

AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN
COMO ADSORBENTES PARA LA
ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS
VOLÁTILES (BTX)

por

DAVID FAIRÉN JIMÉNEZ

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por la
Universidad de Granada

Fdo.: David Fairén Jiménez
Licenciado en Química

Los Directores de la Tesis

Prof. Dr. Carlos Moreno Castilla
Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.

Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín
Profesor Titular del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.

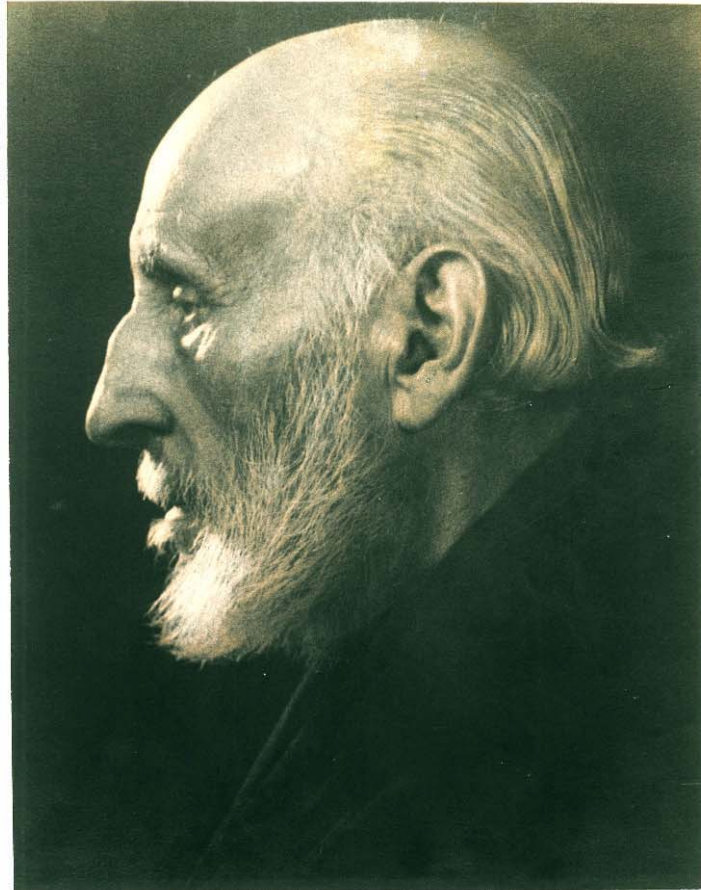
A Eva, Sara, María y Alfa

I've seen things you people wouldn't believe
(He visto cosas que nunca imaginaríais)

Blade Runner, 1983

“Somos víctimas de una época en la que los hombres de ciencia están desacreditados y muy pocos entre ellos tienen la posibilidad de consagrarse a una verdadera investigación. Los escasos conocimientos que tienen los sabios de hoy están dedicados a la persecución de fines materiales. Por lo tanto había perdido la esperanza de encontrar en este mundo a un hombre que estuviera interesado tanto por la ciencia como por las cosas del mundo y que se preocupara sinceramente por el destino del género humano...”

Omar Jayyám, S. XI



Se ha dicho tantas veces que el problema de España
es un problema de cultura. Urge, en efecto, si queremos in-
corporarnos a los pueblos civilizados, cultivar intensamente los germen
de nuestra tierra y de nuestro cerebro, salvando para la prosperidad
y enaltecimiento patrio todos los ríos que se pierden en el mar
y todos los talentos que se pierden en la ignorancia.

J. Ramón Cajal

Madrid 10 de Mayo de 1922.

AGRADECIMIENTOS:

Quiero expresar mis agradecimientos a mis directores de Tesis, Prof. Dr. Carlos Moreno Castilla y Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín por haberme dado la posibilidad de realizar esta Tesis Doctoral, por su dirección y esfuerzos durante la realización de este trabajo.

Quiero dar las gracias a María Domínguez, con quien comencé mi “carrera investigadora” hace ya cinco años, durante esos primeros días en este mundo. Por otro lado, quiero dar también las gracias a Ángel Linares que fue quien me señaló el camino de Granada.

Durante los tres meses de estancia en Grenoble, trabajando con Françoise Ehrbuger-Dolle, disfruté de una gran etapa de mi Tesis. Descubrí un lado de la ciencia que aun hoy me maravilla y a una persona a la que por encima de todo considero mi amiga.

A lo largo de estos cuatro años ha habido mucha gente que ha aportado su granito de arena a mi recorrido con los carbones. Por un lado están los compañeros del Laboratorio: M^a Carmen, Ruth, Agustín, Manolo, Pepe (ese kendo), Gonzalo, Manuel (blancaflor), Sergio (X-11) –y Luisa-, Marta, Laura, Luis, que consiguieron que el tiempo pasase de mejor manera o que no se pudiesen escribir más de tres líneas seguidas. También está Paco Pepe, quien a pesar de liquidarle gran parte de su bibliografía la primera semana, me indicó los primeros pasos con los aerogeles. Por otro lado están los compañeros del departamento, Elisa, Carmen, Migue, etc. y sobretodo Antonio y Jesús, con esas noches tan largas y su risk. Y, en definitiva, toda la gente del Departamento de Química Inorgánica.

Fuera del trabajo también hubo mucha gente que de una manera u otra me ha apoyado durante este tiempo. Tanto gente que he conocido aquí, en Granada, como los que se quedaron en Alicante o se marcharon a otros sitios, incluidos los Cuervos -y

especialmente Trizas- y sus también largas noches. No tendría sentido poner una lista con todos los nombres, sin embargo, entre ellos destacaría a Manuel, con quien me reencontré después de diez años y que ha sido una gran ayuda. Por otro lado a Ricardo, a quien conocí hace tiempo y que tantas cosas nos unen y nos separan "...hoy como ayer!". Y bueno, a María, la niña de la buhardilla.

Quiero agradecer a Eva y Sara y sobretodo a María y Alfa, por su apoyo en estos cuatro años, y los 22 que vinieron antes. Porque este trabajo no se podría haber realizado sin ellos, sin sus consejos, sus ánimos y su respaldo. Y también porque les debo gran parte de mi forma de pensar.

Por último, quiero agradecer a los *Precarios*, tanto de Granada como del resto de lugares, su lucha diaria por tratar de mejorar las condiciones de todos los investigadores en fase inicial. ¡Ningún investigador sin contrato!

El trabajo desarrollado en esta Tesis ha sido financiado por el MCyT, proyecto MAT2001-2874 y por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador. Además, esta Tesis ha sido parcialmente financiada por el Ministerio de Educación y Ciencia, proyecto CTQ2004-03991 y por la Junta de Andalucía, proyecto RNM547.

"Queda absolutamente prohibida la utilización, investigación y desarrollo, de manera directa o indirecta, de cualquiera de las aportaciones científicas propias del autor que se presentan en esta memoria, por parte de cualquier ejército del mundo o por parte de cualquier grupo armado, cualquier uso militar y por cualquier otro uso que atente contra los derechos humanos o contra el medio ambiente, si no es con el permiso escrito de todas las personas del mundo".



<u>I.</u>	<u>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</u>	5
I.1.	BIBLIOGRAFÍA	10
<u>II.</u>	<u>AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN. PROPIEDADES, SÍNTESIS Y PROCESADO</u>	13
II.1.	MATERIALES Y PROTOCOLOS INICIALES	16
II.2.	GELACIÓN Y CURADO	19
II.3.	CONDICIONES DE SECADO	22
II.4.	PIRÓLISIS	25
II.5.	BIBLIOGRAFÍA	25
<u>III.</u>	<u>PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LAS MUESTRAS</u>	29
III.1.	PREPARACIÓN DE LOS AEROGEL MONOLÍTICOS DE CARBÓN	31
III.2.	CARACTERIZACIÓN. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.	34
III.2.1.	ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES	34
III.2.2.	POROSIMETRÍA DE MERCURIO	41
III.2.3.	DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO	42
III.2.4.	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	54
III.2.5.	TERMOGRAVIMETRÍA.	54

III.2.6. PROPIEDADES MECÁNICAS	55
III.3. ADSORCIÓN EN RÉGIMEN DINÁMICO	57
III.4. BIBLIOGRAFÍA	62
<u>IV. MEDIDAS DEL ÁREA SUPERFICIAL Y MICROPOROSIDAD DE LOS AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN A PARTIR DE LA ADSORCIÓN DE GASES Y DE LA DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO</u>	65
IV.1. MEDIDAS DE ADSORCIÓN	68
IV.2. ESTUDIO SAXS/WAXS DE LAS MUESTRAS SECAS	73
IV.3. VARIACIÓN DE CONTRASTE EN SAXS/WAXS Y MEDIDAS DE LA ESTRUCTURA DEL ADSORBATO	78
IV.4. CONCLUSIONES	86
IV.5. BIBLIOGRAFÍA	88
<u>V. EFECTO DEL CATALIZADOR EN EL ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD DE LOS AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN</u>	91
V.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE GASES, POROSIMETRÍA DE MERCURIO, TERMOGRAVIMETRÍA Y SEM.	94
V.1.1. AEROGELÉS DE CARBÓN PREPARADOS MEDIANTE EL USO DE CARBONATOS ALCALINOS COMO CATALIZADORES	97
V.1.2. AEROGELÉS DE CARBÓN PREPARADOS MEDIANTE EL USO DE ÁCIDOS ORGÁNICOS COMO CATALIZADORES	101

V.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO	107
V.3. VARIACIÓN DE CONTRASTE EN SAXS-WAXS Y MEDIDAS SOBRE LA ESTRUCTURA DEL ADSORBATO	113
V.4. CONCLUSIONES	118
V.5. BIBLIOGRAFÍA	119

VI. EFECTO DEL DISOLVENTE EN EL ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD DE LOS AEROGELAS MONOLÍTICOS DE CARBÓN **121**

VI.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE GASES Y POROSIMETRÍA DE MERCURIO	125
VI.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO	132
VI.3. VARIACIÓN DE CONTRASTE EN SAXS/WAXS Y MEDIDAS SOBRE LA ESTRUCTURA DEL ADSORBATO	138
VI.4. CONCLUSIONES	141
VI.5. BIBLIOGRAFÍA	143

VII. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS AEROGELAS MONOLÍTICOS DE CARBÓN **145**

VII.1. CURVAS ESFUERZO-DEFORMACIÓN	148
VII.2. CONCLUSIONES	156
VII.3. BIBLIOGRAFÍA	158

<u>VIII.</u>	ADSORCIÓN DE BTX EN RÉGIMEN DINÁMICO SOBRE AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN	159	
	VIII.1.	CONCLUSIONES	174
	VIII.2.	BIBLIOGRAFÍA	175
<u>IX.</u>	EXTENDED ABSTRACT	174	
<u>X.</u>	PUBLICACIONES CIENTÍFICAS	191	

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En este trabajo se han preparado y caracterizado materiales carbonosos avanzados, como son los aerogeles monolíticos de carbón. Estos materiales se pueden preparar a partir de la policondensación de ciertos monómeros orgánicos mediante el método sol-gel. Una vez obtenido el gel orgánico, éste se somete a un secado supercrítico para no destruir su incipiente textura porosa y se carboniza en atmósfera inerte a alta temperatura. Posteriormente, el aerogel de carbón se puede activar para incrementar su área superficial y porosidad. Básicamente, los aerogeles de carbón tienen una estructura reticular formada por partículas primarias de tamaño nanométrico que están interconectadas. Con respecto a su estructura porosa, los microporos están relacionados con la estructura intrapartícula, mientras que los meso-macroporos lo están con el espacios entre partículas, el cual es, fundamentalmente, el que ha dejado el disolvente. Por lo tanto, es posible controlar la concentración de los microporos y mesoporos independientemente. Esto es una ventaja de los aerogeles de carbón como materiales porosos. Puesto que la textura porosa se puede diseñar y controlar a escala nanométrica, estos materiales se clasifican como materiales nanoestructurados. Otras ventajas de estos materiales es que se pueden obtener con una elevada pureza y con distintas formas: polvo, esferas, películas o monolitos.

Por todas estas características los aerogeles monolíticos de carbón pueden utilizarse como adsorbentes en distintas aplicaciones, como puede ser la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) del aire.

El estudio de la eliminación de COV tiene un gran interés debido al efecto nocivo de estos contaminantes, incluso a bajas concentraciones. Los COV se emiten a partir de gran variedad de fuentes antropogénicas: combustión, almacenamiento y transporte de combustibles, utilización de disolventes y emisiones de la industria. Estos compuestos

juegan un papel clave en la formación de ozono troposférico y de otros agentes oxidantes de la atmósfera que pueden dar lugar al *smog fotoquímico* [1].

La creciente evidencia de la importancia ambiental de estos contaminantes ha modificado las estrategias tradicionales de gestión de la calidad del aire. Recientemente han sido incorporadas al ordenamiento jurídico español mediante Reales Decretos o Leyes [2] varias Directivas europeas [3] que incluyen de forma explícita a los COV.

Como se ha comentado más arriba, para la eliminación de COV del aire es importante utilizar adsorbentes con un elevado volumen de microporos, ya que es en ellos donde tiene lugar la adsorción. Debido a que la recuperación del adsorbente y de los COV se produce mediante un proceso de desorción (al pasar una corriente de gas a través del adsorbente), es necesario controlar otro tipo de parámetros texturales. Así, para obtener un carbón con una elevada capacidad de trabajo –es decir, para que pueda ser utilizado en repetidos ciclos de adsorción-desorción–, debe desorber la mayor cantidad posible de COV antes retenidos. En este sentido, se debe controlar la distribución del tamaño de poros para permitir una cinética rápida en los procesos de adsorción-desorción.

Por otra parte, a la hora de trabajar con elevados flujos de gas, es necesario utilizar lechos de adsorbentes con una forma adecuada. Su diseño debe permitir suficiente tiempo de contacto para la adsorción de COV sin incurrir, al mismo tiempo, en una elevada caída de presión a través del lecho. Por esta razón, además, los aerogeles monolíticos de carbón son adecuados para esta aplicación.

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio de la preparación y caracterización de aerogeles monolíticos para su uso como adsorbentes de los compuestos orgánicos conocidos como BTX (benceno, tolueno y xilenos), los cuales están relacionados con el tráfico intenso en áreas urbanas y en el uso de disolventes y pinturas industriales. En la preparación de los aerogeles monolíticos de carbón se han utilizado distintos

catalizadores, ácidos o básicos, y disolventes con objeto de estudiar su efecto en las propiedades superficiales, texturales y mecánicas de los materiales finales. El objetivo es obtener adsorbentes con una adecuada porosidad para conseguir una buena adsorción-desorción de los BTX. Por otra parte, las propiedades mecánicas de los aerogeles monolíticos de carbón obtenidos también son importantes, puesto que deben de ser capaces de soportar ciertos esfuerzos mecánicos causados, tanto por su almacenamiento como relleno en columnas donde se someterán al peso del adsorbente, como por las tensiones provocadas cuando se empleen en aplicaciones donde tengan lugar vibraciones o movimientos del lecho.

El trabajo desarrollado durante la realización de esta Tesis Doctoral se ha organizado en diferentes Capítulos cuyos contenidos son los siguientes:

En el Capítulo II se realiza una introducción sobre las propiedades y el proceso de síntesis de los aerogeles de carbón.

En el Capítulo III se describe la preparación de los aerogeles monolíticos de carbón, a partir de la síntesis de la carbonización de aerogeles orgánicos obtenidos de mezclas de resorcinol-formaldehído en presencia de un catalizador. Posteriormente, algunos de estos monolitos se activaron con CO₂ a elevada temperatura para desarrollar su porosidad. Además, también se describen las técnicas empleadas durante la caracterización de las muestras, mediante la adsorción de gases (N₂ y CO₂), porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TG), dispersión de rayos-X a ángulo pequeño y amplio (small- and wide angle X-ray scattering, SAXS-WAXS) y medida de las propiedades mecánicas. Finalmente, se describe como se realizó el estudio de la adsorción de BTX en régimen dinámico.

En el Capítulo IV se describe el estudio, mediante la combinación de las técnicas arriba mencionadas, de la evolución en el área superficial y la textura porosa de un

aerogel monolítico de carbón y de sus activados con CO₂. La metodología aquí descrita se empleará para estudiar el área superficial y porosidad del resto de los materiales.

En el Capítulo V se estudian los cambios provocados en el área superficial y textura porosa de los aerogeles monolíticos de carbón obtenidos al utilizar distintos catalizadores (ácidos y básicos) y distintas diluciones en la mezcla inicial.

En el Capítulo VI se estudia el área superficial y porosidad de una serie de aerogeles de carbón sintetizados al cambiar el disolvente empleado en la mezcla inicial.

En el Capítulo VII se estudian las propiedades mecánicas de los aerogeles monolíticos de carbón preparados.

Por último, en el Capítulo VIII se aborda la discusión de los resultados obtenidos durante la adsorción de BTX en régimen dinámico, mediante la preparación de columnas rellenas con los distintos aerogeles estudiados.

El Capítulo IX consiste en un amplio resumen en inglés de los capítulos anteriores mientras que el Capítulo X contiene una copia de las publicaciones realizadas hasta la fecha con parte del trabajo expuesto en esta Memoria. Estas publicaciones fueron realizadas en las revistas *Carbon* y *Journal of Physical Chemistry B*.

I.1. BIBLIOGRAFÍA

1. Atkinson, R., *Atmospheric Environment* **2000**, 34, 2063.
2. Ratificación del Protocolo al Convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia, relativo a la reducción de la acidificación, de la

eutrofización y del ozono en la troposfera, hecho en Gotemburgo –Suecia- el 30 de noviembre de 1999.

3. http://www.derecho.com/xml/disposiciones/min/disposicion.xml?id_disposicion=99323&desde=min

4. Directivas 94/63, 99/13 http://www.europarl.europa.eu/factsheets/4_9_2_es.htm

II. AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN. PROPIEDADES, SÍNTESIS Y PROCESADO

Los aerogeles de carbón son materiales preparados mediante carbonización o activación de geles orgánicos. Estos materiales presentan una serie de propiedades que les hace tener un elevado número de aplicaciones, tales como supercondensadores [1-3], electrodos para células de combustible [4], adsorbentes [5], soportes para catalizadores avanzados [6-10], y aislantes térmicos y acústicos [11,12].

Los aerogeles de carbón han recibido una gran atención en las últimas décadas. Pekala y col. [13-16] fueron los primeros en sintetizar geles de resorcinol-formaldehído (RF) de acuerdo con el método de preparación sol-gel, de forma análoga a la síntesis existente en óxidos inorgánicos [17,18]. A partir de estos estudios preliminares, han aparecido gran número de publicaciones que describen tanto las condiciones de síntesis y procesado que pueden utilizarse para obtener aerogeles y xerogeles orgánicos y carbonosos, como los efectos de dichas condiciones en la estructura final [19]. Todos estos trabajos han mostrado la singularidad de las propiedades físicas y químicas de los aerogeles.

Los aerogeles de carbón suelen tener una micro- y mesoporosidad bien desarrollada de la cual se puede controlar su tamaño medio. Los aerogeles de carbón presentan una red de partículas primarias interconectadas a escala nanométrica, con una conformación que recuerda a una estructura coralina. El tamaño de estas partículas primarias suele estar entre 3 y 25 nm. La microporosidad se localiza en el interior de dichas partículas primarias, mientras que los meso- y macroporos se forman en los espacios vacíos entre estas partículas [20]. Una de las ventajas de los aerogeles de carbón como materiales porosos es la posibilidad de controlar el volumen de microporos y mesoporos de forma independiente. Las características texturales dependen de la naturaleza y la concentración de los precursores, del proceso de curado, método de

secado y de las condiciones de la carbonización [19]. Debido a que la estructura y textura de los aerogeles de carbón puede ser controlada en la escala nanométrica, estos materiales se clasifican como carbones nanoestructurados [21]. Otras ventajas de los aerogeles de carbón son que se pueden preparar materiales de carbón de alta pureza y con distintas formas.

II.1. MATERIALES Y PROTOCOLOS INICIALES

La nanoestructura resultante en los aerogeles es muy sensible a las distintas etapas de síntesis y procesado, lo cual conduce a un gran potencial a la hora de diseñar estos materiales para aplicaciones específicas. Los geles orgánicos de resorcinol-formaldehído se obtienen a través de dos etapas principales: a) la preparación de la mezcla inicial y su posterior proceso de gelificación y curado, b) secado del gel obtenido.

Según la bibliografía, los factores más importantes que afectan a las propiedades del gel en la primera etapa son [19]:

- i) Reactivos empleados en la síntesis.
- ii) Concentración y naturaleza del catalizador y reactivos en la disolución.
- iii) Tipo de disolvente.
- iv) pH inicial.

i. Reactivos Empleados en la Síntesis

El método más usual de preparación de los aerogeles de carbón ha partido esencialmente de una misma receta, que consiste en la polimerización sol-gel de

resorcinol (R) y formaldehído (F) en disolución acuosa. Así, la mayoría de los aerogeles descritos en bibliografía están preparados mediante este método [22-25]. Para ello se disuelven los reactivos y el catalizador (C) en las proporciones adecuadas. Esta mezcla se vierte en moldes que posteriormente se sellan y se somete a un programa de temperaturas adecuado para obtener un gel estable. Una vez obtenido el gel, éste se seca, carboniza y en ocasiones se activa.

En los últimos años han ido apareciendo numerosas variaciones de este proceso en la bibliografía. Estas variaciones consisten principalmente en la sustitución del resorcinol por otros reactivos, como el cresol [26-28] o la melamina [29] obteniéndose aerogeles de carbón con propiedades similares a los de resorcinol-formaldehído.

Por otra parte, Dresselhaus y col. han preparado aerogeles de carbón mediante gelación de mezclas resorcinol-furfural en isopropanol empleando ácido clorhídrico como catalizador [30]. Este método tiene la ventaja de que al realizarse la síntesis en isopropanol, la etapa posterior de secado es más rápida. Su inconveniente principal es que la polimerización a temperatura ambiente produce cadenas poliméricas lineales con bajo grado de entrecruzamiento, lo que produce un colapso de la porosidad durante el proceso de secado.

El carbonato sódico es el catalizador básico más utilizado en la polimerización RF. Este catalizador activa una pequeña porción del resorcinol como núcleo de crecimiento de las partículas de gel. Moreno-Castilla y col. han desarrollado una técnica de preparación de aerogeles de carbón empleando para ellos diversos catalizadores [7-9,31] tales como $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, PdCl_2 , AgOOC-CH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ con objeto de incorporar desde un principio el metal al aerogel de carbón, el cual es usado como catalizador en diversas reacciones. La adición de ciertos metales como catalizadores produce un gran incremento de la macro y mesoporosidad.

ii. Concentración de Catalizador y Reactivos en la Disolución

La molécula de resorcinol consiste en un anillo bencénico con dos grupos hidroxilos en las posiciones 1 y 3. Es por lo tanto, capaz de adicionar formaldehído en las posiciones 2, 4 y 6. Es posible variar la proporción de las concentraciones de los distintos reactivos para obtener aerogeles con distintas propiedades. La estequiometría R/F en relación molar 1:2 es la más utilizada [13] debido a que se consiguen obtener las mejores características texturales de área superficial y volumen de poros.

En el caso del Na_2CO_3 como catalizador, generalmente se utiliza en la bibliografía una relación molar R/C entre 50 y 300 [19], aunque se pueden encontrar numerosos trabajos con relaciones de hasta 1500 [19]. La proporción R/C es uno de los factores más importantes a la hora de determinar las propiedades de los geles. Relaciones bajas de R/C generan partículas poliméricas pequeñas (3 – 5 nm) interconectadas entre si, dando al gel una apariencia fibrosa y una densidad elevada [43]. Por otra parte, proporciones R/C altas dan lugar a grandes partículas poliméricas (16 a 200 nm de diámetro) conectadas por cuellos estrechos, con aspecto de coral o collar de perlas [33-36]. Estos aerogeles son descritos como “poliméricos” o “coloidales” respectivamente [37]. El aspecto general es transparente en el caso de los poliméricos y opaco en los coloidales.

La concentración de los reactivos en la disolución inicial tiene un efecto importante en la densidad final del gel [38]: aquellos que provengan de una alta concentración de reactivos, darán lugar a la formación de clusters RF interconectados.

iii. Tipo de Disolvente

El disolvente puede ser agua destilada o un disolvente orgánico (acetona, metanol, etanol, etc.) de forma que los primeros suelen llamarse hidrogeles o aquageles y los segundos liogeles (o alcogeles los obtenidos en disolvente alcohólico) [39,40].

La sustitución de agua por un disolvente alcohólico como medio de reacción produce una disminución en la velocidad de polimerización. Sin embargo, la gran ventaja de utilizar un disolvente orgánico es la eliminación del paso posterior de intercambio de disolvente previo al secado supercrítico, con lo que se reduce de forma importante el tiempo total necesario para sintetizar un aerogel.

iv. pH Inicial

El pH inicial de la mezcla tiene una gran influencia en las características finales de los aerogeles. Los reactantes precipitan rápidamente a valores de pH muy bajos, mientras que la polimerización-condensación se ve dificultada cuando se trabaja con valores de pH muy altos. En general, se suele trabajar en un intervalo de 5,4 a 7,6 [13,41-43]. La superficie y el volumen de la porosidad en los aerogeles carbonosos de resorcinol-formaldehído suele aumentar conforme lo hace el valor de pH.

De forma paralela, la utilización de catalizadores ácidos repercute en una reducción del tiempo de gelación [44], lo que puede indicar un cambio en el mecanismo de polimerización

II.2. GELACIÓN Y CURADO

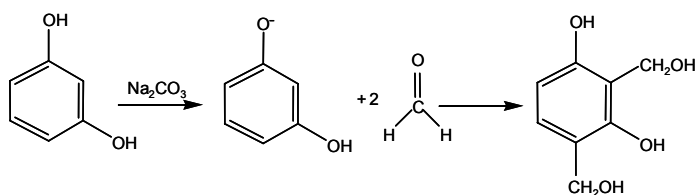
Partiendo de las condiciones iniciales óptimas, se produce la polimerización catalizada y endotérmica [19] (policondensación) de los precursores para formar la

estructura conocida como aquagel o liogel. La estructura y características del gel carbonoso dependen bastante de esta reacción y de las condiciones en las que tiene lugar. Las principales reacciones entre el resorcinol y el formaldehído son las reacciones de adición para formar grupos hidroximetil, y la condensación posterior de estos grupos para formar grupos metileno y puentes metilén-éter [36,45,46] como puede verse en la Figura II.1. El catalizador básico es importante para la formación inicial de los aniones de resorcinol en la reacción de adición, activando de esta forma el anillo para formar el grupo hidroximetil, que es esencial para las siguientes reacciones de condensación.

Este mecanismo produce *clusters* altamente entrecruzados (7 – 10 nm) [37], como se ve en la Figura II.2. Tras esta etapa, las partículas del polímero comienzan a agregarse en una estructura interconectada que recuerda a un coral, la cual ocupa el volumen original de la disolución.

Los ingredientes iniciales: resorcinol, formaldehído, catalizador y disolvente se mezclan y se agitan durante un corto periodo de tiempo (5 – 30 minutos) hasta tener una mezcla homogénea. La disolución se introduce en los moldes, se sellan y se someten a un programa de temperatura adecuado: generalmente un día a 25 °C, uno a 50 °C y cinco a 80 °C. Durante este período transcurre la gelación de la mezcla, la cual suele darse durante el segundo día si el pH es mayor de 7 y en cuestión de horas si es menor de 6,8 [45]. De igual forma, el tiempo de gelación se reduce con un aumento de la relación R/F, un aumento de las concentraciones de los reactivos o con el aumento de la temperatura [46].

1. Reacción de adición



2. Reacción de condensación

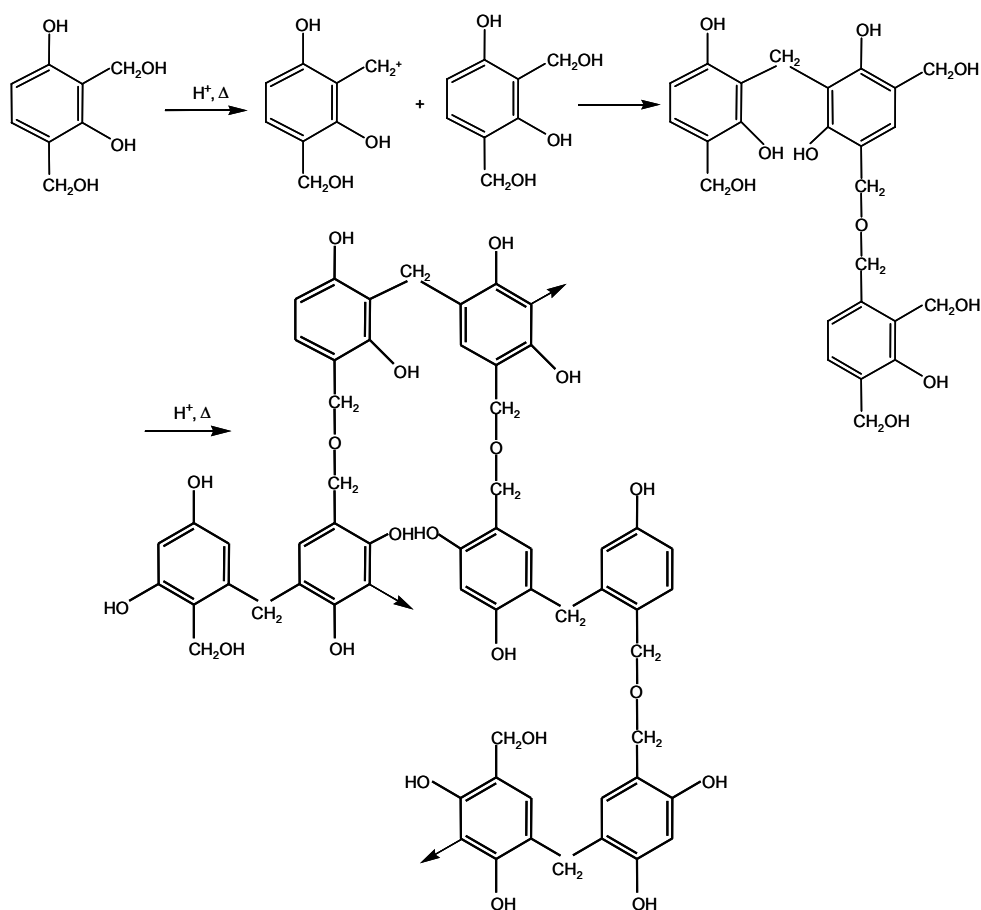


Figura II.1. Reacciones de polimerización resorcinol-formaldehído.

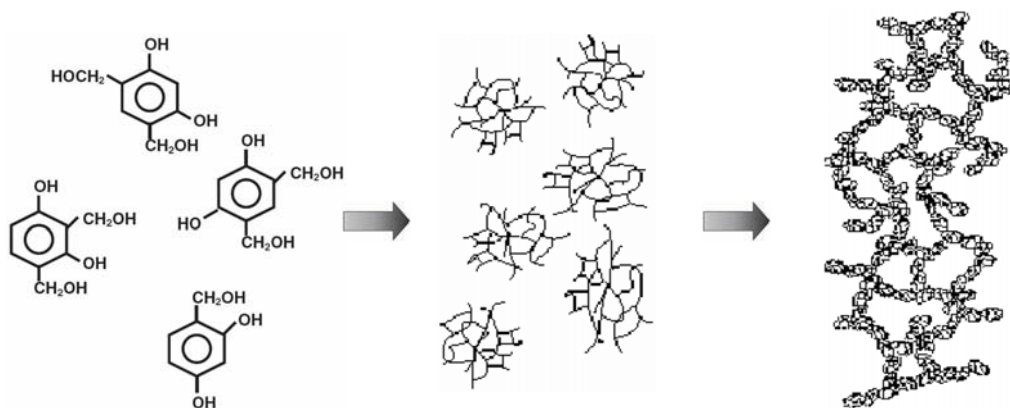


Figura II.2. Representación esquemática del proceso de gelación

El proceso de curado es importante ya que permite entrecruzar los clusters, dando lugar a la estructura del gel. Tras retirar los geles formados de sus moldes, pueden introducirse, a continuación, en disoluciones con concentraciones bajas de ácido para aumentar la densidad de entrecruzamiento, debido a las reacciones de condensación de los grupos hidroximetil. Este paso, opcional, se conoce con el nombre de “curado” y transcurre sin que se produzcan variaciones en el tamaño del *pellet*. El curado suele aumentar de forma significativa la capacidad eléctrica del aerogel carbonoso que resulta junto con una pequeña disminución del área superficial. Este proceso también logra mejorar las propiedades mecánicas [47,48].

II.3. CONDICIONES DE SECADO

Una vez preparado el gel orgánico éste debe secarse para eliminar el disolvente empleado inicialmente y dejar vacío el espacio entre las partículas primarias, el cual dará lugar a la meso y macroporosidad. Este proceso puede llevarse a cabo de varias formas, como son el secado subcrítico o supercrítico y el secado en frío.

i. Secado Subcrítico

El secado convencional, a 100 °C y en condiciones atmosféricas, crea una tensión en el interior de la porosidad de los geles debido a la tensión superficial del disolvente en la interfase líquido-vapor. El menisco formado entre ambas fases genera tensiones en la superficie que pueden provocar un colapso de la estructura porosa. El resultado es un polímero denso llamado xerogel.

El colapso de los poros es mayor en aquellos con tamaño superior a 1 nm [19]. Un gel puede ser secado de forma subcrítica (a presión atmosférica) sin grandes cambios en la estructura cuando tiene una resistencia mecánica suficiente para soportar las tensiones en los capilares (en la microporosidad). Esto se produce cuando se usan relaciones R/C altas (tamaños de partícula mayores de 100 nm) [49] o cuando se realiza un reforzamiento del gel mediante inclusión de fibras de refuerzo en la mezcla inicial [50].

El secado subcrítico es más rápido, simple y barato que cualquier otro proceso.

ii. Secado Supercrítico

Con este tipo de secado se busca retener el esqueleto poroso del gel. Para ello es necesario eliminar el disolvente acuoso usado como medio de reacción. En primer lugar el disolvente acuoso es eliminado por intercambio con un disolvente orgánico (metanol, acetona, isopropanol, etc.), a continuación, el disolvente orgánico es intercambiado de nuevo por otro con menor tensión superficial (generalmente CO₂ líquido). Una vez conseguido el intercambio se lleva el disolvente a condiciones supercríticas (CO₂: a 45 °C y 11 MPa) donde desaparece el menisco entre las dos fases, minimizando la tensión y consiguiendo mantener la estructura porosa del gel. Los materiales así obtenidos se denominan aerogeles y son conocidos por sus características texturales y electroquímicas superiores a los xerogeles [51].

Una alternativa al CO₂ supercrítico es utilizar un disolvente orgánico para llegar al punto supercrítico (acetona: 250 °C y 4 MPa). En este caso, la duración del proceso global de síntesis se verá reducido, así como su coste al trabajar a una presión menor, por el contrario, la temperatura empleada, mayor que la de un secado supercrítico con CO₂, puede dar lugar a una pirólisis parcial de la muestra [51,52].

Se puede llegar a tener híbridos xerogel-aerogel formados a partir de una evaporación parcial del disolvente seguida de un secado supercrítico.

A pesar de que idealmente no debería ocurrir, se puede producir un pequeño encogimiento del gel en el proceso de secado supercrítico cuando se obtienen geles con tamaños de partículas primarias pequeños [53].

iii. Secado en Frío

El método de secado en frío consiste en congelar el disolvente en el interior del gel y eliminarlo mediante sublimación, sorteando la formación de una interfase vapor-líquido [54,55]. Sin embargo, a pesar de que no se espera la generación de estas interfases, sí se produce un pequeño encogimiento del gel [56]. El material así obtenido se denomina criogel. Los criogeles de carbón suelen ser principalmente mesoporosos, con superficies por encima de los 800 m²/g y volúmenes de poros superiores a los 0,55 cm³/g. [54,55]

Antes de comenzar este secado, es muy importante intercambiar el disolvente acuoso con otro líquido alternativo (como *tert*-butanol) que no tenga variaciones importantes en su densidad cuando cambia a estado sólido [54,55].

II.4. PIRÓLISIS

La pirólisis del aerogel orgánico permite obtener un aerogel de carbón prácticamente puro. La carbonización suele tener lugar en un horno con un flujo de gas inerte (N₂, Ar, He). La temperatura de pirólisis suele estar comprendida ente 600 y 1000 °C, aunque en algunos casos se ha realizado a temperatura superiores como los 2100 °C [13,19,57].

La velocidad de calentamiento debe ser pequeña para evitar grandes tensiones en el esqueleto del aerogel debido a la salida de gases desde el interior del mismo procedentes de la pirólisis de los precursores orgánicos. La pérdida de masa durante la pirólisis suele rondar el 50% dependiendo de la temperatura.

El proceso de pirólisis aumenta el número de micro y mesoporos, lo que conduce a un aumento del área superficial en los aerogeles carbonosos.

II.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Saliger, R., Fischer, U., Herta, C., Fricke, J.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 81.
2. Schmitt, C., Pröbstle, H., Fricke, J.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 285, 277.
3. Li, W., Reichenauer, G., Fricke, J.; *Carbon* **2002**, 40, 2955.
4. Marie, J., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Chatenet, M., Pradourat, A., Chainet, E.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 350, 88.
5. Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N.; *Journal of Hazardous Materials* **2005**, 122, 161-170.

6. Marie, J., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Chatenet, M., Pradourat, A. and Chainet, E.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 350, 88.
7. Maldonado-Hódar, F.J., Moreno-Castilla, C., Pérez-Cadenas, A.F.; *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 54, 271.
8. Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F.J., Rivera-Utrilla, J., Rodríguez-Castellón, E.; *Applied Catalysis A: General* **1999**, 183, 345.
9. Maldonado-Hódar, F.J., Moreno-Castilla, C., Pérez-Cadenas, A.F.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 69, 119.
10. Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F.J.; *Carbon* **2005**, 43, 455.
11. Forest, L., Gibiat, V., Woigner, T.; *Proceedings of the Fifth International Symposium on Aerogels (ISA 5). J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 187.
12. Smith, D.M., Maskara, A., Boes, U.; *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 254.
13. Pekala, R. W.; *US Patent 4 873 218*, **1989**.
14. Lu, X., Arduini-Schuster, M.C., Kuhn, J., Nilsson, O., Fricke, J., Pekala, R.W.; *Science* **1992**, 225, 971.
15. Pekala, R.W., Alviso, C.T., Lemay, J. D.; en *Chemical Processing of Advanced Materials* (Eds: L. L. Hench, J. K. West), John Wiley and Sons, New York **1992**, p. 671.
16. Pekala, R.W.; *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221.
17. Brinker, J., Scherrer, G.; en *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Eds: C. J. Brinker, G. W. Scherer), Academic Press, New York **1990**.
18. Attia, Y. A.; *Sol-Gel Processing and Applications*, Plenum Press, New York **1994**.
19. Al-Muhtaseb, S. A., Ritter, J. A.; *Adv. Mater.* **2003**, 15, 101.
20. Yoshizawa, N., Hatori, H., Soneda, Y., Hanzawa, Y., Kaneko K., Dresselhaus, M.S.; *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 330, 99.
21. Inagaki, M., Kaneko, K., Nishizawa, T.; *Carbon* **2004**, 42, 1401.
22. Moreno-Castilla, C., Salas-Peregrín, M. A., López-Garzón, F. J.; *J. Molec. Catal. A: Chemical* **1995**, 95, 223.

23. Pekala, R.W., Alviso, C.T., Kong, F.M., Hulsey, S.S.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145, 90.
24. Wu, D., Fu, R., Zhang, S., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G.; *J. Non-Crystalline Solids* **2004**, 336, 26.
25. Tamon, H., Ishizaka, H., Araki, T., Okazaki, M.; *Carbon* **1998**, 36, 1257.
26. Li, WC., Lu, AH., and Guo, SC.; *Carbon* **2001**, 39, 1989.
27. Li, WC., Reichenauer, G., Fricke, J.; *Carbon* **2002**, 40, 2955.
28. Rui Zhang, Wen Li, Kaixi Li, Chunxiang Lu, Liang Zhan, Licheng Ling; *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 72, 167.
29. Minh Ha Nguyen, Lê H. Dao; *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 51.
30. Wu, D., Fu, R., Zhang, S.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; *J. Non-Crystalline Solids*. **2004**, 336, 26.
31. Maldonado-Hódar, F.J., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C.; *Carbon* **1999**, 37, 1199.
32. Mayer, S.T., Pekala, R.W., Kaschmitter, J.L.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 446.
33. Lu, X., Caps, R., Fricke, J., Alviso, C.T., Pekala, R.W.; *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 188, 226.
34. Petricevic, R., Glora, M., Fricke, J.; *Carbon* **2001**, 39, 857.
35. Merzbacher, C.I., Meier, S.R., Pierce, J.R., Korwin, M.L.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 210.
36. Pekala, R.W., Alviso, C.T., Kong, F.M., Hulsey, S.S.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145, 90.
37. Pekala, R.W., Farmer, J.C., Alviso, C.T., Tran, T.D., Mayer, S.T., Miller, J.M., Dunn, B.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 74.
38. Petricevic, R., Glora, M., Fricke, J.; *Carbon* **2001**, 39, 857.
39. Berthon, S., Barbieri, O., Ehrbuger-Dolle, F., Geissler, E., Achard, P., Bley, F., Hecht, A., Livet, F., Pajonk, G., Pinto, N., Rigacci, A., Rochas, C.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 154.

40. Mendenhall, R. S., Andrews, G. R., Bruno, J. W., Albert, D. F.; *US Patent 6 090 861*, **2000**.
41. Zanto, E.J., Al-Muhtaseb, S.A., Ritter, J.A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 3151.
42. Lin, C., Ritter, J.A.; *Carbon* **1997**, 35, 1271.
43. Pekala, R.W.; *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221.
44. Barbieri, O., Ehrburger-Dolle, F., Rieker, T.P., Pajonk, G.M., Pinto, N., Rao, A.V.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 109.
45. Lin, C., Ritter, J.A.; *Carbon* **1997**, 35, 1271.
46. Kim, S.Y., Yeo, D.H., Lim, J.W., Yoo, K., Lee, K., Kim, H.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **2001**, 34, 216.
47. Despetis, F., Barral, K., Kocon, K., Phalippou, J.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2000**, 19, 829.
48. Pekala, R. W., Mayer, S. T., Kaschmitter, J. L., Kong, F. M. in *Sol-Gel Processing and Applications* (Ed: Y. A. Attia), New York **1994**, p. 369.
49. Saliger, R., Fischer, U., Herta, C., Fricke, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 81-85.
50. Petricevic, R., Glora, M., Fricke, J.; *Carbon* **2001**, 39, 857.
51. Liang, C., Sha, G., Guo, S.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 271, 167.
52. Qin, Guo, S.; *Carbon* **1999**, 37, 1168.
53. Saliger, R., Bock, V., Petricevic, R., Tilloston, T., Geis, S., Fricke, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 221, 144.
54. Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T., Suzuki, T.; *Carbon* **1999**, 37, 2049.
55. Yamamoto, Y., Sugimoto, T., Suzuki, T., Mukai, S.R., Tamon, H.; *Carbon* **2002**, 40, 1345.
56. Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T., Suzuki, T.; *Carbon* **2000**, 38, 1099.
57. Kaschmitter, J. L., Mayer, S.T., Pekala, R.W.; *US Patent 5 789 338*, **1998**.

III. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LAS MUESTRAS

III.1. PREPARACIÓN DE LOS AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN

La preparación de los aerogeles orgánicos se llevó a cabo a partir de mezclas de resorcinol y formaldehído mediante la utilización de un catalizador según el método descrito por Pekala [1,2]. La relación molar de las mezclas fue $R/F = 0,5$. Las recetas utilizadas en la preparación de los aerogeles orgánicos se recogen en la Tabla II. 1. A la mezcla RF se le añadieron distintos catalizadores como son el carbonato sódico, carbonato potásico, ácido *p*-toluensulfónico (APTS) y ácido oxálico (AO). La relación molar R/C fue siempre 800 excepto en el caso de la utilización del ácido *p*-toluensulfónico donde la relación fue de 8000 debido a que la reacción de polimerización era demasiado rápida y la mezcla solidificaba inmediatamente.

Los reactivos utilizados, junto con su pureza y casa suministradora, han sido: resorcinol 98%, formaldehído 37% en agua y paraformaldehído 95% de Aldrich. Los catalizadores fueron carbonato sódico y carbonato potásico 99%, de Panreac, ácido *p*-toluensulfónico 99% y ácido oxálico, reactivo análisis, de Sigma. Los disolventes orgánicos empleados fueron metanol, etanol, acetona y tetrahidrofurano, para HPLC, de Panreac.

Las mezclas se agitaron hasta obtener una disolución homogénea y se vertieron en moldes cilíndricos de vidrio (45 cm de largo x 0,5 cm de diámetro interno) cerrados por un extremo. Los moldes se sellaron y se sometieron a un tratamiento térmico consistente en un día a 25 °C, seguido de otro a 50 °C y otros cinco a 80 °C.

Tras la polimerización, los geles se cortaron en pellets de 5 mm y se sometieron a un intercambio de disolvente con acetona durante una semana. A continuación se introdujeron los geles impregnados en acetona en un aparato para secado supercrítico

modelo Microtech CPD7501 de la casa Polaron, donde se intercambi6 la acetona por CO₂ l6quido a -20 °C y una presi6n de 7,4 MPa. Una vez eliminada la acetona, se elev6 la temperatura hasta 45 °C y la presi6n a 11 MPa, condiciones en las cuales el CO₂ es un fluido supercr6tico. De esta forma se elimin6 el disolvente sin que se produjese un colapso de la porosidad ni de la estructura. Los aerogeles org6nicos se designar6n en el texto a6nadiendo las letras -AO al nombre del aerogel de carb6n.

Los aerogeles org6nicos se sometieron, posteriormente, a una pir6lisis en un horno tubular en atm6sfera de N₂. Se emple6 un flujo de 100 cm³/min y una velocidad de calentamiento de 1,5 °C/min hasta 900 °C, manteniendo esta temperatura durante cinco horas. Estos aerogeles de carb6n se designaron con distintas letras, como se indica en la Tabla II.1.

Por 6ltimo, se seleccionaron algunas muestras para su activaci6n en CO₂. Los aerogeles seleccionados se introdujeron en un horno que se calent6 hasta 800 °C con un flujo de CO₂ de 100 cm³/min, manteniendo la temperatura durante tiempos variables para obtener distintos grados de activaci6n. Las muestras activadas se denominaron con la letra de la muestra de partida, seguido del porcentaje de quemado.

TABLA III.1: Recetas usadas en los aerogeles monolíticos de carbón.

Muestra	Formaldehído	Resorcinol	Catalizador		Agua	Otros disolventes
	moles	moles	moles		(mL)	(mL)
A	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Na ₂ CO ₃	26,7	0
B	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	15,3	0
C	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	24,5	2,27 EtOH
D	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	24,5	2,27 THF
E	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-5}$	APTS	26,7	0
F	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	11,4	12,89 EtOH + 2,27 MeOH
I	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Ác. oxálico	26,7	0
J	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Na ₂ CO ₃	24,5	2,27 MeOH
K	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	13,1	2,27 MeOH
L	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	26,7	--
M	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	24,5	2,3 Acetona
O	0,224	0,112	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Na ₂ CO ₃	15,3	0

III.2. CARACTERIZACIÓN. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.

Los aerogeles monolíticos de carbón preparados, así como algunos aerogeles orgánicos, se han caracterizado mediante diferentes técnicas experimentales con objeto de conocer sus áreas superficiales, texturas porosas, morfologías y propiedades mecánicas. Así, el área superficial y porosidad se ha estudiado mediante adsorción física de gases (nitrógeno y CO₂), porosimetría de mercurio y dispersión de rayos-X a ángulo pequeño y amplio (*Small- and wide-angle X-ray scattering, SAXS-WAXS*). La morfología se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, el análisis químico de las muestras se realizó a partir termogravimetría (TG). Las propiedades mecánicas de las muestras se han deducido a partir del estudio de las curvas esfuerzo de compresión-deformación de los aerogeles monolíticos de carbón.

Para la aplicación de estas técnicas a la caracterización de las muestras es necesario conocer las variables que tienen lugar así como su fundamento. En este apartado se describirán las técnicas que se emplearon, desarrollando sus fundamentos teóricos, así como las teorías empleadas en el análisis de los resultados. Las técnicas usadas más convencionales se describirán con mayor brevedad.

III.2.1. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

Las muestras se han estudiado mediante adsorción física de nitrógeno y dióxido de carbono a -196 y 0 °C respectivamente. Las isotermas de adsorción se obtuvieron en un aparato volumétrico convencional construido en vidrio pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, junto con un medidor de presión tipo Baratrón. Para ello

se colocó, en un bulbo de vidrio, alrededor de 0,1g de muestra seca y se desgasificó toda una noche a 110 °C en vacío dinámico de aproximadamente 10^{-6} mbar. El alto vacío se consiguió con una bomba rotatoria y una difusora de aceite con trampa fría de nitrógeno líquido. Los adsorbatos fueron nitrógeno (99,999%) y dióxido de carbono (99,999%) suministrados por Air Liquide.

i. Ecuación de BET

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller [3,4], conocida como ecuación BET, enfoca la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. En esta ecuación se amplía el concepto desarrollado por Langmuir [5] sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas.

Es importante señalar que esta ecuación se obtuvo para un modelo de adsorción en multicapas en sólidos no porosos cuando la extensión de la superficie del sólido es muy grande comparada con el tamaño de la molécula adsorbida.

La isoterma de adsorción [6] se puede expresar mediante la siguiente ecuación (III.1):

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (III.1)$$

en la que, además de la presión (P), la presión de saturación del adsorbato (P_0) y el volumen de gas (V) adsorbido a la presión P, existen dos constantes: V_m , que es el volumen correspondiente a la monocapa, y C. Al representar gráficamente $P/V(P_0-P)$ frente a P/P_0 se obtiene una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducen los correspondientes valores de V_m y C [7].

Un aspecto muy interesante a considerar respecto a la teoría BET es el papel jugado por el parámetro C , que viene dado por la ecuación anterior. Termodinámicamente hablando, C se relaciona con los tiempos de residencia de las moléculas en la superficie, según (III.2):

$$C = \frac{t}{t_1} \quad (\text{III.2})$$

donde T y T_1 son los tiempos de residencia de la molécula sobre la superficie y sobre la primera capa, respectivamente. Frenkel supone, a partir de razonamientos de termodinámica estadística, que los tiempos de residencia t y t_1 son dependientes del calor de adsorción [8].

El parámetro C da, por lo tanto, una idea del tiempo de vida media del adsorbato en la superficie. Si C fuese grande, el tiempo de residencia del adsorbato sería grande, lo que indicaría un potencial de interacción superficial alto.

A pesar de lo comentado anteriormente, la ecuación BET se aplica a las isotermas de N_2 a -196 °C en carbones microporosos para obtener el volumen de la monocapa y, a partir de él, el área superficial aparente del sólido. Si se conoce el área ocupada por una molécula [9] de N_2 a -196 °C, que es de $0,162 \text{ nm}^2$, se podrá calcular el área superficial aparente mediante la ecuación (III.3):

$$S_{N_2} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = V_m (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \cdot \frac{1(\text{mol})}{22400(\text{cm}^3)} \cdot N_A \left(\frac{\text{molec}}{\text{mol}} \right) \cdot 0,162 \left(\frac{\text{nm}^2}{\text{molec}} \right) \cdot 10^{-18} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{nm}^2} \right) \quad (\text{III.3})$$

donde V_m es el volumen de la monocapa, y N_A el número de Avogadro.

ii. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La teoría de potencial, formulada cuantitativamente por Polanyi [10] y desarrollada posteriormente por Berenyi, considera que existe un campo de potencial en la superficie de un sólido, en el cual las moléculas de adsorbato “caerían” desde un punto dado situado a una distancia b_i de la superficie. Como todos los puntos a una distancia b_i tendrán el mismo potencial (ϕ_i), se forman superficies equipotenciales que delimitarán diversos espacios (o volúmenes) de adsorción, según valores crecientes de ϕ_i con el acercamiento a la superficie. Cuando estos espacios se llenan con el adsorbato, a una presión P y a una temperatura T , el potencial de adsorción (ϕ_i), parámetro característico del campo de fuerzas de atracción del adsorbente, se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de ella. Este potencial de adsorción corresponderá, por tanto, a un aumento de energía libre experimentado por el adsorbato (tomando como estado patrón el valor de la energía libre del adsorbato en estado líquido) a la temperatura T de adsorción, en equilibrio con su vapor saturado a una presión P_0 .

Toda la teoría de Dubinin [11] se basa en la de Polanyi, sobre todo en el hecho de que los microporos se caracterizan por el llenado de su volumen con adsorbato en estado similar al líquido. Este modelo de adsorción es diferente al que implica el método BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. Por eso, en sólidos microporosos, tiene más sentido el concepto de volumen de poros que el de área superficial. La expresión matemática que describe la isoterma de adsorción según esta teoría viene dada por la ecuación de Dubinin-Radushkevich (III.4):

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{BE_0} \right)^2 \right] \quad (III.4)$$

donde W es el volumen de gas adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio P/P_0 , W_0 es el volumen de microporos y A es el trabajo molar diferencial ($A = RT \ln(P_0/P)$). Los parámetros E_0 y β son específicos del sistema adsorbato-adsorbente. E_0 es la energía característica de adsorción, la cual está inversamente relacionada con L_0 (anchura media de los microporos). Por convenio se tomó el valor de $\beta = 1$ para el benceno (vapor que se toma como estándar). En el caso del N_2 a -196 °C se toma $\beta = 0,33$ y para el CO_2 a 0 °C $\beta = 0,35$ [12,13]. Los volúmenes molares del N_2 y el CO_2 utilizados a esas temperaturas fueron $34,65$ cm^3/mol y $43,01$ cm^3/mol , respectivamente [14].

Al aplicar logaritmos a la ecuación (III.4) se obtiene una recta cuya intersección con el eje de ordenadas da el valor del volumen de microporos, W_0 . La pendiente de dicha recta permite conocer la energía característica, la cual está inversamente relacionada con L_0 . Así, se han conseguido distintas ecuaciones empíricas que relacionan ambos valores a partir del estudio de las isothermas de un gran número de carbones. Stoeckli propuso [15] la siguiente ecuación (III.5):

$$L_0(nm) = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4kJ/mol)} \quad (III.5)$$

Esta ecuación es válida para valores de E_0 entre 42 y 20 kJ/mol. Para valores de E_0 menores se utilizó la ecuación de Dubinin (III.6) [16]:

$$L_0(nm) = \frac{24}{E_0(kJ/mol)} \quad (III.6)$$

La información facilitada para la caracterización de la microporosidad mediante adsorción de gases (CO_2 a 0 °C y N_2 a -196 °C) es complementaria. Al aplicar las

ecuaciones anteriores en materiales microporosos, podemos encontrarnos distintas situaciones [17,18]:

- En el caso de carbonizados y carbones con un bajo grado de activación, el volumen de microporos obtenido con N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ puede ser menor que el volumen de microporos con CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se debe a que existen constricciones a la entrada de los microporos que restringen el acceso del N_2 a su interior debido a la baja temperatura a la que se lleva a cabo la adsorción. Sin embargo, al realizarse la adsorción de CO_2 a mayor temperatura, éste puede acceder a estos microporos. En este caso se dice que la adsorción es activada.
- En carbones con un grado de activación medio, generalmente el volumen de microporos de N_2 es similar al de CO_2 , por lo que la accesibilidad de ambos adsorbatos es la misma. En este caso no existen constricciones debido al mayor grado de activación de los carbones y se puede considerar que hay una distribución homogénea del tamaño de los microporos.
- En carbones con un alto grado de activación, en los que se produce una distribución muy ancha en el tamaño de los microporos, desde ultra hasta supermicroporos, el volumen de microporos encontrado con N_2 es superior al de CO_2 . Esta diferencia se debe a la gran diferencia en la presión de saturación que existe entre ambos adsorbatos. Por esto, el N_2 llena todo el volumen de microporos mientras que el CO_2 solo llena los microporos más estrechos (menores de $0,7\text{ nm}$ en anchura) o ultramicroporos.

iii. Método α de Sing

Cuando la distribución de la microporosidad de los carbones es muy amplia, se pueden utilizar métodos basados en la comparación con patrones para determinar

volúmenes de microporos y superficies no microporosas de los carbones. Así, el método alfa se basa en la comparación de la isoterma de una muestra con una isoterma patrón de un material no poroso. Aunque puede ser aplicado a las isotermas de cualquier adsorbato, sin embargo se suele aplicar a las isotermas de adsorción de N_2 a -196 K.

La base de este método [19], por lo tanto, es la representación de α , definido como el cociente V_{ads}/V_S , donde V_{ads} es el volumen adsorbido a cada presión relativa y V_S es el volumen adsorbido a una presión relativa dada, s . En este caso la presión relativa s se tomó como 0,4, ya que a esa presión relativa, para N_2 a -196 °C, la formación de la monocapa y el llenado de los microporos se han completado, mientras que no da tiempo a que se pueda producir el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos. El uso de la de curva α estándar tomada como referencia permite determinar la superficie externa de un sólido, así como el volumen de los microporos.

Si no existen fenómenos de condensación capilar en mesoporos ni existen microporos (muestra no porosa), la representación de V_{ads} frente a α da lugar a una recta del tipo (III.7):

$$W_0(\alpha) = b \cdot \alpha \quad (III.7)$$

siendo $W_0(\alpha)$ el volumen de microporos y b la pendiente de la representación. Las desviaciones por encima de la línea recta de esta representación ponen de manifiesto la presencia de condensación capilar. Por otro lado, las desviaciones por debajo de la línea recta muestran la existencia de microporosidad en la muestra.

Como isoterma de referencia se utilizó un carbón poco activado en dióxido de carbono procedente de hueso de aceituna y carbonizado a 1827 °C. Este carbón presenta una superficie específica de $4,4$ m^2/g y un valor de C (ecuación BET) de 350.

Puesto que la superficie específica del patrón es conocida (a partir del método BET o cualquier otro), la superficie específica del material se puede calcular mediante comparación de las dos pendientes (b' para el caso de la muestra problema y b_{ref} para el patrón utilizado) de ambas representaciones α , según la ecuación III.8

$$S_{ext} = \frac{b'}{b_{ref}} \cdot S_{ref} \quad (III.8)$$

III.2.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Una de las técnicas utilizadas para determinar la meso y macroporosidad es la porosimetría de mercurio. Esta técnica permite conocer el volumen y la distribución de los poros mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión, así como la densidad de partícula. Cuando un sólido se sumerge en un líquido que no moja su superficie, como es el mercurio, no puede entrar en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre cierta presión externa que fuerce la entrada en estos. Cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor deberá ser la presión que se haya de suministrar al líquido para que pueda penetrar en la porosidad.

La presión externa se relaciona con el tamaño de poro mediante la ecuación desarrollada por Washburn [20], según la cual el radio del poro (suponiendo poros cilíndricos) llenado con mercurio es inversamente proporcional a la presión ejercida según la expresión (III.9):

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P} \quad (III.9)$$

donde p es la presión total ejercida, σ la tensión superficial del mercurio, θ el ángulo de contacto del mercurio con las paredes del poro y r el radio del propio poro. El mercurio es

un líquido que no moja la superficie del poro, y tiene un ángulo de contacto situado entre 135° y 150°. Los valores aquí utilizados fueron: $\sigma = 480 \text{ mNm}^{-1}$ y $\theta = 140^\circ$. Empleando una presión de 275,6 MPa podemos obtener volúmenes de poros con diámetro mayor de 7,4 nm.

El equipo experimental utilizado ha sido un porosímetro de mercurio Quantachrome Autoscan 60. Este equipo está conectado con un sistema informático que guarda y procesa los datos mediante un *software* de la casa Quantachrome de acuerdo con la ecuación de Washburn.

III.2.3. DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO

Desde la aparición de las técnicas de dispersión a ángulo pequeño (Small Angle Scattering, SAS), éstas se han utilizado para caracterizar la estructura de materiales a escala nanométrica [21-27]. Existen dos técnicas que utilizan la *dispersión a ángulo pequeño*: cuando la radiación utilizada son rayos-X, la técnica recibe el nombre de SAXS, mientras que cuando se emplean neutrones, la técnica se denomina SANS (Small Angle Neutrons Scattering). El intervalo de trabajo de ambas técnicas es similar, sin embargo se diferencian en la forma de interactuar con la materia y la energía de la radiación [28].

La técnica de SAXS permite obtener información sobre la porosidad en una muestra debido a las diferencias entre densidad electrónica de dos fases (matriz carbonosa y porosidad). Las técnicas de dispersión permiten obtener información de objetos en un intervalo de tamaños situado entre 1 y 200 nm [28]. En la técnica de SAXS, la radiación incidente, tras ser dispersada elásticamente por la materia, es recogida por un detector CCD. De esta forma, se obtiene una relación entre la intensidad

y el ángulo dispersado que se puede analizar para obtener información acerca del tamaño, forma y orientación de los componentes del sólido [29-31].

Los experimentos de SAXS y WAXS se realizaron en el ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*), Grenoble, Francia, y en el *Laboratoire de Spectrométrie Physique*, Sant Martin d'Herès, respectivamente.

El ESRF fue el primer centro que utilizó la radiación sincrotrónica de tercera generación [32], mediante la aceleración de electrones de alta energía desviados por campos magnéticos intensos. La luz sincrotrónica producida en el ESRF consiste en rayos-X de intensidad muy elevada, en torno a 10^{12} veces más intenso que las fuentes utilizadas en hospitales y laboratorios. La arquitectura del centro, Figura II.1, se divide en tres aceleradores:

- Preinyector: Es un acelerador lineal donde se producen electrones y se aceleran hasta 200 MeV. El preinyector suele existir en todos los sincrotrones como fase previa para la producción e introducción de electrones con energía muy elevada.
- Sincrotrón Impulsor (*booster*). El preinyector introduce el haz de electrones en el booster, que consiste en una circunferencia de 300 m de longitud. Una vez aquí los electrones se aceleran hasta alcanzar una energía de 6 GeV antes de ser introducidos en el Anillo almacén. Las características del *booster*, una frecuencia de 10 Hz y una baja emitancia (*low natural beam emittance*), permiten asegurar un llenado rápido del anillo almacén.
- Anillo almacén: Este sector es el mayor de las instalaciones del ESRF. Consiste en una circunferencia de 844,4 metros de longitud y su objetivo es el almacenaje del haz de electrones de 6 GeV que ha sido introducido desde el *booster*. A lo largo de

este anillo se encuentran las distintas estaciones que utilizan el haz de electrones de alta energía para la producción de rayos-X.

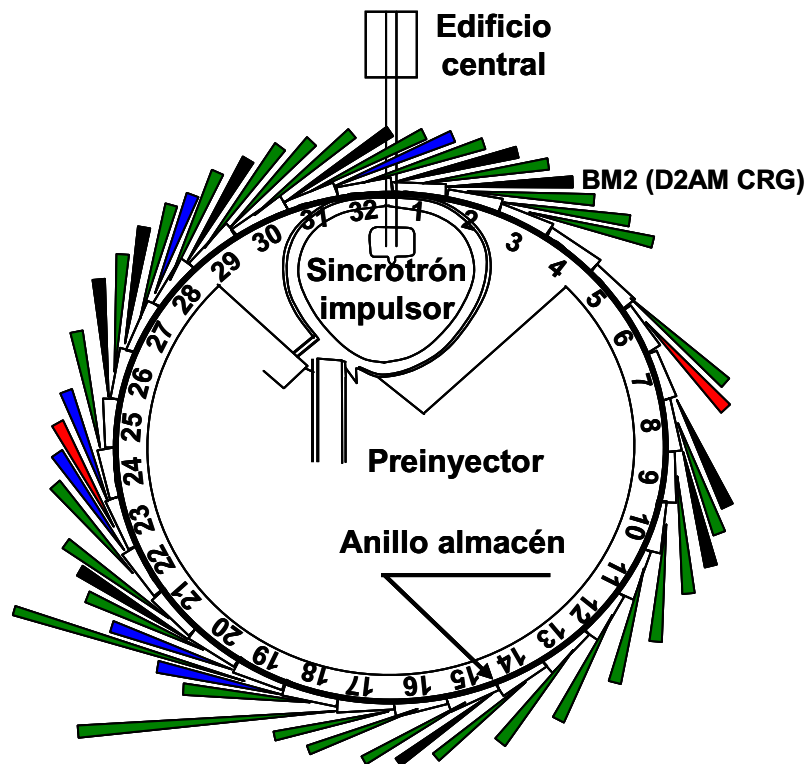


Figura III.1. Esquema del ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) en Grenoble.

El ESRF cuenta con 46 estaciones independientes. La línea que se utilizó fue la BM2 (D2AM CRG), dedicada a estudios estructurales de materiales. Permite ajustar la energía de la radiación entre 5 y 25 keV, con una posición de foco fija mediante el diseño de un sistema óptico simétrico. Esta óptica consiste en dos cristales monocromadores con enfoque sagital (generalmente Si(111) aunque es posible la utilización de Si(311)) situado en un sistema compacto. El instrumental ha sido diseñado para el estudio de

SAXS en continuo y para tener un rayo de alta intensidad y poca divergencia. El entorno de trabajo es flexible y permite instalar distintos soportes para el estudio de las muestras.

Para la obtención de información acerca de la microporosidad, así como del tamaño de las partículas primarias de los aerogeles de carbón, se debe recurrir bien a una radiación con una longitud de onda elevada o bien a un ángulo de dispersión (θ) bajo. No es recomendable utilizar radiaciones con elevada longitud de onda debido a que la absorbancia en este caso es mucho mayor, por lo que la mejor opción para el estudio de la nanoestructura será la utilización de dispersión de radiación a ángulo pequeño. Por otro lado, para obtener información estructural de las muestras, se debe recurrir a la dispersión de radiación a ángulo mayor, hasta 60° .

La energía de la radiación electromagnética viene dada por la ecuación de Planck (III.10):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{(III.10)}$$

donde E es la energía, λ la longitud de onda, h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío.

Un fotón con una longitud de onda de $1,0 \text{ \AA}$ tendrá una energía cercana a $12,40 \text{ keV}$, por lo que la interacción de los rayos-X con la materia puede suponer un calentamiento que lleve a una degradación de la muestra cuando se trate de material sensible.

Los experimentos de SAXS se realizaron situando el detector a dos distancias distintas para poder cubrir un mayor intervalo del vector de dispersión q , definido según la ecuación (III.11)

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta/2) \quad (\text{III.11})$$

donde λ es la longitud de onda y θ el ángulo de la dispersión. La energía del rayo incidente se fijó en 12.40 keV ($\lambda = 1 \text{ \AA}$) y las distancias muestra-detector en 81,4 y 212,8 cm. El *beam stop* consistió en un disco de plomo de 1,5 mm de grosor. Se utilizó un detector CCD (Princeton Instruments) con un tamaño de píxel efectivo de 50 μm , refrigerado por un dispositivo de efecto Peltier. Las curvas de Intensidad $I(q)$ obtenidas mediante promedio azimutal se corrigieron de la distorsión de rejilla (*grid distortion*), *dark current*, y dispersión de fondo.

Los experimentos de WAXS se realizaron con un tubo de rayos-X ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), un monocromador de grafito y un goniómetro Philips PW 1835 trabajando en una geometría Debye-Scherrer. La apertura del detector multicanal utilizado (Raytech) fue de 16° en 2 θ (800 canales). Los pasos 2θ se dispusieron a $0,1^\circ$ y el tiempo de medición en 45s por paso. Las medidas se corrigieron a partir de la dispersión del capilar vacío y de la dispersión del disolvente puro en el caso de las muestras húmedas.

Los experimentos de SAXS y WAXS se llevaron a cabo con muestras secas y húmedas. Para ello, los aerogeles orgánicos y los aerogeles de carbón se molturaron en un mortero de ágata y se introdujeron en capilares de cuarzo, de 80 mm de longitud y 0,01 mm de pared, facilitados por Glas Technik&Konstruktion, donde fueron desgasificados en condiciones de alto vacío antes de ser sellados. Las muestras húmedas se prepararon mediante exposición a vapores de benceno y *m*-xileno a una presión relativa $P/P_0=1$. Tras dos días de equilibrio, los capilares se llenaron con el respectivo disolvente antes de proceder a su sellado.

Teoría

Cuando la radiación interacciona con la materia se produce, además de otros fenómenos como la absorción, una dispersión elástica de la misma provocada por elementos con un tamaño similar a la longitud de onda de la radiación. Para el análisis de los datos obtenidos mediante esta técnica es necesaria la introducción de los conceptos que comentaremos a continuación. En la Figura III.2 se refleja una proyección bidimensional de la dispersión de un haz de rayos-X monocromático por un elemento puntual.

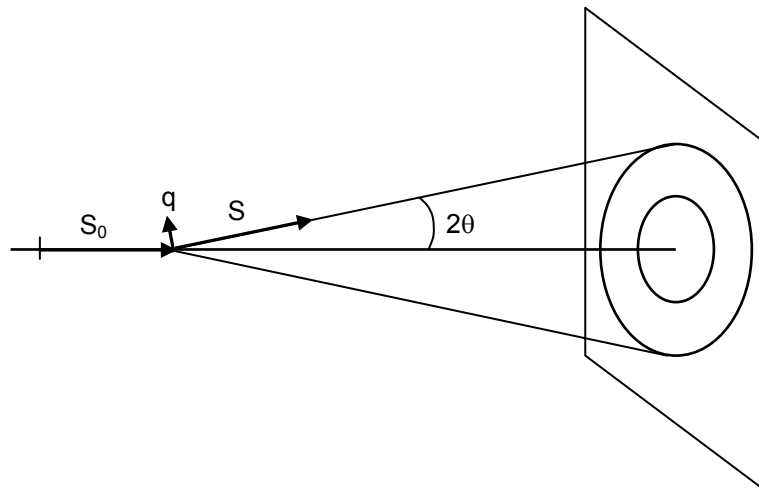


Figura III.2. Proyección bidimensional de la dispersión de un haz de rayos-X monocromático por un elemento puntual.

Vector de dispersión q

Los vectores de onda de las ondas incidente y dispersada son \vec{s}_0 y \vec{s} respectivamente. El ángulo de dispersión es 2θ . El vector q , según la Figura II.2, define el cambio de dirección del vector de onda incidente, s_0 , debido a la dispersión. El módulo del vector de onda s_0 se define como $|\vec{s}_0| = 2\pi / \lambda$. Puesto que se trata de dispersión elástica, el módulo del vector no se verá alterado. Así, el módulo de dispersión vendría dado por la ecuación (III.12):

$$|\vec{q}| = |\vec{s} - \vec{s}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (\text{III.12})$$

las dimensiones de q son longitud⁻¹ y suele expresarse como Å^{-1} .

A partir de la ecuación (III.12) y la ley de Bragg (III.13), la cual relaciona el tamaño del objeto dispersante con el ángulo de la dispersión,

$$\lambda = 2d \text{sen}\theta \Rightarrow \frac{\lambda}{2 \text{sen}\theta} = d' \quad (\text{III.13})$$

donde d' es la distancia entre dos puntos, θ es el ángulo de dispersión y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Combinando las ecuaciones III.12 y III.13 se obtiene la expresión (III.14):

$$d' = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{III.14})$$

donde d' es el tamaño del elemento dispersante. Los objetos con tamaño situado entre $2\pi/q_{\min}$ y $2\pi/q_{\max}$ pueden ser estudiados en el intervalo de q_{\min} a q_{\max} .

Término de Contraste

La dispersión de rayos X a ángulo pequeño solo existe cuando en el material se encuentran regiones con diferentes densidades electrónicas. La densidad de dispersión de rayos-X de un material es la suma de las dispersiones de todos los átomos, ecuación (III.15) [28,33,34]:

$$\rho_e = \sum_i b_i \frac{dN_A}{M} = N_A r_e d \sum_i N_i Z_i / \sum_i N_i M_i \quad (\text{III.15})$$

donde b_i es la dispersión de cada átomo, d es la densidad del material dispersante, N_A el número de Avogadro, r_e el radio electrónico, Z y M el número y la masa atómica respectivamente. Las dimensiones de ρ son longitud⁻².

En un sistema de dos fases, medio dispersante (fase 1) y partículas o poros (fase 2) distribuidos en la matriz, el contraste en la dispersión se define [28] como el cuadrado de la diferencia entre los valores de ρ_e , ecuación (III.16):

$$(\Delta\rho_e)^2 = (\rho_{e1} - \rho_{e2})^2 \quad (\text{III.16})$$

La intensidad dispersada es proporcional al contraste, de manera que la forma de la curva de dispersión no varía si el medio en contacto con la muestra cambia. De esta forma, la intensidad de la curva será directamente proporcional a la diferencia de densidades electrónicas del material, es decir, del contraste entre las fases.

Aproximación de Guinier

Para objetos isométricos (esferas, cubos, cilindros) a valores bajos de q , Guinier demostró que:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} \propto (\Delta\rho_b)^2 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{siempre que } qR_g < 1 \quad (\text{III.17})$$

o lo que es lo mismo [36]:

$$I(q) = I_0 \exp\left[-\frac{(qR_G)^2}{3}\right] \quad (\text{III.18})$$

donde R_G , radio de Guinier, es el radio de giro de la partícula. El radio de giro corresponde al radio de inercia de la mecánica clásica y viene dado por la ecuación (III.19):

$$R_G = \sqrt{\frac{\int r^2 \rho_e(r) dV}{\int \rho_e(r) dV}} \quad (\text{III.19})$$

La aplicación de logaritmos a la ecuación (III.18) hace que esta se ajuste a una línea recta en el intervalo de aplicabilidad de la aproximación de Guinier, ecuación (III.20):

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{(qR_G)^2}{3} \quad (\text{III.20})$$

de cuya pendiente podemos obtener el valor R_G . En el caso de una partícula esférica, el diámetro de partícula, d_c , se puede calcular según la expresión (III.21):

$$d_c = 2R_G \sqrt{\frac{5}{3}} \quad (\text{III.21})$$

Por lo tanto, a partir de esta aproximación, se puede calcular el tamaño medio de las partículas primarias que conforman el aerogel.

Aproximación de Porod e Invariante Q

La dispersión en un intervalo de valores altos de q , producida por un material en experimentos de SAXS, es directamente proporcional a la superficie interfacial S_x . Así, la aproximación de Porod [37] afirma que existe una relación entre $I(q)$ y q^{-4} según la expresión (III.22):

$$I(q) = Kq^{-4} \quad \text{donde:} \quad K = \lim_{q \rightarrow \infty} \{I(q)q^4\} \quad \text{(III.22)}$$

donde:

$$K = S_x 2\pi(\Delta\rho)^2 \quad \text{(III.23)}$$

La relación entre $I(q)$ vs. q en el intervalo de valores elevados de q queda definida por la ley de Porod y es válida siempre que $qR \geq 4$, donde R es el tamaño del objeto dispersante [38].

Cuando el calibrado de la intensidad no se puede realizar convenientemente por medio de un estándar, como es en el caso de muestras pulverulentas, la determinación del área superficial suele realizarse siguiendo el método de la invariante Q , según la ecuación (III.24).

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad \text{(III.24)}$$

La superficie por unidad de volumen (en m^2/cm^3) se calcula entonces a través de la ecuación (II.25):

$$S_v = \frac{A}{V} = 10^4 \pi \phi (1 - \phi) \frac{K}{Q} \quad (\text{III.25})$$

donde ϕ es la fracción volumétrica de carbón y K es la constante de la ley de Porod que describe la dispersión producida por la superficie.

El área superficial S_{SAXS} (expresada en m^2 por gramos de muestra) se obtiene según la ecuación (III.26):

$$S_{SAXS} = 10^4 \pi \phi (1 - \phi) \frac{K}{Q d_{app}} \quad (\text{III.26})$$

Debido a que las muestras con las que se trabajó son microporosas, el dominio de la ley de Porod solapa con la dispersión provocada por la estructura interna. En una primera aproximación, se asumió que esta señal $b(q)$ era constante e igual a b [39-42]. De esta forma, la intensidad total sería:

$$I(q) = Kq^{-4} + b \quad (\text{III.27})$$

Así, el valor de Q de la ecuación (III.24) se calcularía según la expresión (III.28):

$$Q = \int_0^\infty (I(q) - b)q^2 dq \quad (\text{III.28})$$

El valor de Q es sensible a los límites superior e inferior de la ecuación (III.28). La contribución del límite superior se determinó utilizando la ecuación (III.29):

$$\int_{q_{\max}}^\infty (I(q) - b)q^2 dq = \int_{q_{\max}}^\infty \frac{K}{q^2} dq = \frac{K}{q_{\max}} \quad (\text{III.29})$$

donde q_{max} es el valor de q a partir del cual la contribución de la dispersión provocada por la estructura carbonosa no se puede despreciar. El límite inferior se puede considerar como $q = 0$ si suponemos que la ecuación de Guinier describe $I(q)$ cuando $q \rightarrow 0$. En todos los casos se verificó que la diferencia en los valores de Q obtenidos por este método y los obtenidos mediante integración de los datos experimentales, por encima del límite $q_{min}=1.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, no superaba el 1%. De esta manera, Q se puede calcular según la ecuación (III.30):

$$Q = \Delta q \sum_{q_{min}}^{q_{max}} (I(q) - b)q^2 + K / q_{max} \quad (III.30)$$

Por último, el valor de Q se puede utilizar como un factor de normalización para las curvas de SAXS, permitiendo la comparación de distintas muestras.

Variación de Contraste

La técnica de la variación de contraste (CV) consiste en el cambio del término $(\Delta\rho_e)^2$. Esta variación se produce al realizar los experimentos de SAXS utilizando un disolvente en contacto con la muestra de tal forma que la densidad electrónica de la porosidad se ve alterada por la introducción de dicho disolvente. La técnica de variación de contraste se realizó mediante la impregnación de las muestras con benceno y *m*-xileno [41,42].

$$C_e = I_{húmeda}(q) / I_{seca}(q) = (\rho_{eC} - \rho_{BC})^2 / (\rho_{eC})^2 \quad (III.31)$$

De esta manera, al representar el cociente de la expresión (III.31), C_e , frente a q podemos obtener información sobre la accesibilidad de los disolventes a la porosidad y, por lo tanto, sobre la existencia o no de porosidad cerrada. Por otro lado, mediante la

utilización de la técnica de contraste es posible averiguar si existen cambios estructurales en el disolvente a partir de las variaciones en la densidad electrónica del mismo.

Suponiendo que la densidad del carbón y del disolvente es constante, el valor de C_e debe permanecer fijo por debajo de q_{max} . En el caso de que parte de la porosidad permanezca sin cubrir por el disolvente (porosidad no accesible al disolvente o cerrada), se observará un aumento en el valor C_e debido a la disminución de la densidad del adsorbato.

III.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La superficie de las muestras se observó mediante microscopía electrónica de barrido. Los aerogeles de carbón se depositaron sobre una gota de carbón coloidal y se recubrieron con carbono para mejorar su conductividad eléctrica. Pese a que los aerogeles de carbón pueden ser buenos conductores eléctricos, si se aplica gran número de aumentos con el microscopio, la muestra puede verse afectada y la imagen pierde resolución. El equipo utilizado fue un microscopio de alta resolución del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada de la casa LEO, modelo 1430-VP, con el que se puede llegar a aumentos de hasta 300.000 X.

III.2.5. TERMOGRAVIMETRÍA

Algunos de los aerogeles orgánicos se sometieron a una termogravimetría para estudiar la variación del peso de la muestra al incrementar la temperatura durante el proceso de pirólisis. Las termogravimetrías se llevaron a cabo en el Centro de

Instrumentación Científica de la Universidad de Granada con una termobalanza (TG) SHIMADZU modelo TGA-50H.

III.2.6. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los aerogeles monolíticos de carbón se han obtenido mediante el análisis de las curvas esfuerzo de compresión-deformación. El ensayo de compresión consiste en la aplicación de un esfuerzo uniaxial en el eje vertical del monolito cilíndrico hasta provocar la rotura del material.

Para la realización del ensayo se produce una deformación del material, con una velocidad de deformación constante, midiéndose el esfuerzo que hay que realizar para mantener dicha deformación. En el ensayo mecánico, ambas caras del cilindro deben ser perfectamente paralelas, por lo que los monolitos se trataron para una realización correcta del experimento. Las muestras a analizar consisten en cilindros con una relación de longitud/diámetro de 1,5. Estos ensayos se realizaron con una maquina de ensayos de la casa Shimazdu modelo AGS-J 10 kN utilizando una velocidad de deformación de 1mm/min, a temperatura ambiente y con una humedad

De los ensayos de compresión se puede obtener una gran información sobre las propiedades mecánicas del material al representar el esfuerzo de compresión frente a la deformación.

El esfuerzo de compresión se define según la Ecuación III.32:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{III.32})$$

donde F es la fuerza a la que se somete el monolito y A_0 su sección. Por otra parte, la deformación, ε , se define según la Ecuación III.33:

$$\varepsilon = \frac{l_0 - l}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{III.33})$$

siendo l la altura instantánea del monolito y l_0 su altura inicial.

En la curva esfuerzo de compresión-deformación se distinguen varias zonas y puntos que se van a estudiar a continuación.

Deformación elástica, módulo de Young, E :

En la primera zona de la curva (bajas deformaciones) se observa una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación. En ella el material sigue la ley de Hooke. De esta zona se puede obtener el módulo de elasticidad o de Young, que dará una idea de la capacidad de deformación elástica, no permanente, de dicho material (rigidez del material). Este parámetro se evalúa a partir de la pendiente de la curva esfuerzo de compresión-deformación en la zona lineal mediante la expresión III.34:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{III.34})$$

Esfuerzo máximo, R_M , y carga de rotura, R_F :

El esfuerzo o carga máxima se define como el máximo de la curva esfuerzo de compresión-deformación, mientras que la carga de rotura es el último esfuerzo que soporta el material antes de fracturarse. En los materiales estudiados en esta Tesis

Doctoral ambos puntos coinciden debido a que son materiales frágiles, así, el punto de rotura se encuentra en el punto de esfuerzo máximo.

Deformación en el punto de rotura, ϵ_R :

La deformación en el punto de rotura se define como la máxima deformación que admite el material antes de que se produzca su fractura macroscópica.

Tenacidad, τ :

La tenacidad es un concepto muy amplio, pero se puede definir como la capacidad de un material para absorber energía, por unidad de volumen, antes de su fractura. Por lo tanto, este parámetro se define como el área encerrada en la curva desde cero hasta la deformación en el punto de rotura y viene definido por la Ecuación III.35:

$$\tau = \int_0^{\epsilon_R} \sigma d\epsilon \quad (\text{III.35})$$

III.3. ADSORCIÓN EN RÉGIMEN DINÁMICO

En las últimas décadas se han publicado un gran número de artículos relacionados con el diseño y comportamiento de los lechos de carbón activado [43-46]. La metodología para abordar el estudio del diseño de las columnas puede variar en función del enfoque que se le de al sistema. En esta Tesis se ha aplicado un método de

macroaproximación, basado en el concepto de zona de transferencia de masa (ZTM) descrito originalmente por Michaels y col. [47] para resinas de intercambio iónico y, posteriormente, por Weber y Lukchis para lechos de carbón activado [48,49]. En este método se considera la resistencia global al proceso de adsorción de un flujo continuo. Esta resistencia viene indicada por su frente de transferencia de masa, el cual se caracteriza frecuentemente a partir de las curvas de rotura.

Concepto de zona de transferencia de masa:

En la Figura III.3 aparecen los principios básicos de este concepto, donde la concentración de entrada y salida de la columna se designan como C_0 y C , respectivamente. La ZTM es aquella zona en la cual el adsorbato es eliminado de la corriente gaseosa y se adsorbe en la superficie del adsorbente. Así, esta región de la columna se sitúa delante de la zona donde el adsorbente se encuentra saturado y es donde se está produciendo el proceso de adsorción.

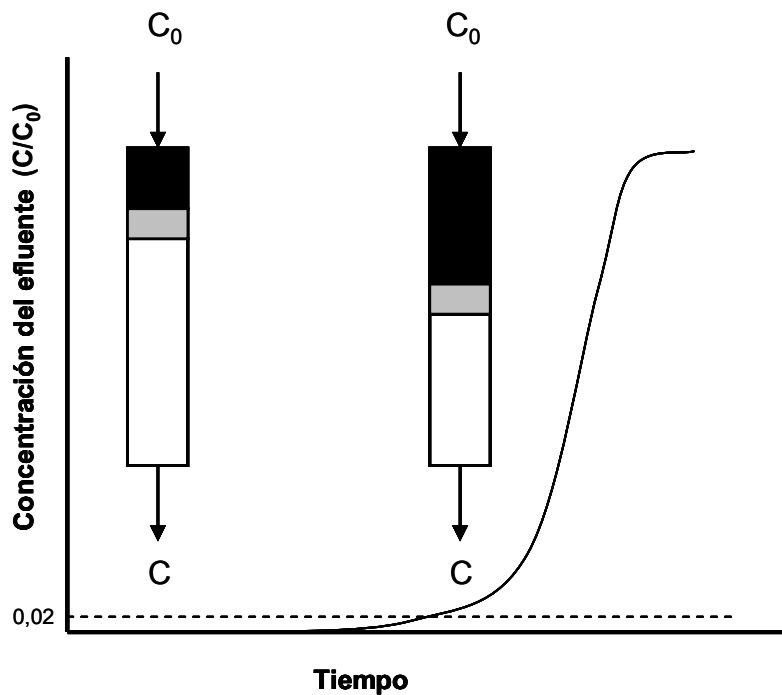


Figura III.3. Movimiento del frente de adsorción a través de un lecho adsorbente. La zona de transferencia de masa está dibujada en gris.

Cuando el flujo es continuo, la zona de transferencia de masa se mueve a lo largo de la columna, desde la zona de entrada del flujo de gas, hacia la región de salida. Si las características fisicoquímicas de los procesos se mantienen constantes durante el tiempo que dura el proceso, la zona de transferencia de masa se traslada a velocidad constante. Esta zona es característica del sistema, por tanto su longitud no varía mientras exista adsorbente libre de soluto

Determinación de las características de las columnas:

De las curvas de rotura se obtienen varios parámetros de las columnas, los cuales se utilizan para determinar los factores fisicoquímicos que influyen en el proceso de adsorción. Estos parámetros son:

- i) El volumen de rotura (V_B), es el volumen de efluente tratado hasta el punto de rotura de la columna. Se ha considerado, arbitrariamente, que este punto se alcanza cuando la concentración relativa del efluente es de 0,02. La cantidad adsorbida en el punto de rotura se denomina X_B y a saturación X_S .
- ii) La capacidad fraccional (ϕ) se define como la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en la ZTM en relación con la capacidad del adsorbente en esta zona. Es una medida de la eficiencia del adsorbente localizado dentro de la ZTM, de forma que cuanto mayor sea ésta mayor será el valor de ϕ . Los valores de ϕ se sitúan entre 0 y 1 y se obtienen según la ecuación (III.36) aplicada a la curva de rotura:

$$\phi = \frac{\int_{V_{0,02}}^{V_{1,00}} (C_0 - C) dV}{(V_{1,00} - V_{0,02})C_0} \quad (\text{III.36})$$

donde $V_{1,00}$ y $V_{0,02}$ son los volúmenes de disolución tratada hasta una concentración relativa del efluente de 1 y 0,02, respectivamente.

- iii) La altura de la zona de transferencia de masa (H_{ZTM}) es una medida de la velocidad de eliminación del adsorbato por el adsorbente. Cuanto mayor sea la facilidad de eliminación del adsorbato, menor será el valor de H_{ZTM} , por lo tanto, siempre se deberá trabajar en aquellas condiciones experimentales que favorezcan que este parámetro sea menor. Este parámetro es independiente de la altura del lecho y, generalmente, presenta pocas variaciones con C_0 , mientras que a velocidades de flujo mayores les corresponden mayores alturas. La H_{ZTM} se calcula a partir de la ecuación III.37:

$$H_{ZTM} = h \left(\frac{V_{1,00} - V_{0,02}}{V_{0,02} + (V_{1,00} - V_{0,02})\phi} \right) \quad (\text{III.37})$$

donde h es la altura del lecho.

Experimental:

Algunos aerogeles monolíticos de carbón se han seleccionado como adsorbentes en régimen dinámico de benceno, tolueno y *m*-xileno, compuestos orgánicos volátiles conocidos como BTX, como ya se ha indicado anteriormente: Para este estudio se emplearon columnas de vidrio de 7,5 mm de diámetro interno y 12 cm de longitud rellenas de los monolitos de aerogel de carbón. En uno de los extremos de la columna se situaba una placa de vidrio poroso para que el lecho del carbón permaneciese inmóvil durante el experimento. La Figura III.4 muestra una fotografía de una columna rellena

con uno de los aerogeles monolíticos de carbón. Las muestras se pretrataron, antes del proceso de adsorción en régimen dinámico, a 250 °C en un flujo de He ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 5 horas, con objeto de limpiar el lecho adsorbente.



Figura III.4 Fotografía de una columna rellena con uno de los aerogeles monolíticos de carbón.

Una vez acondicionada la columna, ésta se enfrió a 25 °C y se realizó la adsorción en régimen dinámico. Para ello se cambió el flujo de He por uno de aire seco ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) que contenía una concentración de 741 ppmv del contaminante a estudiar. Esta concentración se obtuvo burbujeando la corriente de aire seco a través de una trampa que contenía el hidrocarburo a la temperatura adecuada para dar la anterior concentración.

La salida de la columna se encontraba conectada a un cromatógrafo de gases, modelo Varian Chrompack CP-3800, con una columna de Supelco, modelo Bentone 34/DNDP SCOT y un detector FID que determinaba automáticamente, cada 15 minutos, la concentración C. A partir de estos datos se determinaron las curvas de rotura de las columnas, al representar la relación C/C_0 en función del tiempo.

Después de la adsorción de tolueno y *m*-xileno se estudió la regeneración de las columnas. Así, una vez que éstas se habían saturado se cambió la corriente de aire seco/hidrocarburo por otra de He, a 60 cm³/min, y se calentó a 250 °C manteniendo esta temperatura 25 °C y se realizó un nuevo ciclo de adsorción.

III.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Pekala, R. W.; *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221.
2. Pekala, R. W.; *US Patent* **1989**, 4873218.
3. Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1723.
4. Gregg, S. J., Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. London, **1982**.
5. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1368.
6. Brunauer, S.; En *The Adsorption of Gases and Vapours*. Princenton Univ. Press. Princenton, **1945**.
7. Sutherland, J.; En *Porous Carbon Solids*, p.1. Academic Press, Londres, **1967**.
8. Frenkel, J.; *Z. Phys.* **1924**, 26, 17.
9. Gregg, S. J., Sing, K. S. W.; En *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. London, **1982**.
10. Polanyi, M.; *Verh. Dtsh. Physik Gas* **1914**, 16, 101.
11. Dubinin M. M.; *Russ. J. Phys. Chem.* **1965**, 39, 697.
12. Dubinin M. M.; Zhukovskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk*, **1958**, 535.
13. Dubinin M. M.; Zhukovskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk*, **1959**, 1705.

14. Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., De la Casa-Lillo, M.A., Linares-Solano, A.; *Langmuir* **1998**, 14, 4589.
15. Stoekli, F.; En *Porosity in carbons - characterization and applications*, J. Patrick, Editor, Arnold, London, **1995**, pp. 67.
16. Dubinin, M. M.; *Carbon* **1985**, 23, 373.
17. Garrido, J., Linares-Solano, A., Martín-Martínez, J. M., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., Torregrosa, R.; *Langmuir* **1987**, 3, 76.
18. Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A.; En *Chemistry and Physics of Carbon*. Thrower, P. A. Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, **1989**; vol. 21, 1.
19. Gregg, S. J., Sing, K. S. W.; En *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press, **1982**.
20. Washburn, E.W.; *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1921**, 7, 115.
21. Tricker, M. J., Grint, A., Audley, G. J., Church, S. M., Rainey, V. S., Wrigh, C. J.; *Fuel* **1983**, 68, 1092.
22. Gethner, J.S.; *Journal of Applied Physics* **1986**, 59, 1068.
23. Sousa, J.C., Torriani, I.L., Luengo, C.A., Fusco, J.R., Cukierman, A.L.; *Journal of Applied Crystallography* **1991**, 24, 803.
24. Bóta, A.; *Journal of Applied Crystallography* **1991**, 24, 635.
25. Gibaud, A., Xue, J.S., Dahn, J. R.; *Carbon* **1996**, 34, 499.
26. Cody, G. D.; *Energy&Fuels* **1997**, 11, 495.
27. Benedetti, A.; *Journal of Applied Crystallography* **1997**, 30, 647.
28. Hoinkins, E.; En *Chemistry and Physics of Carbon*. Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1997**; vol. 25, p.75.
29. Schmidt, P. W.; En *Characterisation of Porous Solids*, 35. Unger, K. K. et al. Eds., Elsevier, **1988**.
30. Ramsay, J.D.F.; En *Characterisation of Porous Solids*, 1. Unger, K. K. et al. Eds., Elsevier, **1988**.
31. Guet, J. M., Lin, Q.; Linares-Solano, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; En *Characterisation of Porous Solids II*, 379. Rodríguez-Reinoso, F. et al. Eds. **1991**.

32. <http://www.esrf.fr>
33. Windsor, C. G.; *Journal of Applied Crystallography* **1988**, 21, 582.
34. Glatter, O., Kratky, O.; *Small Angle X-Ray Scattering*, Academia Press, **1982**.
35. Hoinkins, E.; En *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1997**, vol. 25.
36. Ramsay, J. D. F.; En *Characterisation of Porous Solids*, 35, Unger, K. K. et al. Eds., Elsevier, **1988**.
37. Ciccariello, S.; *Journal of Applied Crystallography* **1988**, 21, 117.
38. Ramsay, J. D. F.; En *Characterisation of Porous Solids*, 23, Unger, K. K. et al. Eds., **1988**.
39. László, K., Marthi, K., Rochas, C., Ehrburger-Dolle, F., Livet, F., Geissler, E.; *Langmuir* **2004**, 20, 1321.
40. Berthon-Fabry, S., Langohr, D., Achard, P., Charvier, D., Djurado, D., Ehrburger-Dolle, F.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 136.
41. Ehrburger-Dolle, F., Fairén-Jiménez, D., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Bley, F., Carrasco-Marín, F., Djurado, D., Moreno-Castilla, C., Morfin, I.; *Carbon* **2005**, 43, 3009.
42. Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marín, F., Djurado, D., Bley, F., Ehrburger-Dolle, F., Moreno-Castilla, C.; *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 8681.
43. Bais, N., Guernion, P.Y., Bouzaza, A., Laplanche, A.; *Environmental Engineering Science* **2005**, 22, 188.
44. Kim MB, Bae YS, Ahn H.; *Separation Science and Technology* **2004**, 39, 2951.
45. Das D., Gaur V., Verma N.; *Carbon* **2004**, 42, 2949.
46. Huang, CC., Lin, YC., Lu, FC.; *Separation Science and Technology* **1999**, 34, 555.
47. Michaels, A. J.; *Ind. Chem. Washington, D. C.* **1952**, 44.
48. Weber, W. J. Jr.; En *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New Cork, **1972**.
49. Luckchis, G. M.; *Chem. Eng.* **1973**, 80, 111.

**IV. MEDIDAS DEL ÁREA SUPERFICIAL Y
MICROPOROSIDAD DE LOS AEROGEL
MONOLÍTICOS DE CARBÓN A PARTIR DE LA
ADSORCIÓN DE GASES Y DE LA DISPERSIÓN
DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO**

El método más usual para la evaluación de la textura microporosa y el área superficial de los materiales carbonosos se basa en la adsorción de CO₂ a 0 °C y N₂ a -196 °C. Los resultados obtenidos con ambos gases son complementarios [1], pero además la comparación de estos resultados con los obtenidos a partir de medidas de SAXS [2], que es un método no intrusivo, puede dar una mayor información sobre la porosidad de los materiales de carbón y su desarrollo durante la activación de los mismos [3-7]. Así, mientras que la adsorción de gases no puede detectar la porosidad cerrada, el método de SAXS sí es capaz de detectar tanto la porosidad abierta como cerrada y puede dar, por lo tanto, valores mayores del área superficial aparente. Las medidas con variación de contraste, obtenidas mediante la inmersión de las muestras porosas en líquidos, permite discriminar entre porosidad cerrada y constricciones que impiden el acceso a los microporos de N₂ a -196 °C. Es también un método para obtener información sobre un posible comportamiento como tamiz molecular o sobre los efectos de la química superficial [8]. Por otra parte, a partir de las medidas de adsorción de gases, el valor del área superficial específica quedará subestimado cuando la anchura de la microporosidad sea demasiado estrecha como para acomodar una monocapa en cada pared del microporo. Al contrario, el valor puede quedar sobreestimado cuando la anchura del microporo sea de dos a cuatro veces mayor que el tamaño molecular del adsorbato.

Diversos autores [5-7,9-11] han combinado la adsorción de gases y las medidas de SAXS para determinar el área superficial de los aerogeles orgánicos y carbonosos. Los resultados obtenidos muestran que, dependiendo del método de síntesis de los geles orgánicos, los microporos podían ser o no accesibles al N₂ a -196 °C y al CO₂ a 0 °C [5-8]. En otros casos [6-7], los microporos fueron demasiado estrechos como para

acomodar una monocapa del adsorbato en cada pared del microporo. Pekala y col. [10] encontraron que, en aerogeles de carbón de elevada densidad y en aquellos pirolizados a temperaturas por encima de los 1050 °C, una parte de la microporosidad no era accesible al CO₂ a 0 °C. De acuerdo con los autores, este hecho se debía al crecimiento de microporos encapsulados en la matriz carbonosa de forma análoga a los que aparecen en los carbones vítreos. En otros casos [9,12], las medidas de SAXS han mostrado diferencias en la morfología de los aerogeles, presentando distintos radios de giro (R_G) de las partículas primarias, así como aspectos distintos en los agregados.

En este capítulo se presentará el estudio realizado de la evolución en el área superficial y la textura porosa de un aerogel de carbón, muestra J, activado con CO₂ a 800 °C, mediante una combinación de técnicas que incluyen la adsorción física de N₂ y CO₂ a -196 y 0 °C respectivamente, y SAXS-WAXS junto con CV. Este capítulo muestra como estas técnicas son complementarias, ya que permiten un análisis detallado de los resultados experimentales que permiten no caer en una interpretación impropia de los mismos. Finalmente, se realiza una discusión sobre la información obtenida debido a la presencia de microporosidad estrecha o cerrada y su evolución durante la activación con CO₂, así como la estructura de las moléculas del disolvente adsorbido en la microporosidad.

IV.1. MEDIDAS DE ADSORCIÓN

El método de preparación de la muestra J se describió previamente en el apartado III.1. A partir de este aerogel se prepararon los activados J14 y J35 hasta un 14 y un 35 % de quemado, respectivamente, tal y como también se indicó en el apartado III.1.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas sobre estos aerogeles de carbón se representan en la Figura IV.1. Éstas son típicas de sólidos microporosos con

una contribución importante de meso y macroporosidad. Los valores de S_{BET} obtenidos se muestran en la Tabla IV.1. Las representaciones del método α aplicado a estas isotermas se muestran en la Figura IV.2, y el correspondiente volumen de microporos, $W_0(\alpha)$, y la superficie externa, S_{ext} , se recogen en la Tabla IV.1.

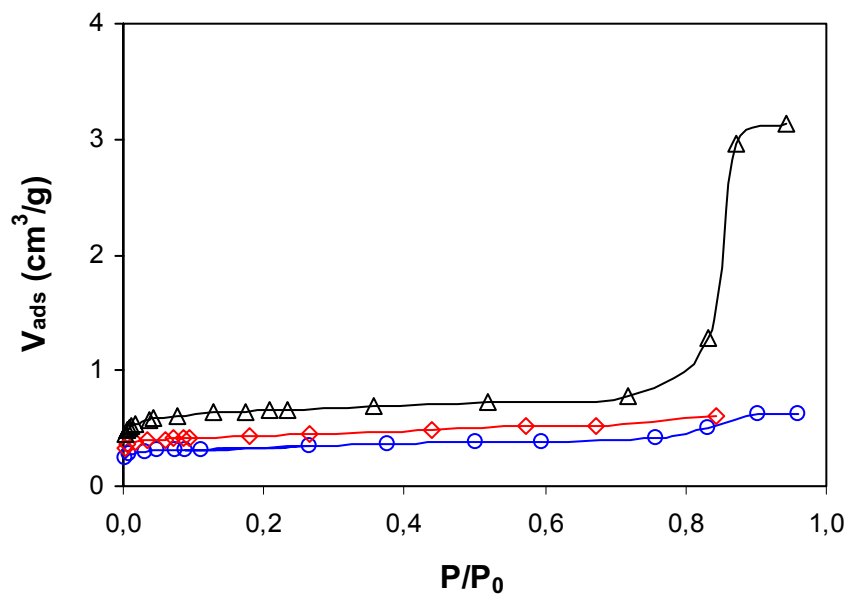


Figura IV.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C sobre los aerogeles de carbón: \circ , J; \diamond , J14; \triangle , J35

En la Figura IV.3 se representa, a modo de ejemplo, la ecuación DR aplicada a las isotermas de N_2 y CO_2 en las muestras J y J35, respectivamente. A partir de estas representaciones se obtuvieron los valores de W_0 y E_0 , los cuales se recogen en la Tabla IV.1. La ecuación DR no se ajusta a los datos de adsorción de N_2 en todo el intervalo de presiones relativas (solo hasta un límite de 0,05 ó 0,09 dependiendo de la muestra), tal y como se puede ver en la Figura IV.3. Así, la ecuación DR sólo se aplicó al intervalo lineal

del gráfico. Sin embargo, esta ecuación se ajusta perfectamente a los datos de adsorción de CO_2 en todo el intervalo de presiones relativas (Figura IV.3). Esto se debe a la gran diferencia que existe entre las presiones de saturación de ambos adsorbatos a las temperaturas que se emplearon. La anchura media de microporos, L_0 [13], se da en la Tabla IV.1.

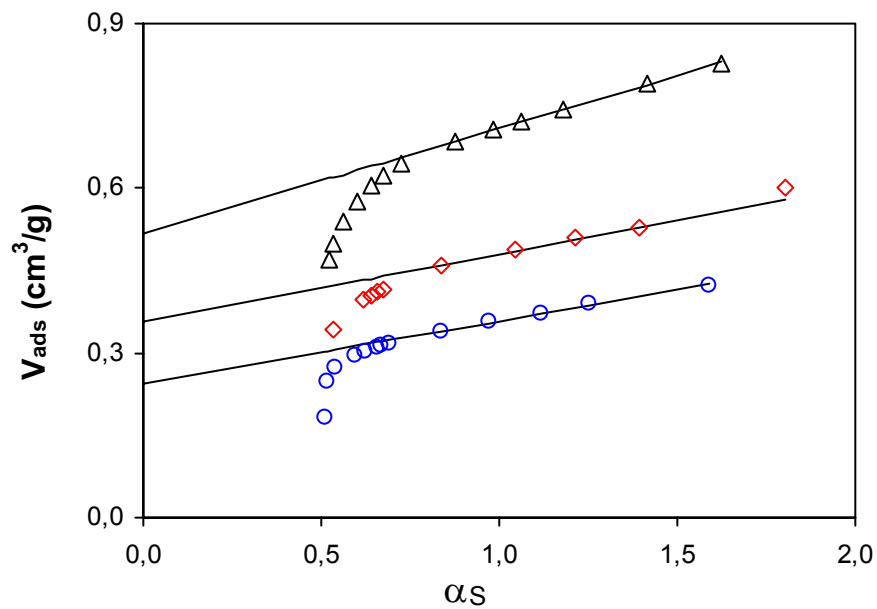


Figura IV.2. Representación del método- α_s en los aerogeles de carbón: ○, J; ◇, J14; △, J35

Los valores de W_0 obtenidos a partir de la ecuación DR se utilizaron para calcular un área superficial aparente, S_{DR} , teniendo en cuenta el volumen molar del líquido y el área de los adsorbatos asumiendo W_0 como una monocapa.

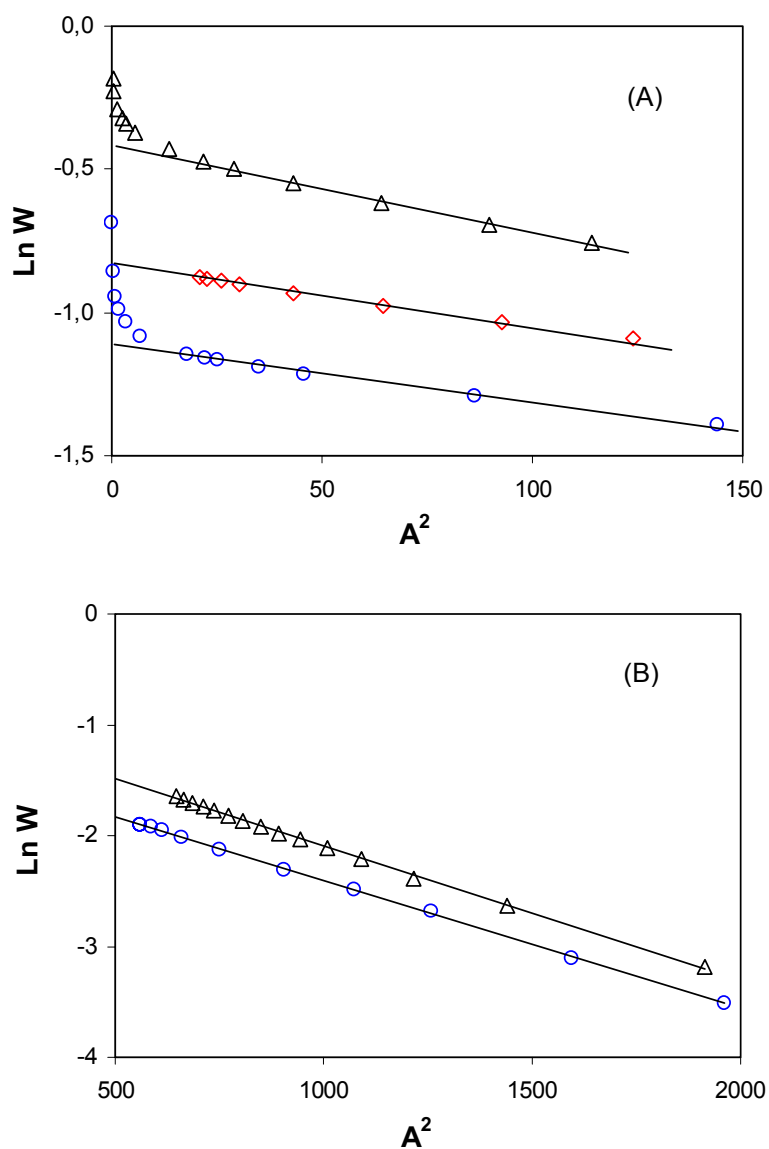


Figura IV.3. Ecuación DR aplicada a las isothermas de adsorción de N_2 (A) y CO_2 (B) a -196 y 0°C , respectivamente, en aerogeles de carbón: \circ , J; \diamond , J14; \triangle , J35

Tabla IV.1. Caracterización de la textura microporosa obtenida a partir de los datos de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0°C y medidas de densidad

	J-OA	J	J14	J35
S _{BET} (m ² /g)	--	814	1048	1622
W ₀ (α) (cm ³ /g)		0,24	0,36	0,52
S _{ext} (m ² /g)		199	220	336
S _{Total} (m ² /g)		888	1220	1793
DR N ₂ W ₀ (cm ³ /g)		0,32	0,43	0,67
E ₀ (kJ/mol)		23,7	21,9	17,5
L ₀ (nm)		0,88	1,03	1,76
S _{DR} (m ² /g)		900	1210	1886
DR CO ₂ W ₀ (cm ³ /g)		0,28	0,36	0,45
E ₀ (kJ/mol)		29,6	28,5	27,3
L ₀ (nm)		0,60	0,63	0,68
S _{DR} (m ² /g)		737	947	1184
Densidad de partícula (g/cm ³)		0,35	0,33	0,26
Fracción volumétrica de carbón φ	0,176	0,160	0,150	0,125

Densidad verdadera del carbón, d_{carbon} = 2,0 g/cm³

A pesar de que el modelo BET no es adecuado para la descripción de la adsorción de N₂ a -196 °C en carbones microporosos, éste ha sido muy utilizado para obtener un área superficial aparente, S_{BET}. No obstante, deben tenerse en cuenta las limitaciones de esta aproximación [1].

S_{BET} , S_{Total} , y S_{DR} aumentaron con el grado de activación (Tabla IV.1), pero S_{BET} permaneció sistemáticamente por debajo de S_{total} . Este hecho se ha puesto de manifiesto por distintos autores [14-16] y es una consecuencia de las limitaciones del modelo BET. Sin embargo, S_{Total} y S_{DR} , calculado a partir de la adsorción de N_2 , son bastante similares. La Tabla IV.1 muestra también que alrededor de un 20% del área superficial total de las muestras corresponde a los meso y macroporos.

Es sabido [1,17] que el volumen de microporosidad obtenido a partir de la adsorción de CO_2 a 0°C facilita el volumen de la microporosidad más estrecha (con una anchura inferior a unos 0,7 nm), mientras que la adsorción de N_2 a -196°C , en ausencia de constricciones, facilita el volumen total de microporos. El valor de $W_0(\text{N}_2)$ resultó ser ligeramente superior al $W_0(\text{CO}_2)$ en la muestra J, lo que indica una distribución de tamaños de microporos no muy heterogénea. Ambos valores fueron, así mismo, cercanos a $W_0(\alpha)$. Sin embargo, en las muestras activadas $W_0(\text{N}_2)$ siempre fue superior a $W_0(\text{CO}_2)$. La diferencia aumentó con el grado de activación de forma paralela al aumento del tamaño medio de porosidad. Esta variación indica que los microporos estrechos fueron ensanchados durante la activación, dando lugar a una microporosidad heterogénea.

IV.2. ESTUDIO SAXS/WAXS DE LAS MUESTRAS SECAS

La Figura IV.4 muestra, a modo de ejemplo, la variación de la intensidad I dispersada por la muestra J en función de q . A partir de la metodología explicada en el apartado III.2.3, aplicada a las curvas de intensidad frente a q como la representada en la Figura IV.4, se han obtenido los parámetros que se recogen en la Tabla IV.2 para los aerogeles de carbón J, J14 y J35, así como para el aerogel orgánico J-OA. En el

dominio de valores bajos de q , la curva se ajustó a la ecuación de Guinier, facilitando el radio de giro, R_G , y el diámetro, d_c , de las partículas primarias del aerogel.

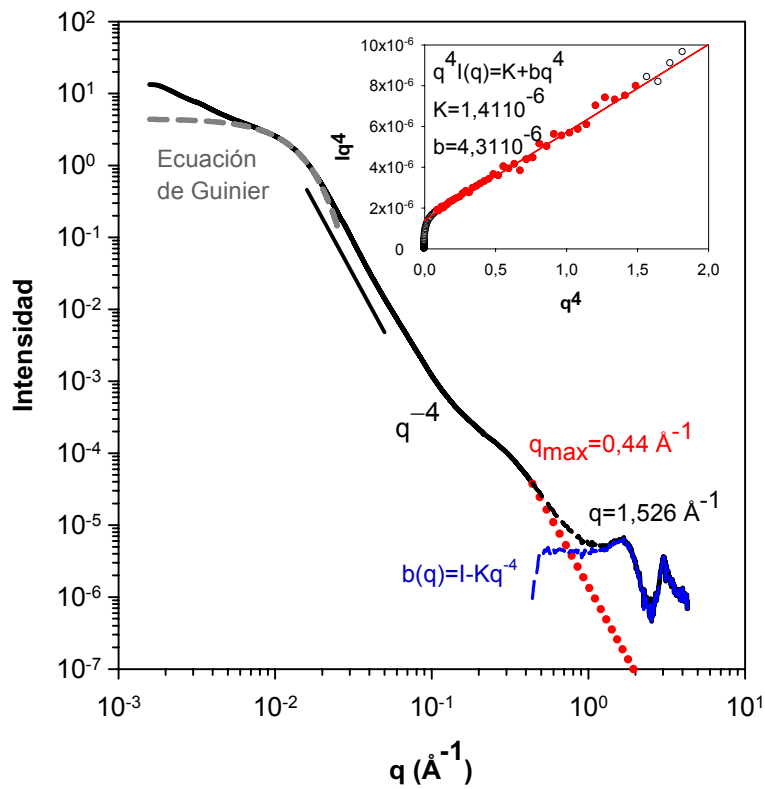


Figura IV.4. Curvas de intensidad frente a q en la muestra J seca (línea continua). La línea discontinua es la aplicación de la ecuación de Guinier, la línea punteada la ley de Porod.

Los valores de R_G y d_c fueron 12,8 nm y 33 nm respectivamente. La intensidad aumenta hasta el dominio de valores bajos de q debido a que, en los aerogel, estas

partículas primarias se encuentran organizadas en una red. Por encima de $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, la intensidad varía linealmente con q^{-4} (Ley de Porod) como resultado de la dispersión de la superficie externa de estas partículas. Por otra parte, se observa una desviación de la ley de Porod alrededor de $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Este hecho proviene del desorden inter e intrapartícula, esto es, la existencia de meso y microporosidad. Así mismo, el hombro observado por encima de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ es característico de la existencia de microporosidad. A valores altos de q , en el dominio de WAXS, podemos observar en la curva dos picos anchos de Bragg (S1 y S2), localizados en esta muestra a $1,67$ y $3,03 \text{ \AA}^{-1}$, distancias que corresponden a $L=2\pi/q = 3,76$ y $2,07 \text{ \AA}$, respectivamente. Estos picos pueden derivar de la correlación espacial entre objetos difusivos de carbón elementales (correlación interobjetos) y entre átomos de carbono (correlación intraobjeto) respectivamente. Como se esperaba, estas distancias son mayores que los valores de L_c y L_a en el grafito ($3,35$ y $1,42 \text{ \AA}$, respectivamente). Existen al menos dos razones para explicar este resultado. En primer lugar, es sabido que estos aerogeles son carbones no grafitizables, por lo que es lógico esperar una menor ordenación de los átomos. En segundo lugar, debido al carácter amorfo del material, el acercamiento más cercano entre los objetos que puede deducirse de estas medidas debe dividirse por un factor de $1,22$ de acuerdo con la referencia [18]. Tal y como se ha visto anteriormente [5], el primer pico de Bragg muestra una cola hacia la región de valores bajos de q que resulta del espaciado fuera de plano ($> 7 \text{ \AA}$) responsable de la microporosidad (P1).

Tabla IV.2. Información obtenida por SAXS/WAXS y comparación con los datos obtenidos por adsorción de gases

	J-OA	J	J14	J35
R_G (nm)	$15,1 \pm 0,5$	$12,8 \pm 0,5$	$12,7 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,5$
d_c (nm)	$38,9 \pm 0,5$	$33,0 \pm 0,5$	$32,8 \pm 0,5$	$32,2 \pm 0,5$
Q	$8,7 \times 10^{-6}$	$13,7 \times 10^{-6}$	$16,9 \times 10^{-6}$	$12,8 \times 10^{-6}$
$10^4 \pi K/Q$	660	3204	3833	4367
b/Q	0,45	0,31	0,34	0,13
q_{max} (\AA^{-1})	0,227	0,426	0,468	0,497
$\phi(1-\phi)$	0,14	0,13	0,12	0,11
S_v (m^2/cm^3)	92,4	416	460	480
S_{SAXS} (m^2/g)	264 ± 25	1300 ± 130	1533 ± 150	1921 ± 190
S_{SAXS}/S_{BET}	--	1,6	1,5	1,2
S_{SAXS}/S_{Total}	--	1,5	1,3	1,1

Para la muestra J, se obtuvo una $S_{SAXS}=1300 \text{ m}^2/\text{g}$. La incertidumbre estimada, teniendo en cuenta todos los errores posibles, en particular la intensidad dispersada y la fracción volumétrica, fue cercano a $\pm 130 \text{ m}^2/\text{g}$ (*i.e.*, 10%).

La invariante Q se utilizó como un factor de normalización para las curvas de SAXS, permitiendo que se puedan comparar de forma precisa las distintas muestras investigadas (Figura IV.5). Esta figura muestra las principales diferencias entre los aerogeles orgánicos y carbonosos. Así: i) La aparición de un hombro en los aerogeles de carbón a valores de q comprendidos entre 10^{-1} y 8×10^{-1} que no aparece en el precursor orgánico. Esto es característico de la formación de microporosidad en el interior de las partículas del aerogel, como ya se mencionó antes. Este hecho está cuantificado debido a la gran diferencia entre áreas superficiales ($S_{SAXS} = 264 \text{ m}^2/\text{g}$ para el aerogel orgánico y $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra carbonizada, Tabla IV.2). ii) El encogimiento de las muestras

carbonizadas se pone de manifiesto en la disminución del tamaño de las partículas primarias desde 39 nm en la muestra J-OA hasta los 33 nm en la J. iii) Como se esperaba, la estructura del polímero es distinta de la del material de carbón. iv) Es posible ver un punto de *isoscattering* cerca de $0,15 \text{ \AA}^{-1}$; un hecho similar fue puesto de manifiesto por Calo y Hall [3] a $0,045 \text{ \AA}^{-1}$ en el caso de la activación del Saran.

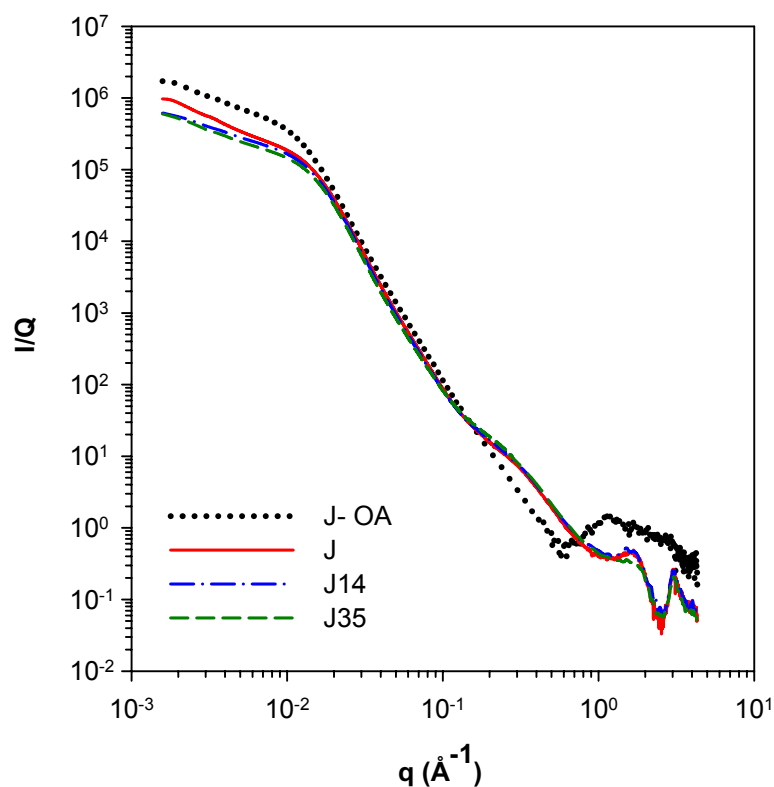


Figura IV.5. Curvas SAXS-WAXS de las muestras secas J-OA, J, J14 y J35.

La activación de la muestra J produce una pequeña disminución en el diámetro de partícula primaria, aunque este hecho probablemente no es significativo. Sin embargo, el

mayor efecto visible de la activación es, como se esperaba, el aumento del área superficial obtenida mediante SAXS (Tabla IV.2).

El hecho más importante de los datos obtenidos a partir de las medidas de SAXS y adsorción de gases es la gran diferencia entre las áreas superficiales determinadas por ambas técnicas, en el caso de la muestra no activada J, (véanse Tablas IV.1 y IV.2). Esta diferencia tiende a desaparecer tras un grado de activación del 35%. Existen distintas explicaciones para este fenómeno: i) presencia de constricciones que impiden la difusión de las moléculas de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ hacia el interior de los poros, ii) porosidad cerrada o iii) el hecho de que los microporos sean demasiado estrechos como para acomodar una monocapa en cada pared del poro [6,7]. La existencia de constricciones puede ser descartada debido a que la adsorción de CO_2 facilita volúmenes de microporos (o áreas superficiales) que son ligeramente o claramente menores pero no mayores que los obtenidos por adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los análisis de la ecuación DR aplicada a las isotermas de CO_2 revela la presencia de microporosidad estrecha. Este hecho puede reforzar la tercera explicación que se había formulado, pero es necesario comprobar la segunda: microporosidad cerrada. Con este fin, se utilizó el método de la variación de contraste. La discusión sobre las áreas superficiales continuará más adelante.

IV.3. VARIACIÓN DE CONTRASTE EN SAXS/WAXS Y MEDIDAS DE LA ESTRUCTURA DEL ADSORBATO

La Figura IV.6 muestra la curva de dispersión de la muestra J impregnada en benceno. La curva se localiza por debajo de la muestra J seca como resultado de la modificación del contraste: carbón-aire para la muestra seca y carbón-benceno para la muestra húmeda.

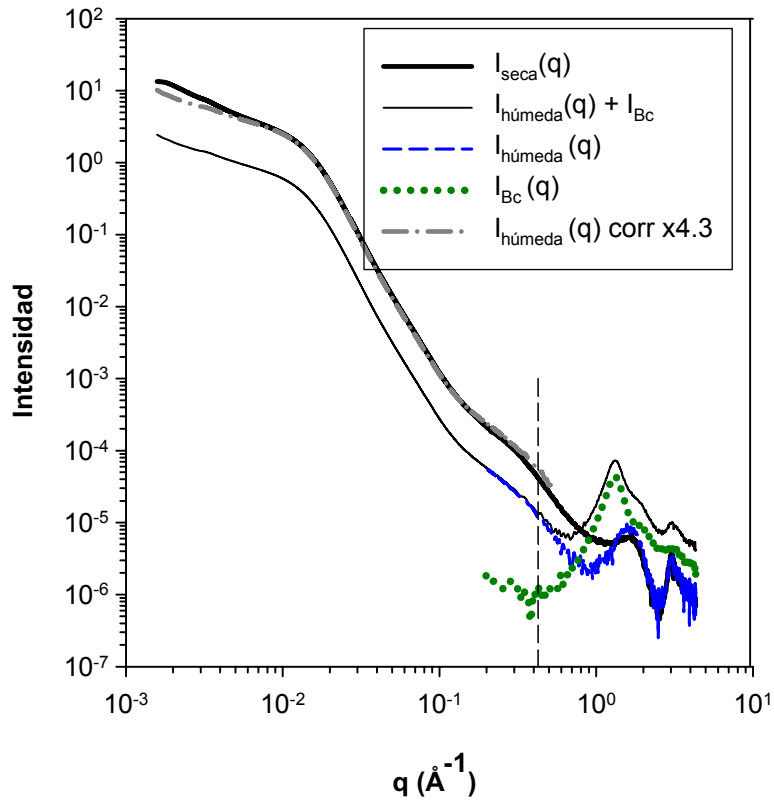


Figura IV.6. Curvas SAXS-WAXS para la muestra J seca e impregnada con benceno, con y sin correcciones.

La relación entre la intensidad de la radiación dispersada por la muestra húmeda, $I_{\text{húmeda}}(q)$, y la muestra seca, $I_{\text{seca}}(q)$, C_e viene dada por la expresión II.31 y es igual a 0,28, con una $d_{\text{carbon}}=2 \text{ g/cm}^3$ y utilizando el valor de $0,877 \text{ g/cm}^3$ para la densidad del benceno líquido (el mismo valor se obtiene para el *m*-xileno). La curva de línea discontinua representada en la Figura IV.6, que solapa con $I_{\text{seca}}(q)$ a valores medios de q , corresponde con un desplazamiento F_{exp} igual a 4,2, esto es, $C_{\text{exp}}=0,24$ el cual es mayor

que el valor de C_e esperado. Esta diferencia resulta de que la compactación del polvo inmerso en el líquido dentro del capilar no es homogénea y puede ser distinta a la de la muestra seca. Aun más, como se explicará más tarde, no es posible una normalización precisa de $I_{húmeda}(q)$ mediante Q .

La intensidad extra que aparece en el dominio de valores altos de q en la curva $I_{húmeda}(q)+I_{Bc}(q)$ proviene de la dispersión del benceno como líquido, $I_{Bc}(q)$ (curva punteada), la cual se debe eliminar. Debido a que no es posible determinar *a priori* de forma precisa la cantidad exacta de benceno $fI_{Bc}(q)$ que debe ser eliminada, se siguió el siguiente procedimiento. Los valores de f se ajustaron en cada caso hasta conseguir que el segundo pico de Bragg ($3,03 \text{ \AA}^{-1}$) coincidiera en las muestras secas y húmedas. La curva $I_{húmeda}(q) = I_{húmeda}(q) + I_{Bc}(q) - fI_{Bc}(q)$ (línea discontinua delgada en la Figura IV.6) indica que, en estas condiciones, no se superpone el primer pico de Bragg proveniente de la correlación interplanar. En otras palabras, la curva $I_{Bc}(q)$ medida para el benceno líquido, la cual se sustrajo de $I_{húmeda}(q)+I_{Bc}(q)$, es diferente de la resultante de la dispersión del benceno confinado en los microporos (o, al menos, parte de él, debido a que existe un exceso de líquido en estas muestras), el cual debía ser sustraído para conseguir el mismo pico que para $I_{seca}(q)$. De todo esto se deduce que la estructura del benceno introducido en la porosidad es diferente a la del benceno líquido en sí. La Figura IV.7 muestra el mismo efecto en el caso del *m*-xileno para las tres muestras (J, J14 y J35). Estos resultados, esperados según cálculos de simulación molecular [19,20], coinciden con los obtenidos con otras moléculas [21]. Este hecho tiene dos consecuencias muy importantes. La primera es que la densidad de las moléculas adsorbidas en los microporos es distinta a la del disolvente líquido, como se ha puesto de manifiesto anteriormente [28], pero generalmente ignorado. Por esto, el volumen de microporos deducido mediante medidas de adsorción asumiendo la validez de la regla de Gurtvitch se puede considerar solo como una primera aproximación. La segunda consecuencia atañe al valor b utilizado para la determinación de K , Q , y por

consiguiente, el área superficial S_{SAXS} . La disminución de b en la muestra húmeda es comprensible debido a que $b_{húmeda}$ proviene del mayor espaciado fuera de plano (esto es, microporos llenos por el adsorbato hasta un cierto grado). Por otro lado, $b_{húmeda}$ se deduce tras la eliminación de $fl_{benceno}(q)$, lo cual no es correcto. Así, no es posible determinar sin ambigüedad los valores de K , Q y, finalmente, el área superficial en los distintos disolventes. Para llevar a cabo estas determinaciones se necesitaría calcular la curva de dispersión del disolvente confinado, así como la investigación de sistemas preparados tras la adsorción de vapor a la presión de saturación, sin un exceso de líquido.

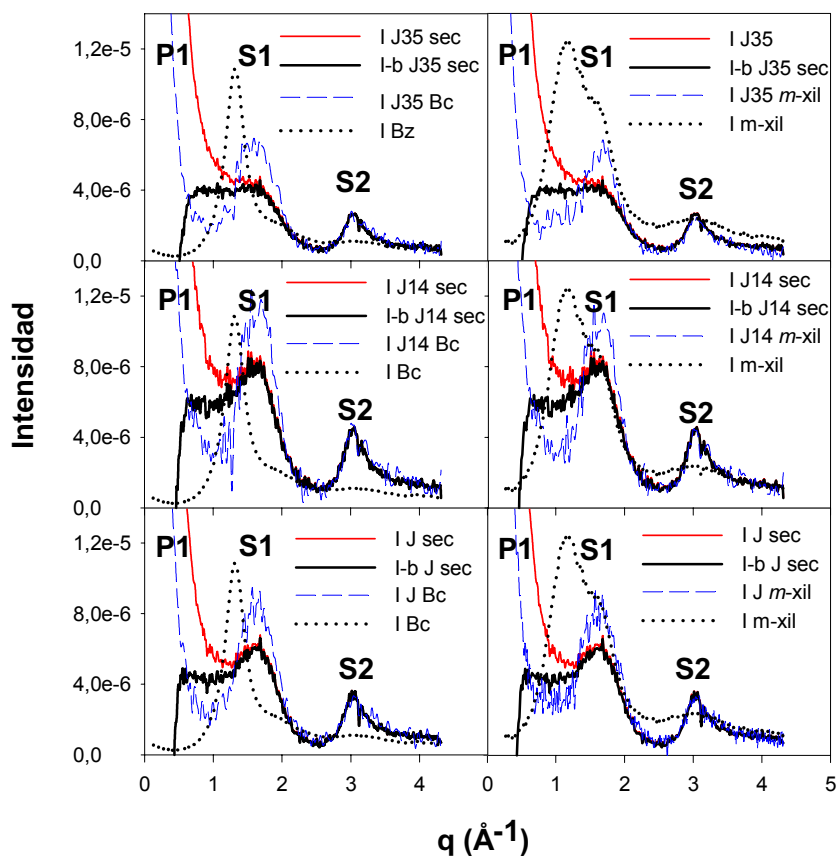


Figura IV.7. Curvas de intensidad WAXS frente a q para las muestras J, J14 y J35. Comparación entre muestras secas e impregnadas.

Hay que recordar que nuestro objetivo era investigar la accesibilidad del adsorbato a la microporosidad, esto es, comprobar la existencia o no de microporosidad cerrada. Para ello, compararemos el aspecto de las curvas $I_{seca}(q)$ e $I_{húmeda}(q)$. Las curvas de dispersión no están normalizadas debido a la incertidumbre en el cálculo de Q en las muestras impregnadas, como se explicó más arriba. En la Figura IV.8 se comparan las curvas obtenidas para las muestras J, J14 y J35 secas e impregnadas en benceno. Las

líneas punteadas corresponden a $I_{Bc}(q)$, que ha sido desplazado para que se superponga a $I_{seca}(q)$ en el intervalo de valores de q intermedio ($0,03 - 0,06 \text{ \AA}^{-1}$). Las curvas tienen un buen solapamiento en la muestra J, excepto en el dominio de valores bajos de q y en el de valores altos de q . Para conseguir una mejor comparación de las curvas, se calculó, en cada muestra, la relación $C_{exp} = I_{húmeda}(q) / I_{seca}(q)$ para el benceno y el *m*-xileno (Figura IV.8). Debido a que el valor de C_{exp} no se puede determinar de forma precisa, las curvas se han desplazado de forma arbitraria y representadas en escala logarítmica para una mejor comprensión de los datos. El objetivo es comparar el aspecto de estas curvas sin introducir ninguna hipótesis adicional. Como se ve en la Figura IV.9, la contribución total de la dispersión de la estructura interna del carbón y del benceno o del *m*-xileno puede ser desechada a partir de q_{max} . En este dominio, por debajo de q_{max} , C_{exp} (Ec. III.31) permanecerá constante si la densidad del carbón y la del adsorbato permanece constante. La disminución de la densidad del adsorbato, si la totalidad de la superficie microporosa no queda cubierta (como en el caso de porosidad cerrada), producirá un aumento de C_{exp} , mientras que un aumento de la densidad del adsorbato producirá una disminución de C_{exp} . En la muestra J, C_{exp} permanece prácticamente constante hasta $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, para ambos adsorbatos. Por encima de ese valor, C_{exp} comienza a aumentar paulatinamente. En la misma figura se han representado las curvas de otros dos aerogeles no activados y publicados anteriormente [6]:

- Muestra D inmersa en benceno, donde C_{exp} permanece prácticamente constante hasta el valor q_{max} , lo que indica la ausencia de porosidad cerrada.

- Muestra S inmersa en tolueno, caracterizada por un gran aumento del valor C_{exp} , lo que indica la existencia de porosidad cerrada.

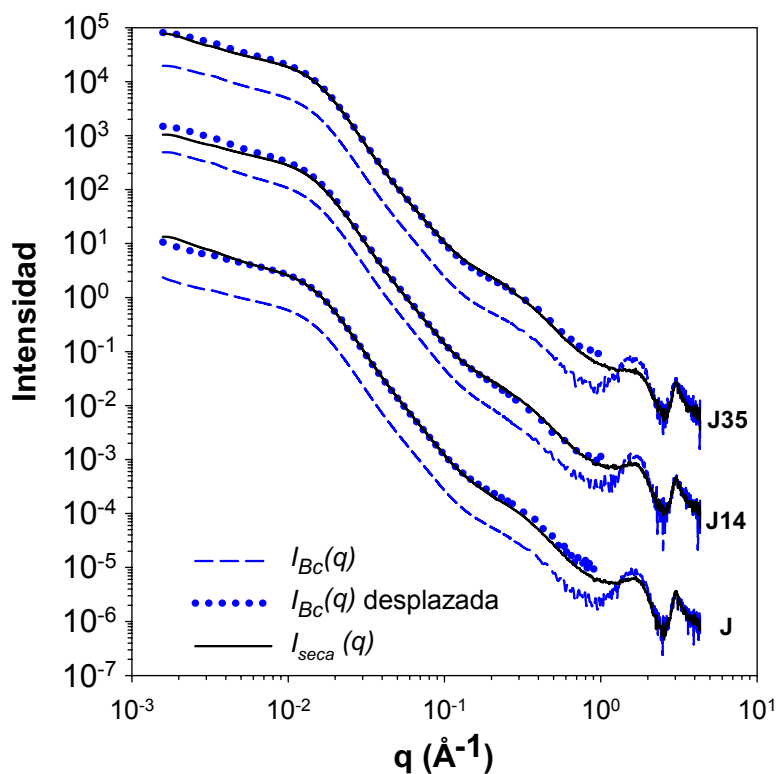


Figura IV.8. Curvas de intensidad frente a q para las muestras J, J14 y J35. Secas (línea continua), impregnadas con benceno (línea discontinua) e impregnada desplazada (línea punteada).

La comparación entre esta serie de muestras indica que, con toda probabilidad, la microporosidad en la muestra J no es completamente accesible al benceno o al *m*-xileno. Tras la activación (muestra J14), el valor de C_{exp} disminuye lentamente hasta alcanzar q_{max} . Este hecho sugiere que: i) la densidad del adsorbato aumenta con q , esto es, cuando el tamaño de los microporos disminuye y, ii) no existe porosidad cerrada. En la muestra J35, en la cual la adsorción de gases (Figura IV.2 y Tabla IV.1) indicó una

distribución ancha de la microporosidad, el aspecto de la curva se debe a fluctuaciones de la densidad como función del tamaño de poro [19,20].

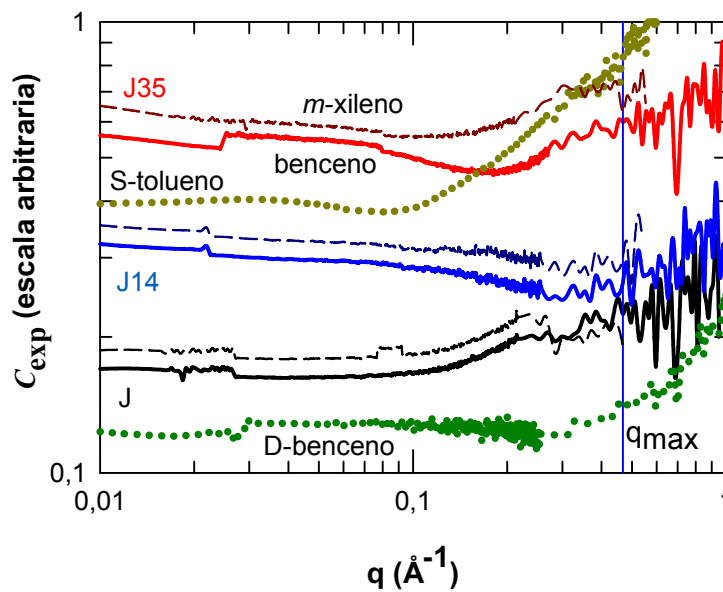


Figura IV.9. Variación de contraste para las muestras J, J14 y J35 con benceno (línea continua) y con *m*-xileno (línea discontinua). Muestra S (con tolueno) y D (con benceno) también se incluyen. Los *escalones* son artefactos debido a pequeños problemas de superposición de las curvas obtenidas a partir de distintas geometrías.

Por último, la muestra J contiene probablemente, antes de la activación, una fracción de la microporosidad cerrada, la cual desaparece tras la activación en la muestra J14. Para la muestra J, S_{SAXS} es significativamente mayor que S_{BET} o S_{total} ($S_{SAXS}/S_{BET} = 1,6$, Tabla IV.2). Las diferencias provienen por lo tanto, en parte por la existencia de microporosidad cerrada y en parte porque los microporos son demasiado

estrechos como para acomodar una monocapa de N_2 en cada pared. En la muestra D, aun sin existir microporosidad cerrada, S_{SAXS}/S_{BET} es mayor ($S_{SAXS}/S_{BET} = 2$) [6,7] mientras que el tamaño de microporosidad determinado a partir de la ecuación de Stoeckli ($L_{CO_2}=0,59$ nm y $L_{N_2}=0,62$ nm) es ligeramente menor que en la muestra J ($L_{CO_2}=0,60$ nm y $L_{N_2}=0,88$ nm, Tabla IV.1). A pesar de que no existe microporosidad cerrada en la muestra J14, S_{SAXS}/S_{BET} permanece significativamente por encima de la unidad ($S_{SAXS}/S_{BET} = 1,5$). Así, como en la muestra D, la diferencia entre S_{SAXS} y S_{BET} proviene del hecho de que el tamaño medio de los microporos no es suficientemente grande en J14 ($L_{CO_2}=0,63$ nm y $L_{N_2}=1,03$ nm). Después de un grado de activado del 35% (muestra J35), el tamaño de los microporos aumentó ($L_{CO_2}=0,68$ nm y $L_{N_2}=1,76$ nm) así como la relación S_{SAXS}/S_{BET} disminuyó. De hecho, la relación S_{SAXS}/S_{DR} es muy cercana a la unidad. Esta observación refuerza la hipótesis que explica la diferencia entre áreas superficiales obtenidas mediante SAXS y adsorción de gases, en ausencia de microporosidad cerrada, debido a la imposibilidad de cubrir cada pared de los microporos estrechos por una monocapa adsorbida. En otras palabras, en ciertas situaciones, las técnicas de adsorción infravaloran la interfase geométrica de contacto carbón-aire accesible a moléculas pequeñas.

IV.4. CONCLUSIONES

La dispersión de rayos-X (SAXS-WAXS) combinada con las técnicas de variación de contraste, por un lado, y la adsorción de gases, por otro, son métodos complementarios para la investigación de sólidos microporosos. La adsorción de gases facilita información sobre el número *real* de moléculas que pueden adsorberse por un sólido microporoso, lo cual es esencial para cualquier aplicación, pero puede fallar al transformar esta información en un área superficial del carbón. La razón de esto es que

el tamaño de las moléculas utilizadas para determinar el área superficial es mayor o del mismo orden de magnitud que la rugosidad de la superficie.

La técnica SAXS-WAXS proporciona información sobre la dimensión de la interfase de contacto carbón-aire, accesible o no a las moléculas. La comparación con el área superficial obtenida por adsorción de gases dará una información más precisa de la textura porosa del sólido microporoso en relación con el método de preparación y permitirá decidir si una muestra debe ser o no activada. Las medidas de WAXS son necesarias para la determinación precisa del dominio de Porod, sobretodo para el cálculo del parámetro b .

La aplicación de medidas de variación de contraste (CV) mediante comparación entre las curvas de dispersión de las muestras secas e inmersas en un disolvente permite discriminar entre el efecto del tamaño de los microporos o la microporosidad cerrada. Las medidas de WAXS en muestras secas e impregnadas son esenciales para i) la sustracción correcta de la dispersión del adsorbato y, ii) para comprobar si la estructura del líquido puro en sí, la cual fue sustraída, es similar a la del adsorbato. En caso de que no lo sea, el valor de b utilizado para determinar el factor de Porod K , la invariante Q y, de esta manera, el área superficial de las muestras impregnadas así como el contraste C_{exp} , no es correcto debido a que contiene una aportación proveniente de la estructura del adsorbato. Por consiguiente, la estructura del adsorbato puede ser deducida utilizando la metodología expuesta en este capítulo, si solo se produce el llenado de los microporos (sin exceso de disolvente líquido). De esto se deduce que si se ignora el efecto del tamaño de la microporosidad en la estructura del adsorbato y, por lo tanto, la densidad del mismo, se obtendrá una información incorrecta de los resultados experimentales. Así, sin un modelo de la estructura del adsorbato, la variación de C_{exp} con q para un valor de q mayor que $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ puede dejar de tener significado. Sin embargo, hemos mostrado como el análisis del aspecto de la curva $C_{exp}(q)$ por debajo de

este límite permite una caracterización cualitativa de la estructura porosa de los aerogeles de carbón.

IV.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Rodríguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A.; En *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1989**; vol. 21, p.11.
2. Porod, G.; En *Small-Angle X-ray scattering*; Glatter, O., Kratky, O. Eds.; Academic Press: London, **1982**.
3. Calo, J. M., Hall, P.J.; *Carbon* **2004**, 42, 1299.
4. László, K., Marthi, K., Rochas, C., Ehrburger-Dolle, F., Livet, F., Geissler, E.; *Langmuir* **2004**, 20, 1321.
5. Berthon-Fabry, S., Langohr, D., Achard, P., Charvier, D., Djurado, D., Ehrburger-Dolle, F.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 136.
6. Ehrburger-Dolle, F., Fairén-Jiménez, D., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Bley, F., Carrasco-Marín, F, Djurado, D, Moreno-Castilla, C., Morfin, I.; *Carbon* **2005**, 43, 3009.
7. Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marin, F., Djurado, D., Bley, F., Ehrburger-Dolle, F., Moreno-Castilla, C.; *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 8681.
8. Hua, D.W., D'Souza, J.V., Schmidt, P.W., Smith, D.M.; En *Characterization of Porous Solids III*, Rouquerol J. *et al.*, Eds., Elsevier **1994**, p. 255.
9. Barbieri, O., Ehrburger-Dolle, F., Rieker, T. P., Pajonk, G. M., Pinto, N., Rao, V.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 109.
10. Reichenauer, G., Emmerling, A. , Fricke, J. , Pekala, R. W.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 225, 210.
11. Brand, R., Fricke, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 131.
12. Horikawa, T., Hayashi, J., Muroyama, K.; *Carbon* **2004**, 42, 1625.
13. Stoeckli, F., Ballerini, L.; *Fuel* **1991**, 70, 557.
14. Stoeckli, F., Centeno, T. A.; *Carbon* **2005**, 43, 1184.

15. Kaneko, K, Ishii, C., Ruike, M., Kuwabara, H.; *Carbon* **1992**, 30, 1075.
16. Setoyama, N., Suzuki, T., Kaneko, K.; *Carbon* **1998**, 36, 1459.
17. Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., De la Casa-Lillo, M.A., Linares-Solano, A.; *Langmuir* **1998**, 14, 4589.
18. A. Guinier. In *Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications Inc, New York, **1994**, pp 72.
19. Lastoskie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N.; *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4786.
20. Biggs, M.J., Buts, A., Williamson, D.; *Langmuir* **2004**, 20, 5786.
21. Ohkubo, T., Kaneko, K.; *Coll. Surf. A* **2001**, 187-188, 177.

**V. EFECTO DEL CATALIZADOR EN EL ÁREA
SUPERFICIAL Y POROSIDAD DE LOS
AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN**

Como se comentó en el Capítulo II los aerogeles orgánicos se obtienen mediante una reacción de polimerización que puede ser catalizada mediante distintos catalizadores ácidos y básicos. La naturaleza del catalizador usado tiene influencia sobre las propiedades del aerogel orgánico y, por tanto, sobre el aerogel carbonoso obtenido a partir de él.

Así, una gran cantidad de los aerogeles de carbón presentados en la bibliografía se obtuvieron mediante catálisis básica, principalmente carbonatos alcalinos [1-3]. Sin embargo, también se han utilizado diferentes catalizadores ácidos para preparar este tipo de materiales, como ácido perclórico disuelto en acetona [4,5], ácido nítrico [6] y ácido acético [7,8].

La principal diferencia cuando se utiliza ácido perclórico como catalizador en lugar de Na_2CO_3 disuelto en agua [5] es la agregación de las partículas primarias de los aerogeles. Esta diferencia proviene del distinto mecanismo de gelación. Por otro lado, la utilización de ácido nítrico [6] da lugar a un aerogel de carbón con una densidad muy baja ($0,18 \text{ g/cm}^3$). La mayor parte de las propiedades estructurales de los aerogeles de carbón obtenidos por catálisis básica se pudieron reproducir cuando se utilizaron diferentes concentraciones de ácido acético como catalizador [7,8]. En algunos casos se encontró una conectividad entre partículas primarias del gel extremadamente elevada, hecho observado a partir de SEM. Este fenómeno podría deberse a una posible esterificación del ácido acético con grupos hidroximetílicos provenientes del resorcinol.

El objetivo de este capítulo será el estudio del área superficial y las propiedades texturales de distintos aerogeles sintetizados a partir de carbonatos alcalinos (de sodio y potasio) y ácidos orgánicos, oxálico (AO) y *para*-toluensulfónico (APTS). Estos aerogeles

son los que se denominaron A, B, E, I, L y O, y su composición y preparación se recogieron en la Tabla III.1 y en el apartado III.1. No obstante, y con objeto de facilitar la discusión de las características de estos materiales en relación a los ingredientes usados en su preparación, en la Tabla V.1 se vuelven a recoger las recetas de estos aerogeles. Además, también se estudió la evolución de las características superficiales del aerogel de carbón E durante su activación con CO₂ a 800 °C.

Tabla V.1. Recetas de los aerogeles orgánicos

Muestra	Formaldehído moles	Resorcinol moles	Catalizador moles		Agua (W) ml	pH Inicial
A	0,224	0,112	$1,4 \times 10^{-4}$	Na ₂ CO ₃	26,7	6,4
B	0,224	0,112	$1,4 \times 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	15,3	6,3
E	0,224	0,112	$1,4 \times 10^{-5}$	APTS	26,7	1,6
I	0,224	0,112	$1,4 \times 10^{-4}$	AO	26,7	2,1
L	0,224	0,112	$1,4 \times 10^{-4}$	K ₂ CO ₃	26,7	6,4
O	0,224	0,112	$1,4 \times 10^{-4}$	Na ₂ CO ₃	15,3	6,5

V.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE GASES, POROSIMETRÍA DE MERCURIO, TERMOGRAVIMETRÍA Y SEM.

La polimerización de resorcinol y formaldehído implica dos reacciones: adición del formaldehído al resorcinol y condensación de los grupos hidroximetílicos. La primera reacción está catalizada por bases, generalmente carbonatos alcalinos, mientras que la segunda reacción está catalizada por ácidos [9,14]. Por consiguiente, la química del

proceso depende en gran medida del pH inicial de la disolución y, por lo tanto, afectará a las propiedades finales del aerogel. Los valores de pH de las disoluciones empleadas se recogen en la Tabla V.1. Cuando el catalizador empleado fue un carbonato alcalino, el valor del pH se mantuvo entorno a 6,4 mientras que el tiempo de gelación de la mezcla fue de unas 24 horas. El tiempo de gelación queda definido como el intervalo de tiempo entre el comienzo del ciclo de curado y el punto en el cual la mezcla cambia a ser un sólido opaco. Cuando los catalizadores empleados fueron AO (muestra I) o APTS (muestra E), el pH inicial disminuyó hasta 2,1 y 1,6 respectivamente. En ambos casos, la gelación fue muy rápida y se produjo en menos de 12 horas. Esta reducción en el tiempo de gelación se ha descrito con anterioridad en el caso de la utilización de ácido perclórico en acetona y ha servido para indicar un cambio en el mecanismo de polimerización [5].

Las curvas de TG-DTG de los aerogeles orgánicos mostraron aspectos similares. La Figura V.1 muestra las curvas de las muestras A y E a modo de ejemplo. Los porcentajes de pérdida de peso durante la pirólisis a 900 °C variaron entre un 50 y un 58 %. Todas las curvas de DTG mostraron tres picos en torno a 165, 400 y 600 °C. El primer pico a 165 °C presenta una pérdida de peso cercana al 5 % y puede estar asociado a la desorción de acetona, agua y restos de los precursores orgánicos. Los picos situados a 400 y 600 °C y con una pérdida de peso entorno al 20 y el 40 %, respectivamente, pueden relacionarse con la carbonización del aerogel orgánico. Este proceso puede implicar la rotura en los enlaces C-O (400 °C) y los enlaces C-H (600 °C) [16,17].

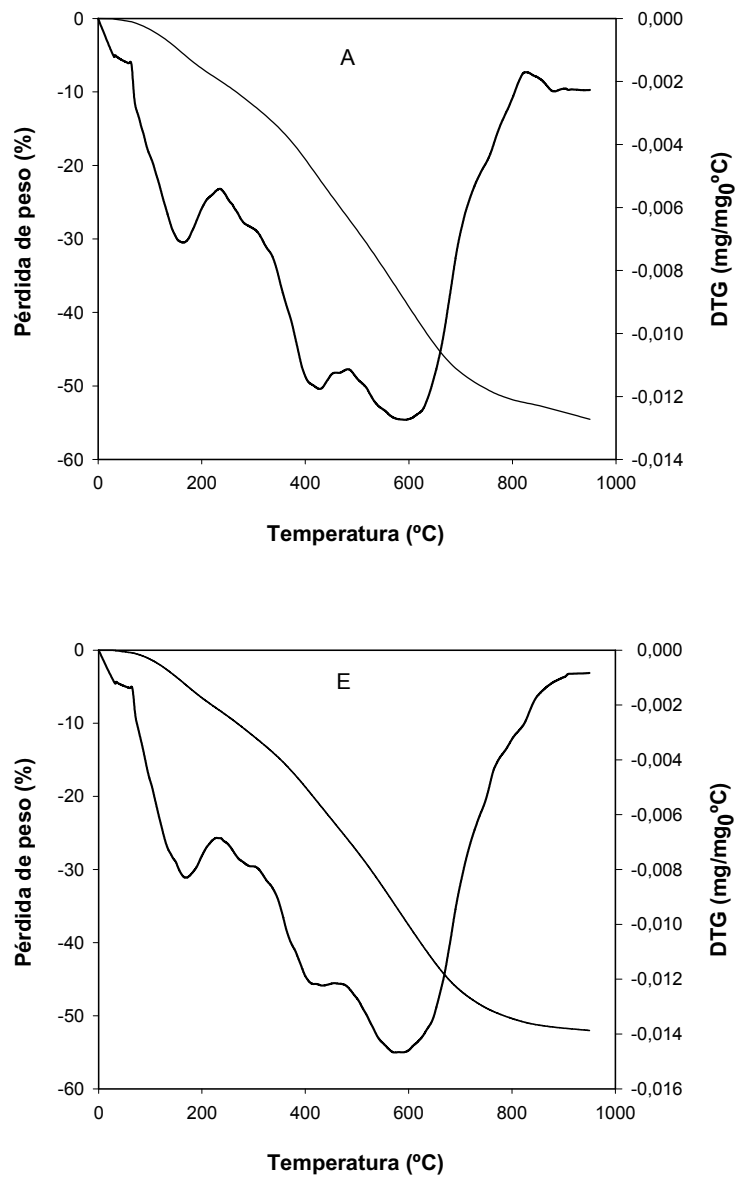


Figura V.1.- Curvas TG-DTG de los aerogeles orgánicos A y E.

V.1.1. AEROGEL DE CARBÓN PREPARADOS MEDIANTE EL USO DE CARBONATOS ALCALINOS COMO CATALIZADORES

En la Figura V.2 se representan las distribuciones del tamaño de poros obtenidas a partir de porosimetría de mercurio. Las muestras obtenidas a partir de carbonatos alcalinos como catalizadores (A, O, L, B) muestran una distribución de porosidad estrecha. Los resultados están resumidos en la Tabla V.2. Estos resultados indican que:

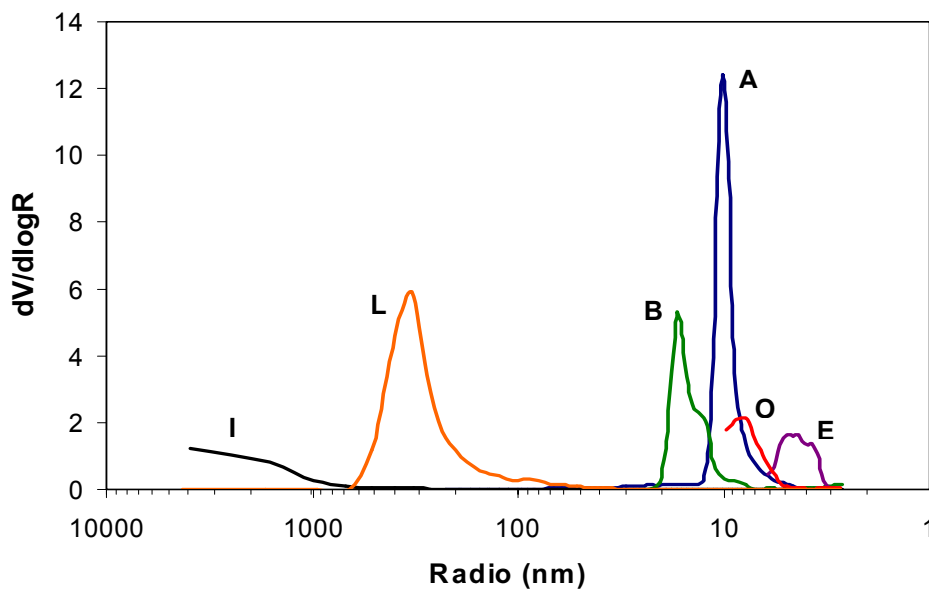


Figura V.2. Distribución del tamaño de porosidad, a partir de porosimetrías de mercurio, en aerogel de carbón.

i) Cuando la relación molar R/W aumentó de 0,08 (A y L) hasta 0,13 (O y B) la densidad del monolito aumentó, como se esperaba, debido a la disminución en los volúmenes de meso- y macroporosidad, V_P . La anchura media de estos poros, d , también disminuye.

ii) Para una relación molar R/W dada, las muestras preparadas a partir de Na_2CO_3 son más densas, con un V_P menor y valores de d menores que aquellas sintetizadas con K_2CO_3 .

Tabla V.2. Propiedades texturales y densidad de los aerogeles de carbón preparados con carbonatos alcalinos como catalizadores.

	A	O	L	B
V_P (cm ³ /g)	1,30	0,39	1,67	0,79
d (nm)	20	16	666	34
S_{BET} (m ² /g)	934	822	873	813
DR N ₂ W_0 (cm ³ /g)	0,39	0,32	0,34	0,31
L_0 (nm)	0,95	0,67	0,69	0,68
S_{DR} (m ² /g)	1098		976	872
DR CO ₂ W_0 (cm ³ /g)	0,33	0,32	0,33	0,33
L_0 (nm)	0,62	0,61	0,60	0,60
S_{DR} (m ² /g)	870		893	870
Densidad de partícula (g/cm ³)	0,48	0,70	0,38	0,62
Fracción volumétrica de carbón ϕ	0,22	--	--	0,27

Es importante reiterar que todos estos aerogeles de carbón, preparados en condiciones básicas, fueron mesoporosos, excepto la muestra L, que fue un aerogel macroporoso.

Estos resultados indican que la dilución y la naturaleza del carbonato alcalino utilizado como catalizador afectan al desarrollo de la porosidad en el aerogel de carbón. El aumento de la dilución da lugar a un incremento en la distancia entre las partículas del gel, incrementando el tamaño y el volumen de la porosidad del sólido obtenido. El efecto del carbonato alcalino podría estar relacionado con el distinto poder polarizante de los iones Na^+ y K^+ debido a su distinto tamaño. Muroyama y col. [17] mostraron como el empleo de carbonatos o bicarbonatos de sodio y potasio como catalizadores en la preparación de aerogeles de carbón de RF, con una relación molar R/C de 50, afectó al volumen de mesoporos y, en algunos casos, a la anchura media de poro de los aerogeles de carbón obtenidos. Por otro lado, encontraron que las sales de sodio produjeron mayores volúmenes de mesoporosidad que los aerogeles obtenidos a partir de sales de potasio. Estas discrepancias con nuestros resultados pueden deberse a las diferentes condiciones experimentales empleadas en la preparación de los materiales. Así, las relaciones molares de R/F y R/C empleadas por Muroyama y col. son mucho menores que las utilizadas en esta Tesis Doctoral [17].

En la Figura V.3 se representan las isotermas de adsorción de nitrógeno de estas muestras. Las isotermas pueden clasificarse como Tipo I (muestras B, L y O), o Tipo IV (muestra A), lo cual concuerda con el alto volumen de mesoporosidad de esta última muestra. En la Tabla V.2 se dan las superficies BET, S_{BET} , obtenidas a partir de la adsorción de N_2 . También aparecen los volúmenes de microporosidad y las anchuras de poro medias obtenidas a partir de la aplicación de la ecuación DR a las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 . Se puede observar como el aumento de la relación molar R/W provocó una disminución S_{BET} y de $W_0(\text{N}_2)$ pero no afectó a $W_0(\text{CO}_2)$.

El valor de $W_0(\text{N}_2)$ y $W_0(\text{CO}_2)$ fue similar en las muestras O, L y B, lo cual indica que el tamaño de la microporosidad es homogéneo, con un tamaño medio de poro entorno a 0,6-0,7 nm. Por otro lado, $W_0(\text{N}_2)$ fue mayor que $W_0(\text{CO}_2)$ en la muestra A, lo cual indica una microporosidad más heterogénea, con una distribución de tamaños de

poro en la que predominan los microporos más anchos que los de otras muestras aquí presentadas.

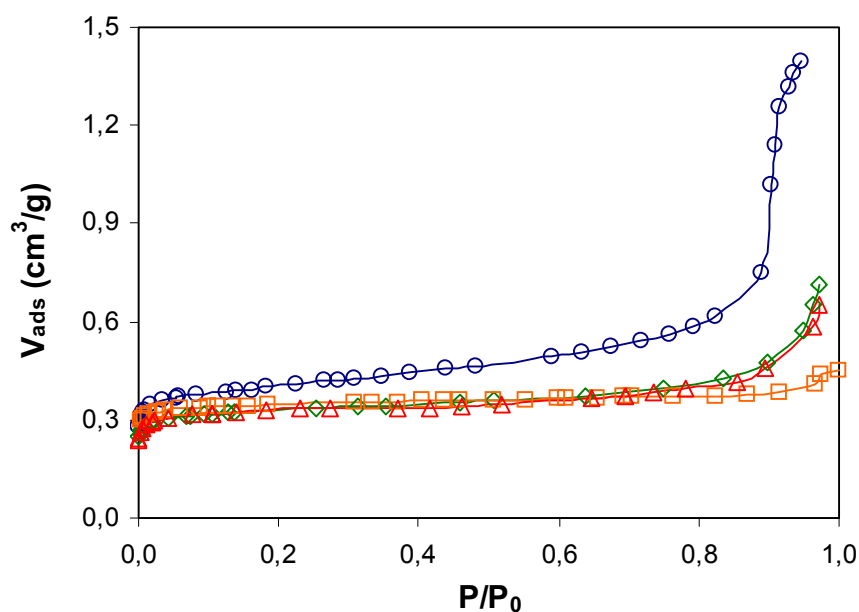


Figura V.3. Isotermas de adsorción de N_2 sobre los aerogeles de carbón obtenidos utilizando carbonatos alcalinos como catalizadores A, \circ ; B, \diamond ; L, \square ; O, \triangle .

La Figura V.4 muestra las imágenes, obtenidas por SEM, de la superficie de las muestras preparadas con carbonatos alcalinos como catalizadores. Se puede observar como las muestras están formadas a partir de un conglomerado tridimensional de partículas, redondeadas, similar a un coral. Estas partículas están algo mejor definidas en las muestras sintetizadas a partir de K_2CO_3 como catalizador (muestras B y L).

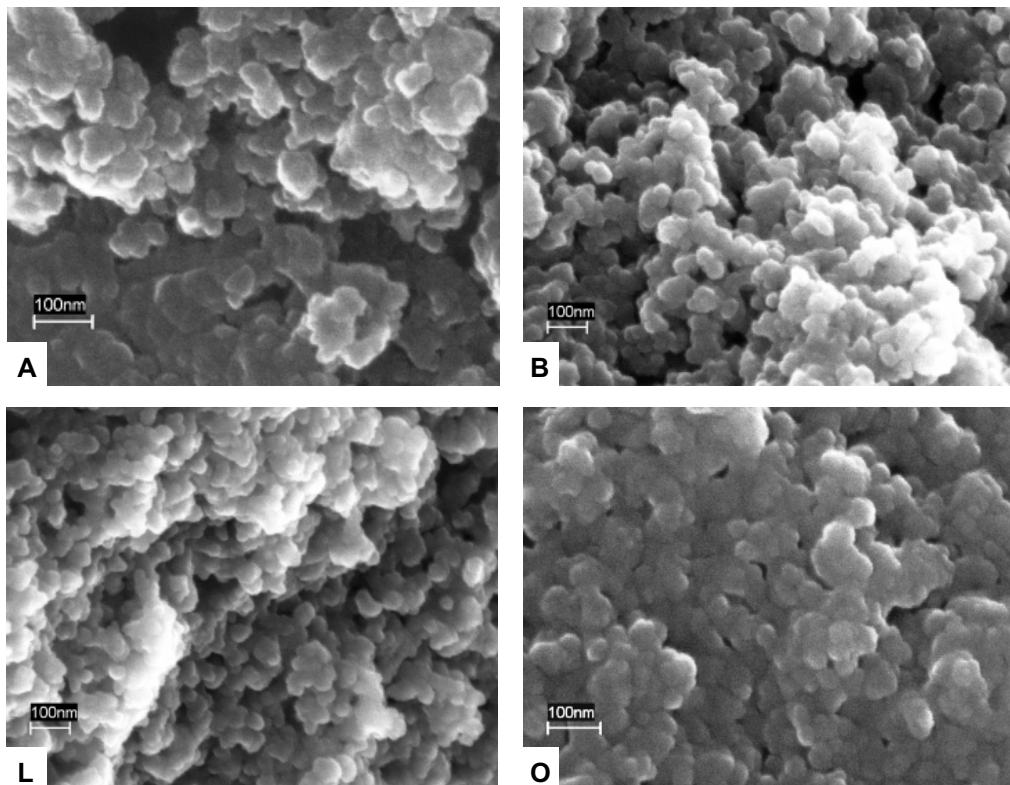


Figura V.4. Fotografías SEM de los aerogeles de carbón obtenidos utilizando carbonatos alcalinos como catalizadores.

V.1.2. AEROGEL DE CARBÓN PREPARADOS MEDIANTE EL USO DE ÁCIDOS ORGÁNICOS COMO CATALIZADORES

En la Figura V.2 se representa la distribución de tamaños de poro, obtenidas mediante porosimetría de mercurio, de los aerogeles de carbón preparados bajo

condiciones ácidas (muestras E e I), mientras que los resultados obtenidos a partir de estas gráficas aparecen en la Tabla V.3. Las texturas porosas de esas dos muestras son diferentes. Así, mientras que la muestra E, obtenida con APTS, fue mesoporosa, la muestra I, obtenida con AO, resultó ser macroporosa. Además, el volumen de poros, V_P , de la muestra E fue menor que el de la muestra I. Finalmente, la densidad de estas muestras fue mucho mayor que las publicadas con anterioridad en aerogeles de carbón sintetizados a partir de catálisis ácida [7,8]. Sin embargo, en esos trabajos la relación molar R/C se situó entre 50 y 200, valores menores que los utilizados en esta Tesis Doctoral.

Tabla V.3. Propiedades texturales y densidad de los aerogeles de carbón preparados con ácidos orgánicos como catalizadores.

	I	E	E8.5	E22
V_P (cm ³ /g)	0,70	0,33	0,33	0,33
d (nm)	>1000	8	9	10
S_{BET} (m ² /g)	740	751	845	1296
DR N ₂ W_0 (cm ³ /g)	0,30	0,28	0,33	0,53
L_0 (nm)	0,65	0,69	0,77	1,55
S_{DR} (m ² /g)	844	788	929	1492
DR CO ₂ W_0 (cm ³ /g)	0,32	0,28	0,30	0,33
L_0 (nm)	0,61	0,61	0,62	0,67
S_{DR} (m ² /g)	843	738	790	870
Densidad de partícula (g/cm ³)	0,86	1,04	0,89	0,87
Fracción volumétrica de carbón ϕ	0,35	0,46	0,42	0,39

Por otro lado, las densidades de las muestras preparadas bajo condiciones ácidas (E e I) fueron dos o tres veces superiores a las densidades de las muestras preparadas a partir de carbonatos alcalinos con las mismas relaciones molares R/W (A y L). En la misma línea, el volumen de poros (V_P) de las muestras E e I fue menor que el de las muestras A y L. Por lo tanto, la densidad mayor de las muestras preparadas en condiciones ácidas es resultado de una mayor agregación de los clusters sintetizados durante la reacción de polimerización, lo que provoca una disminución de los huecos entre las partículas primarias.

En la Figura V.5 podemos ver las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras E e I. Estas se clasifican como Tipo-I, típicas de sólidos microporosos, a pesar de que la muestra E muestre un incremento en la adsorción a presiones relativas altas, lo que indica presencia de mesoporosidad. La superficie BET y los volúmenes de microporos $W_0(N_2)$ y $W_0(CO_2)$ son muy similares en las muestras E e I (Tabla V.3), con una anchura media de microporosidad entre 0,6 y 0,7 nm. Por lo tanto, la variación en el catalizador ácido para preparar estas muestras afectó únicamente a los volúmenes de meso y macroporosidad, pero no a la textura microporosa. La meso y macroporosidad de los aerogeles de carbón se crea principalmente durante el proceso de gelación, sin embargo, la microporosidad se desarrolla durante la carbonización. Así, los resultados muestran como la naturaleza del ácido empleado en la catálisis tan solo afectó el proceso de gelación.

Para una misma relación molar R/W, la S_{BET} de los aerogeles de carbón preparados en condiciones ácidas fueron entorno a un 15-20% menor que para las muestras obtenidas a partir de carbonatos alcalinos como catalizadores.

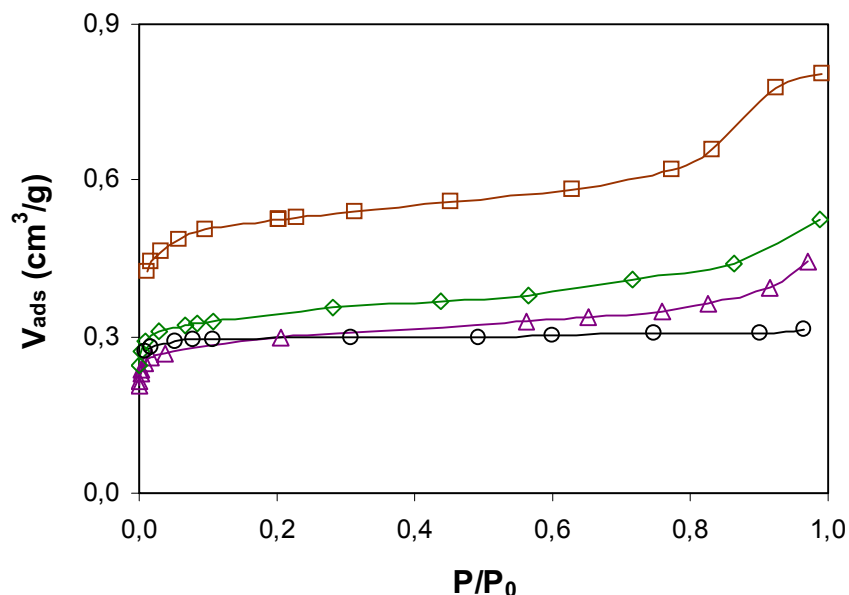


Figura V.5. Isotermas de adsorción de N_2 sobre los aerogeles de carbono obtenidos utilizando ácidos orgánicos como catalizadores (I, \circ y E, \triangle) y de aerogeles de carbono activados E8.5, \diamond y E22, \square .

En la Figura V.6 se muestran las imágenes, obtenidas por SEM, de la superficie de las muestras obtenidas a partir de carbonatos alcalinos como catalizador. A escala micrométrica, la morfología de la superficie de la muestra E fue distinta a la de la muestra I. Así, la muestra I presenta una estructura muy abierta con una red de poros altamente interconectada. Estos macroporos se detectaron por porosimetría de mercurio. A escala nanométrica, la muestra I mostró una superficie menos rugosa que la muestra E, la cual está constituida por una fusión de partículas con aspecto de “cuentas de collar”.

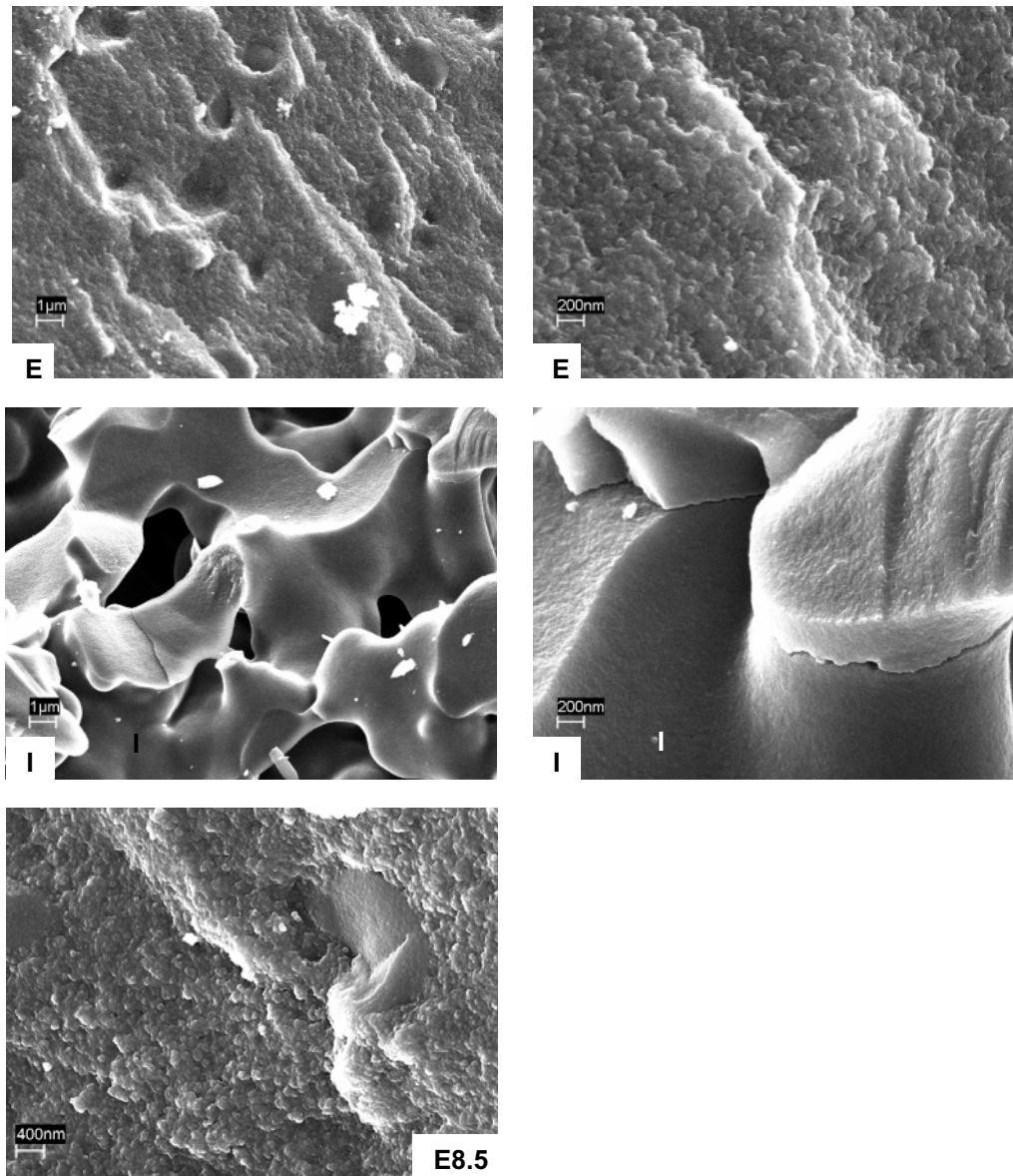


Figura V.6. Fotografías SEM de los aerogeles de carbón obtenidos utilizando ácidos orgánicos como catalizadores y de aerogel de carbón activado E8.5.

La Figura V.7 muestra la distribución de tamaños de poro de los aerogeles de carbón activados con CO₂. Los resultados obtenidos de estas curvas se muestran en la Tabla V.3. Según se puede ver, la activación mediante CO₂ de la muestra E no afectó al volumen de la mesoporosidad V_p. El único efecto aparente del proceso de activación es un ligero ensanchamiento de la misma.

En la Figura V.5 se representan las isotermas de adsorción de N₂ de las muestras activadas con CO₂. En ellas aparece un incremento progresivo de la cantidad adsorbida al aumentar la activación. De esta manera, la S_{BET} de estas muestras aumentó progresivamente con la activación, hasta los 1296 m²/g en la muestra E22. La activación con CO₂ aumentó de forma muy importante el valor W₀(N₂) y en menor medida el de W₀(CO₂). Este hecho pone de manifiesto que la activación con CO₂ desarrolla y ensancha de forma progresiva la microporosidad de la muestra E. Así, W₀(N₂) fue mucho mayor que W₀(CO₂) en la muestra E22, lo que indica una microporosidad ancha y heterogénea. Estos resultados son interesantes ya que muestran que la activación con CO₂ hasta un grado de quemado de un 22 % aumentó y ensanchó la microporosidad, sin tener prácticamente repercusión en la mesoporosidad.

Como se puede observar en la Figura V.6, la activación con CO₂ en la muestra E no afectó a la morfología de la superficie.

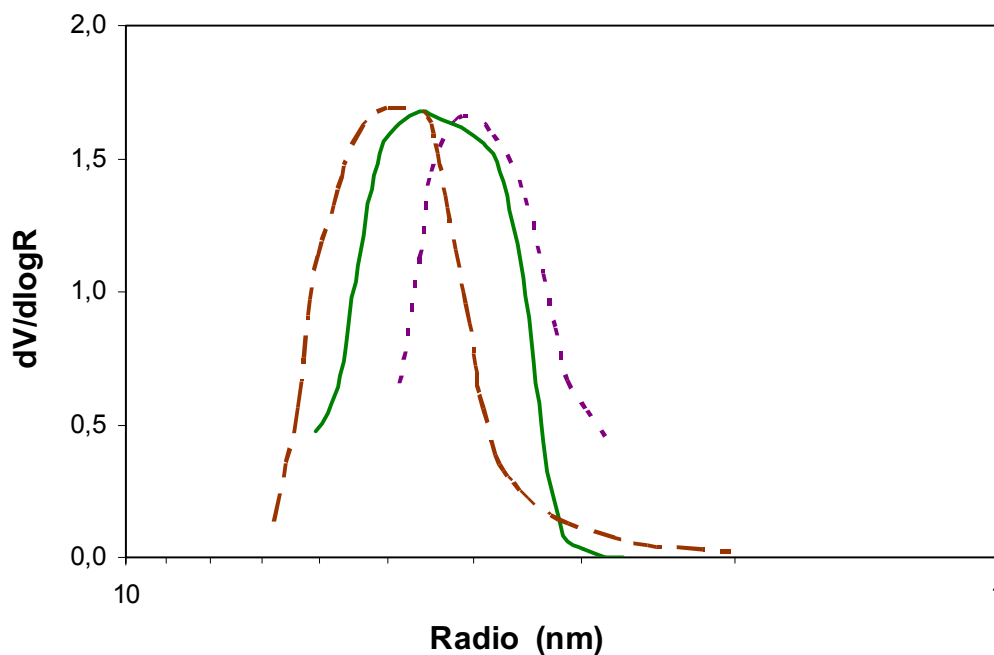


Figura V.7. Distribución del tamaño de porosidad, a partir de porosimetrías de mercurio, en aerogeles de carbón. E — — —, E8.5 — — —, E22 — — —.

V.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO

La Figura V.8 muestra las curvas SAXS/WAXS de los aerogeles de carbón A, B, E e I así como de los correspondientes aerogeles orgánicos, A-OA, B-OA, E-OA e I-OA antes de su carbonización.

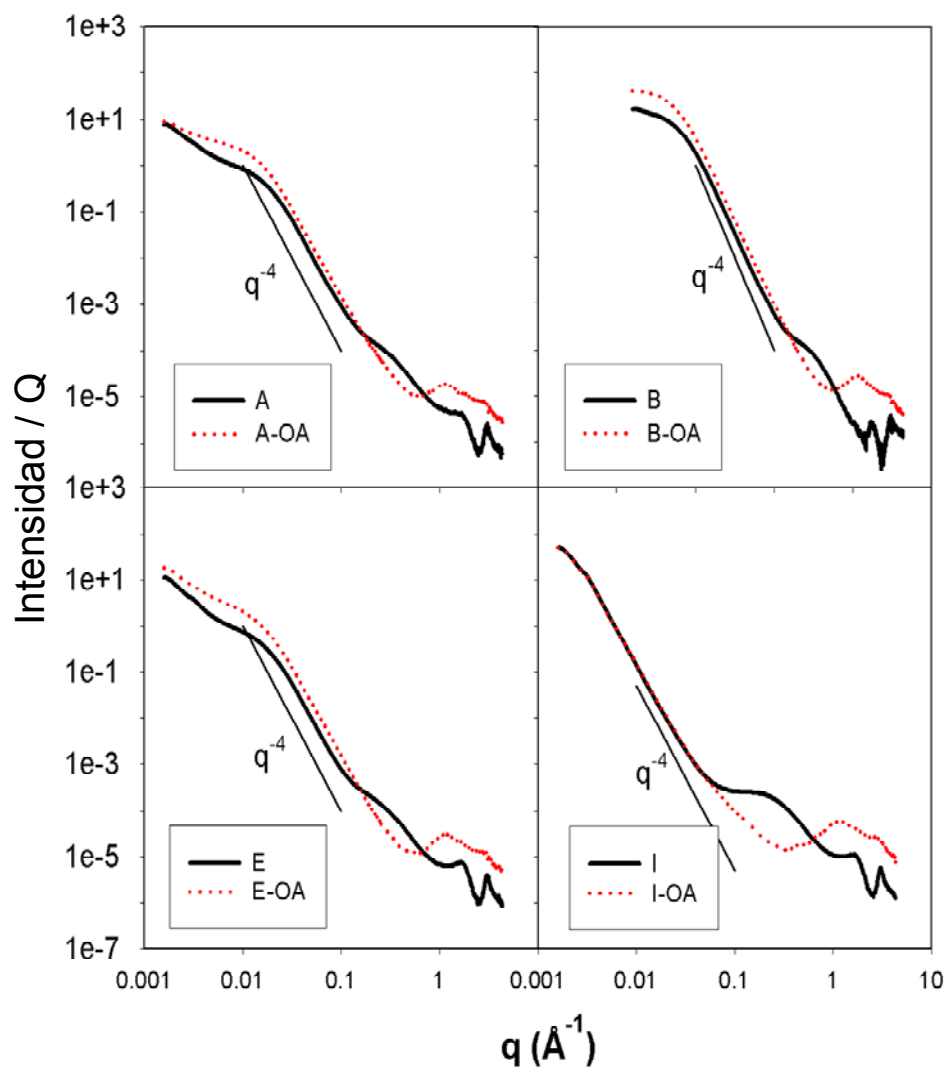


Figura V.8 Curvas SAXS/WAXS obtenidas para los aerogeles de carbón y sus correspondientes aerogeles orgánicos. La intensidad está corregida por la invariante Q.

Las curvas se normalizaron mediante la invariante Q definida anteriormente en el Capítulo III. Todas las curvas, exceptuando la serie I, muestran un buen ajuste a la ecuación de Guinier en el dominio de valores bajos de q. Las características de los aerogeles de carbón y de los aerogeles orgánicos obtenidos a partir de las curvas SAXS-WAXS se encuentran recogidas en las Tablas V.4 y V.5, respectivamente. En los aerogeles de carbón, el valor de R_G obtenido varía entre 9,5 y 26,7 nm, excepto en la muestra I donde no se alcanza el dominio de la ecuación de Guinier a valores bajos de q. Este hecho sugiere que el tamaño de las partículas es mayor en la muestra I que en el resto. Así, en esta muestra, el tamaño de las partículas primarias debe ser con toda probabilidad mayor de 300 nm. Por otro lado, la comparación de los tamaños de partícula antes y después de la carbonización muestran una disminución en el mismo (87-88 %) en las muestras A, B y E

Tabla V.4. Características de los aerogeles de carbón a partir de medidas SAXS-WAXS. Comparación con medidas de adsorción de gases.

	A	B	E	E8.5	E22	I
R_G (nm)	$10,4 \pm 0,5$	$26,7 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,5$	$9,6 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$	--
Diámetro de partic. (nm)	$26,8 \pm 0,5$	$69,1 \pm 0,5$	$26,5 \pm 0,5$	$24,7 \pm 0,5$	$24,6 \pm 0,5$	--
Q	$21,3 \times 10^{-6}$	$29,7 \times 10^{-6}$	$29,7 \times 10^{-6}$	$26,0 \times 10^{-6}$	$37,2 \times 10^{-6}$	$20,3 \times 10^{-6}$
$10^4 \pi K/Q$	5352	4916	5060	5304	6610	7857
b/Q	0,40	0,10	0,51	0,17	0,57	0,82
q_{max} (\AA^{-1})	0,497	0,539	0,454	0,525	0,468	0,468
$\phi(1-\phi)$	0,172	0,197	0,248	0,244	0,238	0,227
S_{SAXS} (m^2/g)	2074 ± 200	1780 ± 170	1365 ± 130	1525 ± 150	1991 ± 200	2536 ± 250
S_{SAXS}/S_{Total}	2,0	2,0	1,7	1,6	1,3	3,0

Tabla V.5. Características de los aerogeles orgánicos a partir de medidas de SAXS-WAXS.

	A-OA	B-OA	E-OA	I-OA
R_G (Å)	119 ± 5	308 ± 5	116 ± 5	--
Diámetro de partícula (Å)	306 ± 5	795 ± 5	300 ± 5	--
Q	$16,9 \times 10^{-6}$	$23,7 \times 10^{-6}$	$11,9 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-6}$
$10^4 \pi K/Q$	710	410	534	388
b/Q	0,90	1,15	0,99	14,1
q_{max} (Å ⁻¹)	0,214	0,170	0,152	0,109
$\phi(1-\phi)$	0,182	0,214	0,250	0,245
S_{SAXS} (m ² /g)	270 ± 25	142 ± 15	128 ± 15	111 ± 10

Para valores de q por encima del dominio de Guinier, la intensidad dispersada de los aerogeles orgánicos es directamente proporcional a $q^{-\alpha}$, donde α varía entre 3,65 y 3,82. Debido a que α se sitúa en el intervalo de 3 a 4, se puede afirmar que este dominio proviene de la dispersión de una superficie fractal con una dimensión $D_s=6-\alpha$ [18]. En este caso, la superficie fractal correspondería a la superficie externa de las partículas primarias del aerogel. Así, para las muestras A-AO e I-AO, se obtuvo $D_s=2,25$ mientras que para la muestra B-AO, D_s es ligeramente mayor ($=2,35$) y para la muestra E-AO, ligeramente inferior ($=2,18$). Como se puede ver en la Figura V.8, este dominio se encuentra menos extendido en los aerogeles de carbón. Así, a pesar de que las curvas obtenidas para el aerogel de carbón y el aerogel orgánico parecen ser paralelas, es difícil saber si este carácter fractal se encuentra retenido o no tras la carbonización.

Para la determinación de las áreas superficiales de los aerogeles orgánicos se supuso que la superficie externa de las partículas primarias era lisa, ausente de rugosidad, por encima de $q = 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (Figura V.8).

En la Figura V.9 se muestran las curvas obtenidas para el aerogel orgánico E-AO, el aerogel de carbón E y el aerogel de carbón activado E22. En esta figura puede observarse una serie de fenómenos semejantes a los que se describieron en la activación de la muestra J en el Capítulo IV: Por un lado se produce una reducción cercana al 13 % en el tamaño de las partículas primarias del aerogel durante la carbonización del aerogel orgánico (Tablas V.4 y V.5). En segundo lugar, aparece un hombro situado a $2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ debido a la formación de la microporosidad en el interior de las partículas del aerogel de carbón, hecho que se ve reforzado por el gran incremento en el área superficial. La activación de la muestra E (en la muestra E22) no parece afectar al aspecto general de las curvas o la estructura carbonosa. Así, la reducción del tamaño de partícula durante la activación no es significativa. Al contrario, se observa, tal y como se esperaba, un gran aumento del área superficial desde la muestra E $S_{\text{SAXS}}=1365 \pm 130 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $S_{\text{SAXS}}=1991 \pm 200 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra E22.

Tal y como se comentó en el capítulo IV, la estructura del aerogel orgánico es distinta a la del aerogel de carbón, en la que aparecen dos picos anchos de Bragg S1 y S2.

El tamaño de partícula calculado a partir de la ecuación de Guinier varía dependiendo del catalizador empleado. Así, cuando se utilizó un carbonato alcalino como catalizador de la reacción de polimerización, los tamaños fueron de 26,8 nm (muestra A) y de 69,1 nm (B), manteniendo una relación entre el tamaño de partícula y el tamaño medio de la mesoporosidad (20 nm para la muestra A y 34 nm para la B, Tabla V.2). Debido a que la meso y macroporosidad de los aerogeles está constituida por los espacios que permanecen entre las partículas del gel, es lógico que cuanto mayor sea el tamaño de las partículas primarias, mayor sea el volumen y el tamaño de este tipo de porosidad. De esta manera, tal y como se comentó anteriormente, se observa un efecto del catalizador en la porosidad de los carbones que puede estar relacionado con el distinto poder polarizante de los cationes Na^+ y K^+ debido a su distinto tamaño [19].

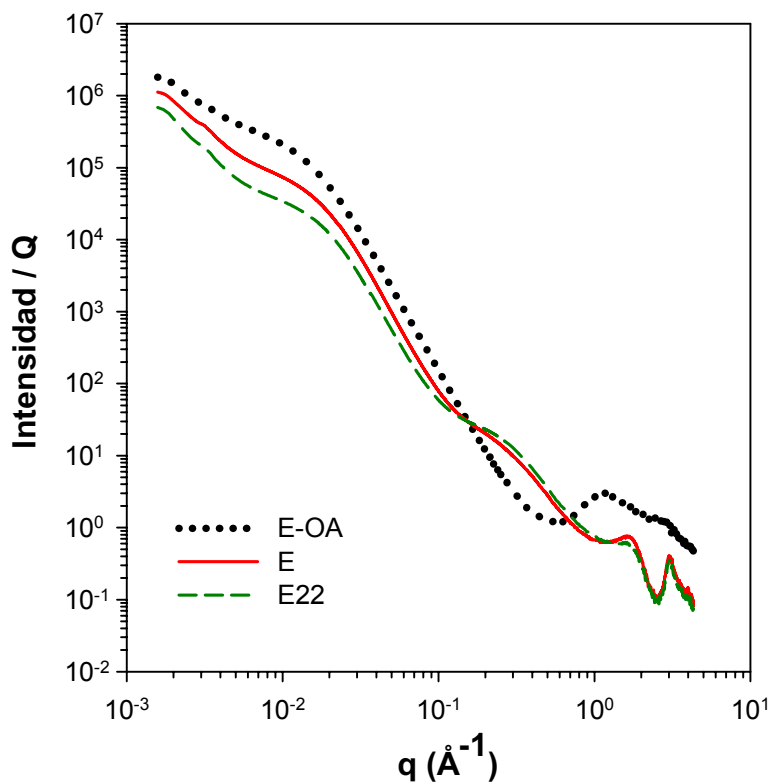


Figura V.9 Curvas SAXS-WAXS para las muestras secas E-OA, E y E22.

De forma paralela, se calculó el tamaño de las partículas primarias obtenidas cuando se utilizó ácido *p*-toluensulfónico como catalizador de la polimerización RF (muestra E). Como se mencionó más arriba, en el caso de la utilización de ácido oxálico (muestra I), el tamaño de las partículas resultó ser muy elevado y no se pudo calcular en las condiciones experimentales utilizadas. En este sentido, es posible volver a observar una relación entre el tamaño medio de la meso- macroporosidad (d) y el diámetro de las partículas primarias determinado a partir de las medidas de dispersión de rayos-X, ya que la muestra I presenta una macroporosidad con un anchura muy elevada mientras

que el tamaño de partícula que conforman el aerogel es superior al de las otras muestras.

El efecto más importante que se observa durante la carbonización es el incremento en las áreas superficiales obtenidas a partir de la ley de Porod. Estas áreas superficiales muestran valores muy altos, llegando hasta los $2536 \pm 250 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra I). Por otro lado, el efecto más destacable, tal y como se observó en el capítulo IV, es la discrepancia entre las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción de gases y las obtenidas a partir de medidas de dispersión en todas las muestras aquí presentadas. Estas diferencias, sin embargo, disminuyen en la muestra E conforme aumenta el grado de activación de la misma. Las posibles explicaciones para estas diferencias (porosidad cerrada, constricciones en la entrada de los microporos o porosidad estrecha) se plantearon en el capítulo IV. En estas muestras, puede descartarse la existencia de constricciones en la entrada de la microporosidad debido a que los volúmenes obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación DR a las isothermas de N_2 son iguales o superiores a los obtenidos de las isothermas de CO_2 (Tablas V.2 y V.3). De nuevo, el hecho de que las isothermas de CO_2 muestren la importancia de la ultramicroporosidad en estas muestras apoya el planteamiento de la porosidad estrecha. Sin embargo, es necesario verificar la existencia o no de porosidad cerrada, por lo que hemos recurrido al método de la variación de contraste.

V.3. VARIACIÓN DE CONTRASTE EN SAXS/WAXS Y MEDIDAS SOBRE LA ESTRUCTURA DEL ADSORBATO

La Figura V.10 muestra la curva SAXS-WAXS de la muestra A, a modo de ejemplo, inmersa en benceno. La curva de la muestra húmeda se encuentra desplazada respecto a la muestra seca debido a la variación del contraste en la interfase aire-carbón

y disolvente-carbón en la muestra húmeda. La intensidad extra que aparece en el dominio de valores altos de q en la curva $I_{húmeda}(q)+I_{Bc}(q)$ proviene de la dispersión del benceno $I_{Bc}(q)$ (curva punteada), la cual debe ser sustraída según el método descrito en el capítulo IV.

Tras seguir esta metodología, el pico de Bragg asociado con la distancia interplanar (S1), no puede superponerse en las muestras secas y húmedas. Este hecho indica que la curva $I_{Bc}(q)$ obtenida a partir del disolvente líquido, y la cual fue sustraída de la señal original, es diferente a la dispersión provocada por el disolvente introducido en el interior de los microporos. Así, como se comentó en el capítulo IV, en estas muestras la estructura del disolvente introducido en los microporos es distinta de la del disolvente líquido. De esta forma, el volumen de microporosidad obtenido a partir de medidas de adsorción cuando se asume la validez de la regla de Gurvitch puede considerarse solo como una primera aproximación. Por otro lado, al no poder determinarse correctamente la intensidad de la dispersión en muestras húmedas, no es posible obtener un valor seguro de la constante b en ellas. Este valor de b , como ha sido explicado, es necesario para el cálculo posterior de las constantes K y Q , necesarias a su vez para el cálculo de S_{SAXS} de las muestras húmedas.

Tal y como se realizó en el capítulo IV, para el estudio del acceso de los disolventes a la porosidad, se representó en escala logarítmica (Figura V.11) la relación $C_{exp} = I_{húmeda}(q)/I_{seca}(q)$ para el benceno y el m -xileno. Las curvas se han desplazado arbitrariamente para una mejor visualización a la vez que se han vuelto a representar las curvas de las muestras D y S, a modo de referencia, que muestran la existencia de porosidad abierta y cerrada, respectivamente [21].

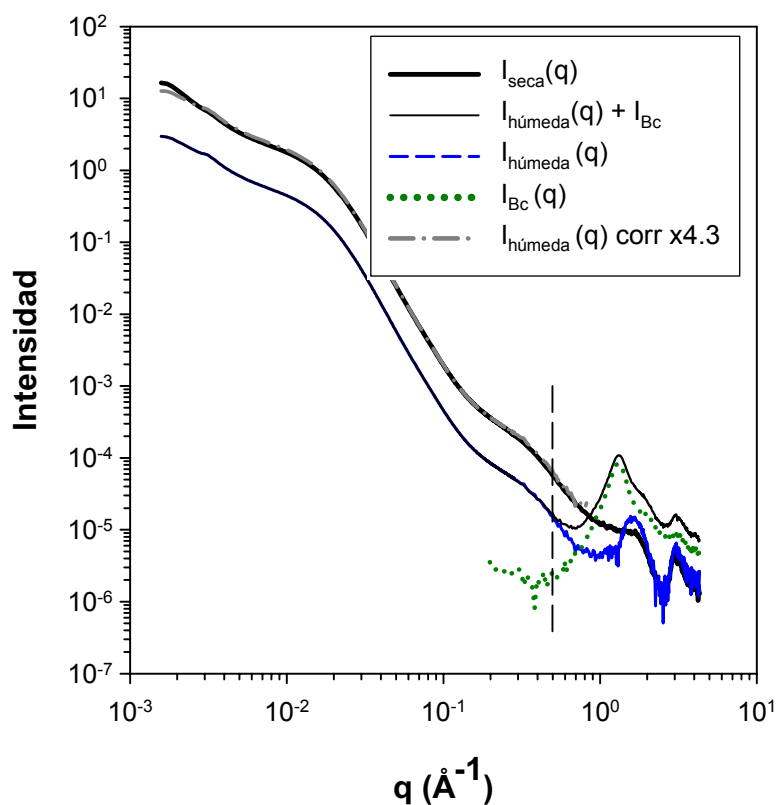


Figura V.10 Curvas SAXS-WAXS para la muestra A seca e impregnada con benceno, con y sin correcciones.

Las curvas indican distintos comportamientos en las muestras. Así, para la muestra A, la porosidad es accesible al benceno y al *m*-xileno. En la muestra B, la porosidad es accesible al benceno mientras que parece existir una pequeña fracción de la porosidad que no es accesible al *m*-xileno. Por otro lado, se puede observar como la densidad del benceno en el interior de la porosidad de la muestra B incrementa desde valores de $q = 0,1$, valor a partir del cual se encontró la porosidad no accesible al *m*-xileno. Los tamaños de porosidad obtenidos a partir de las isothermas de adsorción (Tabla IV.2) señalan como la muestra B presenta una microporosidad más estrecha, lo que

explicaría la existencia de esta pequeña porción de la porosidad no accesible al m-xileno, así como el incremento de la densidad del benceno debido a las interacciones con las paredes de los adsorbentes [20].

En la muestra I, las curvas presentan un incremento del valor C_{exp} desde valores de q relativamente bajos, lo cual indica la existencia de porosidad cerrada.

En la muestra E se observa una pequeña fracción de porosidad cerrada, aunque despreciable si se compara con la muestra de referencia S. La activación de la muestra E abre totalmente la porosidad cuando el grado de activación alcanza el 22%. A partir de los datos de adsorción (Tabla V.3) y SAXS (Tabla V.4) es posible ver como la activación con CO_2 parece afectar tan solo a la supermicroporosidad. Así, el tamaño de poro $L_0(CO_2)$ no varía prácticamente en la muestra E8.5 mientras que $L_0(N_2)$, obtenido a partir de la isoterma de N_2 -la cual cubre todo el intervalo de microporosidad- sí lo hace. Por otro lado, en las curvas de contraste no se observa ninguna variación en los valores de q correspondientes a la porosidad más estrecha (ultramicroporosidad). A pesar de todo, la activación a un mayor grado de quemado (E22) afecta a todo el intervalo de la microporosidad, ya que los valores de $L_0(CO_2)$ y $L_0(N_2)$ aumentan y consigue abrir toda la porosidad, como se observa en las curvas de contraste (Figura V.12).

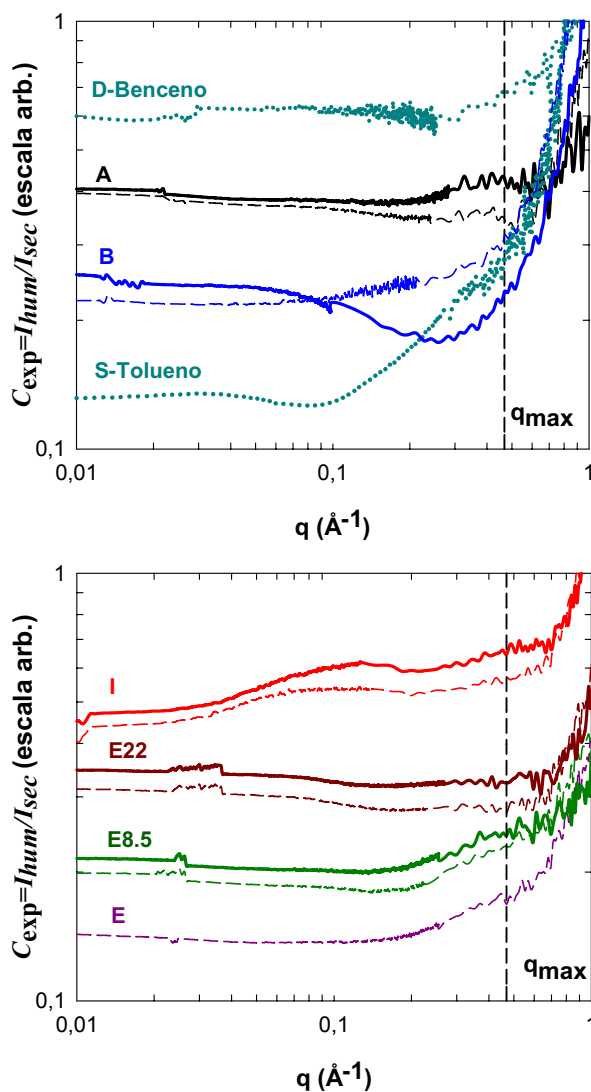


Figura V.12 Variación de contraste de las muestras A, B, E, E8.5, E22 e I con benceno (línea continua) y con *m*-xileno (línea discontinua) Muestra S (con tolueno) y D (con benceno) también se incluyen. Los *escalones* son artefactos debido a pequeños problemas a la hora de la superposición de las curvas obtenidas a partir de distintas geometrías.

V.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado distintos aerogeles de carbón obtenidos a partir de carbonatos alcalinos y ácidos orgánicos como catalizadores. Para una misma relación molar R/W, las muestras preparadas con Na_2CO_3 son más densas, con un volumen y una anchura media de poro menor que los preparados a partir de K_2CO_3 . Además, para una misma relación molar R/W, las densidades de las muestras preparadas bajo condiciones ácidas fueron dos o tres veces mayores que las de las muestras preparadas con catalizadores básicos. Este efecto pudo deberse a una mayor agregación de los clusters formados durante la reacción de polimerización en condiciones ácidas, lo que dio lugar a una disminución en el espacio entre las partículas. La mayor parte de los aerogeles de carbón obtenidos fueron mesoporosos, con una distribución estrecha de tamaños de poro.

En los aerogeles de carbón obtenidos mediante catalizadores básicos, el incremento de la relación molar R/W produjo una disminución en la S_{BET} y el $W_0(\text{N}_2)$ pero no afectó el $W_0(\text{CO}_2)$. La variación de la naturaleza del catalizador ácido utilizado en la síntesis de estos aerogeles tan solo afectó el proceso de gelación.

Es importante recalcar que la activación con CO_2 del aerogel de carbón preparado con APTS como catalizador tan solo aumentó y ensanchó la microporosidad, pero no tuvo efecto en la mesoporosidad. El valor de la S_{BET} de la muestra activada a un 22 % aumentó hasta $1296 \text{ m}^2/\text{g}$.

En esta serie de aerogeles monolíticos de carbón, se obtuvieron unas buenas propiedades texturales con elevadas áreas superficiales, alcanzando valores de hasta $S_{\text{SAXS}} = 2536 \pm 250 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, se consiguió controlar el tamaño medio de la macro-mesoporosidad.

La aplicación del método de variación de contraste ha permitido comprobar, en estas muestras, la existencia o no de porosidad accesible a los disolventes empleados. Las diferencias entre los valores de áreas superficiales obtenidos por las distintas técnicas (adsorción y SAXS-WAXS), se pueden justificar en las muestras E, E8.5 e I por la existencia de porosidad cerrada. A pesar de todo, en las muestras A, B y E22, no existe porosidad cerrada, por lo que esta explicación no es válida. En este sentido, las diferencias se deben a la presencia de porosidad muy estrecha en la cual no es posible acomodar una monocapa en cada pared de los microporos, por lo que el valor del área superficial queda infravalorado. Durante la activación de la muestra E se observó una disminución en la relación $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{Total}}$. Este hecho refuerza la hipótesis de que las diferencias entre las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción de gases y SAXS-WAXS, en ausencia de porosidad cerrada, se deben a la imposibilidad de cubrir la pared de los poros más estrechos por una monocapa. Por lo tanto, la activación da lugar a un ensanchamiento de la porosidad (principalmente en la muestra E22), que permite una mejor correlación entre los valores obtenidos por ambos métodos.

V.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Pekala, R.W., Alviso, C.T., Kong, F.M., Hulse, S. S.; *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145, 90.
2. Pekala, R. W., Alviso, C. T.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 270, 3.
3. Pekala, R. W., Schaefer, D. W.; *Macromolecules* **1993**, 26, 5487.
4. Pajonk, G. M., Venkateswara, R. N., Pinto, F., Ehrburger-Dolle, F., Bellido-Gil, M.; *Preparation of Catalysis VII*, Elsevier Science: New York, **1998**, pp. 167.
5. Barbieri, O., Ehrburger-Dolle, F., Rieker, T. P., Pajonk, G. M., Pinto, F., Venkateswara, R. N.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 109.

6. Merzbacher, C. I., Meier, S. R., Pierce, J. R., Korwin, M. L. J.; *Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 210.
7. Brandt, R., Petricevic, R., Pröbstle, H., Fricke, J.; *J. Porous Mater.* **2003**, 10, 171.
8. Brandt, R., Fricke, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 131.
9. Al-Muhtaseb, S.A., Ritter, J.; *A. Adv. Mater.* **2003**, 15, 101.
10. Pekala, R.W.; *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221.
11. Pekala, R.W., Kong, F.M.; *Polym. Prep.* **1989**, 30, 221.
12. Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F.J., Pérez-Cadenas, A.F.; *Langmuir* **2003**, 19, 5650.
13. Cazorla-Amorós, D., Alcañiz-Monge, J., De la Casa-Lillo, M.A., Linares-Solano, A.; *Langmuir* **1998**, 14, 4589.
14. Bekyarova, E., Kaneko, K.; *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1625.
15. Lin, C., Ritter, J.A.; *Carbon* **1997**, 35, 1271.
16. Maldonado-Hódar, F.J., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C.; *Carbon* **1999**, 37, 1199.
17. Horikawa, T., Hayashi, J., Muroyama, K.; *Carbon* **2004**, 42, 1625.
18. Schmidt, P.W. Small-Angle Scattering Studies of Porous Solids. *Characterization of Porous Solids*. Eds. K.K. Unger *et al.*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, 35-48.
19. Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marin, F., Moreno-Castilla, C.; *Carbon* **2006**, 44, 2301.
20. Ohkubo, T., Kaneko, K.; *Coll. Surf. A* **2001**, 187-188, 177.
21. Ehrburger-Dolle, F., Fairén-Jiménez, D., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Bley, F., Carrasco-Marín, F., Djurado, D., Moreno-Castilla, C., Morfin, I.; *Carbon* **2005**, 43, 3009.

**VI. EFECTO DEL DISOLVENTE EN EL ÁREA
SUPERFICIAL Y POROSIDAD DE LOS
AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN**

En este capítulo se estudiará el área superficial y la porosidad de unos aerogeles de carbón sintetizados mediante la polimerización de resorcinol y formaldehído catalizada con carbonato potásico y variando el disolvente utilizado. La sustitución de agua por un disolvente alcohólico como medio de reacción produce variaciones en la polimerización [1,2].

Las propiedades finales de los aerogeles de carbón se ven afectadas por numerosas variables en la síntesis, todas ellas interrelacionadas entre sí, lo que dificulta la tarea de discutir una sola variable. En este caso se trató de variar las propiedades texturales de los aerogeles mediante la adición de distintos disolventes orgánicos como modificadores de la reacción. Los disolventes añadidos fueron metanol, etanol, acetona y THF. Los aerogeles que se estudiarán en este capítulo serán: B, C, D, F, K, L y M. Las recetas de los mismos ya se dieron en la Tabla III.1. Con objeto de facilitar la lectura de este capítulo en la Tabla VI.1 se muestran los disolventes utilizados en la preparación de los mismos, ya que los contenidos de resorcinol, formaldehído y catalizador son iguales en todos los casos. En esta Tabla también se incluye la constante dieléctrica del disolvente utilizado y el tiempo de gelación de la mezcla usada.

La adición de otros disolventes distintos al agua afecta de forma distinta a la porosidad de los aerogeles de carbón obtenidos [3-6]. Así, la utilización de agua junto con la aportación de disolventes orgánicos al medio de reacción provocará distintas características en los carbones, permitiendo la variación del tamaño y volumen de la microporosidad, así como el tiempo de gelación. La variación en el tiempo de gelación de estos sistemas sol-gel se puede atribuir a la capacidad del disolvente para estabilizar intermedios de reacción a través de la creación de puentes de hidrógeno [7], interacciones electrostáticas y la disminución de la constante dieléctrica del medio. En

este Capítulo también se incluye el estudio de la evolución del área superficial y la porosidad de la muestra K, tras su activación, a diferentes grados de quemado con CO₂ a 800 °C.

Tabla VI.1. Disolventes empleados en las recetas de los aerogeles orgánicos. Tiempo de gelación.

Muestra	Disolventes (ml)		Cte. dieléctrica	Tiempo de gelación (h)
	agua	otros		
B	15,3	--	78,5	< 24
C	24,5	2,3 Etanol	73,9	~ 48
D	24,5	2,3 THF	72,4	~ 48
F	11,4	12,9 Etanol + 2,3 Metanol	48,3	~ 48
K	13,1	2,3 Etanol	70,4	~ 48
L	26,7	--	78,5	< 24
M	24,5	2,3 Acetona	73,6	~ 48

La disminución de la velocidad de gelación ante la presencia de etanol en la recetas C, F y K puede deberse a la variación de la constante dieléctrica, como se predice de la teoría del estado de transición [12]. Así, si el complejo activado tiene una solubilidad mayor en el disolvente que los reactivos, la velocidad será mayor. Si los reactivos son más afines al disolvente de lo que es el estado de transición, sucederá lo contrario, donde la constante de velocidad de la reacción es inversamente proporcional a la constante dieléctrica del disolvente. La incorporación de un disolvente orgánico al medio de reacción produjo una disminución en el tiempo de gelificación, y la posible aparición de interacciones entre el disolvente y los centros de nucleación [13].

VI.1. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEDIDAS DE ADSORCIÓN DE GASES Y POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Las isothermas de adsorción de N_2 sobre los distintos aerogeles de carbón presentados en este capítulo se muestran en la Figura VI.1. Estas isothermas son típicas de sólidos microporosos con una presencia importante de mesoporosidad, como se puede deducir por la pendiente existente a presiones relativas intermedias. En la Figura VI.2 se representa la ecuación DR aplicada a las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 de las muestras C y L, a modo de ejemplo. En la Figura VI.3 se muestra el resultado de la aplicación del método alfa en las muestras C y L, también a modo de ejemplo. Los valores de S_{BET} se muestran en la Tabla VI.2, así como los volúmenes de microporosidad y las anchuras medias de microporo obtenidas a partir de la aplicación de la ecuación DR en las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 y los datos obtenidos a partir del método alfa: V_{mic} , S_{ext} y S_{total} .

En todos los aerogeles de carbón, excepto en B, D, y L, el valor de $W_0(N_2)$ es mayor que $W_0(CO_2)$, lo que indica que la microporosidad es heterogénea. Debido al diferente intervalo de tamaños de microporosidad donde se da la adsorción del N_2 y el CO_2 , se encontraron dos valores de L_0 : el valor de $L_0(CO_2)$ (adsorbido únicamente en microporos inferiores a 0,7 nm [8-10]), por debajo que el hallado al utilizar N_2 (adsorbido en todo el intervalo de la microporosidad).

Las muestras B, D y L presentan valores de $L_0(N_2)$ y $L_0(CO_2)$ similares, por lo que ambos adsorbatos tendrán acceso al mismo tipo de microporosidad, lo cual pone de manifiesto la presencia de una microporosidad homogénea en estas muestras. Además, los valores de $L_0(N_2)$ son inferiores al resto de las muestras.

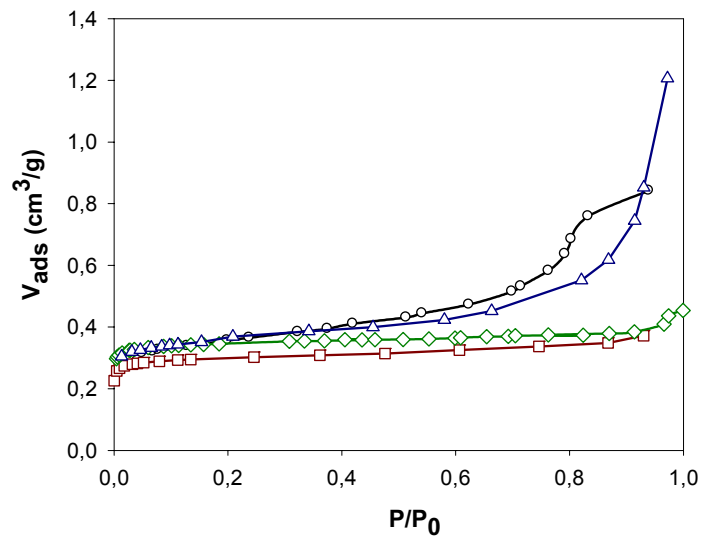


Figura VI.1.a Isotermas de adsorción de N_2 sobre los aerogel de carbono: \circ , C; \square , D; \diamond , L; \triangle M

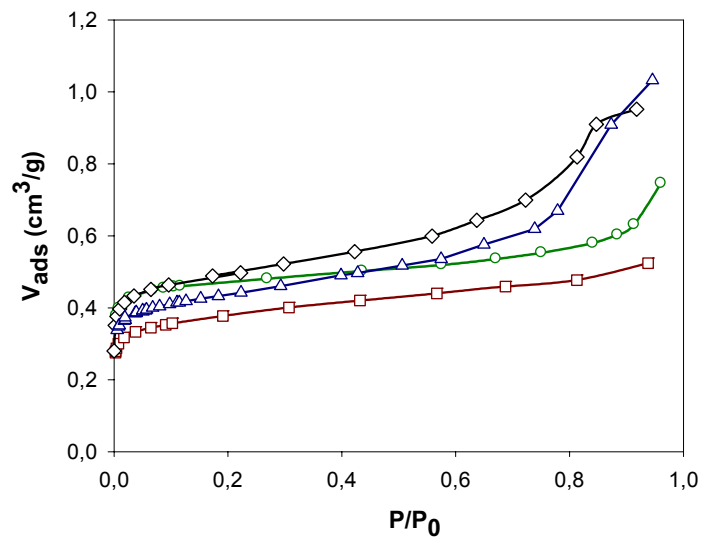


Figura VI.1.b Isotermas de adsorción de N_2 sobre los aerogel de carbono: \circ , B; \square , K; \triangle , K-11; \diamond K-18.

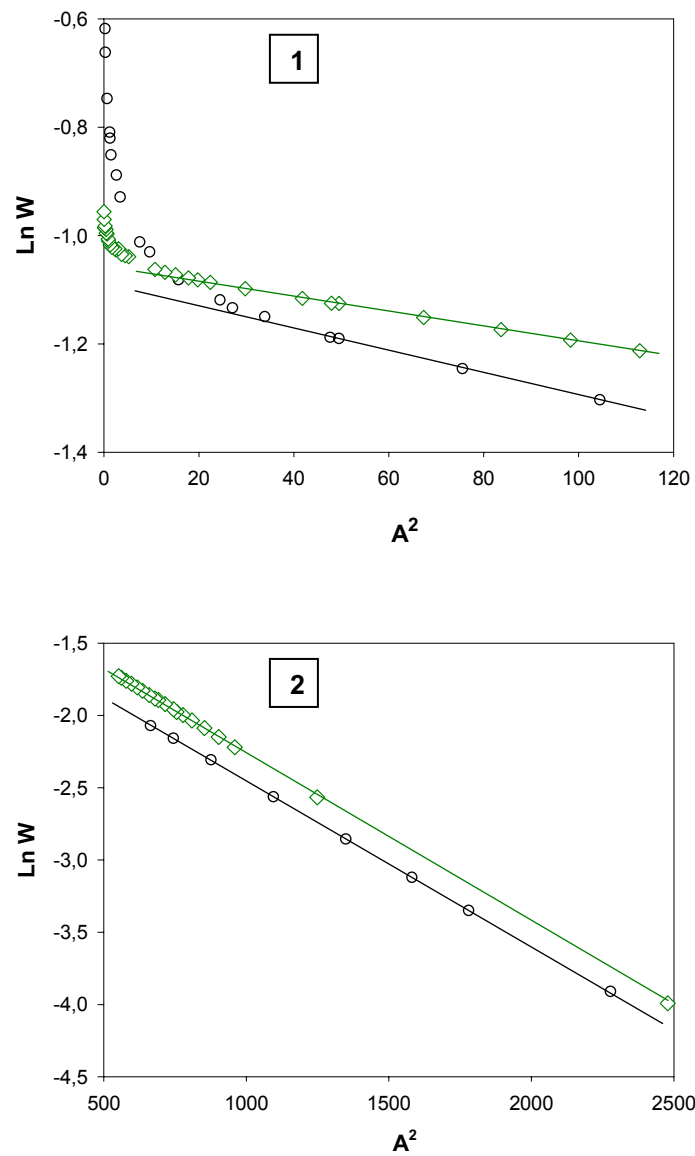


Figura VI.2. Ecuación DR aplicada a las isothermas de adsorción de N_2 (1) y CO_2 (2) a -196 y $0^\circ C$, respectivamente, en aerogeles de carbón: \circ , L; \diamond , C.

Tabla VI.2. Propiedades texturales y densidad de los aerogeles de carbón.

	B	C	D	F	K	K11	K18	L	M
V_P (cm ³ /g)	0,79	0,67	0,89	1,88	0,81	0,93	0,96	1,67	0,67
d (nm)	34	9	9	60	12	12	14	666	14
S_{BET} (m ² /g)	813	853	753	1164	907	1033	1199	873	887
Método- α									
$W_0(\alpha)$ (cm ³ /g)	0,26	0,18	0,26	0,39	0,22	0,26	0,29	0,34	0,25
S_{ext} (m ² /g)	152	391	81	187	359	392	468	39	251
S_{Total} (m ² /g)	885	899	825	1283	975	1139	1272	988	759
DR-N ₂									
W_0 (cm ³ /g)	0,31	0,37	0,30	0,47	0,36	0,42	0,47	0,34	0,35
L_0 (nm)	0,68	1,01	0,62	0,96	1,04	1,07	1,05	0,69	0,96
S_{DR} (m ² /g)	872	1041	844	1322	988	1182	1323	976	985
DR-CO ₂									
W_0 (cm ³ /g)	0,33	0,27	0,30	0,42	0,27	0,31	0,33	0,33	0,29
L_0 (nm)	0,60	0,59	0,59	0,67	0,54	0,63	0,69	0,60	0,57
S_{DR} (m ² /g)	870	711	790	1107	711	817	870	893	765
Densidad de partícula (g/cm ³)	0,62	0,87	0,70	0,37	0,72	0,65	0,61	0,38	0,68
Fracción volumétrica de carbón ϕ	0,27	0,30	0,25	0,17	0,26	0,25	0,24	--	--

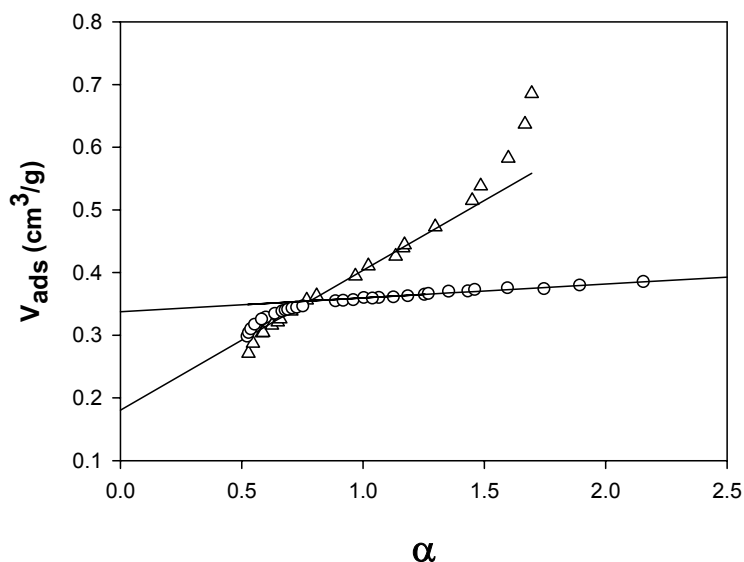


Figura VI.3. Representación del método- α_s en los aerogeles de carbón: L, ○; C, △

En la Figura VI.4 se representan las porosimetrías de mercurio. A partir de ellas se han obtenido los valores de volumen de poros mayores de 7,4 nm, V_p , y la anchura media de los mismos, d , que se recogen en la Tabla VI.2. Las muestras presentan una distribución unimodal de la meso-macroporosidad. Las porosimetrías de mercurio muestran una reducción del tamaño y volumen de la meso-macroporosidad cuando se adiciona una porción de disolvente orgánico (etanol, acetona y THF) a la mezcla RF inicial (muestras C, M y D frente a la L inicial). Las diferentes interacciones con el THF (muestra D) en el curso de la reacción producen una reducción en el tamaño de la meso-macroporosidad pero manteniendo la microporosidad homogénea de la muestra L.

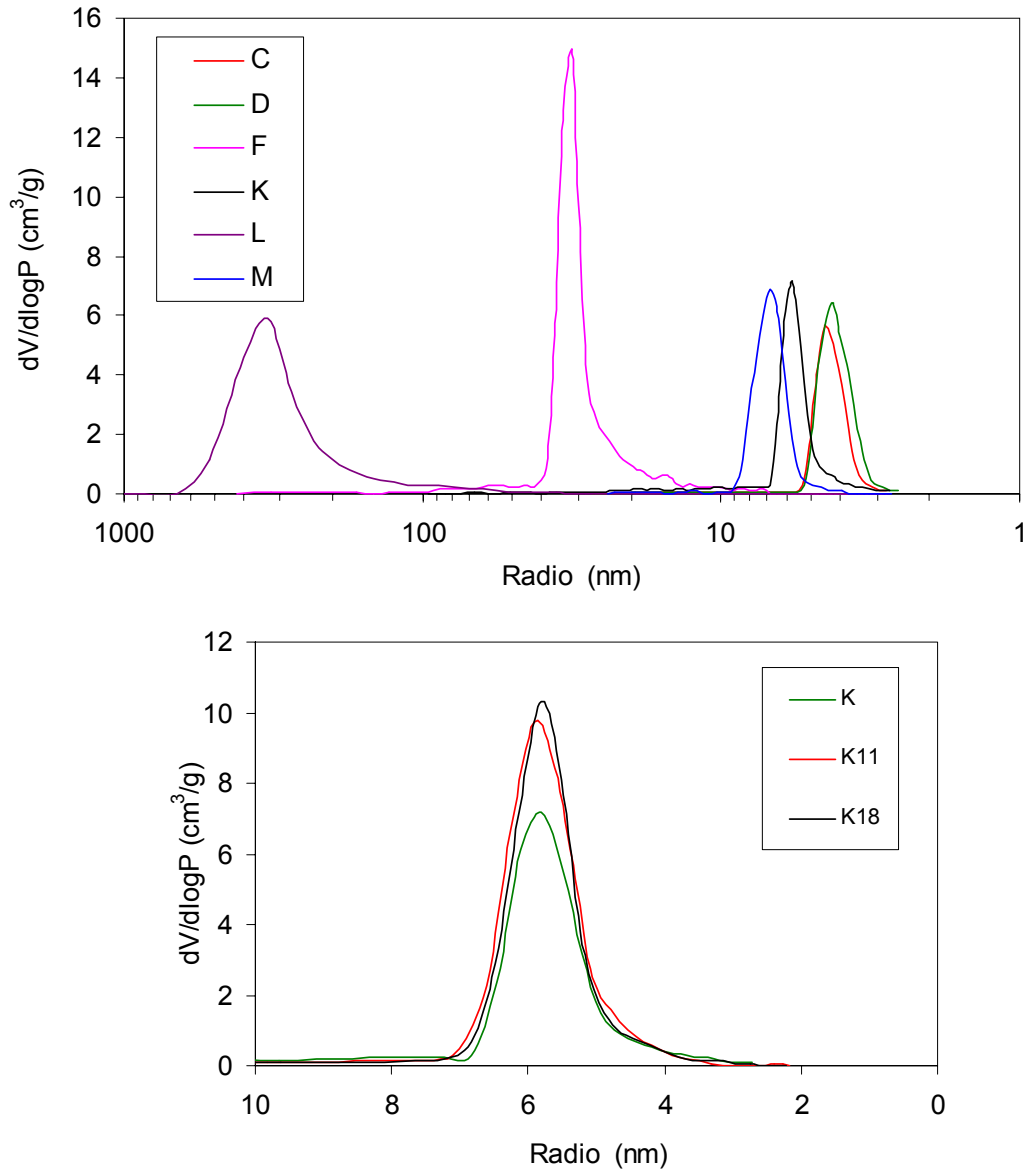


Figura VI.4. Distribución del tamaño de porosidad, a partir de porosimetrías de mercurio, en aerogeles de carbón.

La adición de disolventes orgánicos a la mezcla RF inicial afectó de forma distinta a las propiedades texturales de los aerogeles de carbón. Así, la utilización de etanol, acetona y THF (muestras C, M y D) provocó una reducción muy importante del tamaño y del volumen de la meso-macroporosidad respecto al aerogel de carbón obtenido usando únicamente agua como disolvente (muestra L). El uso de etanol y agua como disolventes en la muestra K, en lugar de sólo agua (muestra B), afectó únicamente a d , que pasó de 34 nm en B a 12 nm en K. Esto podría estar relacionado con el uso de una menor cantidad de disolvente que en las muestras precedentes (C, M, D y L). Por otro lado, la adición de etanol y acetona (muestras C y M con respecto a la muestra L) propició la generación de una microporosidad heterogénea, como se puede deducir de la comparación de los valores de W_0 y L_0 obtenidos a partir de la adsorción de N_2 y CO_2 . En este caso, con el cambio de disolvente, los valores de W_0 y L_0 obtenidos mediante adsorción de CO_2 disminuyeron, mientras que los obtenidos mediante N_2 aumentaron. Por el contrario, la adición de THF (muestra D frente a la muestra L) mantuvo una microporosidad homogénea, con unos valores de W_0 y L_0 obtenidos a partir de N_2 y CO_2 similares entre sí y ligeramente inferiores a los de la muestra de partida (L).

La adición de distintos modificadores altera la reacción de gelificación y las propiedades texturales finales de los aerogeles de carbón. En este sentido, la muestra F contiene diversos disolventes orgánicos que provocan una elevada área superficial. De forma adicional, presenta un elevado volumen y tamaño de macroporosidad. Las medidas de adsorción muestran una distribución amplia de microporosidad, debido a las diferencias entre los valores de W_0 y L_0 obtenidos a partir del N_2 y del CO_2 . Cuando se compara la muestra F con la muestra de la receta de partida, muestra L, la adición de una mezcla de etanol-metanol (F) aumenta el volumen de la macroporosidad, V_p , mientras que, al contrario, el tamaño de la misma, d , se vio reducido.

El proceso de activación del aerogel de carbón K provocó un incremento en el volumen de microporos $W_0(N_2)$ y $W_0(CO_2)$. Sin embargo, el tamaño de microporos $L_0(N_2)$

no varió, aunque $L_0(\text{CO}_2)$ sí aumentó con la activación. Estos valores indican que la activación con CO_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ensanchó los microporos más estrechos, no afectando al tamaño medio de los más anchos. El aumento del volumen de microporos hizo aumentar el área superficial de la muestra K, hasta un 30% mayor en la muestra K18. El volumen de poros V_p aumentó con la activación hasta un máximo de $0,96\text{ g/cm}^3$ en la muestra K18, pero prácticamente no afectó al tamaño de la mesoporosidad, d.

VI.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DISPERSIÓN DE RAYOS-X A ÁNGULO PEQUEÑO Y AMPLIO

La Figura VI.5 muestra la combinación de las curvas SAXS-WAXS donde se ha representado la intensidad de la dispersión frente al vector q para la muestra D, a modo de ejemplo. La forma de las curvas de los aerogeles de carbón es típica de materiales microporosos. Es posible ver dos intervalos lineales, para valores bajos y altos de q , donde la intensidad aumenta con una relación q^{-4} (Ley de Porod) lo que corresponde con la superficie externa y total, respectivamente. Por otro lado, es posible observar dos desviaciones en la curva, dando lugar a dos hombros. El primero queda situado en valores bajos de q ($5 \times 10^{-3}\text{ \AA}^{-1}$) y se corresponderá con el tamaño de las partículas primarias (d_c) que conforman el aerogel. El segundo codo está situado en valores altos de q ($3 \times 10^{-1}\text{ \AA}^{-1}$) y está asociado a la presencia de microporosidad en la muestra.

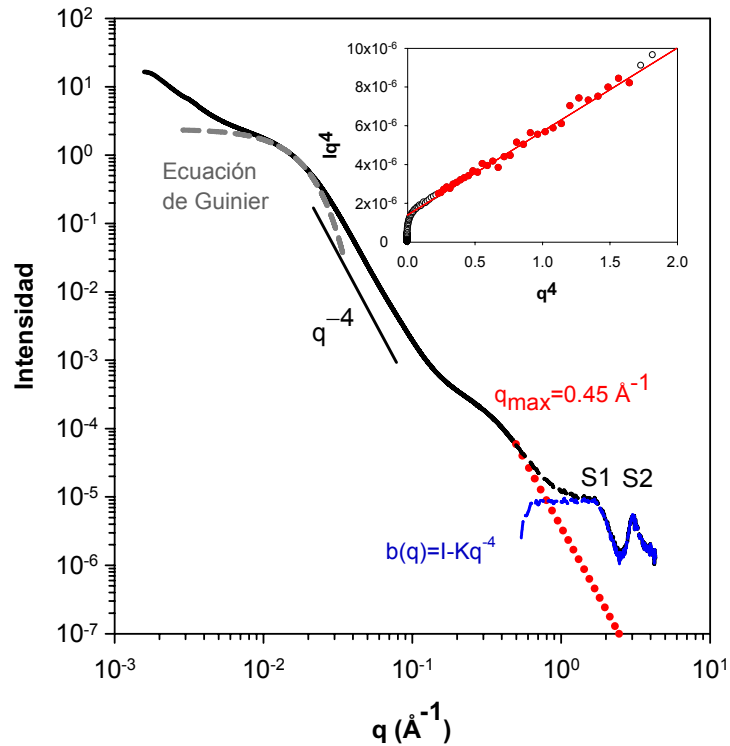


Figura VI.5 Curvas de intensidad frente a q para la muestra D seca (línea continua). La línea discontinua es la aplicación de la ecuación de Guinier, la línea punteada la ley de Porod.

Por último, a valores altos de q , en el dominio WAXS, se observa en la curva dos picos anchos de Bragg (S1 y S2), localizados en esta muestra a $1,67$ y $3,03 \text{ \AA}^{-1}$, distancias que corresponden a $L = 2\pi/q = 3,76$ y $2,07 \text{ \AA}$, respectivamente. En el Capítulo IV ya se habló de la existencia de estos picos.

En la Figura VI.6 se pueden observar las curvas normalizadas I/Q vs. q de los aerogeles de carbón C, D, F y J y sus correspondientes aerogeles orgánicos, C-OA, D-OA, F-OA y J-OA a modo de ejemplo. Las curvas SAXS-WAXS de los aerogeles orgánicos son sustancialmente distintas ya que no aparece el codo situado en valores

altos de q . Esta diferencia indica que la microporosidad aparece durante la carbonización del aerogel orgánico, hecho que se confirma cuando se comparan las superficies de los aerogeles de carbón y la de sus precursores orgánicos correspondientes. En el dominio WAXS, los picos anchos de Bragg asociados a correlaciones espaciales en los aerogeles de carbón no se dan en el aerogel orgánico, como cabe esperar.

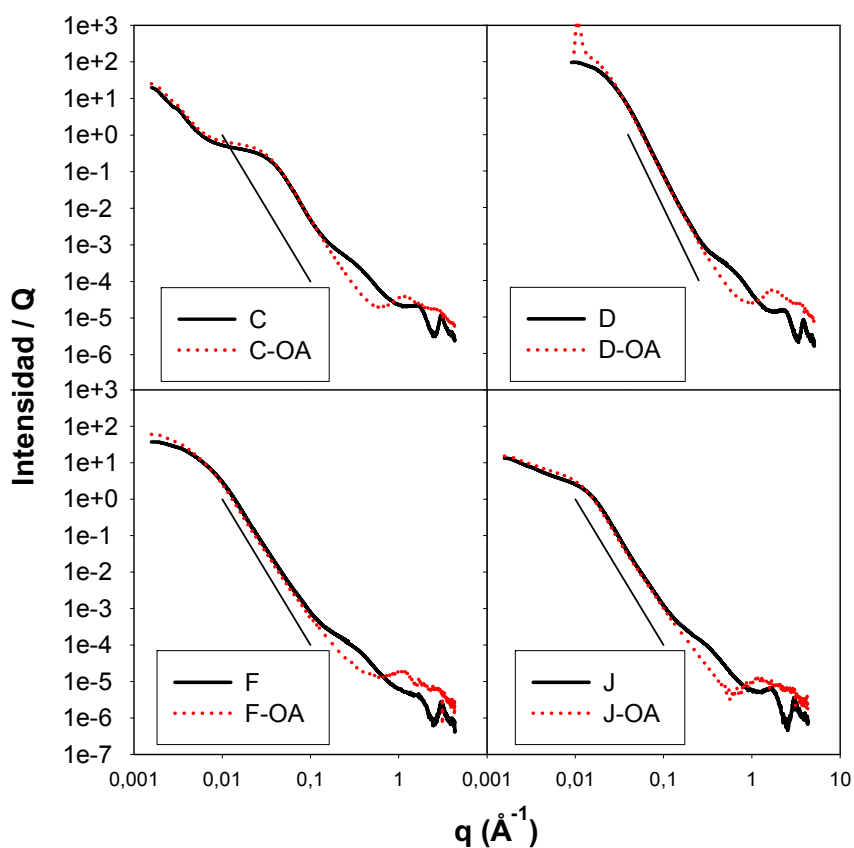


Figura VI.6 Curva SAXS/WAXS obtenida para los aerogeles de carbón C, D, F y J y sus correspondientes aerogeles orgánicos. La intensidad está corregida por la invariante Q.

Las características de los aerogeles de carbón y de los aerogeles orgánicos obtenidas de las curvas SAXS-WAXS se recogen en las Tablas VI.3 y VI.4, respectivamente. A partir de estos datos se observa que durante la carbonización de las muestras se produce una reducción en el tamaño de partícula, d_c . La activación con CO_2 a 800 °C de la muestra K no afectó al tamaño de las partículas primarias.

Tabla VI.3. Características de los aerogeles de carbón a partir de medidas SAXS-WAXS. Comparación con medidas de adsorción de gases.

	B	C	D	F	K	K11	K18
R_G (nm)	26,7±0,5	4,8±0,5	36,1±0,5	33,6±0,5	6,4±0,5	6,3±0,5	6,3±0,5
d_c (nm)	69,1±0,5	12,3±0,5	93,4±0,5	86,7±0,5	16,6±0,5	16,5±0,5	16,5±0,5
$Q \times 10^6$	29,7	36,5	26,5	14,0	25,2	33,5	34,7
$10^4 \pi K/Q$	4916	5006	3994	5155	4365	5090	5021
b/Q	0,10	0,47	0,44	0,28	0,52	0,48	0,43
q_{\max} (\AA^{-1})	0,539	0,440	0,454	0,596	0,426	0,440	0,412
$\phi(1-\phi)$	0,197	0,21	0,19	0,14	0,19	0,19	0,18
S_{SAXS} (m^2/g)	1780 ± 170	1740 ± 170	1495 ± 150	2149 ± 200	1606 ± 160	1890 ± 190	1908 ± 190
$S_{\text{SAXS}}/S_{\text{Total}}$	2,0	1,9	1,8	1,7	1,6	1,7	1,5
$S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}}$	2,2	2,0	2,0	1,8	1,8	1,8	1,6

Tabla VI.4. Características de los aerogeles orgánicos a partir de medidas de SAXS-WAXS.

	B-OA	C-OA	D-OA	F-OA
R_G (nm)	$30,8 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,5$	$42,6 \pm 0,5$	$40,8 \pm 0,5$
d_c (nm)	$79,5 \pm 0,5$	$13,6 \pm 0,5$	$109,9 \pm 0,5$	$105,3 \pm 0,5$
$Q \times 10^6$	23,7	19,6	17,8	7,12
$10^4 \pi K/Q$	410	820	303	759
b/Q	1,15	0,76	1,27	1,69
q_{max} (\AA^{-1})	0,170	0,14	0,17	0,25
$\phi(1-\phi)$	0,214			
S_{SAXS} (m^2/g)	142 ± 15	233 ± 25	98 ± 10	310 ± 30

Las muestras con menor valor de d_c son C y K, mientras que D, F y B tienen el mayor valor de d_c . En estudios previos, el tamaño de partícula se ha asociado con el tamaño de los meso-macroporos, de tal forma que las partículas de mayor tamaño darán lugar a poros más anchos. Los datos de las muestras presentadas en este capítulo concuerdan con los valores de superficie externa obtenidos a partir del método alfa, como se puede ver en la Tabla VI.2. En este sentido, la muestra D presenta el mayor tamaño de partícula ($d_c(D) = 93,4$ nm) y la menor superficie externa ($S_{ext} = 81$ m²). En el otro extremo, la muestra C con un valor de $d_c = 12,3$ nm tiene el mayor valor de $S_{ext} = 391$ m². La concordancia entre la superficie externa y el tamaño de las partículas primarias es lógica ya que, para una misma morfología de partícula, cuanto menor sea su tamaño, mayor será la superficie de las mismas.

Para la determinación de las áreas superficiales de los aerogeles se supuso que la superficie externa era lisa y ausente de rugosidad, por encima de $q = 2 \cdot 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$, donde se cumple la ley de Porod.

En la Figura VI.7 se encuentran las curvas SAXS-WAXS normalizadas I/Q , obtenidas para las muestras K, K11 y K18. El proceso de activación no parece afectar al aspecto de estas curvas ni a su estructura carbonosa, tampoco afecta al tamaño de las partículas primarias pero sí que lo hace a las áreas superficiales, llegando hasta $S_{\text{SAXS}} = 1908 \pm 200 \text{ m}^2/\text{g}$ en la muestra K18 (Tabla VI.3).

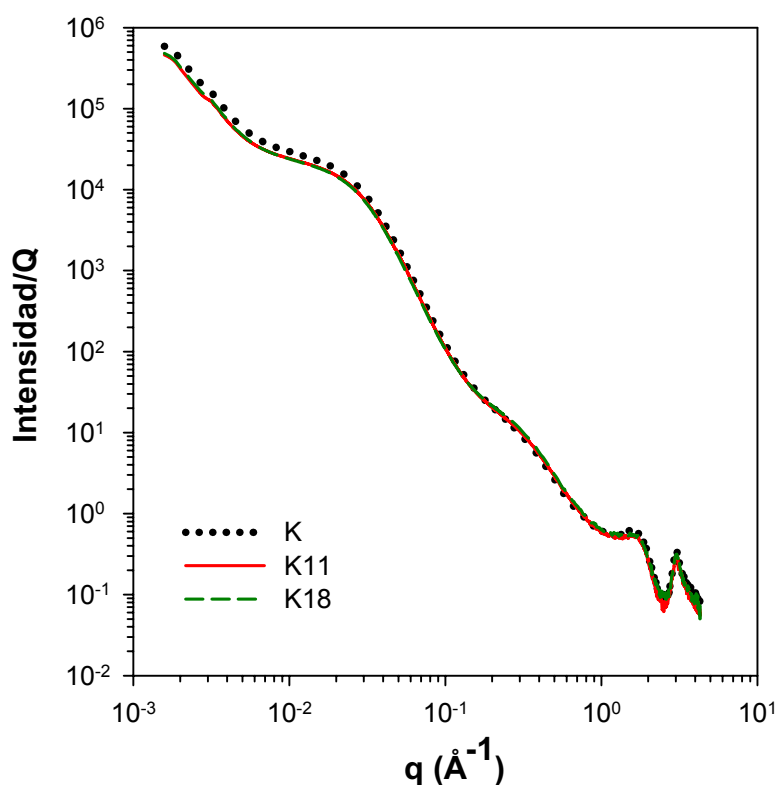


Figura VI.7 Curvas SAXS-WAXS para las muestras secas K, K11 y K18.

Tal y como se comentó en el Capítulo IV, se observa una discrepancia muy importante entre las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción y las obtenidas

mediante medidas de dispersión. De nuevo, las diferencias disminuyen conforme aumenta la activación de la muestra K. Así, las relaciones S_{SAXS}/S_{total} y S_{SAXS}/S_{BET} , reunidas en la Tabla VI.3, muestran como éstas disminuyen conforme aumenta el grado de activación. Cuando la muestra K es activada, se produce un ensanchamiento de la microporosidad más estrecha (Tabla VI.2), lo que provoca la disminución de la relación S_{SAXS}/S_{total} . De esta manera, en el aerogel de carbón con mayor grado de activación, K18, S_{total} y S_{SAXS} tienen un valor más cercano que en la muestra K, siendo mayor esta última en todos los casos. Es de destacar la gran diferencia entre S_{SAXS} y S_{total} en las muestras B, C y D.

Se puede descartar la existencia de constricciones en la entrada de la microporosidad, como explicación de que S_{SAXS} sea mayor que S_{Total} , debido a que los volúmenes obtenidos a partir de la ecuación DR en las isothermas de N_2 son mayores o semejantes a los volúmenes obtenidos en las isothermas de CO_2 . Tal y como se observa a partir de los valores de L_0 obtenidos del CO_2 , se ve reforzada la explicación de las discrepancias entre S_{total} y S_{SAXS} por la existencia de microporosidad estrecha. Sin embargo, como se hizo en los capítulos anteriores, debe comprobarse la existencia o no de microporosidad cerrada. Para ello se recurrió a la técnica de CV en las muestras impregnadas con benceno y *m*-xileno.

VI.3. VARIACIÓN DE CONTRASTE EN SAXS/WAXS Y MEDIDAS SOBRE LA ESTRUCTURA DEL ADSORBATO

La Figura VI.8 muestra la curva SAXS-WAXS de la muestra D, inmersa en benceno, a modo de ejemplo. Como ocurría en las muestras presentadas en los capítulos anteriores, la curva de la muestra húmeda está desplazada respecto a la curva de la muestra seca, debido a la diferencia en el contraste entre las fases en contacto

aire-carbón y disolvente-carbón. En el capítulo IV se explicó la metodología para el tratamiento de las curvas de dispersión de las muestras húmedas $I_{húmeda}(q)+I_{Bc}(q)$, donde se debe eliminar la contribución del benceno líquido I_{bc} .

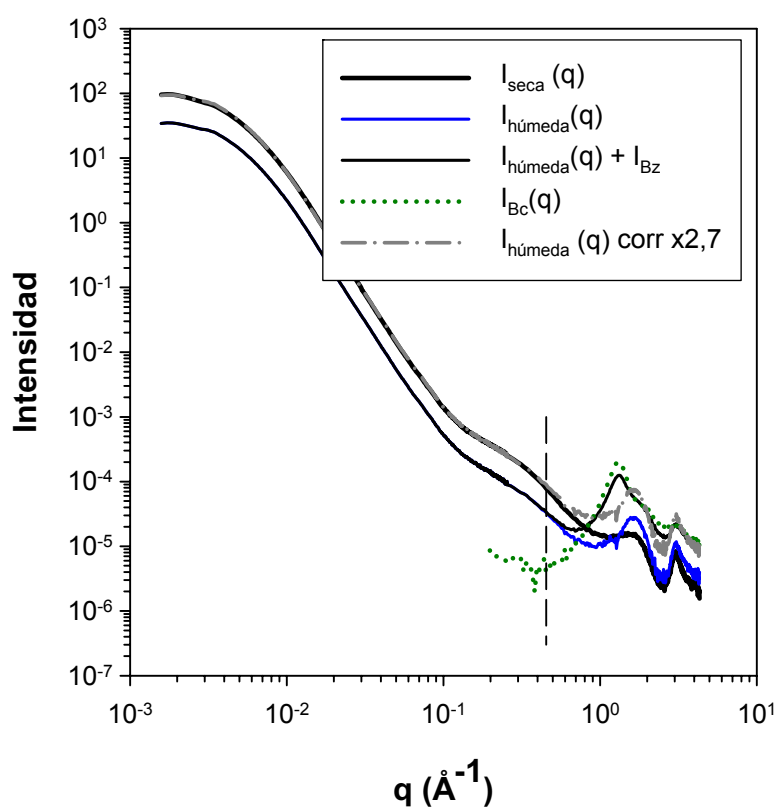


Figura VI.8 Curvas SAXS-WAXS para la muestra D seca e impregnada con benceno, con y sin correcciones.

Este tratamiento de los datos permite comprobar como, de nuevo, el pico de Bragg asociado con la distancia interplanar (S_1) no coincide en las muestras secas y húmedas.

Como ya se explicó con anterioridad, este hecho proviene de que la curva obtenida a partir del disolvente líquido y sustraída de la señal original no corresponde a la dispersión provocada por el disolvente introducido en el interior de los microporos.

Para estudiar el acceso de los disolventes a la porosidad se recurrió a la técnica de variación de contraste descrita. Así, en la Figura VI.9 se representó en escala logarítmica la relación $C_{\text{exp}} = I_{\text{húmedo}} / I_{\text{seco}}$ para el benceno y el *m*-xileno, de las muestras D, F, K y K18. La muestra B ya se discutió en el capítulo V. Las curvas aparecen desplazadas para una mejor visualización de las mismas, a la vez que vuelven a aparecer las curvas D y S a modo de referencia [14].

La descripción del comportamiento de las muestras B y D ya se comentó en capítulos anteriores. En la muestra F parece que una porción de la microporosidad no es accesible tanto al benceno como al *m*-xileno debido al incremento del valor C_{exp} cuando q es mayor de 0,2. Esta microporosidad no accesible, sin embargo, es muy inferior a la de la muestra de referencia S. Por otro lado, las curvas en las muestras K y K18 indican un valor de C_{exp} constante hasta valores de q_{max} . Tal y como ocurría con la muestra de referencia D, cuando el factor C_{exp} no varía, los disolventes empleados (benceno y *m*-xileno) tienen acceso a toda la porosidad. Por tanto, en las muestras de la Serie K el valor de S_{SAXS} es mayor que el de S_{Total} o S_{BET} porque parte de los microporos son demasiado estrechos como para acomodar una monocapa completa de N_2 en cada pared de los mismos.

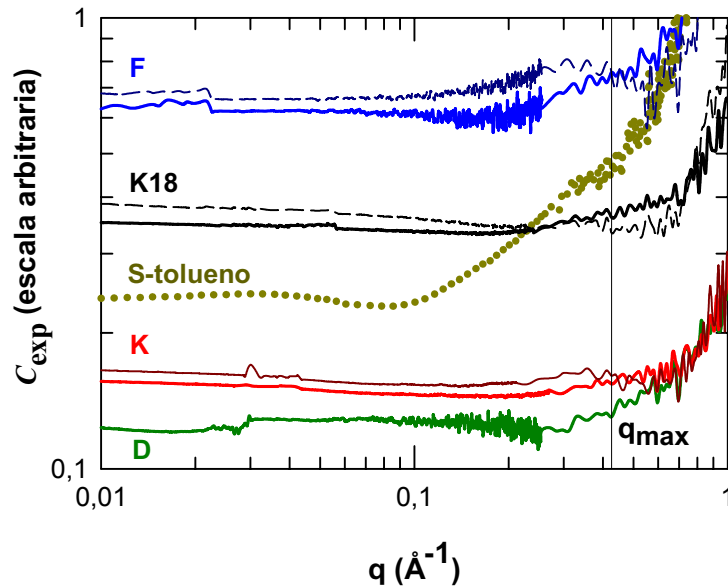


Figura VI.9 Variación de Contraste para las muestras A, B, E, E8.5, E22 e I, con benceno (línea continua) y *m*-xileno (línea discontinua). Muestra S (con tolueno) y D (con benceno) también se incluyen. Los *escalones* son artefactos debido a pequeños problemas a la hora de la superposición de las curvas obtenidas a partir de distintas geometrías.

VI.4. CONCLUSIONES

Las variaciones en el proceso de polimerización, introducidas por los disolventes utilizados, influyeron en las propiedades texturales obtenidas. Así, la adición de etanol, muestras C y K, produjo una reducción en el tamaño de partícula primaria con respecto a la muestra B, la cual se preparó utilizando sólo agua como disolvente.

La activación mediante CO₂ de la muestra K incrementó el volumen de microporos accesibles al CO₂ y al N₂ y únicamente ensanchó la microporosidad más estrecha sin afectar, de manera importante, al volumen de mesoporos, el tamaño de mismos, ni al tamaño de las partículas primarias.

En las muestras presentadas se encontraron de nuevo grandes diferencias entre las superficies obtenidas mediante adsorción de gases y mediante SAXS-WAXS. La técnica de CV permitió comprobar la existencia o no, en cada caso, de porosidad no accesible. Así, la muestra F presenta una fracción pequeña de porosidad cerrada, mientras que la microporosidad en las muestras B, D y K, y los activados procedentes de esta última es totalmente accesible a los gases usados. La explicación a las diferencias en las áreas superficiales determinadas por las dos técnicas, adsorción de gases y dispersión de rayos-X, se encuentra, por lo tanto, en los valores de tamaño medio de la microporosidad obtenidos a partir de la adsorción de CO₂, $L_0(\text{CO}_2)$, que varían en estas muestras entre 0,54 nm y 0,67 nm. Estos tamaños son demasiado estrechos como para acomodar dos monocapas de adsorbato, i.e., una en cada pared, asunción realizada al calcular la contribución de los microporos a la superficie total por el método alfa. El pequeño tamaño de la microporosidad es entonces el responsable de que los valores calculados a partir de la adsorción de nitrógeno estén subestimados. Efectivamente, la activación de la muestra K provocó el ensanchamiento de la microporosidad y la disminución de la relación $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{Total}}$. De esta manera, se refuerza el argumento de que las diferencias entre las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción de gases y SAXS-WAXS, en ausencia de porosidad cerrada, se deben a la imposibilidad de cubrir la pared de los poros más estrechos por una monocapa.

VI.5. BIBLIOGRAFIA

1. Berthon, S., Barbieri, O., Ehrbuger-Dolle, F., Geissler, E., Achard, P., Bley, F., Hecht, A., Livet, F., Pajonk, G., Pinto, N., Rigacci, A., Rochas, C.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 285, 154.
2. Mendenhall, R. S., Andrews, G. R., Bruno, J. W., Albert, D. F.; *US Patent 6 090 861*, **2000**.
3. Brinker, C.J., Scherer, G.W.; En *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego, **1990**.
4. Artaki I., Zerda, T.W., Jonas, J.; *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 81, 381.
5. Sakka, S., Kozuka, H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 142.
6. Sakka, S., Kamiya, K., Makita, K., Yamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 223.
7. Cornelius, C. J.; Tesis Doctoral: *Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide*. Virginia Polytechnic Institute and State University, **2000**.
<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-07092000-19230008/unrestricted/CJCornelius2.pdf>
8. Stoeckli, F., Centeno, T. A.; *Carbon* **2005**, 43, 1184.
9. Kaneko, K., Ishii, C., Ruike, M., Kuwabara, H.; *Carbon* **1992**, 30, 1075.
10. Setoyama, N., Suzuki, T., Kaneko, K.; *Carbon* **1998**, 36, 1459.
11. Qin, G., Guo, S.; *Carbon* **2001**, 39, 1935.
12. González-Sánchez, G.; Tesis Doctoral: *Estudio cinético de la hidrotemólisis de compuestos modelo de lignina en agua sub- y supercrítica*. Universitat Rovira i Virgili, **2003**.
http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0426104-133911//Tesis_gugonzal.pdf
13. Bönemann, H., Braun, G., Brijoux, R., Brinkmann, R., Schulze Tilling, A., Seevogel, K., Siepen, K.; *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, 520, 143.

14. Ehrburger-Dolle, F., Fairén-Jiménez, D., Berthon-Fabry, S., Achard, P., Bley, F., Carrasco-Marín, F, Djurado, D, Moreno-Castilla, C., Morfin, I.; *Carbon* **2005**, 43, 3009.

VII. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS AEROGELÉS MONOLÍTICOS DE CARBÓN

En los capítulos anteriores se ha estudiado el efecto de distintos ingredientes, tales como los catalizadores básicos y ácidos o la adición de disolventes orgánicos, en la síntesis de los aerogelés monolíticos de carbón. El estudio de las propiedades texturales de estos materiales permitirá conocer las mejores características para la adsorción de BTX. La ventaja que presenta la utilización de monolitos de carbón para la adsorción de BTX reside, como ya se ha comentado, en que permiten un tiempo de contacto con la corriente gaseosa suficiente para la adsorción de los BTX sin que se produzca una caída apreciable de presión a través del lecho. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los monolitos que se han preparado pueden influir, de forma importante, en el comportamiento de este tipo de materiales en una aplicación como el relleno de columnas para la adsorción de BTX en corrientes gaseosas.

Los monolitos de carbón deben de ser capaces de soportar ciertos esfuerzos mecánicos causados, tanto por su almacenamiento como relleno en columnas donde se someterán al peso del adsorbente empaquetado, así como a las tensiones provocadas cuando se empleen en aplicaciones donde tengan lugar vibraciones o movimientos del lecho. Además de unos parámetros texturales óptimos para una aplicación dada, un monolito de carbón debe ser capaz de absorber una cantidad de energía en forma de deformación elástica sin que se produzca su rotura. El estudio de las propiedades mecánicas de los monolitos permitirá conocer esta información. Por otra parte hay que destacar que existen muy pocos estudios acerca de las propiedades mecánicas de los aerogelés de carbón [1].

VII.1. CURVAS ESFUERZO DE COMPRESIÓN-DEFORMACIÓN

En la Figura VII.1 se muestran las curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a muestras seleccionadas de aerogeles orgánicos obtenidas mediante los ensayos de compresión descritos en el apartado III.2.6. Como se observa, las muestras A-AO y F-AO presentan un comportamiento típico de materiales termoestables [2], en los cuales durante el proceso de curado se crea una red tridimensional de enlaces covalentes por reticulación. En este tipo de materiales se produce una variación no lineal de la deformación al incrementar la carga aplicada. Sin embargo, en las muestras I-AO y K-AO, a pesar de presentar un comportamiento de material termoestable, aparecen desviaciones de éste. Esta variación en el comportamiento se pone de manifiesto por la aparición de picos con forma de dientes de sierra, lo cual se asocia con el aplastamiento parcial del retículo poroso. La diferencia en el comportamiento se encuentra relacionada con las diferencias en la densidad de los aerogeles monolíticos. Así, en las curvas de los aerogeles menos densos (A-AO y F-AO, densidad 0,53 y 0,49 g/cm³ respectivamente) no aparecen picos, mientras que en los de mayor densidad (0,64 g/cm³ para la muestra K-AO y 0,61 g/cm³ para la muestra I-AO) sí aparecen.

En las Figuras VII.2 a VII.6 se muestran las curvas esfuerzo de compresión-deformación de los aerogeles monolíticos de carbón y de los correspondientes activados. A partir del intervalo lineal a bajas deformaciones se obtuvo el módulo de Young (E). Asimismo, estas curvas permiten obtener la deformación en el punto de rotura (ε_R), la carga o esfuerzo de rotura (R_F) y la tenacidad (τ). En la Tabla VII.1 se recogen todas estas propiedades mecánicas junto con el volumen total de poros (V_{Total}), obtenido de las isotermas de adsorción de N₂ a una presión relativa de 0,95, y la densidad de partícula.

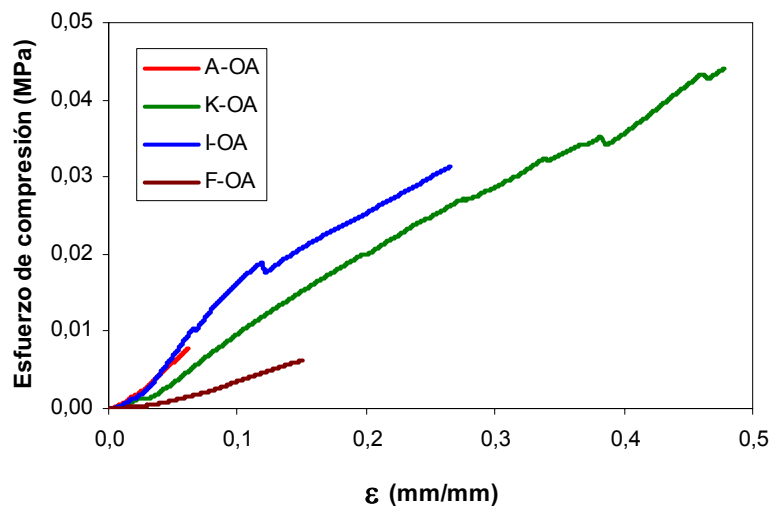


Figura VII.1 Curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a los aerogeles orgánicos.

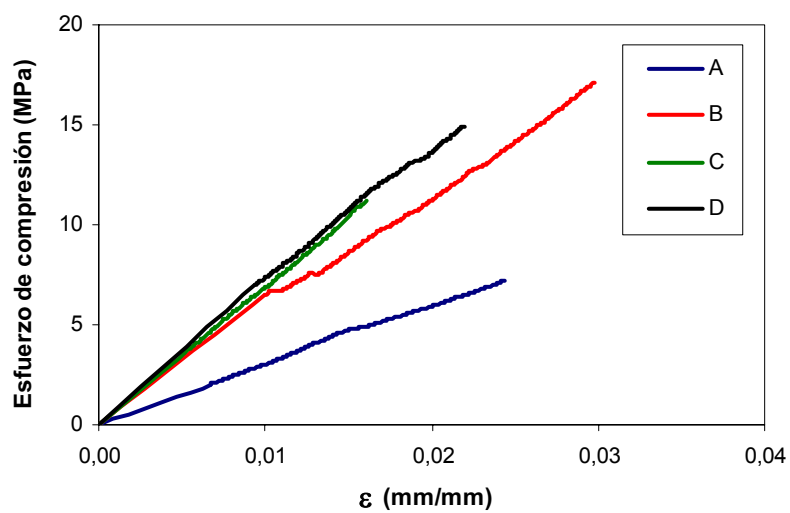


Figura VII.2 Curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a los aerogeles de carbón.

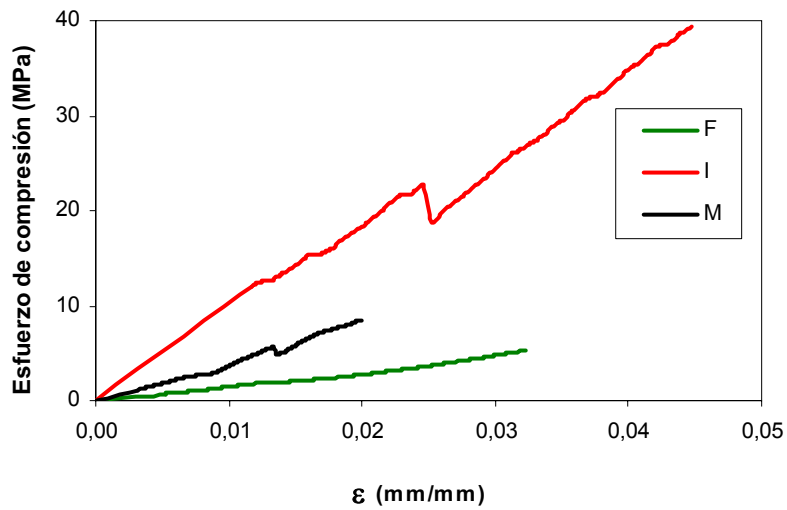


Figura VII.3 Curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a los aerogeles de carbón.

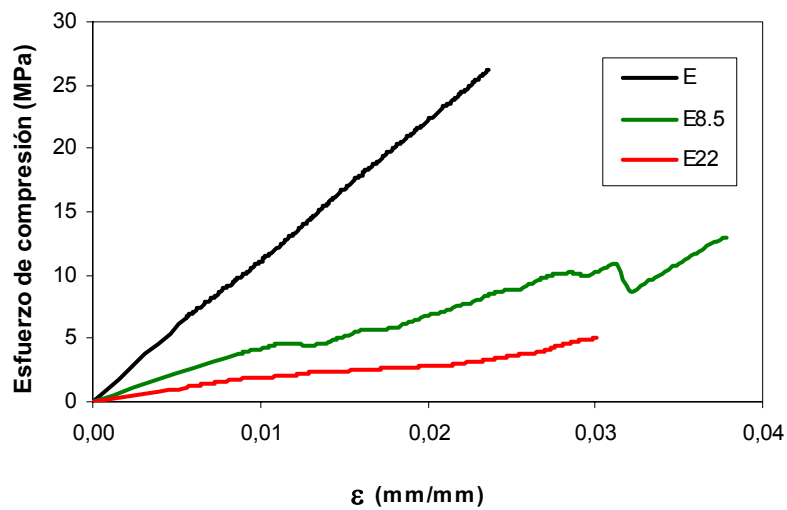


Figura VII.4 Curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a los aerogeles de carbón de la Serie E.

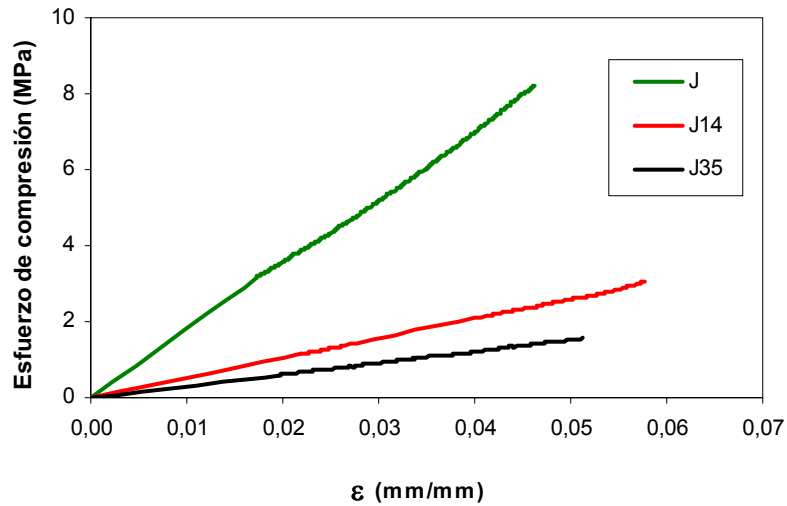


Figura VII.5 Curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a los aerogeles de carbón de la Serie J.

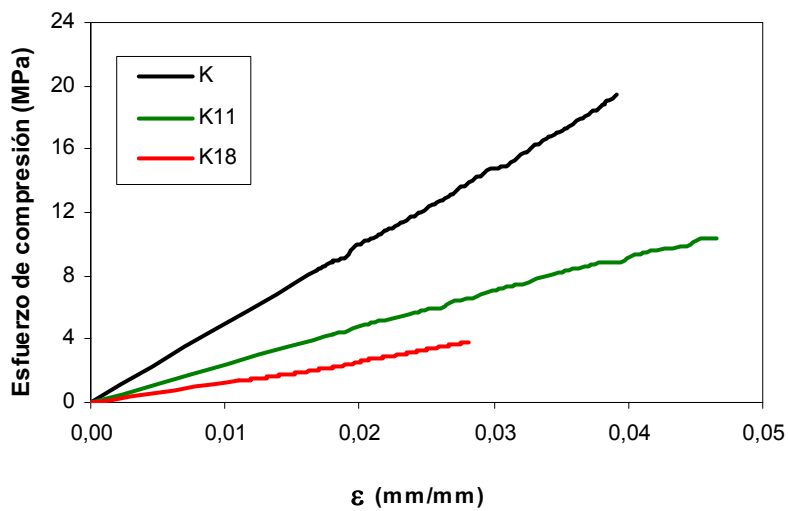


Figura VII.6 Curvas esfuerzo de compresión-deformación correspondientes a los aerogeles de carbón de la Serie K.

La forma de estas curvas indica que son materiales frágiles, capaces de soportar solo deformación elástica y que se fracturan antes de alcanzar una deformación plástica. Las curvas presentan un intervalo lineal correspondiente a la deformación elástica del material. Este intervalo se extiende, en algunas muestras (C, E, J35 y K), hasta la carga de rotura. Sin embargo, en algunas curvas (B, I, M y E8.5) aparecen picos en forma de dientes de sierra que, como se ha comentado anteriormente, se corresponden con el aplastamiento parcial del retículo poroso.

Tabla VII.1 Propiedades texturales y mecánicas de los aerogeles monolíticos de carbón.

Muestra	d g/cm ³	V _{Total} cm ³ /g	E MPa	R _F MPa	τ MPa	ε _R (%)
A	0,48	1,69	290	7	90	2,4
B	0,62	1,10	612	18	276	3,0
C	0,87	1,04	624	10	81	1,6
D	0,70	1,19	812	17	201	2,2
E	1,04	0,61	1007	24	284	2,4
E8.5	0,89	0,66	448	13	245	3,8
E22	0,87	0,86	164	4	58	3,0
F	0,37	2,35	213	5	76	3,2
I	0,86	1,00	856	39	877	4,5
J	0,35	2,85	214	9	211	4,6
J14	0,33	3,12	52	3	86	5,8
J35	0,26	4,09	30	2	40	5,1
K	0,72	1,17	489	19	378	3,9
K11	0,65	1,35	278	13	305	4,6
K18	0,61	1,43	127	3	50	2,1
M	0,68	1,02	617	9	78	4,5

Las curvas esfuerzo de compresión-deformación para las series de aerogeles que se activaron (Figuras VII.4 a VII.6) muestran que la activación con CO₂ provoca una reducción en la pendiente de las curvas (módulo de Young), así como en el esfuerzo de rotura y, por lo tanto, en la tenacidad. Los valores de deformación a rotura aumentaron para grados de activación bajos, disminuyendo al aumentar la activación. Los valores de ε_R para las series de muestras activadas (E, J y K) varían entre 2,1 y 5,8 %.

Las diferencias en la microestructura de los aerogeles preparados bajo distintas condiciones se reflejan en las diferentes propiedades mecánicas que presentan, tal y como puede verse en la Tabla VII.1. La Figura VII.7 muestra la relación entre el módulo de Young y la densidad de partícula de los aerogeles monolíticos de carbón. Como cabe esperar, E incrementa con la densidad, existiendo dos líneas rectas que ajustan, una los valores de los aerogeles de carbón, y la otra, la de los correspondientes aerogeles de carbón activados. La representación lineal en escala doble logarítmica pone de manifiesto que el módulo de Young incrementa con la densidad siguiendo una ley potencial, la cual se ha observado con muchos otros aerogeles [1,3-5]. Esta ley puede expresarse de acuerdo con la ecuación (VII.1) como:

$$E = cd^n \quad (\text{VII.1})$$

donde c es una constante preexponencial y n es un exponente que generalmente se ha encontrado que varía entre 2 y 4.

Para geles con células abiertas altamente regulares, el valor de n es próximo a 2, y para geles con células cerradas el exponente es próximo a 3. Los geles con una morfología fractal presentan un valor de n generalmente superior a 3 [1].

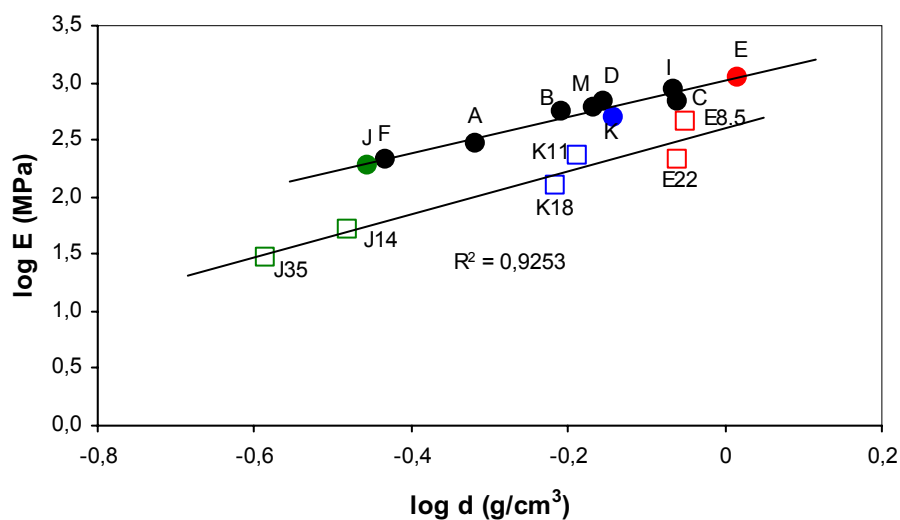


Figura VII.7 Relación entre el módulo de Young y la densidad de los aerogeles monolíticos de carbón (○) y de los aerogeles monolíticos de carbón activados (□).

En el caso de aerogeles orgánicos RF y aerogeles de carbón, Pekala [1] encontró un valor de $n = 2,7$ y para aerogeles de sílice [4], un valor de $n = 3,7$. Los valores de n y de la constante preexponencial encontrados en este trabajo fueron de $1,58$ y $10^{3,01}$ para los aerogeles de carbón (coeficiente de correlación lineal de $0,95$) y de $1,89$ y $10^{2,60}$ para los aerogeles de carbón activados (coeficiente de correlación lineal de $0,93$).

Por otra parte, hay que destacar que los aerogeles de carbón con más alto valor de módulo de Young fueron el E y el I, con 1108 y 856 MPa, respectivamente. Estos aerogeles fueron obtenidos utilizando ácidos *p*-toluensulfónico y oxálico, respectivamente, como catalizadores de la reacción de polimerización. Como ya se comentó en el Capítulo V, la elevada densidad de estos aerogeles de carbón se debe a una mayor agregación de los *clusters* formados durante la reacción de polimerización

bajo condiciones ácidas. Esto conduce a una disminución de los espacios vacíos entre *clusters*. En definitiva, la polimerización bajo condiciones ácidas, como las estudiadas en esta Tesis Doctoral, incrementa la interconectividad entre las partículas primarias del aerogel, lo que hace aumentar el módulo de Young. La disminución en E con el grado de activación de los aerogeles de carbón se debe básicamente a una pérdida de interconectividad y, por lo tanto, en densidad.

Como cabe esperar de la relación entre E y d, también existe una ley potencial que relaciona E con el volumen total de poros, tal y como se pone de manifiesto en la Figura VII.8. En este caso también se obtienen dos líneas rectas que se ajustan a los aerogeles de carbón (coeficiente de correlación lineal de 0,94) y a los aerogeles de carbón activado (coeficiente de correlación lineal de 0,94), respectivamente.

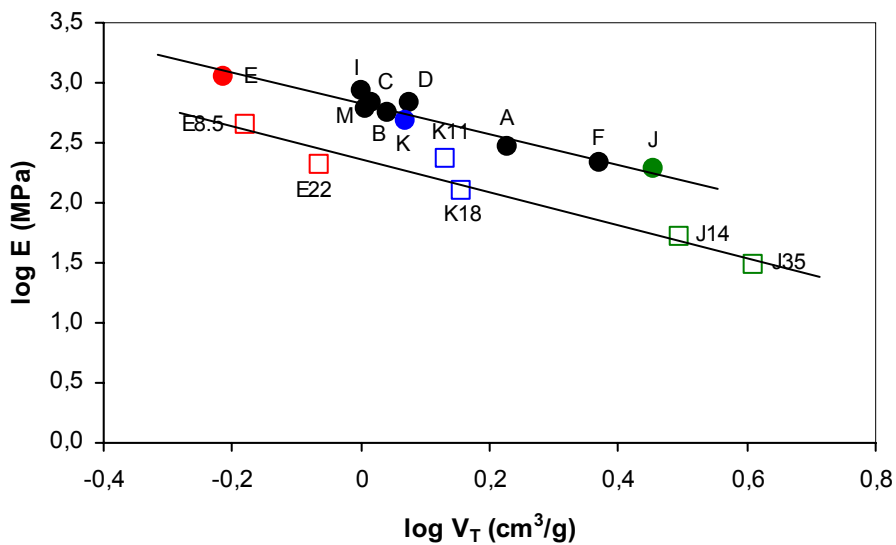


Figura VII.8 Relación entre el módulo de Young y el volumen total de poros de los aerogeles monolíticos de carbón (○) y de los aerogeles monolíticos de carbón activados (□).

Por último, la Figura VII.9 muestra que la tenacidad de todos los aerogeles de carbón, activados o no, incrementa con la carga de rotura siguiendo también una ley potencial. De nuevo los aerogeles de carbón E e I son los que presentan el mayor valor de la carga de rotura, siendo el I el de mayor tenacidad de todos los estudiados.

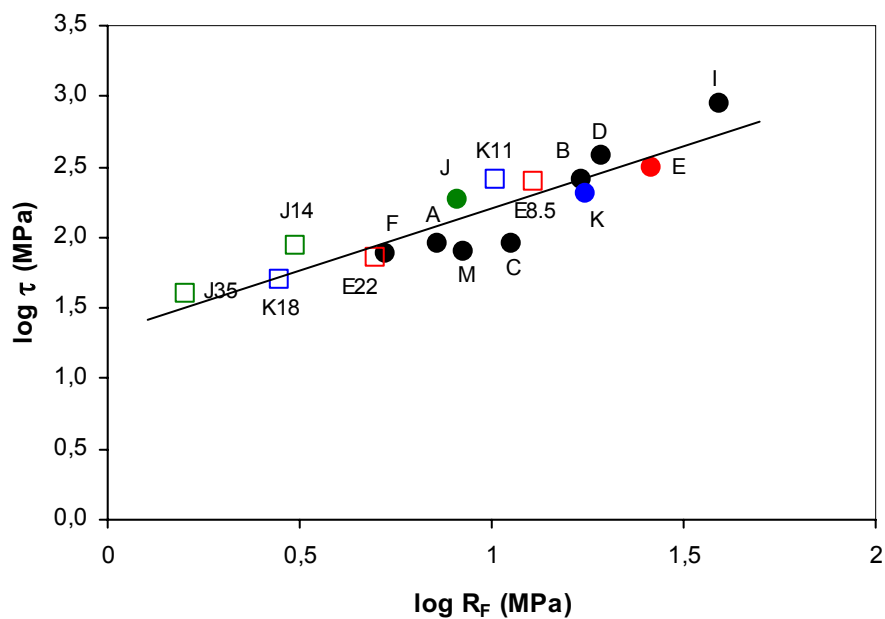


Figura VII.9 Relación entre la tenacidad y la carga de rotura de los aerogeles monolíticos de carbón (○) y de los aerogeles monolíticos de carbón activados (□). Coeficiente de correlación de 0,82.

VII.2.CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades mecánicas de los aerogeles monolíticos de carbón ha permitido conocer su comportamiento ante los esfuerzos de compresión.

Los aerogeles orgánicos presentaron un comportamiento típico de materiales termoestables, con una variación no lineal de la deformación frente a la carga aplicada. Sin embargo, las muestras más densas (muestras E-AO e I-AO) presentaron picos con forma de dientes de sierra en las curvas de los ensayos mecánicos, asociados con el aplastamiento del retículo poroso.

Las curvas obtenidas a partir de estos ensayos en los aerogeles monolíticos de carbón indican que son materiales frágiles que se fracturan antes de soportar una deformación plástica. Los picos que se observaron en los aerogeles orgánicos vuelven a aparecer en los aerogeles de carbón. Por otro lado, los aerogeles de carbón activados presentaron una disminución en los valores de módulo de Young, esfuerzo de rotura y tenacidad, al aumentar la activación, mientras que la deformación a rotura aumentó para grados de activación bajos y disminuyó al aumentar la activación.

El módulo de Young incrementó con la densidad de partícula de los aerogeles monolíticos de carbón siguiendo una ley potencial, ley que también cumplen otros aerogeles descritos en la bibliografía. Así mismo, y como cabe esperar de la anterior relación, el módulo de Young incrementó con el volumen total de poros siguiendo también una ley potencial.

Los aerogeles de carbón con mayor valor del módulo de Young fueron las muestras E e I, con 1108 y 856 MPa respectivamente. Estos aerogeles fueron sintetizados mediante la polimerización a partir de catalizadores ácidos. La elevada densidad de estos aerogeles de carbón se debe a la mayor agregación de los *clusters* formados durante la reacción de polimerización bajo condiciones ácidas. De esta forma, las condiciones ácidas aumentan la interconectividad de las partículas primarias del aerogel, lo que aumenta el valor del módulo de Young. Además, los aerogeles de carbón

E e I presentan la carga de rotura más elevada de todos los estudiados, 24 y 39 MPa, respectivamente, presentando el aerogel de carbón activado J35 la menor carga de rotura, 2MPa, de todos los estudiados.

Finalmente, la tenacidad de los aerogeles monolíticos de carbón y de sus activados incrementó con la carga de rotura siguiendo también una ley potencial. En este caso todos los aerogeles de carbón, activados o no, se ajustaron a una única línea recta.

VII.3.BIBLIOGRAFÍA

1. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Lemay, J. D.; *Journal of non-crystalline solids* **1990**, 125, 67.
2. Smith, F. W., Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill, 1993. Segunda edición, p. 414.
3. Woignier, T., Primera, J., Lamy, M., Fehr, C., Anglaret, E., Sempere, R., Phalippou, J.; *Journal of non-crystalline solids* **2004**, 350, 299.
4. Fricke, J.; *Journal of non-crystalline solids* **1988**, 100, 169.
5. Pierre, A.C., Pajonk, G.M. ; *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4243.

**VIII. ADSORCIÓN DE BTX EN RÉGIMEN
DINÁMICO SOBRE AEROGEL
MONOLÍTICOS DE CARBÓN**

De acuerdo con lo descrito en el Capítulo III, apartado III.3, se ha llevado a cabo la adsorción de benceno, tolueno y m-xileno en aire seco sobre algunos de los aerogeles monolíticos de carbón estudiados anteriormente y seleccionados en función de sus características texturales y propiedades mecánicas. Las características texturales de estos materiales aparecen recogidas en la Tabla VIII.1 con objeto de facilitar su comparación con el comportamiento de los mismos en el proceso de adsorción en columnas.

Tabla VIII.1 Características texturales de los aerogeles monolíticos de carbón usados en las columnas.

Muestra	$W_0(N_2)$ nm	$W_0(CO_2)$ nm	$L_0(N_2)$ nm	$L_0(CO_2)$ nm
A	0,39	0,33	0,95	0,62
E	0,28	0,28	0,69	0,61
E8.5	0,33	0,30	0,77	0,62
E22	0,53	0,33	1,55	0,67
I	0,30	0,32	0,65	0,61
J	0,32	0,28	0,88	0,60
J14	0,43	0,36	1,03	0,63
J35	0,67	0,45	1,76	0,68
K	0,36	0,27	1,04	0,54
K11	0,42	0,31	1,07	0,63
K18	0,47	0,33	1,05	0,69

Como se comentó con anterioridad (apartado III.3), la adsorción se realizó a 25 °C utilizando una corriente de aire seco que contenía 741 ppmv del hidrocarburo a estudiar, siendo el flujo de la corriente de 60 cm³/min. En todos los casos, excepto en la Serie J, las columnas se llenaron con 1g de adsorbente. En el caso de la Serie J la masa de adsorbente fue de 0,765 g debido a la baja densidad de los aerogeles de carbón de esta serie. En la Tabla VII.2 se recogen las presiones relativas de los hidrocarburos en las condiciones experimentales seguidas en este trabajo, así como sus diámetros cinéticos [1-3].

Tabla VIII.2 Características de los adsorbatos utilizados

Vapor	P/P ₀	Diámetro cinético (nm)
Benceno	$4,44 \cdot 10^{-4}$	0,36
Tolueno	$1,86 \cdot 10^{-3}$	0,58
<i>m</i> -xileno	$6,48 \cdot 10^{-3}$	0,70

Las figuras VIII.1 a VIII.3 muestran, a título de ejemplo, las curvas de rotura obtenidas para los BTX sobre los aerogeles monolíticos de carbón de la serie K. A partir de estas curvas se han obtenido los parámetros que aparecen en las Tablas VIII.3 a VIII.5, siguiendo la metodología explicada en el apartado III.3.

La adsorción de benceno y tolueno, y en menor medida de BTX, por diferentes materiales de carbón ha sido estudiada por diferentes autores entre los que cabe destacar el estudio realizado por Kawasaki y col. [4] acerca de la cinética de adsorción de BTX por un carbón activado comercial. Estos autores indican que la constante cinética de adsorción incrementa en el orden xileno, tolueno y benceno y que no hay

diferencia entre los tres isómeros del xileno. Esta constante dependió de la diferencia entre los puntos de fusión y ebullición y el tamaño molecular de los hidrocarburos.

Recientemente, Lillo-Ródenas y col. [5] ha estudiado la adsorción en régimen dinámico de benceno y tolueno sobre diferentes materiales de carbón que se encontraron empaquetados en columnas de vidrio.

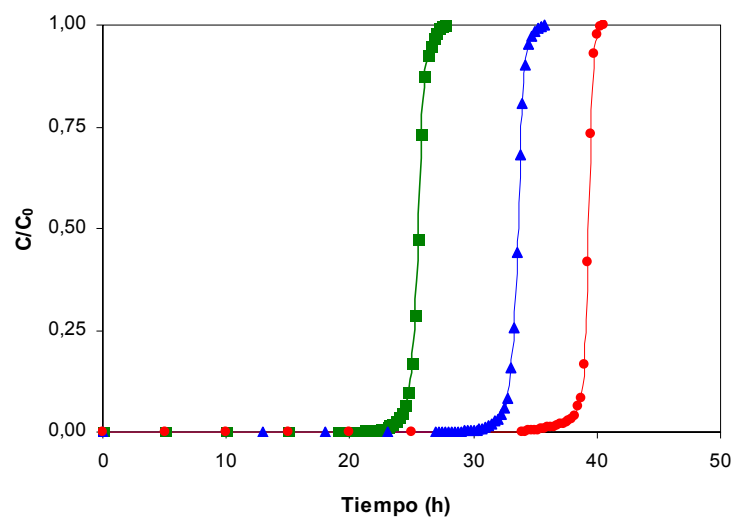


Figura VIII.1 Curvas de rotura para la adsorción de benceno en régimen dinámico sobre los aerogelés monolíticos de carbón. ■, K; ▲, K11; ●, K18.

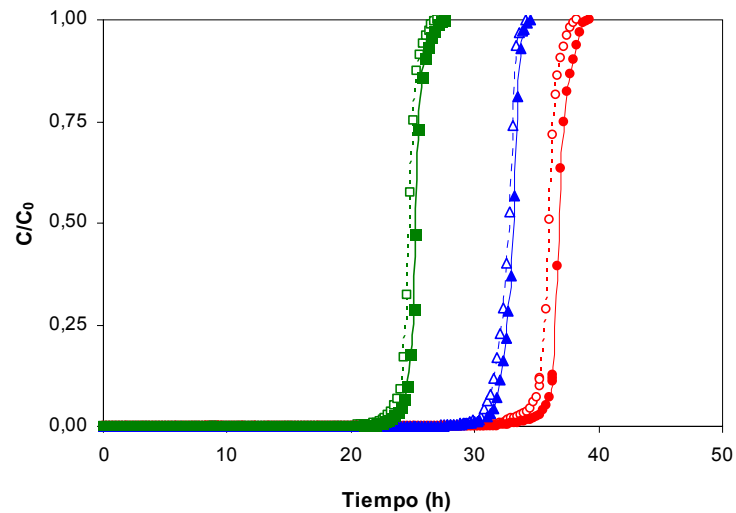


Figura VIII.2 Curvas de rotura para la adsorción de tolueno en régimen dinámico sobre los aerogel monolíticos. ■, K; ▲, K11; ●, K18, 1^{er} ciclo de adsorción y □, K; △, K11; ○, K18, 2^o ciclo de adsorción.

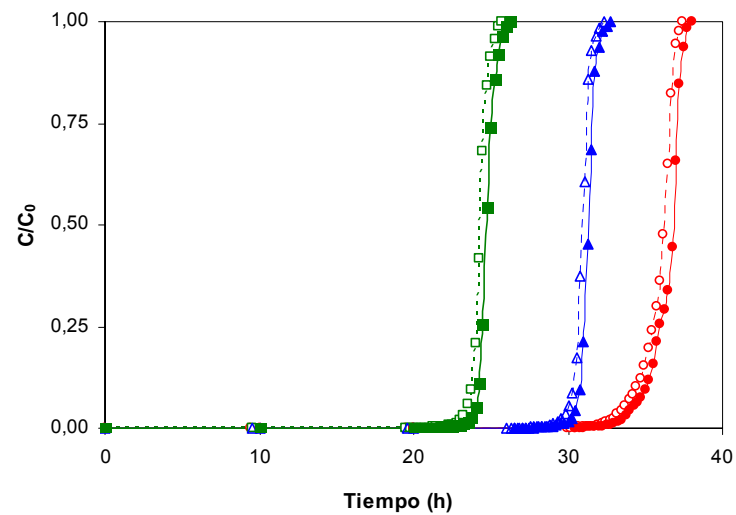


Figura VIII.3 Curvas de rotura para la adsorción de tolueno en régimen dinámico sobre los aerogel monolíticos. ■, K; ▲, K11; ●, K18: 1^{er} ciclo de adsorción y □, K; △, K11; ○, K18: 2^o ciclo de adsorción.

Tabla VIII.3 Parámetros de las curvas de rotura en la adsorción de benceno durante el primer ciclo de adsorción.

	m	h	X _B	X _S	X _B (vol)	H _{ZTM}	φ
	g	cm	mg/g	mg/g	mg/cm ³	cm	
E	1	4,70	77	114	80	2,01	0,78
E8.5	1	6,00	163	202	145	0,82	0,81
E22	1	6,50	181	202	157	0,89	0,83
J	0,765	8,75	119	138	42	1,87	0,70
J14	0,765	9,50	236	254	78	1,18	0,78
J35	0,765	11,8	306	330	80	0,66	0,70
K	1	5,80	187	201	134	0,62	0,75
K11	1	6,40	257	276	167	0,50	0,81
K18	1	7,00	296	311	181	0,45	0,85

Tabla VIII.4 Parámetros de las curvas de rotura en la adsorción de tolueno durante el primer ciclo de adsorción.

	m	h	X _B	X _S	X _B (vol)	H _{ZTM}	φ
	g	cm	mg/g	mg/g	mg/cm ³	cm	
A	1	5,80	212	238	78	0,90	0,75
E	1	4,70	75	115	190	2,38	0,71
E8.5	1	6,00	213	259	216	1,17	0,81
E22	1	6,50	248	270	63	0,60	0,97
J	0,765	8,75	181	199	76	1,33	0,68
J14	0,765	9,50	230	259	95	1,49	0,73
J35	0,765	11,8	365	395	102	1,37	0,77
I	1	7,00	148	206	127	3,24	0,62
K	1	5,80	220	235	158	0,62	0,75
K11	1	6,40	291	308	189	0,53	0,91
K18	1	7,00	326	345	199	0,62	0,92

Tabla VIII.5 Parámetros de las curvas de rotura en la adsorción de *m*-xileno durante el primer ciclo de adsorción

	m g	h cm	X_B mg/g	X_S mg/g	$X_B(\text{vol})$ mg/cm ³	H_{ZTM} cm	ϕ
E	1	4.70	105	139	109	1.72	0.69
E8.5	1	6.00	181	234	161	2.06	0.68
E22	1	6.50	348	399	303	1.13	0.76
J	0,765	8.75	176	192	61	1.48	0.71
J14	0,765	9.50	296	319	98	1.17	0.79
J35	0,765	11.8	371	382	96	0.65	0.71
K	1	5.80	254	266	183	0.48	0.68
K11	1	6.40	323	348	210	0.72	0.72
K18	1	7.00	362	392	221	0,72	0.82

Aunque las condiciones experimentales usadas por estos autores son diferentes a las utilizados en este trabajo, ellos encontraron que la adsorción de benceno a bajas concentraciones (200 ppmv) parece depender del volumen de microporos estrechos (< 0,7 nm) determinado mediante la adsorción de CO₂ a 0 °C. Por el contrario, la adsorción de tolueno a una concentración de 200 ppmv puede correlacionarse tanto con el volumen de poros determinado con CO₂ a 0 °C como con el de N₂ a -196 °C, es decir, tanto con el volumen de microporos estrechos como con el volumen total de microporos. Según estos autores, la diferencia en el comportamiento de los dos hidrocarburos se debe a las diferencias en las presiones relativas de los mismos, siendo la del tolueno mayor que la de benceno. De acuerdo con esto y con los datos de las presiones relativas de los BTX recogidos en la Tabla VIII.2 cabe esperar que las cantidades adsorbidas (X_B y X_S) disminuyan en el sentido *m*-xileno, tolueno y benceno, como ocurre en el caso de los aerogeles de carbón de la Serie K. Sin embargo, en algunos casos no se sigue este orden, así, tanto X_B como X_S para *m*-xileno y tolueno en las muestras J y J35 son

similares, lo que puede estar relacionado con el tamaño cinético de los adsorbentes y el tamaño de los microporos.

Los valores de X_B para benceno, tolueno y *m*-xileno oscilaron entre 77 y 306 mg/g, 75 y 365 mg/g y 105 y 371 mg/g, respectivamente. Los valores máximos encontrados son algo superiores a los publicados por otros autores. Así, Chiang y col. [6], usando una concentración inicial de 768 ppmv y diferentes carbones activados, encontraron una capacidad de adsorción máxima para benceno de 200 mg/g. Cuando la concentración inicial fue de 650 ppmv [7] y también usando carbones activados de diferentes orígenes, las cantidades máximas de benceno y tolueno adsorbido fueron de 230 y 290 mg/g, respectivamente. Sin embargo, los valores encontrados con los aerogel monolíticos de carbón son algo menores a los encontrados por Benkhedda y col [8], 385 mg/g (tolueno), usando *pellets* de carbón activo y una concentración inicial de 618 ppmv. También son inferiores a los encontrados por Shin y col [9] para benceno, 340 mg/g, y tolueno, 500 mg/g, usando un carbón activo granular y una concentración inicial de 600 ppmv.

Las Figuras VIII.4 a VIII.6 muestran la relación existente entre X_B y los volúmenes de microporos $W_0(\text{CO}_2)$ y $W_0(\text{N}_2)$. En estas Figuras el valor de X_B se ha expresado como volumen líquido, de esta forma la diagonal de estas representaciones indican el volumen del hidrocarburo necesario para llenar los microporos accesibles al CO_2 y al N_2 . Cuando X_B se representó frente a $W_0(\text{CO}_2)$ se observa que el número de adsorbentes que caen sobre la diagonal o por encima de ella aumenta desde el benceno al *m*-xileno. Esto indica que en ese sentido aumenta el número de adsorbentes que utilizan microporos superiores a 0,7 nm de tamaño, aproximadamente, lo cual es lógico ya que al pasar del benceno al tolueno y al *m*-xileno incrementa tanto la presión de saturación como el tamaño cinético de la molécula (Tabla VIII.2). Como puede observarse en estas Figuras, en ningún caso se llenan todos los microporos determinados con N_2 .

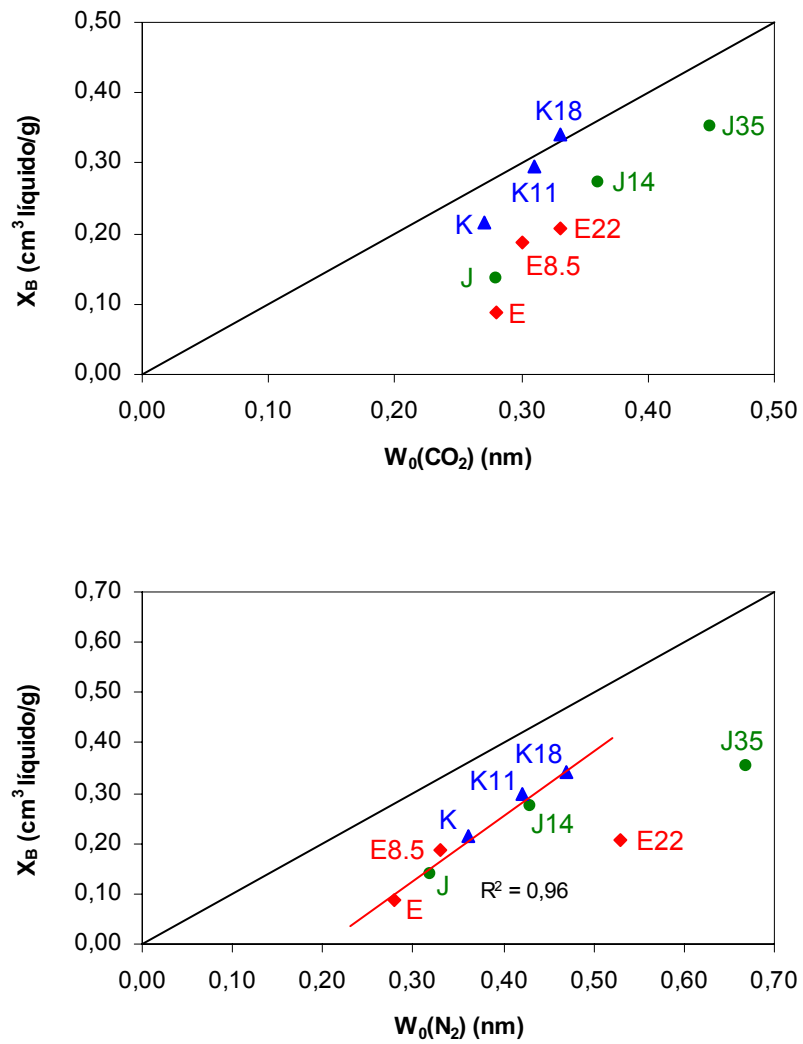


Figura VIII.4 Representación de X_B (cm^3 líquido/g) para la adsorción de benceno frente a $W_0(\text{CO}_2)$ y $W_0(\text{N}_2)$.

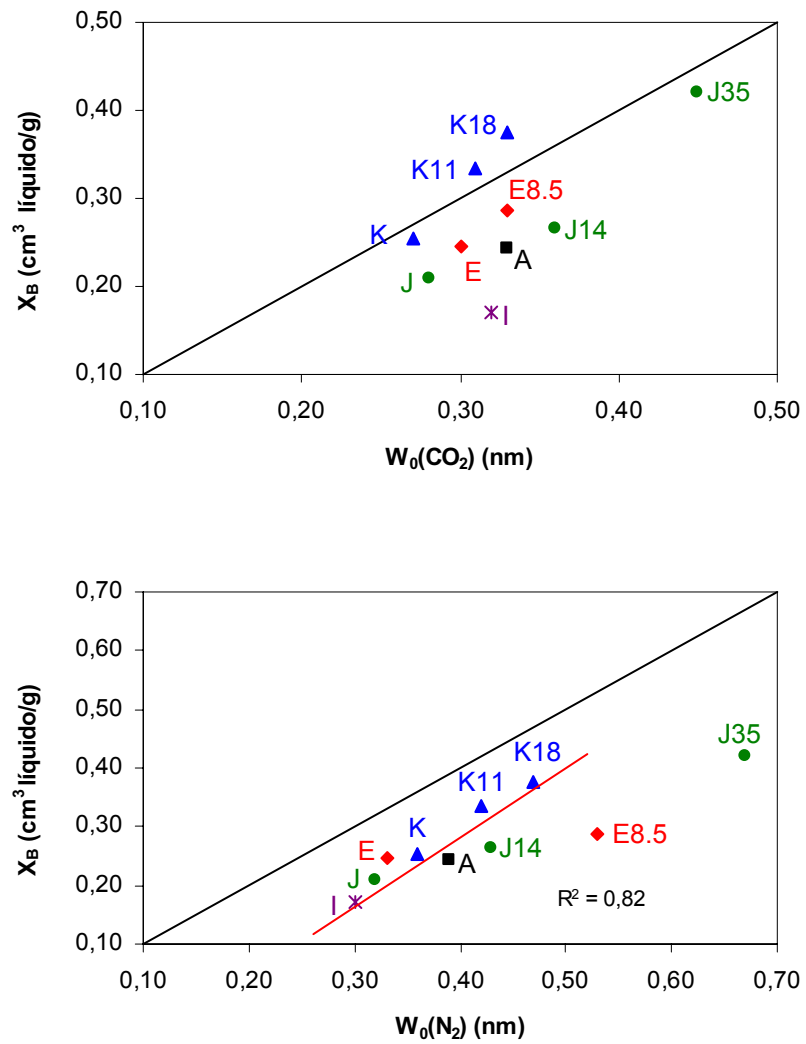


Figura VIII.5 Representación de X_B (cm^3 líquido/g) para la adsorción de tolueno frente a $W_0(\text{CO}_2)$ y $W_0(\text{N}_2)$.

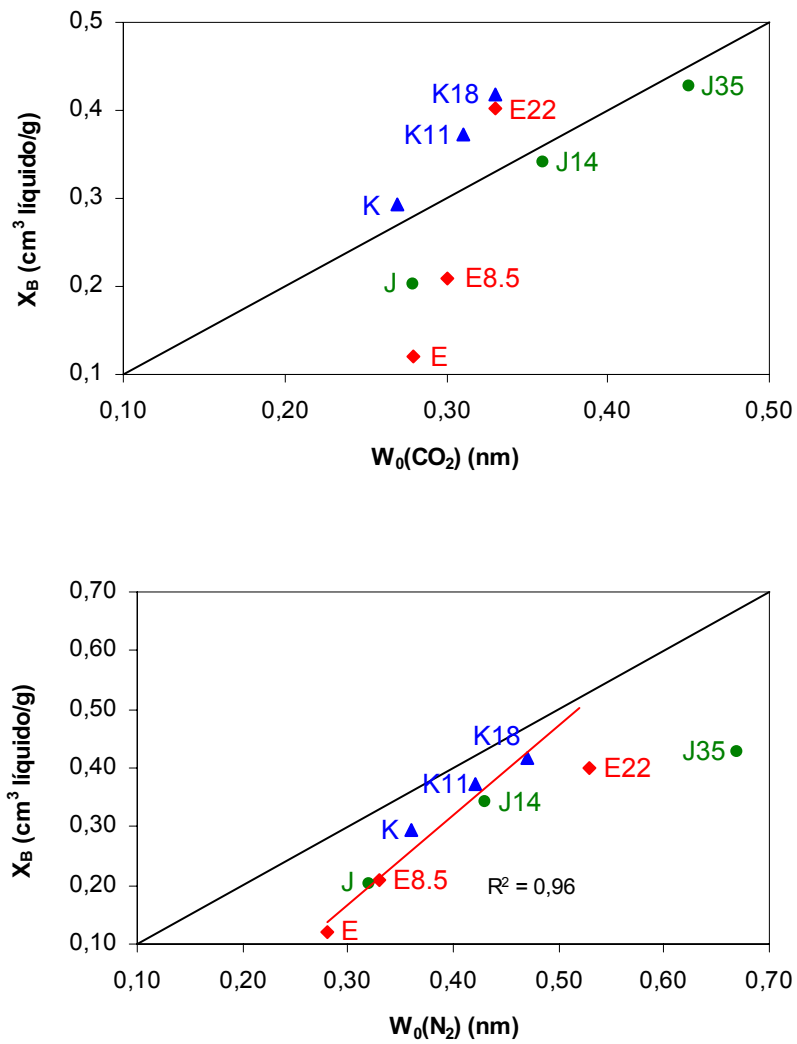


Figura VIII.6 Representación de X_B (cm³ líquido/g) para la adsorción de *m*-xileno frente a $W_0(\text{CO}_2)$ y $W_0(\text{N}_2)$.

Por otra parte, los valores de X_B frente a $W_0(N_2)$ se ajustaron muy bien a una línea recta hasta el aerogel de carbón K18, quedándose los aerogeles E22 y J35 fuera de esta tendencia. Esto se debe a que estos últimos, aunque tienen un alto valor de $W_0(N_2)$, sin embargo, también poseen un tamaño medio de microporos determinado con N_2 muy alto, de 1,55 nm para la muestra E22 y 1,76 nm para la muestra J35. De acuerdo con esto, los microporos por encima de 1,05 nm de anchura (valor de $L_0(N_2)$ para la muestra K18) tienen una menor importancia en la eliminación de BTX en las condiciones experimentales usadas en este trabajo. Este tamaño de microporos límite es 2,9 veces superior al tamaño cinético del benceno, 1,8 veces superior al del tolueno y 1,5 veces superior al del *m*-xileno.

Los aerogeles de carbón de la serie K y concretamente el K18 son los mejores adsorbentes estudiados para la eliminación de BTX. Obsérvese que en esta serie el valor de $L_0(N_2)$ prácticamente no varió y osciló alrededor de 1,05 nm, con lo que la activación lo que hizo fue aumentar el valor de $W_0(N_2)$ y, por tanto, la capacidad de adsorción de BTX. Sin embargo, un posible inconveniente del aerogel K18 para su utilización como adsorbente en un lecho de carbón es que presenta unos valores del módulo de Young, tenacidad y resistencia a la fractura de 127 MPa, 50 MPa y 3 MPa, respectivamente. Estos valores son bajos en comparación a los que presentan los aerogeles de carbón con las mejores propiedades mecánicas: E ($E=1107$ MPa, $\tau=312$ MPa y $R_F=26$ MPa) e I ($E=856$ MPa, $\tau=877$ MPa y $R_F=39$ MPa). Por el contrario, estos últimos aerogeles no son los mejores adsorbentes para los BTX.

Las Tablas VIII.4 a VIII.5 también recogen los valores de $X_B(\text{vol})$ los cuales reflejan los valores de BTX adsorbidos en el punto de rotura de la columna expresados por unidad de volumen del adsorbente, los cuales se obtuvieron teniendo en cuenta la densidad de partícula de los aerogeles monolíticos de carbón. Este valor es de gran importancia cuando se quieren usar reactores o columnas de volumen fijo. Los

resultados obtenidos indican que tanto el K18 como los demás de su serie están entre los mejores adsorbentes para los BTX.

Por otra parte, el valor de la altura de la zona de transferencia de masas H_{ZTM} , es una medida de la velocidad de la eliminación del adsorbato por el adsorbente. Así, cuanto mayor sea la facilidad de eliminación del adsorbato, menor será el valor de H_{ZTM} . Los datos recogidos en las Tablas VIII.4 a VIII.5 indican que el aerogel de carbón K18, y en general los de su serie, son los que presentan menor valor de H_{ZTM} por lo que, desde este punto de vista, el K18 es un buen adsorbente para los BTX estudiados. Sin embargo, los adsorbentes con las mejores propiedades mecánicas, E e I, tienen unos valores muy altos de H_{MTZ} . Las Figuras VIII.7 a VIII.9 muestran que este parámetro puede relacionarse con la anchura media de los microporos determinada mediante adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Así, para los tres BTX estudiados se da una tendencia a la disminución de H_{ZTM} al aumentar el valor de $L_0(N_2)$ hasta que éste alcanza un valor límite de alrededor de $1,05 - 1,1\text{ nm}$. Por encima de este valor H_{ZTM} no varía o incluso aumenta.

Como ya se comentó en el apartado III.3, una vez que se saturó la columna con el hidrocarburo estudiado se llevó a cabo la desorción y volvió a repetirse el proceso de adsorción en régimen dinámico y bajo las mismas condiciones experimentales que durante el primer ciclo de adsorción. En este caso se estudiaron únicamente tolueno y *m*-xileno, ya que estos, al ser de mayor tamaño, podrían no desorberse del todo. Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas VIII.6 y VIII.7 y en las Figuras VIII.2 y VIII.3, como ejemplo, y ponen de manifiesto que el proceso de adsorción-desorción es completamente reversible en las condiciones de desorción estudiadas. Estos resultados son de gran interés, ya que una vez agotada la capacidad de adsorción de estos adsorbentes se pueden regenerar para volver a utilizarlos, sin que en este proceso se produzca una pérdida de la capacidad de adsorción inicial.

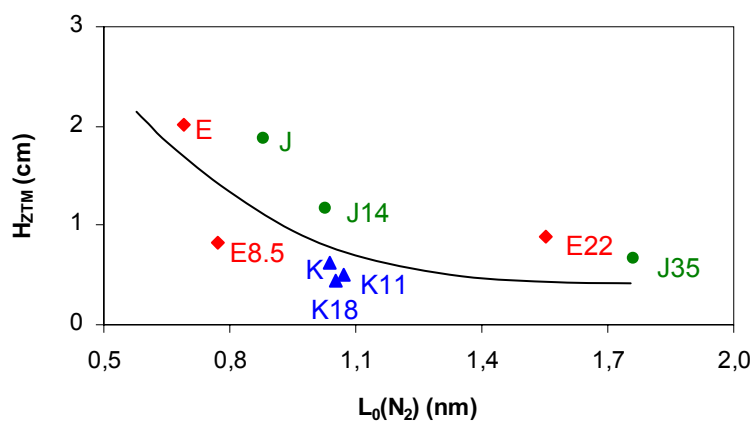


Figura VIII.7 Representación de H_{ZTM} frente a $L_0(N_2)$ en el caso de la adsorción de benceno

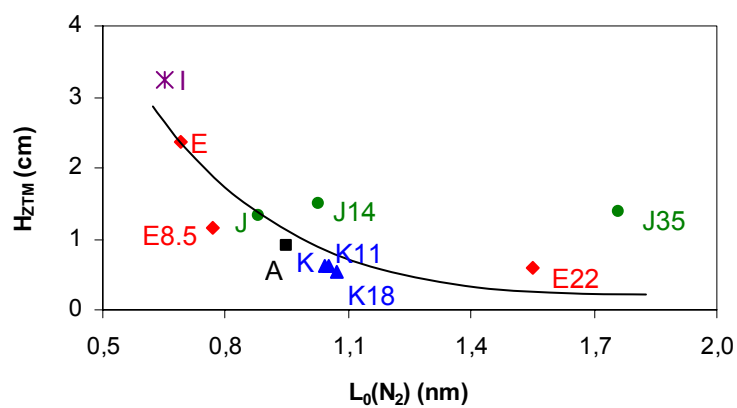


Figura VIII.8 Representación de H_{ZTM} frente a $L_0(N_2)$ en el caso de la adsorción de tolueno.

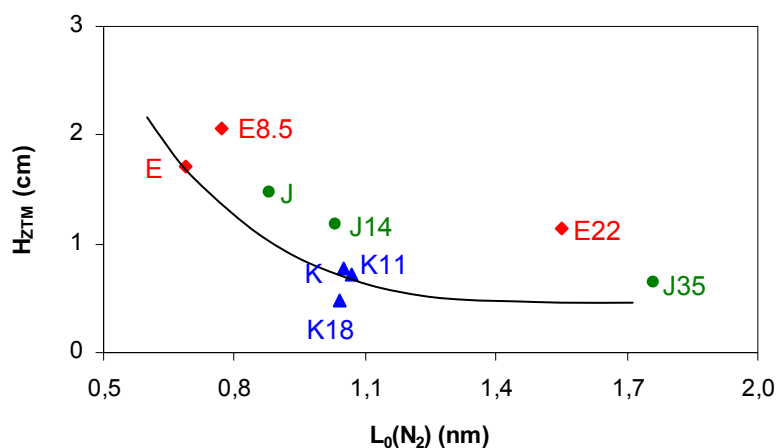


Figura VIII.9 Representación de H_{ZTM} frente a $L_0(N_2)$ en el caso de la adsorción de *m*-xileno.

VIII.1. CONCLUSIONES

Los aerogeles de carbón estudiados son buenos adsorbentes de los BTX en régimen dinámico. La cantidad adsorbida en el punto de rotura aumenta linealmente con el volumen de microporos accesibles al N_2 a -196°C , hasta que estos tienen un tamaño medio de 1,05 nm, teniendo una menor importancia en el proceso de adsorción de BTX, en las condiciones usadas en esta Tesis, aquellos microporos con un tamaño mayor. La altura de la zona de transferencia de masas depende también del tamaño medio de microporos determinado con N_2 , disminuyendo con éste hasta que se alcanza el tamaño límite de 1,05 - 1,1 nm, a partir del cual no varía o incrementa. El mejor adsorbente encontrado, tanto por unidad de masa como de volumen, es el K18, aunque sus propiedades mecánicas no son las mejores.

Por el contrario, los que tienen mejores propiedades mecánicas, E e I, no son los mejores adsorbentes. Por último, el proceso de adsorción-desorción es completamente reversible, pudiendo regenerarse totalmente los aerogeles monolíticos de carbón una vez agotada su capacidad de adsorción mediante calentamiento a 250 °C en flujo de He durante 24 h.

VIII.2. BIBLIOGRAFÍA

1. Su, F., Zeng, J., Bao, X., Yu, Y., Lee, J. Y. and Zhao, X. S.; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3960.
2. Corma, A., Corell, C., Pérez-Pariente, J., Guil, J. M., Guil-López, R., Nicolopoulos, S., Gonzalez Calbet, J. and Vallet-Regi, M.; *Zeolites* **1996**, 16, 7.
3. Xuehong Gu, Junhang Dong, Tina M. Nenoff and Ozokwelu, D. E.; *Journal of Membrane Science* **2006**, 280, 624.
4. Kawasaki, N., Kinoshita, H., Oue, T., Nakamura, T., Tanada, S.; *Journal of Colloids and Interface Science* **2004**, 275, 40.
5. Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A.; *Carbon* **2005**, 43, 1758.
6. Chiang, H.L., Huang, C.P., Chiang, P.C., You, J.H.; *Carbon* **1999**, 37, 1919.
7. Chiang, Y.C., Chiang, P.C., Chang, E.E.; *Journal of Environmental Engineering* **2001**, 127, 54.
8. Benkhedda, J., Jaubert, J.N., Barth, D., Perrin, L. *Journal of Chemical and Engineering data* 2000, 45, 650.
9. Shin, H.C., Park, J.W., Park, K., Song, H.C.; *Environmental Pollution* **2002**, 199, 227.

IX. EXTENDED ABSTRACT

CHAPTERS I AND II. INTRODUCTION AND OBJETIVES

In this work, different advanced carbon materials, such as monolithic carbon aerogels, were prepared, characterized and used as adsorbents of BTX (benzene, toluene and *m*-xylene). These materials can be prepared from the polycondensation reaction of certain organic monomers by the sol-gel method. Once the organic gel is obtained it must be carefully dried under supercritical conditions to avoid the destruction of its incipient pore network. Posteriorly, the organic aerogel is carbonized to obtain the carbon aerogel and, sometimes, it is further activated to increase its surface area and porosity.

Basically, carbon aerogels have a network structure of interconnected nano-sized primary particles. Concerning their pore structure, micropores are related to the intra-particle structure, whereas mesopores and macropores are due to their inter-particle structure. It is therefore possible to control the concentration of micropores and mesopores independently, which is one of the advantages of carbon aerogel as a porous carbon material. These concentrations depend on the nature of the original ingredients, the curing and drying methods and the carbonization conditions. Because the structure and texture of carbon aerogels can be designed and controlled at the nanometer scale, they have recently been classified as nanostructured carbons. This is an advantage of carbon aerogels as porous materials. Other advantages are that they can be obtained with very high purity and with different forms: powders, monoliths, films and beads.

The removal of volatile organic compounds, such as BTX, is of great importance due to the large contaminant power of these compounds. Thus, it is well known that they

contribute to the creation of the tropospheric ozone and can give place to the photochemical smog.

For the removal of BTX is important not only to use adsorbents with a large micropore volume but also with an appropriate pore size distribution to completely recover the adsorbed BTX once the adsorbent is exhausted. In this way, the adsorbent can be used again in different adsorption cycles. In addition, when large gas flows have to be treated, it is necessary to use adsorbent beds with the appropriate shape in order to avoid a pressure fall through the bed. Carbon aerogels are good candidates as adsorbents for this application because their pore texture can be adequately tailored and they can be prepared as monolithic materials.

On the other hand, when the monolithic carbon aerogels are used in column beds they must have appropriate mechanical properties to support mechanical stresses, which come from the weight of the adsorbent inside the column and from vibrations or movements of the bed. For this reason, it is important to know also their mechanical properties.

The objective of this Thesis is the study of the preparation and characterization of carbon aerogels to be used as adsorbents of BTX. In the preparation of these materials, different polymerization catalysts and solvents were used, in order to study their effect on the surface, textural and mechanical properties. In addition, some of the carbon aerogels were activated to increase their surface area and porosity. The objective of the preparation of these materials was to obtain good adsorbents, and with the appropriate mechanical strength, for the removal of BTX from dry air by using column beds filled with these carbon adsorbents.

CHAPTER III. EXPERIMENTAL

The synthesis of the organic aerogels of resorcinol (R) and formaldehyde (F) in water (W) was made using different recipes in which the polymerization catalyst or the solvent used was changed to know the effects on the properties of the carbon material obtained. Thus, one of the parameters considered was the catalyst (C) used, which was basic (Na_2CO_3 , K_2CO_3) or acid (*p*-toluenesulfonic acid, oxalic acid). Additionally, the amounts and the type of solvent (acetone, ethanol, methanol and tetrahydrofurane) used in the preparation of organic gels were changed.

The synthesis was made in glass moulds (45 cm length x 0.5 cm internal diameter). The moulds were sealed and the mixture cured. After the curing cycle, the gel rods were cut into 5 mm pellets and placed in acetone for one week to exchange water inside the pores. The gels were supercritically dried with carbon dioxide to obtain the corresponding monolithic organic aerogels. These aerogels were carbonized in a horizontal tubular furnace, in a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ N_2 flow and by heating up to $900 \text{ }^\circ\text{C}$ at a $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate and a 5 h soaking time. Some samples (E, J and K) were activated by heating up to $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in a CO_2 flow ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Carbon aerogels and activated carbon aerogels were characterized by mercury porosimetry, gas adsorption (N_2 at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ and CO_2 at 0°C), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), small- and wide- angle X-ray scattering (SAXS and WAXS) and by studying their compressive stress-strain curves. Selected samples were used as adsorbents of BTX in a dry air mixture that contained the individual organic vapour. For this purpose, glass columns filled with the monolithic carbon aerogels were used, obtaining the corresponding breakthrough curves. From these curves, the adsorption capacity at the breakthrough point and at saturation was obtained, as well as the height of the mass transfer zone and the column efficiency at the mass transfer zone.

The usual method to evaluate the micropore texture and surface area of carbon materials is based on the measurements of CO₂ at 0 °C and N₂ at -196 °C. Besides, thermogravimetry, mercury porosimetry and SEM can be used in order to complete the characterisation of the solids. N₂ and CO₂ gases are complementary in order to obtain a more complete knowledge of the microporosity and the external surface of carbon materials. Results obtained from gas adsorption can be supplemented with those obtained from SAXS measurements, which is not an intrusive method and can yield additional information on the surface area and microporosity of carbon materials. Therefore, gas adsorption cannot detect closed porosity whereas SAXS detects both closed and open porosity, and may therefore give larger apparent surface area values. Contrast variation obtained by immersion of the porous samples into a liquid allows discriminating between closed porosity and constrictions hindering the access of micropores for N₂ at -196 °C. It is also a way to obtain information about possible molecular sieve or surface chemistry effects. Furthermore, the value of the specific surface area will be underestimated when the pore width is too narrow to accommodate one molecular layer on each wall. Conversely, this value may be overestimated when the pore width is equivalent to two to four molecular sizes.

CHAPTER IV. SURFACE AREA AND MICROPOROSITY OF CARBON AEROGELS FROM GAS ADSORPTION AND SMALL- AND WIDE- ANGLE X-RAY SCATTERING MEASUREMENTS

This chapter essentially shows how was the methodology used to study the carbon aerogels by gas adsorption and SAXS-WAXS. For this purpose, the chapter contains the results obtained with sample J and its activated derivatives. This chapter shows that these techniques are complementary; it gives a detailed analysis of the experimental results in order to avoid irrelevant interpretation. Finally, it is also discussed the information about the presence of closed and/or narrow microporosity and its evolution during CO₂

activation as well as about the structure of solvent molecules adsorbed in pores. The content of this chapter has been published with the same title of the Chapter in the *Journal of Physical Chemistry B*. 110, 8681-8688 (2006). A copy of this article is gathered at the end of this Thesis in Chapter X.

X-ray scattering (SAXS/WAXS) combined either with contrast variation (CV) techniques or with gas adsorption techniques, are complementary methods for investigating microporous solids. Gas adsorption provides information about the *real* number of molecules that can be adsorbed by a given microporous solids that is essential for any application but may fail in transforming this information into a geometric estimation of the extent of the carbon surface. The reason for that is that the size of the probe (molecules) is larger or of the same order of magnitude as the surface roughness.

SAXS/WAXS provides information about the geometric extent of the carbon-air interface that is accessible or not to the molecules. The comparison with the surface area obtained by gas adsorption will give a more precise information about the texture of the microporous solid in relation with the method of preparation, which will allow to decide about the need for activation. Moreover, WAXS measurements are necessary to get a precise determination of the Porod's domain, particularly the value of b .

The comparison between scattering curves obtained for the dry sample and that obtained for the sample immersed in a liquid (contrast variation) allows deciding whether the difference between SAXS and adsorption surface area originates from the micropore size effect in adsorption or from closed porosity, or both. WAXS measurements of dry and wet samples are essential i) for a precise subtraction of the adsorbate scattering and, ii) for checking if the structure of the bulk liquid which was subtracted is the same to that of the adsorbate. If not, the value of b used to determine the Porod's factor K , the invariant Q and, therefore, a surface area of the wet sample, and the contrast C_{exp} , is

incorrect because it contains terms coming from the adsorbate structure. Accordingly, the adsorbate structure can be deduced by using this methodology, providing that only micropores are filled (no excess of bulk liquid). It follows also that ignoring the effect of the micropore size on the adsorbate structure and, therefore the adsorbate density may yield irrelevant interpretation of the experimental results. Therefore, without a model of adsorbate structure, the variation of C_{exp} with q for q larger than about 0.4 \AA^{-1} may become meaningless. Nevertheless, it is shown in this chapter that the analysis of the shape of C_{exp} below this limit allows a qualitative characterization of the carbon aerogel that shows the role of the polymer synthesis conditions. This methodology was used for a series of carbon aerogels that have been prepared in different well defined conditions in next chapters.

CHAPTER V. EFFECT OF THE POLYMERIZATION CATALYST IN THE SURFACE AREA AND POROSITY OF THE MONOLITHIC CARBON AEROGELS

The objective of this Chapter is to study the changes in surface area and pore texture of monolithic carbon aerogels that were obtained by using different polymerization catalysts (acid and bases). Thus different aerogels were prepared using as polymerization catalysts p-toluenesulfonic acid (Sample E) or oxalic acid (Sample I) and sodium carbonate (samples A and O) or potassium carbonate (samples B and L). In addition, sample E was activated with CO_2 at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ to obtain the samples E8.5 and E22, which were activated to 8.5 and 22 % burn-off, respectively.

For a given R/W molar ratio, samples prepared using Na_2CO_3 were denser, with smaller pore volume and narrower mean pore width values than those prepared using K_2CO_3 . In addition, for the same R/W molar ratio, the density of samples prepared under acidic conditions was two- or three-fold higher than that of the samples prepared using alkaline carbonates as catalysts. This may result from a larger aggregation of clusters

formed during the polymerization reaction under acidic conditions, which would lead to a decrease in void spaces between clusters. Most of the carbon aerogels prepared were mesoporous with narrow pore size distributions.

In carbon aerogels prepared with alkaline carbonates as catalysts, the increase in the R/W molar ratio produced a decrease in S_{BET} and micropore volume obtained from DR equation applied to N_2 adsorption isotherm, $W_0(\text{N}_2)$, but did not affect the micropore volume obtained from DR equation applied to CO_2 adsorption isotherm, $W_0(\text{CO}_2)$. The variation in the nature of the acid catalyst used only affected the meso and macropore volumes but did not affect the micropore texture. These results show that the nature of the acid used in the preparation of these aerogels only affected the gelation process.

It is noteworthy that CO_2 activation of the carbon aerogel prepared with PTSA as catalyst only increased and widened the microporosity but had practically no effect on the mesoporosity. The S_{BET} value of sample activated to 22 % burn-off increased up to 1296 m^2/g .

The differences between the values of surface areas obtained by different techniques (gas adsorption and SAXS-WAXS), could be justified in samples E, E8.5 and I by the existence of closed porosity. Nevertheless, in samples A, B and E22 closed porosity did not exist, and therefore this explanation was not valid. Hence, the differences must be due to the presence of very narrow porosity in which it was not possible to accommodate a monolayer in each wall of the micropores. As a consequence of this the value of the surface area was undervalued. Surface area of these samples obtained by SAXS was very high, reaching a value of $2536 \pm 250 \text{ m}^2/\text{g}$ for sample I. During the activation of the samples, a decrease in the $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}}$ relation was observed. This fact reinforced the hypothesis that the differences between the surface areas obtained by means of gas adsorption and SAXS-WAXS, in absence of closed porosity, were due to

the impossibility to cover the wall with the narrowest pores by a monolayer. Therefore, the activation gave rise to a widening of the porosity that allowed a better correlation between the values obtained by both methods. The content of this Chapter has been partially published with the title: "Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts" in *Carbon*. 44, 11, 2301-2307 (2006). A copy of this article is gathered in Chapter X at the end of this Thesis.

CHAPTER VI. SOLVENT EFFECT IN THE SURFACE AREA AND POROSITY OF THE MONOLITHIC CARBON AEROGELS.

In Chapter VI the surface area and porosity of carbon aerogels synthesized by the polymerization reaction of resorcinol and formaldehyde catalyzed with potassium carbonate, changing the solvent used was studied.

In this case, the textural properties of the aerogels were changed with the addition of diverse organic solvents that would act as modifiers of the reaction. The solvents added were methanol, ethanol, acetone and THF. The aerogels studied in this chapter were B, C, D, F, K, L and M.

The gelation time in samples prepared by adding different organic solvents (methanol, ethanol, acetone and tetrahydrofurane) seemed to depend on the dielectric constant of the solvent used, which can be a consequence of the transition state theory. Thus, a decrease in the dielectric constant brought about an increase in gelation time.

These variations in the curing process influenced the textural properties obtained. For instance, the addition of the organic solvent produced a reduction in the size of the particles. The activation of the sample K increased the micropore volumes accessible to

CO₂ and N₂, and it enhanced the narrower microporosity without affecting in a significant manner the mesopore volumes, their size or the size of the primary particles.

Samples prepared by adding different organic solvents presented also great differences between surface areas obtained by means of gas adsorption and SAXS-WAXS. CV allowed to verify the existence or not, in each case, of non-accessible porosity. Therefore, as it had occurred with other samples studied before, the mean micropore size obtained by CO₂ adsorption was too narrow to accommodate two monolayers of the adsorbate, i.e., one in each wall – an assumption that was made when calculating the contribution of micropores to the total surface area by the α -Sing or the BET methods. The small size of the microporosity was then responsible for the low surface area values obtained from nitrogen adsorption. Indeed, the activation of Sample K caused a widening of the microporosity and the diminution of the $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{Total}}$ relation.

Results obtained with one of the samples compiled in this Chapter has been published with the title: "Nanoporous carbon materials: Comparison between information obtained by SAXS and WAXS and by gas adsorption" in *Carbon*. 43, 14, 3009-3012 (2005).

CHAPTER VII. MECHANICAL PROPERTIES OF THE MONOLITHIC CARBON AEROGELS

In this Chapter the mechanical properties of the monolithic carbon aerogels were studied. Carbon monoliths should be able to bear certain mechanical stresses, caused either by their storage as filling in columns beds where they would be subjected to the weight of the adsorbent column, or to the tensions provoked by vibrations or movements of the bed. On top of optimal textural properties for a given application, carbon monoliths

should be able to absorb a certain amount of energy provided in the form of elastic deformation without being broken.

The organic aerogels showed a typical behaviour of thermosetting materials. Thus, their compressive stress-strain curves showed a non-linear region at the lower strains. The denser organic aerogels also showed saw-teeth peaks, likely from the crushing of the porous network. The compressive stress-strain curves of the monolithic carbon aerogels are typical of brittle materials. The saw-teeth peaks that appeared in some organic aerogels also appeared in the carbon aerogels. On the other hand, the activation of carbon aerogels brought about a decrease in the Young modulus, ultimate strength and tenacity.

As expected, the Young modulus increased as a function of the particle density. The linear log-log plot demonstrated a power-law density dependence that was observed with other aerogel materials. This relationship was expressed as $E=cd^n$, where c is a preexponential factor and n a non-integer exponent. Two different straight lines were obtained, one for the carbon aerogels and the other one for the activated carbon aerogels.

On the other hand, the carbon aerogels with greater value of the Young modulus were samples E and I, with 1108 and 856 MPa, respectively. These aerogels were obtained using *p*-toluenesulfonic and oxalic acids, respectively, as polymerization catalysts. The high density of these carbon aerogels was due to a greater aggregation of the clusters formed during the polymerization reaction under acidic conditions. This led to a decrease of the void spaces between clusters. So, the acidic conditions increased the interconnectivity between primary particles of the aerogel, which increased the Young modulus. In addition, samples E and I had the higher ultimate strength of all carbon aerogels prepared, 24 and 39 MPa, respectively.

Finally, as expected from the power-law dependence of the Young modulus with the density, there was also a power-law which related the Young modulus with the total pore volume.

CHAPTER VII. ADSORPTION OF BTX ON THE MONOLITHIC CARBON AEROGELS UNDER DYNAMIC CONDITIONS

Chapter VIII contains the results and discussion of the adsorption of BTX (benzene, toluene and *m*-xylene) using glass columns filled with some selected monolithic carbon aerogels studied.

The adsorption was made at 25 °C using a dry airflow (60 cm³/min) that contained 741 ppmv of pollutant. In all cases the columns were filled with 1 g of adsorbent, except in some samples (Series J), where the mass of adsorbent was of 0.765 g due to the low density of the carbon aerogels of this series.

Adsorption capacity at the breakthrough point or at saturation of the column bed is, in general, increased in the order: benzene, toluene and *m*-xylene due to the increase in relative pressure in the same order at the experimental conditions used. Some exceptions were found in that order, which were related to the different kinetic diameter of the hydrocarbons and pore size of the adsorbents.

When the amount adsorbed at saturation (in volume of liquid per gram of adsorbent) was compared with the pore volume accessible to CO₂ at 0°C (pore size below 0.7 nm) it was found that in some adsorbents, which number increased from benzene to *m*-xylene, the amount adsorbed was higher than the micropore volume. This indicated that micropore size used in the adsorption of BTX, in the experimental

conditions used, was greater than 0.7 nm. Thus, it was found a linear relationship between the amount adsorbed of BTX at the breakthrough point and the total micropore volume obtained from N₂ adsorption at -196 °C. This linear relationship was extended up to the micropore width reached a value of 1.05 nm. Above this limit the micropores had less importance in the BTX adsorption. This micropore size limit was 2.9 times the kinetic diameter of benzene and 1.5 times the kinetic diameter of *m*-xylene.

Amounts adsorbed at breakthrough and saturation were also expressed per unit of volume of the adsorbent, which is important when they are going to be used in columns with fixed volume. Results obtained showed that, either per gram or per volume of adsorbent, the best carbon aerogel was one of the series K, sample K18.

In all cases it was found a decrease in the height of the mass transfer zone when the mean micropore width, determined from N₂ adsorption at -196 °C increased up to a limit size of around 1.05 – 1.1 nm. As above commented, sample K18 was the best adsorbent for the three BTX studied, however its mechanical properties were not the best compared to the other carbon aerogels obtained. Conversely, samples with the best mechanical properties had not as good adsorbent properties for BTX as sample K18.

Finally, the adsorption-desorption process was completely reversible. Thus, the adsorbents were completely regenerated, once they were exhausted by heat-treatment at 250 °C in He flow for 24 h.

X. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

Nanoporous carbon materials: Comparison between information obtained by SAXS and WAXS and by gas adsorption

Françoise Ehrburger-Dolle ^{a,*}, David Fairén-Jiménez ^b, Sandrine Berthon-Fabry ^c,
Patrick Achard ^c, Françoise Bley ^d, Francisco Carrasco-Marín ^b, David Djurado ^{a,1},
Carlos Moreno-Castilla ^b, Isabelle Morfin ^a

^a Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR 5588 CNRS-UJF, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

^b Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

^c Centre Energétique et Procédés, FRE 2861 CNRS-EMP, 06904 Sophia-Antipolis Cedex, France

^d Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique, UMR 5614 CNRS-UJF-INPG, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Received 9 May 2005; accepted 21 June 2005

Available online 8 August 2005

Keywords: Carbon aerogel; BET surface area; Small-angle X-ray scattering; Microporosity; Surface areas

Nanoporous solids are generally characterized by their surface area and/or, by their pore volume, determined by adsorption of gases. It has been shown [1,2] that, depending on their preparation, carbon aerogels do or do not display the same value of the surface area determined by adsorption (S_{ads}) or by small-angle X-ray scattering (S_{SAXS}). Similar features can also be observed for activated carbons [3]. The physical meaning of the differences or similarities between S_{SAXS} and S_{ads} is still not well understood. This letter will show, by means of two different carbon aerogels, how the combination of SAXS, wide-angle X-ray scattering (WAXS) and contrast variation (CV) brings an explanation of these experimental features.

SAXS measurements were performed at the French CRG beamline D2AM at the European Synchrotron Radiation Facility² (ESRF), Grenoble, France. The wavelength λ of the X-rays was 1 Å and the sample to detector distances were 212 and 81 cm. An indirect illumination CCD detector (Princeton Instruments) was used [2]. Intensity curves $I(q)$, obtained by azimuthal averaging, were corrected for grid distortion, dark

current, sample transmission and also for background scattering. WAXS measurements were made in the Laboratoire de Spectrométrie Physique (Grenoble) using an X-ray tube ($\lambda = 1.542$ Å), a flat graphite monochromator and a Philips PW 1835 goniometer in Debye–Scherrer geometry. A detailed description of the experiment was given in a previous paper [2].

Fig. 1 shows the combined SAXS/WAXS curves obtained for the two ground carbon aerogel samples named carbon aerogel S and carbon aerogel D. The specific surface area S_{SAXS} is determined using the so-called method of the invariant $Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq$

$$S_{\text{SAXS}} = 10^4 \pi \phi (1 - \phi) \times \frac{K}{Qd_{\text{aerogel}}} \quad (\text{expressed as m}^2/\text{g}) \quad (1)$$

where $K = \lim_{q \rightarrow \infty} \{I(q)q^4\}$ (Porod law) and $\phi = d_{\text{aerogel}}/d_{\text{carbon}}$ (volume fraction of solid). Because the samples are nanoporous, the Porod law domain is crossing over the scattering region resulting from the internal structure of the carbon skeleton (peak at 1.66 Å⁻¹). As a first approximation, it may be assumed that this signal $b(q)$ is constant and equal to b [2,3]. The total intensity is then $I(q) = Kq^{-4} + b$; hence: $I(q)q^4 = K + bq^4$. This equation is actually verified for both samples between 0.4 and 1 Å⁻¹. One obtains $K = 3.49 \times 10^{-6}$, $b = 1.04 \times 10^{-5}$ and $K = 3.37 \times 10^{-6}$, $b = 1.16 \times 10^{-5}$ for samples S and D respectively. The monolith density is equal to 0.65 g/cm³ for sample S and 0.70 g/cm³ for D. The apparent densities of the ground monoliths are 0.40

* Corresponding author. Tel.: +33 476 63 58 80; fax: +33 476 63 54 95.

E-mail address: francoise.ehrburger-dolle@ujf-grenoble.fr (F. Ehrburger-Dolle).

¹ Present address: Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride UMR 5819 CNRS-UJF-CEA, 17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France.

² <http://www.esrf.fr>.

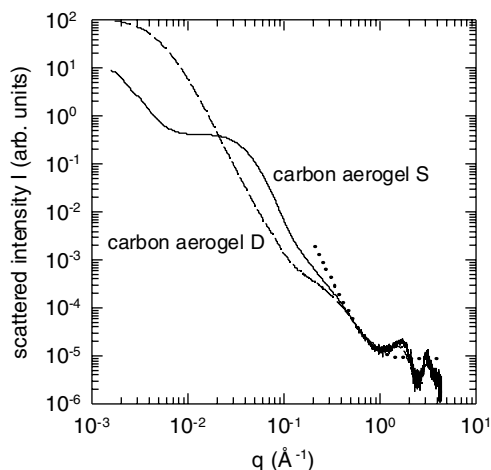


Fig. 1. Comparison between the SAXS/WAXS intensity curves obtained for carbon aerogel S and D. The dotted line corresponds to the modified Porod law $I(q) = Kq^{-4} + b$ for sample S. WAXS curves were shifted in order to overlap the corresponding SAXS curve (overlapping domain: $0.06\text{--}0.4 \text{ \AA}^{-1}$).

(S) and 0.50 g/cm^3 (D) while the helium densities of carbon, d_{carbon} , are close to 1.9 (S) and 2 g/cm^3 (D). Using Eq.(1), one obtains $1254 \text{ m}^2/\text{g}$ for sample S and $1495 \text{ m}^2/\text{g}$ for sample D, with an uncertainty of $\pm 100 \text{ m}^2/\text{g}$, estimated by calculating limiting values. It follows that, for both samples, S_{SAXS} is significantly larger than $S_{\text{ads}}(\text{BET}, \text{N}_2) = 620 \text{ m}^2/\text{g}$ (carbon aerogel S) and $753 \text{ m}^2/\text{g}$ (carbon aerogel D) obtained by adsorption of nitrogen at 77 K and calculated by means of the BET equation. Such features may be attributed either to constrictions or to closed porosity. In order to discriminate between the two situations, we used contrast variation. In Fig. 2 the curve, I_T obtained for sample S immersed in toluene is compared to that obtained

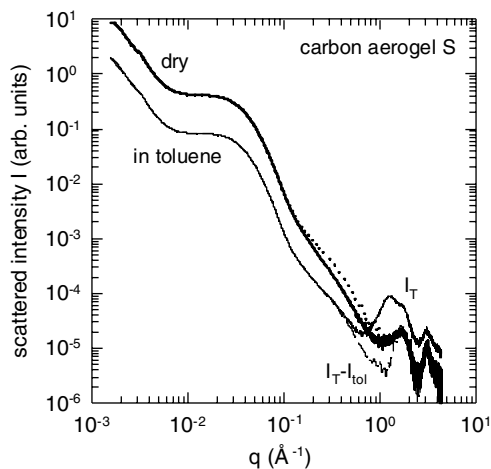


Fig. 2. SAXS/WAXS scattering curves obtained for carbon aerogel S dry and immersed in toluene, before subtracting scattering of liquid toluene (I_T) and after subtraction ($I_{\text{wet}} = I_T - I_{\text{tol}}$). The dotted line corresponds to $5 \times I_{\text{wet}}$.

for the dry sample. For the wet sample, scattering of pure toluene must be subtracted, yielding curve $I_{\text{wet}} = I_T - I_{\text{tol}}$. The electronic density of a given medium is $\rho_e = N_A r_e d \sum_i N_i Z_i / \sum_i N_i M_i$ (where N_A is the Avogadro number; r_e , the electron radius; d , the density, Z and M , the atomic number and mass respectively). It follows that the ratio $C_e = I_{\text{dry}}(q)/I_{\text{wet}}(q) = (\rho_{ec})^2 / (\rho_{ec} - \rho_{et})^2$ between the intensity scattered by the dry sample, $I_{\text{dry}}(q)$, and the wet sample, $I_{\text{wet}}(q)$ ranges between 5.4 and 3.6 when d_{carbon} varies between 1.8 and 2 , for toluene and benzene. The curve (dotted line in Fig. 2) obtained by shifting I_{wet} by a factor 5 overlaps I_{dry} for $q < 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. For q -values larger than 0.15 \AA^{-1} corresponding to scattering of the nanopore walls, the shifted curve is lying above the dry one. This feature reveals that part of the nanopore surfaces is not covered by toluene. One can conclude that carbon aerogel S contains nanopores that are not accessible to toluene, which explains the difference between S_{SAXS} and $S_{\text{ads}}(\text{BET}, \text{N}_2)$. Carbon aerogel D has been immersed in benzene (Fig. 3). On the contrary to sample S, the curves obtained for the dry and the wet sample are fully overlapping, after shift by a factor 3.7 . Thus, the difference between S_{SAXS} ($1495 \text{ m}^2/\text{g}$) and $S_{\text{ads}}(S_{\text{BET}, \text{N}_2} = 753 \text{ m}^2/\text{g})$ which cannot be explained by a closed porosity, could be due to constrictions yielding diffusional hindrance for nitrogen molecules at 77 K [4]. In order to overcome this problem, CO_2 adsorption measurements at 273 K were performed. CO_2 and N_2 adsorption isotherms were both analyzed by means of the Dubinin–Radushkevich (DR) equation, yielding $S_{\text{DR-CO}_2} = 790 \text{ m}^2/\text{g}$ (using $\sigma_{\text{CO}_2} = 0.188 \text{ nm}^2$) which compares to $S_{\text{DR-N}_2} = 846 \text{ m}^2/\text{g}$ (as expected, the surface area determined by means of DR equation is slightly larger than that determined by BET). The limiting value deduced from DR equation is often expressed as a pore volume, W_0 , rather than a

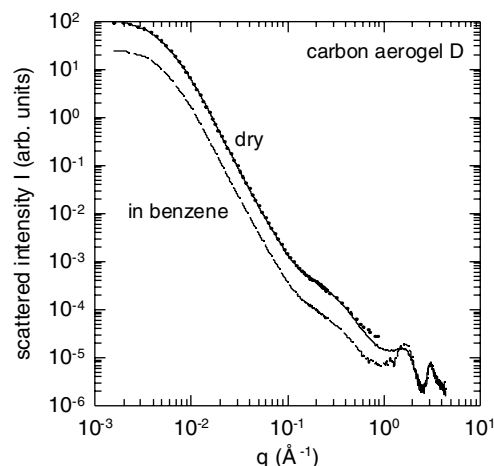


Fig. 3. SAXS/WAXS scattering curves obtained for carbon aerogel D dry and immersed in benzene. The dotted line corresponds to $3.75 \times I_{\text{wet}}$.

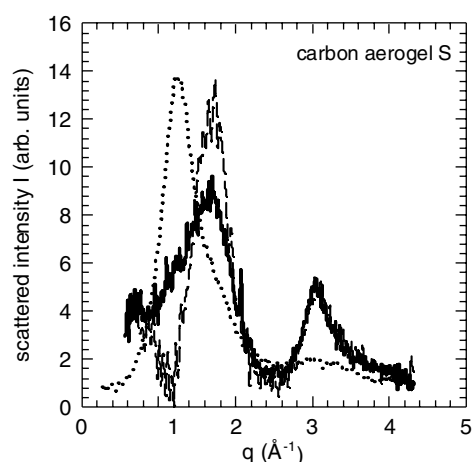


Fig. 4. WAXS scattering curves obtained: (1) for carbon aerogel S dry (thick continuous line), after subtraction of the contribution of the Porod domain; the first peak (1.66 \AA^{-1}) is attributed to inter-plane correlation (characteristic length equal to 3.79 \AA); the second peak (3.05 \AA^{-1}) is attributed to in-plane correlation between carbon atoms (characteristic length equal to 2.06 \AA); (2) immersed in toluene (dashed thin line) after subtraction of the scattering of liquid toluene (dotted line), plotted at an arbitrary scale as compared to the two other plots.

pore surface, assuming that the adsorbate density is that of the liquid phase (Gurvitch rule). The corresponding values of W_0 , obtained for N_2 and CO_2 adsorption, are also the same ($W_0 = 0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$). These features rule out the existence of constrictions. In fact, the value of the characteristic energy E_0 deduced from the DR plot is quite high (around 29 kJ/mol). The pore size can be estimated by means of Stoekli equation $L = 10.8/(E_0 - 11.4)$ for $E_0 > 20 \text{ kJ/mol}$ [5,6] yielding $L_{\text{CO}_2} = 0.59 \text{ nm}$ and $L_{\text{N}_2} = 0.62 \text{ nm}$. Such pores are too narrow to accommodate two layers of nitrogen molecules [7], i.e., one on each wall, assumption which is made when deducing the surface area by counting the number of molecules forming a monolayer. The surface area is then sometimes calculated by means of $S_{\text{mi}} = 2000W_0/L$, yielding nearly $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, also smaller than S_{SAXS} . It follows that for such nanoporous solids, the surface area determined by gas adsorption, S_{ads} , is always underestimated.

In the high- q domain (WAXS), the curves display two peaks (plotted in linear coordinates in Figs. 4 and 5). WAXS curves obtained for bulk liquid toluene and benzene are also plotted (scale is different from the two other curves). Figs. 4 and 5 show that, for both samples, the curves obtained after subtraction of the scattering of bulk liquid are different from that of the dry carbon aerogels. This feature indicates that the structure of the adsorbate is different from that of bulk liquid which was subtracted, for both benzene and toluene. Such results, expected from molecular simulations [7,8] agree with those obtained for other molecules [9].

In conclusion, we have combined different techniques for the characterization of nanoporous carbon aerogels.

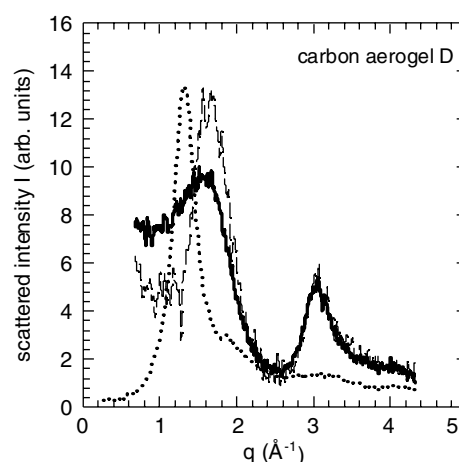


Fig. 5. WAXS scattering curves obtained: (1) for carbon aerogel D dry (thick continuous line), after subtraction of the contribution of the Porod domain; the first peak is located at 1.60 \AA^{-1} (characteristic length 3.93 \AA) and the second one at 3.05 \AA^{-1} (characteristic length 2.06 \AA); (2) immersed in benzene (dashed thin line) after subtraction of the scattering of liquid benzene (dotted line), plotted at an arbitrary scale as compared to the two other plots.

Our study provides an explanation for the discrepancy between the surface area determined by gas adsorption and by SAXS and gives more information about the structure of a confined molecular assembly. A complete analysis of these results will be found in a next paper.

Acknowledgments

We are grateful to the ESRF, Grenoble, for access to the French CRG beamline D2AM and the help of its technical staff, J.F. Berar, N. Boudet, B. Caillot, S. Arnaud. The Universidad de Granada group acknowledges the financial support from MCYT and FEDER, project MAT2001-2874.

References

- [1] Bock V, Emmerling R, Saliger R, Fricke J. Structural investigation of resorcinol formaldehyde and carbon aerogels using SAXS and BET. *J Porous Mater* 1997;4:287–94.
- [2] Berthon-Fabry S, Langohr D, Achard P, Charrier D, Djurado D, Ehrburger-Dolle F. Anisotropic high-surface-area carbon aerogels. *J Non-Cryst Solids* 2004;350:136–44.
- [3] Laszlo K, Marthi K, Rochas C, Ehrburger-Dolle F, Livet F, Geissler E. Morphological investigation of chemically treated poly(ethylene terephthalate)-based activated carbons. *Langmuir* 2004;20:1321–8.
- [4] Garrido J, Linares-Solano A, Martin-Martinez JM, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F, Torregrosa R. Use of N_2 vs. CO_2 in the characterization of activated carbons. *Langmuir* 1987;3:76–81.
- [5] Ballerini L, Huguenin D, Rebstein P, Stoekli F. Determination of the total surface area in carbonaceous adsorbents by the selective adsorption of caffeine from water. *J Chim Phys (Paris)* 1990;87: 1709–14.

- [6] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Microporous solid characterization: use of classical and “new” techniques. *Chem Eng Technol* 2003;26:852–7.
- [7] Lastoskie C, Gubbins KE, Quirke N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J Phys Chem* 1993;97:4786–96.
- [8] Biggs MJ, Buts A, Williamson D. Molecular simulation evidence for solidlike adsorbates in complex carbonaceous micropore structures. *Langmuir* 2004;20:5786–800.
- [9] Ohkubo T, Kaneko K. Oriented structures of alcohol hidden in carbon micropores with ERDF analysis. *Coll Surf A* 2001;187–188:177–85.

On the electrical double-layer capacitance of mesoporous templated carbons

T.A. Centeno^a, M. Sevilla^a, A.B. Fuertes^a, F. Stoeckli^{b,*}

^a Instituto Nacional del Carbón-CSIC, Apartado 73, E-33080 Oviedo, Spain

^b Institut de Chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

Received 15 April 2005; accepted 30 June 2005

Available online 19 August 2005

Keywords: Porous carbons; Electrodes; Electrochemical properties; Immersion calorimetry

In view of their electrical double-layer capacitance which can be as high as 150–200 F g⁻¹, templated carbons have received much attention in recent years, e.g. Ref. [1–4]. Their electrochemical performances may be compared with those of classical activated carbons, but the high production costs are a major obstacle to their commercial use. On the other hand, a better understanding of the performances of templated carbons may also provide an insight into the role of mesoporosity in supercapacitors based on activated carbons. The latter, depending on their preparation and the subsequent treatment, may possess a relatively important mesoporosity [5].

The aim of the present study is to show that the electrical double-layer capacitance (EDLC) of the mesoporous surface (pores wider than 2 nm) is practically the same as that observed for non-porous carbons. This approach should allow, later, a study of the specific contribution of microporosity to the EDLC. Since the approach based on S_{BET} can be misleading, in particular for microporous carbons, special care was taken in the structural characterization. Therefore, different and converging techniques were used to determine the surface areas, such as comparison plots, immersion calorimetry and DFT. This leads to specific capacitances in aqueous H₂SO₄ and KOH solutions close to the value of 0.130–0.150 F m⁻² reported for non-porous carbons (graphite, graphitized carbon black, glassy carbons) [7,8].

This study is based on six templated mesoporous carbons (C-25-HT, C-50-HT, C-50-90-HT, C-50-100-HT, C-50-120-HT and C-50-3/7-HT). For comparison purposes, a commercial graphite (HSAG300) was also examined under the same experimental condition. The synthesis of the templated carbons has been reported elsewhere [4]. Basically, it was performed by impregnating different HMS silica samples with furfuryl alcohol or a 30:70 mixture with trimethylbenzene, followed by carbonization under nitrogen at 800 °C.

The porous structure of the carbons was analysed by N₂ adsorption at –195 °C (*Micromeritics ASAP 2010*) and by immersion calorimetry into benzene and 0.4 M phenol aqueous solutions at 20 °C [6].

The electrical double-layer capacitance was determined in two-electrode capacitors by galvanostatic charge–discharge voltage cycles from 0 to 0.8 V at a current density of 1 mA cm⁻² (potentiostat–galvanostat *Autolab-Ecochimie PGSTAT 30*). The electrodes (8 mm in diameter) were made of a mixture of carbon (70 wt.%), polyvinylidene fluoride (25 wt.%) binder and carbon black (Super P, 5 wt.%). They were separated by glassy fibrous paper and placed inside a Swagelok-cell. The electrolytes were aqueous solutions of H₂SO₄ (2 M) and KOH (6 M). The two-electrode configuration provides information corresponding to the superposition of the behaviour of the carbon as cathode and anode but, on the other hand, it is the most reliable technique to know the performance of the carbon in a real capacitor.

* Corresponding author. Tel.: + 41 32 718 2400.

E-mail address: fritz.stoeckli@unine.ch (F. Stoeckli).

Surface Area and Microporosity of Carbon Aerogels from Gas Adsorption and Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Measurements

David Fairén-Jiménez,^{*,†} Francisco Carrasco-Marín,[†] David Djurado,[‡] Françoise Bley,[§] Françoise Ehrburger-Dolle,^{||} and Carlos Moreno-Castilla[†]

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain, DRFMC/SPrAM/LEMOH, UMR 5819 CEA/CNRS/UJF, CEA Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France, Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique, UMR 5614 CNRS-UJF-INPG, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France, and Laboratoire de Spectrométrie Physique, UMR 5588 CNRS-UJF, Domaine Universitaire, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Received: October 19, 2005; In Final Form: February 8, 2006

A carbon aerogel was obtained by carbonization of an organic aerogel prepared by sol–gel polymerization of resorcinol and formaldehyde in water. The carbon aerogel was then CO₂ activated at 800 °C to increase its surface area and widen its microporosity. Evolution of these parameters was followed by gas adsorption and small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS and WAXS, respectively) with contrast variation by using dry and wet (immersion in benzene and *m*-xylene) samples. For the original carbon aerogel, the surface area, S_{SAXS} , obtained by SAXS, is larger than that obtained by gas adsorption (S_{ads}). The values become nearly the same as the degree of activation of the carbon aerogel increases. This feature is due to the widening of the narrow microporosity in the carbon aerogel as the degree of activation is increased. In addition, WAXS results show that the short-range spatial correlations into the assemblies of hydrocarbon molecules confined inside the micropores are different from those existing in the liquid phase.

1. Introduction

Carbon aerogels are novel porous carbon materials obtained by carbonization of organic aerogels. These organic aerogels can be prepared from the sol–gel polymerization reaction of organic monomers following Pekala's method.^{1,2} The most widely used organic monomers are a mixture of resorcinol (R) and formaldehyde (F). Gelation is catalyzed in either basic and acid medium by using an appropriate catalyst (C).

Carbon aerogels usually have a well-developed and controlled micro- and mesoporosity and a large surface area. Carbon aerogels have a network structure of interconnected nanosized primary particles. Concerning their pore structure, micropores are related to the intraparticle structure, whereas mesopores and macropores result from the interparticle structure.³ It is, therefore, possible to control the amount of micropores and mesopores independently, which is one of the advantages of carbon aerogels as porous carbon materials. These amounts depend on the nature and concentration of the original ingredients, the curing and drying methods of the organic aerogel, and its carbonization conditions.⁴ Because the structure and texture of carbon aerogels can be designed and controlled at the nanometer scale, carbon aerogels were recently classified as nanostructured carbons.⁵

The usual method to evaluate the micropore texture and surface area of carbon materials is based on the measurements

of CO₂ at 0 °C and N₂ at –196 °C. Both gases are complementary to obtain a more complete knowledge of the microporosity and the external surface of carbon materials.⁶ Results obtained from gas adsorption can be supplemented with those obtained from small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements,⁷ which is not an intrusive method and can yield additional information on the surface area and microporosity of carbon materials.^{8–11} Thus, gas adsorption cannot detect closed porosity, whereas SAXS detects both closed and open porosity and may, therefore, give larger apparent surface area values. Contrast variation (CV) obtained by immersion of the porous samples into a liquid allows discrimination between closed porosity and constrictions hindering the access of micropores for N₂ at –196 °C. It is also a way to obtain information about possible molecular-sieve or surface-chemistry effects.¹² Furthermore, the value of the specific surface area will be underestimated when the pore width is too narrow to accommodate one molecular layer on each wall. Conversely, this value may be overestimated when the pore width is equivalent to two to four molecular sizes.

Several authors^{10,11,13–15} have combined gas adsorption and SAXS measurements to determine the surface area of organic and carbon aerogels. Results obtained showed that, depending on the synthesis method of the organic gels, micropores were or were not accessible to N₂ at –196 °C or even CO₂ at 0 °C.^{10–12} In other cases,¹¹ the micropores were so narrow that they could not accommodate two layers of the adsorptive molecules, one on each micropore wall. Pekala et al.¹⁴ also reported that a part of the total microporosity was not accessible to CO₂ molecules at 0 °C in high-density aerogels and in those pyrolyzed at temperatures above 1050 °C. According to the authors, this was due to the growth of “encapsulated” micropores similar to those present in glassy carbons. In other cases,^{13,16}

* Corresponding author. Tel.: +34 958 24 32 35. Fax: +34 958 24 85 26. E-mail: fairen@ugr.es.

[†] Universidad de Granada.

[‡] DRFMC/SPrAM/LEMOH.

[§] Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique, Domaine Universitaire.

^{||} Laboratoire de Spectrométrie Physique, Domaine Universitaire.

SAXS measurements have found differences in the aerogels morphology, which leads to a different radius of gyration of the primary particles and aggregates and different shapes of aggregates.

This work was designed to study the evolution in surface area and pore texture of a carbon aerogel that was CO₂ activated at 800 °C by a combination of techniques, including physical adsorption of N₂ and CO₂ at -196 and 0 °C, respectively, and SAXS and wide-angle X-ray scattering (WAXS) with CV. This paper shows how these techniques are complementary; it gives a detailed analysis of the experimental results to avoid irrelevant interpretation. Finally, information about the presence of closed and/or narrow microporosity and its evolution during CO₂ activation as well as about the structure of solvent molecules adsorbed in pores is also discussed.

2. Experimental Section

A monolithic organic aerogel was prepared by a sol-gel polymerization reaction of R and F in water (W), following Pekala's method. The molar ratios were R/F = 0.5 and R/W = 0.08. To this mixture was added Na₂CO₃, acting as a polymerization C, with an R/C molar ratio of 800. The mixture was stirred to obtain a homogeneous solution that was cast into glass moulds (45 cm length × 0.5 cm internal diameter). The glass moulds were sealed, and the mixture was cured.¹⁷

After the curing cycle, the gel rods were cut into 5-mm pellets and placed in acetone (one week) to exchange water inside the pores. The gel was supercritically dried with carbon dioxide to form the corresponding monolithic organic aerogel. This sample will be referred to, in the text, as sample J-OA. Pyrolysis of sample J-OA to obtain the corresponding monolithic carbon aerogel was carried out in a 100 cm³/min N₂ flow and by heating to 900 °C at a 1.5 °C/min heating rate and a 5 h soaking time. The sample thus obtained will be referred to in the text as J. Then two portions of this carbon aerogel were activated by heating to 800 °C in a CO₂ flow (100 cm³/min) to obtain 14 and 35% weight losses. These samples will be referred to as J14 and J35, respectively.

Characterization of surface area, pore texture, and surface morphology was carried out by N₂ and CO₂ adsorption at -196 and 0 °C, respectively, and by SAXS and WAXS. Adsorption isotherms were measured in a conventional volumetric glass system under a 10⁻⁶ mbar dynamic vacuum. Prior to the adsorption measurements, samples were outgassed at 110 °C overnight under high vacuum. N₂ adsorption isotherms were analyzed by BET equation and by the α_s -method of Singh and Gregg.¹⁸ In the latter case, the nonporous carbon used as standard was that reported by Rodriguez-Reinoso et al.¹⁹

The Dubinin-Radushkevich (DR) eq 1 was applied to both N₂ and CO₂ adsorption isotherms at -196 and 0 °C, respectively.

$$W = W_0 \exp\left[\left(-\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right] \quad (1)$$

where W is the amount adsorbed at a relative pressure p/p_0 ; W_0 is the limiting value filling the micropores; A is the differential molar work given by $A = RT \ln p/p_0$; β is the affinity coefficient taken as 0.33 and 0.35 for N₂ and CO₂, respectively; and E_0 is the characteristic adsorption energy. The N₂ and CO₂ molar volumes were taken as 34.65 and 43.01 cm³/mol, respectively.^{6,20}

SAXS and WAXS experiments were carried out using the French CRG beamline BM2 at the European Synchrotron

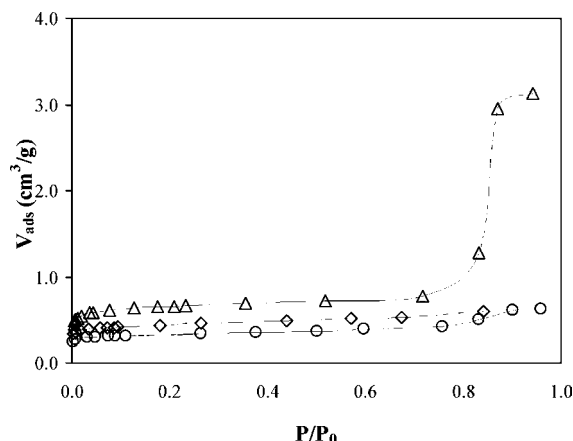


Figure 1. Nitrogen adsorption isotherms at -196 °C on carbon aerogels: O, J; \diamond , J14; Δ , J35.

Radiation Facility (ESRF), Grenoble (France) and at the Laboratoire de Spectrométrie Physique, Grenoble. The SAXS and WAXS experiments were carried out with dry and wet samples. For these experiments, all carbon aerogels were ground in an agate mortar, introduced in quartz capillaries, and outgassed under high vacuum before being sealed. Wet samples were exposed to benzene or *m*-xylene vapors at relative pressure $p/p_0 = 1$. After 2 days, for equilibrium, the capillaries were filled with the respective liquid hydrocarbon and sealed.

Two distances were used to investigate scattering over a wide range of scattering vectors q , defined in eq 2

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (2)$$

where λ is the wavelength and θ is the scattering angle. The incident energy was set to 12.40 keV ($\lambda = 1 \text{ \AA}$) and the distances were 81.4 and 212.8 cm. The beam stop was a lead disk of 1.5 mm. An indirect illumination CCD detector (Princeton Instruments) with an effective pixel size of 50 μm , cooled by a Peltier-effect device, was used. Intensity curves $I(q)$ obtained by azimuthal averaging were corrected for grid distortion, dark current, sample transmission, and background scattering.

WAXS experiments were made using an X-ray tube ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), a flat graphite monochromator, and a Philips PW 1835 goniometer operating in the Debye-Scherrer geometry. The total aperture of the multilinear detector (Raytech) was 16° in 2θ (800 channels). The 2θ steps were set to 0.1°, and the counting time was 45 s per step. Measurements were performed by transmission through the capillary tubes. The data were corrected from the empty glass capillary scattering and from that of the bulk solvent in the case of wet samples.

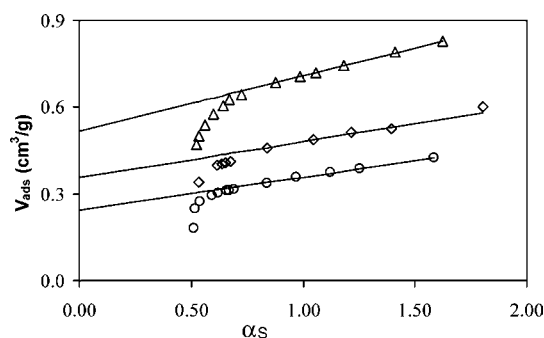
3. Results and Discussion

3.1. Adsorption Measurements. N₂ adsorption isotherms obtained on the different carbon aerogels studied are plotted in Figure 1. They are typical of microporous solids, which contain a certain meso and macroporosity development. S_{BET} values obtained from them are given in Table 1. Plots of the α_s method applied to these isotherms are depicted in Figure 2, and the corresponding micropore volume, $W_0(\alpha)$, and external surface area, S_{ext} , obtained from the above plots are collected in Table 1. S_{total} values (Table 1) are obtained from the above $W_0(\alpha)$ and S_{ext} values by converting $W_0(\alpha)$ into an apparent micropore surface area, taking into account the liquid molar volume 34.67

TABLE 1. Surface Characteristics Deduced from Adsorption and Density Measurements^a

	J-OA	J	J14	J35
S_{BET} (m ² /g)		814	1048	1622
	α_s Method			
$W_0(\alpha)$ (cm ³ /g)		0.24	0.36	0.52
S_{ext} (m ² /g)		199	220	336
S_{total} (m ² /g)		888	1220	1793
	DR Method			
N ₂ W_0 (cm ³ /g)		0.32	0.43	0.67
N ₂ E_0 (kJ/mol)		23.7	21.9	17.5
N ₂ L_0 (nm)		0.88	1.03	1.76
N ₂ S_{DR} (m ² /g)		900	1210	1886
CO ₂ W_0 (cm ³ /g)		0.28	0.36	0.45
CO ₂ E_0 (kJ/mol)		29.6	28.5	27.3
CO ₂ L_0 (nm)		0.60	0.63	0.68
CO ₂ S_{DR} (m ² /g)		737	947	1184
monolith density		0.35	0.33	0.26
apparent powder density, d_{app}	0.352	0.320	0.300	0.250
volume fraction of carbon, ϕ	0.176	0.160	0.150	0.125

^a True carbon density $d_{\text{carbon}} = 2 \text{ g/cm}^3$.

**Figure 2.** α_s -Plots of carbon aerogels: \circ , J; \diamond , J14; \triangle , J35.

cm³/mol and the molecular area (0.162 nm²) of N₂ at -196°C . This surface area is added to S_{ext} , yielding the total surface area, S_{total} .

The DR equation applied to N₂ and CO₂ adsorption isotherms on samples J and J35, as an example, is shown in Figure 3A and B, respectively. W_0 and E_0 values are obtained from these plots. The DR equation does not fit N₂ adsorption data in all relative pressure ranges (only up to about 0.05 or 0.09, depending on the sample), as can be seen in Figure 3A. So, this equation was applied in the linear portion of the plot. However, the DR equation fits very well the CO₂ adsorption data in all relative pressure ranges (Figure 3B). This is due to the big difference in saturation pressure between both adsorbates at the adsorption temperature used.

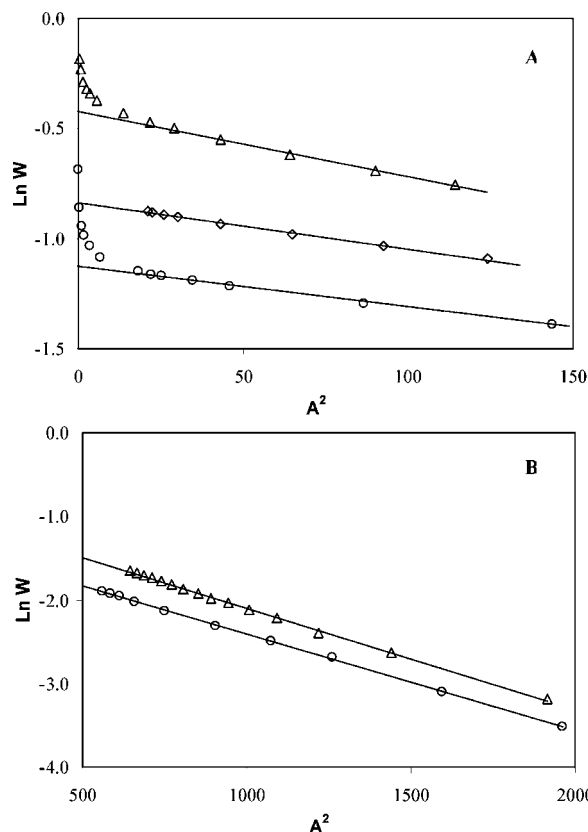
The average micropore width was estimated by means of Stoekli and Ballerini,²¹ eq 3:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4 \text{ kJ/mol})} \quad (3)$$

This equation is valid for E_0 values between 42 and 20 kJ/mol, which correspond to pore widths between 0.35 and 1.3 nm. The Dubinin eq 4 was used for smaller E_0 values²²

$$L_0(\text{nm}) = 24/E_0 \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

The W_0 values from the DR equation were also used to obtain an apparent surface area value, S_{DR} , taking into account the liquid molar volume and the molecular area of the adsorbates and assuming that W_0 was the monolayer capacity. The liquid molar volume and molecular area of CO₂ at 0°C was taken as

**Figure 3.** DR equation applied to N₂ (A) and CO₂ (B) adsorption isotherms at -196 and 0°C , respectively, on carbon aerogels: \circ , J; \diamond , J14; \triangle , J35.

42.72 cm³/mol and 0.187 nm², respectively. All of these values are given in Table 1.

Although the BET model is not suitable to describe the adsorption of N₂ at -196°C on microporous carbons, it is widely used to obtain an apparent surface area, S_{BET} . Nevertheless, the limitations of this approach should be kept in mind.⁶ S_{BET} , $W_0(\alpha)$, and the external surface area of the carbon aerogels increase with their degree of activation.

S_{BET} , S_{total} , and S_{DR} increase with the degree of activation, but S_{BET} remains systematically smaller than S_{total} . This feature has been pointed out by other authors.^{20,23,24} It is a consequence of the limitations of the BET model. However, S_{total} and S_{DR} from N₂ adsorption are quite similar. Table 1 also shows that around 20% of the total surface area of samples corresponds to external surface area contained in meso and macropores.

A more-detailed characterization of the microporosity is given in Table 1. It is well-known^{6,25} that the micropore volume obtained from CO₂ adsorption at 0°C yields the volume of narrow micropores (below about 0.7 nm width), whereas the total micropore volume is obtained from N₂ adsorption at -196°C if there are no pore constrictions at their entrance. The value of $W_0(\text{N}_2)$ is slightly higher than $W_0(\text{CO}_2)$ in sample J, indicating a certain homogeneity in the micropore size distribution. For the activated carbon aerogels, $W_0(\text{N}_2)$ is always larger than $W_0(\text{CO}_2)$. The difference increases with the degree of activation in parallel with an increase in the average micropore width. This variation indicates that narrow micropores are widened during activation, resulting in a more heterogeneous microporosity. Differences found with W_0 values determined from N₂ and CO₂ adsorption isotherms also explain the differences of the apparent surface areas obtained from W_0 values

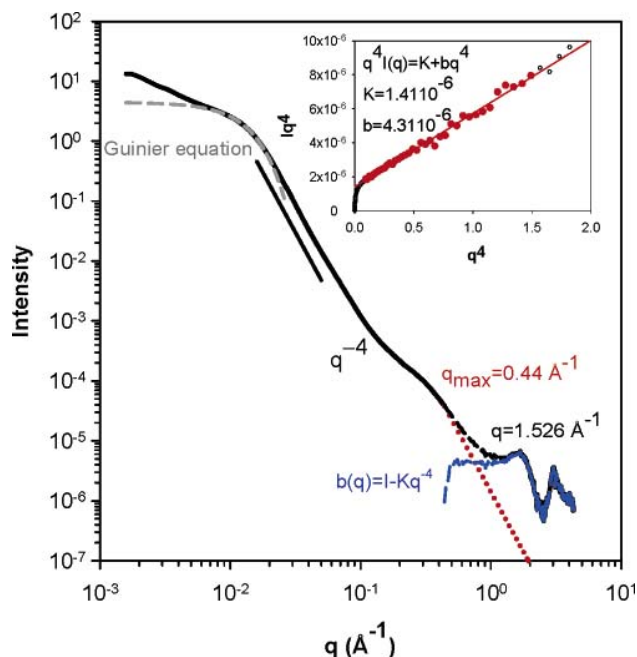


Figure 4. Intensity versus q for dry sample J (continuous line). Long dashed line refers to the Guinier equation, and the dotted line refers to the Porod's law.

3.2. SAXS/WAXS Investigation of the Dry Samples. Figure 4 shows the variation of the intensity I scattered by sample J as a function of q . In the low- q domain, the curve can be fitted by a Guinier equation:

$$I(q) = I_0 \exp\left[-\frac{(qR_G)^2}{3}\right] \quad (5)$$

yielding the radius of gyration R_G of the aerogel particles. Considering the simplest assumption of nearly spherical particles, thus, their diameter d_c can be deduced from R_G by eq 6:

$$d_c = 2R_G\sqrt{5/3} \quad (6)$$

The values of R_G and d_c are equal to 12.8 and 33 nm, respectively (Table 2). The intensity uptake at lower q results from the fact that, in aerogels, these particles are arranged in a network. Above about $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, the intensity scales as q^{-4} (Porod's law) as a result of the scattering of the external surface of these particles. A deviation of the Porod's law is observed above about $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. This feature stems from inter- and intraparticle disorder, that is, meso and micropores. The shoulder observed above 0.1 \AA^{-1} is characteristic of microporosity. At higher q values, in the WAXS domain, the curve displays two broad Bragg peaks (S1 and S2), located for this sample at 1.67 and 3.03 \AA^{-1} , corresponding to spacings equal to $L = 2\pi/q = 3.76$ and 2.07 \AA , respectively. These peaks may result from spatial correlation between elementary diffusing carbon objects (inter-objects correlation) and carbon atoms (intra-object correlation), respectively. As expected, these distances are higher than the L_c and L_a values of graphite (3.35 and 1.42 \AA , respectively). There are at least two reasons for explaining this result. First, these aerogels are known to be nongraphitizable carbons and, second, due to the amorphous character of the material, the nearest approach distance between objects which can be deduced from these measurements would be divided by a factor of 1.22, according to the reference.²⁶ As is also shown elsewhere,¹⁰ the first Bragg peak displays a tail

toward the low- q region stemming from the larger out-of-plane spacing ($>7 \text{ \AA}$) responsible for the microporosity (P1).

When calibration of the intensity by means of a standard cannot be made accurately, as in the case of powder samples, a determination of the surface area is generally achieved by using the method of the invariant, eq 7

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (7)$$

yielding the extend S_v of the carbon–air interface by unit volume of sample (in m^2/cm^3)

$$S_v = \frac{A}{V} = 10^4 \pi \phi (1 - \phi) \frac{K}{Q} \quad (8)$$

where ϕ is the volume fraction of carbon and K is the prefactor in the Porod's law describing scattering coming from the final surface:

$$K = \lim_{q \rightarrow \infty} \{I(q)q^4\} \quad (9)$$

The specific surface area S_{SAXS} (expressed in m^2 per gram of sample) is obtained by

$$S_{\text{SAXS}} = 10^4 \pi \phi (1 - \phi) \frac{K}{Q_{\text{app}}} \quad (10)$$

Because the samples are microporous, the Porod's law domain is crossing over the scattering region resulting from the internal structure (interplane correlation). As a first approximation, it may be assumed that this signal $b(q)$ is constant and equal to b^{9-11} . The total intensity would be then $I(q) = Kq^{-4} + b$; hence, $I(q)q^4 = K + bq^4$. The inset in Figure 4 shows that this equation is actually verified and gives the values of K and b . It follows that eq 7 becomes:

$$Q = \int_0^\infty (I(q) - b)q^2 dq \quad (7a)$$

which will be used in eqs 8 and 10. The value of Q is sensitive to both the upper and the lower limits of eq 7a. The contribution from the upper limit is determined by using eq 11.

$$\int_{q_{\text{max}}}^\infty (I(q) - b)q^2 dq = \int_{q_{\text{max}}}^\infty \frac{K}{q^2} dq = \frac{K}{q_{\text{max}}} \quad (11)$$

where q_{max} is the value of q above which the contribution of the carbon structure can no longer be neglected. The lower limit could be actually $q = 0$ if one assumes that the Guinier equation describes the $I(q)$ when $q \rightarrow 0$. We have verified that the difference between the values of Q obtained by this method and the values of Q obtained by the integration of the experimental data above the lower limit, $q_{\text{min}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, amounts to less than 1%. Thus, the value of Q is obtained as follows:

$$Q = \Delta q \sum_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}} (I(q) - b)q^2 + K/q_{\text{max}} \quad (12)$$

For sample J, one gets $S_{\text{SAXS}} = 1300 \text{ m}^2/\text{g}$. Uncertainty estimated by taking into account all the possible errors, particularly on scattered intensity and volume fraction, is close to $\pm 130 \text{ m}^2/\text{g}$ (i.e., 10%).

Q can also be used as a normalization factor for the SAXS curves, making possible a precise comparison of the different

TABLE 2. Information Obtained by SAXS/WAXS and a Comparison with That Obtained by Gas Adsorption

	J-OA	J	J14	J35
R_G (nm)	15.1 ± 0.5	12.8 ± 0.5	12.7 ± 0.5	12.5 ± 0.5
particle diameter	38.9 ± 0.5	33.0 ± 0.5	32.8 ± 0.5	32.2 ± 0.5
$d_s = 2R_G\sqrt{5/3}$				
Q	8.7×10^{-6}	13.7×10^{-6}	16.9×10^{-6}	12.8×10^{-6}
$10^4 \pi K/Q$	660	3204	3833	4367
b/Q	0.45	0.31	0.34	0.13
q_{\max} (\AA^{-1})	0.227	0.426	0.468	0.497
$\phi(1 - \phi)$	0.14	0.13	0.12	0.11
S_v (m^2/cm^3)	92.4	416	460	480
S_{SAXS} (m^2/g)	264 ± 25	1300 ± 130	1533 ± 150	1921 ± 190
$S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}}$		1.6	1.5	1.2
$S_{\text{SAXS}}/S_{\text{total}}$		1.5	1.3	1.1

samples investigated (Figure 5). This figure shows the major differences between organic and carbonized aerogel:

(i) The appearance of a shoulder in the carbon aerogel that does not exist in the organic precursor, characteristic of the formation of micropores inside the aerogel particles, as already mentioned above; this feature is quantified by the large difference in the surface area ($S_{\text{SAXS}} = 264 \text{ m}^2/\text{g}$ for the organic aerogel and $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ for the carbonized one).

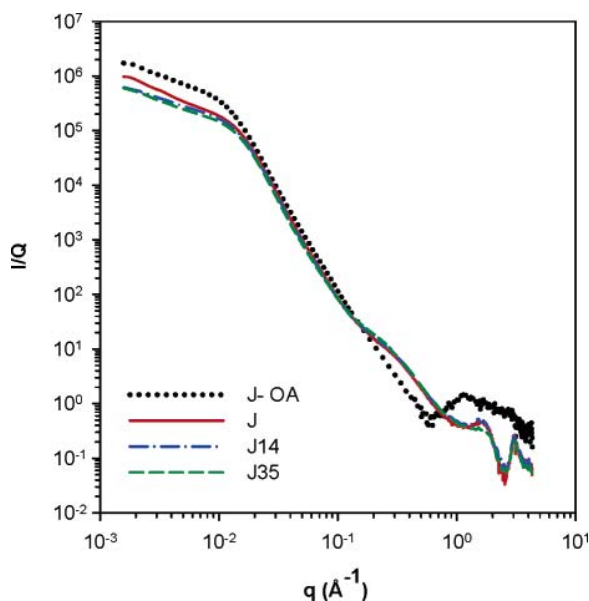
(ii) The shrinkage of the carbonized samples as shown by the decrease of the particle diameter (Table 2) from nearly 39 nm for J-OA to 33 nm for J.

(iii) As expected, the short scale structure is different in the polymer and in the carbon material.

(iv) Interestingly, an isoscattering point can be seen near 0.15 \AA^{-1} ; a similar feature occurring at 0.045 \AA^{-1} was reported and discussed by Calo and Hall⁸ in the case of the activation of saran char.

The activation of sample J seems to have an effect on the large-scale structure, which is difficult to interpret without the support of electron microscopy images. The slight decrease of the particle diameter with increasing burnoff is probably not significant. For J35, the relative contribution of the intensity of P1 and S1 clearly changes (Figure 6). The most visible effect of activation is, as expected, the increase of the SAXS surface area (Table 2) as it is for the surface area determined by adsorption.

The most remarkable fact coming out from the series of adsorption and SAXS measurements is the large difference

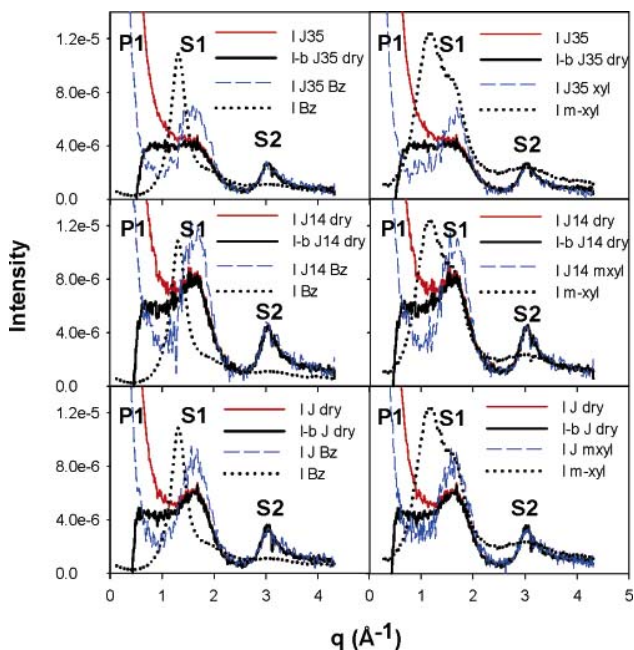
**Figure 5.** SAXS–WAXS curves for dry samples J-OA, J, J14, and J35.

between the surface area determined by gas adsorption and the surface area determined by SAXS for the nonactivated sample (J), which tends to vanish after 35% burnoff. There are several possible explanations: constrictions yielding diffusional hindrance for nitrogen molecules at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, closed porosity, or micropores that are too narrow to accommodate one molecular layer on each wall.¹¹ The existence of constrictions can probably be discarded because the adsorption of CO_2 yields micropore volumes (or surface areas) that are slightly smaller but not larger than the adsorption of N_2 at low temperature (Table 1). DR analysis of the CO_2 adsorption isotherms reveals the presence of narrow micropores. This feature could be in favor of the third explanation, but it was necessary to check the second possible explanation: closed microporosity. To this end, the method of CV was used. A discussion about the surface areas will be continued afterward.

3.3. SAXS/WAXS CV and Adsorbate Structure Measurements. Figure 7 shows the scattering curve obtained for sample J immersed in benzene. The curve is located below that of the dry J sample as a result of the contrast modification: carbon–air for the dry sample and carbon–benzene for the wet sample. The electronic density of a given medium is

$$\rho_e = N_A r_e d \sum_i N_i Z_i / \sum_i N_i M_i \quad (13)$$

(where N_A is the Avogadro number, r_e the electron radius, d

**Figure 6.** WAXS intensity versus q curves for samples J, J14, and J35. Comparison between dry and wet samples.

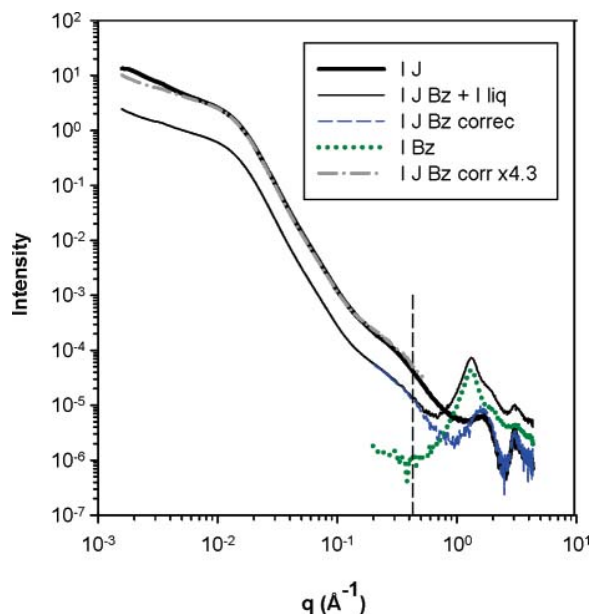


Figure 7. SAXS–WAXS curves for dry J and wet with benzene J, with and without corrections.

the density, and Z and M , the atomic number and mass, respectively). It follows that the ratio

$$C_e = I_{\text{wet}}(q)/I_{\text{dry}}(q) = (\rho_{\text{eC}} - \rho_{\text{eBz}})^2/(\rho_{\text{eC}})^2 \quad (14)$$

between the intensity scattered by the wet sample, $I_{\text{wet}}(q)$, and the dry sample, $I_{\text{dry}}(q)$, is equal to 0.28 with $d_{\text{carbon}} = 2 \text{ g/cm}^3$ and using the value of the liquid density for benzene (the same value is obtained for *m*-xylene). The dash–dotted curve plotted in Figure 7, overlapping $I_{\text{dry}}(q)$ in the middle of the q domain, corresponds to a shift F_{exp} equal to 4.2, that is, $C_{\text{exp}} = 0.24$, which is larger than the expected C_e . This difference results from the fact that the compactness of the powder immersed in the liquid in the capillary tube is not homogeneous and could be different from that of the dry sample. Furthermore, as it will be explained below, an accurate normalization of $I_{\text{wet}}(q)$ by Q is not possible.

The extra intensity shown in the high- q domain in curve $I_{\text{C+Bz}}(q)$ results from the scattering of benzene $I_{\text{benzene}}(q)$ (dotted curve), which has to be subtracted. Because the exact amount of benzene $fI_{\text{benzene}}(q)$ to be subtracted is not known precisely, the following procedure was used: the values of f are adjusted to make the second Bragg peaks (3.03 \AA^{-1}) overlapping. The curve $I_{\text{wet}}(q) = I_{\text{Bz}}(q) = I_{\text{C+Bz}}(q) - fI_{\text{benzene}}(q)$ (thin dashed lines in Figure 7) indicates that, in these conditions, the first Bragg peaks coming from the interplane correlation in carbon do not match. In other words, the shape of the curve $I_{\text{benzene}}(q)$ measured for bulk liquid benzene, which was subtracted from $I_{\text{C+Bz}}(q)$ is different from that resulting from the scattering of benzene confined in micropores (or, at least, part of it, because there is an excess of liquid in these samples), which should be subtracted to get the same peak as for $I_{\text{dry}}(q)$. It follows that the structure of confined benzene must be different from that of the bulk liquid. Figure 6 shows that the same effect is observed also for *m*-xylene for all three samples (J, J14, J35). Such results, expected from molecular simulations^{27,28} agree with those obtained for other molecules.²⁹ This feature has also two very important consequences. The first one is that the density of molecular assemblies adsorbed in micropores is different from that of bulk liquid, as already discussed by several authors²⁸

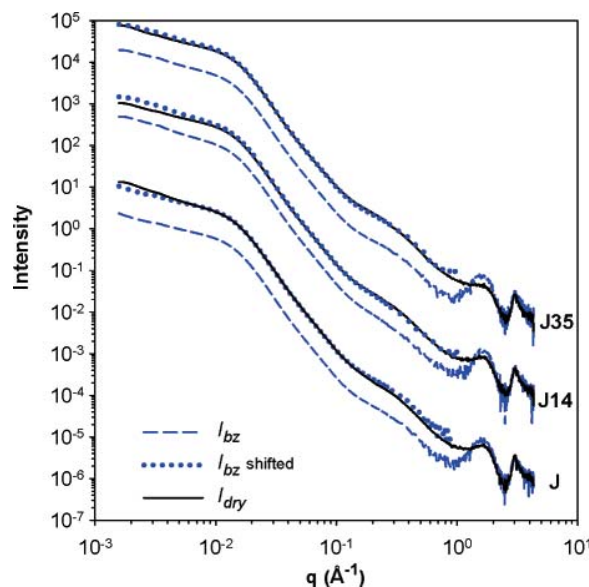


Figure 8. Intensity versus q curves for samples J, J14, and J35. Dry (continuous line), wet with benzene (long dashed line), and shifted wet with benzene (dotted line).

but generally ignored. Thus, the micropore volume deduced from adsorption measurements by assuming the validity of the Gurvitch rule can be considered only as a first approximation. The second consequence concerns the value of b used to determine K , Q , and, therefore, the surface area. The decrease of $b = b_{\text{wet}}$ in the wet sample is expected because b_{wet} stems from the largest out-of-plane spacing (i.e., micropores filled by adsorbate up to a given extent). Meanwhile, b_{wet} also results from the subtraction of $fI_{\text{benzene}}(q)$, which is incorrect. As a result, it is not possible to determine unambiguously the value of K , Q , and, therefore, the surface area in different solvents. Such a determination would require the calculation of the scattering curve of confined benzene and an investigation of systems prepared by vapor adsorption at saturation pressure, without excess of liquid.

We remind that our goal is to investigate the accessibility of the adsorbate to the microporosity, that is, to check for closed microporosity. To this end, we will compare the shape of the curves $I_{\text{dry}}(q)$ and $I_{\text{wet}}(q)$. Because of the uncertainty on the value of Q for the wet samples, discussed above, the curves are not normalized by Q . The curves obtained for samples J, J14, and J35 dry and immersed in benzene are compared in Figure 8. The dotted lines correspond to $I_{\text{bz}}(q)$, which has been shifted to overlap $I_{\text{dry}}(q)$ in the intermediate q domain ($0.03\text{--}0.06 \text{ \AA}^{-1}$). It appears that these curves overlap quite well, except in the low- q domain and in the high- q domain for sample J. For a more precise comparison, the ratio $C_{\text{exp}} = I_{\text{wet}}/I_{\text{dry}}$ was calculated for benzene and *m*-xylene for all samples (Figure 9). Because the value of C_{exp} cannot be determined precisely, the curves were arbitrarily shifted and plotted on a logarithmic scale. The aim is to compare the shape of these curves without introducing any further hypothesis. As shown in Figure 7, the contribution to the total scattering of the internal structure of both carbon and benzene or *m*-xylene can be neglected below q_{max} . In this domain, C_{exp} (eq 14) will remain constant if one assumes that the density of carbon and that of the adsorbate is constant. The decrease of the adsorbate density down to zero if the whole micropore surface is not covered (as for closed porosity) yields an increase of C_{exp} , and an increase of the adsorbate density leads to a decrease of C_{exp} . The curves corresponding to the variation of C_{exp} versus q are plotted in Figure 9. For sample J,

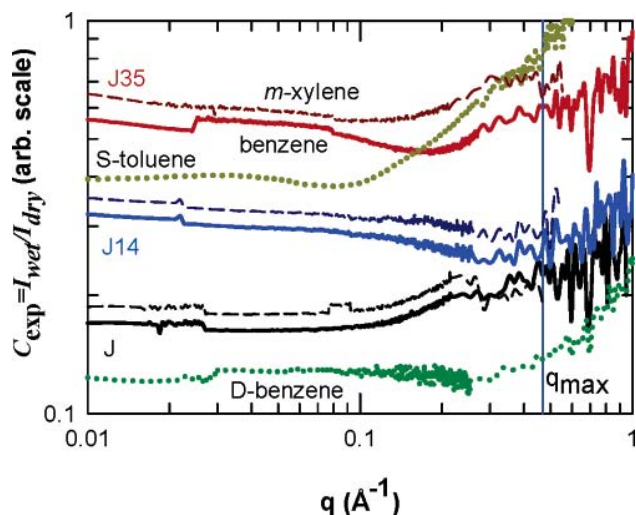


Figure 9. CV in benzene (continuous line) and *m*-xylene (long dashed line) samples for J, J14, and J35. Samples S (with toluene) and D (with benzene) are also included. *Crenels* are artifacts due to slight problems of overlapping in the region where the curves coming from the different geometries are combined.

C_{exp} remains nearly constant up to about 0.1 \AA^{-1} for both adsorbates. Above this value, C_{exp} starts to increase slowly. On the same figure are also plotted the curves obtained for two other nonactivated aerogels investigated earlier:¹¹

(1) Sample D, immersed in benzene, for which C_{exp} remains nearly constant up to q_{max} , indicating the absence of closed porosity.

(2) Sample S, immersed in toluene, characterized by a strong increase of C_{exp} , which suggests the existence of closed porosity.

A comparison between this series of samples suggests that the microporosity of sample J is not completely accessible to benzene or *m*-xylene. After activation (sample J14), the curves are slowly decreasing up to above q_{max} . This feature suggests (i) that the density of the adsorbates increases with q , that is, when the size of the micropores probed decreases and (ii) that there is no closed porosity anymore. For sample J35, for which gas adsorption measurements (Figure 2 and Table 1) indicate a wide distribution of pore sizes, the shape of the curves could be related also to fluctuations of density as a function of pore size.^{27,28}

Finally, carbon aerogel J contains probably, before activation, some closed porosity that disappears after activation in sample J14. For sample J, S_{SAXS} is significantly larger than S_{BET} or S_{total} ($S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}} = 1.6$, Table 2). The difference stems partly from the existence of some closed microporosity and partly from the fact that the micropores are too narrow to accommodate one N_2 layer on each wall. For sample D, yet showing no closed microporosity, $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}}$ is larger ($S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}} = 2$),¹¹ but the micropore size ($L_{\text{CO}_2} = 0.59 \text{ nm}$ and $L_{\text{N}_2} = 0.62 \text{ nm}$), determined by means of eq 3, is slightly smaller than that of sample J ($L_{\text{CO}_2} = 0.60 \text{ nm}$ and $L_{\text{N}_2} = 0.88 \text{ nm}$, Table 1). Although there is no closed microporosity for sample J14, $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}}$ remains significantly larger than 1 ($S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}} = 1.5$). Thus, as for sample D, the difference between S_{SAXS} and S_{BET} results from the fact that the average size of the micropores is still not large enough in J14 ($L_{\text{CO}_2} = 0.63 \text{ nm}$ and $L_{\text{N}_2} = 1.03 \text{ nm}$). After 35% activation (sample J35), the size of the micropores increases ($L_{\text{CO}_2} = 0.68 \text{ nm}$), and the ratio $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{BET}}$ decreases accordingly. In fact, the ratio $S_{\text{SAXS}}/S_{\text{DR}}$ is very close to 1. This observation strengthens our assumption, which was to explain the difference between the surface area obtained by SAXS and

the surface area obtained by gas adsorption, in absence of closed microporosity, by the impossibility to cover each wall of narrow micropores by an adsorbed monolayer. In other words, in such a situation, gas adsorption techniques underestimate the geometrical extension of the carbon–air interface accessible to small molecules.

4. Conclusion

SAXS and WAXS combined with CV techniques, on one hand, and gas adsorption techniques, on the other hand, are complementary methods for investigating microporous solids. Gas adsorption provides information about the *real* number of molecules that can be adsorbed by a given microporous solid that is essential for any application but may fail in transforming this information into a geometric estimation of the extension of the carbon surface; the reason for that is that the size of the probe (molecules) is larger or of the same order of magnitude as the surface roughness.

SAXS/WAXS provides information about the geometric extent of the carbon–air interface, accessible or not to molecules; a comparison with the surface area obtained by gas adsorption will give more precise information about the texture of the microporous solid in relation with the method of preparation and allow a decision about the need for activation. WAXS measurements are necessary to get a precise determination of the Porod's domain, particularly the value of b .

A comparison between scattering curves obtained for the dry sample and scattering curves obtained for the sample immersed in a liquid (CV) allows a decision about whether the difference between SAXS and adsorption surface area originates from the micropore size effect in adsorption, from closed porosity, or both. WAXS measurements of dry and wet samples are essential (i) for a precise subtraction of the adsorbate scattering and (ii) for checking if the structure of the bulk liquid which was subtracted is the same as that of the adsorbate. If not, the value of b used to determine the Porod's factor K , the invariant Q and, therefore, a surface area of the wet sample, and the contrast, C_{exp} , is incorrect because it contains terms coming from the adsorbate structure. Accordingly, the adsorbate structure can be deduced by using our methodology, providing that only micropores are filled (no excess of bulk liquid). It follows also that ignoring the effect of the micropore size on the adsorbate structure and, therefore, the adsorbate density may yield an irrelevant interpretation of the experimental results. Therefore, without a model of the adsorbate structure, the variation of C_{exp} with q for q larger than about 0.4 \AA^{-1} may become meaningless. Nevertheless, we have shown that the analysis of the shape of $C_{\text{exp}}(q)$ below this limit allows a qualitative characterization of the carbon aerogel that shows the role of the polymer-synthesis conditions. This methodology was used for a series of carbon aerogels that have been prepared in different well-defined conditions. The results will be discussed in a future paper.

Acknowledgment. The University of Granada group acknowledges financial support from MCYT, MEC, and FEDER, projects MAT2001-2874 and CTQ2004-03991. We are grateful to the ESRF, Grenoble, for access to the French CRG beamline D2AM and the help of its technical staff, J. F. Berar, N. Boudet, B. Caillot, and S. Arnaud.

References and Notes

- (1) Pekala, R. W. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221–3229.
- (2) Pekala, R. W. U.S. Patent 4,873,218, 1989.
- (3) Yoshizawa, N.; Hatori, H.; Soneda, Y.; Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Dresselhaus, M. S. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *330*, 99–105.

- (4) Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 101–114.
- (5) Inagaki, M.; Kaneko, K.; Nishizawa, T. *Carbon* **2004**, *42*, 1401–1417.
- (6) Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower, P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1989; Vol. 21, p 11.
- (7) Porod, G. In *Small-Angle X-ray scattering*; Glatter, O., Kratky, O., Eds.; Academic Press: London, 1982.
- (8) Calo, J. M.; Hall, P. J. *Carbon* **2004**, *42*, 1299–1304.
- (9) László, K.; Marthi, K.; Rochas, C.; Ehrburger-Dolle, F.; Livet, F.; Geissler, E. *Langmuir* **2004**, *20*, 1321–1328.
- (10) Berthon-Fabry, S.; Langohr, D.; Achard, P.; Charrier, D.; Djurado, D.; Ehrburger-Dolle, F. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 136–144.
- (11) Ehrburger-Dolle, F.; Fairén-Jiménez, D.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Bley, F.; Carrasco-Marín, F.; Djurado, D.; Moreno-Castilla, C.; Morfin, I. *Carbon* **2005**, *43*, 3009–3012.
- (12) Hua, D. W.; D'Souza, J. V.; Schmidt, P. W.; Smith, D. M. In *Characterization of Porous Solids III*; Rouquerol, J., Rodríguez-Reinoso, F., Sing, K. S. W., Unger, K. K., Eds.; Elsevier: New York, 1994; pp 255–261.
- (13) Barbieri, O.; Ehrburger-Dolle, F.; Rieker, T. P.; Pajonk, G. M.; Pinto, N.; Rao, V. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 109–115.
- (14) Reichenauer, G.; Emmerling, A.; Fricke, J.; Pekala, R. W. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 210–214.
- (15) Brand, R.; Fricke, J. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 131–135.
- (16) Horikawa, T.; Hayashi, J.; Muroyama, K. *Carbon* **2004**, *42*, 1625–1633.
- (17) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon* **2005**, *43*, 455–465.
- (18) Gregg, S. J.; Singh, K. S. W. In *Adsorption, surface area and porosity*; Academic Press: London, 1982.
- (19) Rodríguez-Reinoso, F.; Martín-Martínez, J. M.; Prado-Burguete, C.; McEnaney, B. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 515–516.
- (20) Stoeckli, F.; Centeno, T. A. *Carbon* **2005**, *43*, 1184–1190.
- (21) Stoeckli, F.; Ballerini, L. *Fuel* **1991**, *70*, 557–559.
- (22) Dubinin, M. M. *Carbon* **1985**, *23*, 373–380.
- (23) Kaneko, K.; Ishii, C.; Ruike, M.; Kuwabara, H. *Carbon* **1992**, *30*, 1075–1088.
- (24) Setoyama, N.; Suzuki, T.; Kaneko, K. *Carbon* **1998**, *36*, 1459–1467.
- (25) Cazorla-Amorós, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. A.; Linares-Solano, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 4589–4596.
- (26) Guinier, A. In *Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*; Dover Publications, Inc.: New York, 1994; Chapter 3, pp 72–73.
- (27) Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796.
- (28) Biggs, M. J.; Buts, A.; Williamson, D. *Langmuir* **2004**, *20*, 5786–5800.
- (29) Ohkubo, T.; Kaneko, K. *Colloids Surf., A* **2001**, *187–188*, 177–185.



Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts

D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla *

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

Received 16 January 2006; accepted 13 February 2006

Available online 31 March 2006

Abstract

Carbon aerogels were prepared by polymerization of a resorcinol–formaldehyde mixture using different polymerization catalysts such as: sodium or potassium carbonates, oxalic acid or *para*-toluenesulfonic acid. The carbon aerogel obtained with this last acid was further CO₂-activated to 8.5% and 22% burn-off. All samples were characterized by N₂ and CO₂ adsorption at –196 and 0 °C, respectively, and by mercury porosimetry, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. Samples prepared using Na₂CO₃ were denser than those prepared using K₂CO₃. In addition, the density of samples prepared under acidic conditions was greater than that of samples prepared using alkaline carbonates as catalysts. Most of the carbon aerogels prepared were mesoporous with narrow pore size distributions. Results obtained showed that the nature of the acid used in the preparation of these aerogels only affected the gelation process. Finally, it is noteworthy that CO₂ activation of the carbon aerogel prepared with *para*-toluenesulfonic acid as catalyst only increased and widened the microporosity and had virtually no effect on the mesoporosity.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Carbon aerogel; Adsorption; Porosity; Surface areas

1. Introduction

Carbon aerogels are obtained by pyrolysis of organic aerogels, which are mostly produced by the polycondensation reaction of resorcinol and formaldehyde in different solvents and using different catalysts [1]. Before pyrolysis of the organic aerogels, they are generally supercritically dried to preserve their pore texture. These materials are of interest in the fields of adsorption and catalysis [2] because they can be designed with a well-developed pore texture, a large surface area, and in a variety of forms (e.g., monoliths, beads, powders, and thin films).

Most carbon aerogels are obtained by basic catalysis, mainly using alkaline carbonates [3–5]. However, different acid catalysts have also been used to prepare these materi-

als, including perchloric acid dissolved in acetone [6,7], nitric acid [8], and acetic acid [9,10].

The main difference when perchloric acid instead of Na₂CO₃ dissolved in water is used as catalyst [7] is the aggregation of primary particles of the aerogels. This derives from the different gelation mechanism in each sample series. The use of nitric acid as catalyst [8] gives rise to a carbon aerogel with a very low density (0.18 g/cm³). Almost all structural properties of carbon aerogels derived from base-catalyzed resorcinol–formaldehyde aerogels were reproduced using different acetic acid concentrations as catalyst [9,10]. In some cases, the connectivity of the primary particles was exceptionally high, as observed using SEM. According to the authors, this may result from a possible esterification of acetic acid with hydroxymethyl derivatives of resorcinol.

The aim of this study was to investigate the effect of different alkaline carbonates and acid catalysts, such as oxalic

* Corresponding author. Fax: +34 958 248526.

E-mail address: cmoreno@ugr.es (C. Moreno-Castilla).

and *para*-toluenesulfonic acids, on the surface area and pore texture of the carbon aerogels obtained.

2. Experimental

Several monolithic organic aerogels were prepared by sol–gel polymerization reaction of resorcinol (R) and formaldehyde (F) in water (W), following Pekala's method [11,12]. The molar ratios were R/F = 0.5 and R/W = 0.08 and 0.13. Different polymerization catalysts (C), such as sodium carbonate, potassium carbonate, *para*-toluenesulfonic acid (PTSA), or oxalic acid (OA), were added to the RF mixture. The R/C molar ratio was 800 except in the case of PTSA, where the R/C molar ratio was 8000 because at 800 the polymerization reaction was very rapid and the mixture immediately solidified. Mixtures were stirred to obtain a homogeneous solution that was cast into glass moulds (45 cm length × 0.5 cm i.d.). Glass moulds were sealed and the mixture cured [13].

After the curing cycle, the gel rods were cut into 5 mm pellets and placed in acetone (one week) to exchange water within the pores. The gel was supercritically dried with carbon dioxide to form the corresponding monolithic organic aerogel. Pyrolysis of organic aerogels to obtain the corresponding monolithic carbon aerogel was carried out in N₂ flow at 100 cm³/min, heating to 900 °C at a heating rate of 1.5 °C/min and soaking time of 5 h. These carbon aerogels will be designated by different letters in this paper, as indicated in Table 1. Subsequently, two portions of carbon aerogel E were activated by heating to 800 °C in CO₂ flow (100 cm³/min) to obtain 8.5% and 22% weight loss. These samples will be referred to as E8.5 and E22, respectively.

Characterization of samples was carried out by N₂ and CO₂ adsorption at –196 and 0 °C, respectively, and by mercury porosimetry, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TG-DTG). Adsorption isotherms were measured in a conventional volumetric equipment made in Pyrex glass and free of mercury and grease, which reached a dynamic vacuum of more than 10^{–6} mbar at the sample location. Equilibrium pressure was measured with a Baratron transducer from MKS. Prior to the adsorption measurements, samples were outgassed at 110 °C overnight under high vacuum. N₂ adsorption isotherms were analyzed by BET equation.

In addition, the Dubinin–Radushkevich (DR) Eq. (1) was applied to both N₂ and CO₂ adsorption isotherms at –196 and 0 °C, respectively,

$$W = W_0 \exp \left[\left(-\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (1)$$

where W is the amount absorbed at relative pressure P/P_0 ; W_0 is the limiting value filling the micropores; A is the differential molar work given by $A = RT \ln P/P_0$; β is the affinity coefficient, taken to be 0.33 and 0.35 for N₂ and CO₂, respectively; and E_0 is the characteristic adsorption energy. N₂ and CO₂ molar volumes were taken to be 34.65 and 43.01 cm³/mol, respectively [14].

Once known the E_0 value, the mean micropore width, L_0 , was obtained by applying the Stoeckli equation [15], Eq. (2).

$$L_0 \text{ (nm)} = 10.8 / (E_0 - 11.4 \text{ kJ/mol}) \quad (2)$$

Mercury porosimetry was obtained up to a final pressure of 4200 kg/cm² using Quantachrome Autoscan 60 equipment. With this technique, the following parameters were obtained: the volume of pores with a diameter greater than 3.7 nm, which will be referred to as the meso- and macropore volume, V_p , the mean diameter of these pores, d , and the particle density, ρ , at atmospheric pressure.

SEM experiments were performed using a Zeiss DSM 950 (30 kV) microscope and magnification was between 3500 and 100,000×. TG-DTG was carried out with a Shimadzu TGA-50H thermobalance. Samples were heat treated up to 900 °C in N₂ flow at a heating rate of 10 °C/min following the weight loss as a function of time.

3. Results and discussion

Polymerization of resorcinol with formaldehyde involves two reactions: addition of formaldehyde to resorcinol and condensation of the hydroxymethyl derivatives formed. The first reaction is catalyzed by bases, generally alkaline carbonates, and the second one by acids [1,16]. Therefore, the chemistry of the process is highly dependent on the initial solution pH, which affects the final properties of the aerogel. The pH values of the initial solutions are listed in Table 1. When the catalyst was an alkaline carbonate, the pH was around 6.4 and the gelation time of the mixture was around 24 h, defined as the time interval between the beginning of the curing cycle and the point when the mixture changes to an opaque solid. When the catalysts were OA (sample I) or PTSA (sample E), the initial pH dropped to 2.1 and 1.6, respectively. In both cases, the gelation was very rapid and occurred within 12 h. This reduction in gela-

Table 1
Organic aerogel recipes

Sample	Formaldehyde moles	Resorcinol moles	Catalyst precursor moles		Water moles	Initial pH
A	0.224	0.112	1.4 × 10 ^{–4}	Na ₂ CO ₃	26.7	6.4
B	0.224	0.112	1.4 × 10 ^{–4}	K ₂ CO ₃	15.3	6.3
E	0.224	0.112	1.4 × 10 ^{–5}	PTSA	26.7	1.6
I	0.224	0.112	1.4 × 10 ^{–4}	OA	26.7	2.1
L	0.224	0.112	1.4 × 10 ^{–4}	K ₂ CO ₃	26.7	6.4
O	0.224	0.112	1.4 × 10 ^{–4}	Na ₂ CO ₃	15.3	6.5

tion time was reported in some aerogels prepared with perchloric acid in acetone and was proposed to indicate a change in the polymerization mechanism [7].

TG-DTG curves of the organic aerogels had similar shapes. Fig. 1 shows these curves for samples A and E as an example. Weight loss percentages during pyrolysis at 900 °C varied between 50% and 58%. All DTG curves showed three peaks at around 165, 400 and 600 °C. The first peak at around 165 °C with around 5% weight loss would be associated with desorption of acetone, water, and residual organic precursor. Peaks at around 400 and 600 °C with around 20% and 40% weight loss, respectively, would be related to the carbonization reaction of the organic aerogel. This reaction would involve the breaking of C–O bonds at the lower temperature and the breaking of C–H bonds at the higher one [17,18].

3.1. Carbon aerogels prepared using alkaline carbonates as catalysts

Pore size distributions from mercury porosimetry are depicted in Fig. 2. Samples prepared using alkaline carbon-

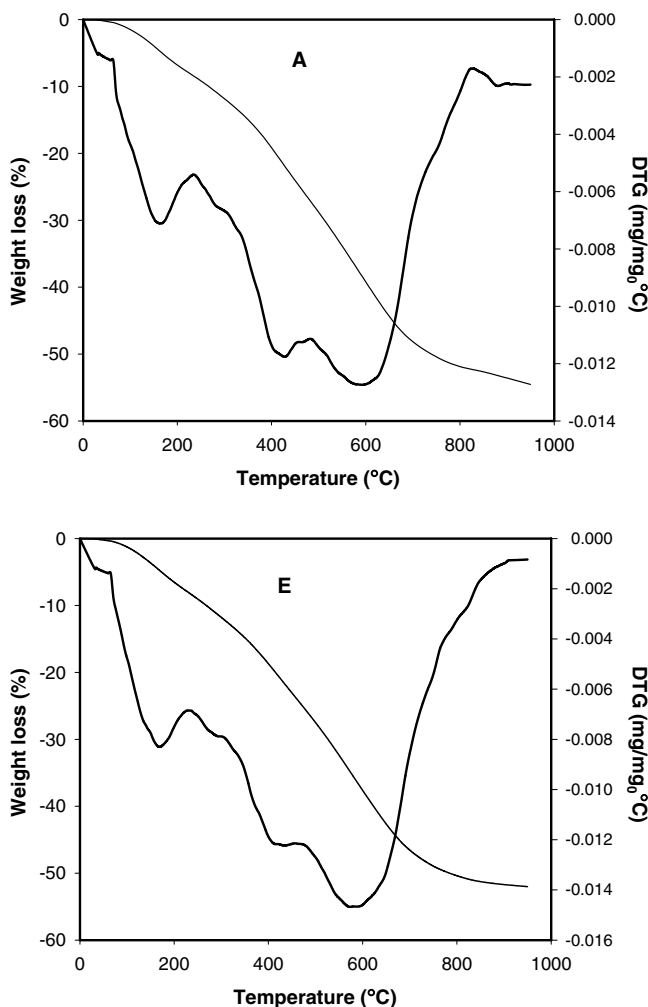


Fig. 1. TG-DTG curves of organic aerogels A and E.

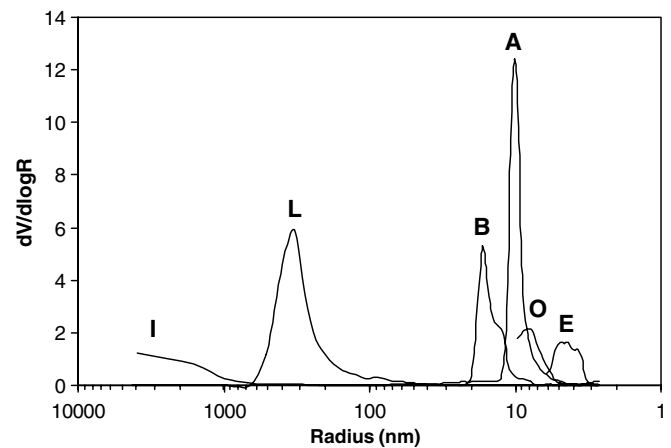


Fig. 2. Pore size distributions of carbon aerogels from mercury porosimetry.

Table 2

Particle density and pore texture (from mercury porosimetry) of carbon aerogels prepared using Na_2CO_3 (A and O) and K_2CO_3 (L and B) as catalysts

Sample	R/W	ρ g/cm ³	V_P cm ³ /g	d nm
A	0.08	0.48	1.30	20
O	0.13	0.70	0.39	16
L	0.08	0.38	1.67	666
B	0.13	0.62	0.79	34

ates as catalysts showed a narrow pore size distribution, and results obtained from these curves are compiled in Table 2. These results indicate that: (i) when the R/W molar ratio increased from 0.08 (A and L) to 0.13 (O and B) the particle density increased, as expected, due to a decrease in the meso- and macropore volume, V_P . The mean width of these pores, d , also decreased. (ii) For a given R/W molar ratio, samples prepared using Na_2CO_3 are denser, with smaller V_P and narrower d values than those prepared using K_2CO_3 . It is interesting to note that all carbon aerogels were mesoporous except for sample L, which was highly macroporous.

These results indicate that the dilution and the nature of the alkaline carbonate affects development of the porosity in the final carbon aerogel. The increase in dilution gives place to an increase in the distance between the sol particles, increasing the size and volume of the porosity of the resulting solid when the solvent is removed. The effect of the alkaline carbonate might be related with the different polarizing power of Na^+ and K^+ ions due to their different size. Muroyama et al. [19] reported that the employment of sodium or potassium carbonates or bicarbonates as catalysts in the preparation of RF carbon aerogels, with a R/C molar ratio of 50, affected the mesopore volume and, in some cases, the mean pore width of the carbon aerogels obtained. On the other hand, they found that larger mesopore volumes were yielded by sodium than potassium salts, contrary to present findings. This discrepancy may derive from the different experimental conditions used

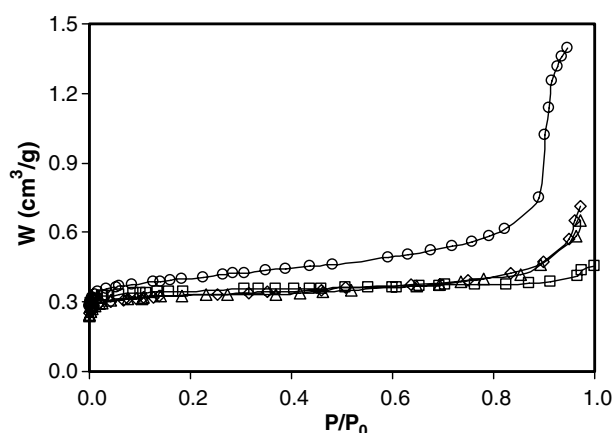


Fig. 3. N₂ adsorption isotherms on carbon aerogels obtained using alkaline carbonates as polymerization catalysts. A, ○; B, ◇; L, □; O, △. N₂ uptake is given as volume of liquid nitrogen.

to prepare the carbon aerogels, e.g., the smaller R/F and R/C molar ratios used by Muroyama et al. compared with the present study [19].

Nitrogen adsorption isotherms on these samples are depicted in Fig. 3, and they can be classified of type I (B,

Table 3

Surface area, micropore volumes and mean micropore widths of carbon aerogels prepared with alkaline carbonates as catalysts

Sample	R/W	S _{BET} m ² /g	W ₀ (N ₂) cm ³ /g	W ₀ (CO ₂) cm ³ /g	L ₀ (N ₂) nm	L ₀ (CO ₂) nm
A	0.08	934	0.39	0.33	0.95	0.62
O	0.13	822	0.32	0.32	0.70	0.61
L	0.08	873	0.34	0.33	0.69	0.60
B	0.13	813	0.31	0.33	0.68	0.60

L and O samples) or type IV (A sample), which is in agreement with the large mesopore volume of this latter sample. The BET surface areas obtained from these isotherms are compiled in Table 3, together with micropore volumes and mean widths obtained from application of the DR equation to N₂ and CO₂ adsorption isotherms. The increase in the R/W molar ratio produced a decrease in S_{BET} and W₀(N₂) but did not affect the W₀(CO₂).

It is well known [14] that the micropore volume obtained from CO₂ adsorption at 0 °C yields the volume of narrower micropores (below about 0.7 nm width), whereas the total micropore volume is obtained from N₂ adsorption at −196 °C if there are no pore constrictions at their entrance. The value of W₀(N₂) was similar or close to that of W₀(CO₂) in samples O, L and B, indicating an homogeneous micropore size distribution in these samples, with a mean micropore width of around 0.6–0.7 nm. However, W₀(N₂) was higher than W₀(CO₂) in sample A, indicating a more heterogeneous micropore size distribution and greater predominance of wider micropores compared with the other samples.

SEM images of the surface morphology of samples prepared using alkaline carbonates as catalysts are shown in Fig. 4. They are composed of agglomerated microbead particles in three dimensions. These particles can be better distinguished in samples that were prepared using K₂CO₃ as polymerization catalyst (B and L).

3.2. Carbon aerogels prepared using organic acids as catalysts

Pore size distribution of carbon aerogels prepared under acidic conditions (samples E and I) is also depicted in

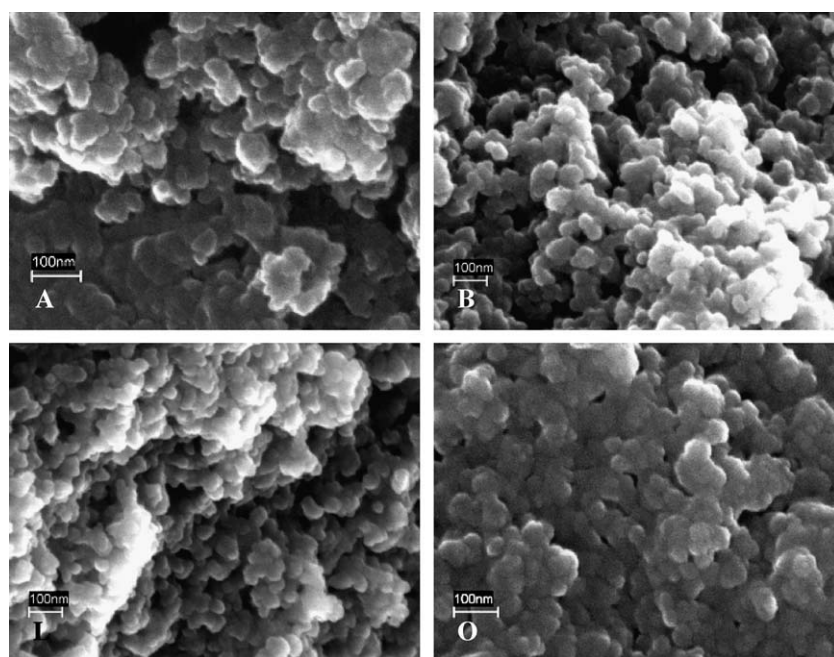


Fig. 4. SEM micrographs of carbon aerogels obtained using alkaline carbonates as polymerization catalysts.

Table 4
Particle density and pore texture (from mercury porosimetry) of carbon aerogels prepared using OA and PTSA as catalysts

Sample	ρ g/cm ³	V_P cm ³ /g	d nm
I	0.86	0.70	>1000
E	1.04	0.33	8
E8.5	0.89	0.33	9
E22	0.87	0.33	10

Fig. 2, and results obtained from these plots are compiled in Table 4. Pore textures of the two samples differed. Thus, whereas sample E obtained with PTSA was mesoporous, sample I obtained with OA was macroporous. Furthermore, the pore volume of the former sample was smaller than that of the latter. As a result of these porous characteristics, sample E was denser than sample I. Density of these samples was much higher than that reported for other carbon aerogels obtained by acid catalysis [7,8], although the R/C molar ratio of the latter was between 50 and 200, lower than that used in the present work.

On the other hand, the density of samples prepared under acidic conditions (I and E) was about two- or three-fold higher than that of samples prepared using alkaline carbonates as catalysts with the same R/W molar ratio (A and L). In contrast, the pore volume (V_P) of samples I and E was smaller than that of samples A and L. The higher density of carbon aerogels obtained under acidic conditions may result from a larger aggregation of clusters formed during the polymerization reaction, which would lead to a decrease in void spaces between clusters.

Nitrogen adsorption isotherms are plotted in Fig. 5. They are of type I, typical of microporous carbons, although that of sample E at high relative pressure shows an upwards deviation, which indicates the presence of mesoporosity. S_{BET} and micropore volumes $W_0(N_2)$ and $W_0(CO_2)$ are highly similar in samples I and E (Table 5),

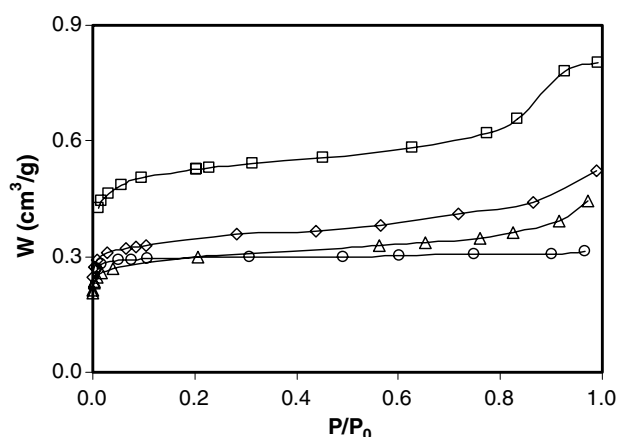


Fig. 5. N₂ adsorption isotherms on carbon aerogels obtained using organic acids as polymerization catalysts (I, ○ and E, △) and on activated carbon aerogels E8.5, ◇ and E22, □. N₂ uptake is given as volume of liquid nitrogen.

Table 5
Surface area, micropore volumes, and mean micropore widths of carbon aerogels prepared under acidic conditions

Sample	S_{BET} m ² /g	$W_0(N_2)$ cm ³ /g	$W_0(CO_2)$ cm ³ /g	$L_0(N_2)$ nm	$L_0(CO_2)$ nm
I	740	0.30	0.32	0.65	0.61
E	751	0.28	0.28	0.69	0.61
E8.5	845	0.33	0.30	0.77	0.62
E22	1296	0.53	0.33	1.55	0.67

with a mean micropore width of 0.6–0.7 nm. Therefore, the variation in the acid catalyst used to prepare these samples affected only the meso and macropore volumes but did not affect the micropore texture. The meso- and macroporosity of carbon aerogels is mainly created during the gelation process, whereas their microporosity is created during carbonization. Thus, results obtained show that the nature of the acid used in the preparation of these aerogels only affected the gelation process.

For the same R/W molar ratio, the S_{BET} value of carbon aerogels prepared under acidic conditions was 15–20% smaller than that of samples obtained with alkaline carbonates as catalysts.

SEM images of the surface morphology of carbon aerogels prepared under acidic conditions are shown in Fig. 6. At micrometer scale, the surface morphology of sample E was different to that of sample I. Thus, sample I showed a very open structure with large interconnected network of pores. These macropores were detected by mercury porosimetry. At nanometer scale, sample I showed a smoother surface than sample E, which is formed by fused microbead particles.

Pore size distributions of CO₂-activated carbon aerogels are depicted in Fig. 7, and results from these curves are compiled in Table 4. They indicate that CO₂ activation of sample E did not vary its mesopore volume, despite activation of sample E to a 22% burn-off. The only effect of this activation process was a slight widening of the mean mesopore width.

N₂ adsorption isotherms on CO₂-activated carbon aerogels are plotted in Fig. 5. They show a progressive rise in the amount adsorbed with increased activation. Therefore, the S_{BET} value of these samples progressively increased with activation up to 1296 m²/g in sample E22. CO₂ activation largely increased the $W_0(N_2)$ value and, to a much lower extent, the $W_0(CO_2)$ value. This indicates that CO₂ activation of sample E progressively developed and widened the microporosity of this sample. Thus, $W_0(N_2)$ was much greater than $W_0(CO_2)$ in E22, indicating a wide and heterogeneous microporosity. Results found are of interest because they show that CO₂ activation up to a 22% burn-off only increased and widened the microporosity and had practically no effect on the mesoporosity.

Surface morphology of sample E did not change with CO₂ activation, as illustrated in Fig. 6 for sample E8.5.

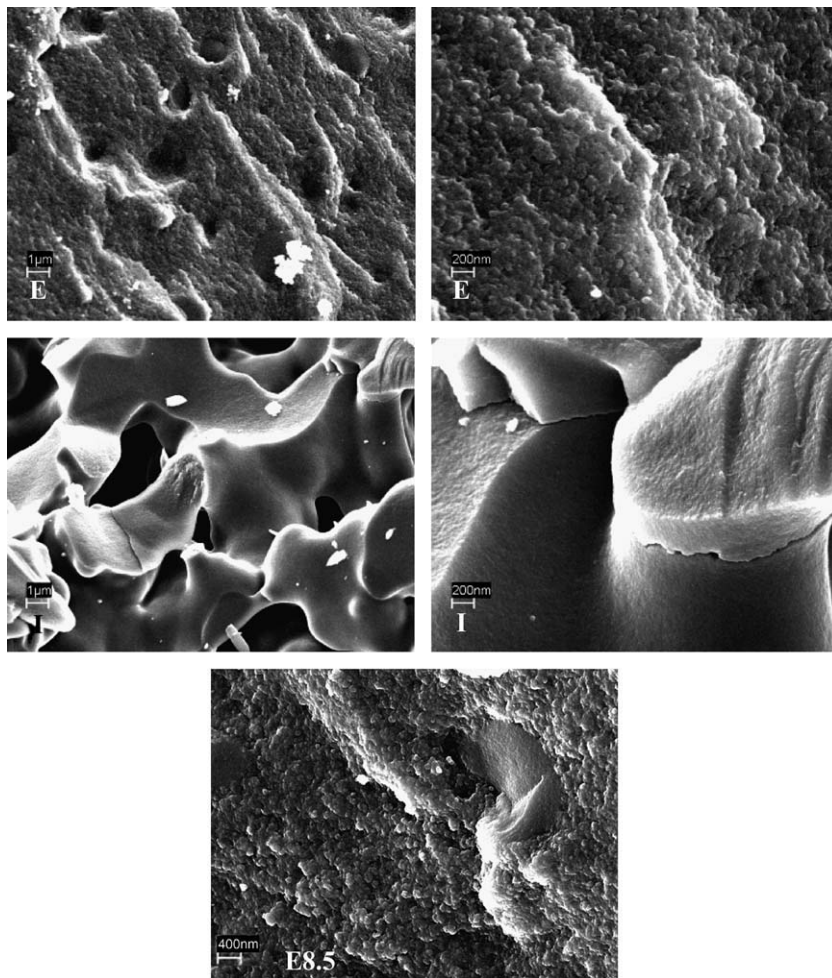


Fig. 6. SEM micrographs of carbon aerogels obtained using organic acids as polymerization catalysts and on an activated carbon aerogel.

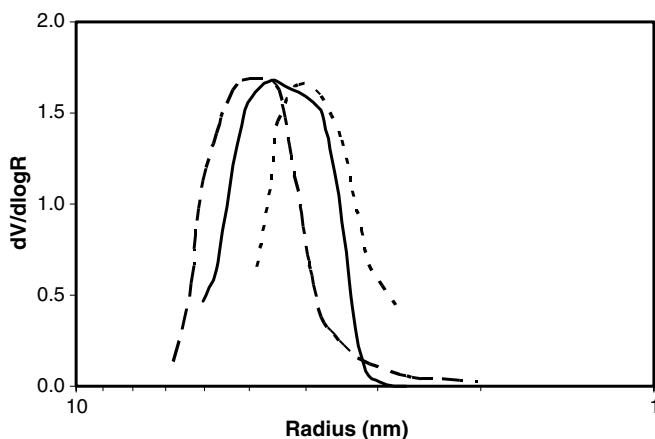


Fig. 7. Pore size distributions of carbon aerogels and activated carbon aerogels from mercury porosimetry. E - - - E8.5 — E22 - - -.

4. Conclusions

Different carbon aerogels were obtained by using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. For a given R/W molar ratio, samples prepared using Na_2CO_3 are denser, with smaller pore volume and

narrower mean pore width values than those prepared using K_2CO_3 . In addition, for the same R/W molar ratio, the density of samples prepared under acidic conditions was two- or three-fold higher than that of samples prepared using alkaline carbonates as catalysts. This may result from a larger aggregation of clusters formed during the polymerization reaction under acidic conditions, which would lead to a decrease in void spaces between clusters. Most of the carbon aerogels prepared were mesoporous with narrow pore size distributions.

In carbon aerogels prepared with alkaline carbonates as catalysts, the increase in the R/W molar ratio produced a decrease in S_{BET} and $W_0(\text{N}_2)$ but did not affect the $W_0(\text{CO}_2)$. The variation in the nature of the acid catalyst used only affected the meso and macropore volumes but did not affect the micropore texture. These results show that the nature of the acid used in the preparation of these aerogels only affected the gelation process.

Finally, it is noteworthy that CO_2 activation of the carbon aerogel prepared with PTSA as catalyst only increased and widened the microporosity but had practically no effect on the mesoporosity. The S_{BET} value of sample activated to 22% burn-off increased up to $1296 \text{ m}^2/\text{g}$.

Acknowledgements

Authors are grateful to MCYT, MEC and FEDER, projects MAT2001-2874 and CTQ2004-03991, for financial support.

References

- [1] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater* 2003;15: 101–14.
- [2] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon* 2005;43:455–65.
- [3] Pekala RW, Alviso CT, Kong FM, Hulsey SS. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J Non-Cryst Solids* 1992;145: 90–8.
- [4] Kong FM, Lemay JD, Hulsey SS, Alviso CT, Pekala RW. Gas permeability of carbon aerogels. *J Mater Sci* 1993;8:3100–5.
- [5] Pekala RW, Schaefer DW. Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling. *Macromolecules* 1993;26:5487–93.
- [6] Pajonk GM, Venkateswara RN, Pinto F, Ehrburger-Dolle F, Bellido-Gil M. Preparation of catalysis VII. New York: Elsevier Science; 1998, p. 167–74.
- [7] Barbieri O, Ehrburger-Dolle F, Rieker TP, Pajonk GM, Pinto F, Venkateswara RN. Small-angle X-ray scattering of a new series of organic aerogels. *J Non-Cryst Solids* 2001;285:109–15.
- [8] Merzbacher CI, Meier SR, Pierce JR, Korwin ML. Carbon aerogels as broadband non-reflective materials. *J Non-Cryst Solids* 2001;285: 210–5.
- [9] Brandt R, Petricevic R, Pröbstle H, Fricke J. Acetic acid catalyzed carbon aerogels. *J Porous Mater* 2003;10:171–8.
- [10] Brandt R, Fricke J. Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range. *J Non-Cryst Solids* 2004;350:131–5.
- [11] Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989;24:3221–7.
- [12] Pekala RW, Kong FM. Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives. *Polym Prep* 1989;30:221–3.
- [13] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ, Pérez-Cadenas AF. Physico-chemical surface properties of Fe, Co, Ni and Cu-doped monolithic organic aerogels. *Langmuir* 2003;19:5650–5.
- [14] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, De la Casa-Lillo MA, Linares-Solano A. CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* 1998;14:4589–96.
- [15] Stoeckli F. In: Patrick J, editor. Porosity in carbons-characterization and applications. London: Arnold; 1995. p. 67–92.
- [16] Bekyarova E, Kaneko K. Structure and physical properties of tainor-made Ce, Zr-doped carbon aerogels. *Adv Mater* 2000;12:1625–8.
- [17] Lin C, Ritter JA. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon* 1997;35:1271–8.
- [18] Maldonado-Hódar FJ, Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J, Moreno-Castilla C. Synthesis and textural characterization of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon* 1999;37:1199–205.
- [19] Horikawa T, Hayashi J, Muroyama K. Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel. *Carbon* 2004;42:1625–33.