHy}13}@800$, also in Table 2). It is worth noting that the use of Hy allowed the formation of N-doped carbons, the nitrogen content of which (see Table 1) depended on both the Re : Hy molar ratio used for DES preparation and the carbonization temperature. Thus, as a general rule, low Re : Hy molar ratios rendered N-doped carbons with high nitrogen contents regardless of the temperature used for carbonization, while for a given Re : Hy ratio, the nitrogen content tended to decrease if the temperature used for carbonization surpassed 600 °C. This latter situation was particularly noticeable when the carbonization temperature approached 800 °C, with subsequent detrimental effects in terms of carbon conversion (Table 2).²⁸

The nature of the nitrogen functionalities was studied by XPS. Up to five types of nitrogen (pyridinic-N at 398.7 ± 0.3 eV, pyrrolic-N or pyridone-N at 400.3 ± 0.3 eV, quaternary-N at 401.4 ± 0.5 eV and oxidized-N at 402–405 eV) could be distinguished

in the carbonaceous materials by deconvolution analysis of the N 1s electron binding energy distribution (Fig. 2 and Table S1†).^{42,43} In our case, pyridinic-N, pyrrolic-N or pyridone-N, and quaternary-N (graphitic)⁴⁴ were the main nitrogen types found in every sample, no matter what type of thermal treatment was used. The intensity ratio of pyridinic-N *versus* quaternary-N groups decreased along with the temperature (within the 450–800 °C range) as a consequence of the concomitant rearrangement of the carbon network (Fig. 2).⁴⁵ XPS also revealed the presence – as a minor component – of oxidized-N in every sample.

The resulting carbon monoliths exhibited a bicontinuous macroporous network, resembling that obtained by means of spinodal decomposition processes (Fig. 3). In our case, Re and Hy co-condensation resulted in the formation of a polymer-rich phase that was accompanied by the segregation of the non-condensed matter, *e.g.* TEA. The presence of a further pore network within the meso- or micropore range was investigated by gas adsorption using different probes (N_2 at 77 K and CO_2 at 273 K). Except for $\text{C}_{\text{ReHy}13}@800$, the N_2 uptake at 77 K was negligible in both $\text{C}_{\text{ReHy}12}$ and $\text{C}_{\text{ReHy}13}$ samples. This feature could be due to either poor textural development or the presence of narrow micropores through which the diffusion of the

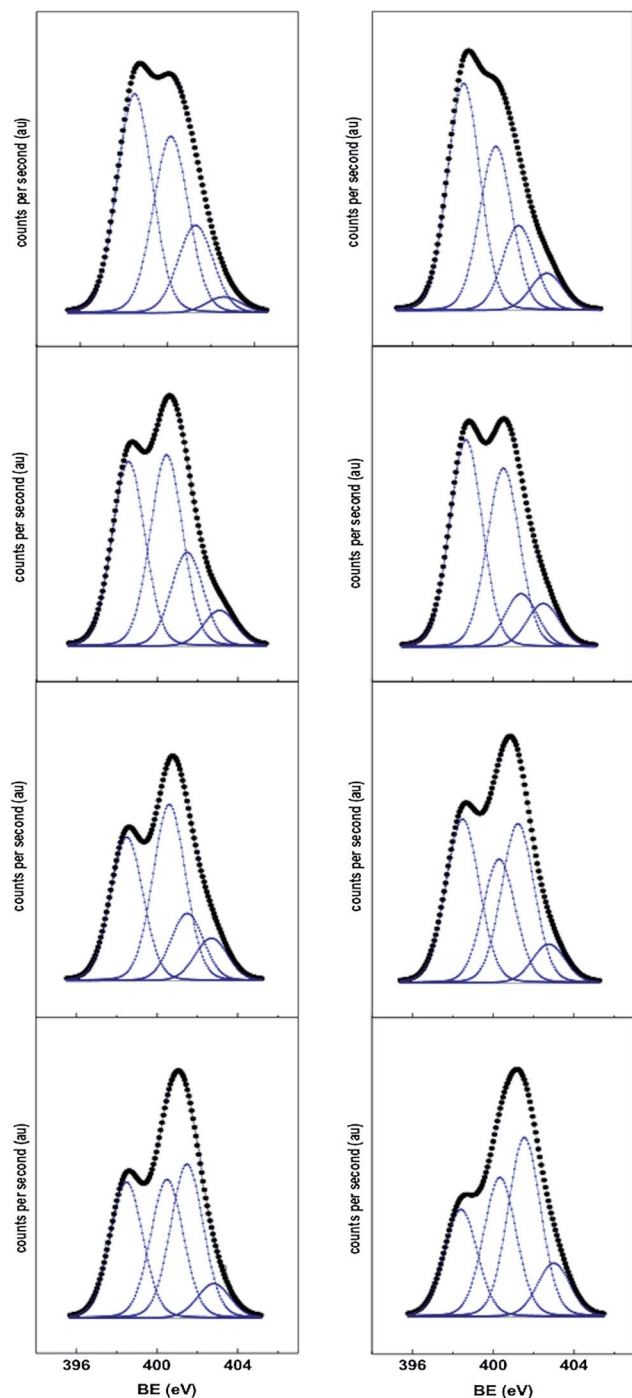


Fig. 2 XPS N 1s of (left column, from top to bottom) $C_{\text{ReHy12}}@500$, $C_{\text{ReHy12}}@600$, $C_{\text{ReHy12}}@700$, and $C_{\text{ReHy12}}@800$, and (right column, from top to bottom) $C_{\text{ReHy13}}@500$, $C_{\text{ReHy13}}@600$, $C_{\text{ReHy13}}@700$, and $C_{\text{ReHy13}}@800$.

gas at cryogenic temperatures is restricted (Table 2). The latter was confirmed by CO_2 adsorption isotherms at 273 K using the application of the Dubinin–Radushkevich and Stoekli–Ballarini equations to calculate the micropore volume (W_0), and the characteristic energy of adsorption (E_0) and average micropore size (L), respectively (Table 2).^{46–48} We observed that, as a general trend, the use of high carbonization temperatures resulted in

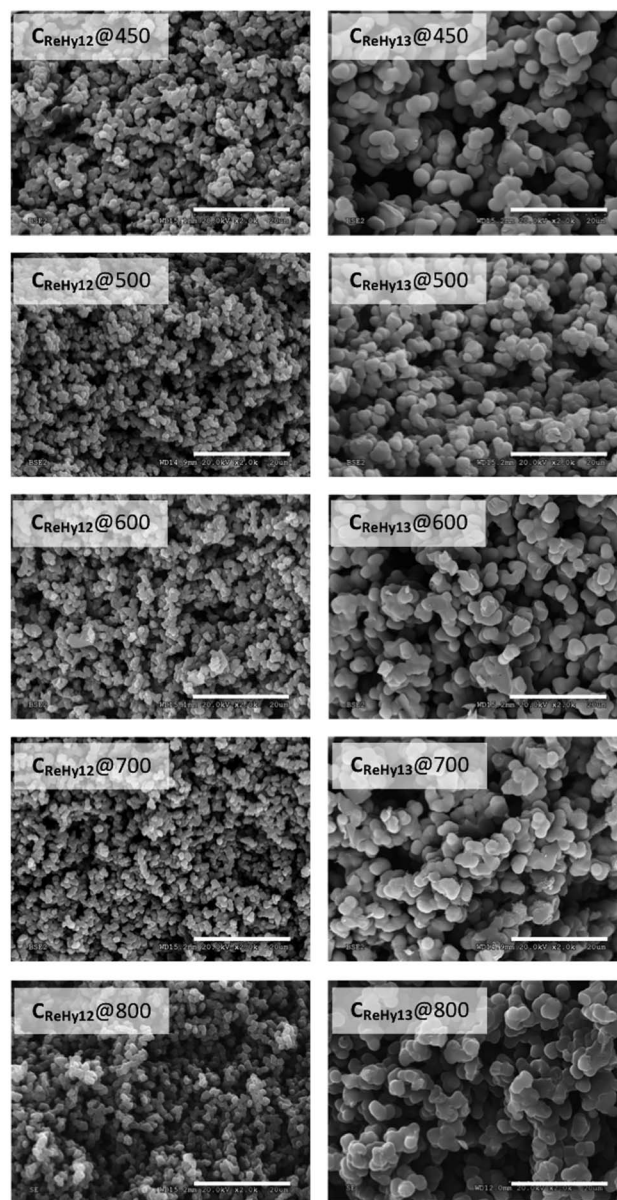


Fig. 3 SEM micrographs of C_{ReHy12} and C_{ReHy13} showing a homogeneous bicontinuous structure for every temperature used for carbonization. Scale bars are 20 μm .

carbons with smaller micropore diameters and higher micropore volume. Thus, the hierarchical porous structure was composed of macro- and micropores in all cases.

The CO_2 adsorption capacity of C_{ReHy12} and C_{ReHy13} at both 273 and 298 K were similar for samples carbonized at the same temperature. For instance, both $C_{\text{ReHy12}}@800$ and $C_{\text{ReHy13}}@800$ showed CO_2 uptakes of *ca.* 3.7 mmol g^{-1} at 273 K and *ca.* 2.7 mmol g^{-1} at 298 K (Fig. 4, Table 2). Meanwhile, the CO_2 uptake decreased from 3.7 to 1.7 mmol g^{-1} at 273 K and from 2.7 to 1.2 mmol g^{-1} at 298 K along with the temperature used for carbonization (Table 2). Besides the CO_2 adsorption capacity, we also explored the selectivity of CO_2 versus N_2 adsorption at 298 K. In this case, the carbons carbonized at low temperatures (*e.g.* 450–500 $^\circ\text{C}$, see Table 3) exhibited the best CO_2 – N_2

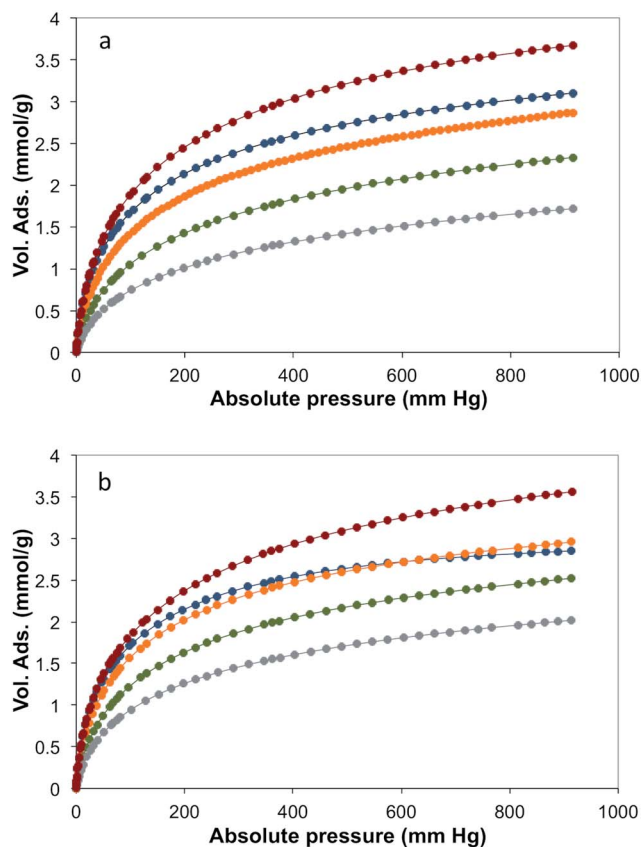


Fig. 4 CO₂ adsorption isotherms at 273 K of (a) C_{ReHy12}@450 (grey), C_{ReHy12}@500 (green), C_{ReHy12}@600 (orange), C_{ReHy12}@700 (blue), and C_{ReHy12}@800 (red), and (b) C_{ReHy13}@450 (grey), C_{ReHy13}@500 (green), C_{ReHy13}@600 (orange), C_{ReHy13}@700 (blue), and C_{ReHy13}@800 (red).

selectivity. CO₂-N₂ selectivity was also evaluated in the Henry law regime that accounts for the low partial pressure region and, hence, can be representative of flue-gas streams characteristic of post-combustion and natural gas fields. Besides the screening of the gas adsorption selectivity at low partial pressures, the Henry's law constant, k_H , can also provide a preliminary assessment of gas-solid interactions because it is related to the gas-adsorbent affinity at infinite dilution.⁴⁹ For instance, both C_{ReHy12} and C_{ReHy13} exhibited k_H values for CO₂ that increased along with the temperature used for carbonization in agreement with the CO₂ adsorption capacities described above. With regard to the CO₂-N₂ selectivity, every carbon exhibited k_H values for CO₂ that were at least 40-fold higher than their respective k_H values for N₂. The CO₂-N₂ selectivity reached the highest values in carbons obtained at 500 °C (see C_{ReHy12}@500 and C_{ReHy13}@500 in their respective series at Table 3). Nonetheless, it is worth mentioning the exceptional value of *ca.* 96 reached by C_{ReHy13}@700 (see Table 2), most likely due to the favourable combination of very narrow micropores (0.50 nm in diameter) with high nitrogen content (7.1 wt%). In any case, the low k_H values found for N₂ in every carbon were indicative of a pronounced size exclusion effect that typically results when the porous morphology resembles that of molecular sieves, that is, bottleneck-type with wide pore bodies (of around 0.5–0.6 nm in our case, according to the Stoekli-Ballerini equation) and

narrow pore entrances that prevented N₂ diffusion into the pore bodies.

We further investigated the selectivity of these carbons by the application of IAST to predict binary mixture adsorption behaviours from the experimental single component adsorption isotherms of CO₂ and N₂.^{50–52} Data corresponding to the selectivities predicted by IAST for CO₂-N₂ mixtures representative of synthetic flue gases in post-combustion processes (*e.g.* with a v/v gas composition of 15 : 85) and mixtures with a v/v gas composition of 50 : 50 is depicted in Table 3. The selectivity calculated by the IAST equation for both binary mixtures (15 : 85 and 50 : 50) followed a similar trend to those obtained not only from the single component gas data, but also calculated from Henry's constants. C_{ReHy12}@500 and C_{ReHy13}@500 exhibited the highest selectivities (41.1 and 63.1, respectively) of their respective series. IAST selectivity was always lower than that obtained from Henry's law, which revealed that our carbons are particularly suitable for CO₂-N₂ separation processes carried out at low pressures. Nonetheless, it is worth noting that the CO₂ adsorption capacity of both C_{ReHy12}@500 and C_{ReHy13}@500 was moderate (*e.g.* 2.3 and 2.5 mmol g⁻¹ at 273 K, respectively) as compared to those of samples carbonized at 800 °C (see Table 2).

At this stage, we considered it convenient to compare the performances of the HNCMSs described herein with those of other carbons (*e.g.* HNCs and HCMSSs) also prepared using DES-assisted syntheses.^{30,31} Thus, for samples also carbonized at 800 °C, both the CO₂ adsorption capacity and the CO₂-N₂ selectivity exhibited by HNCMSs at 298 K were similar to those found for HNCs and HCMSSs, with CO₂ uptakes of up to 3.3 mmol g⁻¹ and 2.2 mmol g⁻¹ and CO₂-N₂ selectivities of up to 8.4 and 6.2, respectively (Table 3). Interestingly, the CO₂-N₂ selectivity of HNCMSs carbonized at 450 and 500 °C exhibited a superior performance to any of the carbons obtained from DESs at 800 °C, neither those reported herein nor in any of our previous works.

To understand these findings, we recall that the size and functionality (*e.g.* nitrogen moieties) of the pores and the micropore volume are the main parameters governing both the CO₂ uptake capacity and selectivity.⁵³ Thus, when adsorption follows a volume filling mechanism, micropores of small diameters (*ca.* below 0.8 nm) favour CO₂ uptake because of the enhanced adsorption potential in the walls of these narrow micropores.^{54,55} In these cases, the larger the micropore volume, the higher the CO₂ uptake capacity. Furthermore, it is widely accepted that the CO₂ uptake capacity increases with the presence of nitrogen functionalities, because the affinity between the adsorbent and the gas is increased *via* specific interactions. This is why, besides pore size, nitrogen functionalities play a critical role – more than that of micropore volume – in the preferential adsorption of CO₂ *versus* other gases – *e.g.* CO₂-N₂ selectivity. Thus, N-doping has been largely envisaged to promote the selective adsorption of acidic gases (*e.g.* CO₂) *versus* non-acidic ones (*e.g.* N₂). Moreover, selective adsorption may be controlled by the size of the pore entrances that discriminate between molecules of different sizes (molecular sieving effects) due to kinetic and/or accessibility restrictions. In this latter

Table 3 CO₂-N₂ selectivity of C_{ReHy12} and C_{ReHy13} obtained at 298 K under equilibrium conditions and from Henry constants at ambient (1.2 bar) and low pressures, and calculated from IAST simulations for different gas mixtures. Data collected from different works are included for comparison. Experimental conditions were similar for all samples unless otherwise specified (see footnotes)

Type of sample	Reference	Equilibrium CO ₂ -N ₂	Henry CO ₂ -N ₂	IAST	
				CO ₂ -N ₂ (15 : 85)	CO ₂ -N ₂ (50 : 50)
C _{ReHy12} @450	This work	12.9	45.1	6.7	33.1
C _{ReHy12} @500	This work	11.0	52.0	9.5	41.1
C _{ReHy12} @600	This work	8.7	48.6	7.1	30.2
C _{ReHy12} @700	This work	6.4	42.5	5.3	25.7
C _{ReHy12} @800	This work	6.3	43.5	5.4	21.6
C _{ReHy13} @450	This work	10.8	41.2	9.4	38.2
C _{ReHy13} @500	This work	14.4	84.9	13.0	63.1
C _{ReHy13} @600	This work	7.5	50.3	7.5	30.3
C _{ReHy13} @700	This work	6.7	95.9	7.1	28.1
C _{ReHy13} @800	This work	5.5	39.3	4.9	19.3
Carbon narrow micropores (HCMSs)	31	6.2	30		
Carbon N-doped (HCNs)	30	8.4			
Carbon N-doped	9	10			
Carbon N-doped	56	5.4 ^a			
Carbon N-doped	57	5.3 ^a			
Carbon N-doped	58	14			
Carbon narrow micropores N-doped	59	8 ^a			
Carbon N-doped chitosan derived	60	21 ^a			
MOF ^f : zirconium phosphate	61	4.9 ^a			
13X-zeolite	62	20 ^{a,b}			
ZIF ^g -68	63	18			
ZIF-69		20			
ZIF-70		17			
ZIF-78		50			
ZIF-79		23			
ZIF-81		24			
ZIF-82		35			
MOP ^h	64	9–20 ^a			
Covalent organic polymers	65	138 ^c			
Benzimidazole-linked polymers (MOP)	66		113 ^d		
Benzimidazole-linked polymers (MOP)	67		39/63 ^d		
MOF	68	31/14 ^d	75/81 ^d		
O-ZIF-8	69		8.42		9.64
N-ZIF-8			11.27		13.28
H-ZIF-8			12.26		11.90
A-ZIF-8			13.15		14.38
Carbon N-doped	32	3.9 ^a	30		
Carbon HCM-DAH-1	70		28		
Carbon HCM-DAH-1-900-1			17		
Carbon HCM-DAH-1-900-3			13		
Carbon CNT composite monoliths	71		19.8/32.6 ^d		
Carbon BPL	72		11.1 ^a		
Zeolite 5			330 ^a		
MOF-5	73		17.5		
MOF-177			17.7		
Zeolite 5A			240.6		
H-β-zeolite	74		50.3 ^a		
Na-β-zeolite			25.6 ^a		
ZIF-100	75		25		
ZIF-95			18		
Carbon N-doped IBN9-NC1	76			34 ^a	
Carbon N-doped IBN9-NC1-A				21 ^a	
Carbon N-doped KNC-A-K	77				40 ^a
Carbon N-doped SBA-NC					27 ^a
Carbonized (at 450 °C) open framework	78				209 ^{a,d}
Porous polymer network (PPN)	79	45 ^{a,e}	17 ^e	414 ^{a,e}	
Covalent organic polymers	80			15 ^{a,d}	

^a Measured at 1 bar. ^b Measured at 278 K. ^c Measured at 293 K. ^d Measured at 273 K. ^e Measured at 295 K. ^f MOF stands for metal-organic frameworks. ^g ZIF stands for zeolitic imidazole frameworks. ^h MOP stands for microporous organic polymers.

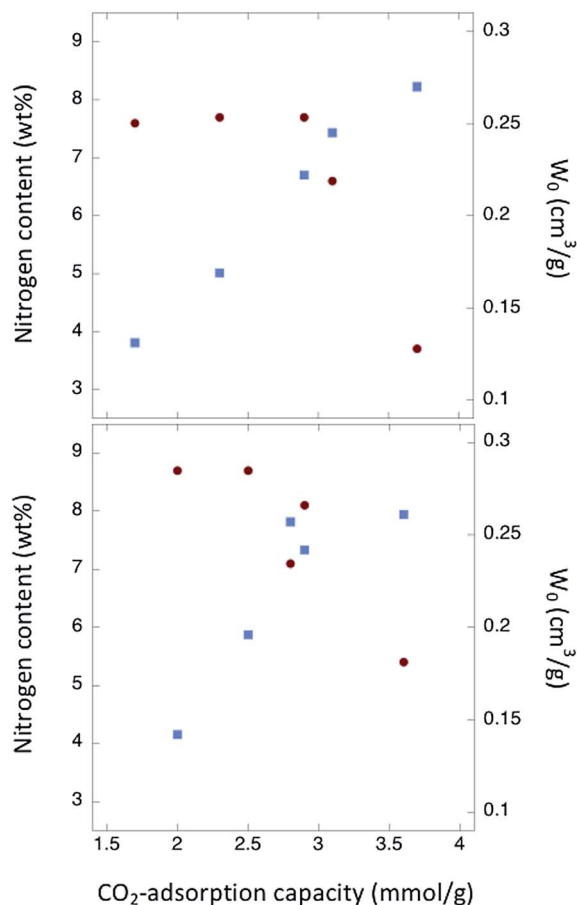


Fig. 5 Plot representing the CO₂ adsorption capacity versus the nitrogen content (left y axis, red squares) and the micropore volume (right y axis, blue circles) of C_{ReHy12} (top panel) and C_{ReHy13} (bottom panel) samples.

case, the narrower the micropore entrance, the more selective the adsorption of gases having small kinetic diameters (e.g. 0.33 nm for CO₂) over those having large ones (e.g. 0.36 nm for N₂).

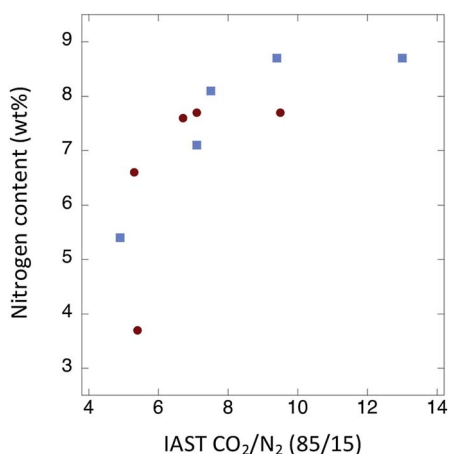


Fig. 6 Plot representing the nitrogen content versus the IAST selectivity of C_{ReHy12} (red circles) and C_{ReHy13} (blue squares) carbonized at different temperatures.

According to this discussion, we could conclude that in our samples, where the average pore diameter was always below 0.6 nm, the micropore volume prevailed over nitrogen functionality as the main factor governing the CO₂ adsorption capacity (Fig. 5). Actually, an approximately linear relationship could be observed when the CO₂ adsorption capacity of our carbons was plotted against the micropore volume (Fig. 5). Meanwhile, the nitrogen content seemed to play a more critical role with regard to the CO₂-N₂ selectivity performance. Actually, those carbons with the highest nitrogen contents always exhibited the best performance in terms of CO₂-N₂ selectivity, both at equilibrium, at low pressures and as calculated from IAST simulations. In this latter case, Fig. 6 shows the clear correlation between selectivity and nitrogen content.

These data revealed that the performance of our carbons in terms of both adsorption capacity and CO₂-N₂ selectivity was comparable to – or even better than – those recently reported for the most successful sorbents (Table 3).^{56–69} Particularly interesting was the CO₂-N₂ selectivity at low pressures – and even those calculated by the IAST equation – exhibited by some of our carbons. Thus, the performance calculated from Henry's constants was superior to that described for most recently reported carbons,^{31,32,70,71} and only surpassed by those of certain zeolites.^{72–75} For instance, C_{ReHy13}@700 exhibited a quite remarkable CO₂-N₂ selectivity in the Henry law regime (ca. 96) while maintaining a very decent CO₂ sorption capability (up to 2.8 at 273 K). Meanwhile, in terms of IAST predictions, our carbons were comparable to the best carbons recently described,^{76,77} and only some organic frameworks have been capable of providing greater efficiency.^{78–80}

Conclusions

We have described the preparation of hierarchical porous (bimodal, with micro- and macropores) nitrogen-doped carbons using a DES-assisted synthesis. DESs were composed of resorcinol and 3-hydroxypyridine (as hydrogen donors) and tetraethylammonium bromide (as a hydrogen acceptor) so that 3-hydroxypyridine acted as the nitrogen source of the resulting carbons while the presence of tetraethylammonium bromide determined the formation of a molecular sieve structure. In combination with the use of different carbonization temperatures, this DES-assisted synthesis demonstrated a remarkable capability for tailoring the hierarchical-type porous structure with macro- and micropores, and to control the carbon composition with nitrogen contents of up to 8.7 wt%. Additionally, the good carbon conversions provided by the precursors in the DES and the full recovery capability of the other DES component provides a reagent economy that emphasizes the low cost character of the synthesis. Considering all these features, the resulting carbons were quite attractive for CO₂ adsorption and CO₂-N₂ separation processes. In terms of performance, we obtained a series of carbons that exhibited CO₂ adsorption capacities of up to 3.7 mmol g⁻¹ and CO₂-N₂ selectivities of up to 14.4 from single component gas data, 95.9 in the Henry law regime, and 63.1 from IAST simulations. It is worth noting that the main factor governing the CO₂ adsorption

capacity was the micropore volume, while nitrogen content played a more critical role for the preferential adsorption of CO₂ versus other gases. These features, as well as the low-cost character of our carbons, open interesting perspectives for their application as sorbents in separation technologies for CO₂ low-pressure post-combustion processes and natural gas upgrading.

Acknowledgements

This work was supported by MINECO (MAT2009-10214, MAT2011-25329, CTM2011-23378, and MAT2012-34811). DC thanks CSIC for a JAE-Doc postdoctoral contract co-funded by the European Social Fund. JP thanks MINECO for a FPI fellowship.

References

- 1 N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah and P. Fennell, An overview of CO₂ capture technologies, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1645–1669.
- 2 S. Choi, J. H. Drese and C. W. Jones, Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 796.
- 3 S. E. Jee and D. S. Sholl, Carbon Dioxide and Methane Transport in DDR Zeolite: Insights from Molecular Simulations into Carbon Dioxide Separations in Small Pore Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7896.
- 4 J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. Qi and C. W. Jones, Designing Adsorbents for CO₂ Capture from Flue Gas-Hyperbranched Aminosilicas Capable of Capturing CO₂ Reversibly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2902–2903.
- 5 J. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H. Jeong, P. B. Balbuena and H. Zhou, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1791–1823.
- 6 S. Q. Ma and H. C. Zhou, Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 44–53.
- 7 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture, *Science*, 2008, **319**, 939–943.
- 8 X. Zhu, P. C. Hillesheim, S. M. Mahurin, C. Wang, C. Tian, S. Brown, H. Luo, G. M. Veith, K. S. Han, E. W. Hagaman, H. Liu and S. Dai, Efficient CO₂ Capture by Porous, Nitrogen-Doped Carbonaceous Adsorbents Derived from Task-Specific Ionic Liquids, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1912–1917.
- 9 G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian and A.-H. Lu, Rapid Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Monolith for CO₂ Capture, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 853–857.
- 10 A. Wahby, J. M. Ramos-Fernandez, M. Martinez-Escandell, A. Sepulveda-Escribano, J. Silvestre-Albero and F. Rodriguez-Reinoso, High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 974.
- 11 M.-M. Titirici, R. J. White, C. Falco and M. Sevilla, Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6796–6822.
- 12 M. Sevilla, C. Falco, M.-M. Titirici and A. B. Fuertes, High-performance CO₂ sorbents from algae, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 12792–12797.
- 13 M. Sevilla and A. B. Fuertes, Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1765–1771.
- 14 W. Shen and W. Fan, Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 999–1013.
- 15 For a recent review, see: S. Nardecchia, D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 794–830.
- 16 Y. Huang, H. Cai, D. Feng, D. Gu, Y. Deng, B. Tu, H. Wang, P. A. Webley and D. Zhao, One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities, *Chem. Commun.*, 2008, 2641.
- 17 M. C. Gutiérrez, F. Picó, F. Rubio, J. M. Amarilla, F. J. Palomares, M. L. Ferrer, F. del Monte and J. M. Rojo, PPO₁₅-PEO₂₂-PPO₁₅ block copolymer assisted synthesis of monolithic macro- and microporous carbon aerogels exhibiting high conductivity and remarkable capacitance, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 1236–1240.
- 18 L. Estevez, R. Dua, N. Bhandari, A. Ramanujapuram, P. Wang and E. P. Giannelis, A facile approach for the synthesis of monolithic hierarchical porous carbons – high performance materials for amine based CO₂ capture and supercapacitor electrode, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 1785–1790.
- 19 A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride-urea mixtures, *Chem. Commun.*, 2003, 70–71.
- 20 A. P. Abbott, R. C. Harris and K. S. Ryder, Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4910–4913.
- 21 A. P. Abbott, G. Capper and S. Gray, Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 803–806.
- 22 A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9142–9147.
- 23 M. Francisco, A. van den Bruinhorst and M. C. Kroon, Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 3074–3085.
- 24 D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Resorcinol-Based Deep Eutectic Solvents as Both Carbonaceous Precursors and Templating Agents in the

- Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6146–6152.
- 25 For a recent review, see: F. del Monte, D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutiérrez and M. L. Ferrer, Deep Eutectic Solvents in Polymerizations: A Greener Alternative to Conventional Syntheses, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 999.
- 26 M. C. Gutiérrez, D. Carriazo, A. Tamayo, R. Jiménez, F. Picó, J. M. Rojo, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep Eutectic Solvents Assisted Synthesis of Hierarchical Carbon Electrodes Exhibiting Capacitance Retention at High Current Densities, *Chem. - Eur. J.*, 2011, **17**, 10533–10537.
- 27 D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, F. Picó, J. M. Rojo, J. L. G. Fierro, M. L. Ferrer and F. del Monte, Phosphate-Functionalized Carbon Monoliths from Deep Eutectic Solvents and their Use as Monolithic Electrodes in Supercapacitors, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1405–1409.
- 28 D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, R. Jiménez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep-Eutectic-Assisted Synthesis of Bimodal Porous Carbon Monoliths with High Electrical Conductivities, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2013, **30**, 316–320.
- 29 For a recent review, see: D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4996–5014.
- 30 M. C. Gutiérrez, D. Carriazo, C. O. Ania, J. B. Parra, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep Eutectic Solvents as Both Precursors and Structure Directing Agents in the Synthesis of Nitrogen Doped Hierarchical Carbons Highly Suitable for CO₂ Capture, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3535–3544.
- 31 J. Patiño, M. C. Gutiérrez, D. Carriazo, C. O. Ania, J. B. Parra, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂-CH₄ gas mixtures, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8699–8707.
- 32 X. Ma, M. Cao and C. Hu, Bifunctional HNO₃ catalytic synthesis of N-doped porous carbons for CO₂ capture, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 913.
- 33 F. Su, C. K. Poh, J. S. Chen, G. Xu, D. Wang, Q. Li, J. Lin and X. W. Lou, Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 717–724.
- 34 S. Li, J. L. Falconer and R. D. Noble, Improved SAPO-34 Membranes for CO₂-CH₄ Separations, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2601–2603.
- 35 M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer and R. D. Noble, SAPO-34 Seeds and Membranes Prepared Using Multiple Structure Directing Agents, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 729–732.
- 36 L. Czepirski and J. Jagiełło, Virial-type thermal equation of gas-solid adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, 1989, **44**, 797–801.
- 37 A. L. Myers and J. M. Prausnitz, Prediction of the adsorption isotherm by the principle of corresponding states, *AIChE J.*, 1965, **11**, 121–127.
- 38 C. R. C. Jensen and N. A. Seaton, An Isotherm Equation for Adsorption to High Pressures in Microporous Adsorbents, *Langmuir*, 1996, **12**, 2866–2867.
- 39 M. C. Gutiérrez, C. R. Mateo, M. L. Ferrer and F. del Monte, Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: A Suitable Approach to Deep Eutectic Suspensions of Self-Assembled Structures, *Langmuir*, 2009, **25**, 5509–5515.
- 40 M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, L. Yuste, F. Rojo and F. del Monte, Bacteria Incorporation in Deep Eutectic Solvents via Freeze-Drying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2158–2162.
- 41 S. Nardecchia, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, M. Alonso, I. Lopez, J. C. Rodríguez-Cabello and F. del Monte, Phase Behaviour of Elastin-Like Synthetic Recombinamers in Deep Eutectic Solvents, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 2029–2036.
- 42 F. Kapteijn, J. A. Moulijn, S. Matzner and H.-P. Boehm, The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂, *Carbon*, 1999, **37**, 1143–1150.
- 43 J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu and K. M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon*, 1995, **33**, 1641–1653.
- 44 M. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín and A. F. Pérez-Cadenas, Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels, *Langmuir*, 2009, **25**, 466–470.
- 45 M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu and T. J. Bandoz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon*, 2008, **46**, 1475–1488.
- 46 J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso and R. Torregrosa, Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons, *Langmuir*, 1987, **3**, 76–81.
- 47 C. O. Ania, J. B. Parra, F. Rubiera, A. Arenillas and J. J. Pis, A comparison of characterization methods based on N₂ and CO₂ adsorption for the assessment of the pore size distribution of carbons, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **160**, 319–326.
- 48 J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso and M. Thommes, Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry, *Carbon*, 2012, **50**, 3128–3133.
- 49 J. Jagiełło, T. J. Bandoz, K. Putyera and J. A. Schwarz, Adsorption near Ambient Temperatures of Methane, Carbon Tetrafluoride, and Sulfur Hexafluoride on Commercial Activated Carbons, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, **40**, 1288–1292.
- 50 S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki and S. Yoshida, Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **98**, 62–67.
- 51 V. Goetz, O. Pupier and A. Guillot, Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon, *Adsorption*, 2006, **12**, 55–63.

- 52 B. Liu and B. Smit, Molecular Simulation Studies of Separation of CO₂/N₂, CO₂/CH₄, and CH₄/N₂ by ZIFs, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8515–8522.
- 53 M. Sevilla, J. B. Parra and A. B. Fuertes, Assessment of the Role of Micropore Size and N-Doping in CO₂ Capture by Porous Carbons, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 6360–6368.
- 54 S. J. Gregg and K. S. W. Sing, in *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 1991.
- 55 F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, in *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic Press, 1999.
- 56 M. Sevilla and A. B. Fuertes, Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1765–1771.
- 57 M. Sevilla, P. Valle-Vigón and A. B. Fuertes, N-Doped Polypyrrole-Based Porous Carbons for CO₂ Capture, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 2781–2787.
- 58 L. Wang and R. T. Yang, Significantly Increased CO₂ Adsorption Performance of Nanostructured Templated Carbon by Tuning Surface Area and Nitrogen Doping, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 1099–1106.
- 59 Z. Zhang, J. Zhou, W. Xing, Q. Xue, Z. Yan, S. Zhuo and S. Z. Qiao, Critical role of small micropores in high CO₂ uptake, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2523–2529.
- 60 X. Fan, L. Zhang, G. Zhang, Z. Shu and J. Shi, Chitosan derived nitrogen-doped microporous carbons for high performance CO₂ capture, *Carbon*, 2013, **61**, 423–430.
- 61 L. Liu, J. Yang, J. Li, J. Dong, D. Šišak, M. Luzzatto and L. B. McCusker, Ionothermal Synthesis and Structure Analysis of an Open-Framework Zirconium Phosphate with a High CO₂–CH₄ Adsorption Ratio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8139–8142.
- 62 S. Cavenati, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**, 1095–1101.
- 63 R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe and O. Yaghi, Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3875–3877.
- 64 R. Dawson, E. Stöckel, J. R. Holst, D. J. Adams and A. I. Cooper, Microporous organic polymers for carbon dioxide capture, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4239–4245.
- 65 Y. Jin, B. A. Voss, A. Jin, H. Long, R. D. Noble and W. Zhang, Highly CO₂-Selective Organic Molecular Cages: What Determines the CO₂ Selectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 6650–6658.
- 66 M. G. Rabbani and H. M. El-Kaderi, Synthesis and Characterization of Porous Benzimidazole-Linked Polymers and Their Performance in Small Gas Storage and Selective Uptake, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1511–1517.
- 67 M. G. Rabbani, T. E. Reich, R. M. Kassab, K. T. Jackson and H. M. El-Kaderi, High CO₂ uptake and selectivity by triptycene-derived benzimidazole-linked polymers, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1141–1143.
- 68 J. An, S. J. Geib and N. L. Rosi, High and Selective CO₂ Uptake in a Cobalt Adeninate Metal–Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 38–39.
- 69 Z. Zhang, S. Xian, H. Xi, H. Wang and Z. Li, Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66**, 4878–4888.
- 70 G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian, G. H. Wang, W. P. Zhang, T. Hang, A. Q. Wang, F. Schüth, H. J. Bongard and A. H. Lu, Structurally Designed Synthesis of Mechanically Stable Poly(benzoxazine-co-resol)-Based Porous Carbon Monoliths and Their Application as High-Performance CO₂ Capture Sorbents, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11378–11388.
- 71 Y. Jin, S. C. Hawkins, C. P. Huynh and S. Su, Carbon nanotube modified carbon composite monoliths as superior adsorbents for carbon dioxide capture, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2591–2596.
- 72 S. Sircar, T. C. Golden and M. B. Rao, Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon*, 1996, **34**, 1–12.
- 73 D. Saha, Z. B. Bao, F. Jia and S. G. Deng, Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**, 1820–1826.
- 74 H. Chen, H. Yu, Y. Tang, M. Pan, G. Yang, F. Peng, H. Wang and J. Yang, Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on Hβ and Na-exchanged β-zeolite, *J. Nat. Gas Chem.*, 2008, **17**, 391–396.
- 75 B. Wang, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs, *Nature*, 2008, **453**, 207–212.
- 76 Y. Zhao, L. Zhao, K. X. Yao, Y. Yang, Q. Zhang and Y. Han, Novel porous carbon materials with ultrahigh nitrogen contents for selective CO₂ capture, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 19726–19731.
- 77 Y. Zhao, X. Liu, K. X. Yao, L. Zhao and Y. Han, Superior Capture of CO₂ Achieved by Introducing Extra-framework Cations into N-doped Microporous Carbon, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 4725–4734.
- 78 T. Ben, Y. Li, L. Zhu, D. Zhang, D. Cao, Z. Xiang, X. Yao and S. Qiu, Selective adsorption of carbon dioxide by carbonized porous aromatic framework (PAF), *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8370.
- 79 W. Lu, D. Yuan, J. Sculley, D. Zhao, R. Krishna and H. C. Zhou, Sulfonate-Grafted Porous Polymer Networks for Preferential CO₂ Adsorption at Low Pressure, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18126–18129.
- 80 Y. Zhu, H. Long and W. Zhang, Imine-Linked Porous Polymer Frameworks with High Small Gas (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₂) Uptake and CO₂–N₂ Selectivity, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1630–1635.

Figure S1: ^1H NMR spectra of (a) DES-ReHy12 and (b) DES-ReHy13.

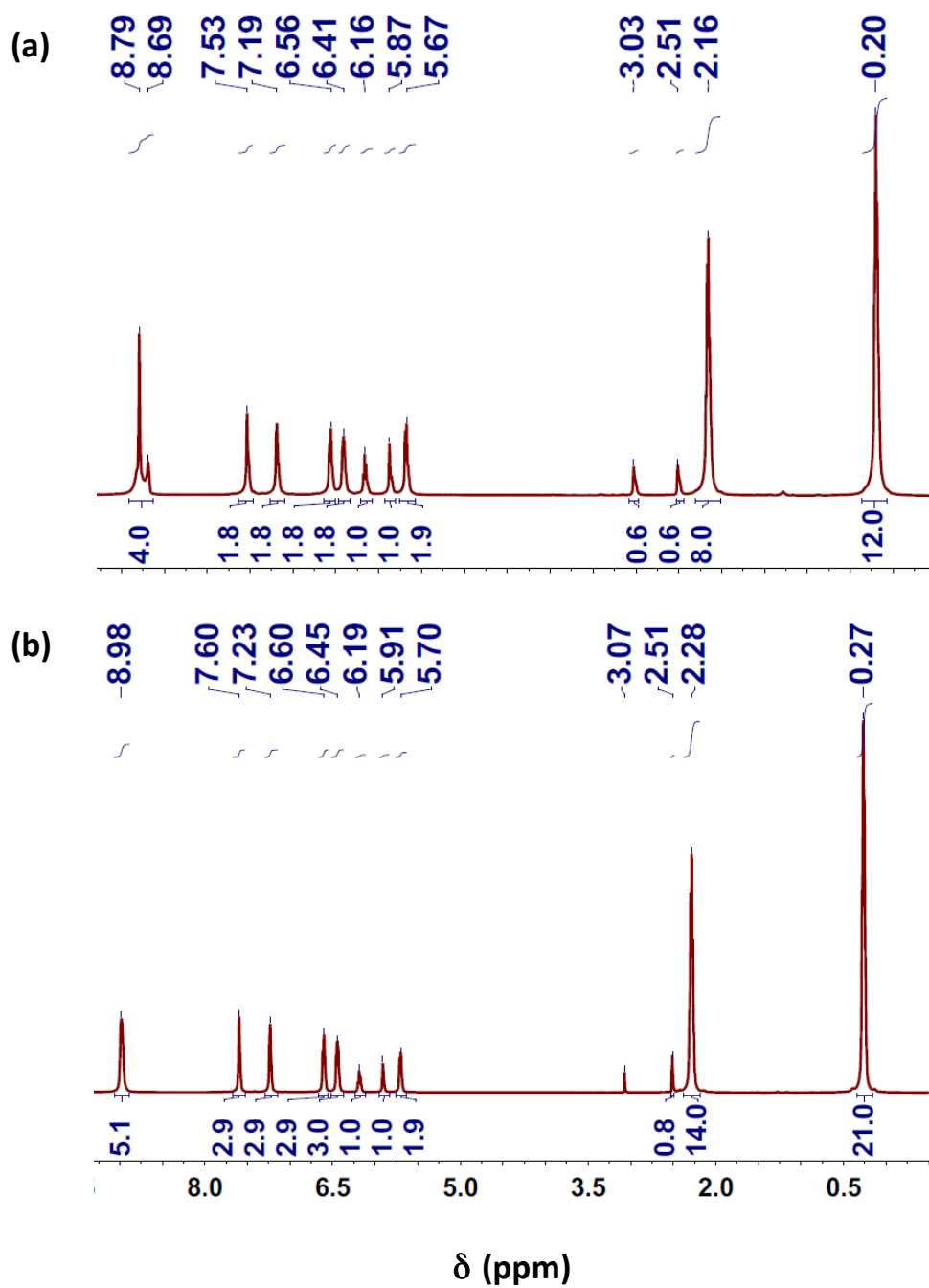


Figure S2: Solid ^{13}C NMR spectra of the product obtained after polycondensation of (a) DES-ReHy12 and (b) DES-ReHy13. The most interesting signals were those centered at about 53 ppm and 31 ppm (the latter, very broad and with a shoulder at 26 ppm), which are typically assigned to methylene ether and methylene groups (e.g., $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ and CH_2 bridges, respectively). Different types of CH_2 bridges can be distinguished depending on the chemical shift.¹ Thus, the most common 4–4' methylene bridge has been typically assigned to signals at 30–38 ppm, and the less common 2–4' methylene bridges to signals at 22–30 ppm. The signal at 122 ppm was also interesting in terms of condensation since it corresponds to aromatic carbons of mono and disubstituted resorcinols bearing CH_2 groups in all ortho positions relative to the phenolic OHs. Non-substituted aromatic CH groups in meta positions appeared at 132 ppm.

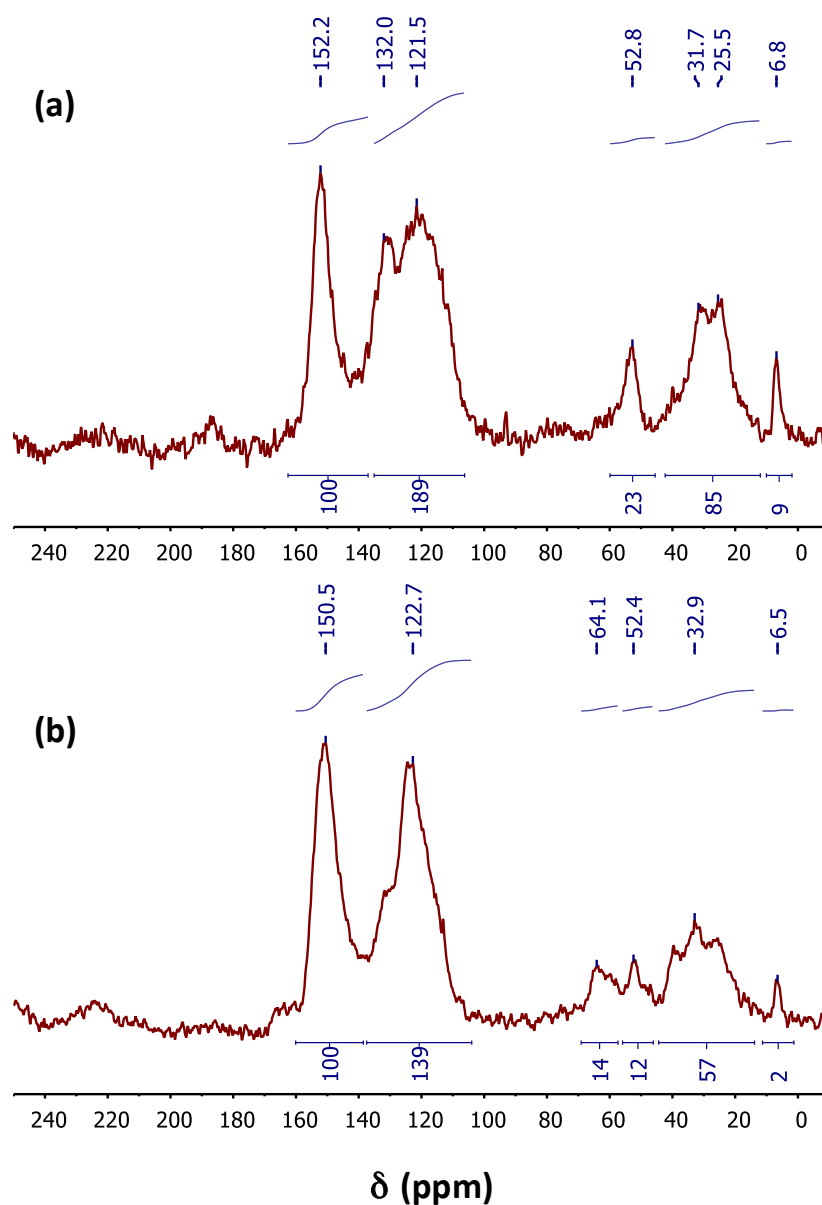


Figure S3: Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the product obtained after polycondensation of DES-ReHy12 (black line) and DES-ReHy13 (grey line). The bands at 2925 and 1465 cm^{-1} in the FTIR spectra were assigned to methylene groups (associated with the CH_2 stretching and bending vibrations), whereas the broad band at 3388 cm^{-1} included the aromatic OH groups of resorcinol and hydroxypyridine.² The band at 1604 cm^{-1} came from aromatic ring stretches, whereas medium to weak absorption bands at 1230 and 1091 cm^{-1} corresponded to the C–O stretch and deformation of benzyl ether groups (methylene ether groups), respectively. The absorption band centered 1303 cm^{-1} was attributed to C–N single bond stretching vibrations.³

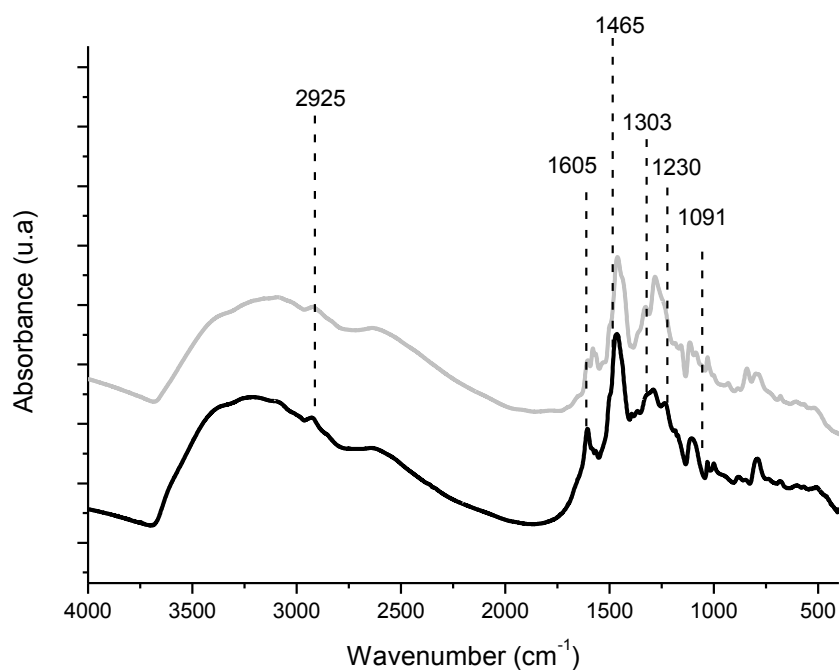


Table S1: Binding energies of C1s, N1s and O1s in XPS spectra.

	C1s	N1s	O1s
C_{ReHy12}@800	284.8 (60) 286.2 (31) 288.3 (9)	298.5 (24) 400.3 (30) 401.6 (39) 403.0 (7)	531.4 (28) 532.8 (72)
C_{ReHy12}@700	284.8 (63) 286.2 (27) 288.2 (10)	298.5 (33) 400.3 (25) 401.2 (33) 402.7 (9)	531.2 (33) 532.8 (67)
C_{ReHy12}@600	284.8 (67) 286.2 (25) 288.2 (8)	298.7 (42) 400.5 (36) 401.4 (12) 402.5 (10)	531.2 (33) 532.9 (67)
C_{ReHy12}@500	284.8 (61) 286.1 (30) 288.0 (9)	298.5 (41) 400.2 (32) 401.3 (18) 402.8 (9)	531.2 (34) 533.0 (66)
C_{ReHy13}@800	284.8 (68) 286.2 (24) 288.1 (8)	398.5 (29) 400.5 (30) 401.5 (34) 402.8 (7)	531.1 (34) 532.6 (66)
C_{ReHy13}@700	284.8 (67) 286.2 (24) 288.0 (9)	398.5 (34) 400.6 (41) 402.5 (16) 402.6 (9)	531.2 (32) 532.7 (68)
C_{ReHy13}@600	284.8 (71) 286.2 (22) 288.1 (7)	398.6 (36) 400.5 (37) 401.5 (18) 403.1 (10)	531.1 (27) 532.6 (73)
C_{ReHy13}@500	284.8 (67) 286.2 (26) 288.2 (7)	398.5 (42) 400.3 (34) 401.3 (16) 402.6 (8)	531.1 (33) 532.6 (77)

¹ (a) R. L. Ward and R. W. Pekala, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1990, 31, 167–169; (b) I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, L.-Q. Wang, G. J. Exarhos, T. F. Baumann and J. H. Satcher, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 11215–11222; (c) S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis and N. Leventis, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 6138–6144.

² Y. Chen, Z. Chen, S. Xiao and H. Liu, *Thermochim. Acta*, 2008, 476, 39–43.

³ (a) N. Liu, L. Yin, C. Wang, L. Zhang, N. Lun, D. Xiang, Y. Qi and R. Gao, *Carbon*, 2010, 48, 3579–3591; (b) Y. Qiu and L. Gao, *Chem. Commun.*, 2003, 2378–2379; (c) D. C. Nesting and J. V. Badding, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1535.

CAPÍTULO 5

PREPARACIÓN DE HMCs PARA SU APLICACIÓN EN SUPERCONDENSADORES

5.1.- CARBONES JERÁRQUICOS EN SUPERCONDENSADORES

Como se ha mencionado anteriormente, en la Cumbre del Clima de París (COP21) ha quedado constatado que el mantenimiento del modelo energético actual basado en los combustibles fósiles es insostenible debido a la sobreexplotación de un recurso finito y a la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera que está generando un aumento paulatino de la temperatura de la superficie terrestre. [1] Como consecuencia, se ha adoptado un acuerdo legalmente vinculante para mantener este incremento de temperatura por debajo de 2 grados centígrados respecto a los niveles preindustriales. 187 países de los 195 participantes han entregado sus compromisos nacionales de lucha contra el cambio climático que entrarán en vigor en 2020 y que serán revisados cada cinco años para asegurar el cumplimiento del objetivo. El objetivo para 2050 es la obtención de un balance neto de emisiones igual a cero. El acuerdo implica que cada país reduzca paulatinamente la utilización de energías fósiles.

Una de las formas cambiar el modelo energético es reconducirlo hacia la explotación de fuentes de energía de carácter renovable. Así, la energía solar, eólica, hidráulica, biomasa, etc., han suscitado un gran interés en las últimas décadas ya que, además

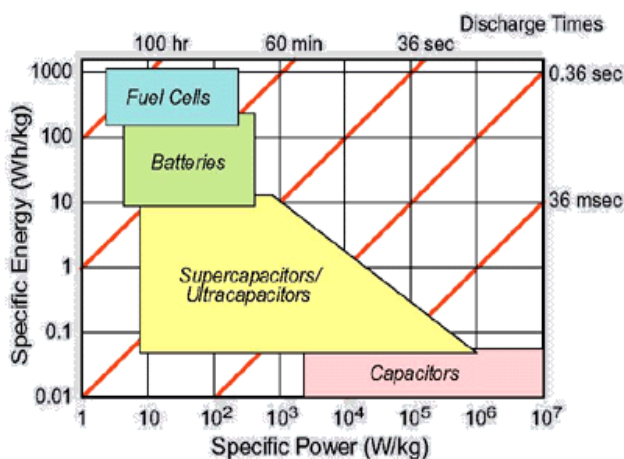


Figura 5.1. Diagrama de Ragone reflejando las prestaciones de diferentes tipos de dispositivo de almacén de energía con inclusión de tiempos de descarga energética de los dispositivos [2].

de contribuir a resolver y mejorar los problemas ambientales, puede reducir la dependencia de las importaciones energéticas de los países no productores de petróleo (como España) aumentando su autonomía energética. No obstante, a pesar de las ventajas asociadas a las energías renovables, su naturaleza discontinua y aleatoria (en la mayoría de casos dependiente de factores climáticos) hace necesaria la integración de

1 Energy Balances of OECD Countries (2015 edition). International Energy Agency, IEA. R. Kotz and M. Carlen, "Principles and Applications of Electrochemical Capacitors". *Electrochimica Acta* 2000, 45, 2483–2498.

2 R. Kotz and M. Carlen, "Principles and Applications of Electrochemical Capacitors". *Electrochimica Acta* 2000, 45, 2483–2498.

sistemas que permitan almacenar la energía generada en picos de producción y utilizarla posteriormente cuando es más necesaria, dando continuidad al suministro eléctrico y optimizando el rendimiento de las instalaciones.

Por otro lado, no hay que olvidar que el generalizado uso de productos de electrónica de todo tipo promueve la demanda social hacia el desarrollo de dispositivos de almacenaje de energía más pequeños, potentes y eficaces que los tradicionales, y contruidos a partir de componentes medioambientalmente sostenibles.

En la evaluación de las prestaciones de los dispositivos de acumulación de energía, reflejada en los diagramas de Ragone (**Figura 5.1**), son fundamentales tanto el parámetro de cantidad de energía eléctrica acumulada como el de potencia máxima suministrada (**Apéndice I**). En este sentido, las pilas de combustible y las baterías (como las baterías de ion litio y sodio o las más recientes de litio-azufre y metal-aire) ofrecen altas densidades de energía pero, como contrapartida ofrecen bajas densidades de potencia, lo que repercute en tiempos de carga/recarga largos con respecto a lo que ofrecen los condensadores tradicionales. Los supercondensadores cubren el “vacío” existente entre los condensadores tradicionales y las baterías puesto que mejoran tanto el comportamiento de las baterías en términos de potencia específica (con tiempos de carga y descarga mucho más rápidos) como las prestaciones de los condensadores convencionales en términos de energía específica.

5.2.- ARTÍCULO III

Como se vio en el **apéndice I** pseudocondensadores (y baterías) almacenan la energía a través de procesos de tipo faradaico (involucrando reacciones reversibles y relativamente rápidas entre el electrolito y el material electroactivo de la superficie del electrodo). Por otro lado, los condensadores de doble capa (EDCLs) almacenan la energía a través de la acumulación de cargas en las capas de la doble capa eléctrica (EDL) formada en la interfase entre las elevadas áreas superficiales polarizadas de los electrodos y los aniones y cationes adsorbidos del electrolito. Al ser éste un mecanismo puramente electrostático (no existe transformación química en los materiales de los electrodos), los dispositivos de EDLCs ofrecen un almacenamiento y entrega de energía inherentemente rápido, dando lugar a un mejor comportamiento que las baterías tanto en potencia como en ciclabilidad (**Figura 5.1**) [3].

Las propiedades electroquímicas de un supercondensador están fuertemente determinadas por la selección del material del electrodo dado que, generalmente, es éste el que determina el mecanismo de almacenamiento de energía del dispositivo global. Es con este parámetro, objeto de estudio de esta memoria, con el que se han explorado varias estrategias para mejorar las prestaciones de un supercondensador (dejando a un lado otras variables como la selección del electrolito o el diseño del dispositivo). Como se ha comentado en el **apéndice I**, la estrategia basada en el mecanismo de EDL para aumentar la capacidad del material está directamente relacionada con el área de electrodo accesible al electrolito. En EDLCs, el uso de electrodos de carbono poroso con alta conductividad y área específica superficial, además de diámetros de poro adecuados para el tamaño de los iones del electrolito, ha permitido aumentar enormemente las prestaciones del dispositivo en cuanto a densidad de energía y potencia. En este contexto, el uso de HMCs con una estructura porosa jerárquica tridimensional (que combina micro, meso y/o macroporos) como electrodos para EDLCs abre interesantes perspectivas. Como se menciona en el **apartado 1.4**, esto es debido a que los meso y macroporos pueden actuar como microreservorios de electrolito (minimizando las distancias de difusión y facilitando el acceso de éste a la superficie microporosa), y aumentando, por tanto, la dinámica de propagación de cargas. Además, con estas piezas monolíticas jerárquicas se elimina la necesidad de usar los agentes aglutinantes que se utilizan cuando los electrodos se

3 Burke A. "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta* 2007, 53 (3), 1083-1091.

preparan por compactación de partículas finas, lo que mejora significativamente la conductividad del electrodo [4].

Además de HMCs convencionales basados simplemente en carbones porosos, uno podría plantearse el uso de otro tipo de entidades que permitan la preparación de composites con mejores prestaciones. Por ejemplo, el uso de nanotubos de carbono (CNTs) y grafeno ha mejorado notoriamente las propiedades de los electrodos para EDLCs mostrando diagramas de Ragone que ofrecen energías específicas próximas o ligeramente superiores a las que ofrecen las baterías, manteniendo la buena ciclabilidad y densidad de potencia características de los supercondensadores [5]. No obstante, hay que ser consciente de que los resultados obtenidos con electrodos preparados a escala de laboratorio y con cantidades de masa mínimas no van a ser reproducidos cuando se utilicen electrodos con mayor masa y que tengan que ofrecer densidades de energía y potencia netas. De hecho, esto puede observarse incluso en el rango de masas que se utiliza a escala de laboratorio. Por ejemplo, en un trabajo reciente con carbones altamente porosos basados en grafeno se describe como las densidades de energía y potencia caen, respectivamente, de 74 a 55 W h kg⁻¹ y de 338 a 23 kW Kg⁻¹ cuando la masa de electrodo se incrementa de 1.3 a 10.4 mg por cm² de colector de corriente y el espesor del electrodo pasa, respectivamente, de 45 a 275 μm. Como se explica con detalle en un trabajo recientemente publicado por Simon y Gogotsi, esto es debido a las condiciones ideales de difusión de electrolito que se obtienen trabajando con films extremadamente delgados, que no se dan cuando aumentamos la masa de electrodo y con ella su espesor [6]. Este trabajo también establece que los resultados de laboratorio podrían ser extrapolables a escalas más grandes siempre que en el laboratorio se utilicen electrodos con masas de al menos 10 mg por cm² de colector de corriente. Uno podría pensar que este valor es todavía

4 Hu YS et al., "Synthesis of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Highly Ordered Microstructure and Their Application in Rechargeable Lithium Batteries with High-Rate Capability", *Advanced Functional Materials* 2007, 17, 1873–1878.

5 (a) Frackowiak E et al., "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons". *Carbon* 2002, 40, 1775–1787.

(b) Kaempgen M et al., "Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes". *Nano Letters* 2009, 9, 1872–1876.

(c) Wu ZS et al., "Three-dimensional graphene-based macro- and mesoporous frameworks for high-performance electrochemical capacitive energy storage". *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134, 19532–19535.

(d) Zhu Y et al., "Carbon based supercapacitors produced by activation of grapheme". *Science* 2011, 332, 1537–1541.

Wu Q et al., "Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films" *ACS Nano* 2010, 4, 1963–1970.

6 (a) Gogotsi Y et al., "True performance metrics in electrochemical energy storage". *Science* 2011, 334, 917–918.

(b) Stoller MD et al., "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors". *Energy and Environmental Science* 2010, 3, 1294–1301.

bajo pero otro valor más alto implicaría prácticamente la eliminación de referencias en la literatura dado que existen muy pocos trabajos realizados en el laboratorio utilizando masas por encima de esos 10 mg [7].

En los últimos años, el GBM ha preparado HMCs mediante el uso de DESs por sus múltiples ventajas, incluidas sus excelentes propiedades como disolvente y su bajo impacto medioambiental. Una estrategia sintética basada en el uso de disolventes eutécticos (DES; **apartado 1.5.2.1**) ha permitido a nuestro grupo de investigación realizar policondensaciones asistidas por DESs que dan como resultado directo carbones monolíticos, formados por clúster interconectados que se agregan y ensamblan dentro de estructuras jerárquicas, sin el uso de agentes directores de estructura. Entre los HMCs preparados mediante rutas de descomposición espinodal asistida por DESs y usados como electrodos de supercondensadores podemos destacar los composites resultantes de combinar HMCs con CNTs (HMCCs) que ofrecen valores muy interesantes en términos de densidad de potencia considerando que fueron usados como cilindros de 12 mm de diámetro y 1 mm de altura, y con masas por encima de los 10 mg por cm² de colector de corriente mencionados anteriormente [8]. Desafortunadamente, los valores que estos HMCCs presentaron en términos de densidad de energía eran bastante discretos debido a la nula contribución de los CNTs al mecanismo de EDL [9].

Por otro lado, el dopado con heteroátomos puede contribuir a un incremento de la capacidad no sólo por una posible contribución pseudocapacitiva, sino también por una mejora de la *mojabilidad* del electrodo con electrolito facilitando el transporte de

-
- 7 (a) An KH et al., “Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes”. *Advanced Functional Materials* 2001, 11, 387-392.
(b) Ruiz V ET AL., “An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors”. *Carbon* 2009, 47,195–200.
(c). Kunowsky M et al., “Dense carbon monoliths for supercapacitors with outstanding volumetric capacitances”. *Carbon* 2014, 68, 553–562.
(d) Qian H et al., “Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified highperformance carbon fibre fabric”. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2013, 5, 6113–6122.
(e) Zheng C et al., “Hierarchical carbon nanotube membrane with high packing density and tunable porous structure for high voltage supercapacitors”. *Carbon* 2012, 50, 5167–5175.
(f) Khosrozadeh A et al., “A high-capacitance solid-state supercapacitor based on free-standing film of polyaniline and carbon particles”. *Applied Energy* 2015, 153, 87–93.
- 8 Gutiérrez MC et al., “Deep-Eutectic-Solvent-assisted synthesis of hierarchical carbon electrodes exhibiting capacitance retention at high current densities”. *Chemistry – A European Journal* 2011, 17, 10533 – 10537.
- 9 (a) Pico F et al., “Understanding Carbon–Carbon Composites as Electrodes of Supercapacitors”. *Journal of The Electrochemical Society* 2007, 154 (6) , A579–A586.
(b) Roldán S et al., “Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes”. *Angewandte Chemie* 2011, 123 (7), 1737-1739.

iones [10]. Además, en varios trabajos se ha demostrado que ciertos heterátomos, como el fósforo, son capaces de incrementar el voltaje de trabajo y por tanto la densidad de energía del dispositivo. En este aspecto, nuestro grupo de investigación consiguió recientemente la preparación de HMCs funcionalizados con fosfatos mediante descomposición espinodal asistida por DESs basados en resorcinol, ácido fosfórico y cloruro de colina. Dichos materiales usados como electrodos en supercondensadores abrieron interesantes perspectivas al posibilitar el ensanchamiento de la típica ventana de potencial de los electrolitos acuosos (desde 1.2 V hasta 1.5-1.6 V) mejorando los valores de densidad de energía obtenidos en electrodos con un rango de masa comprendido en los 10 mg por cm² de colector de corriente [11].

En este trabajo se han combinado ambas estrategias sintéticas para obtener HMCCs dopados con fósforo. Para ello se han empleado descomposiciones espinodales a partir de un DES de ácido p-toluensulfónico monohidratado (pTsOH) y trietilfosfato (TEP) en proporción molar 1:1 como medio para dispersar nanotubos de carbono (MWCNTs), previamente funcionalizados, y como catalizador de la policondensación de furfural alcohol. Tras un proceso de carbonización, los HMCCs obtenidos mostraron la característica estructura porosa jerárquica con altas áreas superficiales de los HMCs y con un notable contenido en fósforo. La buena conductividad eléctrica proporcionada por los MWCNTs, la presencia de grupos funcionales de tipo fosfato en el material de carbono, y la alta área específica posibilitó que se obtuvieran excelentes valores de densidad de energía (hasta 20 W h kg⁻¹) y de densidades de potencia (hasta 10 kW kg⁻¹) cuando estos HMCCs fueron usados como electrodos en un supercondensador. Dichos valores, son de especial relevancia teniendo en cuenta que se han medido en electrodos con masas superiores a los 10 mg por cm² de colector de corriente y utilizando un electrolito acuoso. En el trabajo publicado que se muestra a continuación se demuestra que estos electrodos almacenan suficiente energía como para permitir el funcionamiento de un LED infrarrojo de 30mW durante un cierto tiempo.

10 (a) Hulicova-Jurcakova D et al., "Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance". *Carbon* 2009, 47, 1576-1584.

(b) Lozano-Castelló D et al., "Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte". *Carbon* 2003, 41, 1765-1775.

11 Carriazo D et al., "Phosphate-functionalized carbon monoliths from Deep Eutectic Solvents and their use as monolithic electrodes in supercapacitors". *ChemSusChem* 2012, 5, 1405-1409.

CrossMark
click for updatesCite this: *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 1251

Phosphorus-doped carbon–carbon nanotube hierarchical monoliths as true three-dimensional electrodes in supercapacitor cells†

Julián Patiño, Nieves López-Salas, María C. Gutiérrez, Daniel Carriazo,‡
M. Luisa Ferrer* and Francisco del Monte*

Eutectic mixtures of the monohydrated form of *p*-toluenesulfonic acid (pTsOH·H₂O) and triethyl phosphate (TEP) in a 1 : 1 molar ratio were used as the medium to disperse previously functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs), and to catalyse the polycondensation of furfuryl alcohol. Hierarchically structured P-doped carbon–CNT composites were obtained after carbonization. The high surface area, the phosphate functionalization, the hierarchical structure and the good electrical conductivity exhibited by these composites provided remarkable metrics when they were used as electrodes in a supercapacitor cell, with energy densities of around 22.6 W h kg⁻¹ and power densities of up to 10 kW kg⁻¹ for operational voltages of up to 1.5 V. This performance surpasses any performance previously reported for electrodes weighing (at least) 10 mg per cm² of current collector and using an aqueous electrolyte. Actually, the supercapacitor cell built up with these electrodes provided enough neat energy to turn an IR LED of 30 mW on and emit light over a certain period.

Received 13th November 2015
Accepted 3rd December 2015

DOI: 10.1039/c5ta09210h

www.rsc.org/MaterialsA

Introduction

Supercapacitors, pseudo-capacitors and batteries—*e.g.* lithium and sodium ion batteries, and the most recent lithium–sulfur and metal–air ones—are attracting great attention because of the increasing demands of energy storage systems.^{1–8} Pseudo-capacitors and batteries store energy through a faradaic process involving fast and reversible redox reactions between electrolyte and electro-active materials on the electrode surface.⁹ Moreover, supercapacitors—or electrochemical double-layer capacitors (EDLCs)—store energy as a build-up of charge in the layers of the electrical double-layer formed at the interface between a high-surface area electrode and the adsorbed anions and cations of the electrolyte, offering an enhanced rate capability, pulse power supply, long cycle life, and high dynamics of charge propagation as compared to pseudo-capacitors and batteries.^{10,11} The use of porous carbons—with high specific surface area, pore diameters matching the ion sizes, and good electrical conductivity—as electrodes in EDLCs has provided outstanding performance in terms of both energy and power

densities.^{12,13} Within the context of porous carbon-based electrodes, carbon aerogels with a three dimensional (3D) hierarchical porous structure (combining micro-, meso- and/or macropores) have attracted an increased attention as electrode materials for EDLCs because meso- and macropores may enhance the dynamic charge propagation by facilitating ion diffusion to the inner surfaces or even providing ion buffering reservoirs that minimize the diffusion distances.^{14–18}

The use of carbon nanotubes (CNTs) and graphene has further improved the performance of the resulting electrodes.^{19–23} Thus, Ragone plots providing energy densities approaching or even exceeding those of batteries while preserving good cyclability and power density have been described for some remarkable EDLCs. However, some of these results should be taken with caution if one desires to extrapolate these laboratory results to the industrial scale. The problem resides in the discrepancy between the dimensions and densities of the electrodes used for research and those of commercial electrodes. Actually, some critical studies recently published by Gogotsi and Simon, and Ruoff and coworkers revealed that despite the remarkable metrics reported for many electrodes, the ultimate performance of a hypothetical device built up with them might be rather mediocre.^{24,25} Thus, Gogotsi and Simon indicated that extrapolation is valid only for electrodes weighing (at least) 10 mg per cm² of current collector. Otherwise, there may be a significant decrease in the capacitance when one needs to increase the thickness of the porous carbon electrode. Unfortunately, there are few studies providing information in this regard and, among them, it is worth noting that this figure

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-ICMM, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain. E-mail: mferrer@icmm.csic.es; delmonte@icmm.csic.es

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5ta09210h

‡ Current address: CIC Energigune, Parque Tecnológico de Álava. Albert Einstein, 48. 01510-Miñano and Ikerbasque, Basque Foundation for Science, 48011-Bilbao (Spain).

is below 3–5 mg cm⁻² in most of them,^{26–51} within the 5–10 mg cm⁻² range in just a few,^{52–59} and quite rarely above 10 mg cm⁻².^{60–69} A close inspection of these studies allows corroboration of the above-mentioned statement of Gogotsi and Simon. For instance, Ruoff and coworkers recently described how the energy and power density performance of highly porous graphene-derived carbons decrease from ~74 W h kg⁻¹ and 338 kW kg⁻¹ to ~55 W h kg⁻¹ and 23 kW kg⁻¹ when the electrode mass loading increases from 1.3 mg cm⁻² (for a film thickness of ~45 μm) to 10.4 mg cm⁻² (for a film thickness of ~275 μm), respectively. Interestingly, this situation occurred even though these materials were synthesized in the form of hierarchical pore structures that combined both meso- and macropores.⁵⁰ Moreover, the statement of Gogotsi and Simon appears to apply not only when mass loadings are near the threshold value of 10 mg cm⁻² but also in the whole range of mass loadings. For instance, the extraordinary power densities provided by graphene/MnO₂ composites³¹ were clearly surpassed—more than 5-fold—by those provided by CNT/MnO₂.³⁰ There may be many reasons to explain this behaviour—*e.g.*, electrode composition (graphene *versus* CNT) and electrolyte (KOH *versus* Na₂SO₄), among others—but it is worth noting that the mass loading was 0.4 mg cm⁻² in the former case and only 0.03 mg cm⁻² in the latter. In view of all these results, we think the preparation of electrodes that are capable of providing good performance and that weigh more than 10 mg cm⁻² of current collector is yet challenging.

We have recently described the preparation of monolithic carbons and carbon–CNT composites using deep eutectic solvents (DESS).^{68–73} DESSs—first described by Abbott and coworkers in 2003^{74–77}—are molecular complexes typically formed between quaternary ammonium salts—*e.g.* choline chloride or tetraethylammonium chloride—and hydrogen-bond donors. The charge delocalization occurring through hydrogen bonding between the halide anion and the hydrogen-donor moiety is responsible for the decrease in the freezing point of the mixture relative to the melting points of the individual components. DESSs are considered to be a sub-group within conventional ionic liquids (ILs) as they actually share many properties (*e.g.* non-reactive with water and non-volatile, among others). However, they offer certain advantages as carbon precursors because of their environmentally friendly features.⁷⁸ In addition, DES-assisted polycondensations result in the direct formation—without the use of any further structure directing agent—of monolithic carbons containing highly cross-linked clusters that aggregate and assemble into a stiff and interconnected hierarchical structure. Among them, and as electrodes in supercapacitor cells, monolithic carbon–CNT composites provide a remarkable performance in terms of power density considering that they were used as monolithic cylinders of 12 mm in diameter and 1 mm in height.⁶⁹ Unfortunately, the performance was not remarkable in terms of energy density because the CNT's contribution to supercapacity was negligible—they could merely be considered as inert mass in supercapacitive terms.⁷⁹ Moreover, the use of phosphate-functionalized carbon materials as electrodes in supercapacitor cells opened interesting perspectives because they allow

widening of the typically narrow operational voltage window of aqueous electrolytes—up to 1.5–1.6 volts—and hence improve the energy density that can be attained.^{68,80}

Herein, we have prepared phosphorus-doped carbon–CNT composites with the aim of obtaining good performances in terms of both energy and power densities. For this purpose, CNTs were homogeneously dispersed in a eutectic mixture obtained by the monohydrated form of *p*-toluenesulfonic acid (pTsOH·H₂O) and triethyl phosphate (TEP) in a 1 : 1 molar ratio, where pTsOH catalyzed the polycondensation of furfuryl alcohol and TEP provided phosphate functionalities to the carbon after thermal treatment at 800 °C in a nitrogen atmosphere. The resulting P-doped carbon–CNT composites were processed in the form of cylindrical monoliths of 12 mm in diameter and 1.5 mm in height, which exhibited a hierarchical structure composed of macro and micropores. The supercapacitor cell was prepared by the direct assembly of two monoliths without further processing. Each monolith weighed 32 mg so that our mass loading was 28.3 mg cm⁻²; this is well above the minimum mass of electrode per cm² of current collector that, according to the report of Gogotsi and Simon, will allow a more realistic estimation of the performance of this particular electrode in a hypothetical commercial device.

Results and discussion

The formation of the DES was accomplished by the direct mixing of pTsOH·H₂O and TEP in a 1 : 1 molar ratio. The liquid nature of the resulting mixture is depicted in Fig. 1. Neither melting temperature (*T*_m) nor crystallization temperature (*T*_c) was displayed in the DSC scan (Fig. 1), which is a common feature observed for non-easily crystallizable ILs and DESSs.⁸¹ The formation of DES was also confirmed by ¹H NMR spectroscopy, as revealed by the up-field chemical shift of the signals of the components in the DES as compared to those of the bare components (Fig. S1 and Table S1†).^{82,83}

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)—previously purified and functionalized by HNO₃ treatment—were easily suspended within the resulting DES—0.05 g of MWCNTs in 1 g of DES (see Experimental) – due to the excellent solvent properties and low viscosity of the pTsOH·H₂O/TEP eutectic mixture. Upon furfuryl alcohol addition, polycondensation progressed by the catalytic action of pTsOH·H₂O (see FT-IR and solid-state ¹³C NMR spectra in Fig. S2 and S3 and Table S2 of the ESI† for further information). Interestingly, the certain acidic nature that the MWCNTs' surface gained upon functionalization promoted the preferential formation of highly cross-linked colloidal clusters on the MWCNTs' surface. After carbonization, SEM and TEM micrographs revealed the formation of a fibrillar-like interconnected structure built up of MWCNTs coated by carbon colloids (Fig. 2). The CNT content of the resulting P-doped carbon–CNT composite was *ca.* 25 wt% as revealed by TGA experiments (Fig. S4†). It is plausible that MWCNTs percolation was already occurring at the solution stage due to the capability of pTsOH·H₂O/TEP-DES to suspend large quantities of MWCNTs in a homogeneous fashion. After polycondensation and carbonization, this percolated structure was

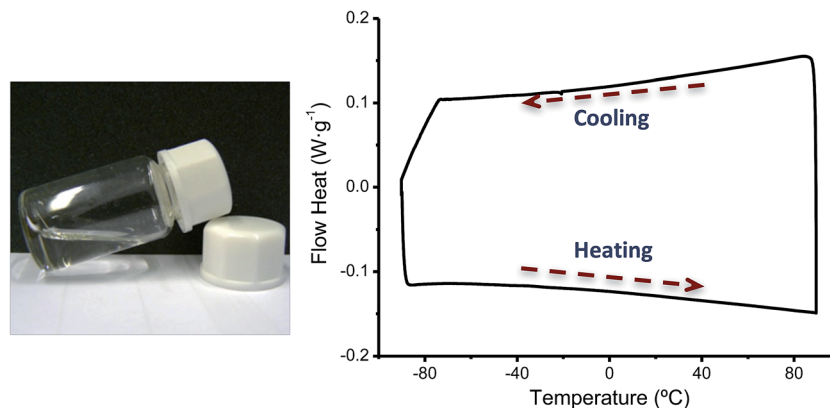


Fig. 1 Left: Picture of the liquid resulting from the mixture of pTsOH·H₂O and TEP in a 1 : 1 molar ratio. Right: DSC scans – both cooling and heating – taken at a rate of 5 °C min⁻¹ of pTsOH·H₂O and TEP in a 1 : 1 molar ratio. The eutectic mixture displayed neither a melting point (T_m) nor a crystallization temperature (T_c).

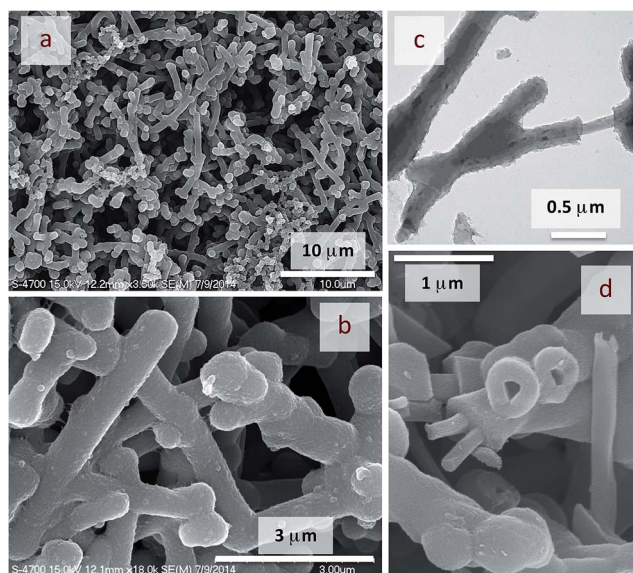


Fig. 2 SEM (a, b and d) and TEM (c) micrographs of P-doped carbon-CNT composites.

preserved because of the above-mentioned formation of a carbon shell that coated every MWCNT and formed strong junctions between them (Fig. 2). This intimate contact among MWCNTs throughout the entire monolithic structure was confirmed by the excellent electrical conductivity of 3.4 S cm⁻¹ measured by the four-probe method. The XRD pattern of the P-doped carbon-CNT composite further confirmed the presence of MWCNTs and the amorphous nature of the carbon resulting from furfuryl alcohol polycondensation and subsequent carbonization (Fig. S5†).

The carbon shell that coats the scaffold structure formed by the MWCNTs also provided interesting features for the future application of the monoliths as electrodes in supercapacitor cells. For instance, the nitrogen adsorption-desorption isotherm shown in Fig. 3a revealed a high surface area for this composite of 937 m² g⁻¹. The nitrogen adsorption-desorption

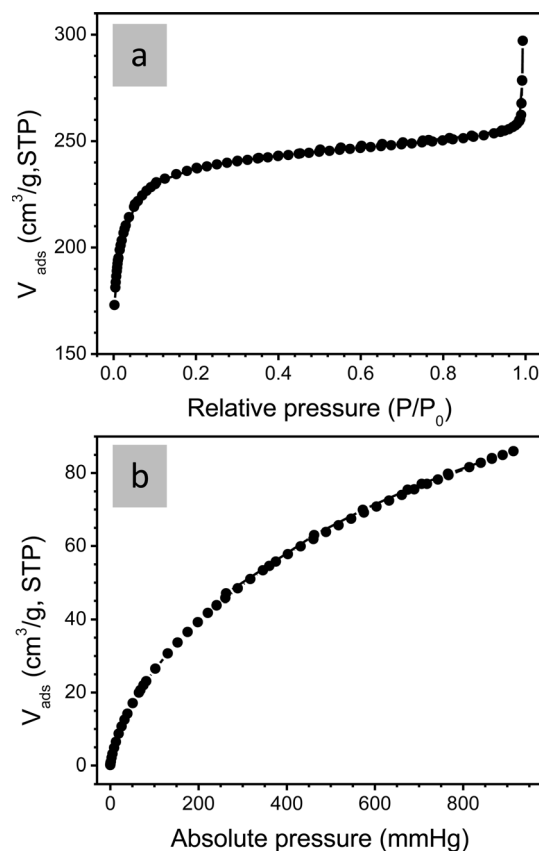


Fig. 3 N₂ (a) and CO₂ (b) adsorption-desorption isotherms (at -196 °C and 0 °C, respectively) of P-doped carbon-CNT composites.

isotherm was type I with a first increase in adsorption at low relative pressures, characteristic of microporous materials, and a second one at relative pressures close to unity, typically ascribed to capillary condensation in macropores. CO₂ adsorption-desorption isotherms also confirmed the presence of an extended microporous network throughout the sample (Fig. 3b). Table S3† summarizes the Brunauer-Emmett-Teller

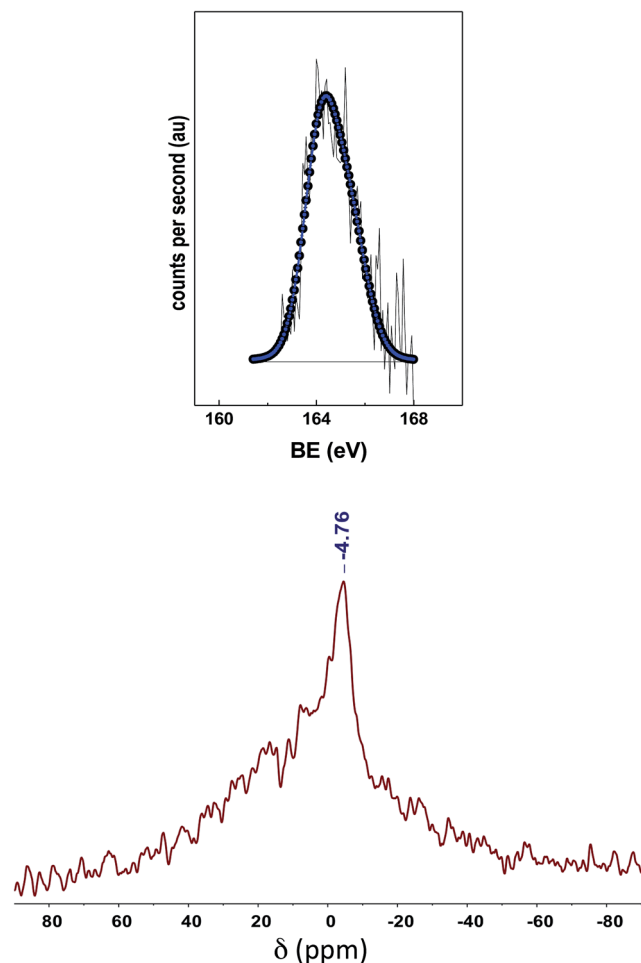


Fig. 4 XPS P_{2p} core-level (top) and solid-state ^{31}P NMR (bottom) spectra of P-doped carbon–CNT composites.

surface area, the micropore volume at $p/p_0 \approx 0.99$ and the micropore diameter (*ca.* 0.68–0.62 nm) obtained from the application of the 2D-NLDFT-HS method to the N_2 adsorption data (see Fig. S6†) and the Dubinin–Radushkevich equation to the CO_2 adsorption data. Moreover, the presence of TEP during carbonization introduced phosphate functionalities on the porous surface of the resulting carbons as revealed by EDX-SEM, total reflection X-ray fluorescence (TXRF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and solid-state ^{31}P NMR spectroscopy. The phosphorus content ranged from 4.3 to 6.3 wt% according to the data obtained from EDX-SEM, TXRF, and XPS (see Table S4†), and was mainly in the form of phosphate moieties according to the data obtained from XPS and solid-state ^{31}P NMR spectroscopy (see Fig. 4).

These results revealed that both the composition, with phosphate functionalities, and the structure, with micropores providing high surface areas able to accommodate protons and ions from aqueous electrolytes and macropores that allow mass transport and accessibility to such a microporous surface, were promising for the use of these P-doped carbon–CNT composites as electrodes in supercapacitors. As mentioned in the introduction, we were interested in using monoliths because they can be directly assembled into the supercapacitor cell without

any further processing, such as using polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder to form pellets and/or adding carbon black to improve the electrical conductivity of the electrode. Thus, we used cylindrical monoliths of 12 mm in diameter and polished them to the desired thickness (1.5 mm, see Fig. 5a). Achievement of parallel, planar, and circular faces was required for the electrical contact with the current collectors in the supercapacitor cell. The performance of these monoliths as supercapacitor electrodes was evaluated by cyclic voltammetry and galvanostatic measurements using H_2SO_4 (2 M in water) as electrolyte (Fig. 5b). The voltammogram characteristic of the electric double-layer (EDL) mechanism (*i.e.* with rectangular shape) was not observed in our case because of the pseudocapacitive contribution of phosphate moieties.^{68,80} Actually, rectangular shape voltammograms were observed in non-doped carbon–CNT composites exhibiting similar morphologies (Fig. S7†).⁶⁸ The occurrence of pseudocapacitance in P-doped carbon–CNT composites was further confirmed by the voltammogram obtained in a three-electrode electrochemical cell (Fig. S7†). Interestingly, the upper range of the voltage window reached 1.5 V (Fig. 5b); this is well above the theoretical decomposition potential of water (1.23 V). This feature has been ascribed to the blockage of non-stable but electrochemically active oxidation sites (*e.g.*, quinone groups) by phosphate groups so that deterioration processes associated with free oxygen atoms are minimized.^{68,80} This pseudocapacitive behaviour was finally observed at the galvanostatic charge/discharge plot (Fig. 5d) because it deviated from the quasi-linear voltage increase/decrease at the charge/discharge cycle that is compatible with the EDL mechanism.¹⁷

This widening of the operational voltage window determined that the specific capacitance (C_{esp} , normalized by the mass of the carbon monolith) experienced a significant enhancement as compared to our previous results found for non-doped carbon–CNT composites also processed in the form of monoliths *i.e.* 220 F g^{-1} for P-doped carbon–CNT composites (Fig. 5c) *versus ca.* 100 F g^{-1} for non-doped ones, measured at 300 mA g^{-1} in both cases.⁶⁸ Interestingly, the percentage of this original capacitance that was retained at high current densities was remarkable, *e.g.* 75 F g^{-1} at 40 A g^{-1} (Fig. 5c). This combination of high capacitances and good capacitance retention at high current densities provided remarkable metrics at the Ragone plot with energy densities of around 22.6 W h kg^{-1} and power densities of up to 10 kW kg^{-1} (Fig. 5f). Interestingly, volumetric figures obtained from the gravimetric ones and the specific gravity of the sample (*ca.* 0.18 g cm^{-3}) were also good, with energy densities of around 4.1 W h dm^{-3} and power densities of up to 1.8 kW dm^{-3} . Moreover, capacitance fading was less than 17% after more than 10 000 cycles even though the entire experiment was performed in heavy regime conditions (*e.g.* 0–1.5 V and 2.5 A g^{-1} ; see Fig. 5e).

We further studied the pseudocapacitive properties and charge storage kinetics of P-doped carbon–CNT composites by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Fig. 6a shows the Nyquist plots of P-doped carbon–CNT composites measured at different cell voltages. The plots consist of a small semi-circle at high frequencies followed by a vertical line of 90° in an ideal

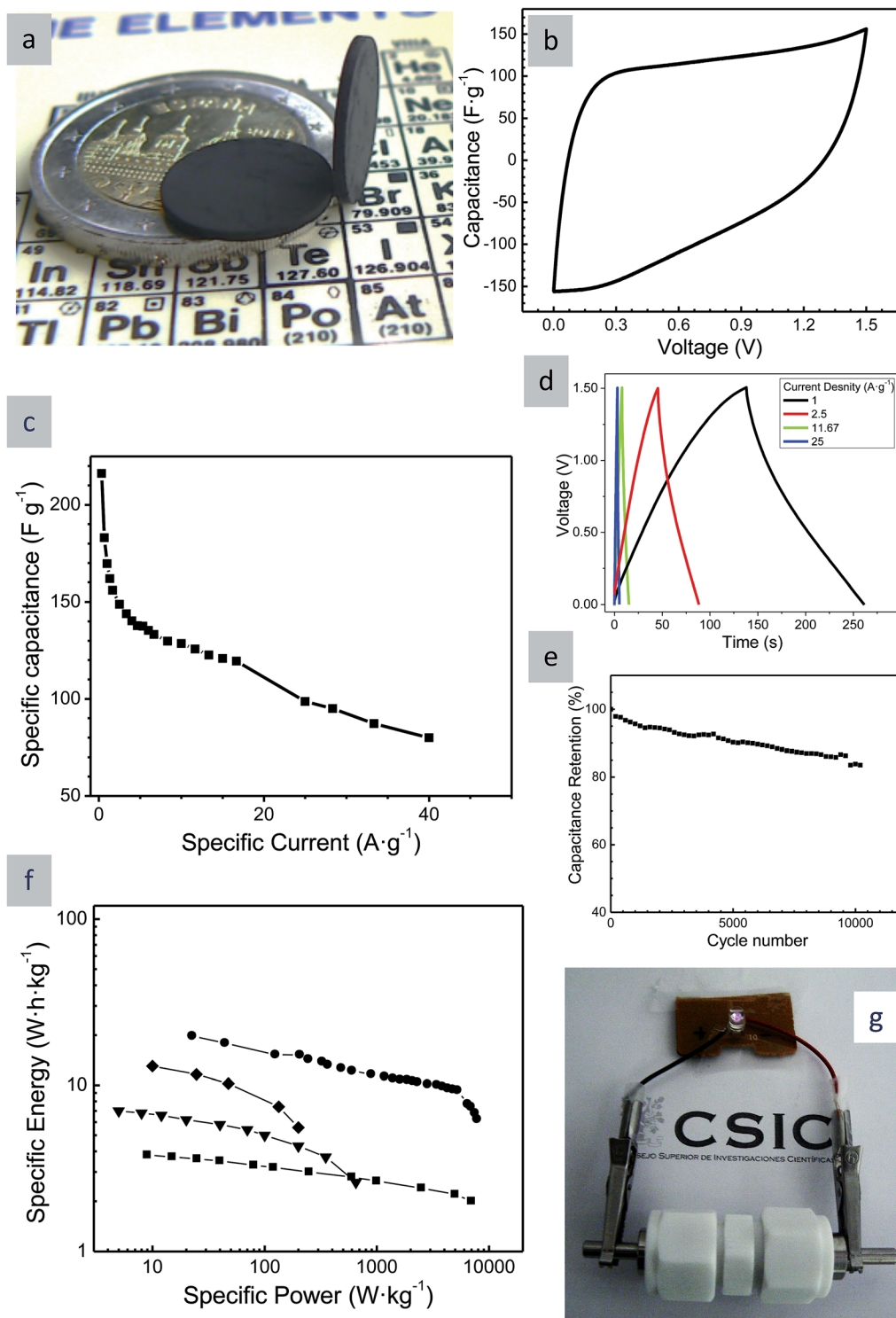


Fig. 5 (a) Picture of the two monoliths of 12 mm in diameter and 1.5 mm in height assembled into the supercapacitor cell. (b) Voltammogram of P-doped carbon–CNT composites recorded at 5 mV s^{-1} for voltages of up to 1.5 V. (c) Specific capacitance measured for P-doped carbon–CNT composites. (d) CP charge–discharge curves of P-doped carbon–CNT composites registered at 1 (black line), 2.5 (red line), 11.67 (green line), and 25 A g^{-1} (blue line). (e) Plot representing the retention of the specific capacitance over more than 10 000 cycles in heavy regime conditions (0–1.5 V, 2.5 A g^{-1}). (f) Ragone plot representing data obtained from a set of different monoliths: the P-doped carbon–CNT composite monolith of 12 mm in diameter and 1.5 mm in height described herein (solid circles), a non-doped carbon–CNT composite monolith of 12 mm in diameter and 1.0 mm in height described in ref. 68 (solid squares), a P-doped carbon monolith of 10 mm in diameter and 1.4 mm in height described in ref. 67 (solid diamonds), and a non-doped carbon monolith of 11 mm in diameter and 1.8 mm in height described in ref. 17 (solid triangles). (g) Picture of an IR LED with a threshold voltage of 1.4 V and a power consumption of 30 mW emitting light when connected to the supercapacitor cell built up with two monoliths of 12 mm in diameter and 1.5 mm in height as electrodes.

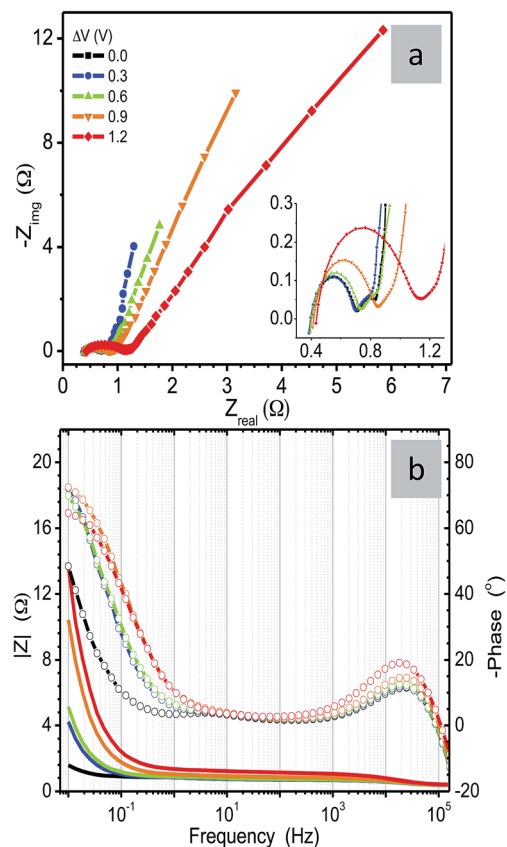


Fig. 6 Nyquist (a) and Bode (b) plots of P-doped carbon-CNT composites obtained at different potentials for frequencies ranging from 0.01 to 10^5 Hz and an amplitude of 10 mV.

capacitor at low frequencies. In the high-frequency region, the first intersection between the plot and the X-axis is related to the electrolyte resistance and contact resistance between the working electrode and the current collector (R_s), whereas the second one is related to the internal resistance of the electrode (R_p). Thus, the diameter of the semi-circle ($R_p - R_s$) corresponds to the equivalent series resistance (ESR) of the electrode and determines the power capability, *i.e.* the charge/discharge rate, of the supercapacitor. In our case, and considering that we used electrodes in monolithic form, the R_s was remarkably low (*ca.* 380 m Ω) and revealed an intimate contact between the monoliths and the current collector when assembled into the capacitor cell⁶⁸ and that the porous structure of the P-doped carbon-CNT composites facilitated the efficient access of electrolyte ions to the electroactive surface and shortened the ion diffusion path.^{84,85} The ESR value obtained for cell voltages within the 0–0.6 V range was *ca.* 313 m Ω , and increased to *ca.* 442 and 667 m Ω for cell voltages of 0.9 and 1.2 V, respectively. This trend has been ascribed to ion blocking effects taking place at high charging voltage because of the production of a remarkably large number of separated charge species.⁸⁶ However, the occurrence of ion blocking in our case should be taken with caution considering that we are using an aqueous electrolyte rather than a gel polymer one. It is therefore more plausible that our semi-circle was associated to the presence of faradaic

pseudocapacitive interactions; the larger the semi-circle, the greater the pseudocapacitive interaction. This behaviour was actually observed in other heteroatom-doped carbons, *e.g.* nitrogen ones, also exhibiting pseudocapacitance.⁸⁷ Interestingly, no semi-circle was observed in the Nyquist plot of non-doped carbon-CNT composites behaving as regular EDLCs (Fig. S8†). Fig. 6a also shows how, at low frequencies, the imaginary part of the impedance spectra of P-doped carbon-CNT composites deviated from the 90° vertical line of ideal capacitors, indicating the non-ideal features of ours. Nonetheless, it is worth noting that inclined Nyquist curves can also be found in samples with pores of different sizes, *e.g.* from micro- to meso- and up to macropores.⁸⁷ Actually, Nyquist plots inclined at low frequencies were also found in non-doped carbon-CNT composites behaving as regular EDLCs but with textural properties that resemble those of P-doped carbon-CNT ones (Fig. S8†).⁶⁹

Finally, Fig. 6b shows the Bode and phase angle plots of P-doped carbon-CNT composites measured at different cell voltages. These plots display the changes of absolute impedance ($|Z|$) and phase angle (φ), respectively, as a function of frequency (f). In the high-frequency region, $|Z|$ was almost independent of f , whereas in the low-frequency region $|Z|$ experienced a significant increase—the higher the cell voltage, the larger the increase; this was typically ascribed to non-homogeneous diffusion in the less-accessible sites.⁸⁸ Moreover, and with regard to the φ plot, it is well known that all capacitors show resistive behaviour at high frequencies and capacitive behaviour at low frequencies when φ approaches -90° .⁸⁹ The capacitor response times (τ_0) can be calculated from the frequency when $\varphi = -45^\circ$ (f_0);^{90,91} this is the frequency at which the resistive and capacitive impedances are equal. In our case, and for a cell voltage of 0.9 V, φ reached a minimum at a low frequency of *ca.* -73° , within the range of φ previously reported for carbon-based pseudocapacitors⁹² and further towards -90° than that of non-doped carbon-CNT composites (Fig. S8†), while τ_0 was *ca.* 11.4 seconds. In this regard, some of the more important factors that can influence the kinetic response of a supercapacitor are the ionic conductivity of the electrolyte, the surface area of carbon, the electronic conductivity, and the occurrence of pseudocapacitive reactions. However, electrode thickness—even for thickness of just a few micrometers or less—is also an important factor typically determining slow kinetics.^{91,93} Actually, response times within the range of a few seconds have already been described for porous carbon monoliths working as EDLCs.¹⁷ Interestingly, τ_0 in non-doped carbon-CNT composites exhibiting similar porous morphologies was *ca.* 2.4 seconds (Fig. S8†), revealing the relevance of both pseudocapacitance and porous structure in the kinetic response of P-doped carbon-CNT composites.

It is worth noting that one may find metrics that are more remarkable than ours in the literature (see some of the studies included in Table 1). However, the straightforward comparison of these data should be taken with caution. As mentioned in the introduction, the electrode performance in terms of power density is strongly dependent on the geometrical aspect of the electrode, *e.g.* thickness *versus* contact surface, that ultimately

Table 1 Gravimetric data obtained from the Ragone plot of a set of supercapacitor cells that used different carbon materials as electrodes. Data with regard to some other aspects that may determine the performance of the different supercapacitor cells are also included, e.g. the processing of the electrode, the mass loading of active material, the electrolyte, and the electrochemical window^d

Ref	Type of electrode – processing	Mass of electrode per area of current collector (mg cm ⁻²)	Electrolyte	ΔV (V)	Gravimetric data obtained from Ragone plot	
					Highest E density (W h kg ⁻¹) P density (kW kg ⁻¹) at the highest E density is included between brackets	Highest P density (kW kg ⁻¹) E density (W h kg ⁻¹) at the highest P density is included between brackets
This work	Monolith – directly assembled	32.0/1.13 = 28.3	2 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.5	22.6(0.02)	7.8(6.3)
26	Slurry – spread onto Ni foam	5.0/1.0 = 5.0	1.5 M TEABF ₄ in acetonitrile	2.5	22.9(0.11)	23.0(22.0)
26	Slurry – spread onto Ni foam	5.0/1.0 = 5.0	6 M KOH in H ₂ O	1.0	9.5(0.01)	25.0(5.5)
26	Pellet – directly assembled	5.0/1.0 = 5.0	6 M KOH in H ₂ O	1.0	10(0.2)	4.0(2.0)
27	Pellet – directly assembled	0.37/1.0 = 0.37	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	7.4(0.06)	10.4(4.0)
28	Pellet hybrid – directly assembled	2.08 – 6.24/1.04 = 2 – 6	1 M LiPF ₆ in EC : DMC 1 : 1	5.0	145.8(0.065)	10.0(2.0)
28	Pellet hybrid – directly assembled	2.08 – 6.24/1.04 = 2 – 6	1 M LiPF ₆ in EC : DMC 1 : 1	4.5	103.8(—)	10.0(—)
28	Pellet – directly assembled	2.08 – 6.24/1.04 = 2 – 6	1 M LiPF ₆ in EC : DMC 1 : 1	3.0	22.6(0.11)	60.0(2.0)
28	Pellet – directly assembled	2.08 – 6.24/1.04 = 2 – 6	1 M TEABF ₄ in acetonitrile	2.5	22.6(0.16)	18.0(5.0)
29	Pellet – directly assembled	6.6/1.33 = 4.97	EMIMBF ₄	4.5	85.6(0.55)	10.0(50.0)
30	CNT MnO ₂ sponge – electrodeposited	0.03/1.0 = 0.03*	1 M Na ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	31(65)	105(—)
31	Graphene MnO ₂ – electrodeposited onto Ni foam	0.4/1.0 = 0.4	0.5 M Na ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	6.8(0.06)	2.5(3.8)
32	Slurry – spread onto Ni foam	3 – 5/1 = 3 – 5	6 M KOH in H ₂ O	1.0	17(0.24)*	2.4(12)*
33	Carbon MnO ₂ sponge – directly assembled	1.0/87.5 = 0.012	1 M Na ₂ SO ₄ in H ₂ O	0.7	86.2(0.2)	160(7)
34	Slurry – spread onto steel mesh	1.178/0.785 = 1.5	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	0.8	37.4(0.2)	18.6(14.3)
35	Slurry – spread onto Ni foam	4/1 = 4	6 M KOH in H ₂ O	1.0	14.17*(0.1*)	4*(11.33*)
36	Slurry – rolled	5.45/1.33 = 4.1*	6 M KOH in H ₂ O	1.0	10(0.01)	30(6)
36	Slurry – rolled	5.45/1.33 = 4.1*	1 M Li ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.6	20(0.08)	4(8)
36	Slurry – rolled	5.45/1.33 = 4.1*	1 M TEABF ₄ in PC	2.7	40(0.05)	1(10)
37	Slurry – rolled	2 – 3/1 = 2 – 3	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	0.6	6.5(0.1)	30(6)
37	Slurry – rolled	2 – 3/1 = 2 – 3	EMINBF ₄	2.3	70(0.4)	90(60)
38	Slurry – spread onto Ni foam	4.4/1 = 4.4*	1 M Na ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.8	15.9(0.3)	20(10)
39	Slurry – evaporates onto steel	0.2/2 = 0.1	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	0.8	10.05*(0.2*)	20(7.78*)
40	Slurry – spread onto Ni foam	1.6/1 = 1.6*	1 M Na ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.6	26(0.55)	30(12)
41	Pellet – directly assembled	2.5 – 3/1 = 2.5 – 3	BMINBF ₄ /AN (1 : 1)	3.0	250(3)	100(150)
41	Pellet – directly assembled	2.5 – 3/1 = 2.5 – 3	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	110(1)	10(30)
42	Slurry – evaporated	0.9/1 = 0.9	4 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	10(1)	10(4)
43	Slurry – rolled	3	6 M KOH in H ₂ O	1.0	6(0.09)	4(0.6)
43	Slurry – rolled	3	1 M LiPF ₆ in EC : DMC 1 : 1	2.5	25(0.2)	7(2)
43	Slurry – rolled	3	EMIMBF ₄	3.5	60.7(0.17)	11(10)
44	Pellet – directly assembled	3.5/0.8 = 4.375	6 M KOH in H ₂ O	1.0	7(0.08)	6(3)
45	PANI – electrodeposited onto graphene foam	4.75/2 = 2.375*	1 M HClO ₄ in H ₂ O	0.7	16.1(0.175)	1.75(12.6)
46	Slurry – spread onto Ni foam	2.5/1 = 2.5	6 M KOH in H ₂ O	1.0	30(0.5)	5(10.1)
47	Slurry – pressed on Ti mesh	3.5/1.77 = 1.97	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O*	1.0	12(0.2)	1.0(6.2)

Table 1 (Contd.)

Ref	Type of electrode – processing	Mass of electrode per area of current collector (mg cm ⁻²)	Electrolyte	ΔV (V)	Gravimetric data obtained from Ragone plot	
					Highest E density (W h kg ⁻¹) P density (kW kg ⁻¹) at the highest E density is included between brackets	Highest P density (kW kg ⁻¹) E density (W h kg ⁻¹) at the highest P density is included between brackets
48	Slurry – spread onto Ni foam	1 – 2/1.0 = 1 – 2	6 M KOH in H ₂ O	1.0	54(0.5)	30(45)
49	Slurry – spread onto stainless steel disk	3 – 4/2.01 = 1.5 – 2	1 M LiPF ₆ in EC, DEC and DMC (2 : 1 : 2 v/v)	3.0	44(0.1)	8(15)
50	Pellet – directly assembled	1.3/1 = 1.3	[EMIM][TFSI]/AN	3.5	74(338)	–(–)
51	Slurry – spread onto Ni foam	1.43	2 M KOH in H ₂ O	0.4	14.13(0.1)	1.0(7.1)
46	Slurry – spread onto Ni foam	9.38	2 M KOH in H ₂ O	0.4	6.5(0.1)	–(–)
52	Slurry – spread onto Ni foam	7.0/1.0 = 7.0	1.5 M TEABF ₄ in acetonitrile	3.0	62.8(0.17)	32.0(10.0)
52	Slurry – spread onto Ni foam	7.0/1.0 = 7.0	6 M KOH in H ₂ O	1.0	7.7(0.05)	8.6(3.0)
52	Slurry – spread onto Ni foam	7.0/1.0 = 7.0	1.5 M TEABF ₄ in acetonitrile	3.0	37.7(0.15)	9.0(10.0)
53	Slurry – spread onto Ni foam	8.2/1.33 = 6.16	6 M KOH in H ₂ O	1.0	–(–)	15.4(–)
54	Slurry – spread onto Ni foam	8/1 = 8	2 M KOH in H ₂ O	1.0	4.69(0.31)	3.12(3.47)
55	Slurry – spread onto steel	5.5/1 = 5.5*	2 M H ₂ SO ₄ in H ₂	1.0	4(0.02)	1(3)
56	Slurry – spread onto steel mesh	4 – 7/1 = 4 – 7	6 M KOH in H ₂ O	1.0	10(7.5)	15(5)
57	SWCNT aerogel – directly assembled	6*	EMI-TFSI	2.5	50(0.7)	110(11)
58	Slurry – pressed on Al foil	8.8*/1.33 = 6.62*	EMIMBF ₄	3.5	78(1.0)	11(40)
59	Slurry – spread onto Ni foam	10/1 = 10	6 M KOH in H ₂ O	1	6.45*(0.25)*	2.5(4.4)
60	Pellet – directly assembled	8/0.78 = 10.26	1 M TEABF ₄ in PC	2.5	20(0.05)	6(10)
61	Pellet – directly assembled	19.9/1.77 = 11.25*	7.5 N KOH in H ₂ O	0.9	19.0(1.8 × 10 ⁻³)	20.0(7.5)
62	Monolith – directly assembled	23.4/1.33 = 17.6	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	12(9.5 × 10 ⁻³)	12.0(1.0)
63	Monolith – directly assembled	105.5 – 130.2/0.79 = 133.9 – 164.8*	2 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	32.0(4.7 × 10 ⁻³)	0.16(15.0)
63	Monolith – directly assembled	82.2 – 101.1/0.79 = 104.0 – 128.0*	2 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	38.0(7 × 10 ⁻³)	0.2(11.0)
64	Monolith – directly assembled	1000/44.2 = 22.6*	EMITFSI	0.1	1.23 × 10 ⁻³ (4.2 × 10 ⁻⁴)	–(–)
64	Monolith – directly assembled	1348/59.5 = 22.6*	PEGDGE/EMITFSI (90/10 wt%)	0.1	0.84 × 10 ⁻³ (0.33 × 10 ⁻⁴)	–(–)
50	Pellet – directly assembled	10.4/1 = 10.4	[EMIM][TFSI]/AN	3.5	55(23)	–(–)
65	CNT sponge – directly assembled	16/1.33 = 12.03	1 M TEABF ₄ in PC	4.0	35(0.03)	3(15)
66	TCPs-PANI – directly assembled	40/3 = 13.3	1 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O*	0.8	11(0.28)	0.58(1.7)
67	Slurry – spread onto Ni foam	10/1.0 = 10	6 M KOH in H ₂ O	1.0	10.5(0.5)	14(4.0)
68	Monolith – directly assembled	65.4/0.79 = 82.8	2 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.4	13.0(8 × 10 ⁻³)	0.2(6.0)
69	Monolith – directly assembled	29.9/1.13 = 26.5	2 M H ₂ SO ₄ in H ₂ O	1.0	3.8(8 × 10 ⁻³)	7.0(2.1)

* Data estimated from reported figures.

Table 2 Selected electrodes with remarkable performances that, according to the neat energy calculated from the data provided in Table 1, may be able to power the IR LED depicted in Fig. 5g. For the capable ones, the table includes how long the IR LED would be lit according to its power consumption (30 mW)

Ref.	ΔV (V)	E density (W h kg ⁻¹)	Neat energy (J)	Capable to power the IR LED (yes/no)	Time (seconds)
This work	1.5 ^a	22.6	2.604	Yes	86.8
29	4.5 ^b	85.6	2.034	Yes	67.8
30	1 ^a	31	0.003	No	—
50	3.5 ^b	74	0.003	Yes	68
61	0.9 ^a	19	1.361	No	—
65	4 ^b	35	2.016	Yes	67

^a Aqueous electrolyte. ^b Organic electrolyte. See Table 1 for further details.

determines the electrode mass loading per area of the current collector.^{24,25} Actually, the most remarkable metrics in Table 1 always correspond to electrodes processed in the form of thin films and with quite low mass loadings. However, the ultimate performance of a hypothetical device built up with this type of electrode might be rather mediocre because the energy stored in neat terms is low. Thus, powering a simple infrared light emitting diode (IR LED) of a TV remote control would only be possible for a few of the electrodes described in the table—those capable of providing enough neat energy to turn the IR LED on and emit light over at least a second, *i.e.* 30 mW (Table 2). Interestingly, our electrodes were not only among the electrodes that were capable of powering the IR LED (Fig. 5g) but also provided the highest neat energy among all of them—even though ours were the only ones using aqueous electrolytes (Table 2). This result emphasized two particular features of our electrodes that make them suitable for real applications, namely, high mass loadings and operational windows of up to 1.5 V for aqueous electrolytes.

Conclusions

We have prepared a DES based on the mixture of pTsOH·H₂O and TEP in a 1 : 1 molar ratio, the use of which as the medium to disperse previously-functionalized MWCNTs and to catalyse the polycondensation of furfuryl alcohol, resulted, after carbonization, in the formation of hierarchically structured P-doped carbon-CNT composites. Interestingly, the monolithic form in which the composites can be processed allowed their direct assembly into a supercapacitor cell. The high surface area and the phosphorus functionalization, in addition to the hierarchical structure and good electrical conductivity exhibited by these composites, provided remarkable metrics when they were used as electrodes, with energy densities of around 22.6 W h kg⁻¹ and power densities of up to 10 kW kg⁻¹ for operational voltages of up to 1.5 V. This performance surpasses any performance previously reported for electrodes weighing (at least) 10 mg per cm² of current collector and using aqueous electrolytes. It is obvious that many remarkable results have been provided for electrodes processed in the form of thin films and weighing less than 3–5 mg per cm² of current collector, but

some of these results should be taken with caution if one desires to extrapolate laboratory results into real applications.

Experimental part

Sample preparation

A DES was obtained upon thermal treatment (at 90 °C for 30 min) of the physical mixture of the individual components pTsOH·H₂O and TEP in a 1 : 1 molar ratio. MWCNTs were purified and functionalized upon thermal treatment (130 °C) in HNO₃ (14 M) over 6 h. The resulting MWCNTs (0.05 g) were suspended in pTsOH·H₂O/TEP DES (1 g) with vigorous stirring overnight. Furfuryl alcohol (99.8 wt%, 0.2 g) was then added to the MWCNT/DES suspension. Homogenization was achieved by vortexing the suspension over 2 min. Polycondensation was carried out first at 37 °C over 8 h and then at 90 °C over 4 days in closed containers. The resulting monolithic resins were thermally treated at 800 °C over 4 h (the heating ramp was 1.0 °C min⁻¹) under a nitrogen atmosphere.

Sample characterization

¹H NMR spectra were recorded in a Bruker spectrometer DRX-500. DESs were placed in capillary tubes, using deuterated chloroform (CDCl₃) as an external reference (the deuterium signal was used for locking and shimming the sample). FT-IR spectra were recorded on a Bruker Model IFS60v. ¹³C and ³¹P solid-state NMR experiments were carried out on a Bruker Advance 400 MHz Wide Bore (9.39 T) spectrometer operating at 100.61 MHz for ¹³C resonance and 161.97 MHz for ³¹P resonance. A standard cross polarization pulse sequence was used for ¹³C NMR spectra, with a ramp contact time of 3.5 ms, a ¹H 90° pulse width of 3 μs, a recycle delay of 4 s and acquisition time of 29 ms. Samples were spun at 10 kHz (MAS) in a 4 mm diameter ZrO₂ rotor at room temperature. A total of 28 000 scans were collected over a spectral width of 35 kHz. TPPM ¹H decoupling with a field strength of 80 kHz was applied during signal acquisition. Chemical shifts were reported relative to the external reference of CH₂ adamantane (29.5 ppm) relative to TMS. ³¹P NMR spectra were acquired with a single pulse, high power decoupling sequence *i.e.* a 90° pulse width of 4.8 μs, a recycle delay of 40 s and an acquisition time of 29 ms. Samples

were spun at 25 kHz (MAS) in a 2.5 mm diameter ZrO₂ rotor with Vespel caps at room temperature. A total of 3500 scans were carried out over a spectral width of 35 kHz. TPPM ¹H decoupling with a field strength of 55 kHz was applied during signal acquisition. Chemical shifts were reported relative to the external reference of ADP (0.8 ppm) relative to H₃PO₄ (85%). XRD patterns were obtained on a Bruker D8 Advance diffractometer using Cu-K_α radiation (0.05° step size, 3.5 s counting time). TXRF analysis was carried out on a S2 PicoFox spectrometer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) surface analysis was performed on a VG ESCALAB 200R electron spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer and an Al-K_α ($h\nu = 1486.6$ eV, 1 eV = 1.6302×10^{-19} J) 120 watts X-ray source. Charge effects were corrected by taking the main C1s component at a binding energy (BE) of 284.8 eV. Nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured at -196 °C using an ASAP 2020 from Micromeritics on samples previously degassed under dynamic vacuum (*ca.* 10^{-5} mbar) at 100 °C for 6 h. Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory (based on the desorption branches of the isotherms) was used to calculate the specific surface areas (S_{BET}) of the materials. The total pore volume was determined as $p/p_0 \sim 0.99$, and the micropore volume was calculated using the Dubinin–Radushkevich (DR) equation. The PSD analysis in the full micro-to-mesopore range was performed using the new 2D-NLDFT-HS model assuming surface heterogeneity of pores with the data from both N₂ and CO₂ adsorption/desorption isotherms.⁹⁴ The narrow microporosity was further assessed by CO₂ adsorption/desorption isotherms performed in a Micromeritics Tristar 3020 instrument, in the pressure range of 0.1–900 mbar and at 0 °C. With these data, micropore volumes and diameters were also calculated using the Dubinin–Radushkevich (DR) equation for the carbon materials. The morphology of the resulting monoliths was studied by scanning electron microscopy (SEM, using a Hitachi S-3000N SEM) and transmission electron microscopy (TEM, with a JEOL-2000 system operating at 200 keV). The electrical conductivity (σ_{DC}) of the monoliths was measured using a digital multimeter (Fluke 8840A) in a four-probe configuration. Two monoliths (of 12 mm in diameter and 1.5 mm in height, and weighing 32 mg each) were assembled in Swagelok-type cells using a 0.45 μm thick PVDF membrane as separator. Electrochemical characterization was carried out in a PGSTAT30 Autolab potentiostat/galvanostat in a H₂SO₄ (2 M) aqueous electrolyte with two tantalum grids as current collectors. The specific capacitance (C_{sp}) was obtained from the galvanostatic plots recorded at different current densities, using the current intensity (I), the voltage range (ΔV_c), the discharge time (Δt_c), and the mass of the active material in one electrode (m) for the calculation:

$$C_{\text{sp}} = \frac{2 \times I \times \Delta t_c}{\Delta V_c \times m}$$

The power density (P_{sp}) and the energy density (E_{sp}) were obtained using the following expressions:

$$E_{\text{sp}} = \frac{C_{\text{sp}} \times V_{\text{max}}^2}{8 \times 3.6}$$

$$P_{\text{sp}} = \frac{I \times \Delta V_c}{4 \times m}$$

where V_{max} is the voltage used for the measurement. Volumetric results were obtained by multiplying gravimetric ones by the density of the materials, 0.18 g cm⁻³.

Acknowledgements

This study was supported by MINECO (MAT2012-34811). J. P. and N. L.-S. acknowledge MINECO for their respective FPI contracts. Dr. Conchi Ania and Prof. José Luis G. Fierro are acknowledged for helpful assistance with surface area and XPS measurements, respectively.

References

- 1 J.-M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 2001, **414**, 359–367.
- 2 M. Armand and J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*, 2008, **451**, 652–657.
- 3 A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 366–377.
- 4 X. Ji, K. Y. Lee and L. F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 500–506.
- 5 G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, Lithium-air battery: promise and challenges, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2193–2203.
- 6 B. Dunn, H. Kamath and J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, 2011, **334**, 928–935.
- 7 P. Simon and Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 845–854.
- 8 P. Simon, Y. Gogotsi and B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science*, 2014, **343**, 1210–1211.
- 9 E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota and F. Béguin, Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites, *J. Power Sources*, 2006, **2**, 413–418.
- 10 J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer, *Science*, 2006, **313**, 1760–1763.
- 11 E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski and F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*, 2006, **44**, 2498–2507.
- 12 E. Frackowiak, V. Presser, A. Balducci and F. Béguin, Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2219–2251.

- 13 D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G. Q. Lu and T. J. Bandoz, Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 438–447.
- 14 K. Xia, Q. Gao, J. Jiang and J. Hu, Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, 2008, **46**, 1718–1726.
- 15 Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes and S. Dai, Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4828–4850.
- 16 M. C. Gutiérrez, F. Picó, F. Rubio, J. M. Amarilla, F. J. Palomares, M. L. Ferrer, F. del Monte and J. M. Rojo, PPO15-PEO22-PPO15 block copolymer assisted synthesis of monolithic macro- and microporous carbon aerogels exhibiting high conductivity and remarkable capacitance, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 773–780.
- 17 D. Carriazo, F. Picó, M. C. Gutiérrez, F. Rubio, J. M. Rojo and F. del Monte, Block-copolymer assisted synthesis of hierarchical carbon monoliths suitable as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 773–780.
- 18 W. Xing, S. Z. Qiao, R. G. Ding, F. Li, G. Q. Lu, Z. F. Yan and H. M. Cheng, Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons, *Carbon*, 2006, **44**, 216–224.
- 19 E. Frackowiak and F. Béguin, Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons, *Carbon*, 2002, **40**, 1775–1787.
- 20 M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui and G. Gruner, Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 1872–1876.
- 21 Z.-S. Wu, Y. Sun, Y.-Z. Tan, S. Yang, X. Feng and K. Müllen, Three-dimensional graphene-based macro- and mesoporous frameworks for high-performance electrochemical capacitive energy storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19532–19535.
- 22 Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach and R. S. Ruoff, Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science*, 2011, **332**, 1537–1541.
- 23 Q. Wu, Y. Xu, A. Liu and G. Shi, Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films, *ACS Nano*, 2010, **4**, 1963–1970.
- 24 Y. Gogotsi and P. Simon, True performance metrics in electrochemical energy storage, *Science*, 2011, **334**, 917–918.
- 25 M. D. Stoller and R. S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1294–1301.
- 26 D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu and H.-M. Cheng, 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage, *Angew. Chem.*, 2008, **47**, 373–376.
- 27 E. Raymundo-Piñero, F. Leroux and F. Béguin, A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1877–1882.
- 28 V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero and F. Béguin, High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2008, **177**, 643–651.
- 29 C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu and B. Z. Jang, Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 4863–4868.
- 30 W. Chen, R. B. Rakhi, L. Hu, X. Xie, Y. Cui and H. N. Alshareef, High-Performance Nanostructured Supercapacitors on a Sponge, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 5165–5172.
- 31 Y. He, W. Chen, X. Li, Z. Zhang, J. Fu, C. Zhao and E. Xie, Freestanding Three-Dimensional Graphene/MnO₂ Composite Networks As Ultralight and Flexible Supercapacitor Electrodes, *ACS Nano*, 2013, **7**, 174–182.
- 32 Y. Han, S. Liu, D. Li and X. Li, Three-dimensionally Hierarchical Porous Carbon Creating High-performance Electrochemical Capacitors, *Electrochim. Acta*, 2014, **138**, 193–199.
- 33 S. He and W. Chen, High performance supercapacitors based on three-dimensional ultralight flexible manganese oxide nanosheets/carbon foam composites, *J. Power Sources*, 2014, **262**, 391–400.
- 34 Z. Zhang, Z. Zhou, H. Peng, Y. Qin and G. Li, Nitrogen- and oxygen-containing hierarchical porous carbon frameworks for high-performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 2014, **134**, 471–477.
- 35 J. Zhang, D. Yang, W. Li, Y. Gao and H. Li, Synthesis and electrochemical performance of porous carbons by carbonization of self-assembled polymer bricks, *Electrochim. Acta*, 2014, **130**, 699–706.
- 36 Y. Guo, Z. Shi, M. Chen and C. Wang, Hierarchical porous carbon derived from sulfonated pitch for electrical double layer capacitors, *J. Power Sources*, 2014, **252**, 235–243.
- 37 M. Oschatz, S. Boukhalfa, W. Nickel, J. T. Lee, S. Klosz, L. Borchardt, A. Eychmüller, G. Yushin and S. Kaskel, Kroll-carbons based on silica and alumina templates as high-rate electrode materials in electrochemical double-layer capacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 5131–5139.
- 38 Q. Wang, J. Yan, Y. Wang, T. Wei, M. Zhang, X. Jing and Z. Fan, Three-dimensional flower-like and hierarchical porous carbon materials as high-rate performance electrodes for supercapacitors, *Carbon*, 2014, **67**, 119–127.
- 39 M. Sun, G. Wang, X. Li and C. Li, Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 2014, **245**, 436–444.
- 40 Q. Wang, J. Yan, Y. Xiao, T. Wei, Z. Fan, M. Zhang and X. Jing, Interconnected porous and nitrogen-doped carbon network for supercapacitors with high rate capability and energy density, *Electrochim. Acta*, 2013, **114**, 165–172.
- 41 Y. S. Yun, C. Im, H. H. Park, I. Hwang, Y. Tak and H.-J. Jin, Hierarchically porous carbon nanofibers containing numerous heteroatoms for supercapacitors, *J. Power Sources*, 2013, **234**, 285–291.
- 42 T. Chou, C. Huang, R. Doong and C. Hu, Architectural design of hierarchically ordered porous carbons for high-

- rate electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 2886–2895.
- 43 Z. Lei, Z. Liu, H. Wang, X. Sun, L. Lu and X. S. Zhao, A high-energy-density supercapacitor with graphene–CMK-5 as the electrode and ionic liquid as the electrolyte, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 2313–2321.
- 44 C.-M. Chen, Q. Zhang, X.-C. Zhao, B. Zhang, Q.-Q. Kong, M.-G. Yang, Q.-H. Yang, M.-Z. Wang, Y.-G. Yang, R. Schlögl and D. S. Su, Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 14076–14084.
- 45 M. Yu, Y. Ma, J. Liu and S. Li, Polyaniline nanocone arrays synthesized on three dimensional graphene network by electrodeposition for supercapacitor electrodes, *Carbon*, 2015, **87**, 98–195.
- 46 X. Huang, Q. Wang, X. Y. Chen and Z. J. Zhang, N-doped nanoporous carbons for the supercapacitor application by the template carbonization of glucose: the systematic comparison of different nitridation agents, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **748**, 23–33.
- 47 F. Gao, G. Shao, J. Qu, S. Lv, Y. Li and M. Wu, Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta*, 2015, **155**, 201–208.
- 48 B. Chang, Y. Guo, Y. Li, H. Yin, S. Zhang, B. Yang and X. Dong, Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 9565–9577.
- 49 S. Shivakumara, B. Kishore, T. R. Penki and N. Munichandraiah, Symmetric Supercapacitor Based on Reduced Graphene Oxide in Non-Aqueous Electrolyte, *ECS Electrochem. Lett.*, 2015, **4**, A87–A89.
- 50 T. Kim, G. Jung, S. Yoo, K. S. Suh and R. S. Ruoff, Activated Graphene-Based Carbons as Supercapacitor Electrodes with Macro- and Mesopores, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6899–6905.
- 51 K. Tao, P. Li, L. Kang, X. Li, Q. Zhou, L. Dong and W. Liang, Facile and low-cost combustion-synthesized amorphous mesoporous NiO/carbon as high mass-loading pseudocapacitor materials, *J. Power Sources*, 2015, **293**, 23–32.
- 52 Z. Lei, N. Christov, L. L. Zhang and X. S. Zhao, Mesoporous carbon nanospheres with an excellent electrocapacitive performance, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 2274–2281.
- 53 C. X. Guo and C. M. Li, A self-assembled hierarchical nanostructure comprising carbon spheres and graphene nanosheets for enhanced supercapacitor performance, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4504–4507.
- 54 H. Fan, F. Ran, X. Zhang, H. Song, W. Jing, K. Shen, L. Kong and L. Kang, Easy fabrication and high electrochemical capacitive performance of hierarchical porous carbon by a method combining liquid-liquid phase separation and pyrolysis process, *Electrochim. Acta*, 2014, **138**, 367–375.
- 55 Y. Mun, C. Jo, T. Hyeon, J. Lee, K.-S. Ha, K.-W. Jun, S.-H. Lee, S.-W. Hong, H. I. Lee, S. Yoon and J. Lee, Simple synthesis of hierarchically structured partially graphitized carbon by emulsion/block-copolymer co-template method for high power supercapacitors, *Carbon*, 2013, **64**, 391–402.
- 56 Q. Wang, Q. Cao, X. Wang, B. Jing, H. Kuang and L. Zhou, Dual template method to prepare hierarchical porous carbon nanofibers for high-power supercapacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, **17**, 2731–2739.
- 57 K. L. Van Aken, C. R. Pérez, Y. Oh, M. Beidaghi, Y. J. Jeong, M. F. Islam and Y. Gogotsi, High rate capacitive performance of single-walled carbon nanotube aerogels, *Nano Energy*, 2015, **15**, 662–669.
- 58 H. Zhang, K. Wang, X. Zhang, H. Lin, X. Sun, C. Li and Y. Ma, Self-generating graphene and porous nanocarbon composites for capacitive energy storage, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 11277–11286.
- 59 Y. Li and D. Zhao, Preparation of reduced graphite oxide with high volumetric capacitance in supercapacitors, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 5598–5601.
- 60 K. Kim, M. Choi and R. Ryoo, Ethanol-based synthesis of hierarchically porous carbon using nanocrystalline beta zeolite template for high-rate electrical double layer capacitor, *Carbon*, 2013, **60**, 175–185.
- 61 K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee and Y. H. Lee, Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 387–392.
- 62 V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano and F. Rodríguez-Reinoso, An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors, *Carbon*, 2009, **47**, 195–200.
- 63 M. Kunowsky, A. García-Gomez, V. Barranco, J. M. Rojo, J. Ibañez, J. D. Carruthers and A. Linares-Solano, Dense carbon monoliths for supercapacitors with outstanding volumetric capacitances, *Carbon*, 2014, **68**, 553–562.
- 64 H. Qian, A. R. J. Kucernak, E. S. Greenhalgh, A. Bismarck and M. S. P. Shaffer, Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified high performance carbon fibre fabric, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 6113–6122.
- 65 C. Zheng, W. Qian, C. Cui, Q. Zhang, Y. Jin, M. Zhao, P. Tan and F. Wei, Hierarchical carbon nanotube membrane with high packing density and tunable porous structure for high voltage supercapacitors, *Carbon*, 2012, **50**, 5167–5175.
- 66 A. Khosrozadeh, M. Xing and Q. Wang, A high-capacitance solid-state supercapacitor based on free-standing film of polyaniline and carbon particles, *Appl. Energy*, 2015, **153**, 87–93.
- 67 M. Liu, J. Qian, Y. Zhao, D. Zhu, L. Gan and L. Chen, Core-shell ultramicroporous@microporous carbon nanospheres as advanced supercapacitor electrodes, *Carbon*, 2012, **50**, 5167–5175.
- 68 D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, F. Picó, J. M. Rojo, J. L. G. Fierro, M. L. Ferrer and F. del Monte, Phosphate-Functionalized Carbon Monoliths from Deep Eutectic Solvents and their Use as Monolithic Electrodes in Supercapacitors, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1405–1409.

- 69 M. C. Gutiérrez, D. Carriazo, A. Tamayo, R. Jiménez, F. Picó, J. M. Rojo, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep-Eutectic-Solvent-Assisted Synthesis of Hierarchical Carbon Electrodes Exhibiting Capacitance Retention at High Current Densities, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 10533–10537.
- 70 D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Resorcinol-Based Deep Eutectic Solvents as Both Carbonaceous Precursors and Templating Agents in the Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6146–6152.
- 71 D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, R. Jiménez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep-Eutectic-Assisted Synthesis of Bimodal Porous Carbon Monoliths with High Electrical Conductivities, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2013, **30**, 316–320.
- 72 J. Patiño, M. C. Gutiérrez, D. Carriazo, C. O. Ania, J. L. Parra, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂–CH₄ gas mixtures, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 8699–8707.
- 73 For a recent review, see: D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4996–5014.
- 74 A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.*, 2003, 70–71.
- 75 A. P. Abbott, R. C. Harris and K. S. Ryder, Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4910–4913.
- 76 A. P. Abbott, G. Capper and S. Gray, Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 803–806.
- 77 A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9142–9147.
- 78 For a recent review, see: F. del Monte, D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutiérrez and M. L. Ferrer, Deep Eutectic Solvents in Polymerizations: A Greener Alternative to Conventional Syntheses, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 999–1009.
- 79 S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez and R. Santamaría, Towards a Further Generation of High-Energy Carbon-Based Capacitors by Using Redox-Active Electrolytes, *Angew. Chem.*, 2011, **50**, 1699–1701.
- 80 D. Hulicova-Jurcakova, A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, F. Suarez-García, J. M. D. Tascon and G.-Q. Lu, Highly Stable Performance of Supercapacitors from Phosphorus-Enriched Carbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 5026–5027.
- 81 W. Xu, E. I. Cooper and C. A. Angell, Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 6170–6178.
- 82 M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, C. R. Mateo and F. del Monte, Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: A Suitable Approach to Deep Eutectic Suspensions of Self-Assembled Structures, *Langmuir*, 2009, **25**, 5509–5515.
- 83 M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, L. Yuste, F. Rojo and F. del Monte, Bacteria Incorporation in Deep-eutectic Solvents through Freeze-Drying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2158–2162.
- 84 A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Carbon*, 2010, **48**, 1731–1737.
- 85 S. T. Senthikumar, R. Kalai Selvan, Y. S. Lee and J. S. Melo, Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1086–1095.
- 86 S. N. Syahidah and S. R. Majid, Super-capacitive electrochemical performance of polymer blend gel polymer electrolyte (GPE) in carbon-based electrical double-layer capacitors, *Electrochim. Acta*, 2013, **112**, 678–685.
- 87 D. Hulicova, M. Kodama and H. Hatori, Electrochemical Performance of Nitrogen-Enriched Carbons in Aqueous and Non-Aqueous Supercapacitors, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2318–2326.
- 88 D. Yuan, J. Zeng, N. Kristian, Y. Wang and X. Wang, Bi₂O₃ deposited on highly ordered mesoporous carbon for supercapacitors, *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 313–317.
- 89 D.-W. Wang, F. Li, H.-T. Fang, M. Liu, G.-Q. Lu and H.-M. Cheng, Effect of Pore Packing Defects in 2D Ordered Mesoporous Carbons on Ionic Transport, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 8570–8575.
- 90 F. Lufrano and P. Staiti, Performance improvement of Nafion based solid state electrochemical supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 2683–2689.
- 91 F. Meng and Y. Ding, Sub-Micrometer-Thick All-Solid-State Supercapacitors with High Power and Energy Densities, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4098–4102.
- 92 L. Yuan, X.-H. Lu, X. Xiao, T. Zhai, J. Dai, F. Zhang, B. Hu, X. Wang, L. Gong, J. Chen, C. Hu, Y. Tong, J. Zhou and Z. L. Wang, Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Nanoparticles/MnO₂ Nanorods Hybrid Structure, *ACS Nano*, 2011, **6**, 656–661.
- 93 K. Sheng, Y. Sun, C. Li, W. Yuan and G. Shi, Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 247.
- 94 G. Rasines, C. Macías, M. Haro, J. Jagiello and C. O. Ania, Effects of CO₂ activation of carbon aerogels leading to ultrahigh micro-meso porosity, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **209**, 18–22.

Supplementary Information of the Manuscript Entitled

Phosphorus-Doped Carbon-Carbon Nanotube Hierarchical Monoliths as True Three-Dimensional Electrodes in Supercapacitor Cells

by J. Patiño et al.

Figure S1. ^1H NMR spectrum of the DES formed between pTsOH·H₂O and TEP in a 1:1 molar ratio. See <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011454.PDF> and http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_78-40-0_1HNMR.htm for comparison with the ^1H NMR spectrum of the individual components – e.g. pTsOH·H₂O and TEP, respectively.

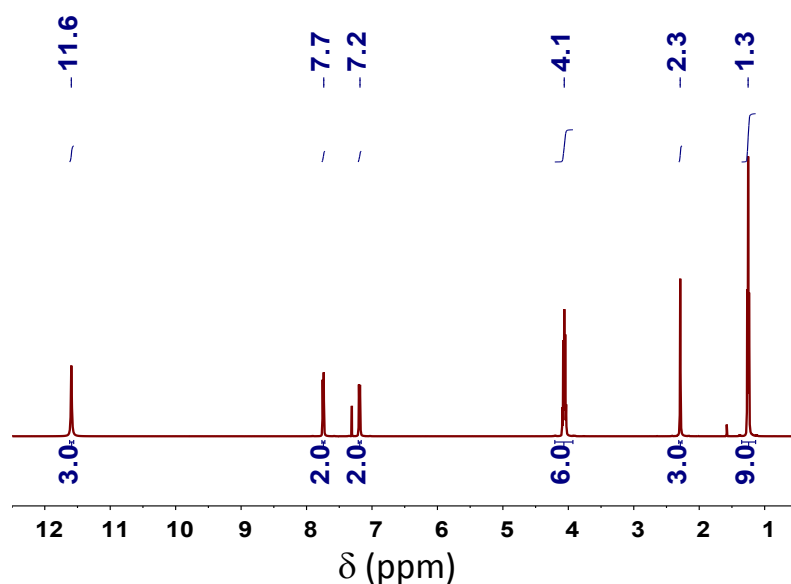


Table S1. Chemical shifts obtained from the ^1H NMR spectrum of the DES formed between pTsOH·H₂O and TEP in a 1:1 molar ratio and depicted in Figure S1. The chemical shifts of the individual components – e.g. pTsOH·H₂O and TEP – are also included for comparison.

Sample	δ (ppm)					
	p-Toluenesulfonic acid				Triethyl phosphate	
	H at C2	H at C3	H at SO ₃	H at CH ₃	H at C1	H at C2
pTsOH·H ₂ O	7.53	7.17	6.57	2.30		
TEP					4.11	1.35
Hydrated DES	7.74	1.78	11.59	2.29	4.06	1.25

STUDY OF DEGREE OF POLYCONDENSATION

In acidic aqueous solutions, condensation occurs via formation of either methylene (by condensation of a hydroxyl group of one furan with the C5-hydrogen of another) or methylene ether bridges (by condensation between the hydroxyl groups of two different furans), being the former more abundant than the latter. The influence (if any) that the use of a protic DES (rather than acidic water as solvent) has on the relative abundance of methylene and methylene ether groups was studied by FTIR and solid ^{13}C NMR spectroscopies. Thus, the signals at 816, 1176, 1353 and 3142 cm^{-1} in the FTIR spectrum were attributed to furan rings the signal at 781 to the bending out of plane of CH_2 linkage, and the signal 1561 cm^{-1} to the stretching of $-\text{C}=\text{C}-$ groups in 2-5 disubstituted furanic rings. Bands assigned to methylene (CH_2 groups) were also observed at ca. 2921 and 1443 cm^{-1} while that at 1010 cm^{-1} could be assigned to methylene ether groups (C-O benzyl ether groups). Solid state ^{13}C -CPMAS spectroscopy (Figure S3) provided useful information with regard to this issue as well. Thus, the peaks at ca. 22 ppm (assigned to methylene bridges), 111 ppm (assigned to C3 in furfuryl alcohol (FA) condensed via methylene bridges) and 149 ppm (assigned to C2 in FA condensed via methylene bridges) confirmed the preferred FA condensation via methylene bridges. The absence of the peak at 64 ppm assigned to methylene ether bridges further corroborated this issue.¹ Meanwhile, the peak at 129 ppm revealed that cross-linking of linear FA oligomers could also occur by the formation of $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ linkages between the C3s or C4s of two furan rings. The three peaks at 44, 35, and 16 ppm were most likely due to mobile CH_3 groups in the resins.

¹ X. Zhang, D. H. Solomon, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2233–2243

Figure S2. FTIR spectrum of the composite before carbonization at 800 °C.

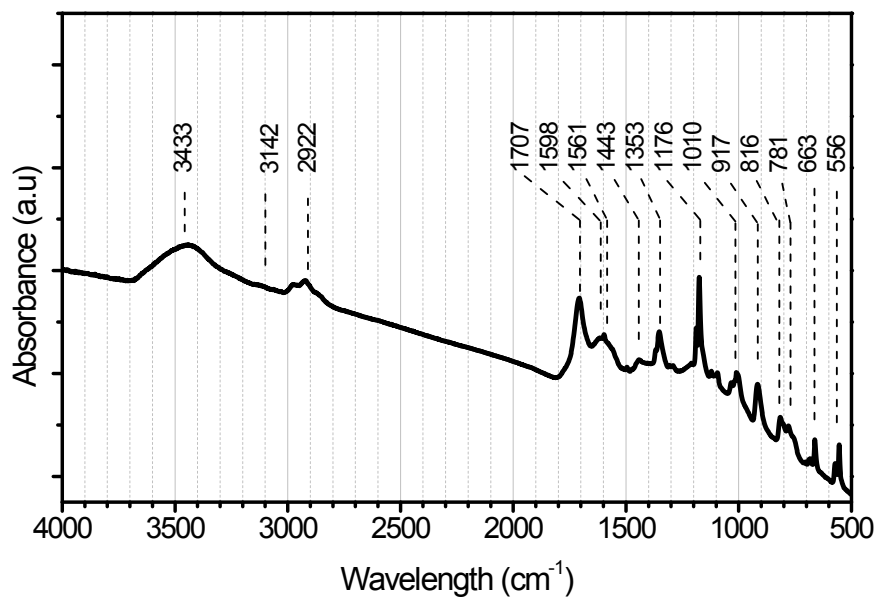


Table S2. Wavenumbers obtained from FTIR spectrum of the composite before carbonization at 800 °C.

$\nu(\text{cm}^{-1})$		$\nu(\text{cm}^{-1})$	
3433	OH	1176	Ring
3142	CH st from furfuryl	1010	C-O, from =CH-OH
2921	CH ₂	917	P ^v -O-C _{ar} st
1707	C=O st ar from furfury	816	Ring
1598	(COO) ⁻ st as	781	CH ₂ , δ oop
1561	-C=C-, 2-5 disubstituted furanic	663	PO ₃ ²⁻
1443	CH ₂ δ	556	PO ₄ ²⁻
1353	Ring		

Figure S3. Solid state ^{13}C -CPMAS spectrum of composite before carbonization at 800 °C. See reference 57 in the main text for comparison.

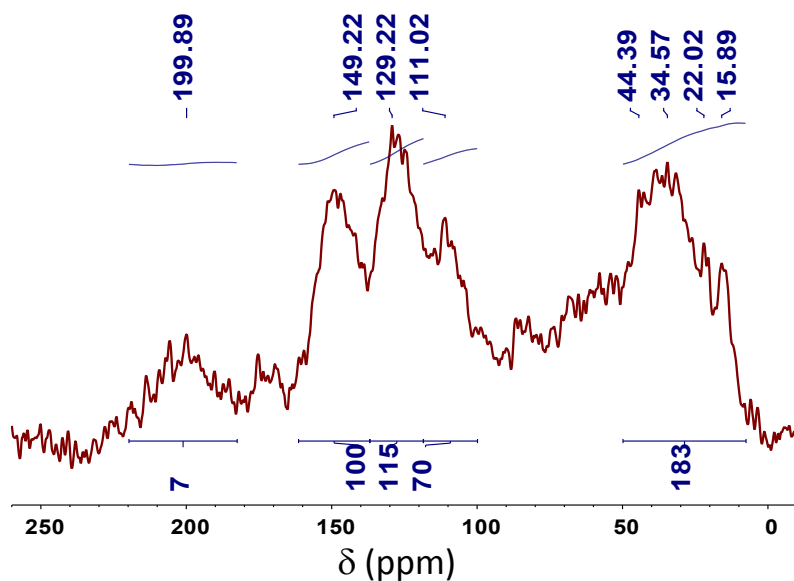


Figure S4. TGA (black lines) and DTA (blue lines) scans – carried out in oxygen – of the P-doped carbon-CNT composite (solid line) and of a P-doped carbon without CNTs (dotted line). This sample was included to better identify the temperature range where CNTs are burned out – e.g. 750-800 °C.

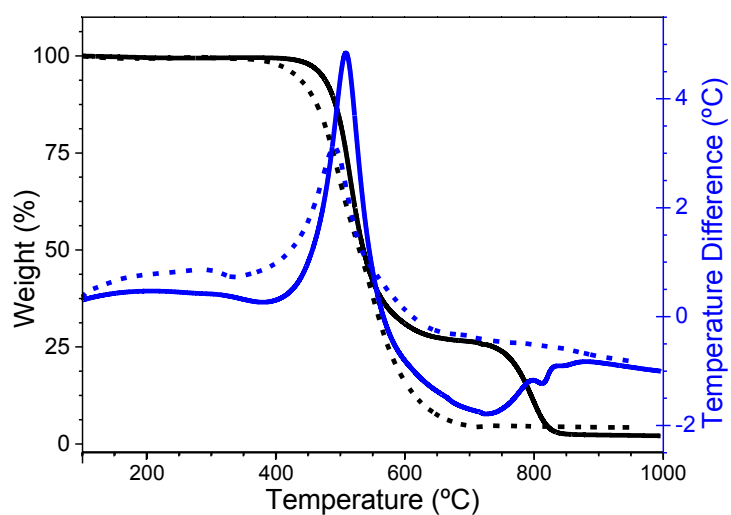


Figure S5. XRD pattern of the P-doped carbon-CNT composite.

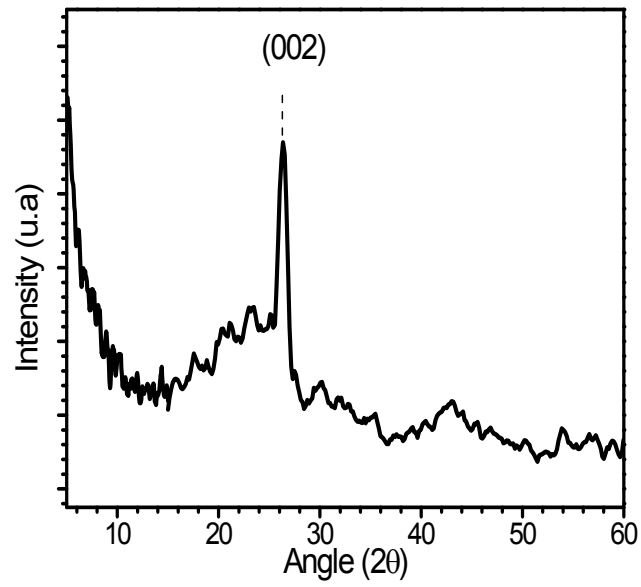


Figure S6. Pore size distribution obtained from the application of the 2D-NLDFT-HS method to N₂ adsorption/desorption isotherms.

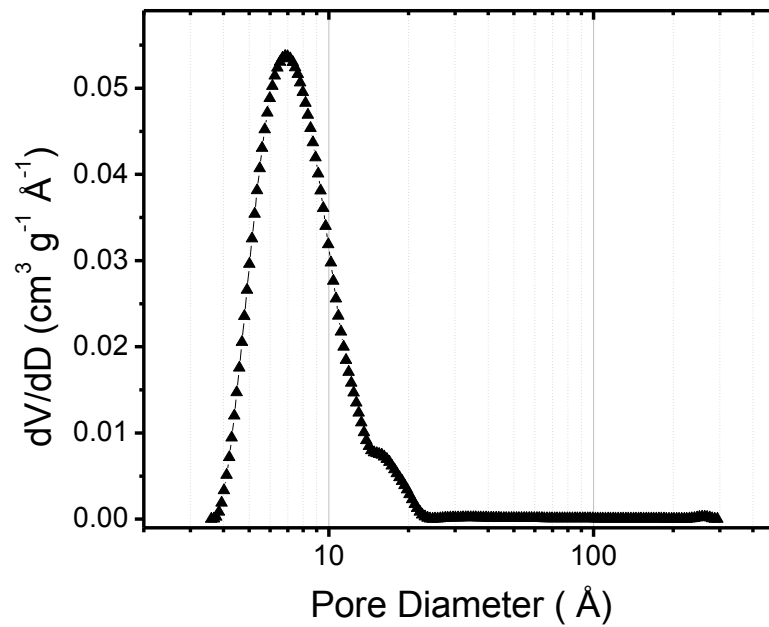


Figure S7. (a) Voltammogram of P-doped (black line) and non-doped (red line) carbon-CNT composites recorded at 5 mVs^{-1} in a Swagelok cell. (b) Voltammogram of the P-doped carbon-CNT composite recorded at 0.05 mVs^{-1} in a three-electrodes cell. The electrolyte was always H_2SO_4 2M.

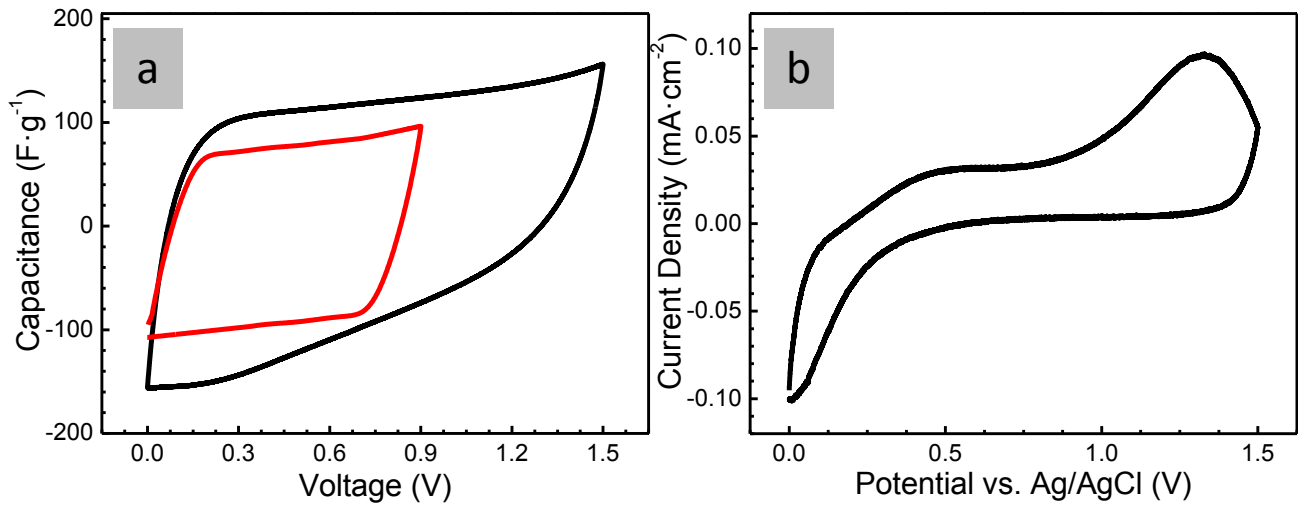


Figure S8. Nyquist (a) and Bode (b) plots of non-doped carbon-CNT composites obtained at different potentials for frequencies ranging from 0.01 to 10^5 Hz and an amplitude of 10mV.

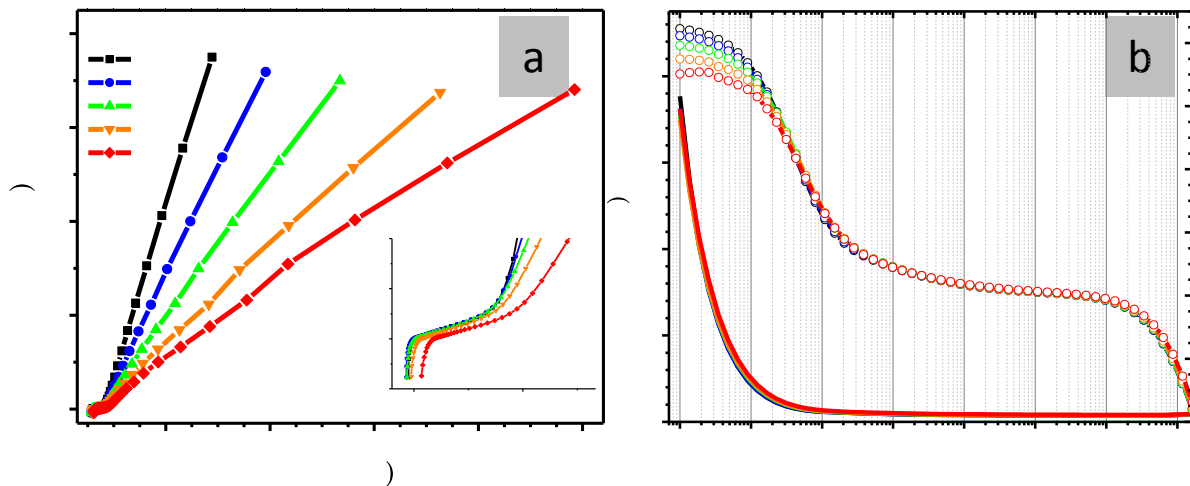


Table S3. Data obtained from N₂ (at 77 K, grey columns) and CO₂ (at 273 K, white columns) adsorption/desorption isotherms.

S_{BET} (m ² /g) ^a	Total volume (cm ³ /g) ^b	Micropore volume (cm ³ /g) ^c	Mesopore volume (cm ³ /g) ^c	L (nm) ^c	W_0 (cm ³ /g) ^d	W_0 (cm ³ /g) ^e	L (nm) ^f	E_0 (kJ/mol) ^e
937	0.411	0.351	0.025	0.68	0.371	0.237	0.62	28.9

^a Obtained after the application of the BET equation to the N₂ adsorption/desorption isotherm; ^b Obtained at $p/p_0 \approx 0.99$; ^c Obtained after the application of the 2D-NLDFT-HS method to the N₂ adsorption adsorption/desorption isotherm; ^d Obtained after the application of the Dubinin–Radushkevich equation to the N₂ adsorption adsorption/desorption isotherm; ^e Obtained after the application of the Dubinin–Radushkevich equation to the CO₂ adsorption adsorption/desorption isotherm; ^f Average narrow micropore size obtained after the application of the Stoeckli-Ballerini equation to the CO₂ adsorption/desorption isotherm.

Table S4. Phosphorus content as obtained from EDX-SEM, TXRF, and XPS.

Technique	Phosphorus content (wt%)
EDX	5.41
TXRF	4.31
XPS	6.27

CAPÍTULO 6

PREPARACIÓN DE HMCs
BASADOS EN GO_x
COMO SUSTRATOS PARA
CRECIMIENTO NEURONAL

6.1.- CARBONES JERÁRQUICOS PARA REGENERACIÓN TISULAR

El aumento de la prevalencia y el elevado coste sanitario de las lesiones que afectan al sistema nervioso central (CNS) en la médula espinal ha animado a los expertos de diferentes campos a explorar nuevas formas de reparación del daño neuronal. Las lesiones del CNS (provocadas por una contusión, compresión o extensión) impiden la llegada de glucosa y oxígeno al tejido provocando la muerte de algunas neuronas y el daño de los axones, que interrumpe la transmisión de la información (sinápsis) en

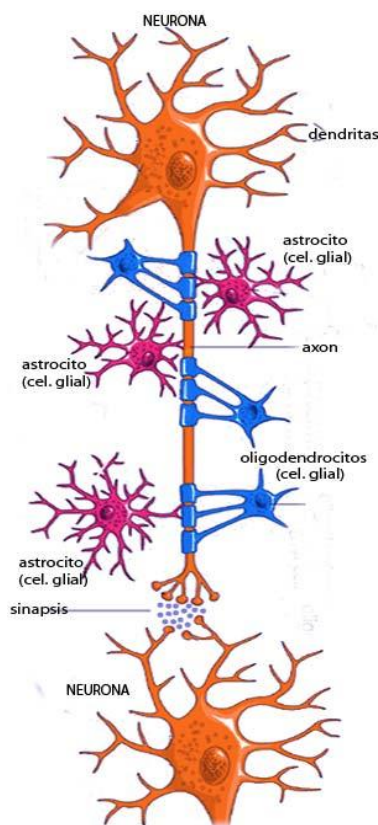


Figura 6.1. Modelo de células neuronales acompañadas por células gliales interviniendo en un proceso sináptico.

otras. Además, tras el proceso traumático comienza un proceso inflamatorio que desencadena en una serie compleja de eventos que conllevan la activación de células gliales y fibroblastos, y que resulta en una cicatrización descontrolada. Esta cicatriz recibe el nombre de cicatriz glial y supone una barrera para la reconexión neuronal por ser un medio hostil para la regeneración de los axones.

De esta manera, la formación de la cicatriz glial, que originariamente es un proceso autoterapéutico desarrollado por el propio organismo para limitar localmente la lesión, se convierte en el principal impedimento para la regeneración y reconexión de los axones. En este contexto, la búsqueda de nuevos materiales que permitan (1) prevenir la formación de cicatrices fibrogliales inhibitoras de la formación de tejido nervioso y (2) superar la reducida capacidad de regeneración del tejido, tiene un enorme interés.

Entre otros, los materiales formados con grafeno han suscitado un enorme interés debido las excepcionales

propiedades que presentan en términos de conductividad eléctrica, ductilidad, dureza, y biocompatibilidad (**Apartado 1.1.1**). Dichas propiedades constituyen un fuerte incentivo para las aplicaciones de este tipo de materiales en biomedicina y, en particular, en el campo de la regeneración de tejido nervioso, donde la conductividad del biomaterial permite explorar la utilización de procesos de electroestimulación que favorezcan la regeneración y reconexión de los axones.

Un aspecto a destacar de nuestro trabajo es el uso de soportes tridimensionales (3D). Aunque el trabajo con este tipo de soportes es complejo, al menos más que con los soportes bidimensionales (2D) habituales, la comunidad científica trabajando en este tema coincide en la mayor utilidad de la información obtenida de los experimentos *in-vitro* con soportes 3D, de cara a futuros experimentos *in-vivo*. Por este motivo, el trabajo aquí presentado pretende emplear HMCs basados en un derivado de grafeno y con alta porosidad en la escala macrométrica como soportes 3D (o scaffolds) para regeneración neural y reconexión de axones.

6.1.1.- ARTÍCULO V

Aunque todavía existe cierta controversia sobre la biocompatibilidad del grafeno y sus derivados, los últimos trabajos científicos indican que se trata de un material no citotóxico en, al menos, un cierto rango de condiciones [1]. El reciente interés en el uso de materiales basados en grafeno para regeneración tisular ha surgido tras la observación de que ciertas películas delgadas de grafeno recubiertas con laminina son capaces de promover la diferenciación preferencial de células madre de tejido nervioso a neuronas adultas diferenciadas (en lugar de a células gliales) en cultivos celulares humanos [2]. También, se ha podido observar que ciertas células madre de tipo mesenquimal presentaron un notable grado de diferenciación a neuronas adultas – incluso en ausencia de inductores – cuando los cultivos se hicieron sobre películas delgadas de derivados fluorados de grafeno [3].

La mayoría del grafeno utilizado en el campo de la biomedicina ha sido generado vía deposición química en fase vapor (CVD) por lo que los trabajos basados en uso de óxido de grafeno (GOx) o GOx parcialmente reducido son pocos aunque prometedores. Por ejemplo, uno de estos trabajos demostró que el recubrimiento mediante nanoláminas de GOx de nanopartículas de sílice también es capaz de promover la diferenciación neuronal y el alineamiento axonal en cultivos de células madre de tejido nervioso [4], mientras que otros trabajos más recientes han mostrado la capacidad de GOx para promover la diferenciación de células madre a neuronas de tipo dopaminérgico u oligodendocitos [5].

Por otro lado, el diseño un soporte artificial para ingeniería de tejidos que imite la tridimensionalidad de los tejidos y órganos nativos es, como se ha mencionado antes,

-
- 1 (a) Pinto AM et al., "Graphene-based materials biocompatibility: A review". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2013, 111, 188-202.
(b) Hu X et al., "Health and Ecosystem Risks of Graphene", *Chemical Reviews* 2013, 113 (5), 3815-3835.
(c) Yang K et al., "Behavior and toxicity of graphene and its functionalized derivatives in biological systems". *Small* 2013, 9 (9-10), 1492-1503.
(d) Bussy C et al., "Safety Considerations for Graphene: Lessons Learnt from Carbon Nanotubes". *Accounts of Chemical Research* 2013, 46 (3), 692-701.
 - 2 Park SY et al., "Enhanced Differentiation of Human Neural Stem Cells into Neurons on Graphene" *Advanced Materials* 2011, 23 (36), H263-H267.
 - 3 Wang Y et al., "Fluorinated Graphene for Promoting Neuro-Induction of Stem Cells". *Advanced Materials* 2012, 24 (31), 4285-4290.
 - 4 Solanki A et al., "Axonal Alignment and Enhanced Neuronal Differentiation of Neural Stem Cells on Graphene-Nanoparticle Hybrid Structures". *Advanced Materials* 2013, 25 (38), 5477-5482.
 - 5 (a) Yang D et al., "Graphene oxide promotes the differentiation of mouse embryonic stem cells to dopamine neurons". *Nanomedicine* 2014, 9 (16), 2445-2455.
(b) Shah S et al., "Guiding Stem Cell Differentiation into Oligodendrocytes Using Graphene-Nanofiber Hybrid Scaffolds". *Advanced Materials* 2014, 26 (22), 3673-3680.

muy útil pero indudablemente complejo. Por un lado, debe ser lo suficientemente robusto en términos mecánicos como para permitir su manejo, pero además, para futuras aplicaciones in vivo, debe ser biodegradable o al menos susceptible de desintegrarse en pequeños fragmentos que puedan ser eliminados del cuerpo sin acumularse de manera dañina en ningún órgano. En este sentido, ciertos composites tridimensionales (3D) de grafeno merecen atención dado que han mostrado excelentes propiedades mecánicas que facilitan su manejo y su estructura 3D podría eventualmente desensamblarse en las unidades discretas de grafeno que la forman.

La mayoría de las estructuras 3D preparadas hasta la fecha tanto con grafeno como con GOx han sido obtenidas mediante métodos hidrotermales, reducciones químicas seguidas de liofilización, CVD sobre plantillas tridimensionales, o moldeados con hielo, y han sido utilizados mayoritariamente en aplicaciones ambientales y energéticas [6]. En los pocos casos aplicados a la biomedicina y reparación neuronal, los soportes 3D han sido de grafeno. En este trabajo se han preparado soportes 3D de GOx y se ha comparado la proliferación de neuronas y astrocitos a partir de células madre neuronales con respecto a la misma proliferación en películas 2D del mismo GOx.

En este caso, la preparación de los soportes 3D o *scaffolds* no se realizó como en los casos anteriores sino que se utilizó la metodología ISISA, que ya se describió en detalle con anterioridad (**Apartado 1.5.3**). A pesar de las significativas diferencias que existen entre los HMCs descritos en otros capítulos y los soportes 3D de GOx preparados en este, la definición de HMC también aplica a estos últimos. Es cierto que, en este último caso, la funcionalidad del material no viene determinada por la existencia de microporos, por lo que la existencia o no de estos no se ha investigado en este capítulo. En estas circunstancias, la jerarquía en estos materiales no puede atribuirse a la existencia de una porosidad bimodal con macro y microporos sino a la forma en que unidades discretas de GOx de tamaño nanométrico se autoensamblan formando un monolito estructurado en forma de canales macroporosos como resultado del proceso de congelación unidireccional y posterior liofilización.

El GOx utilizado en este capítulo para la preparación de HMCs fue obtenido por una variante del método de Hummers y se caracterizó mediante FTIR, Raman, TEM y XPS para conocer sus características fisicoquímicas. En concreto, se observó la presencia de grupos hidrofílicos oxigenados que reducen la aglomeración de las láminas y son

6 Nardecchia S et al., "Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications" *Chemical Society Reviews* 2012, 42 (2), 794-830.

capaces de actuar como centros de adhesión celular [7]. Las estructuras porosas de GOx resultantes de la aplicación de la metodología ISISA a las suspensiones acuosas de GOx se caracterizaron con SEM (y técnicas anteriormente mencionadas). La consolidación estructural de estas estructuras 3D para obtener HMCs fácilmente manipulables y resistentes a la inmersión en disoluciones acuosas (y por tanto listos para su uso en estudios con células *in vitro*) se realizó en dos fases. Primero se realizó un tratamiento térmico de las estructuras 3D a 200°C para promover la reducción parcial del GOx, tal y como se refleja en los espectros de FTIR y XPS y en la pérdida de peso de la estructura (cercana al 40% como consecuencia de la eliminación de grupos funcionales oxigenados). Posteriormente, las estructuras 3D fueron expuestas a vapores de HMDI para promover el entrecruzamiento entre grupos hidroxilo de unidades de GOx adyacentes.

En este trabajo se realizaron estudios *in vitro* para valorar la biocompatibilidad de los HMCs y su capacidad intrínseca para promover la creación de redes neuronales altamente conectadas, ricas en dendritas y axones, y capaces de realizar conexiones sinápticas. Estos estudios fueron realizados por la Dra. M^a Concepción Serrano, del Laboratorio de Reparación Neural y Biomateriales del Hospital Nacional de Parapléjicos en Toledo.

7 Shi X et al., "Regulating Cellular Behavior on Few-Layer Reduced Graphene Oxide Films with Well-Controlled Reduction States". *Advanced Functional Materials* 2012, 22 (4), 751-759.

CrossMark
click for updatesCite this: *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 5698

3D free-standing porous scaffolds made of graphene oxide as substrates for neural cell growth†

M. C. Serrano,^{*a} J. Patiño,^b C. García-Rama,^a M. L. Ferrer,^b J. L. G. Fierro,^c A. Tamayo,^d J. E. Collazos-Castro,^a F. del Monte^b and M. C. Gutiérrez^{*b}

The absence of efficient therapies for the treatment of lesions affecting the central nervous system encourages scientists to explore new materials in an attempt to enhance neural tissue regeneration while preventing inhibitory fibroglial scars. In recent years, the superlative properties of graphene-based materials have provided a strong incentive for their application in biomedicine. Nonetheless, a few attempts to date have envisioned the use of graphene for the fabrication of three-dimensional (3D) substrates for neural repair, but none of these involve graphene oxide (GOx) despite some attractive features such as higher hydrophilicity and versatility of functionalization. In this paper, we report novel, free-standing, porous and flexible 3D GOx-based scaffolds, produced by the biocompatible freeze-casting procedure named ISISA, with potential utility in neural tissue regeneration. The resulting materials were thoroughly characterized by Fourier-transform infrared, Raman, and X-ray photoelectron spectroscopies and scanning electron microscopy, as well as flexibility testing. Embryonic neural progenitor cells were then used to investigate adhesion, morphology, viability, and neuronal/glial differentiation. Highly viable and interconnected neural networks were formed on these 3D scaffolds, containing both neurons and glial cells and rich in dendrites, axons and synaptic connections, and the results are in agreement with those obtained in initial studies performed with two-dimensional GOx films. These results encourage further investigation *in vivo* on the use of these scaffolds as guide substrates to promote the repair of neural injuries.

Received 24th April 2014
Accepted 25th June 2014

DOI: 10.1039/c4tb00652f

www.rsc.org/MaterialsB

Introduction

The significant widespread occurrence and cost of lesions affecting the central nervous system (*e.g.*, spinal cord injury)¹ have encouraged scientists to explore new materials that allow one, first, to prevent the formation of inhibitory fibroglial scars and, second, to overcome the reduced ability of the neural tissue to regenerate.^{2,3} An example of such a material is graphene,⁴ a free-standing single atomic plane of graphite whose superlative properties, in terms of electrical conductivity, ductility and stiffness,^{5,6} are providing a strong incentive for its

application in biomedicine.^{7–10} In the particular context of research for neural tissue regeneration, Park and co-workers first reported on the capability of laminin-coated two-dimensional (2D) graphene films to enhance human neural stem cell differentiation towards neurons rather than glial cells.¹¹ Even mesenchymal stem cells have demonstrated a certain degree of differentiation towards the neuronal lineage when cultured on fluorinated graphene even in the absence of chemical inducers.¹² Current efforts on the exploration of graphene in the fabrication of neural interfaces for sensing and electro-stimulation are also helping the field to advance.^{13–17} Interestingly, most graphenes used to date in studies with neural cells were grown by chemical vapor deposition (CVD), with few reports concerning the use of either graphene oxide (GOx) or partially reduced GOx sheets. It is worth noting efforts by Solanki *et al.* who confirmed the ability of GOx nanosheets, used as a 2D coating for 300 nm silica nanoparticles, to enhance neural differentiation and promote axonal alignment in neural stem cell cultures.¹⁸ Similarly, Akhavan *et al.* found that neural differentiation was favoured on ginseng-reduced 2D GOx sheets.¹⁹ More recent reports have described the ability of GOx to promote the differentiation of stem cells into dopaminergic neurons²⁰ or oligodendrocytes.²¹ Even though there are still

^aLaboratory of Neural Repair and Biomaterials, Hospital Nacional de Paraplégicos (SESCAM), Finca de la Peraleda s/n, 45071-Toledo, Spain. E-mail: mslopezterradas@sescam.jccm.es; Fax: +34 925 247745; Tel: +34 925 247758

^bInstituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049-Madrid, Spain. E-mail: mcgutierrez@icmm.csic.es; Fax: +34 91 3720623; Tel: +34 91 3349056

^cInstituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049-Madrid, Spain

^dInstituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049-Madrid, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4tb00652f

concerns regarding the biocompatibility of graphene and its derivatives, a significantly increasing body of knowledge supports a safe range of conditions under which they behave as non-cytotoxic materials.^{22–25}

One of the most complex goals when designing artificial substitutes for tissue engineering is mimicking the inherent three-dimensionality of native tissues and organs.²⁶ In this sense, the remarkable mechanical properties of graphene have paved the way for its use as a component of three-dimensional (3D) composite materials for tissue engineering purposes.²⁷ Previous attempts at the fabrication of 3D architectures of graphene or GOx have focused on the use of a hydrothermal method involving hydrogel or organogel formation, a chemical reduction method followed by freeze-drying, template-directed CVD, or freeze-casting methodologies.^{28–31} However, few of these attempts have involved biomedical applications whereas, they have been extensively explored for energy, environmental and sensing applications.^{32,33} Among the rare uses of these graphene-based structures for neural tissue repair,³⁴ none with GOx, Li *et al.* recently pioneered the use of 3D graphene foams as a novel porous substrate with the capacity to up-regulate the

proliferation of neural stem cells with respect to 2D graphene films and enhance their differentiation towards astrocytes and neurons.³⁵ Based on our previous experience with 3D scaffolds composed of chondroitin sulfate and carbon nanotubes,³⁶ we describe in this paper novel, 3D free-standing, porous and flexible GOx scaffolds prepared by the ice segregation-induced self-assembly (ISISA) technique and able to support neural cell growth and maturation for 14 days *in vitro*. The ISISA process is a simple and versatile bottom-up methodology based on the unidirectional freezing, at a constant dipping rate into a liquid nitrogen bath, of different gels or colloidal suspensions (inorganic, organic or hybrid) and subsequent lyophilization.³⁷ After thorough physicochemical characterization of the 3D scaffolds so-obtained, cell adhesion, morphology, viability, and neuronal/glial differentiation of embryonic neural progenitor cells (ENPC) were studied on these substrates. Prior to studies of the 3D scaffolds, GOx was prepared in the form of 2D films and tested with ENPC as an initial screening of the cytocompatibility of the base material.

Results and discussion

GOx sheets were prepared by chemical oxidation of commercial graphite powder using a modified Hummers and Offeman method.^{38,39} Chemical characterization of the prepared GOx powder was performed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies (Fig. 1A and Table 1, respectively). Both techniques demonstrated the presence of a large number of oxygenated groups in GOx sheets that made the sheets strongly hydrophilic, thus allowing GOx to readily disperse in water. The significant structural changes occurring during the chemical processing from graphite to GOx were also reflected in the Raman spectra (Fig. 1-ESI and Table 1-ESI⁺). Fig. 1B shows the morphology of the GOx sheets prepared after dispersion in water as observed by transmission electron microscopy (TEM). These chemical results encouraged the selection of GOx as the base material for the fabrication of 3D scaffolds devoted to neural cell growth and with potential utility in neural tissue repair. Particularly, the presence of oxygen-containing hydrophilic groups reduces the irreversible agglomeration of graphitic sheets,⁴⁰ provides sufficient sites for protein adsorption and subsequent cell adhesion,⁴¹ and enhances the versatility of functionalization with bioactive molecules.

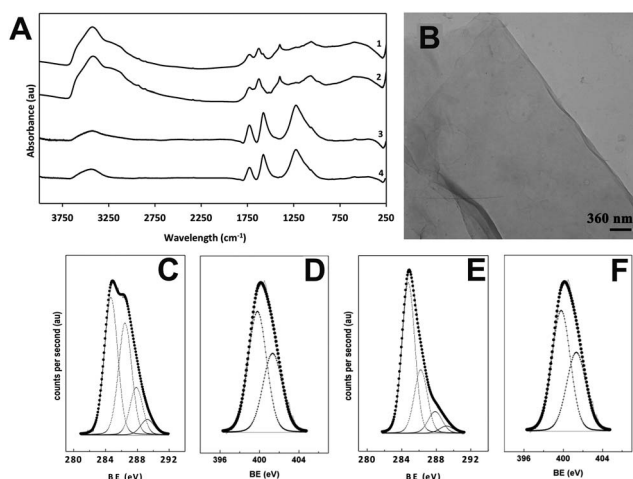


Fig. 1 Representative FT-IR spectra (A) of GOx as obtained (1), crosslinked with HMDI (2), crosslinked with HMDI and thermally treated at 200 °C (3), and thermally treated at 200 °C (4). A representative synthesized GOx flake as observed by TEM (B). XPS C1s (C and E) and N1s (D and F) spectra of crosslinked 3D GOx scaffolds before (C and D) and after (E and F) thermal treatment, respectively.

Table 1 XPS characterization of GOx samples

Sample	C1s				C/O (at.)	O1s			N1s	
	Csp ² and Csp ³ (%)	–C–OH and O–C–O (%)	C=O (%)	O–C=O (%)		C–O (%)	C=O (%)	C/N (at.)	–OCONH– (%)	–NCO (%)
Pristine GOx	34	44	16	6	2.17	63	37	—	—	—
Crosslinked GOx	44	36	15	5	2.63	66	34	8.77	77	23
Crosslinked and thermally treated GOx	62	26	9	3	5.23	56	44	13.5	59	41
Thermally treated GOx	68	21	7	4	4.32	51	49	—	—	—

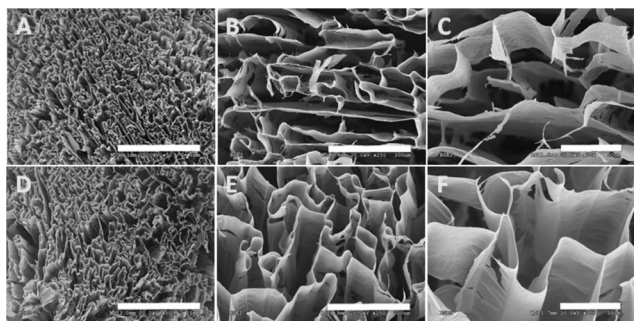


Fig. 2 Representative SEM images of 3D GOx scaffolds obtained by ISISA. Scaffolds before (A–C) and after (D–F) thermal treatment are shown. Scale bars represent 1 mm (A and D), 200 μm (B and E) and 50 μm (C and F).

As mentioned above, little interest has been shown in the use of 3D graphene- or GOx-based structures (typically referred to as foams) for neural tissue regeneration.³⁵ In this work, we describe the novel use of the ISISA technique for the development of 3D GOx scaffolds by submitting pristine aqueous GOx suspensions to unidirectional freezing. A porous 3D structure (Fig. 2A–C), homogeneous and free-standing, was obtained, supported by GOx sheets assembled in walls with a relatively uniform thickness (100–120 nm) and a porosity in the order of that found by others to be useful for promoting axon regeneration in neural lesions.^{42,43} Subsequent thermal treatment at 200 °C for 30 min caused a noticeable colour change (from brown to black) and promoted a severe mass loss (*ca.* 40%, as deduced from the results of thermogravimetric analysis), being evidenced that partial reduction by decomposition of oxygen functional groups at the GOx surface started at this low temperature, as both FT-IR and XPS spectra revealed (Fig. 1A and Table 1). However, no relevant differences were observed in the Raman spectra of both samples, GOx and thermally treated GOx, with ID/IG ratios of 0.77 and 0.78, respectively, (Fig. 1-ESI and Table 1-ESI[†]), suggesting no changes in the average size of the sp^2 domains as a result of the thermal treatment of GOx at 200 °C. As a consequence of this treatment, these 3D GOx-based scaffolds gained a certain stability in aqueous solution, but insufficient to preserve their integrity for cell culture (Fig. 3A, left column).

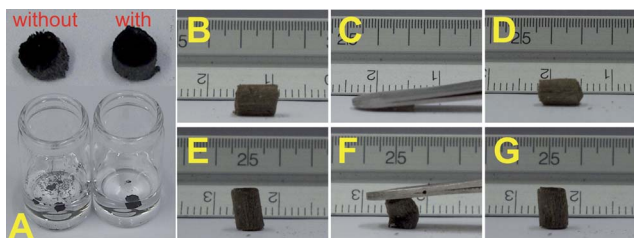


Fig. 3 (A) Images of 3D GOx scaffolds with and without HMDI crosslinking treatment in dry conditions (top) and after immersion in aqueous media (bottom). (B–G) Mechanical compression of cross-linked and thermally treated 3D GOx scaffolds demonstrating their flexibility along both longitudinal (B–D) and transversal (E–G) directions. Images illustrate the scaffolds before (B and E), during (C and F) and after (D and G) compression with tweezers.

In order to circumvent these mechanical limitations, 3D GOx scaffolds were submitted to a crosslinking process by exposure to hexamethylene diisocyanate (HMDI) vapor prior to thermal treatment. Typically, isocyanate treatment reduces the hydrophilic character of GOx through the formation of amide and carbamate ester bonds by addition reactions of $-\text{COOH}$ or/and $-\text{OH}$ groups, respectively, with $\text{NCO}-$ groups.^{44,45} Both XPS and FT-IR spectra showed the presence of these carbamate groups in 3D scaffolds as a result of the crosslinking reaction,⁴⁶ which is likely to be responsible for the reinforcement of the scaffold structure. Specifically, upon treatment with HMDI, the FT-IR spectrum showed a new band at 1521 cm^{-1} corresponding to the coupling of the C–N stretching vibration with the N–H deformation vibration, which can originate from either amide ($-\text{CONH}-$) or carbamate ester ($-\text{OCONH}-$) groups (Fig. 1A). Despite the fact that signals associated with the isocyanate group ($2275\text{--}2263\text{ cm}^{-1}$) were not observed in the FT-IR spectrum of the crosslinked GOx sample, XPS analysis showed the existence of this functional group, which would indicate that the efficiency of the crosslinking reaction was not at maximum. In the XPS spectrum of crosslinked GOx, a new peak at 399.8 eV (N1s) was also found, which corresponded to the amide or carbamate ester groups, together with a peak at 401.3 eV (N1s) indicative of the existence of $-\text{NCO}$ groups (Fig. 1D). After thermal treatment at 200 °C, these functional groups remained in the 3D GOx-based scaffolds, as XPS studies demonstrated (Fig. 1F and Table 1). No significant differences were observed in the Raman spectra of crosslinked GOx scaffolds (Fig. 1-ESI and Table 1-ESI[†]). This crosslinking process together with the subsequent thermal treatment at 200 °C led to 3D GOx-based scaffolds showing total preservation of their integrity after immersion in aqueous solutions, which permitted their use for subsequent *in vitro* cell studies (Fig. 3A, right column). Subsequent scanning electron microscopy (SEM) studies indicated that, apparently, the crosslinking and thermal treatments did not cause significant morphological changes in the resulting 3D scaffolds (Fig. 2D–F), neither in porosity (*ca.* 80%) nor pore dimensions (150–180 μm in length, *ca.* 40 μm in width), as summarized in Table 2. Nonetheless, an appreciable decrease in the thickness of wrinkled sheets comprising the walls of these 3D GOx-based scaffolds with respect to those in pristine ones was observed (from 100–120 to 40–50 nm) (Fig. 2-ESI[†]). Importantly, the resulting 3D GOx scaffolds showed flexibility in both longitudinal and transversal directions (Fig. 3B–G).

Because research on the interaction of graphene-based materials with neural cells is still in its infancy²² and some effects of the topographic features of these materials on the differentiation of neural stem cells have been already shown,⁴⁷ we first investigated the behavior of ENPC on 2D films prepared from GOx suspensions similar to those used for the fabrication of 3D scaffolds. These studies aimed to serve as an initial screening of the cytocompatibility of the GOx obtained with this type of cell. The homogeneity of the resulting films, thermally treated at 200 °C but not crosslinked with HMDI, was demonstrated by both atomic force microscopy (AFM) (Fig. 4A) and field-emission SEM (FESEM; Fig. 3-ESI[†]). Film thickness was estimated as $9.61 \pm 1.17\text{ nm}$ by making a scratch on a

Table 2 Structural characterization from SEM images of 3D GOx-based scaffolds with and without crosslinking with HMDI vapor

Scaffold	Porosity (%)	Pore area (μm^2)	Pore dimensions in transversal view (μm)	Wall thickness (nm)
Pristine GOx	80.3 ± 3.7	$14\,761 \pm 436$	$(182 \pm 86) \times (41 \pm 7)$	100–120
Crosslinked and thermally treated GOx	81.6 ± 2.5	$13\,704 \pm 428$	$(154 \pm 34) \times (43 \pm 11)$	40–50

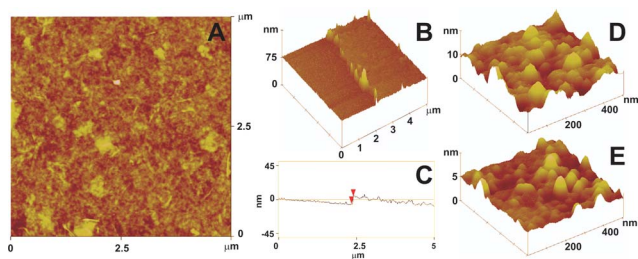


Fig. 4 AFM 3D surface reconstruction of a 2D GOx film (A). Film thickness was estimated as 9.61 ± 1.165 nm (B and C). Surface plots for uncoated (D) and PL-coated (E) GOx films.

representative film and evaluating the height of the coating layer created on top of a coverslip (Fig. 4B and C). Before coating with poly-D-lysine (PL), surface roughness was determined to have a root-mean-square (rms) value of 1.59 ± 0.18 nm (Fig. 4D). After PL coating, rms significantly decreased to 0.51 ± 0.16 nm (Fig. 4E), nearly the value measured for the PL-coated glass coverslips (control) of 0.48 ± 0.08 nm, while the film thickness increased (16.37 ± 1.72 nm). ENPC were then cultured on these 2D GOx-based, thermally treated and PL-coated films (denoted as 2D films). Optical microscopy images revealed the progressive formation of a neural network that was significantly increasing in the number and density of neural processes (Fig. 4-ESI†). When further investigated with SEM, ENPC cultures demonstrated a substantial increase in complexity from 7 to 14 days, which was derived mainly from the formation of a more intricate network (Fig. 5), with evident interconnections among neurites (Fig. 5C and F) that appeared slightly more dense than those found on the control at both time points

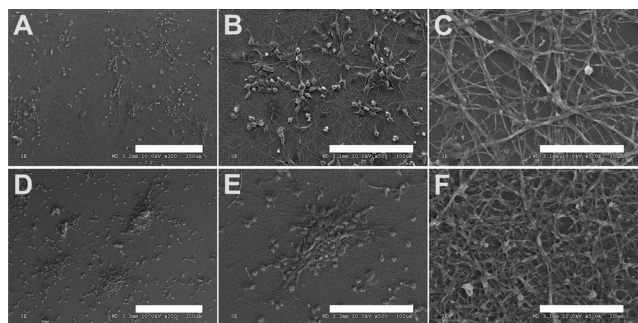


Fig. 5 Representative SEM images of ENPC cultures on 2D films at either 7 (A–C) or 14 (D–F) days. A detail of the intricate network formed by the cell neurites is displayed (C and F). Scale bars represent $200\ \mu\text{m}$ (A and D), $100\ \mu\text{m}$ (B and E) and $10\ \mu\text{m}$ (C and F).

(Fig. 5-ESI†). Even though the comparison might not be direct because our films are composed of partially reduced GOx submitted to a subsequent PL-coating process, it is worth mentioning that recent research has also demonstrated 2D graphene-based films (also with biologically active coatings of laminin or PL) as useful platforms for the growth of functional neural networks of hippocampal neural stem cells,⁴⁸ with a stronger impact on early developing neurons.⁴⁹

Based on the promising results found for 2D films, we then proceeded with the exploration of the behaviour of ENPC on HMDI-crosslinked, thermally treated and PL-coated GOx-based 3D scaffolds (denoted as 3D scaffolds). These substrates introduced important differences from chemical (*i.e.*, cross-linking with HMDI), architectural (*i.e.*, 3D structure) and topographical (*i.e.*, wrinkled sheets of partially reduced GOx comprising the walls of these 3D scaffolds) points of view. Firstly, ENPC viability on 3D scaffolds was investigated for up to two weeks (Fig. 6-ESI†). As illustrated in representative confocal laser scanning microscopy (CLSM) images, highly viable cultures were observed at all time points, without marked cell death, which was in agreement with the results of other studies of GOx suspensions with neural cells.⁵⁰ We only obtained a limited colonization depth of these scaffolds (*ca.* $50\ \mu\text{m}$), partly because of the mass-transfer limitations in the inner parts of the structure. Further investigation under flow conditions and chemotactic gradients might help to achieve a more efficient cell infiltration of these scaffolds *in vitro*. We then focused on the characterization of the neuron and glial cell differentiation processes. Specifically, the acquisition of a neuronal phenotype was evaluated by expression of microtubule-associated protein 2 (map-2), as a marker of dendrites, and tau, for axon identification in mature neurons. In contrast, the glial phenotype was studied by positive staining for vimentin, a general cytoskeleton protein which is also found in glial cells, and glial fibrillary acidic protein (gfap), an astrocyte-specific intermediate filament protein. Fig. 6 shows representative CLSM images of the staining for map-2 (green) and vimentin (red) for ENPC cultures at 1, 7 and 14 days on 3D scaffolds (2D films and control samples are also displayed as a qualitative reference). In all cases, the presence of both neurons and glial cells was evident from the first day and increased during the 14 days of the study, in agreement with previous reports demonstrating GOx as a supportive substrate for neural cell differentiation.^{18,19} More importantly, the density of the neural network formed on 3D scaffolds dramatically increased over time, as also occurred on 2D films and the control, and this would be expected to be seen in the development of healthy neural networks.

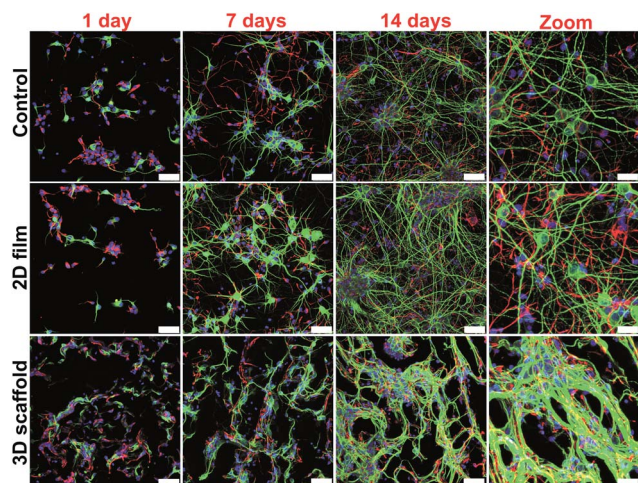


Fig. 6 ENPC differentiation studies on GOx-based substrates over time. Representative CLSM images showing staining for map-2 (green), vimentin (red) and cell nuclei (blue) at different time points are shown. Scale bars represent 50 μm in all images except for zoom ones (25 μm).

Subsequent staining for tau and gfap further confirmed the trend previously observed (Fig. 7). Axon sprouting started at the first day and was much increased at 7 days and 14 days up to an almost complete coverage of the scaffold surface. For gfap, the presence of differentiated astrocytes on 3D scaffolds and in 2D films was only evident at 14 days, whereas they were observed in control samples from 7 days. In an attempt to determine if the high degree of dendrite branching and axon sprouting found correlated with an effective connectivity among neurons, the expression of synaptophysin, recently found to be related to the regulation of the kinetics of synaptic vesicle endocytosis in central neurons,⁵¹ was investigated. Representative CLSM images corresponding to ENPC cultures at 1, 7 and 14 days are

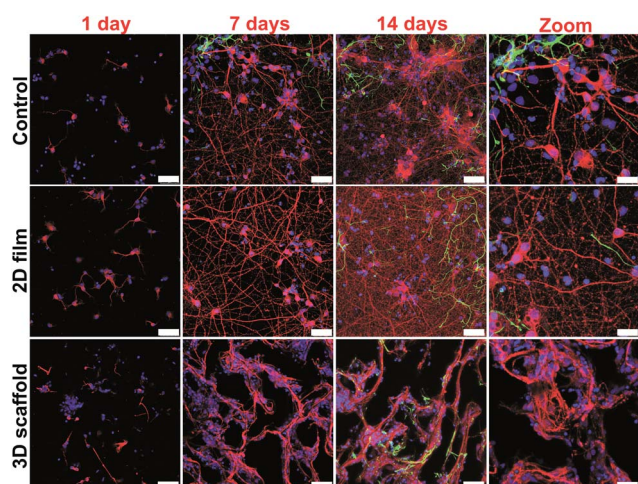


Fig. 7 ENPC differentiation studies on GOx-based substrates over time. Representative CLSM images showing staining for gfap (green), tau (red) and cell nuclei (blue) at different time points are shown. Scale bars represent 50 μm in all images except for zoom ones (25 μm).

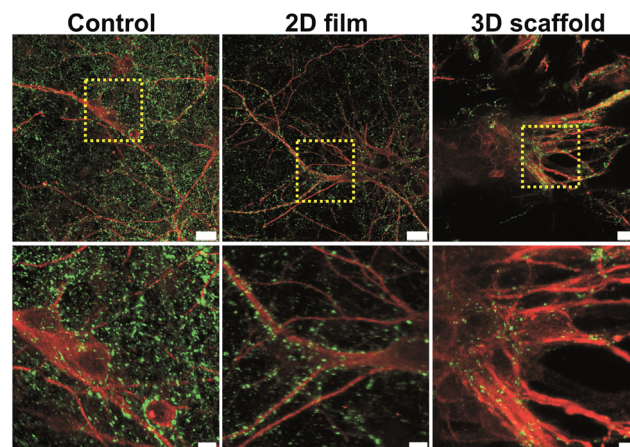


Fig. 8 Synapse formation on GOx-based substrates. Representative CLSM images showing staining for synaptophysin (green) and map-2 (red) at 14 days are shown. In all conditions, synaptophysin was located on both neurites and somas clearly defining the neuron contour (bottom images). Scale bars represent 25 μm in all top images; in bottom images: 10 μm in control and 7.5 μm in both 2D film and 3D scaffold.

shown in Fig. 7-ESI.† As observed, an increasing expression of synaptophysin was evident for all the substrates over time. When analysed in more detail (Fig. 8), the morphology of the staining clearly confirmed the specific dot-like labelling of synapses on both neuron dendrites and somas, visibly defining their contour. Further quantification of these results for 3D scaffolds is included in Fig. 9. As observed, every single marker experienced a statistically significant increase over time (typically, $p < 0.001$) even from 1 to 7 days, which was in agreement with the trend qualitatively observed from CLSM images. Interestingly, more than 60% of the scaffold surface was covered by cell processes positive for map-2 (*i.e.*, dendrites) and

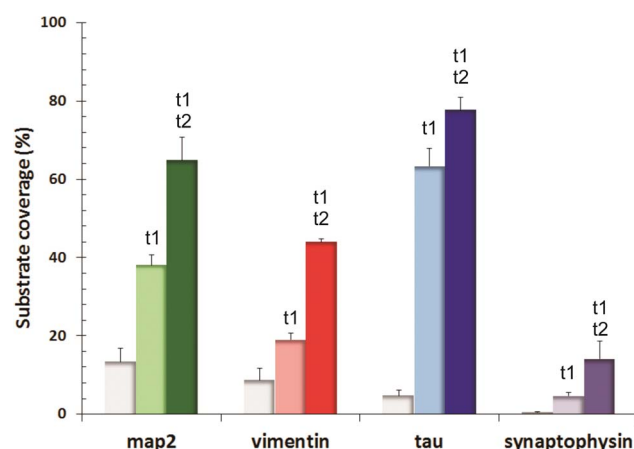


Fig. 9 Quantification of ENPC differentiation on 3D scaffolds over time. Histograms show the percentage of substrate area positively stained for map-2, vimentin, tau, and synaptophysin. Time points: 1 day (light grey), 7 days (light color) and 14 days (dark color). Statistically significant differences of each sample with respect to 1 day (t1) and 7 days (t2) are indicated (ANOVA followed by *post hoc* tests, $p < 0.05$).

ca. 80% by those positive for tau (*i.e.*, axons). The contribution by glial cells represented over 40% of the substrate surface, as expected from their supporting role for neurons. As the direct comparison of data from 3D scaffolds *versus* 2D films would lead to misleading conclusions because of the existence of significant differences between them (*e.g.*, HMDI treatment, porosity, architecture, surface roughness, elasticity), results from 2D films have been only quantitatively compared with control samples (Fig. 8-ESI†).

The results presented here confirm the ISISA technique as a desirable methodology for the fabrication of 3D scaffolds with potential application in neural repair. It allows the preparation of free-standing, porous and flexible 3D structures that favour adhesion, growth and differentiation of both neurons and supportive glial cells for up to two weeks. More importantly, this methodology avoids the use of emulsifiers, organic solvents and/or dispersants that could eventually induce toxic responses when implanted. Besides, the highly reduced wall thickness in our 3D scaffolds (*ca.* 50 nm) and their different roughness, in terms of wrinkled sheets (Fig. 2 and 2-ESI†), point to the uniqueness of these GOx-based substrates when compared to 3D graphene-based ones for neural repair described in other works.³⁵ Moreover, by modulating the temperature conditions for the application of the ISISA procedure,⁵² we envision the fabrication of 3D GOx-based scaffolds with longitudinally oriented channels of customized size that might further serve as a cellular guide in axon regeneration. Alternatively, other procedures such as 3D microextrusion may also represent a suitable approach to build non-cytotoxic 3D scaffolds composed of thermally reduced graphene.⁵³

Besides architecture, another material-related parameter that seems pivotal for controlling neural cell differentiation is the redox state of graphene. In this regard, a variety of research work has demonstrated the ability of graphene (synthesized by CVD, *i.e.*, highly reduced) to promote neuron *versus* glial cell differentiation.^{11,49} Along these lines, Akhavan *et al.* attributed the enhanced neural differentiation that was found on ginseng-reduced 2D GOx sheets to their higher capability for electron transfer with respect to GOx.⁴⁹ Similarly, studies with induced pluripotent stem cells have also revealed an influence of the redox state of graphene on cell differentiation.⁵⁴ The presence of functional groups (such as hydroxyl and/or carboxyl) on GOx-based substrates, when available, could offer the possibility of designing customized substrates functionalized with biologically active moieties that specifically serve to direct neural regeneration, for example, acetylcholine-like units,⁵⁵ L1 or N-cadherin.⁵⁶ In our case, the higher content of oxygenated functional groups in these GOx-based scaffolds compared to 3D graphene-based substrates of previous work, along with their different roughness, are likely to be factors responsible for directly favoring a higher adsorption of proteins (*e.g.*, PL, growth factors) that will certainly affect cell-material interactions, *e.g.*, promoting an equal differentiation of ENPC towards both neurons and glial cells as presented here. In this respect, positive charges such as those provided by PL coatings are known to enhance neurite outgrowth and branching in primary rat hippocampal neurons cultured on GOx substrates.⁵⁷

Experimental

Materials

Chemical reagents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received, unless otherwise indicated. Neurobasal™ media, B-27 supplement, immunofluorescence probes, and secondary antibodies were purchased from Life Technologies. All additional cell culture media supplements and reagents were obtained from Lonza.

Preparation of GOx powder

GOx was prepared from a commercial synthetic graphite powder by using a modified Hummers and Offeman method.^{38,39} In a typical experiment, graphite powder (1 g) was placed in a 250 mL flask in an ice bath at around 0 °C. Subsequently, concentrated sulfuric acid (18 M, 23 mL) was added slowly to the flask under constant stirring. Next, potassium permanganate (3 g) was incorporated in small portions to prevent a rapid temperature rise (the temperature was maintained at *ca.* 10 °C). The temperature of the reaction mixture was then increased to 35 °C (by replacing the ice bath with an oil bath) and stirred for 30 min. After completion of the reaction, distilled water (46 mL) was poured slowly into the solution under vigorous stirring. **CAUTION:** water addition produces a rapid increase in the solution temperature with the appearance of purple vapor. A dark brown suspension was then obtained and the reaction mixture was maintained at 98 °C for 15 min. The suspension was further treated by adding more distilled water (140 mL) and hydrogen peroxide (30%, 10 mL). The yellow-brown GOx powder obtained was separated from the reaction mixture by centrifugation at 5000 rpm for 5 min, followed by three washes with diluted hydrochloric acid (5%, 450 mL) and six washes with acetone. Finally, the GOx powder was dried at 60 °C for 24 h before use.

Preparation of aqueous GOx suspension

The GOx suspension used for the preparation of 2D films and 3D scaffolds was obtained by dispersing 100 mg of yellow-brown GOx powder in distilled water (10 mL) with ultrasonic mixing for 2 h, followed by centrifugation at 3000 rpm for 20 min. After discarding any precipitates, a final GOx concentration of 5 mg mL⁻¹ was typically obtained.

Preparation of 2D GOx-based films

The GOx suspension obtained was used to homogeneously coat circular glass coverslips. Homogeneous thin films of GOx were obtained after spreading the suspension over the glass coverslips for 1 min followed by spin-coating at 3600 rpm for another minute. Subsequent thermal treatment at 200 °C for 30 min was required to preserve film integrity during cell culture, without any further crosslinking with HMDI, giving rise to partially reduced GOx films. Before cell culture, films were sterilized under UV radiation for 20 min in a hood. Samples were then incubated in a sterile solution of PL [50 µg mL⁻¹ in phosphate buffered saline (PBS)] for 1 h to allow adsorption of PL to the

film (mainly mediated by electrostatic interactions and van der Waals forces),²³ thoroughly rinsed with sterile tissue culture grade water and finally dried in a hood. Preliminary studies demonstrated the need of the PL coating for proper cell adhesion and growth on these substrates (Fig. 9-ESI,† panel B; uncoated glass coverslips are shown for comparison in panel A). For simplification purposes, these 2D GOx films, thermally treated at 200 °C and coated with PL, are referred to in the text as 2D films.

Preparation of 3D GOx-based scaffolds

The ISISA process, a procedure extensively explored by our group for the preparation of 3D scaffolds,³⁷ was used here for the first time to fabricate novel 3D crosslinked GOx scaffolds. Briefly, the GOx suspension (0.5 wt%) was collected into insulin syringes (1 mL) and dipped at a constant rate of 0.9 mm min⁻¹ into a cold bath maintained at a constant temperature of -196 °C (liquid nitrogen). After this unidirectional freezing procedure, the syringes were cut into small cylinders by cryo-fracture (4.5 mm in diameter, *ca.* 3 mm in height) and freeze-dried using a ThermoSavant MicroModulyo freeze dryer. The resulting monoliths were additionally exposed to HMDI vapor at 37 °C for 6 days in order to obtain structural reinforcement by GOx crosslinking. Scaffolds were then aerated for 24 h before thermal treatment at 200 °C for 30 min, which led to partially reduced and crosslinked GOx scaffolds. Before cell culture, samples were sterilized under UV radiation for 20 min per side and then incubated with a sterile solution of PL for 1 h under vacuum conditions to guarantee homogeneous adsorption of PL over the entire scaffold structure. After that, scaffolds were thoroughly rinsed with sterile tissue culture grade water and partially dried in a hood to prevent any collapse of the scaffold architecture caused by excessive drying. This vacuum process ensured the complete immersion of the scaffolds into the culture media during cell culture. As previously stated for GOx-based films, preliminary studies demonstrated the need for the PL coating for proper cell adhesion and growth on these substrates (Fig. 9-ESI,† panel C). These 3D GOx scaffolds, crosslinked with HMDI, thermally treated at 200 °C and coated with PL, are referred to as 3D scaffolds throughout the text.

Characterization of GOx and GOx-based substrates

FT-IR spectroscopy was performed with a Bruker IFS60v spectrometer. Raman spectra were recorded with a Renishaw inVia Raman microscope using irradiation at 514 nm (10% laser power, 2 mW power, 25 accumulations, and an exposure time of 10 s). XPS was performed for surface analysis by using a VG ESCALAB 200R electron spectrometer equipped with a hemispherical electron analyser and an Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV, 1 eV = 1.6302×10^{-19} J) 120 W X-ray source. Samples were carbon glued on stainless steel troughs (8 mm in diameter), mounted on a sample rod placed in the pre-treatment chamber and degassed for 0.5 h prior to transfer to the analysis chamber. The base pressure in this chamber was maintained below 4×10^{-9} mbar during data acquisition. The pass energy of the analyser was set at 50 eV. The binding energies were referenced to the

binding energy of the C1s core-level spectrum at 284.9 eV. Data processing was performed with the XPS peak program. Spectra were decomposed with the least squares fitting routine provided by the software with Gaussian/Lorentzian (90/10) product function and after subtracting a Shirley background. Atomic fractions were calculated using peak areas normalized on the basis of sensitivity factors provided by the manufacturer. The morphology of the synthesized GOx powder was investigated by TEM (JEOL JEM-2000 system operating at 200 keV). The morphologies of both 2D films and 3D scaffolds were characterized by SEM (Hitachi S-4700) and FESEM (Nova NanoSEM 230 and Philips XL30S-FEG systems). Scaffold porosity was estimated from SEM images by using the UTHSCSA ImageTool software. The homogeneity, thickness and surface roughness of 2D GOx-based films were studied by AFM (Bruker MultiMode NanoScope III A). Thermogravimetric analysis of GOx-based scaffolds was performed with a simultaneous differential thermal analysis/thermogravimetric Seiko ExStar 6300 instrument. A sample was placed inside an aluminium pan in a sealed furnace, heated at 10 °C min⁻¹ from room temperature to 200 °C in air and maintained at this temperature for 30 min before cooling at 5 °C min⁻¹.

Isolation and culture of rat ENPC

ENPC were obtained from the cerebral cortices of E18 Wistar rat embryos as previously described.⁵⁸ The viability of the cells isolated was $90 \pm 4\%$ (six experiments in total). To guarantee scaffold colonization, a total of 5×10^4 cells was seeded on the top part of the scaffolds in a small fraction of media (typically, less than 30 μ L) and allowed to attach for 10 min. Immediately afterwards, scaffolds were completely covered with 500 μ L of complete Neurobasal™ media containing: B-27 supplement (2%), streptomycin (100 UI mL⁻¹), penicillin (100 UI mL⁻¹), and L-glutamine (1 mM). After 2 h of adhesion in a sterile incubator at 37 °C under a CO₂ atmosphere (5%), the culture medium was replaced and cultures maintained for up to 14 days. In the case of 2D films, a similar procedure was carried out except that the cell seeding density was reduced to 2.5×10^4 cells per cm² to avoid excess of confluence early in the procedure. In all cases, culture medium was half replaced every 4 days and completely replaced every 7 days. Cell culture was monitored on 2D films by using a Zeiss Axiovert 40 CFL optical microscope coupled with a Zeiss Axiocam ICc-1 digital camera. Control cultures were performed on PL-coated glass coverslips under conditions similar to those for 2D films (referred to as control in the text).

Cell culture morphology studies

ENPC cultured on both control and 2D films were rinsed in PBS twice and fixed with glutaraldehyde (2.5% in PBS) for 30 min. After washing in distilled water, dehydration was performed by slow water replacement using a series of ethanol solutions for 15 min (2 washes) and a final dehydration in absolute ethanol for 30 min. Samples were then allowed to dry at room temperature for 24 h. After mounting in stubs and coating with gold under vacuum conditions, cells were examined with a Zeiss DSM-950 SEM. Slight collapse of the structure of 3D scaffolds

cultured with ENPC during their processing for SEM visualization hampered their evaluation using this technique, even when freeze-drying was used for water removal.

Cell viability studies

To test cell viability, cultured cells were analysed by using a Live/Dead® viability kit according to the manufacturer's instructions. This kit is based on the use of calcein for visualizing live cells and ethidium homodimer-1 (EthD-1) for dead ones. After staining, samples were evaluated by using a Leica SP5 CLSM. The fluorescence of both probes was excited by an argon laser tuned to 488 nm. After excitation, emitted fluorescence was separated by using a triple dichroic filter (488/561/633) and measured at 505–570 nm for green fluorescence (calcein) and 630–750 nm for red fluorescence (EthD-1).

Neuron and glial cell differentiation studies

ENPC cultures after 1, 7 and 14 days in culture were fixed with paraformaldehyde (4% in PBS) for 10 min at room temperature. After rinsing with PBS, cells were made permeable with saponin (0.25% in PBS containing 10% of fetal bovine serum) for 10 min at room temperature. The following primary antibodies were selected: map-2 and tau for the neuron phenotype, vimentin and gfap for the glial phenotype. Additionally, synaptophysin, the most abundant protein in the membrane of synaptic vesicles,⁵¹ was used to visualize synapses in neurons. The secondary antibodies selected were: fluorescein isothiocyanate (FITC)-labeled goat anti-mouse and phycoerythrin (PE)-labeled goat anti-rabbit. All antibodies were dissolved in PBS containing 0.25% of saponin and 2% of fetal bovine serum to guarantee cell permeability and block nonspecific binding, respectively. Incubations were carried out for 1 h in darkness at room temperature. Finally, cell nuclei were stained with 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI). After immunostaining, samples were visualized by using a Leica SP5 CLSM. The fluorescence of the different fluorochromes was excited and measured as follows: FITC excitation at 488 nm with an argon laser and emission at 506–555 nm, PE excitation at 561 nm with a diode-pumped solid-state laser and emission at 599–694 nm, and DAPI excitation at 405 nm with a diode laser and emission at 413–465 nm. Physical reflection from the substrates was also recorded after excitation at 488 nm to better visualize relative cell location. CLSM images shown in the figures are representative Z-stacks typically including 10 planes of 3.99 μm each (*ca.* 40–50 μm as total depth). ImageJ software (version 1.45s) was used to quantify the area positively stained for each particular marker with reference to the total substrate area in each case. Values were calculated as the percentage of substrate coverage and expressed as mean \pm standard deviation ($N \geq 3$). Statistical analysis was performed using Statistical Package for the Social Sciences software, version 17.0. Comparisons between time points (*i.e.*, 1, 7 and 14 days) for a particular substrate and cell marker were done by analysis of variance (ANOVA) followed by either Scheffé or Games-Howell *post hoc* tests depending on the results of the variance homogeneity (Levene test). The *T* test was used for comparisons between the control and 2D films for each

time point and cell marker. In all statistical evaluations, $p < 0.05$ was considered to be statistically significant.

Conclusions

Using the biocompatible ISISA procedure, we report the fabrication of novel free-standing, porous and flexible 3D GOx-based scaffolds. Highly viable and interconnected neural networks, containing both neurons and glial cells and rich in dendrites, axons and synaptic connections, were formed on these 3D scaffolds after 14 days. The versatility of these substrates in terms of architecture, roughness, redox state, and bio-functionalization encourages further studies for the control of neural cell growth and a great potential for this type of materials for their application in neural repair is envisioned. *In vivo* studies would provide useful insights into both the still unclear toxicity of graphene-based materials in neural tissue and their real suitability for neural regeneration at the site of a lesion.

Acknowledgements

This work was supported by MINECO (projects MAT2011-25329 and MAT2012-34811) and Instituto de Salud Carlos III-MINECO (project CP13/00060). M.C.S. is grateful to Instituto de Salud Carlos III-MINECO for a Miguel Servet type I contract. Sylvia Gutiérrez and Susana Hernández from the Centro Nacional de Biotecnología (CNB-CSIC) are acknowledged for their assistance with CLSM studies and the Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) at the Universidad Autónoma de Madrid for their support with SEM studies. The authors would also like to thank Ankor González-Mayorga from the Hospital Nacional de Paraplégicos for his help with image processing.

Notes and references

- 1 J. S. Belkas, M. S. Shoichett and R. Midha, *Neurol. Res.*, 2004, **26**, 151.
- 2 R. Chen, L. G. Cohen and M. Hallett, *Neuroscience*, 2002, **111**, 761.
- 3 J. W. Fawcett and R. A. Asher, *Brain Res. Bull.*, 1999, **49**, 377.
- 4 A. K. Geim, *Science*, 2009, **324**, 1530.
- 5 X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, *et al.*, *Small*, 2011, **7**, 1876.
- 6 K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda and M. Chhowalla, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 1015.
- 7 D. Bitounis, H. Ali-Boucetta, B. H. Hong, D. H. Min and K. Kostarelos, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2258.
- 8 Y. Yang, A. A. Asiri, Z. Tang, D. Du and Y. Lin, *Mater. Today*, 2013, **16**, 365.
- 9 H. Zhang, G. Grüner and Y. Zhao, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 2542.
- 10 L. Feng, L. Wu and X. Qu, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 168.
- 11 S. Y. Park, J. Park, S. H. Sim, M. G. Sung, K. S. Kim, B. H. Hong, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, H263.
- 12 Y. Wang, W. C. Lee, K. K. Manga, P. K. Ang, J. Lu, Y. P. Liu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 4285.

- 13 X. Duan, T. M. Fu, J. Liu and C. M. Lieber, *Nano Today*, 2013, **8**, 351.
- 14 E. K. Wujcik and C. N. Monty, *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.*, 2013, **5**, 233.
- 15 X. Luo, C. L. Weaver, S. Tan and X. T. Cui, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 1340.
- 16 T. H. Kim, K. B. Lee and J. W. Choi, *Biomaterials*, 2013, **34**, 8660.
- 17 C. Heo, J. Yoo, S. Lee, A. Jo, S. Jung, H. Yoo, *et al.*, *Biomaterials*, 2011, **32**, 19.
- 18 A. Solanki, S. T. D. Chueng, P. T. Yin, R. Kappera, M. Chhowalla and K. B. Lee, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 5477.
- 19 O. Akhavan, E. Ghaderi, E. Abouei, S. Hatamie and E. Ghasemi, *Carbon*, 2014, **66**, 395.
- 20 D. Yang, T. Li, M. Xu, F. Gao, J. Yang, Z. Yang, *et al.*, *Nanomedicine*, 2014, DOI: 10.2217/nnm.13.197.
- 21 S. Shah, P. T. Yin, T. M. Uehara, S. T. D. Chueng, L. Yang and K. B. Lee, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 3673.
- 22 A. M. Pinto, I. Gonçalves and F. D. Magalhães, *Colloids Surf., B*, 2013, **111**, 188.
- 23 X. Hu and Q. Zhou, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 3815.
- 24 K. Yang, Y. Li, X. Tan, R. Peng and Z. Liu, *Small*, 2013, **9**, 1492.
- 25 C. Bussy, H. Ali-Boucetta and K. Kostarelos, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 692.
- 26 R. Langer, *Adv. Mater.*, 2009, **2**, 3235.
- 27 S. Sayyar, R. Cornock, E. Murray, S. Beirne, D. L. Officer and G. G. Wallace, *Mater. Sci. Forum*, 2014, **773–774**, 496.
- 28 L. Jiang and Z. Fan, *Nanoscale*, 2014, **6**, 1922.
- 29 A. He, B. Lei, C. Cheng, S. Li, L. Ma, S. Sun, *et al.*, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 22120.
- 30 S. R. Shin, B. Aghaei-Ghareh-Bolagh, T. T. Dang, S. N. Topkaya, X. Gao, S. Y. Yang, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6385.
- 31 L. Qiu, J. Z. Liu, S. L. Y. Chang, Y. Wu and D. Li, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1241.
- 32 S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez and F. del Monte, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 794.
- 33 V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen and J. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1564.
- 34 A. Fraczek-Szczypta, *Mater. Sci. Eng., C*, 2014, **34**, 35.
- 35 N. Li, Q. Zhang, S. Gao, Q. Song, R. Huang, L. Wang, *et al.*, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1604.
- 36 M. C. Serrano, S. Nardecchia, C. García-Rama, M. L. Ferrer, J. E. Collazos-Castro, F. del Monte, *et al.*, *Biomaterials*, 2014, **35**, 1543.
- 37 M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 634.
- 38 W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 1339.
- 39 A. J. Patil, J. L. Vickery, T. B. Scott and S. Mann, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3159.
- 40 Y. Ge, J. Wang, Z. Shi and J. Yin, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 17619.
- 41 X. Shi, H. Chang, S. Chen, C. Lai, A. Khademhosseini and H. Wu, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 751.
- 42 M. Gao, P. Lu, B. Bednark, D. Lynam, J. M. Conner, J. Sakamoto, *et al.*, *Biomaterials*, 2013, **34**, 1529.
- 43 A. M. Thomas, M. B. Kubiilius, S. J. Holland, S. K. Seidlits, R. M. Boehler, A. J. Anderson, *et al.*, *Biomaterials*, 2013, **34**, 2213.
- 44 S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2006, **44**, 3342.
- 45 S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, *et al.*, *Nature*, 2006, **442**, 282.
- 46 L. B. Zhang, J. Q. Wanga, H. G. Wanga, Y. Xua, Z. F. Wanga, Z. P. Li, *et al.*, *Composites, Part A*, 2012, **43**, 1537.
- 47 O. Akhavan and E. Ghaderi, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 6291.
- 48 M. Tang, Q. Song, N. Li, Z. Jiang, R. Huang and G. Cheng, *Biomaterials*, 2013, **34**, 6402.
- 49 N. Li, X. Zhang, Q. Song, R. Su, Q. Zhang, T. Kong, *et al.*, *Biomaterials*, 2011, **32**, 9374.
- 50 M. Lv, Y. Zhang, L. Liang, M. Wei, W. Hu, X. Li, *et al.*, *Nanoscale*, 2012, **4**, 3861.
- 51 S. E. Kwon and E. R. Chapman, *Neuron*, 2011, **70**, 847.
- 52 S. Nardecchia, M. C. Serrano, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer and F. del Monte, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 3064.
- 53 F. J. Tölle, M. Fabritius and R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 1136.
- 54 G. Y. Chen, D. W. P. Pang, S. M. Hwand, H. Y. Tuan and Y. C. Hu, *Biomaterials*, 2012, **33**, 418.
- 55 Q. Tu, L. Pang, L. Wang, Y. Zhang, R. Zhang and J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 13188.
- 56 J. E. Collazos-Castro, G. R. Hernández-Labrado, J. L. Polo and C. García-Rama, *Biomaterials*, 2013, **34**, 3603.
- 57 Q. Tu, L. Pang, Y. Chen, Y. Zhang, R. Zhang, B. Lu, *et al.*, *Analyst*, 2013, **139**, 105.
- 58 M. Carballo-Vila, B. Moreno-Burriel, E. Chinarro, J. Jurado, N. Casañ-Pastor and J. E. Collazos-Castro, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 2009, **90**, 94.

3D free-standing porous scaffolds made of graphene oxide as substrates for neural cell growth

M. C. Serrano,^{a,*} J. Patiño,^b C. García-Rama,^a M. L. Ferrer,^b J. L. G. Fierro,^c A. Tamayo,^d J. E. Collazos-Castro,^a F. del Monte,^b M. C. Gutiérrez^{b,*}

^a Laboratory of neural repair and biomaterials, Hospital Nacional de Paraplégicos (SESCAM), Finca la Peraleda s/n, 45071 Toledo, Spain. Phone: +34 925 247758; fax: +34 925 247745. E-mail: mslopezterradas@sescam.jccm.es

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain. Phone: +34 91 3349056; fax: +34 91 3720623. E-mail: mcgutierrez@icmm.csic.es

^c Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

^d Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Electronic Supplementary Information

Further discussion on GOx characterization

Thermal treatment of GOx promoted a severe loss of mass (*ca.* 40 %, as deduced from TGA) corresponding to the decomposition of oxygen functional groups, as both FT-IR and XPS revealed. The initial oxygen content of the GOx synthesized was very high (C/O ratio of 2.1, as determined by XPS). This oxygen was mostly in the form of hydroxyl and epoxy (63 %) and carbonyl or carboxyl (37 %) groups, according to XPS and confirmed by FT-IR. However, after thermal treatment, the oxygen content significantly decreased (C/O ratio of 4.3). At the same time, the intensities of the FT-IR peaks corresponding to the oxygen functionalities (*e.g.*, vibration and deformation peaks of O–H groups at 3395 cm⁻¹ and 1410 cm⁻¹, respectively, and the C–O (alkoxy) stretching peak at 1052 cm⁻¹) decreased dramatically, suggesting that most O-H functional groups were removed.¹ Besides, the peak at 1578 cm⁻¹ (corresponding to the skeletal vibration of graphene)² appeared, being then noticeable the restoration of the

Csp² structure in this thermally treated GOx even after only 200 °C.³ The increase in the intensity of the band at 1226 cm⁻¹ may be ascribed to either the epoxide ring opening followed by the inter/intramolecular lactone/ester formation⁴ or the combination of free hydroxyl groups and K-O stretching/hydroxyl groups, supporting the reaction between potassium ions and oxygen functional groups of GOx sheets.⁵

Table 1-SI. Characterization of GOx samples by Raman spectroscopy.

Powder	Graphite	GOx	Cross-linked GOx	Cross-linked & thermally treated GOx	Thermally treated GOx
I _D /I _G ^a	0.09	0.77	0.79	0.81	0.78
W _D (cm ⁻¹) ^b	1361	1355	1354	1354	1358
W _G (cm ⁻¹) ^c	1581	1590	1587	1596	1595

^a Ratio between the intensity of bands D and G in the Raman spectra.

^b Wavelength at which band D shows the maximum.

^c Wavelength at which band G shows the maximum.

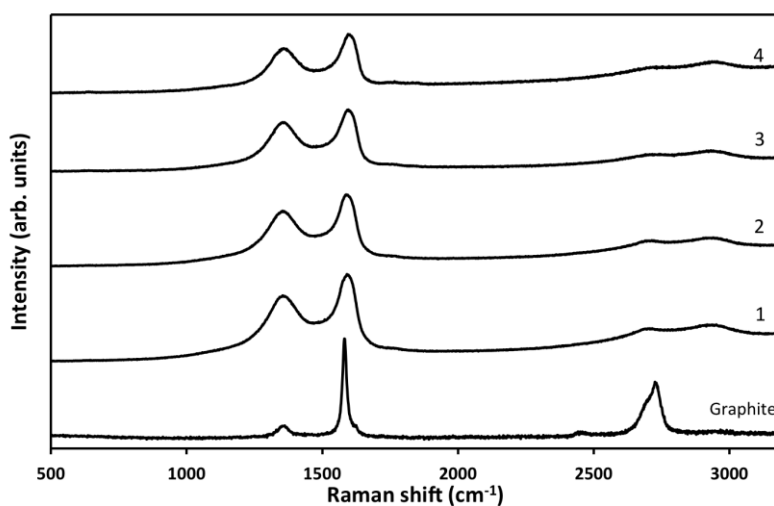


Figure 1-SI. Representative Raman spectra of GOx as obtained (1), HMDI-cross-linked GOx (2), HMDI-cross-linked GOx thermally reduced at 200 °C (3) and GOx thermally reduced at 200 °C (4). Raman spectrum of pristine Graphite is also included for comparison.

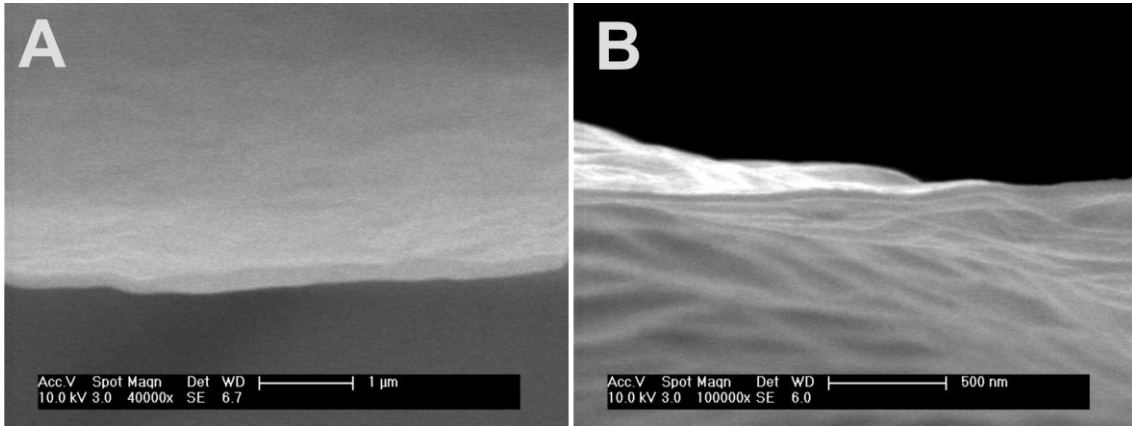


Figure 2-SI. Field-emission SEM images illustrating a detail of the wrinkled sheets that conforms the walls of pristine (A) and cross-linked and thermally treated 3D GOx scaffolds (B).

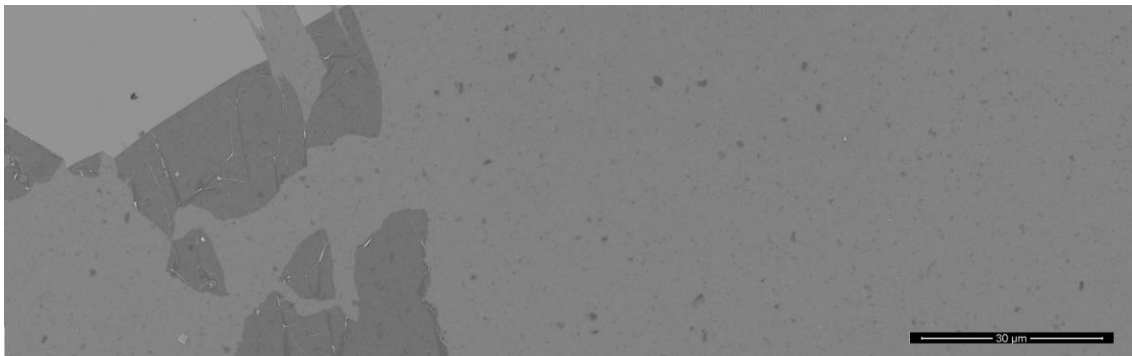


Figure 3-SI. Panoramic view of a homogeneous 2D GOx film after thermal treatment at 200 °C as obtained by field-emission SEM.

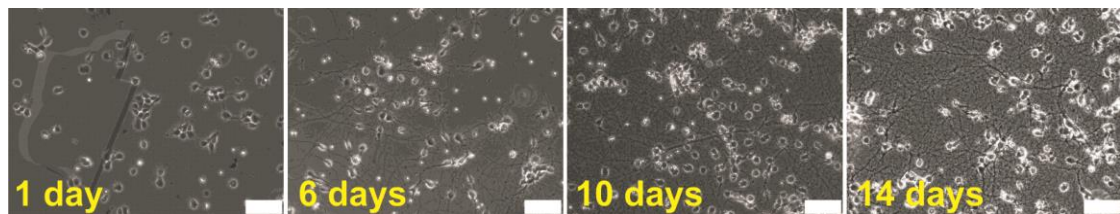


Figure 4-SI. Progressive formation of a neural network by ENPCs on 2D films. Pictures correspond to representative optical microscopy images at different time points. Scale bars represent 25 μm in all cases.

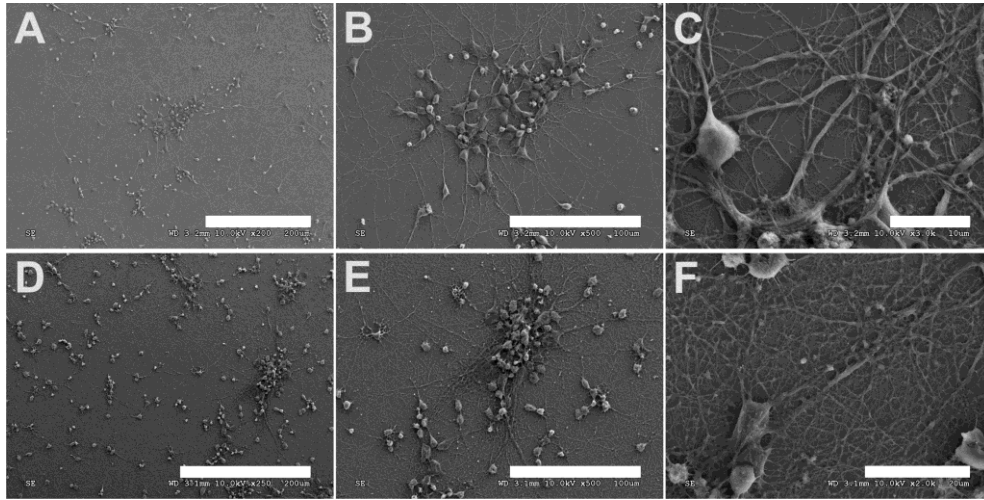


Figure 5-SI. SEM images of representative ENPC cultures on PL-coated glass coverslips (*control*) at either 7 (A-C) or 14 (D-F) days. Scale bars represent 200 μm (A,D), 100 μm (B,E), 20 μm (F), and 10 μm (C).

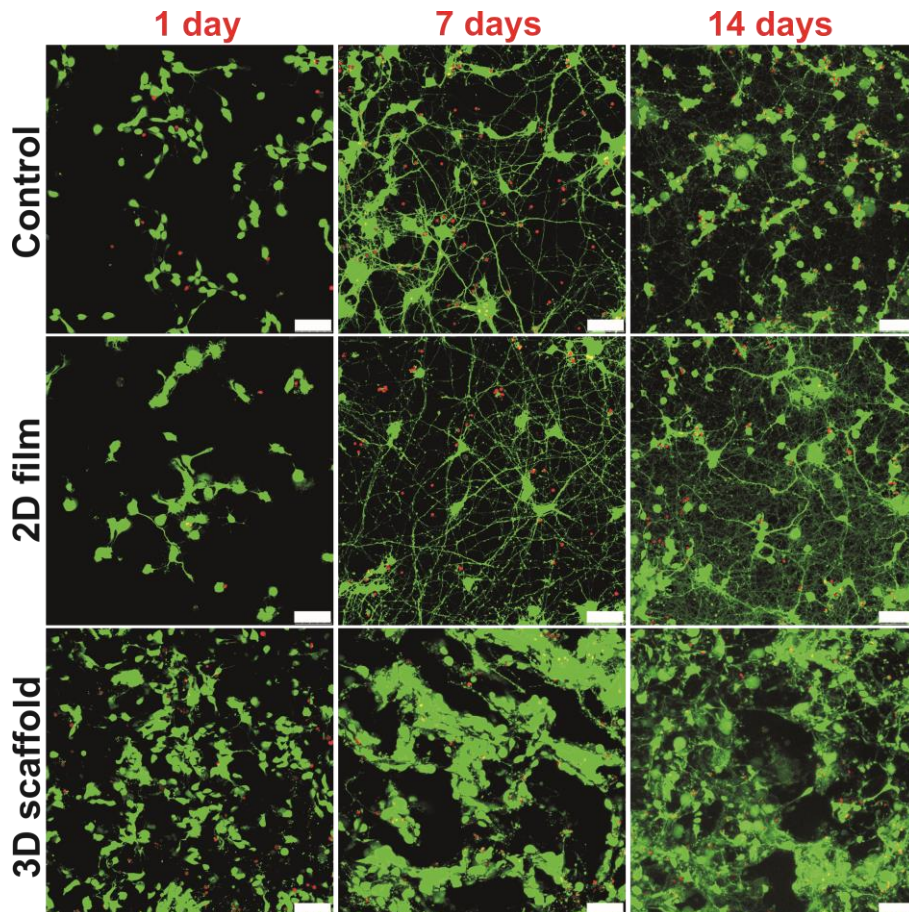


Figure 6-SI. ENPC viability studies on GOx-based substrates over time. Representative CLSM images are shown. Alive cells appear in green (stained with calcein), while dead cells are shown in red (EthD-1). Scale bars represent 50 μm in all images.

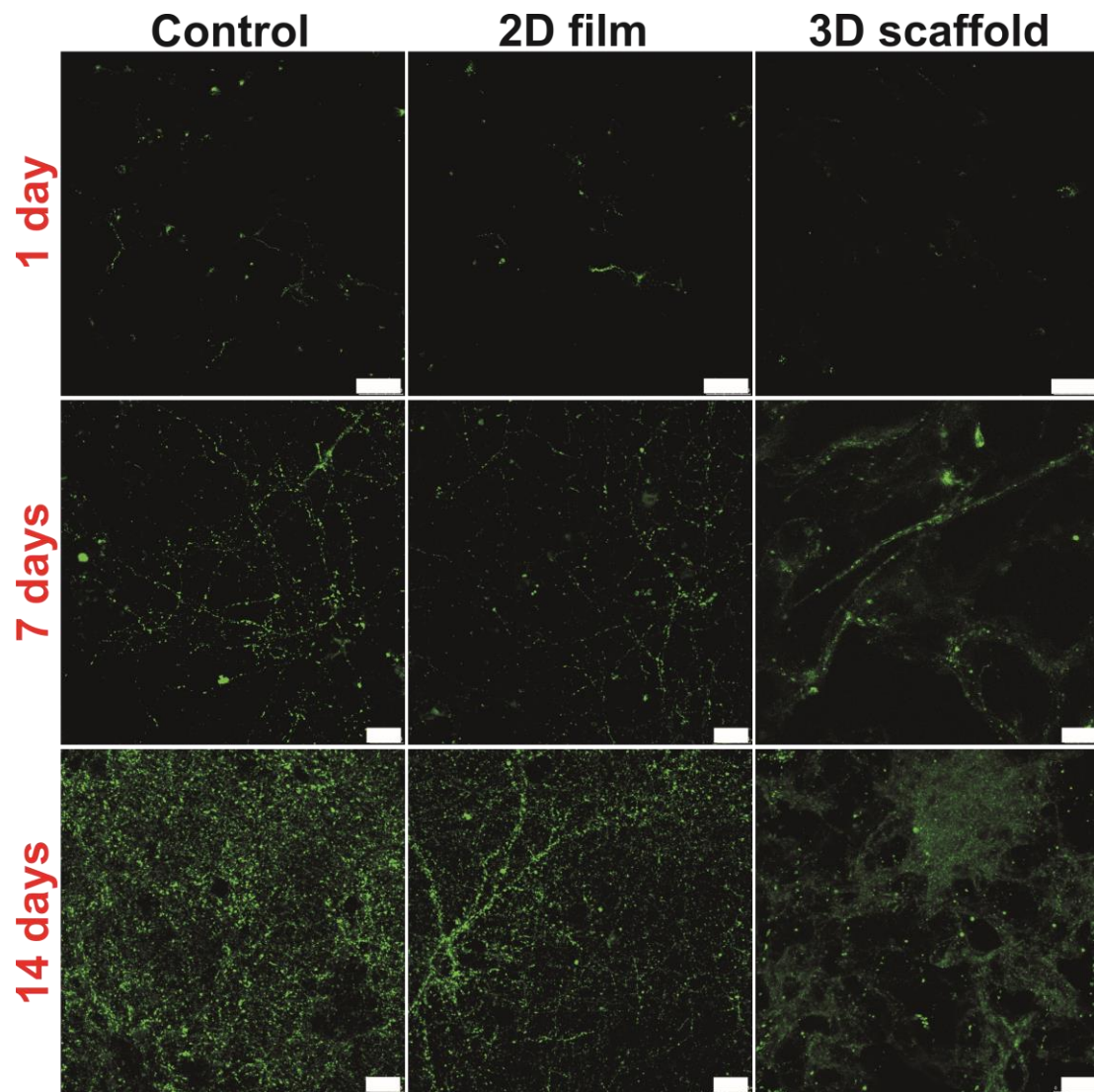


Figure 7-SI. Synapsis formation on GOx-based substrates. Representative CLSM images showing staining for synaptophysin (green) at different time points are shown. Scale bars represent 50 μm in all images.

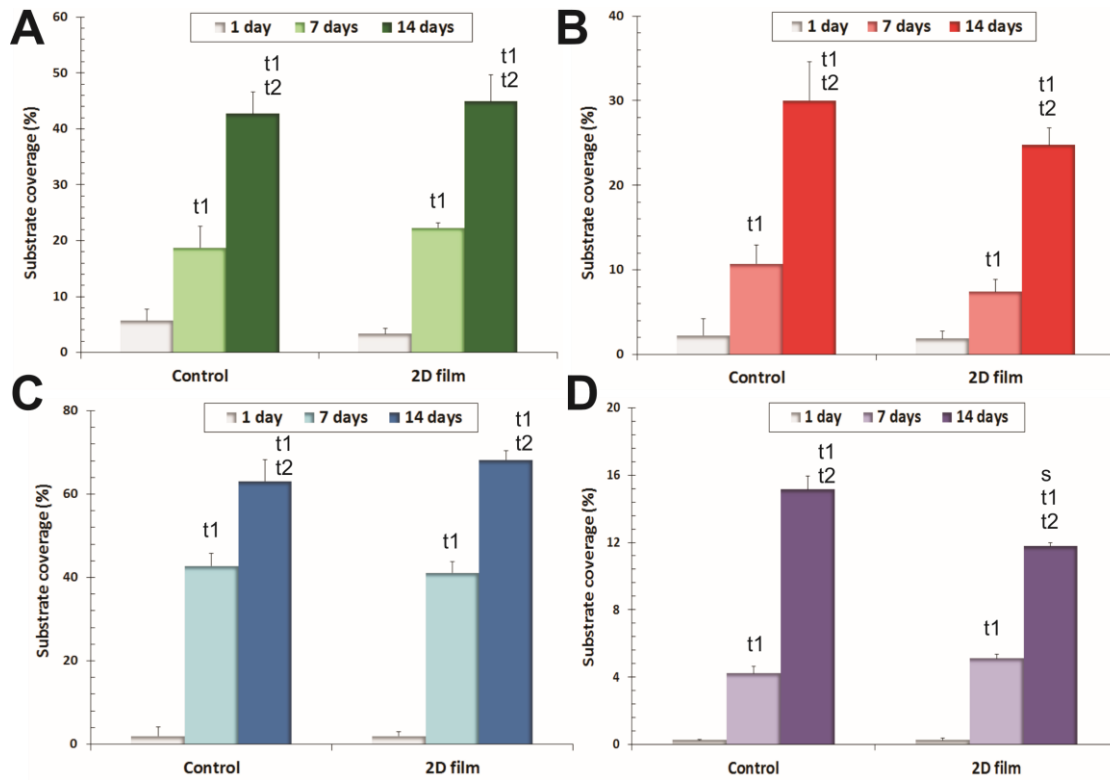


Figure 8-SI. Quantification of ENPC differentiation on *control* and *2D films* over time. Histograms show the percentage of substrate area positively stained for the different markers: map-2 (A), vimentin (B), tau (C), and synaptophysin (D). Statistically significant differences of each sample with respect to 1 day (*t1*), 7 days (*t2*) and *control* (*s*) are indicated ($p < 0.05$).

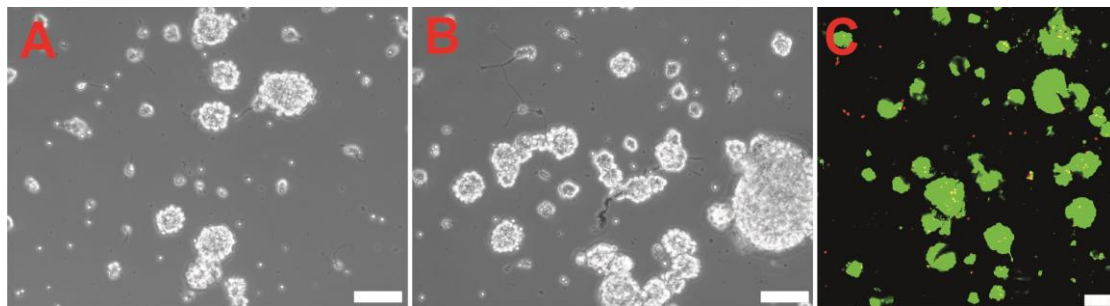


Figure 9-SI. Demonstration of the need of PL-coating to guarantee appropriate ENPC adhesion and growth on GOx substrates. Representative images of ENPC cultures at 2 days on a glass coverslip (A), 2D GOx-based film (B) and 3D GOx-based scaffold (C) without coating of PL are shown. Pictures are obtained by either optical microscopy (A,B) or CLSM after viability staining (C). Scale bars represent 25 μm (A,B) and 50 μm (C).

References

- 1 J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo. *Chem Commun*, 2010, **46**, 1112.
- 2 P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, Y. Lin. *RSC Adv*, 2012, **2**, 1168.
- 3 C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M. D. Gutiérrez, et al. *Carbon*, 2013, **52**, 476.
- 4 R. S. Dey, S. Hajra, R. K. Sahu, C. R. Raj, M. K. Panigrahi. *Chem Commun*, 2012, **48**, 1787.
- 5 S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, et al. *Chem Mater*, 2008, **20**, 6592.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

7.1.- CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del trabajo desarrollado en esta tesis se enumeran a continuación:

- 1) Se han preparado DESs compuestos de resorcinol y 4-hexilresorcinol (como HBDs) y bromuro de tetraetilamonio (como HBA) y se ha demostrado que su condensación con formaldehído, y el subsiguiente proceso de carbonización, permite la obtención de HMCs.
- 2) Se ha demostrado que la presencia de 4-hexilresorcinol permite la obtención de HMCs con microporos particularmente estrechos y que éstos son capaces de actuar como tamiz molecular y absorber de manera selectiva CO₂ (con capacidades de absorción de hasta 3 mmol g⁻¹) en hipotéticas mezclas de gases que además de CO₂ contengan N₂ y CH₄.
- 3) Se han preparado DESs compuestos de resorcinol y 3-hidroxipiridina (como HBDs) y bromuro de tetraetilamonio (como HBA) y se ha demostrado que su condensación con formaldehído y el subsiguiente proceso de carbonización, permite la obtención de HMCs que están dopados con nitrógeno gracias al uso de 3-hidroxipiridina.
- 4) Se ha demostrado también que la presencia de grupos funcionales con nitrógeno en HNMCs permite absorber de manera selectiva CO₂ (con capacidades de absorción de hasta 3.7 mmol g⁻¹) en hipotéticas mezclas de gases que además de CO₂ contengan N₂.
- 5) Se ha preparado un DES compuesto de ácido p-toluensulfónico monohidratado (como HBD) y trietilfosfato (como HBA) y se ha demostrado que es un excelente medio donde dispersar MWCNTs.
- 6) Se ha constatado que el DES anterior (con concentraciones de percolación de MWCNTs) es capaz de catalizar la condensación de alcohol furfúrico y obtener, tras un proceso de carbonización, composites de HMCs y MWCNTs (HMCCs) que, además, están dopados con fósforo debido al uso de trietilfosfato en el DES de partida.
- 7) Además, se ha demostrado que la presencia simultánea de MWCNTs y de grupos funcionales con fósforo en los HMCCs ha sido determinante en la obtención de, respectivamente, excelentes densidades de energía y de potencia cuando se han utilizado como electrodos con masas superiores a 10 mg por cm² de colector de corriente en un supercondensador.
- 8) Por último, se han preparado suspensiones de GOx en medios acuosos y se ha demostrado que la aplicación de la metodología ISISA a estas suspensiones conduce a la obtención de HMCs altamente porosos. Estos HMCs son también altamente biocompatibles y capaces de permitir la adhesión, el crecimiento y la diferenciación de células progenitoras neurales tanto a neuronas como a células gliales.

APÉNDICE I

I.1.- LOS CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS

I.1.1.- FUNDAMENTOS DE UN CONDENSADOR

Un condensador convencional o electrostático es un dispositivo constituido por dos electrodos conductores separados por un material dieléctrico (**Figura I.1**) y unidos entre sí por un circuito externo que permite acumular energía en forma de campo eléctrico. Al imponer una diferencia de potencial (V), entre los dos electrodos se consigue una acumulación de cargas eléctricas de magnitud (Q) en los mismos [1].

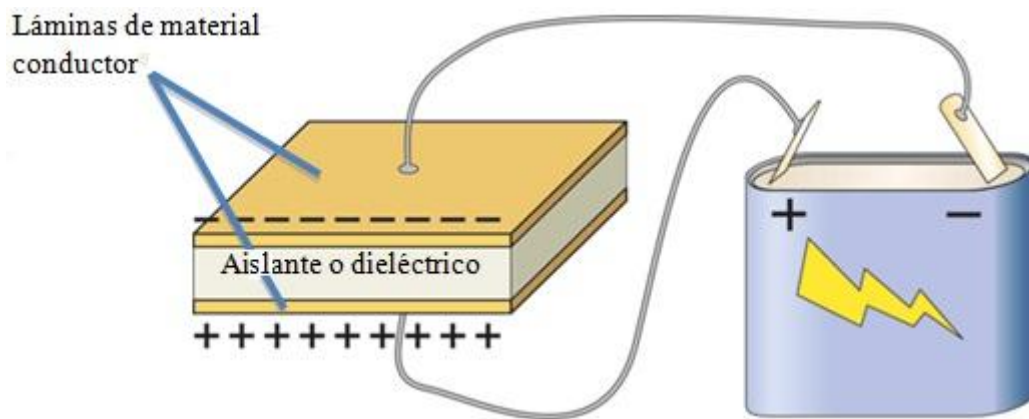


Figura I.1. Esquema de un condensador electrostático tras someterlo a un proceso de carga.

En los condensadores, la relación entre la acumulación de cargas y el potencial aplicado, es constante y se conoce como capacitancia o capacidad, C. Esta magnitud se mide en Faradios (F) en unidades del sistema internacional, y es una medida de la cantidad de energía que es capaz de almacenar un condensador [1].

$$C = \frac{Q}{V} \quad \text{Ecu. I.1}$$

En los condensadores convencionales, la capacidad del dispositivo depende únicamente de un factor geométrico que relaciona el área de las placas conductoras, A, la distancia que las separa, d, y de la permitividad dieléctrica del material aislante, ϵ .

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d} \quad \text{Ecu. I.2}$$

I.1.2.- CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS O SUPERCONDENSADORES

Un supercondensador o condensador electroquímico es un dispositivo constituido por dos electrodos porosos de elevada área superficial impregnados por un electrolito y conectados a un colector de corriente (**Figura 1.2b**). Entre los dos electrodos se interpone una membrana aislante que permite la transferencia de iones entre ambos. Al aplicar una diferencia de potencial, el material del electrodo queda cargado provocando la acumulación de iones contrarios en el electrolito en contacto con el mismo. De este modo, cuanto mayor superficie de contacto faciliten, mayor densidad de carga permitirán almacenar [2][3].

Debido a su configuración física, un supercondensador consta de una capacidad total que es suma de dos capacidades en serie, las de cada uno de los dos electrodos que actúan como un condensador. Si ambas capacidades son iguales, la capacidad total resultante será la mitad, mientras que si no lo son, la capacidad total se verá lastrada por la menor de las individuales. El circuito equivalente más sencillo con el que se puede representar un supercondensador está representado en la **figura 1.2c**.

Las prestaciones de condensador electroquímico están marcadas por las expresiones para la energía máxima (**Ecu. 1.3**) y la densidad de potencia (**Ecu. 1.4**) del dispositivo [2][4]:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad \text{Ecu. 1.3}$$

$$P = \frac{1}{4 ESR} V^2 \quad \text{Ecu. 1.4}$$

Como se puede comprobar en estas expresiones, la eficiencia de un supercondensador (en términos, tanto de energía, E, como de potencia, P) es proporcional al cuadrado de la diferencia de potencial, V, de modo que aumentar éste es un factor clave para conseguir que estos dispositivos sean más competitivos. Considerando la expresión **1.2** es posible deducir que una elevada área superficial disponible para la acumulación de carga es clave para obtener valores de capacidad y energía elevados (entre 20 y 200 veces superiores por unidad de volumen respecto a

2 Pandolfo AG et al., "Carbon properties and their role in supercapacitors". *Journal of Power Sources* 2006, 157 (1), 11-27.

3 Burke A. "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology". *Journal of Power Sources* 2000, 91 (1), 37-50.

4 Wang G et al., "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors". *Chemical Society Review* 2012, 41 (2), 797-828.

los condensadores convencionales) [2][3]. De la expresión **I.4**, también se extrae que la resistencia interna de las celdas, ESR, juega un papel importante en el comportamiento del dispositivo, ya que, a mayor resistencia interna, menor potencia. Dicha resistencia depende de la conductividad del material del electrodo y del contacto entre éste y el colector de corriente.

I.1.3.- TIPOS DE CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS

Existen dos tipos fundamentales de supercondensadores: los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLC) y los condensadores faradaicos (FC) [2]. Los condensadores electroquímicos de doble capa son aquellos en los que el material del que está compuesto el electrodo no es electroquímicamente activo. En estos condensadores, las cargas se acumulan en la superficie del electrodo y en la disolución adyacente al mismo, generándose una doble capa de iones en las inmediaciones del electrodo (**Figura I.2a**).

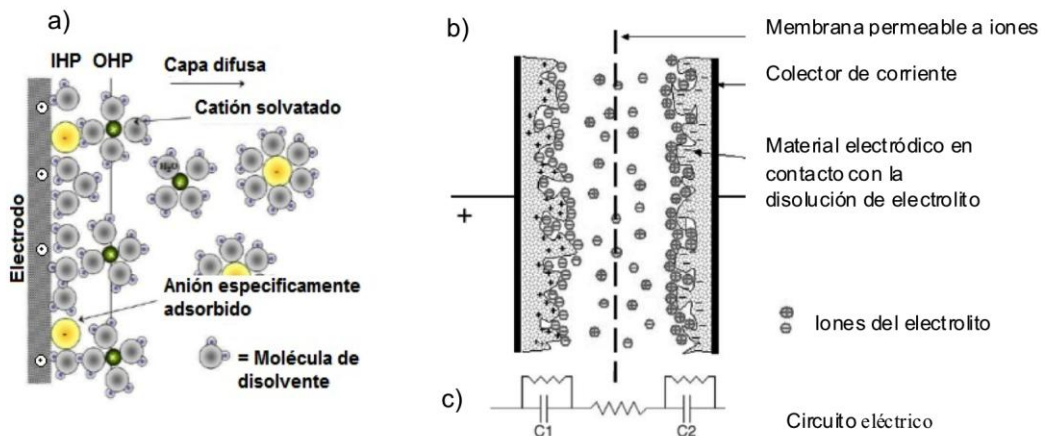


Figura I.2. a) Modelo actual de doble capa eléctrica [5]. b) Esquema de los electrodos en un condensador electroquímico. c) circuito equivalente simplificado del dispositivo.

Al no existir ninguna transformación química en los materiales del electrodo el mecanismo de almacenamiento de energía es puramente electrostático, por lo que solo existen limitaciones cinéticas por difusión de los iones a través de la doble capa difusa. Como consecuencia, los dispositivos de EDLC permiten el almacenamiento y entrega de energía de una forma inherentemente rápida, dando lugar a un mejor comportamiento en términos de potencia que las baterías (cuyos procesos de transformación química de carga y descarga son lentos). Por el mismo motivo, los EDLCs presentan un alto grado de reversibilidad pudiendo alcanzar hasta 500000

5 Bockris JO et al., "On the Structure of Charged Interfaces". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 1963, 274 (1356), 55-79.

ciclos de vida sin deteriorarse, un valor muy superior al de las baterías donde en el mejor de los casos la ciclabilidad es de unos pocos miles de ciclos [6]. En la **figura I.2b**, se muestra el esquema de un electrodo de este tipo.

Los condensadores electroquímicos faradaicos son aquellos en los que el material de los electrodos sí que es activo. En ellos no sólo se acumula carga de forma electrostática mediante la contribución de la doble capa, como en el caso anterior, sino que también se producen procesos de transferencia de carga en la superficie del electrodo, dando lugar a reacciones de oxidación-reducción que confieren a estos supercondensadores una mayor capacidad. No obstante, en los ciclos de carga y descarga de los dispositivos, la potencia es menor al existir limitaciones cinéticas debidas procesos faradaicos (de las reacciones de reducción-oxidación). Debido a que poseen mayor capacidad, los FCs desarrollan, en general, mayores densidades de energía (**Ecu. I.3**) que la generada por los EDLCs, aunque su vida útil es inferior ya que, los procesos redox, aunque reversibles, sufren un agotamiento con el número de ciclos que conlleva una disminución en la densidad de energía ofrecida.

Los materiales empleados en FCs son óxidos m.,, etc.) [2]. Estos materiales, presentan superficies específicas moderadas en comparación con los carbones activos (del orden de 100 m²/g) y capacidades comprendidas entre los 400 y 700 F/g. Los óxidos metálicos conductores son fácilmente procesables y presentan conductividades eléctricas muy elevadas (del orden de 10 S), pero son los materiales más caros. Por otro lado, los polímeros conductores son más baratos, pero presentan ciclabilidades mucho menores porque se degradan con más facilidad. En la **tabla I.1** se resumen las principales características de ambos tipos de supercondensadores [3].

6 (a)Burke A. "R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors" *Electrochimica Acta* 2007, 53 (3) 1083-1091.
(b) Winter M et al, "What are batteries, fuel cells and supercapacitors". *Chemical Review* 2003, 104, 4245-4269.

Dispositivos	EDLC	FC
Propiedades		
Materiales típicos	Carbones porosos	Polímeros conductores, Óxidos metales transición
Contribución al almacenamiento de carga	Superficie Conductividad Heteroátomos (N, O, S, B)	Superficie Conductividad Procesos redox reversibles
Capacidad	$C \propto \frac{A}{d}$	$C \propto \frac{dQ}{dV}$
Durante la carga	No hay paso de cargas entre la interfase E/e No hay intercambio de iones	Paso de corriente por la interfase E/e Reacción en superficie
Densidad de energía	Más baja	Más alta
Densidad de potencia	Alta	Más baja → procesos redox
Estabilidad	Alta	La red se deforma durante el ciclado

Tabla I.1. Comparación de los diferentes tipos de supercondensadores

I.1.3.- DISEÑO DE CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS

Los factores más importantes a tener en cuenta en el diseño de condensadores electroquímicos son [3]: el mecanismo de almacenamiento de carga (determinado por el material empleado y las características estructurales de los mismos), el procesado de los electrodos, los colectores de corriente, el contacto colector-electrodo y el electrolito empleado.

Como se ha mencionado, el mecanismo de almacenamiento de carga condiciona las prestaciones de los supercondensadores (de tipo EDLC y FC) tanto en densidad de potencia y energía como en ciclabilidad, por lo que es un factor clave en el diseño de estos dispositivos.

Por otro lado, debido a los problemas de conductividad de algunos materiales, así como a su producción en forma de polvo, el procesado de los mismos es inevitable. En el procesado, normalmente se mezcla el material activo con otro que es mejor conductor, o simplemente con un aglomerante. El resultado son electrodos en forma de pastilla, que en la mayoría de los casos disponen de áreas específicas menores a las del material activo, dado que el aglomerante impide el acceso del electrolito a parte de los microporos. El uso de HMCs como electrodos evita el procesado en polvo, y por tanto el uso de aglomerante y la consiguiente pérdidas de área superficial accesible y conductividad.

El contacto entre el colector de corriente y los materiales empleados como electrodos es también de vital importancia, debido a la resistencia que se genera por contacto entre los dos materiales, que hace que la potencia del dispositivo final disminuya considerablemente. Para evitar esto, se emplean láminas o rejillas metálicas que permiten un mejor acoplamiento entre las fases.

Otro factor a tener en cuenta en el desarrollo de supercondensadores, es el electrolito empleado. Se pueden emplear electrolitos acuosos u orgánicos, o bien, líquidos iónicos. Las ventajas de unos y otros, vienen dadas por la ventana de potencial que se puede aplicar sin que se produzca la ruptura dieléctrica, por la degradabilidad y la estabilidad química de los mismos y por su seguridad durante el uso. Como se ha visto en la expresión **1.4**, la potencia de un condensador electroquímico es directamente proporcional a la ventana de potencial en la que puede trabajar. Los electrolitos acuosos (p. ej. ácido sulfúrico o hidróxido de potasio en agua) poseen una ventana de potencial de 1.23 V aproximadamente, mientras que con los electrolitos orgánicos (p. ej. sal de tetraalquilamonio en acetonitrilo) se puede trabajar con ventanas de

potencial de hasta 2.5 V. Por su parte, los ILs permiten abrir los límites de la ventana de potencial hasta 3 V. La utilización de electrolitos orgánicos en vez de acuosos o el uso de carbones dopados con fósforo que permiten aumentar la ventana de potencia en electrolitos acuosos son buenas opciones para mejorar las prestaciones del dispositivo.

En los últimos años han comenzado a explorarse nuevas generaciones de supercondensadores basadas en el desarrollo de nuevos materiales avanzados. Los nanocomposites, preparados a base de carbón activo, nanotubos de carbón y/o grafeno, presentan mejores propiedades mecánicas y conductividades que los carbones convencionales, lo cual implica elevados valores de potencia cuando estos se aplican en supercondensadores [2][4]. Por otro lado, los materiales de carbón dopados con heteroátomos (como por ejemplo, nitrógeno o fósforo) han cobrado importancia ya que la funcionalización aporta capacidad en forma de contribuciones faradaicas e incluso permite la apertura de la ventana de potencial que se puede aplicar usando electrolitos acuosos [7][8]. Otra aproximación hacia una nueva generación de condensadores electroquímicos consiste en la creación de dispositivos híbridos empleando estos materiales y a su vez electrodos típicos de baterías, optimizando el diseño de forma que se consigan sinergias en las prestaciones. De este modo, se pretende salvar el obstáculo de la baja densidad energética sin perder ciclabilidad. En este tipo de dispositivos, uno de los electrodos se comporta como un EDLC convencional mientras que en el otro, se producen reacciones redox rápidas, como en una batería [9].

7 Hulicova-Jurcakova D et al., "Highly Stable Performance of Supercapacitors from Phosphorus-Enriched Carbons". *Journal of American Chemical Society* 2009, 131 (14), 5026-5027.

8 Huang C et al., "Capacitive Behaviours of Phosphorus-Rich Carbons Derived from Lignocelluloses". *Electrochimica Acta* 2014, 137, 219-227.

9 Naoi K et al., "Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices". *Energy and Environmental Science* 2012, 5 (11), 9363-9373.

APÉNDICE II

II.1.- ARTÍCULO V

Como se menciona en el **capítulo 2** este trabajo está situado fuera del cuerpo central de la tesis dado que no trata de HMCs. No obstante, es un trabajo sobre composites de carbono capaces de actuar como electrodos en un supercondensador de tipo faradaico (FC), por lo que guarda relación con lo descrito en **apéndice I** y el **capítulo 5**.

Los supercondensadores de tipo FC utilizan óxidos de metales de transición. Por ejemplo, el RuO₂ es uno de los materiales electroactivos más importantes, que muestra una gran capacidad específica (1580 Fg⁻¹) y una excelente reversibilidad [1]. Desafortunadamente, la escasez de Ru hace que su coste sea alto y limita su utilización a gran escala. Por este motivo, se ha investigado en otros óxidos de metales de menor coste y que también ofrezcan buenas propiedades en términos de capacidad. Entre otros, destacan las espinelas de níquel y cobalto (NiCo₂O₄) [2].

En este trabajo, se preparó un nanocomposite de NiCo₂O₄ y GOx mediante radiación de microondas (MW) combinada con un calentamiento suave. Las láminas de GOx actuaron como centros de absorción de la radiación MW de manera que el crecimiento de la espinela se produjo preferentemente sobre estos centros activos. La espinela de NiCo₂O₄ se depositó sobre las láminas de GOx en forma de nanohilos y nanopartículas. El nanocomposite mostró unas extraordinarias prestaciones como electrodo en un supercondensador de tipo FC, superiores a las mostradas por la espinela de NiCo₂O₄ en ausencia de GOx. El composite exhibe una buena retención de la capacidad, cercana a los 735 F g⁻¹, a densidades de corriente superiores a 33 A g⁻¹.

1 Sugimoto W et al., "Preparation of Ruthenic Acid Nanosheets and Utilization of Its Interlayer Surface for Electrochemical Energy Storage". *Angewandte Chemie International Edition* 2003, 42 (34), 4092-4096.

2 Alcántara R et al., "NiCo₂O₄ Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries". *Chemistry of Materials* 2002, 14 (7), 2847-2848.

