

UNED

Facultad
de Ciencias

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y
QUÍMICA TÉCNICA

**TRABAJO FIN DE
MÁSTER
(MÁSTER EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA QUÍMICA)**

**Autora: Ana Cristina Des Pérez
Tutora: María Pérez Cadenas**

**Aerogeles y
xerogeles de
carbono dopados
con metales**

CURSO 2019/2020

Resumen

Los geles de carbono son materiales altamente porosos que se obtienen a partir de la carbonización de los geles orgánicos, éstos últimos obtenidos a partir de la reacción de polimerización sol-gel de un benceno hidroxilado y un aldehído, generalmente resorcinol y formaldehído, y su posterior secado. Atendiendo al método de secado se pueden obtener distintos geles; en el caso del presente trabajo, se diferencia entre aerogeles de carbono cuando el secado se realiza bajo condiciones supercríticas y xerogeles de carbono cuando el secado se realiza bajo condiciones subcríticas. Una característica importante de estos materiales es que pueden ser fácilmente dopados con metales. Los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales pueden prepararse por adición del precursor metálico en la mezcla inicial, por intercambio iónico o por deposición del precursor metálico sobre el aerogel o xerogel del carbono. La introducción de especies metálicas ofrece la posibilidad de dotar a estos materiales de ciertas características que los hagan más adecuados para una aplicación, siendo ampliamente empleados en catálisis, almacenamiento energía, almacenamiento de hidrógeno y en procesos de adsorción.

Palabras clave: *proceso sol-gel, aerogel de carbono dopado con metales, xerogel de carbono dopado con metales*

Abstract

Carbon gels are highly porous materials that are obtained from the carbonization of organic gels, the latter obtained from the sol-gel polymerization reaction of a hydroxybenzene and an aldehyde, generally resorcinol and formaldehyde, and their subsequent drying. Taking into account the drying method, different gels can be obtained; in the case of the present work, a difference is made between carbon aerogels when drying is carried out under supercritical conditions and carbon xerogels when drying is carried out under subcritical conditions. An important feature of these materials is that they can be easily doped with metallic species. Metal-doped carbon aerogels and xerogels can be prepared by addition of the metal precursor to the initial mixture, by ion-exchange or by deposition of the metal precursor on the carbon aerogel or xerogel. The introduction of metallic species offers the possibility of endowing these materials with certain characteristics that make them more suitable for an application, being widely used in catalysis, energy storage, hydrogen storage and in adsorption processes.

Keywords: *sol-gel process, metal doped carbon aerogel, metal doped carbon xerogel*

Índice

1. Introducción y objetivos	1
2. Materiales de carbono	2
3. Geles de carbono.....	5
3.1. Propiedades de los geles de carbono	6
3.2. Tipos de geles de carbono	9
4. Síntesis	10
4.1. Reacción sol-gel.....	13
4.1.1. Ruta básica	13
4.1.2. Ruta ácida	15
4.1.3. Gelación y curado	16
4.2. Secado	21
4.2.1. Secado subcrítico.....	23
4.2.2. Secado supercrítico	25
4.2.3. Secado criogénico.....	27
4.3. Carbonización.....	28
5. Procesos de dopado.....	30
5.1. Otros tratamientos secundarios.....	37
6. Aplicaciones	39
6.1. Catálisis	40
6.2. Almacenamiento de energía	42
6.3. Almacenamiento de hidrógeno	44
6.4. Adsorción	46
7. Conclusiones	47
8. Referencias bibliográficas	48

1. Introducción y objetivos

Los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales son materiales de carbono que se obtienen a partir de la policondensación sol-gel de algunos monómeros orgánicos, como resorcinol y formaldehído, llevándose a cabo un posterior secado y carbonización, e introduciendo la especie metálica dentro de la estructura del material carbonoso por adición del precursor metálico en la mezcla inicial, intercambio iónico o por deposición superficial del precursor metálico.

La particularidad de estos materiales reside en que la modificación de diversos parámetros de síntesis, como el tipo de reactivos empleados y su concentración, el pH o la temperatura, permite obtener materiales con unas propiedades específicas adaptadas para determinadas aplicaciones, siendo ampliamente utilizados en catálisis como soporte para catalizadores, en el almacenamiento de energía, en el almacenamiento de hidrógeno y como adsorbentes.

El objetivo principal del presente trabajo es realizar una revisión bibliográfica sobre la síntesis de geles de carbono a partir de los geles orgánicos, el posterior proceso de dopado con metales en el caso de los aerogeles y xerogeles de carbono, para abordar posteriormente las aplicaciones potenciales de estos materiales.

El trabajo contiene un total de ocho apartados, siendo el primero de ellos esta introducción. El apartado 2 tiene como objetivo mostrar una visión general de los materiales de carbono, describiendo algunos de ellos.

En el apartado 3 se pretende explicar qué son los geles de carbono. Así mismo, en este apartado se comentan sus propiedades y los tipos de geles de carbono que hay atendiendo al método de secado empleado.

El apartado 4 se centra en la síntesis de los geles de carbono, describiendo todas las etapas y comentándose las variables que se pueden modificar a lo largo del proceso. Además, se explican los diferentes métodos de secado que se pueden llevar a cabo, y que permiten obtener los distintos geles de carbono: xerogeles, aerogeles y criogeles.

El apartado 5 aborda los procesos de dopado, mostrando las diferentes maneras que se utilizan para introducir especies metálicas en estos materiales, y así obtener aerogeles y xerogeles dopados con metales.

En el apartado 6 se describen las aplicaciones de los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales y en el apartado 7 se presentan las conclusiones obtenidas una vez finalizada la revisión bibliográfica.

Por último, en el apartado 8 se enumera toda la bibliografía consultada para llevar a cabo la realización de presente trabajo.

2. Materiales de carbono

El carbono es un elemento químico que pertenece al grupo de los no metales, cuyo número atómico es 6 y su símbolo C. El átomo de carbono posee una estructura atómica $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que le permite que pueda presentar tres tipos de hibridación de orbitales: sp , sp^2 y sp^3 , dando lugar a las tres estructuras básicas del carbono, que son el diamante (hibridación sp^3), grafito (hibridación sp^2) y carbino (hibridación sp).⁽¹⁾

El diamante presenta una estereoquímica tetraédica y una estructura cúbica centrada en las caras, en el que los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación sp^3 . Existe otra estructura de átomos de carbono con hibridación sp^3 , denominada lonsdaleíta, aunque es muy poco frecuente.⁽²⁾ La estructura del grafito está formada por capas de átomos de carbono de hibridación sp^2 que se apilan juntas por fuerzas débiles de van der Waals, y dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal y el grafito romboédrico.⁽¹⁾ Por otro lado, los carbinos son sólidos de color blanco constituidos por átomos de carbono con hibridación sp , existiendo dos posibilidades para esta estructura lineal: poliino ($-C\equiv C-C\equiv C-$) y policumuleno ($=C=C=C=C=$).⁽²⁾ En la Tabla 1 se muestra la relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono.

Tabla 1. Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono.⁽²⁾

Hibridación	Estereoquímica	Estructuras
sp^3	Tetraédica	Diamante / Lonsdaleíta
sp^2	Trigonal plana	Grafito hexagonal / Grafito romboédrico
sp	Lineal	Carbino

El átomo de carbono tiene la capacidad de unirse con otros elementos o consigo mismo a través de distintos tipos de enlace, formando una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes.⁽¹⁾ Existen numerosos materiales de carbono, algunos más tradicionales, como el carbón activado o el grafito, y otros más recientes obtenidos a partir de la investigación y el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, como los fullerenos, los nanotubos, nanofibras, nanoespumas y geles de carbono, entre otros. En la Figura 1 se muestran las estructuras de varios materiales de carbono.

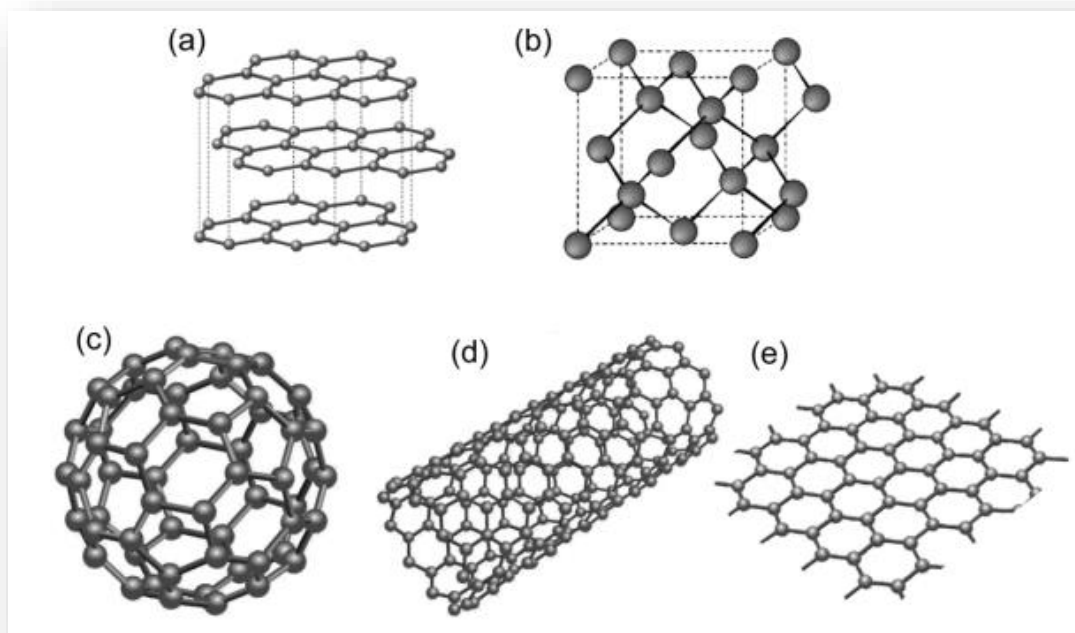


Figura 1. Estructura de materiales de carbono: grafito (a), diamante (b), fullereno (c), nanotubo (d) y grafeno (e).⁽³⁾

A continuación, se describen brevemente algunos materiales de carbono:

- **Carbón activado:** es un material sólido preparado artificialmente, que se caracteriza por tener una estructura porosa bien desarrollada, lo que le confiere una elevada superficie específica y capacidad de adsorción.⁽⁴⁾ Los carbones activados se preparan empleando materiales precursores con un alto contenido en carbono, principalmente materiales orgánicos como madera, huesos y cáscaras de semillas de frutos, así como también carbón mineral, lignina o residuos de biomasa, entre otros.^{(5), (6)} El proceso de activación se lleva a cabo mediante dos grupos de técnicas que se clasifican como activación física y activación química.⁽⁷⁾ Los carbones activados tienen numerosas aplicaciones en el campo de la adsorción, catálisis, electroquímica, así como en el almacenamiento de energía. Algunos ejemplos son la recuperación de disolventes en industrias de adhesivos, pinturas y colorantes, la purificación de gases (como la eliminación de sulfuro de hidrógeno, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno), el tratamiento de aguas o la recuperación de vitaminas, antibióticos y esteroides en la industria farmacéutica.⁽¹⁾
- **Tamices moleculares de carbono:** son materiales carbonosos con una distribución de tamaño de poro estrecha, una elevada relación superficie-volumen y estructura porosa uniforme.⁽⁸⁾ Su estructura está principalmente basada en átomos de carbono con hibridación sp^2 y pueden contener heteroátomos, como el oxígeno, el nitrógeno o

el azufre, provenientes en algunos casos de la materia prima a partir de la que se preparan. ⁽¹⁾ Los métodos de preparación de los tamices moleculares de carbono se basan en la pirólisis de un material con características de tamiz molecular o en la modificación de la porosidad de un material carbonoso preexistente. ⁽⁹⁾ Tienen importantes aplicaciones en industria química y petroquímica, en separación y procesos catalíticos, aunque su aplicación más importante es en procesos de separación de mezclas de gases en las que su funcionamiento es debido principalmente a su tamaño de poro y la separación es debida a la diferente cinética de adsorción. ^{(1), (10)}

- **Nanotubos de carbono:** son materiales constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de manera que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollase sobre sí misma una lámina de grafeno. ⁽¹¹⁾ Sus diámetros varían desde un nanómetro hasta decenas de nanómetros y sus longitudes alcanzan entre varios cientos de nanómetros y una micra, pudiendo llegar a ser incluso mayores. ⁽¹²⁾ Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes: nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los nanotubos de carbono de pared simple se pueden describir como una pared bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de diámetro nanométrico, mientras que los nanotubos de carbono de pared múltiple están formados por paredes concéntricas separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito. ⁽¹³⁾ El principio general de síntesis se base en la evaporación y descomposición de un precursor de carbono en especies de carbono inestables que posteriormente, y bajo las condiciones experimentales adecuadas, se autoensamblarán de una manera organizada dando lugar a especies estables tubulares gráficas de dimensiones nanométricas. ⁽¹⁾ Entre los diferentes métodos de síntesis se encuentran el método de descarga de arco, el método de vaporización por láser y el método de deposición química en fase vapor (CVD). ⁽¹⁴⁾ Dentro de las aplicaciones de los nanotubos de carbono caben destacar la elaboración de materiales compuestos, la construcción de dispositivos de emisión de campo, el almacenamiento de hidrógeno y la fabricación de sensores químicos y biosensores, entre otros. ^{(1), (12)} En la Figura 2 se puede observar una representación esquemática de un nanotubo de pared simple y de un nanotubo de pared múltiple.

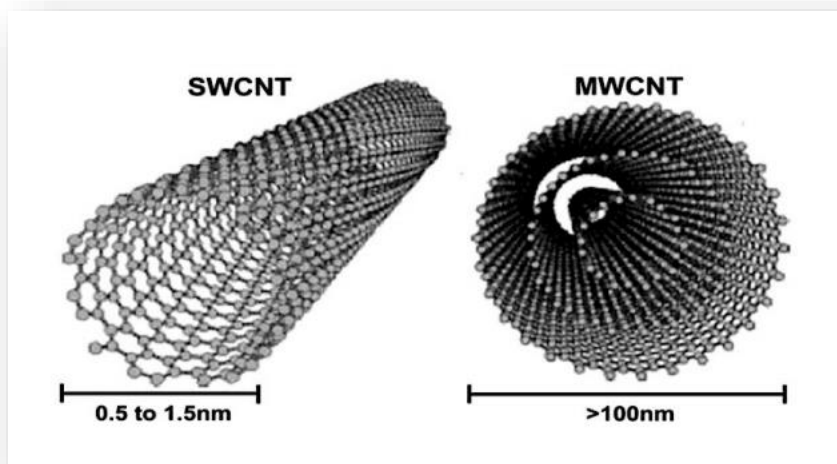


Figura 2. Representación esquemática de un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT) y de un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT). ⁽¹⁵⁾

- **Geles de carbono:** son materiales porosos únicos que se obtienen normalmente mediante la carbonización de geles de resorcinol-formaldehído. ⁽¹⁶⁾ No se profundizará más en este punto puesto que el siguiente apartado está dedicado a este tipo de materiales.

3. Geles de carbono

Los geles de carbono se obtienen por pirólisis o carbonización de geles orgánicos, preparados por el proceso de síntesis sol-gel. Los geles orgánicos fueron sintetizados por primera vez por Pekala ⁽¹⁷⁾ a partir de resorcinol y formaldehído en condiciones alcalinas tratándose de compuestos que, de manera general, se obtienen a partir de las reacciones de polimerización entre bencenos hidroxilados y aldehídos.

En líneas generales, el proceso que tiene lugar es el siguiente: los monómeros de partida inician la reacción de polimerización formando una suspensión de partículas sólidas coloidales (sol), también denominadas clusters, que tiende a crecer e interconectarse dando lugar a una red tridimensional que va aumentando de tamaño hasta formar el gel. Cuando se elimina el disolvente mediante un proceso de secado, el resultado es un polímero orgánico sólido, llamado gel orgánico, formado por el proceso de síntesis sol-gel. Después de un tratamiento térmico, donde la mayoría de los heteroátomos se pierden y la composición química del material se basa principalmente en el elemento carbono, se obtiene el gel de carbono. Este proceso se verá con más detenimiento en el apartado de síntesis. Los geles de carbono están compuestos casi exclusivamente por carbono sp^2

altamente condensado, lo que les confiere un carácter hidrófobo y una conductividad térmica y eléctrica mucho más alta que los geles orgánicos. ⁽¹⁸⁾

En la Figura 3 se muestra un dibujo esquemático del proceso de síntesis de los geles de carbono.

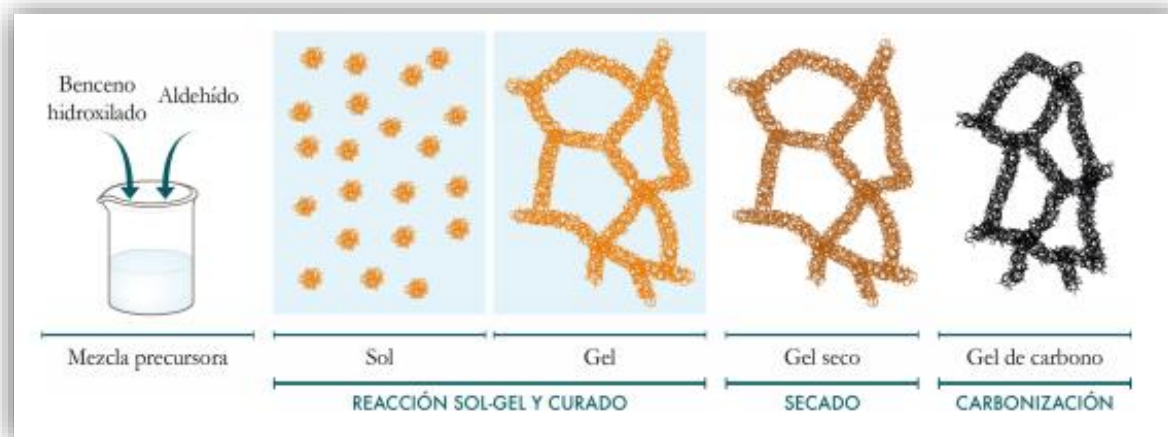


Figura 3. Representación esquemática de las etapas que se llevan a cabo en la síntesis de los geles de carbono. ⁽¹⁹⁾

Realmente los geles de carbono no son geles propiamente dichos, sin embargo, dado que se obtienen a partir del secado y carbonización de geles orgánicos, se ha conservado la nomenclatura de gel para este tipo de materiales. ⁽²⁰⁾

3.1. Propiedades de los geles de carbono

En la Tabla 2 se presentan algunas de las propiedades que poseen los geles de carbono, propiedades que los hacen excelentes candidatos con un gran potencial para numerosas aplicaciones.

Tabla 2. Propiedades de los geles de carbono. ⁽¹⁹⁾

Propiedad	Valores
Área superficial	100-1200 m ² /g
Porosidad	60-90%
Volumen de poro	0,1-3 cm ³ /g
Tamaño de poro	1nm-pocos mm

Densidad aparente	0,1-1,0 g/cm ³
Conductividad eléctrica	5-100 S/cm
Conductividad térmica	30-70 mW/m·K
Pureza	80-90% en peso de carbono

Así mismo, pueden obtenerse de diferentes formas, entre ellas, polvo, películas laminares, monolitos, cilindros, microsferas, e incluso en forma de discos. ⁽²¹⁾ Por otro lado, las características texturales de los geles de carbono dependen en gran medida del control de las concentraciones de reactivos y de las condiciones experimentales de los distintos pasos de la síntesis (gelación, curado, secado y carbonización), lo que conlleva a que el área superficial, y el volumen y distribución del tamaño de los poros sean propiedades que se pueden adaptar en la preparación de materiales con propiedades únicas para una aplicación específica, por ejemplo, para adsorción o para aplicaciones catalíticas. ^{(22), (23)} En la Figura 4 se puede observar el aspecto de un aerogel de carbono en diferentes formas.



Figura 4. Aerogel de carbono. ⁽²⁴⁾

La característica más representativa de estos materiales es su estructura porosa (presenta huecos-poros entre los nódulos) y, como ya se ha mencionado antes, la posibilidad de ajustar sus propiedades texturales durante el método de síntesis para satisfacer la aplicación deseada. Según la IUPAC ⁽²⁵⁾ los poros se clasifican en macroporos, mesoporos y

microporos. En la Tabla 3 se muestra la clasificación de los materiales en función del diámetro de poro.

Tabla 3. Clasificación de los materiales en función del tipo de poro.

Material	Tamaño de poro (nm)
Macroporoso	> 50
Mesoporoso	2-50
Microporoso	< 2

La porosidad de los geles de carbono se localiza en: ⁽²⁰⁾

- El interior de las partículas que componen el material, caracterizada por microporos.
- Entre las partículas, que dan lugar a mesoporos y macroporos.

La Figura 5 es una representación de la estructura polimérica de los geles de carbono, en la que se puede observar la existencia de macroporos, mesoporos y microporos.

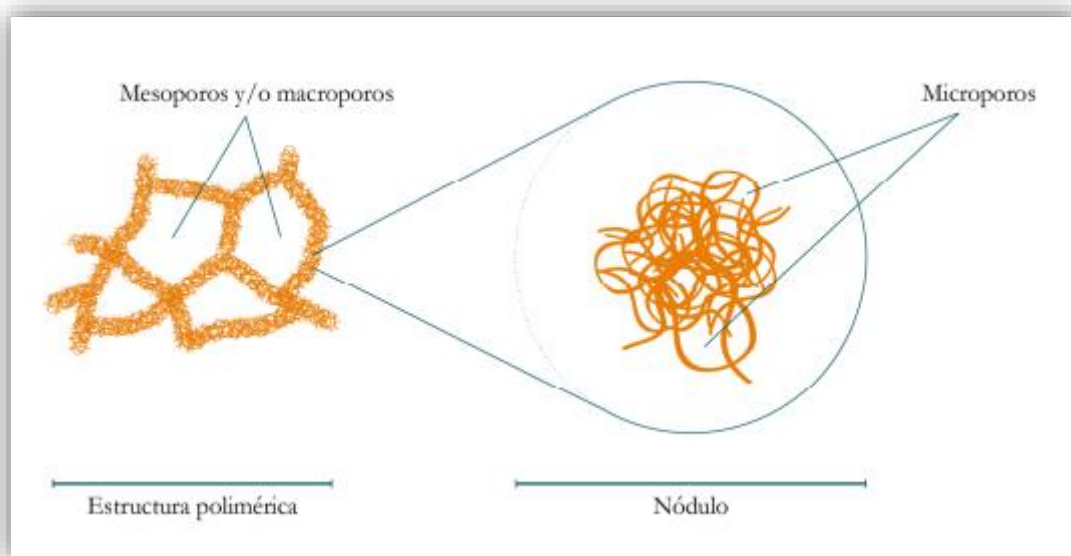


Figura 5. Estructura polimérica de los geles de carbono. ⁽¹⁹⁾

La forma de la estructura polimérica de los geles de carbono es de gran importancia puesto que las propiedades finales de estos materiales dependerán de ella.⁽¹⁹⁾

3.2. Tipos de geles de carbono

Atendiendo al método de secado utilizado para la eliminación del disolvente, se diferencian tres tipos de geles de carbono:

- **Xerogeles de carbono:** se obtienen cuando el secado se realiza bajo condiciones subcríticas.
- **Aerogeles de carbono:** se obtienen mediante un secado en condiciones supercríticas.
- **Criogeles de carbono:** se obtienen mediante secado criogénico (congelación-sublimación).

Las distintas rutas de secado llevadas a cabo para la obtención de los aerogeles, xerogeles y criogeles de carbono están representadas en el diagrama de fases de la Figura 6.

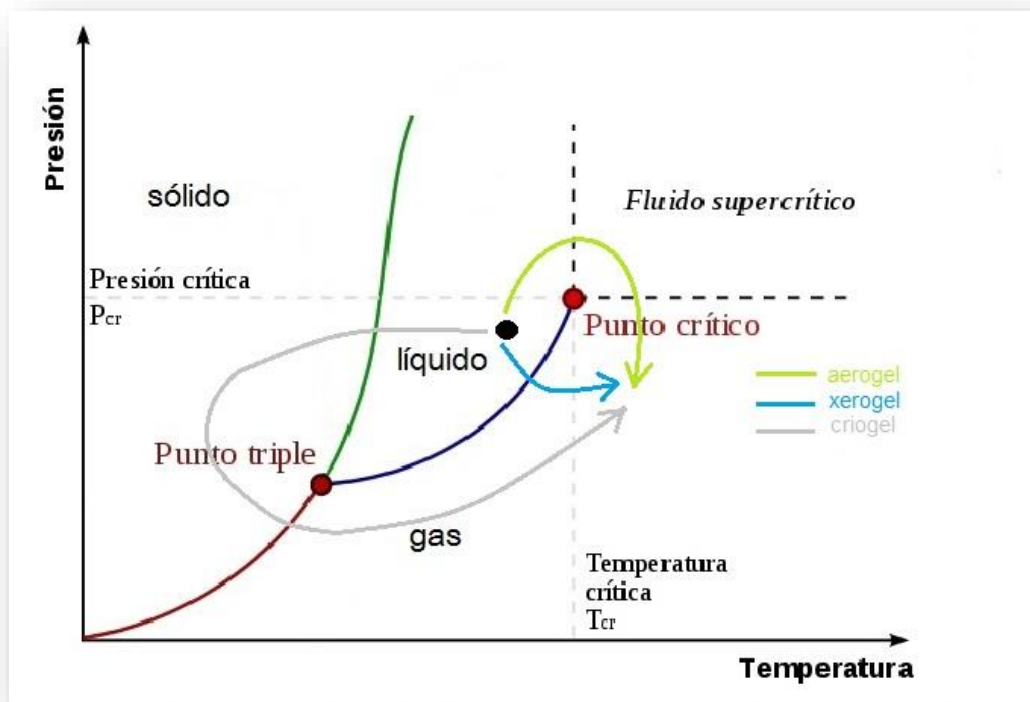


Figura 6. Diagrama de fases donde se representa el proceso de secado de los aerogeles, xerogeles y criogeles de carbono. La flecha verde representa el secado supercrítico, la flecha azul representa el secado subcrítico y la flecha gris el secado criogénico.

Los xerogeles de carbono son geles muy densos y algo colapsados con respecto a la estructura del gel orgánico original ⁽²⁰⁾, que se obtienen cuando el secado se realiza en condiciones subcríticas. Este método de secado consiste en la evaporación del disolvente mediante aporte de calor y en condiciones atmosféricas o a vacío. El secado en condiciones subcríticas presenta una desventaja: tiene lugar la formación de la interfase líquido-vapor, de manera que cuando se evapora el disolvente que ocupa los poros, éstos son sometidos a altas tensiones superficiales dando lugar al colapso de la estructura del gel.

Los aerogeles de carbono son geles que, en general, conservan la estructura original del gel orgánico de partida. ⁽²⁰⁾ Esto es debido a que se lleva al disolvente por encima de su estado crítico de presión y temperatura, eliminando la existencia de la interfase líquido-vapor y manteniendo una sola fase en todo el proceso. Por otro lado, en el caso de los criogeles de carbono, el disolvente se congela primero y posteriormente se elimina por sublimación, de manera que se consigue eliminar también la alta tensión superficial líquido-vapor.

Por tanto, como consecuencia de la existencia de la interfase líquido-vapor en el secado subcrítico, los xerogeles de carbono poseen una porosidad inferior a los aerogeles y criogeles de carbono, cuyo secado consigue evitar las fuerzas capilares y preservar las propiedades texturales del gel orgánico de partida.

Más adelante, se verá que a pesar del inconveniente que presentan los xerogeles a la hora de llevar a cabo el secado, muestran numerosas ventajas frente a los aerogeles y criogeles de carbono.

4. Síntesis

La síntesis de los geles de carbono tiene lugar a través del método sol-gel y se divide en tres etapas principales: ^{(26), (27)}

- **Reacción sol-gel:** en esta etapa tienen lugar las reacciones de polimerización (adición y condensación) entre el benceno hidroxilado y el aldehído, así como los procesos de gelación y curado.
- **Secado:** como resultado de la etapa anterior se obtiene un gel que es sometido a un procedimiento de extracción del disolvente, que puede ser, como ya se ha mencionado anteriormente, en condiciones supercríticas (aerogeles), subcríticas (xerogeles) o criogénicas (criogeles).
- **Carbonización:** después del secado, el gel seco se somete a un tratamiento térmico con la finalidad de eliminar grupos oxigenados e hidrogenados y obtener una estructura compuesta fundamentalmente de carbono.

Además de las etapas principales en las que se basa el proceso de síntesis de los geles de carbono, se pueden llevar a cabo otros procesos secundarios o post-síntesis, con el objetivo de modificar o enriquecer su estructura, de manera que se ajusten en mayor medida a los requisitos de la aplicación en la que se vayan a utilizar. ⁽¹⁹⁾ Entre estos procesos se encuentran la activación, ya sea química ^{(28), (29)} o física, ^{(30), (31)} la oxidación ⁽³²⁾ o el dopado con heteroátomos o metales. ^{(33), (34)}

Antes de comenzar la síntesis hay que llevar a cabo la selección de los monómeros de partida, del disolvente y del catalizador. En cuanto a los monómeros, los más empleados son el resorcinol y el formaldehído, ^{(22), (26), (35)} no obstante existen otras combinaciones tales como fenol/furfural, ⁽³⁶⁾ fenol/formaldehído, ^{(37), (38)} fenol/melanina/formaldehído, ⁽³⁹⁾ cresol/formaldehído, ^{(40), (41)} cresol/resorcinol/formaldehído, ⁽⁴²⁾ floroglucinol/formaldehído, ⁽⁴³⁾ floroglucinol/fenol/formaldehído ⁽⁴⁴⁾ y resorcinol/urea/formaldehído. ⁽⁴⁵⁾

Las proporciones de los reactivos que se utilizan en la disolución precursora determinan la velocidad de polimerización así como la forma en la que ésta ocurre y, por lo tanto, determinan también la estructura del gel resultante. ⁽⁴⁶⁾ La relación molar R/F (resorcinol/formaldehído) de 1:2 es la más utilizada, aunque se han utilizados otras proporciones demostrándose que un exceso de formaldehído da lugar a un aumento del tamaño de partícula cerca del límite de gelación, mientras que una insuficiente cantidad de formaldehído provoca la formación de nódulos de pequeño tamaño y muy entrecruzados. ^{(46), (47)}. En la Figura 7 se muestra la estructura de los dos monómeros más utilizados en la síntesis de los geles de carbono.

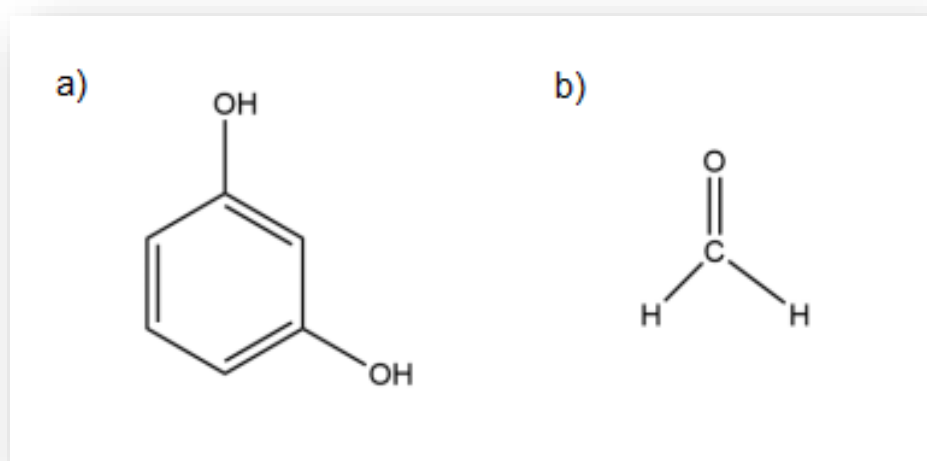


Figura 7. Estructura del a) resorcinol y b) formaldehído.

En relación al disolvente, se han encontrado referencias en las que se emplean disolventes orgánicos tales como acetona,⁽⁴⁸⁾ metanol⁽⁴⁹⁾ o etanol,^{(36), (43), (44)} siendo el disolvente más utilizado el agua.^{(17), (22), (33), (35), (39)}

La cantidad de disolvente utilizada afecta al grado de dilución, de manera que un menor grado de dilución conlleva una mayor proporción de resorcinol-formaldehído en la disolución y, como consecuencia, se forma un mayor número de nódulos o partículas de menor tamaño. En el caso de que el grado de dilución sea mayor lo que tendrá lugar es la formación de un menor número de nódulos, siendo éstos de mayor tamaño.⁽⁴⁶⁾ Este hecho se puede observar en la Figura 8, en la que se muestran dos micrografías SEM de dos xerogels de carbono cuya disolución precursora tiene el mismo pH, sin embargo en el de la izquierda el grado de dilución es bajo y en el de la derecha es alto.

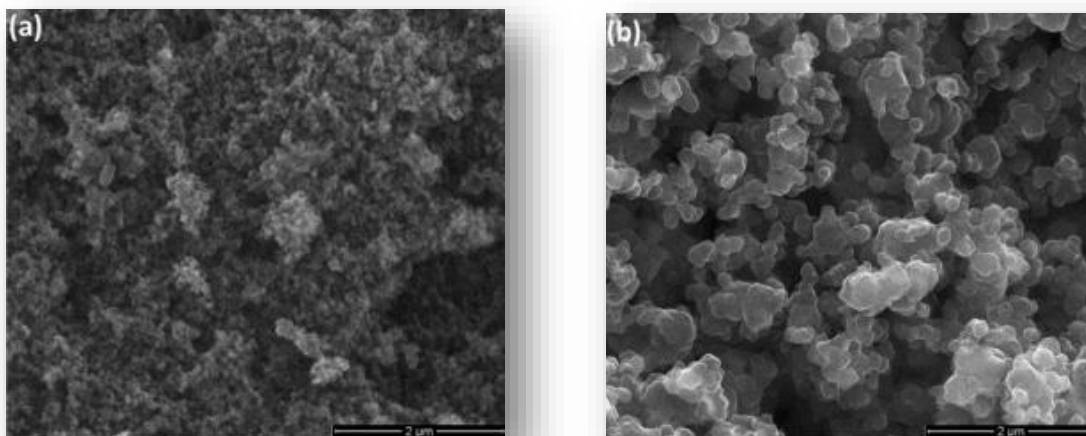


Figura 8. Micrografías SEM de xerogels de carbono sintetizados a partir de disoluciones precursoras de resorcinol-formaldehído con un valor de pH de 5,8 y grado de dilución bajo (a) y alto (b).⁽¹⁹⁾

Con respecto a los catalizadores, la mayor parte de los geles de carbono se sintetizan a través de una ruta básica empleando como catalizador Na_2CO_3 .^{(30), (35), (44)} A pesar de esto, también se han encontrado referencias en las que se utilizan otros catalizadores básicos tales como K_2CO_3 , NaOH o KOH,^{(39), (42), (43)} así como catalizadores ácidos como el ácido acético, ácido bórico o ácido oxálico.^{(50), (51)} La proporción R/C más comúnmente utilizada está entre 50 y 300, conociéndose que a proporciones R/C bajas se favorece la formación de partículas poliméricas pequeñas que dan lugar a geles más densos, mientras que proporciones R/C altas favorecen la formación de partículas poliméricas grandes.⁽⁴⁷⁾ En la Figura 9 se muestra la influencia de la proporción R/C en el tamaño de las partículas poliméricas.

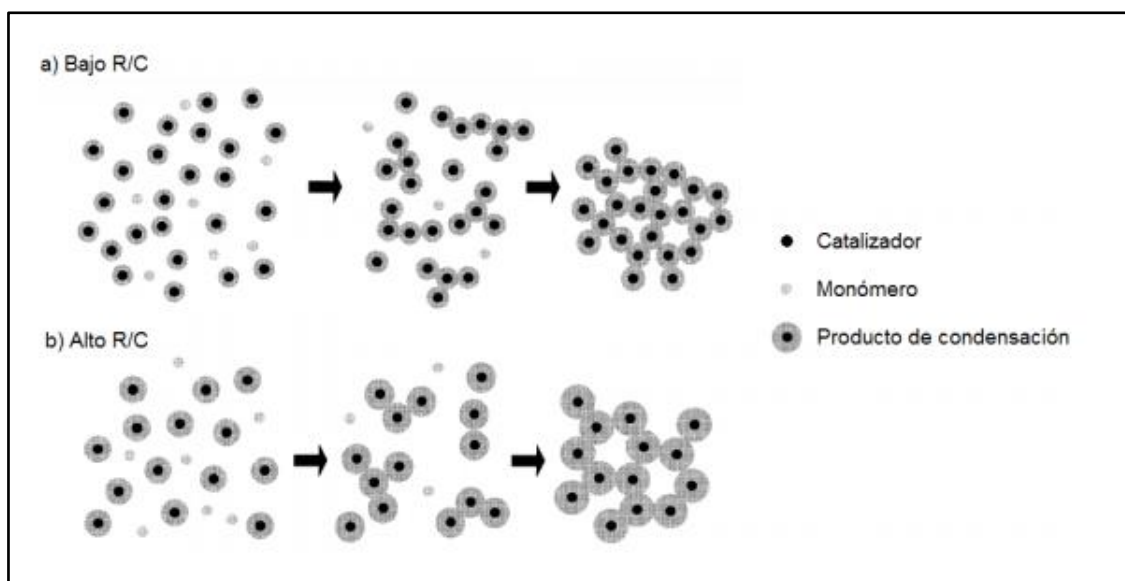


Figura 9. Influencia de la proporción R/C: a) a altas concentraciones de catalizador y b) a bajas concentraciones de catalizador. ⁽⁵²⁾

4.1. Reacción sol-gel

Una vez que se han seleccionado los reactivos, se mezclan en una proporción adecuada y la disolución resultante es calentada en un recipiente cerrado durante un periodo de tiempo suficiente que permita la formación de un gel estable.

El pH inicial de la disolución precursora obtenida al mezclar resorcinol y formaldehído en agua como disolvente es de alrededor de 3-4. Esta mezcla puede reaccionar y dar lugar a la formación del gel orgánico sin necesidad de añadir ningún otro compuesto, pero dicha reacción será lenta, por lo que la adición de un compuesto ácido o básico consigue acelerar y modificar el proceso. En cualquier caso, el pH debe estar comprendido entre 1 y 7. ⁽¹⁸⁾ Por norma general, el tipo de catálisis empleada en la reacción sol-gel es básica, pero también se puede llevar a cabo en condiciones ácidas o hasta sin catalizador, como ya se ha mencionado previamente, puesto que el resorcinol es muy reactivo. ⁽⁵³⁾

En función de si se adiciona una base o un ácido, existen dos posibles rutas para la síntesis de los geles orgánicos: ruta básica y ruta ácida, respectivamente.

La polimerización entre el resorcinol y el formaldehído se da mediante reacciones de adición y condensación. A continuación se explica el mecanismo de estas reacciones en función de si la ruta es básica o ácida.

4.1.1. Ruta básica

El resorcinol es un compuesto bencílico con dos grupos hidroxilo en las posiciones 1 y 3, que inducen un efecto electro-donador en las posiciones orto y para del anillo bencílico,

permitiendo la adición, mediante sustitución electrófila aromática, del formaldehído en las posiciones 2, 4 y 6. ⁽²⁰⁾

En la etapa de adición, cuando se emplea un compuesto básico como catalizador, de manera que el pH de la disolución se encuentra entre 3 y 7, se produce la abstracción de hidrógenos hidroxílicos del resorcinol, dando lugar a aniones de resorcinol, lo que favorece la adición del formaldehído y la formación de derivados hidroximetílicos (-CH₂OH). ^{(18), (19)} En la Figura 10 se muestran las formas resonantes del anión resorcinol tras perder un protón.

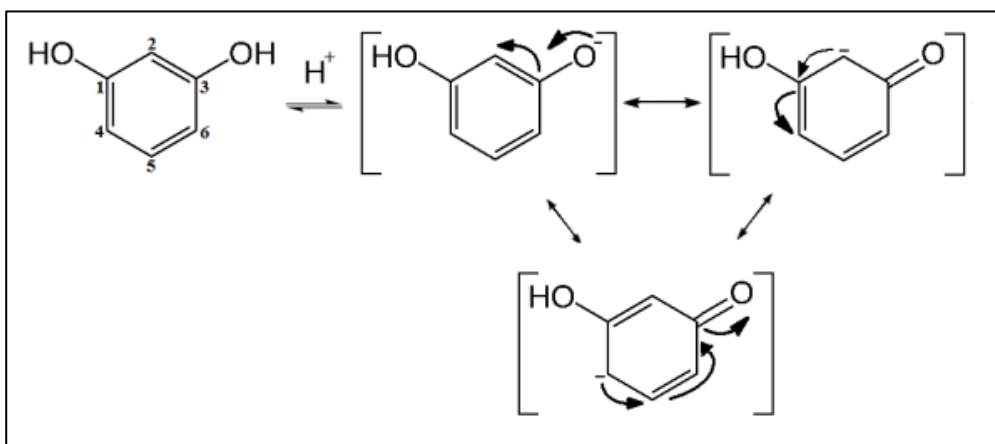


Figura 10. Formas resonantes del anión resorcinol tras perder un protón. ⁽⁵²⁾

Esta primera etapa está favorecida a pH básico debido a que permite obtener aniones de resorcinol, mucho más activos que las moléculas de resorcinol no cargadas, promoviendo así la formación de los derivados hidroximetílicos. ⁽⁵⁴⁾ En la Figura 11 se puede observar el mecanismo de la reacción de adición.

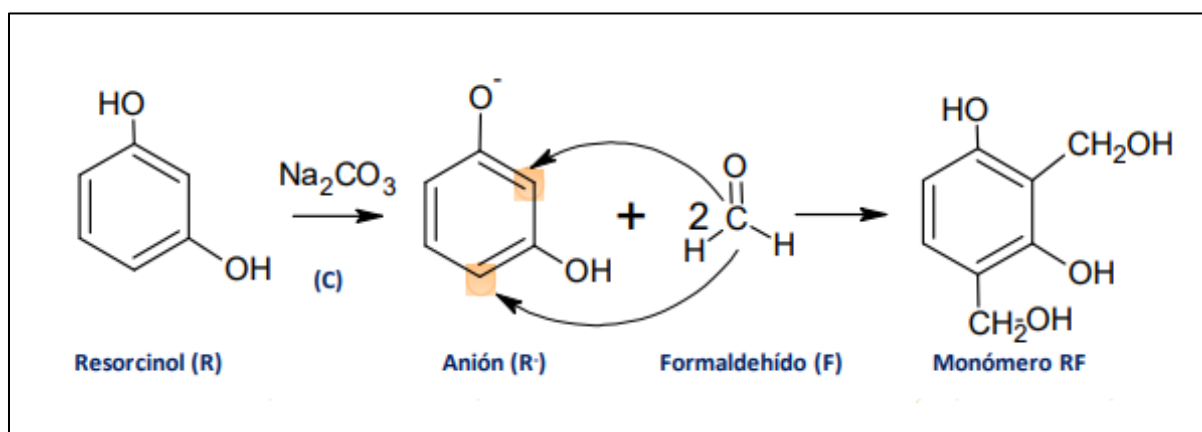


Figura 11. Reacción de adición. ⁽²⁰⁾

En una segunda etapa se produce la condensación de los derivados hidroximetílicos, dando lugar a la formación de puentes metileno (-CH₂) y metilen-éter (-CH₂OCH₂-). La

condensación de los derivados hidroximetílicos desencadena la formación de partículas coloidales que comienzan a entrecruzarse produciendo agregados con un diámetro de alrededor de 7-10 nm. ⁽⁵⁵⁾ En la Figura 12 se muestra el mecanismo de la reacción de condensación.

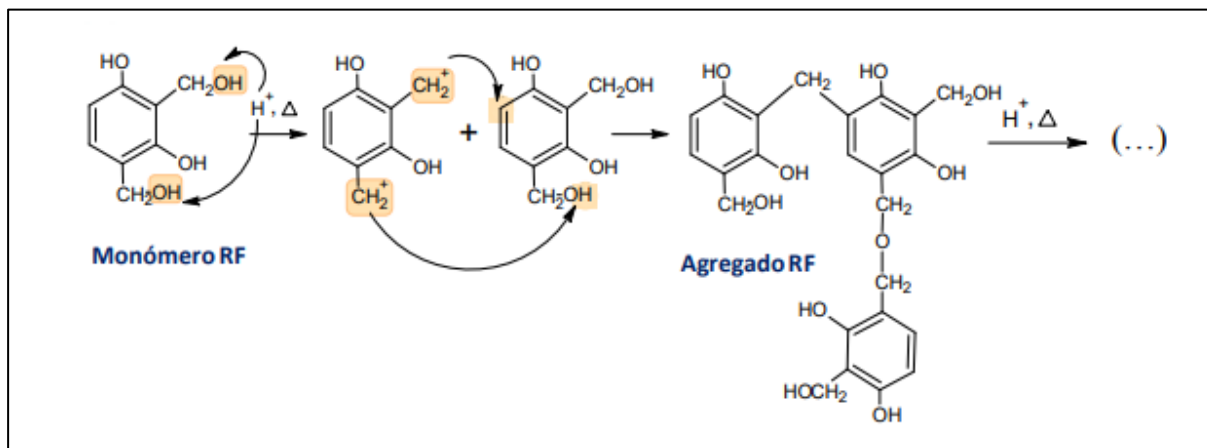


Figura 12. Reacción de condensación. ⁽²⁰⁾

4.1.2. Ruta ácida

La ruta catalizada por ácidos se basa en la aceleración de la reacción debida a un incremento en la electrofilia del formaldehído. ⁽⁵⁶⁾ Cuando se añade un ácido con un pH inferior a 3 a la disolución precursora, se produce la protonación del formaldehído, ocasionando que el carbono sea más electrofílico y, en consecuencia se origina un ataque nucleófilo por el resorcinol. ⁽¹⁸⁾ El ataque S_N2 conduce a la hidroximetilación del resorcinol. En un ambiente ácido, la protonación de grupos hidroximetilo conduce a la formación de grupos $-OH_2^+$, grupo que puede sufrir un ataque nucleófilo por otra molécula de resorcinol, formando enlaces metileno ($-CH_2$). Estos derivados formados durante las reacciones simultáneas de adición y condensación se irán agrupando entre sí dando como resultado la estructura reticulada que caracteriza a los geles orgánicos. ⁽⁵⁶⁾ En la Figura 13 se puede observar el mecanismo de reacción del proceso de polimerización resorcinol-formaldehído en medio ácido.

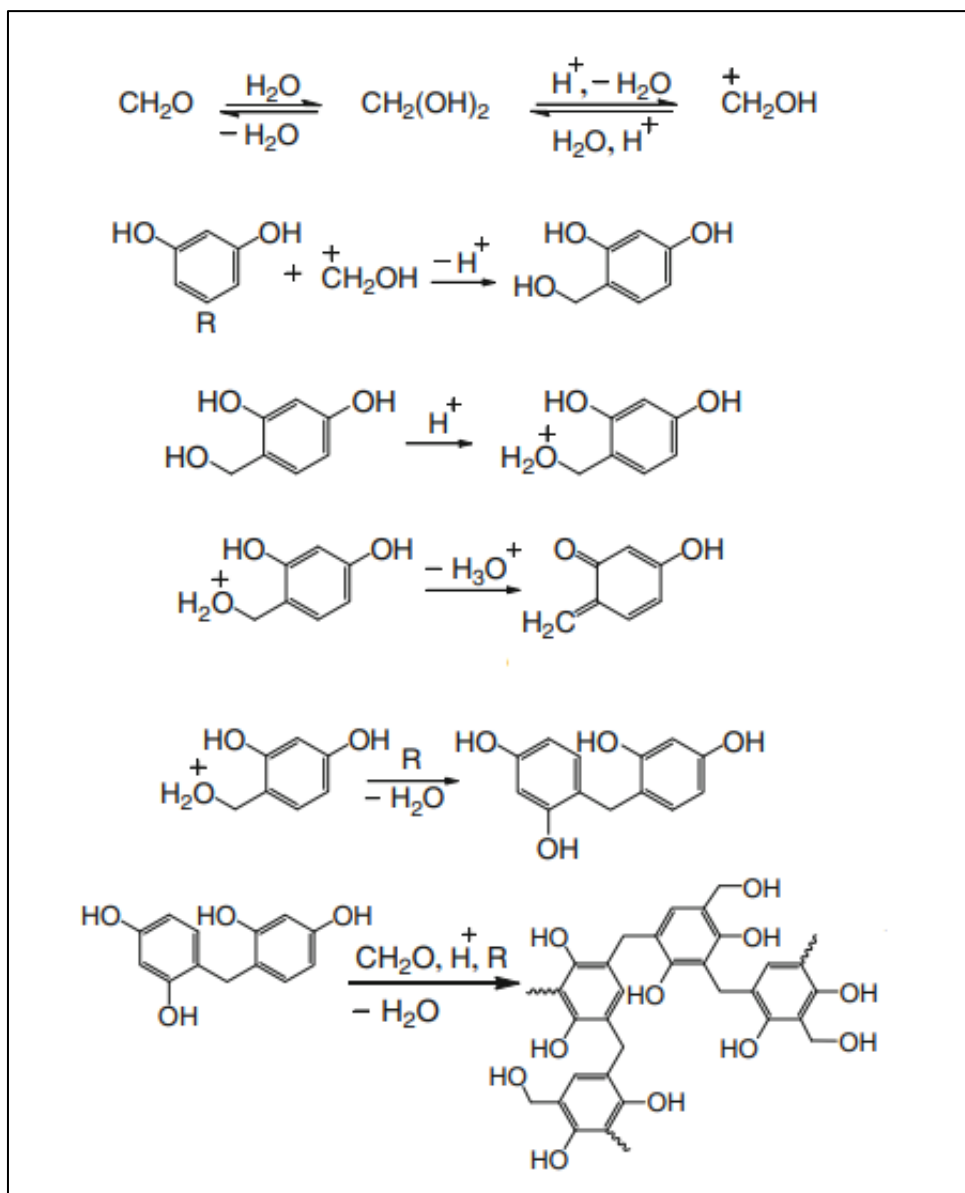


Figura 13. Mecanismo de la ruta catalizada por ácidos. ⁽⁵⁶⁾

4.1.3. Gelación y curado

Se denomina tiempo de gelación al tiempo necesario desde que tiene lugar el inicio de la reacción hasta que la disolución pierde fluidez, esto es, hasta que se forma el gel. ⁽¹⁹⁾ Durante este tiempo, los precursores, mediante las reacciones de adición y condensación, forman agregados moleculares cuyo entrecruzamiento da lugar a una red tridimensional que aumenta progresivamente de tamaño hasta formar el gel.

En el transcurso de la etapa de gelación, se produce un aumento considerable de la viscosidad de la disolución pasando de ser una disolución líquida a convertirse en un sólido con la forma del recipiente en el que se encuentra. ⁽⁴⁶⁾ El momento exacto en el que se obtiene el gel se denomina punto de gelación. ⁽¹⁹⁾

La gelación se puede realizar manteniendo la muestra a temperatura ambiente durante 24 horas, para posteriormente calentarla de forma gradual hasta alcanzar la temperatura final (80-90 °C), o directamente mediante la colocación del vial de muestra sellado en un horno a la temperatura de gelación deseada.⁽⁵⁷⁾ Sin embargo, la gelación no implica que la reacción de polimerización haya finalizado, puesto que es necesaria una etapa posterior de curado en la que continúan las reacciones antes descritas, favoreciéndose el entrecruzamiento de los agregados moleculares formados en la etapa de gelación, completando así la formación del polímero, de modo que la red sólida pueda soportar la tensión superficial debida a las interfases líquido-vapor durante el secado.⁽⁵⁸⁾

La etapa de curado se lleva a cabo en un intervalo de tiempo de 3 a 7 días a temperaturas elevadas (80-90 °C) para asegurar que las reacciones se completan lo suficiente como para evitar el hinchamiento durante la etapa posterior de intercambio de agua por un disolvente orgánico.⁽⁵⁷⁾ Si se desea obtener un gel con una determinada forma, es importante que la disolución coloidal se vierta en un molde, ya sea de vidrio, metal o plástico, de la forma deseada antes del paso del curado.⁽⁴⁷⁾

Los moldes generalmente se sellan antes de calentarlos para minimizar la evaporación del disolvente, puesto que durante la etapa de curado puede producirse un fenómeno denominado sinéresis, que consiste en el encogimiento del esqueleto del gel provocado por la expulsión de líquido de los poros, como consecuencia de la evaporación de parte del disolvente.^{(53), (59)}

El desarrollo de la estructura de los geles durante las etapas de gelación y curado tiene lugar en varios pasos:

- a) Se inicia la reacción de polimerización, en la que el resorcinol reacciona con el formaldehído mediante procesos de adición y condensación.
- b) Los precursores forman agregados moleculares que empiezan a crecer y ramificarse simultáneamente para formar una red tridimensional.
- c) Conforme la reacción avanza, se intensifican los entrecruzamientos de los agregados moleculares previamente formados, aumentando la conectividad de la red tridimensional.
- d) Por último, se produce el entrecruzamiento completo, dando lugar a la forma sólida final del gel.

En la Figura 14 se muestran los pasos involucrados en el desarrollo de la estructura polimérica durante las etapas de gelación y curado.

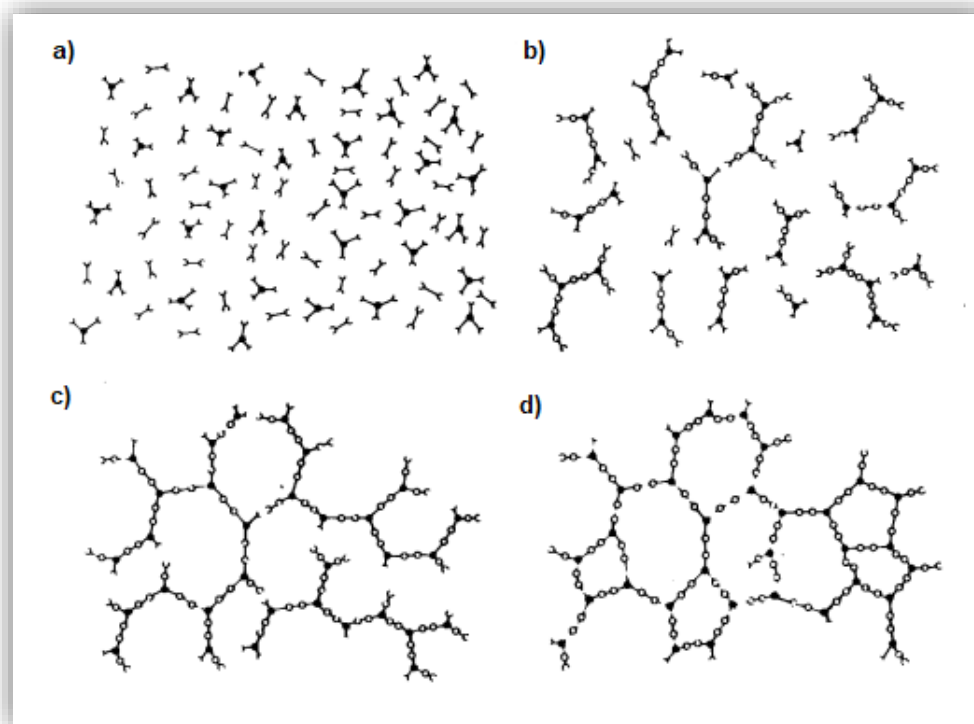


Figura 14. Representación del desarrollo de la estructura de los geles durante las etapas de gelación y curado.⁽⁶⁰⁾

A pesar de que la reacción entre el resorcinol y el formaldehído es espontánea, ya se ha mencionado anteriormente que se trata de una reacción lenta, por lo que para favorecer su inicio es necesario someter a la disolución precursora a un proceso de calentamiento.⁽¹⁹⁾ La manera más habitual de realizar este calentamiento es mediante el uso de hornos, pero existen otros métodos como la emisión por ultrasonidos o la radiación microondas,^{(61), (62)} que ofrecen la ventaja frente al calentamiento convencional de ser más rápidos y económicos.

Una ventaja que ofrece el uso de la radiación microondas en la etapa de gelación y curado es que permite determinar con exactitud el punto de gelación a partir de la representación de la energía consumida frente al tiempo.⁽⁴⁶⁾ La energía microondas consumida depende de la etapa de síntesis, por lo que la representación de la energía microondas consumida con el tiempo produce dos líneas rectas de distinta pendiente: la primera línea está asociada con la etapa sol, mientras que la otra está relacionada con la energía consumida por el microondas una vez se ha producido la gelación, siendo el punto de intersección de las dos líneas el punto de gelación.⁽⁶³⁾ La realización de estas etapas de la síntesis mediante procesos asistidos por microondas no sólo ahorra tiempo y dinero, como se mencionó previamente,

sino que también permite un calentamiento de la muestra homogéneo, no habiendo gradientes de temperatura como en el calentamiento convencional. ⁽⁶⁴⁾

La determinación del punto de gelación se muestra en la Figura 15, en la que se pueden ver las dos rectas de distinta pendiente cuyo punto de corte marca la transición de la fase sol a la fase gel.

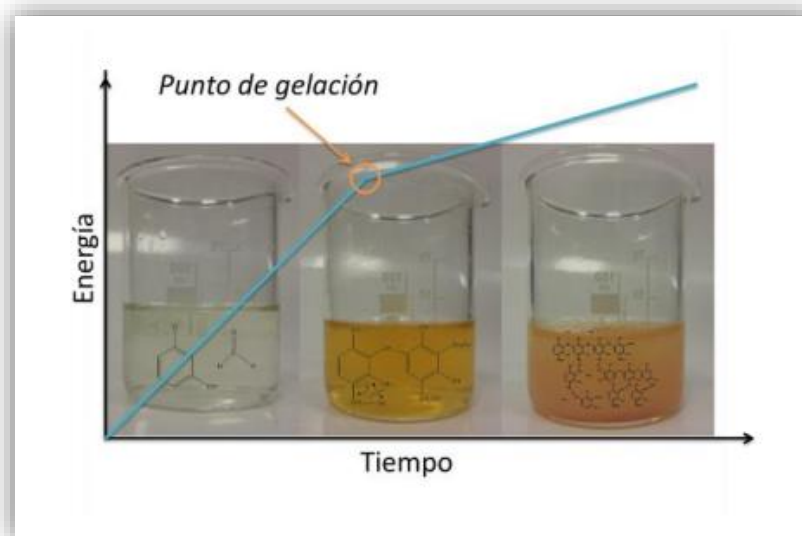


Figura 15. Determinación del punto de gelación. ⁽⁴⁶⁾

Esta primera etapa de la síntesis, la reacción sol-gel, está muy influenciada por el pH de la disolución, de manera que el pH inicial de la disolución resorcinol-formaldehído tiene efectos importantes en las propiedades estructurales de los geles de carbono. A pH elevados se favorece la reacción de adición, formándose el anión resorcinol y dando lugar a un número elevado de partículas poliméricas de pequeño tamaño. Sin embargo, a pH más bajos la reacción no se ve favorecida, siendo la reacción más lenta, por lo que los derivados hidroximetílicos tardan más en formarse y se forman menos agregados moleculares, siendo de mayor tamaño e interconectados en menor medida. Esto tiene consecuencias en la resistencia mecánica de estos materiales, ya que nódulos grandes implican una resistencia mecánica final del gel orgánico baja, mientras que los materiales formados por pequeños nódulos suelen tener una estructura más compacta y, por lo tanto, una mayor resistencia mecánica. ^{(18), (46)} En cualquier caso, el pH de la disolución va cambiando continuamente a lo largo del proceso, demostrándose a partir de mediciones realizadas en muestras equivalentes durante la etapa de gelación a temperatura ambiente, que el pH de la disolución disminuye durante esta etapa. ⁽⁶⁵⁾

Por otro lado, en lo que se refiere al área superficial y al volumen de poros, éstos también se ven influenciados por el pH. A medida que disminuye el pH, tanto el área superficial como el

volumen de los poros aumentan. En una publicación cuyo objetivo era estudiar el efecto del pH durante la síntesis en la estructura de xerogels de carbono se determinó que al disminuir el pH de 7,0 a 6,5 el área superficial aumentaba bruscamente de 0 a 600 m²/g y permanecía constante en el rango de pH de 6,5 a 5,5. En el caso del volumen de los poros, aumentaba casi linealmente a medida que el pH disminuía desde 7,0 hasta 5,7, manteniéndose constante alrededor de 0,8 cm³/g en un rango de pH de 5,7 a 5,5. ⁽⁶⁶⁾ En la Figura 16, se muestra una gráfica con los resultados del estudio, en la que se puede observar los cambios en el área superficial y el volumen de poros con respecto al pH de la disolución.

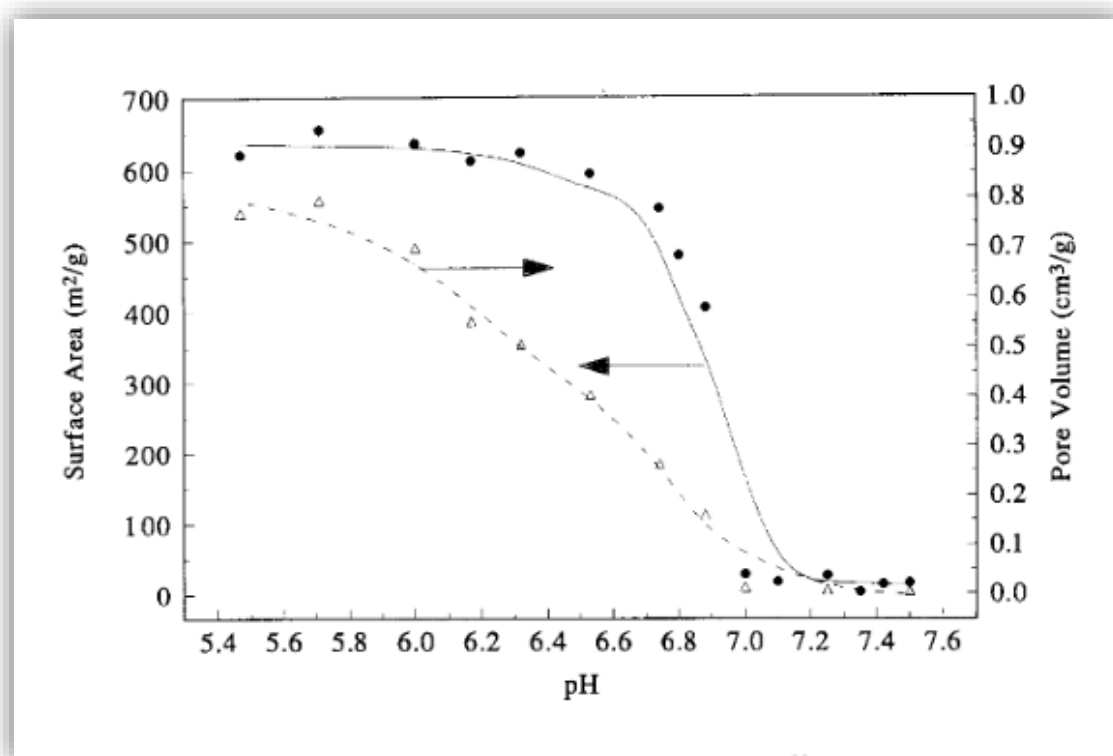


Figura 16. Efecto del pH inicial de la disolución resorcinol-formaldehído en el área superficial y el volumen de poros de xerogels de carbono. ⁽⁶⁶⁾

Así mismo, el pH también afecta a la apariencia del gel, ya que con un pH inicial inferior a 6, el color de los gels húmedos es marrón amarillento, mientras que si el pH de la disolución inicial está en el rango de 6,5 a 7,5 el color de los gels húmedos es de color rojo oscuro. ⁽⁶⁵⁾ De cualquier manera, el pH no es el único parámetro que se puede modificar durante la síntesis, habiendo otros mencionados anteriormente, como el grado de dilución o la relación o proporción R/F, así como la temperatura y tiempos de las etapas de gelación y curado, entre otros. Al existir tantas variables que afectan a las características o propiedades finales de los gels de carbono, es posible diseñar texturas porosas específicas para aplicaciones

concretas. En todo caso, estas variables o parámetros no son independientes entre sí, por lo que para poder predecir cómo afectan ciertos cambios a las propiedades de los geles, es necesario saber de qué forma están interrelacionados. ⁽⁶⁷⁾

La Figura 17 es una muestra de esto, en la que se representan los cambios que se producen en la estructura polimérica al realizar variaciones en el pH y grado de dilución a la vez. Se puede observar que el aumento del pH de las disoluciones precursoras de 5 a 5,8 da lugar a una estructura polimérica con nódulos más grandes si el grado de dilución aumenta al mismo tiempo de 5,7 a 11,7.

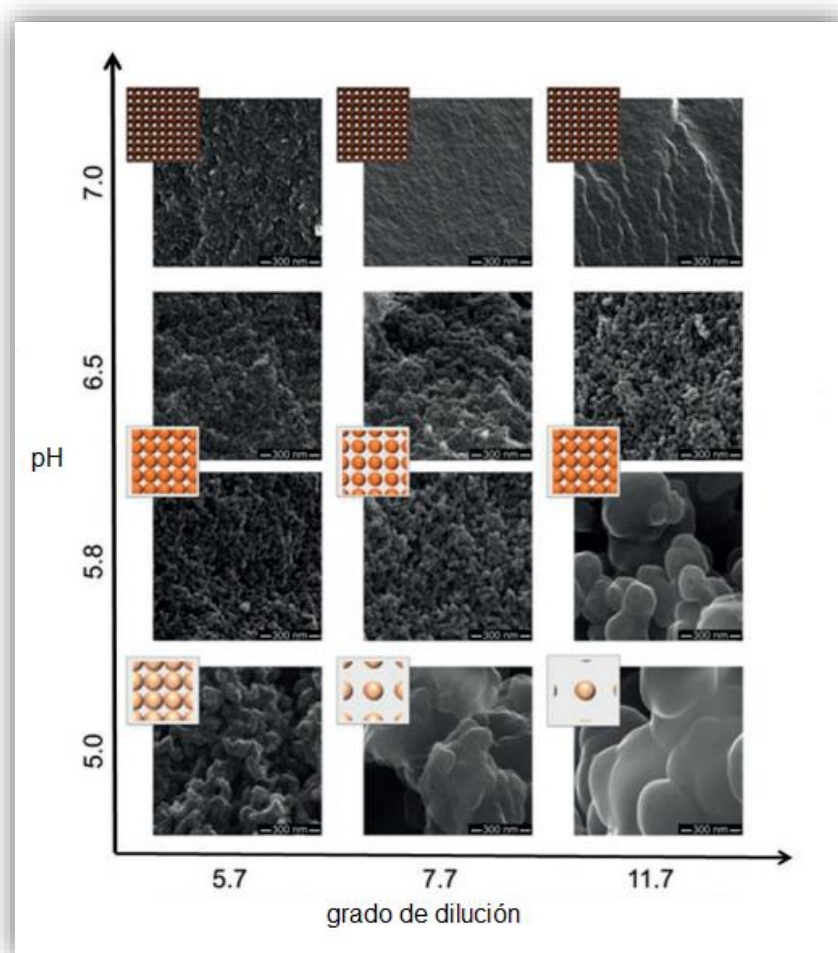


Figura 17. Micrografía SEM de xerogels de carbono obtenidos bajo diferentes condiciones de pH y grado de dilución. ⁽⁶⁷⁾

4.2. Secado

Como resultado de las etapas de gelación y curado, se obtiene un gel húmedo, el cual es sometido a un proceso de secado para eliminar el disolvente retenido dentro de su estructura. Existen tres métodos distintos para llevar a cabo esta etapa, de manera que la

técnica aplicada influye tanto en la morfología del gel seco que los nombres de los geles obtenidos son diferentes: ^{(20), (21), (58)}

- **Secado subcrítico:** permite obtener los denominados xerogels, geles densos cuyo microporosidad puede verse colapsada durante las tensiones producidas durante el secado.
- **Secado supercrítico:** este método de secado da lugar a los aerogels, los cuales conservan prácticamente la estructura original del gel de partida, gracias a que bajo las condiciones empleadas se consigue evitar el colapso de la estructura porosa.
- **Secado criogénico:** mediante este método de secado se obtienen los criogels, geles ligeros y mesoporosos, que al igual que los aerogels, conservan la estructura original del gel de partida.

En algunos casos, dependiendo del método de secado, es necesario llevar a cabo un paso previo de intercambio de disolvente. Normalmente, el disolvente acuoso se reemplaza por un disolvente orgánico, como metanol o acetona, mediante un procedimiento de lavado repetitivo, aunque también se puede calentar el disolvente durante esta etapa de lavado con el propósito de acelerar su velocidad de difusión y, por tanto, el intercambio. ^{(47), (57)}

En la Figura 18, se muestra el aspecto de la disolución precursora a medida que avanza el proceso de síntesis hasta obtener el gel seco.

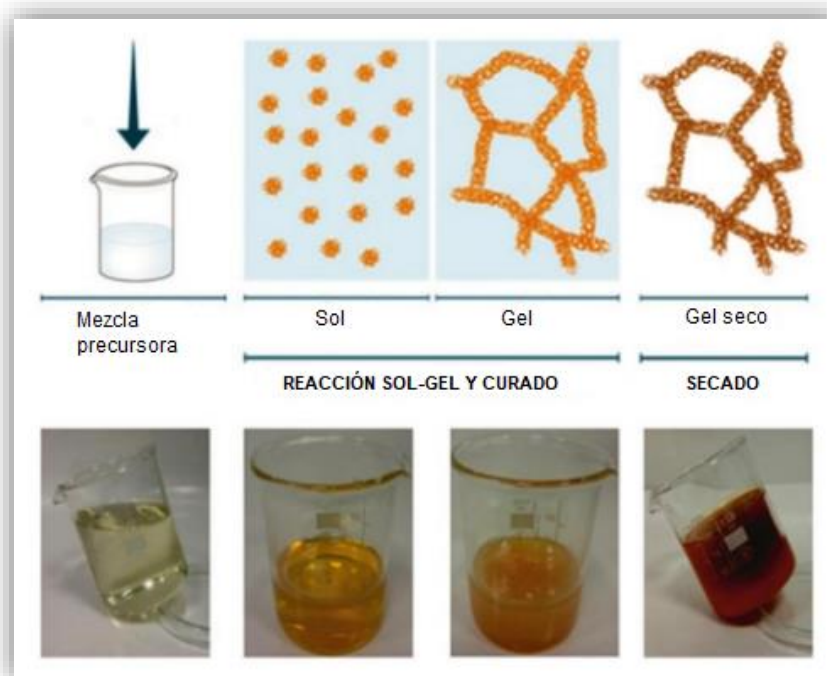


Figura 18. Evolución de la disolución precursora durante las distintas etapas de síntesis de los geles orgánicos. ⁽¹⁸⁾

4.2.1. Secado subcrítico

El secado de los geles orgánicos bajo condiciones subcríticas se basa en la evaporación del disolvente mediante el uso de un horno convencional bajo atmósfera de nitrógeno o aire, calentando a vacío o utilizando un horno microondas. ⁽⁵⁴⁾ A diferencia de otros tipos de secado, en el secado mediante condiciones subcríticas tiene lugar la formación de una interfase líquido-vapor en el interior del poro, de manera que cuando el disolvente que se encuentra en el interior de los poros del gel se evapora, éstos se ven sometidos a una elevada tensión que ocasiona el colapso parcial de la estructura. ⁽⁵⁵⁾

La evaporación del líquido del gel húmedo por aumento de temperatura o disminución de presión tiene lugar en tres etapas: ⁽⁶⁸⁾

- El gel se contrae ocupando el volumen que antes ocupaba el líquido. El líquido fluye desde el interior del gel hasta la superficie. A medida que avanza el secado, la red se vuelve más rígida y la tensión superficial en el líquido aumenta.
- La tensión superficial ya no es capaz de deformar la red y el cuerpo del gel se vuelve demasiado rígido para contraerse más. Además, debido a las elevadas tensiones la probabilidad de agrietamiento es máxima y la interfase líquido/vapor se retira del gel. Sin embargo, una película líquida permanece en las paredes de los poros, de manera que la mayor parte del líquido todavía se evapora de la superficie exterior del gel.
- En esta etapa, la película líquida se rompe, quedando el líquido en bolsas aisladas que solo puede salir de la red por difusión a través de la fase gaseosa.

En la Figura 19, se muestra una representación del menisco que aparecen en la interfase líquido-vapor en los geles orgánicos durante el secado en condiciones subcríticas.

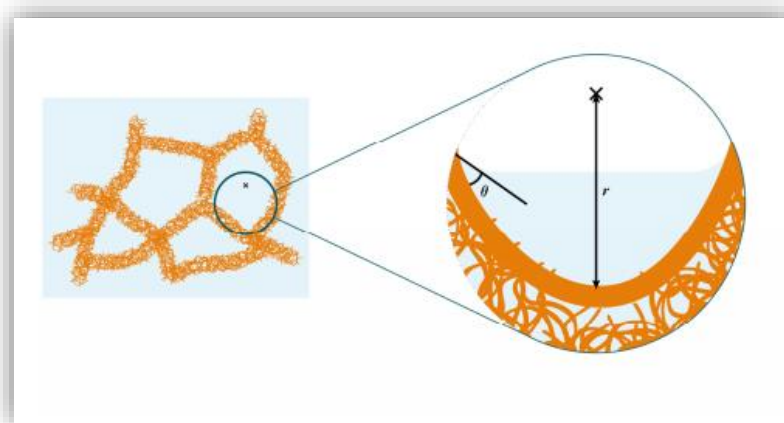


Figura 19. Representación del menisco que aparece en la interfase líquido-vapor durante el secado en condiciones subcríticas. ⁽¹⁹⁾

La presión producida por la interfase líquido/vapor (ΔP) durante la evaporación del disolvente viene determinada por la ecuación de Young-Laplace: ^{(19), (54)}

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{r}$$

donde γ es la tensión superficial, r el radio del poro del gel y θ el ángulo de mojabilidad (ángulo que forma el menisco con la superficie del poro).

En el caso de los geles orgánicos, los dos primeros términos de la ecuación se mantienen prácticamente constantes, así que la presión generada depende del tamaño de los poros, de manera que la presión será mayor cuanto menor sea el radio del poro.

Otro punto a tener en cuenta es que durante el secado los poros más grandes se vacían más rápido que los poros más pequeños, por lo que las paredes entre poros de diferente tamaño están sometidas a tensiones desiguales y se agrietan. Este fenómeno se representa en la Figura 20.

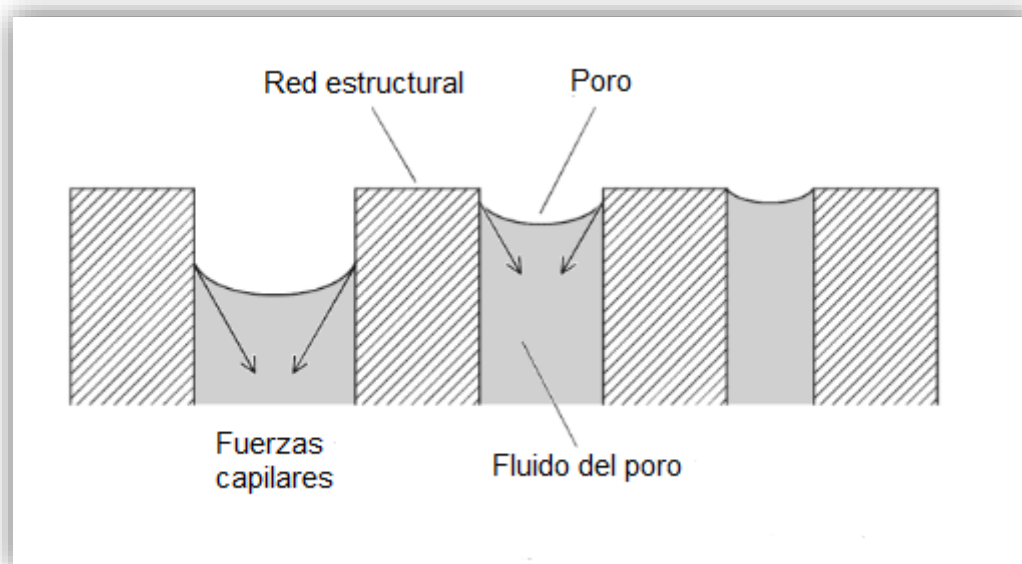


Figura 20. Contracción en poros de distintos tamaños a causa de las tensiones superficiales durante el secado. ⁽⁶⁸⁾

Para reducir las fuerzas capilares que ocasionan el colapso de la estructura porosa de los xerogeles durante el secado se lleva a cabo un intercambio del disolvente por otro que tenga una tensión superficial menor, como etanol, acetona, tolueno o t-butanol. ^{(69), (70)}

En la Tabla 4 se muestran los valores de la tensión superficial de los disolventes mencionados.

Tabla 4. Tensiones superficiales de algunos disolventes. ⁽⁷¹⁾

Disolvente	Tensión superficial (mN/m)
Agua	72,8
Etanol	22,9
Acetona	24,9
Tolueno	29,1
t-butanol	20,8

El grado de colapso de los poros durante el proceso de secado puede evitarse o minimizarse si la estructura es lo suficientemente fuerte, en términos de resistencia mecánica, para soportar las presiones capilares. Un ejemplo de esto es que al aumentar la proporción R/C, la resistencia mecánica de la estructura es mejorada y el colapso de la estructura porosa de los xerogels durante el secado disminuye. ⁽⁶⁵⁾

A pesar del inconveniente que supone el posible colapso de la estructura durante el secado, este método presenta una serie de ventajas: es más rápido, más simple y menos costoso en comparación con los otros métodos. ⁽⁴⁷⁾

4.2.2. Secado supercrítico

Con este método la contracción producida en la estructura durante el secado es mínima y los geles así formados, denominados aerogels, conservan gran parte de la textura porosa del gel de partida, además de tener áreas superficiales y volúmenes de poro más elevados en comparación con los xerogels. ⁽⁵⁷⁾

Este método se basa en la eliminación del disolvente a alta presión y temperatura, de manera que se lleva al disolvente por encima de su estado crítico de presión y temperatura, manteniendo una sola fase en todo momento. ⁽⁷²⁾ Este método conlleva un intercambio de disolvente en el que el agua se sustituye por otro disolvente orgánico, como la acetona, para posteriormente éste ser sustituido por CO₂, que finalmente se extrae en condiciones supercríticas. ⁽⁵²⁾ Este doble intercambio de disolvente es importante debido a la insolubilidad entre el CO₂ y el agua, de manera que previamente es necesario intercambiar el agua por

un disolvente orgánico que si sea miscible con el CO₂.⁽⁴⁷⁾ Generalmente se utiliza la acetona como disolvente de intercambio en la mayoría de los geles húmedos debido a su baja tensión superficial y su bajo punto de ebullición, reduciéndose así la contracción de los geles durante el secado.⁽⁶⁵⁾

También es posible realizar el secado por eliminación directa del disolvente orgánico, evitando de esta manera el paso de intercambio con CO₂.⁽⁵⁵⁾ Algunos de los disolventes utilizados en el secado supercrítico por eliminación directa del disolvente orgánico son la acetona, el etanol y el isopropanol, entre otros.^{(73), (74), (75)}

El procedimiento que se lleva a cabo mediante el secado bajo condiciones supercríticas es el siguiente:⁽⁷²⁾

- La disolución se comprime y se calienta por encima de su temperatura y presión críticas (T_c y P_c), evitando así la interfase líquido/vapor.
- Una vez seco el gel, el sistema se despresuriza lentamente hasta llegar a presión atmosférica.
- Por último, se enfría hasta temperatura ambiente.

En la Tabla 5 se muestran los parámetros críticos de algunos disolventes utilizados como fluidos supercríticos.

Tabla 5. Parámetros críticos de algunos disolventes.⁽⁷²⁾

Disolvente	P_c (atm)	T_c (°C)
CO ₂	70	31
Metanol	77	240
Etanol	62	243
Acetona	46	235
H ₂ O	216	374

A pesar de que la principal ventaja de este método es que la estructura no está sujeta a ninguna fuerza superficial, produciéndose una contracción mínima, es posible que si tenga lugar alguna contracción tras el secado supercrítico. Esto puede producirse por una

eliminación incompleta de agua y del disolvente orgánico en el intercambio de disolvente, que origina tensiones superficiales residuales.⁽⁶⁵⁾ De cualquier manera, el secado bajo condiciones supercríticas es el mejor método para minimizar el colapso de la estructura porosa de los geles durante la etapa de secado.

4.2.3. Secado criogénico

Este método se basa en la congelación y posterior eliminación del disolvente por sublimación, evitando la interfase líquido-vapor.⁽⁵⁹⁾ Se trata de un proceso de tres pasos:⁽⁶⁵⁾

- El gel húmedo se congela con la finalidad de que el líquido presente en el material se convierta en hielo.
- Posteriormente, la disolución acuosa congelada se elimina del gel por sublimación bajo condiciones reducidas de presión (deben ser inferiores a la presión de vapor del disolvente congelado a la temperatura considerada).
- Por último, se produce la desorción de moléculas de disolvente residuales que fueron adsorbidas en la superficie sólida, sublimando el disolvente residual atrapado dentro del gel y dejando como resultado un criogel seco.

Antes de congelar el gel húmedo, es muy importante intercambiar el agua por otro disolvente que no presente cambios considerables de densidad al congelarse, puesto que la expansión de la disolución acuosa en el interior de los poros no solo puede originar la destrucción de la estructura del gel, sino que también puede provocar la formación de poros muy grandes o megaporos como resultado del crecimiento de cristales de hielo dentro de la estructura.⁽⁴⁷⁾

El disolvente más empleado para realizar el intercambio es el t-butanol.^{(47), (76), (77)} Esto es debido a que el cambio de densidad del t-butanol por congelación ($\Delta\rho = -3,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ a 299K) es mucho menor que el del agua ($\Delta\rho = -7,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ a 273K).⁽⁷⁸⁾ Así mismo, la presión de vapor del t-butanol es mucho mayor que la del agua, reduciéndose el tiempo de secado.⁽⁵³⁾

Como se ha podido ver, la elección del método de secado determina las propiedades texturales y estructurales de los geles de carbono. En la Tabla 6 se exponen las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos descritos.

A partir de este punto, el trabajo hará referencia únicamente a los aerogeles y xerogeles de carbono.

Tabla 6. Resumen de las ventajas y desventajas de los xerogeles, aerogeles y criogeles.

Método de secado	Tipo de material	Ventajas	Desventajas
Subcrítico	Xerogel	Método sencillo, rápido y económico	Presencia de fuerzas capilares que destruyen parte de la porosidad inicial
		Se pueden conseguir elevadas superficies específicas y volumen de poros	
Supercrítico	Aerogel	No se produce colapso de la estructura porosa, preservando las propiedades texturales	Requiere altas temperaturas y presiones
			Coste extremadamente alto
			Requiere largos periodos de tiempo para llevarlo a cabo
Criogénico	Criogel	Se produce poco colapso de la estructura porosa	Alto costo, largos tiempos de realización y método complejo
		Se obtienen materiales con mayor diámetro de poro	Con geles acuosos, es imprescindible intercambiar el disolvente

4.3. Carbonización

La carbonización o pirólisis es la rotura de enlaces químicos mediante el uso únicamente de energía térmica. Esta etapa transforma el gel orgánico seco en una estructura de carbono relativamente puro al eliminar cualquier óxido y grupos hidrogenados contenidos en el gel a una temperatura elevada. Se diferencia de otros procesos de altas temperaturas, como la combustión, en que no implica reacciones con oxígeno, agua o cualquier otro reactivo. ^{(55), (65)} La carbonización se lleva a cabo en un horno tubular bajo un flujo constante y moderado ($\sim 200 \text{ cm}^3/\text{min}$) de un gas inerte, como N_2 , Ar o He, ^{(27), (79), (80)} a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora, y posteriormente, a una temperatura fija comprendida

entre 600 y 2100 °C. ⁽⁴⁷⁾ En cuanto a las velocidades de calentamiento, generalmente se utilizan velocidades por debajo de 10 °C/min, e incluso se han realizado procesos de carbonización utilizando varias etapas de calentamiento a velocidades distintas. ^{(47), (81)} Sin embargo, se ha comprobado que es posible obtener xerogeles de carbono aplicando velocidades de calentamiento en la etapa de carbonización de hasta 50 °C/min sin comprometer la estructura porosa del gel. ⁽²⁶⁾ La Figura 21 es una muestra de cómo varía la superficie específica BET y el tiempo para alcanzar la temperatura de carbonización con la velocidad de calentamiento.

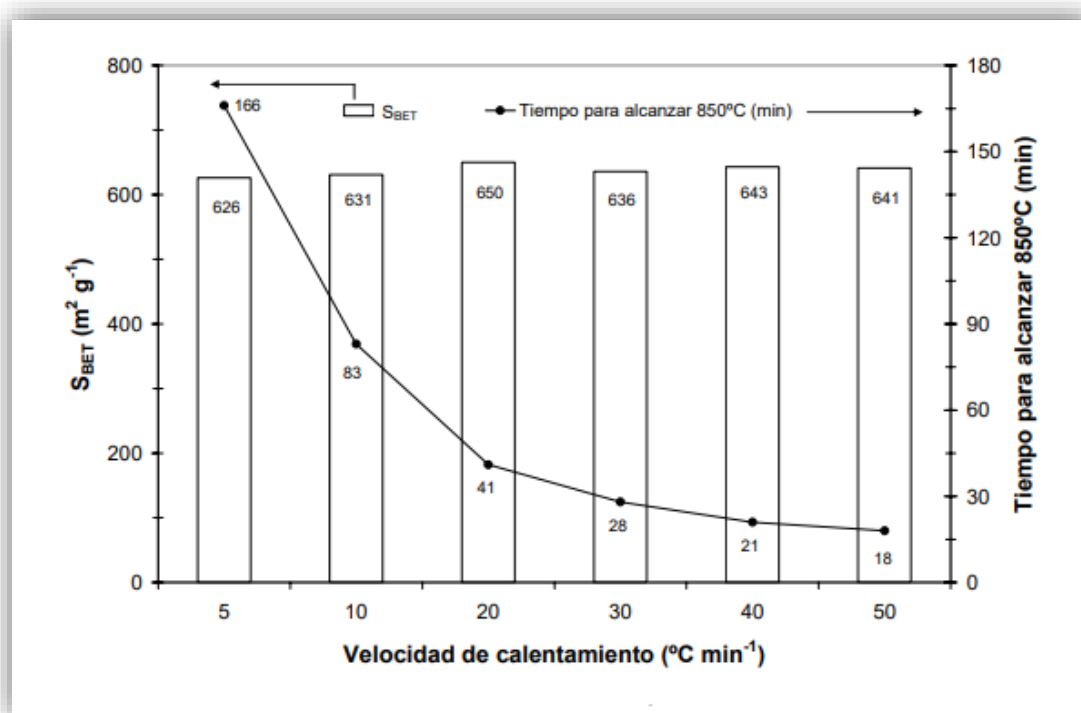


Figura 21. Variación de la superficie específica BET de xerogeles de carbono y del tiempo para alcanzar la temperatura de carbonización de 850 °C con la velocidad de calentamiento. ⁽²⁶⁾

La etapa de carbonización de los geles orgánicos se puede dividir en dos etapas diferenciadas: ⁽⁵⁴⁾

- En una primera etapa, hasta 165 °C, tiene lugar la desorción del disolvente y de los posibles residuos procedentes de los precursores orgánicos utilizados durante la síntesis del gel.
- En una segunda etapa, comprendida entre 400 °C y 600 °C, a temperaturas bajas se produce la ruptura de los enlaces C-O mientras que a temperaturas altas se produce la de los enlaces C-H.

La meso-macroporosidad viene determinada por las etapas de gelación, curado y secado, mientras que la microporosidad se desarrolla principalmente durante la etapa de carbonización. ⁽⁶⁵⁾ Además, se produce un aumento del volumen de mesoporos y, sobre todo, de microporos, de manera que el área superficial aumenta. ⁽²¹⁾ Así mismo, temperaturas de carbonización más altas tienden a reducir las áreas superficiales y el volumen específico, disminuyendo este último con un aumento de la temperatura de carbonización entre 800 °C y 900 °C, sin verse afectado a temperaturas más altas. ⁽⁴⁷⁾

En conclusión, son numerosos los parámetros que juegan un papel importante durante la etapa de carbonización puesto que afectan a las propiedades texturales de los geles, siendo algunos de ellos la naturaleza y flujo del gas, la temperatura del proceso y la velocidad de calentamiento.

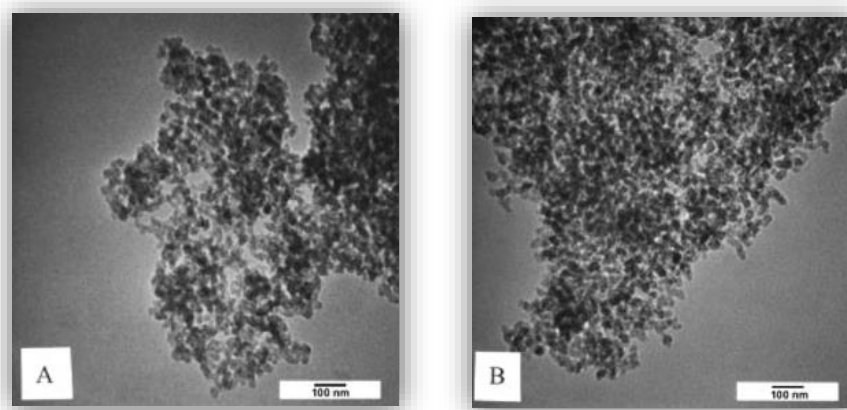


Figura 22. Micrografías TEM de dos xerogeles de carbono obtenidos por carbonización a: A) 600 °C y B) 1200 °C. ⁽⁴⁷⁾

5. Procesos de dopado

La síntesis de estos materiales mediante el proceso sol-gel tiene la ventaja de que permite la incorporación de especies metálicas en la estructura de carbono, aprovechando la textura porosa para lograr una buena dispersión y estabilidad de las nanopartículas metálicas en la porosidad de la matriz carbonosa, y así ofrecer la oportunidad de modificar su conductividad, actividad catalítica o comportamiento de adsorción. ⁽⁵⁹⁾ Esto permite obtener aerogeles y xerogeles de carbono con propiedades mejoradas de manera que sean más adecuados para una determinada aplicación.

Los aerogeles y xerogeles de carbono poseen unas determinadas propiedades que los hacen excelentes soportes para llevar a cabo procesos de dopado con metales. Algunas de estas propiedades son: ⁽⁵⁴⁾

- Poseen una estructura carbonosa resistente en medio ácido y básico, además de ser estable a altas temperaturas.
- Es posible adaptar su estructura porosa a las necesidades de una determinada aplicación.
- Pueden obtenerse de distintas formas (monolitos, polvo, esferas, etc.)
- La naturaleza química de su superficie puede modificarse.
- El metal puede ser recuperado de manera fácil y sencilla, únicamente quemando el soporte, aspecto a considerar cuando el metal que se utiliza es caro.

Se han sintetizado aerogels y xerogels de carbono dopados con cobalto, cobre, hierro, manganeso, zinc, ⁽⁸²⁾ cerio, zirconio, ⁽⁸³⁾ níquel, ⁽⁸⁴⁾ lantano ⁽⁸⁵⁾ y bismuto, ⁽⁸⁶⁾ entre otros. En la Figura 23 se muestran varias micrografías SEM de aerogels de carbono dopados con diversos metales.

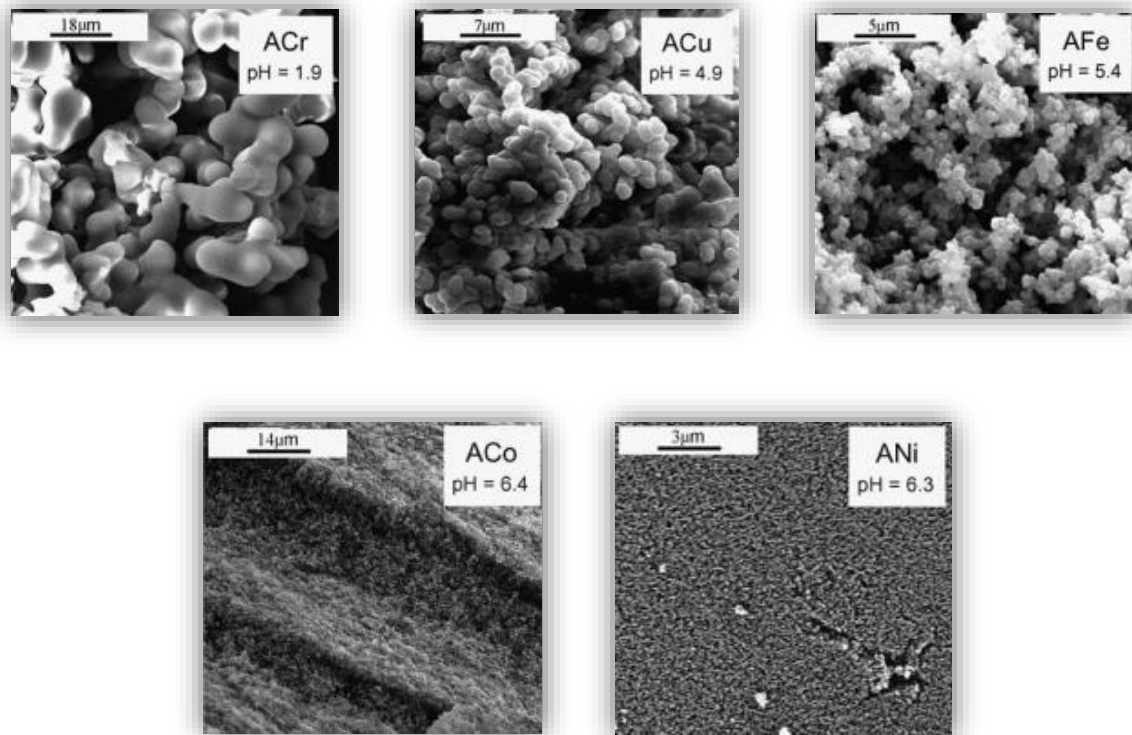


Figura 23. Micrografías SEM de aerogels de carbono dopados con cromo, cobre, hierro, cobalto y níquel. ⁽²⁷⁾

Existen tres estrategias principales mediante las cuales se pueden introducir los metales dentro de la estructura del material carbonoso: ⁽²⁷⁾, ⁽⁵⁹⁾, ⁽⁷²⁾

- La primera consiste en disolver el precursor metálico en la mezcla inicial de resorcinol-formaldehído.

- La segunda consiste en emplear un derivado del resorcinol que contenga un grupo que permita el intercambio iónico, como por ejemplo, el ácido 2,4-dihidroxibenzoico o ácido β -resorcílico.
- La tercera consiste en depositar superficialmente el precursor metálico en el aerogel o xerogel de carbono.

En cuanto a la primera estrategia, se han sintetizado aerogeles de carbono dopados con Ce y Zr disolviendo sus respectivos nitratos, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, en la disolución inicial de resorcinol/formaldehído, obteniendo como resultado aerogeles de carbono dopados con Zr altamente microporosos mientras que los dopados con Ce tienen una microporosidad poco desarrollada.⁽⁸³⁾ También se han sintetizado aerogeles de carbonos dopados con Pt, Pd y Ag, sustituyendo el catalizador Na_2CO_3 por $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, PdCl_2 y AgOOC-CH_3 , respectivamente.^{(87), (88)} Así mismo, aerogeles de carbono dopados con Co, Mn y Cu fueron sintetizados a partir de sus correspondientes acetatos.^{(89), (90)} En la Figura 24 se muestran dos micrografías SEM de un aerogel orgánico dopado con La y otras dos de un aerogel de carbono dopado con La.

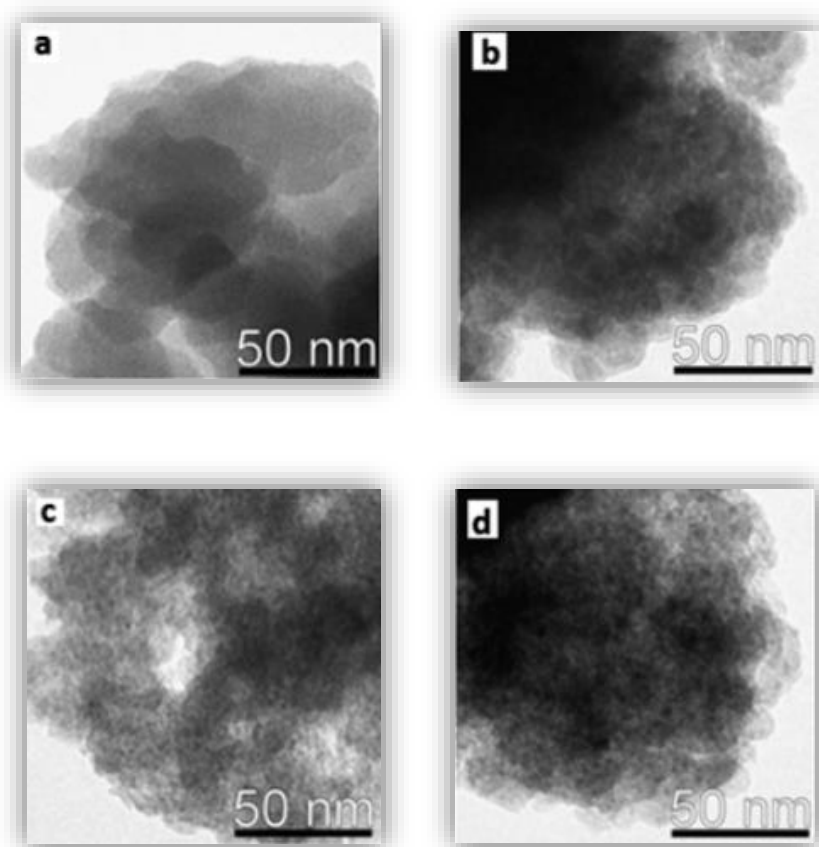


Figura 24. Micrografías SEM de un aerogel orgánico dopado con La (a y b) y de un aerogel de carbono dopado con La (c y d).⁽⁹¹⁾

Con respecto a la segunda estrategia, consiste en intercambiar el precursor metálico catiónico por otro presente en el soporte. ⁽⁵⁴⁾ Para ello, se ha empleado el ácido β -resorcílico en el proceso de formación del gel, así como carbonato potásico como catalizador, produciendo hidrogeles dopados con potasio. Los iones metálicos deseados, como Cu, Co o Ni, reemplazan al potasio mediante un proceso de intercambio iónico, siendo posteriormente secados y carbonizados para obtener los correspondientes aerogels de carbono dopados con metal. ^{(92), (93)} El esquema de la síntesis sol-gel para la obtención de aerogels de carbono dopados con metales mediante intercambio iónico empleando un derivado del resorcinol está representando en la Figura 25.

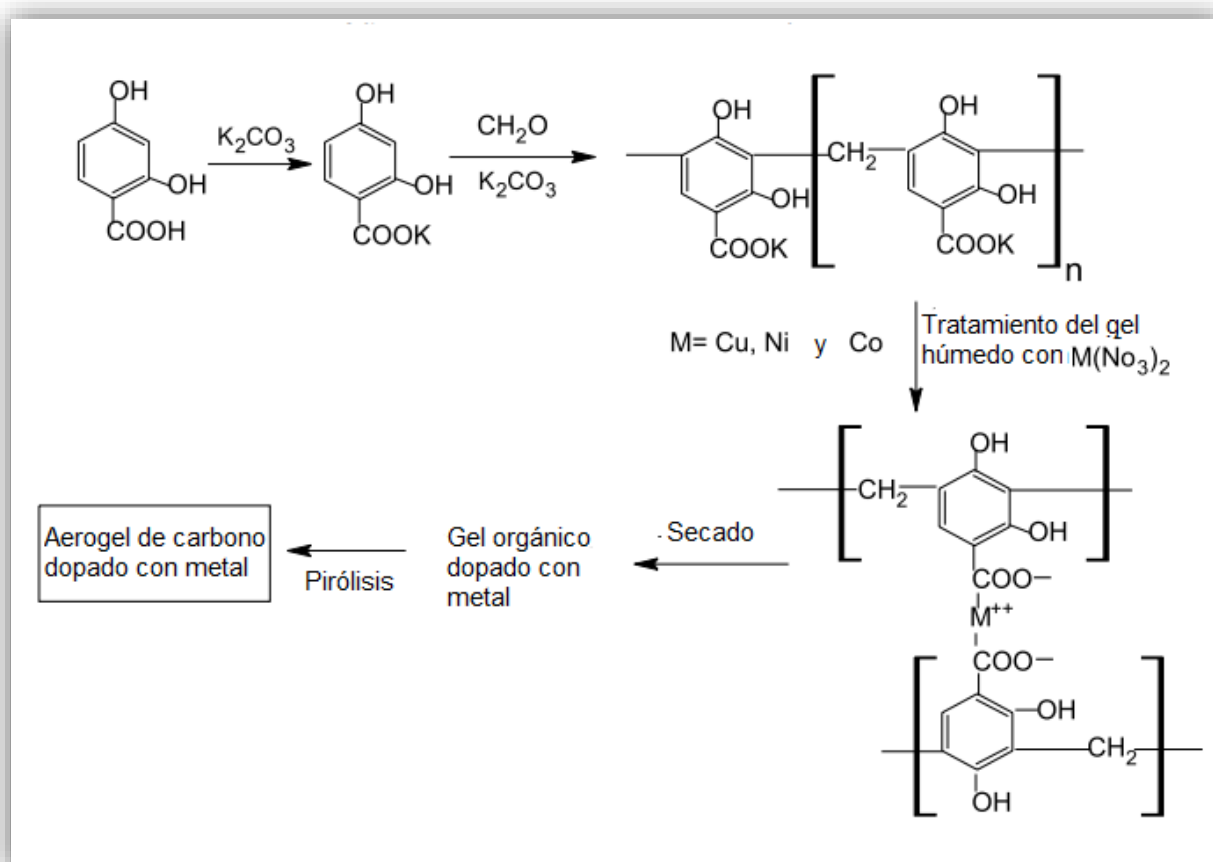


Figura 25. Mecanismo de síntesis de aerogels de carbono dopados con metales a partir de ácido β -resorcílico. ⁽⁹²⁾

Finalmente, en relación a la última estrategia, la deposición del precursor metálico en el aerogel o xerogel de carbono puede llevarse a cabo mediante distintos métodos, entre ellos, impregnación húmeda incipiente, adsorción, pulverización catódica, sublimación y deposición supercrítica. ⁽⁵⁹⁾ A continuación se explican algunos ejemplos.

Aerogeles de carbono dopados con Mn fueron sintetizados empleando dos métodos de impregnación húmeda. En un primer método, se prepararon aerogeles de carbono dopados con Mn mediante impregnación utilizando aerogel de carbono monolítico con un contenido de manganeso variable. En el segundo método, con fines comparativos, se preparó un aerogel de carbono dopado con Mn con un contenido fijo de manganeso mediante impregnación utilizando aerogel de carbono en polvo.⁽⁹⁴⁾ El proceso seguido en cada uno de los dos métodos se resume a continuación, mostrándose un esquema del procedimiento en la Figura 26:

- **Método 1:** mediante el proceso sol-gel se preparó el gel orgánico resorcinol-formaldehído, siendo carbonizado posteriormente para obtener el aerogel de carbono monolítico. El aerogel de carbono monolítico se empapó en una solución de etanol con el precursor de manganeso, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, durante 6 horas, utilizando una concentración molar del precursor de manganeso en etanol entre 20 y 120 mmol/l. Una vez impregnado el aerogel de carbono monolítico se secó a 80 °C durante 12 horas y se calcinó a 250 °C durante 5 horas para obtener el aerogel de carbono monolítico dopado con Mn, que finalmente se trituró para obtener el aerogel de carbono en polvo dopado con Mn.
- **Método 2:** al igual que en el método 1, se preparó el gel orgánico resorcinol-formaldehído mediante el proceso sol-gel, siendo carbonizado posteriormente para obtener el aerogel de carbono monolítico. En este caso, el aerogel de carbono monolítico se trituró para obtener el aerogel de carbono en polvo. Seguidamente se realizó la impregnación con Mn, añadiendo gota a gota sobre el aerogel de carbono en polvo una solución de etanol con el precursor de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que posteriormente se secó y calcinó en las mismas condiciones que en el método 1, para obtener el aerogel de carbono dopado con Mn.

También se ha utilizado el método 2 para obtener aerogeles de carbono dopados con Co, utilizando para realizar la impregnación una disolución de agua en la que previamente se disolvió una cantidad apropiada del precursor de cobalto, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.⁽⁸²⁾

Para obtener xerogeles de carbono dopados con Bi, se ha empleado el proceso sol-gel para obtener el gel orgánico, siendo posteriormente secado y sometido al correspondiente tratamiento térmico. Seguidamente, se sumerge durante un día el xerogel de carbono tratado térmicamente en una solución compuesta por $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en ácido acético. Una vez secado mediante condiciones ambientales se carboniza, obteniéndose el correspondiente xerogel de carbono dopado con Bi.⁽⁸⁶⁾

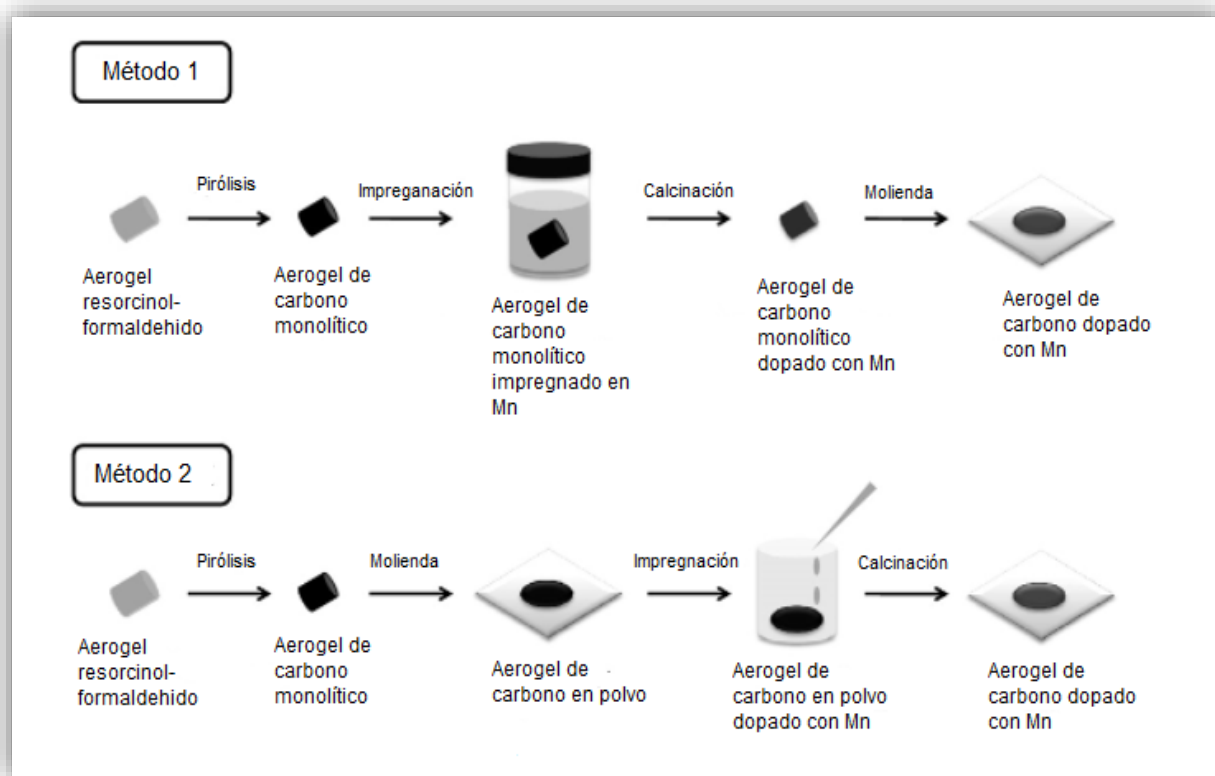


Figura 26. Procedimiento esquemáticos de los dos métodos utilizados para sintetizar aerogels de carbono dopados con Mn. ⁽⁹⁴⁾

Así mismo, se han obtenido aerogels de carbono dopados con Ru a partir del método de deposición en fluidos supercríticos. ⁽⁹⁵⁾ Este método tiene lugar en tres etapas principales: ⁽⁹⁶⁾

- Disolución del precursor metálico en el fluido supercrítico.
- Adsorción del precursor metálico desde la fase fluida en la que está disuelto hacia el sustrato sólido.
- Después de la impregnación del sustrato con el precursor, se produce la conversión del precursor metálico adsorbido sobre el sustrato a su forma metálica.

Por otro lado, se han preparado xerogels de carbono dopados con platino empleando el método de adsorción electrostática. ⁽⁹⁷⁾ Este método consiste en poner en contacto una solución que contenga el precursor en exceso con el gel de carbono a un pH inicial determinado. ⁽⁵⁴⁾ La adsorción electrostática requiere que el pH de la solución sea diferente del PZC (punto de carga cero) del soporte para crear sitios de adsorción en forma de grupos hidroxilo superficiales cargados. ⁽⁹⁸⁾ En soluciones con valores de pH por debajo de su PZC el soporte adsorbería aniones como el hexacloroplatinato, $(PtCl_6)^{2-}$, mientras que a pH por

encima del PZC el mismo soporte adsorbería cationes como la tetraaminoplatino, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.⁽⁹⁷⁾

Otra manera de introducir metales en la estructura es mediante la inmovilización de complejos de metales de transición con ligandos de diferente tipo. Un ejemplo de ello es el anclaje de un complejo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ en xerogels de carbono.⁽⁹⁹⁾ El complejo salen de Mn(III) se inmovilizó directamente sobre los soportes poniendo a reflujo durante 30 horas 1 g del xerogel de carbono con 100 mg del complejo en 150 cm³ de acetona. Con el fin de eliminar cualquier complejo adsorbido físicamente se sometieron los materiales resultantes a una extracción Soxhlet con acetona durante 12 horas, y finalmente se secaron a 120 °C. En la Figura 27 se muestra un esquema de las posibles reacciones que pueden tener lugar entre los grupos hidroxilo del complejo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ y los grupos superficiales del xerogel de carbono.

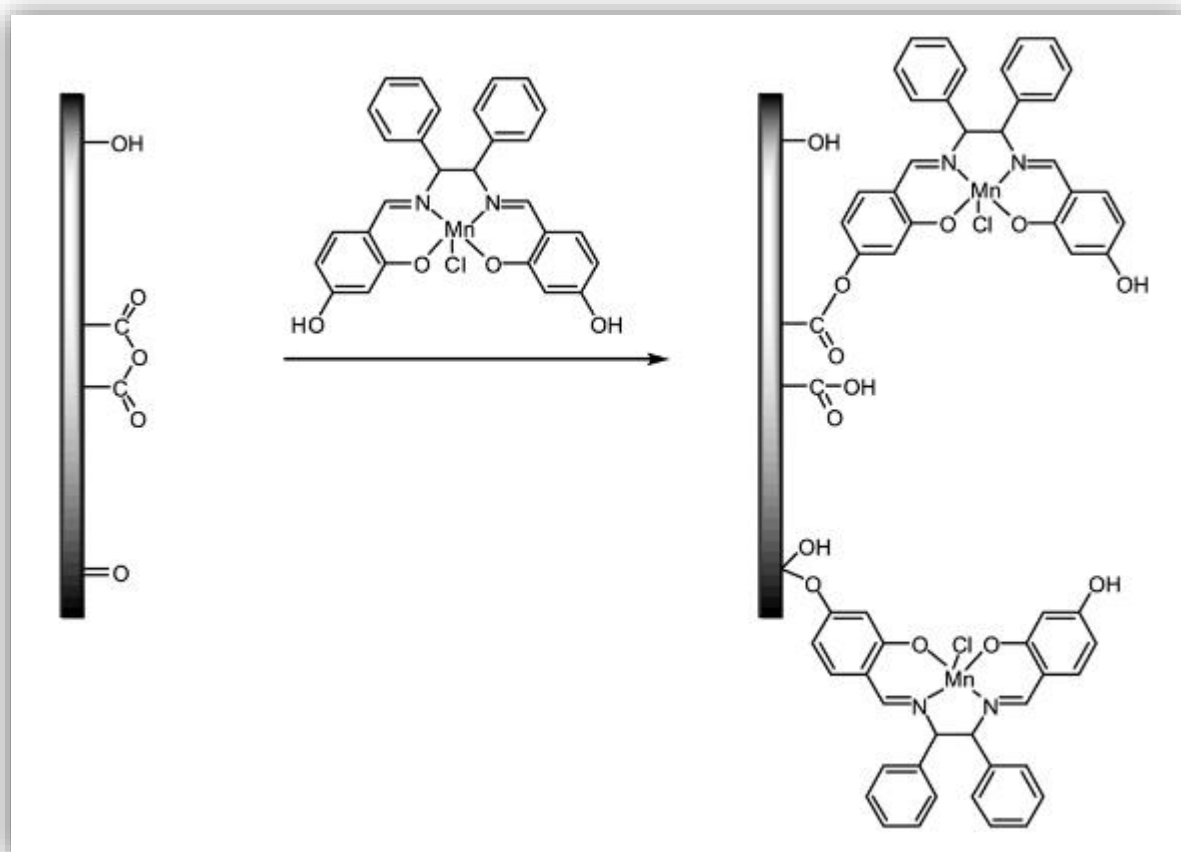


Figura 27. Esquema de las reacciones que pueden ocurrir entre los grupos hidroxilo del complejo metálico y los grupos superficiales del xerogel de carbono.⁽⁹⁹⁾

5.1. Otros tratamientos secundarios

Además de los procesos de dopado, existen otros tratamientos secundarios que permiten modificar las propiedades porosas y químicas de los aerogeles y xerogeles de carbono. Entre ellos se encuentran la activación, la oxidación o la introducción de aditivos.

- **Activación:** los procesos de activación permiten aumentar el área superficial de los aerogeles y xerogeles de carbono hasta 2000-3000 m²/g, así como conseguir incrementar el volumen de poros estrechos formado durante el proceso de síntesis sol-gel. ⁽¹⁹⁾ Existen dos tipos o métodos de activación: química y física. En cuanto a la activación química, es una de las técnicas más empleadas para incrementar la microporosidad de los materiales de carbono y consiste en impregnar el material carbonoso de agentes activantes a temperaturas entre 400 y 800 °C. ^{(21), (28)} Algunos de los agentes químicos activantes más empleados son KOH, ZnCl₂ y H₃PO₄. ^{(21), (100)} ⁽¹⁰¹⁾ En la Figura 28 se muestra la micrografía SEM de un aerogel de carbono que ha sido sometido a un tratamiento de activación química. Por otro lado, la activación física consiste en someter al material carbonoso a altas temperaturas (entre 700 y 1000 °C) en presencia de un gas o vapor activante, siendo los más utilizados CO₂, vapor de agua o aire. ⁽²¹⁾

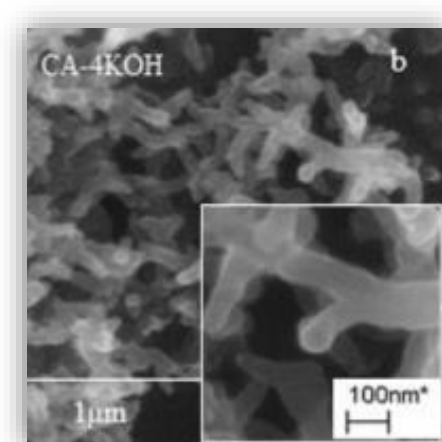


Figura 28. Micrografía SEM de un aerogel de carbono activado químicamente. ⁽¹⁰⁰⁾

- **Oxidación:** consiste en introducir grupos oxigenados en la estructura del aerogel o xerogel de carbono. Para ello, se emplean agentes oxidantes en fase líquida, como ácido nítrico, peróxido de hidrógeno o persulfato de amonio, y en fase gaseosa como oxígeno, ozono, aire, vapor de agua, dióxido de carbono o óxidos de nitrógeno. Las especies oxigenadas que se introducen en la superficie del material, así como las

posibles modificaciones en las propiedades texturales, dependerán del tipo de agente oxidante utilizado. ⁽³²⁾

- **Introducción de aditivos:** los aditivos más habituales son los surfactantes iónicos, que pueden ser aniónicos o catiónicos. En el caso de los surfactantes aniónicos, se produce repulsión electrostática entre los aniones de resorcinol formados durante la reacción de adición y la superficie de la micela, dando lugar a una ralentización del proceso. Esto provoca que la estructura polimérica resultante sea menos compacta y con tamaños de poros más grandes. Ocurre lo contrario con los surfactantes catiónicos, ya que las cabezas hidrófilas de las micelas están cargadas positivamente, pudiendo interactuar por atracción electrostática con los aniones de resorcinol formados durante la reacción de adición, de modo que la estructura polimérica formada es más compacta. ^{(18), (19)} La Figura 29 es una demostración del funcionamiento de los surfactantes en la reacción sol-gel.

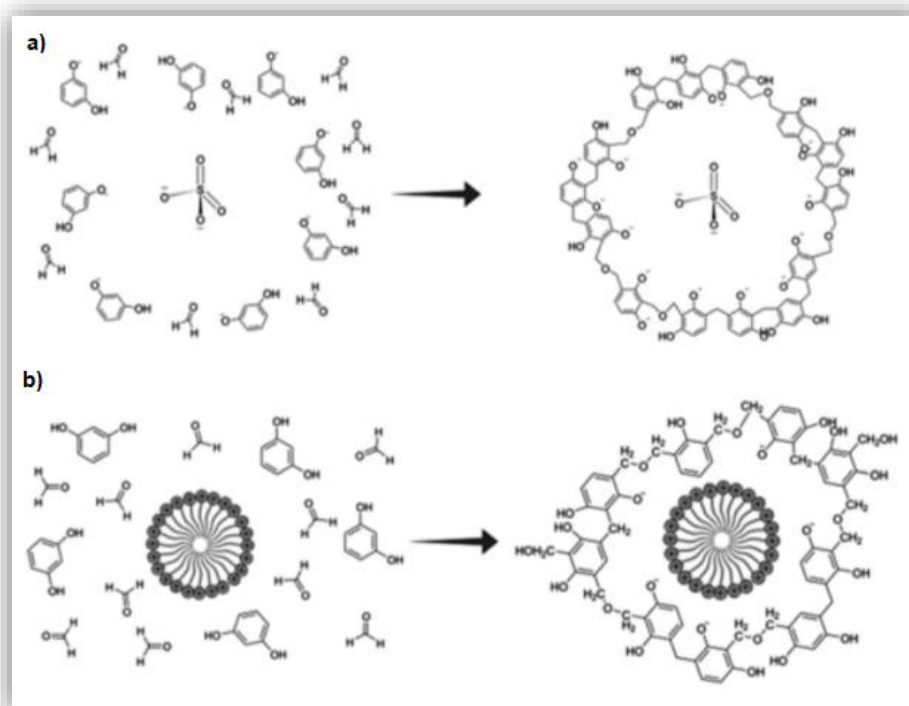


Figura 29. Efecto de la adición de surfactantes aniónicos (a) y catiónicos (b). Los surfactantes aniónicos dispersan los aniones de resorcinol, mientras que los surfactantes catiónicos los concentran. ⁽¹⁸⁾

En una publicación se estudia la mejora de la porosidad de xerogels de carbono mediante el uso de aditivos ⁽¹⁰²⁾, en concreto sulfato de sodio como surfactante aniónico, bromuro de hexadeciltrimetilamonio como surfactante catiónico y Span80 como surfactante no iónico. Se observó que la adición de sulfato de sodio provoca

cierta lentitud en el desarrollo de entrecruzamientos debido a las fuerzas repulsivas producidas entre los aniones del aditivo y los aniones del resorcinol, dando como resultado la formación de clusters más grandes. Por otro lado, la adición de bromuro de hexadecilmetilamonio da lugar a fuerzas de atracción entre los cationes del aditivo y los aniones del resorcinol, de modo que los entrecruzamientos ocurren cerca del catión, produciendo un aumento de la interacción química entre el surfactante y la estructura polimérica. Finalmente, con la adición de Span 80, tiene lugar una reacción de policondensación entre este aditivo y el resorcinol, reduciéndose la cantidad de resorcinol disponible, es decir, el efecto que causa este aditivo es similar al de disminuir la proporción R/F. La Figura 30 muestra el efecto de los distintos surfactantes en la porosidad de xerogels de carbono.

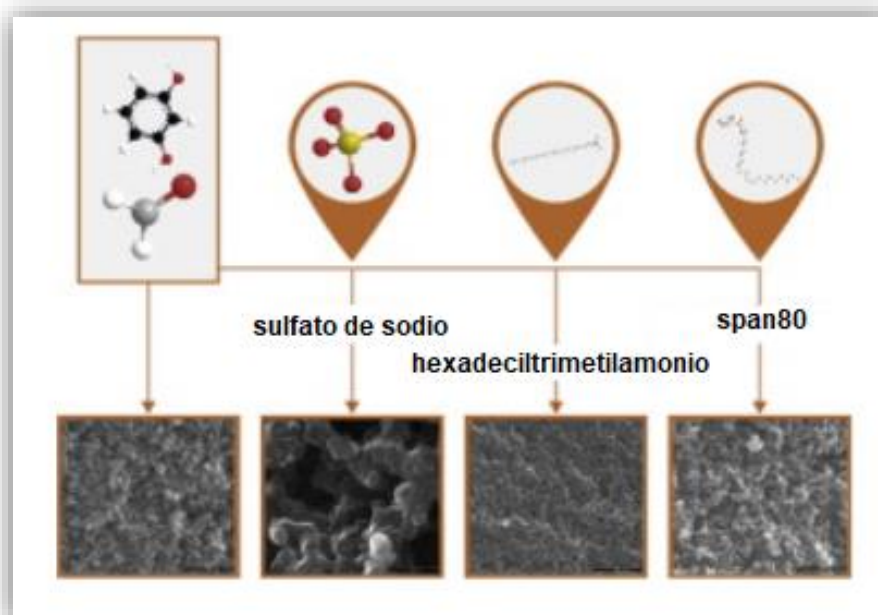


Figura 30. Micrografías SEM de xerogels de carbono después de la adición de sulfato de sodio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio y Span80. ⁽¹⁰²⁾

6. Aplicaciones

Los aerogels y xerogels de carbono dopados con metales han sido empleados en el almacenamiento de hidrógeno, en el almacenamiento de energía como electrodos en supercondensadores y baterías ion-litio, en procesos de adsorción y en catálisis, como soporte de catalizadores. A continuación se muestran más en detalle las aplicaciones de estos materiales.

6.1. Catálisis

Numerosos aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales han sido empleados como soporte de catalizadores en diferentes procesos catalíticos. En catálisis se suele diferenciar entre catálisis homogénea cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que la mezcla de reacción, es decir, catalizador y reactivos constituyen una sola fase, y catálisis heterogénea cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente de la mezcla de reacción. En la Tabla 7 se presentan las ventajas y desventajas de la catálisis homogénea frente a la catálisis heterogénea.

Tabla 7. Características de la catálisis homogénea y heterogénea. ⁽⁷²⁾

Característica	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Actividad (en relación con el % de metal)	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Variable
Condiciones de reacción	Suaves	Variables
Vida útil del catalizador	Variable	Larga
Sensibilidad frente al envenenamiento del catalizador	Baja	Alta
Problemas de difusión	Ninguno	Pueden ser importantes
Recuperación del catalizador	No	Sí
Reutilización del catalizador	No	Sí, es posible

La mayoría de las aplicaciones de los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales usados en catálisis se centran en procesos heterogéneos, ya que en catálisis heterogénea es posible la recuperación y la reutilización del catalizador. Para que el metal se pueda alojar correctamente y se disponga de espacio para la adsorción y desorción de los reactivos y productos es necesario que los aerogeles y xerogeles de carbono posean una elevada mesoporosidad con poros anchos, además de un área superficial elevada que permita mejorar la dispersión de la fase activa. ⁽¹⁹⁾

Los primeros estudios que abordaron el comportamiento catalítico de aerogels de carbono dopados con metales analizaron el comportamiento de aerogels de carbono monolíticos dopados con cromo, molibdeno y óxido de tungsteno en la reacción de isomerización del 1-buteno y el comportamiento de aerogels de carbono dopados con platino en la reacción de combustión del tolueno. ⁽²⁷⁾ También se han empleado aerogels de carbono dopados con platino, cromo, molibdeno y volframio en la reacción de aromatización del n-hexano. ^{(80), (103)} Por otro lado, se estudió el comportamiento de aerogels de carbono dopados con molibdeno en la reacción de hidrogenación de ácido acético, encontrándose que la presencia de molibdeno mejora la actividad catalítica del aerogel de carbono en dicha reacción. ⁽¹⁰⁴⁾ De la misma manera, se sintetizaron aerogels de carbono dopados con cobalto para la eliminación de contaminantes orgánicos mediante la activación catalítica de peroximonosulfato en agua. ⁽¹⁰⁵⁾ Así mismo, aerogels de carbono dopados con paladio, níquel y europio han sido empleados como catalizadores recuperables en las reacciones orgánicas de Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, hidroxicarbonilación de haluros de arilo, Sonogashira y adición de Michael. ⁽⁷²⁾ Esta última reacción, la reacción de adición de Michael, también ha sido estudiada empleando aerogels de carbono dopados con lantano, cerio, praseodimio y neodimio en la adición de Michael del 2-oxociclopentanocarboxilato de etilo con 3-buten-2-ona. ⁽⁹¹⁾ En la Figura 31 se muestra el esquema de reacción de adición de Michael del 2-oxociclopentanocarboxilato de etilo con 3-buten-2-ona empleando aerogels de carbono dopados con lantánidos.

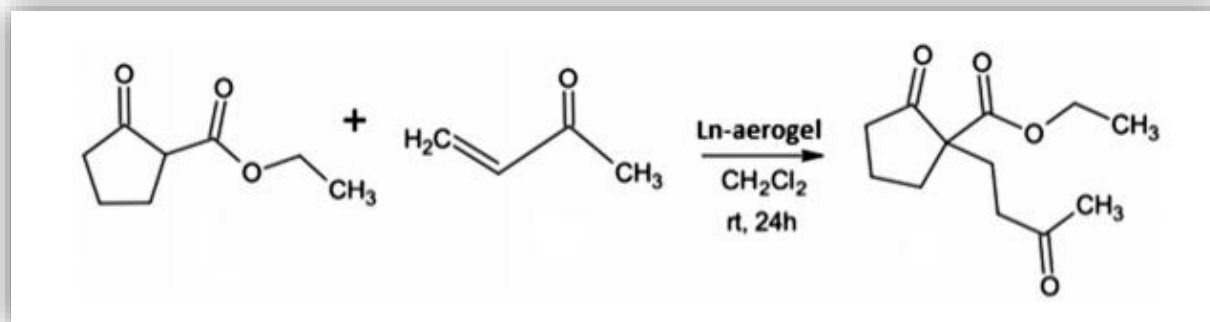


Figura 31. Reacción de adición de Michael del 2-oxociclopentanocarboxilato de etilo con 3-buten-2-ona en presencia de aerogels de carbono dopados con lantánidos (La, Ce, Nd, Pr). ⁽⁹¹⁾

En cuanto a los xerogels, se han empleado xerogels de carbono dopados con cobalto, cerio y níquel en la oxidación húmeda catalítica con aire de fenol. ⁽¹⁰⁶⁾ También se sintetizaron xerogels de carbono dopados con manganeso para la eliminación de microcistinas, contaminantes emergente de agua potable, detectando que la adición de

estos xerogeles de carbono incrementó el porcentaje de eliminación de las microcistinas del agua de un 75,3% a un 90,2% después de 6 minutos de tratamiento. ⁽¹⁰⁷⁾

6.2. Almacenamiento de energía

Existe una necesidad en la implementación de tecnologías de almacenamiento y conversión de energía más eficientes debido al creciente aumento de energía eléctrica generada a partir de fuentes renovables respecto a la producción total de electricidad, así como al incremento de dispositivos electrónicos que se utilizan a diario. ⁽²⁰⁾ Además, el almacenamiento de energía es un medio para garantizar un uso más racional y sostenible de los recursos energéticos. Algunos de los dispositivos de almacenamiento de energía son las baterías, las pilas de combustible y los supercondensadores.

Las baterías pueden almacenar grandes cantidades de energía dentro de espacios relativamente pequeños de volumen y peso, sin embargo su vida útil es corta, ya que su método de almacenamiento de energía se basa en un proceso químico que degrada los componentes de la batería. ⁽⁶⁷⁾ Por otro lado, las pilas de combustible son sistemas electroquímicos capaces de transformar la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica, diferenciándose de las baterías en que no necesitan recargarse y trabajar en continuo, de manera que su única limitación es la degradación de sus componentes o el mal funcionamiento de los mismos. ⁽²¹⁾ Finalmente, los supercondensadores, también conocidos como condensadores de doble capa eléctrica (EDLC), son sistemas que almacenan energía mediante un proceso físico basado en la formación de una doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito. ⁽⁶⁷⁾ En la Figura 32 se puede ver una representación del mecanismo de carga/descarga de un condensador de doble capa eléctrica.

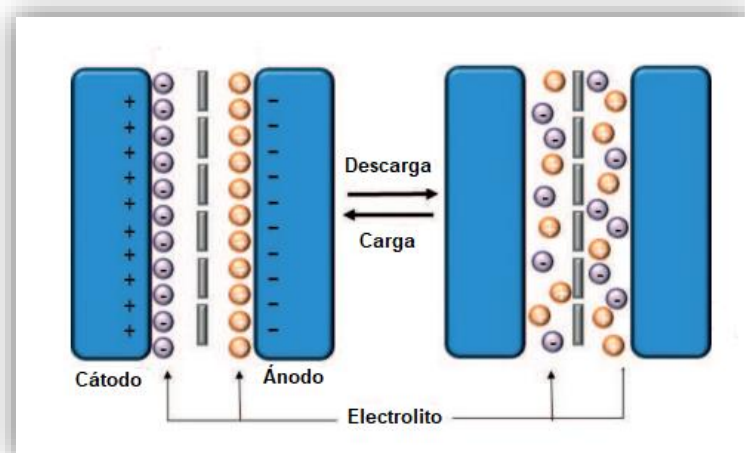


Figura 32. Mecanismo de carga/descarga de un condensador de doble capa eléctrica. ⁽⁶⁷⁾

Los supercondensadores proporcionan un proceso de carga/descarga muy rápido y totalmente reversible con un nivel muy bajo de degradación de los componentes, así como una alta densidad de potencia y un ciclo de vida útil muy largo en comparación con las baterías y las pilas de combustible. En la Tabla 8 se muestran las propiedades de los dispositivos de almacenamiento de energía mencionados.

Tabla 8. Tabla comparativa de las propiedades de las baterías de ion-litio, supercondensadores y pilas de combustible.

Característica	Baterías ion-Li	Supercondensadores	Pilas de combustible
Densidad de potencia (kW/kg)	0,4 – 3	5 – 55	5 – 100
Densidad energética (W·h/kg)	120 – 200	4 – 8	100 – 1000
Ciclos de carga/descarga: Durabilidad (h)	500 - 2.000	>100.000	50.000 h
Tiempo de descarga	0,3 – 3 h	1 – 30 s	-
Tiempo de carga	1 – 5 h	1 – 30 s	-

Para que los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales puedan ser empleados en dispositivos para almacenamiento de energía es necesario que presenten elevada conductividad eléctrica, así como un área superficial lo más alta posible. ⁽¹⁹⁾ El funcionamiento de estos materiales para su uso en supercondensadores depende estrechamente del proceso de síntesis, como por ejemplo de la concentración inicial de reactivos o la proporción R/C. Así, aerogeles con una estructura con partículas pequeñas tienen una elevada área superficial de mesoporos, siendo fácilmente accesibles, sin embargo en una estructura con partículas grandes la mayor parte del área superficial se encuentra en los microporos, lo que dificulta la accesibilidad de carga de la doble capa eléctrica. ⁽¹⁰⁸⁾

Se han sintetizado xerogeles de carbono dopados con níquel, ⁽¹⁰⁹⁾ encontrándose que la inserción de níquel en la matriz carbonosa produce un aumento del área superficial total, así

como una disminución del diámetro medio de los poros, resultando en un aumento de la capacitancia específica del electrodo. Además, se encontró que los grupos C=O presentes en la superficie del carbono, especialmente aquellos de menor energía de enlace cuya cantidad aumenta con el aumento de contenido de níquel en la matriz carbonosa, también son responsables de la mejora de la capacitancia específica de los electrodos. En otro estudio, que se centra en el funcionamiento de aerogeles de carbono dopados con níquel como electrodos para supercondensadores, ⁽¹¹⁰⁾ se concluyó que el uso de Ni como catalizador disminuye ligeramente el volumen de microporos y produce un gran aumento en el volumen de mesoporos, dando como resultado un aumento de la capacitancia a medida que aumenta el contenido de níquel.

Se han obtenido resultados similares en un estudio en el que se utiliza cobalto en lugar de níquel, para preparar xerogeles de carbono dopados con cobalto para su uso como electrodos para supercondensadores, ⁽¹¹¹⁾ determinando que la presencia de cobalto dentro de la estructura del xerogel de carbono conduce a un aumento la mesoporosidad y, en consecuencia, mejora la accesibilidad de los electrolitos dentro de los poros de las muestras dopadas con cobalto.

También se han sintetizado aerogeles de carbono con otros metales para su uso en supercondensadores, tales como, cobre, hierro, manganeso o zinc. ^{(82), (94), (112)}

6.3. Almacenamiento de hidrógeno

La demanda energética mundial está dominada por los combustibles fósiles, como el carbón, petróleo y gas natural, sin embargo su uso provoca emisiones de gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global. Por esta razón, se está investigando el desarrollo de alternativas a los combustibles fósiles, siendo una de estas alternativas el hidrógeno. Desde un punto de vista medioambiental el hidrógeno es un combustible limpio, puesto que en su combustión no se producen los contaminantes que se generan en la combustión de los combustibles fósiles, tales como partículas, óxidos de azufre, hidrocarburos, monóxido y dióxido de carbono. ⁽⁵⁴⁾ Sin embargo, es necesario encontrar contenedores adecuados que aseguren un almacenamiento y transporte del hidrógeno que sea seguro, siendo los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales excelentes candidatos para este fin, ya que el hidrógeno se puede adsorber sobre la superficie de estos sólidos porosos. Para que se lleve a cabo eficientemente la adsorción del hidrógeno es necesario: ⁽¹¹³⁾

- Un área superficial elevada que proporcione un gran número de sitios de adsorción.

- Poros suficientemente profundos para que el material de almacenamiento pueda utilizarse a temperaturas de funcionamiento razonables.

Además, es necesario que estos materiales posean microporos estrechos, con un tamaño que no exceda 1 nm, ya que en los poros estrechos se produce un aumento de la energía de interacción entre la superficie del sólido y el hidrógeno. ⁽¹⁹⁾ Así mismo, al dopar con metales los aerogels y xerogels de carbono durante el proceso de síntesis se consigue mejorar la interacción entre la superficie del material y el hidrógeno mediante un fenómeno conocido como *spillover*. ⁽⁵⁴⁾ Consiste en la quimisorción disociativa de hidrógeno en nanopartículas de metales y la posterior migración de los átomos de hidrógeno a superficies adyacentes del soporte carbonoso por difusión superficial. ⁽¹¹³⁾ El mecanismo *spillover* tiene lugar en tres etapas: ⁽¹¹⁴⁾

- En primer lugar, se produce la activación y disociación del hidrógeno molecular sobre las partículas de metal que se encuentra en contacto con el soporte.
- En segundo lugar, los átomos de hidrógeno migran desde las partículas del metal hacia el soporte.
- Finalmente, los átomos de hidrógeno se extienden a través del soporte carbonoso.

En la Figura 33 se muestra un dibujo esquemático del mecanismo *spillover* en la adsorción de hidrógeno.

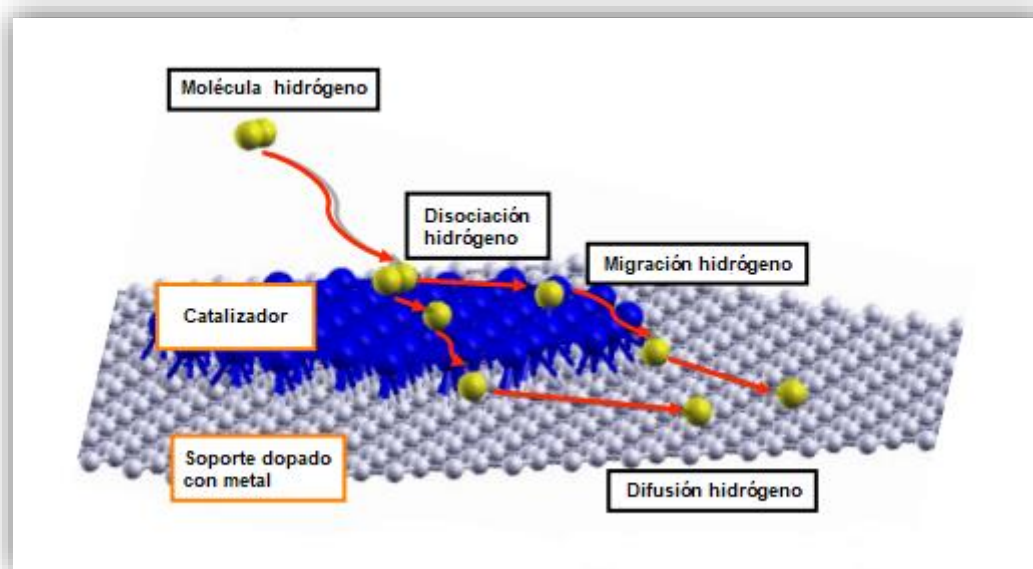


Figura 33. Mecanismo *spillover*. ⁽¹¹⁴⁾

Para este fin, el almacenamiento de hidrógeno, se han sintetizado aerogels y xerogels dopados con paladio, cobalto, platino y níquel. ^{(113), (115), (116), (117)}

6.4. Adsorción

Los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales también tienen aplicación como adsorbentes para la eliminación de contaminantes. Para ello, deben cumplir las siguientes características:⁽¹⁹⁾

- El tamaño de los poros debe permitir la introducción del compuesto a eliminar.
- La distribución del tamaño de los poros debe permitir la desorción del compuesto para poder recuperar el material carbonoso y reutilizarlo.
- Deben tener la química superficial más indicada que permita interaccionar apropiadamente con las moléculas a adsorber.

Se han utilizado aerogeles y xerogeles dopados con metales para la eliminación del colorante azul de metileno,⁽¹¹⁸⁾ para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en corrientes de aire contaminadas,⁽¹¹⁹⁾ para la eliminación de aniones bromuro (Br⁻) y yoduro (I⁻) en agua potable,⁽⁸⁸⁾ y para la eliminación de ftalato de dimetilo,⁽¹²⁰⁾ entre otros. En la Figura 34 se muestra la secuencia en imágenes de la adsorción de gasolina utilizando un aerogel de carbono dopado con cobalto.

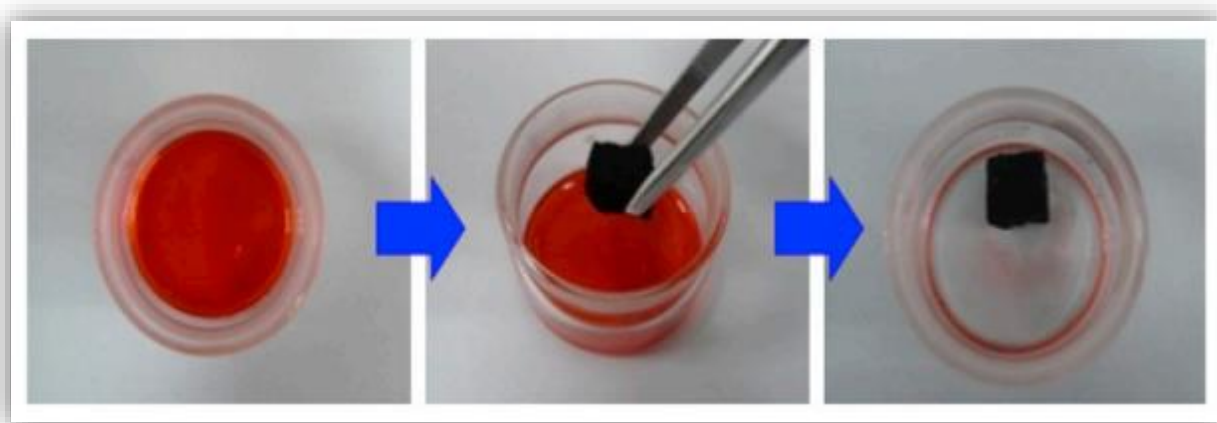


Figura 34. Gasolina con Sudán III adsorbida por un aerogel de carbono dopado con cobalto.⁽¹²¹⁾

7. Conclusiones

La presente revisión bibliográfica tenía por objetivo mostrar cómo se obtienen los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales y sus aplicaciones. Previamente se ha hablado del proceso general de síntesis de los geles de carbono, explicando las etapas principales que tienen lugar, la reacción sol-gel, el secado y la carbonización, ya que son muchas las variables que influyen durante el proceso y que se pueden controlar para obtener materiales con características finales distintas adaptadas para aplicaciones concretas. Dependiendo del método utilizado para secar el gel orgánico húmedo se obtienen geles con distinta denominación, aerogeles, xerogeles y criogeles. En este caso, al hablar del dopado con metales, en el trabajo se excluyen los criogeles ya que la gran mayoría de los estudios se centran principalmente en los aerogeles y xerogeles.

Como ya se ha visto a lo largo del trabajo, el hecho de introducir especies metálicas dentro de la estructura de los aerogeles y xerogeles de carbono permite modificar su estructura, así como la conductividad eléctrica y la actividad catalítica. El dopado con metales se puede realizar utilizando tres estrategias, la primera de ellas disolviendo el precursor metálico (por ejemplo, nitratos o acetatos del metal) en la mezcla inicial, la segunda empleando un derivado del resorcinol que contenga un grupo que permita el intercambio iónico, y la tercera depositando superficialmente el precursor metálico sobre el aerogel y xerogel de carbono.

El dopado con metales ofrece la posibilidad de dotar a los aerogeles y xerogeles de carbono de ciertas características que los hagan más adecuados para ciertas aplicaciones. En este sentido, ya se ha visto que, por ejemplo, para que los aerogeles y xerogeles de carbono puedan ser empleados en dispositivos para el almacenamiento de energía es necesario que presenten una elevada conductividad eléctrica, y esto se consigue con la introducción de especies metálicas dentro de la estructura del aerogel o xerogel de carbono. Así mismo, en el caso del almacenamiento de hidrógeno, el hecho de dopar con metales los aerogeles y xerogeles de carbono produce un aumento en la interacción entre la superficie del gel y el hidrógeno, y por lo tanto se consigue mejorar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de estos materiales.

Se puede concluir que los aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales son materiales increíblemente versátiles, cuya investigación seguirá desarrollándose en el futuro. Es más, teniendo en cuenta los beneficios que presentan sus aplicaciones desde el punto de vista medioambiental, debería de impulsarse su desarrollo a gran escala, ya que los resultados obtenidos hasta ahora son realmente prometedores.

8. Referencias bibliográficas

- (1) Álvarez Merino, M. A.; Carrasco Marín, F.; Maldonado Hódar, F. J. Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón; Universidad Internacional de Andalucía: Sevilla, 2014.
- (2) Tascón, J. M. D. Materiales de carbono: estructuras y formas. *Opt. Pura Apl.* **2007**, 40(2), 149-159.
- (3) Scarselli, M.; Castrucci, P.; De Crescenzi, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2012**, 24, 1-36.
- (4) Fierro, M. C. M. Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- (5) Escudero, S. F. Intensificación de procesos para la síntesis de heterociclos nitrogenados: carbones activados y activación ultrasónica. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2016.
- (6) Bedia, J.; Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Rodríguez, J. J.; Belver, C. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. *C.* **2020**, 6, 1-25.
- (7) Cordero, T.; Rodríguez-Mirasol, J.; Bedia, J.; Rodríguez, J. J. Preparación de materiales de carbono a partir de lignina. *Opt. Pura Apl.* **2007**, 40(2), 161-168.
- (8) Jiang, D.; Mahurin, S. M.; Dai, S. *Materials for Carbon Capture*; Wiley: Croydon, 2020.
- (9) Amaya, A. Obtención y caracterización de tamices moleculares de carbón. Tesis doctoral, UdelaR, 2011.
- (10) Sisu, C.; Iordanescu, R.; Stanciu, V.; Stefanescu, I.; Vlaicu, A. M.; Grecu, V. V. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Dig. J. Nanomater. Bios.* **2016**, 11, 435-442.
- (11) Martín, R.; Ruiz, V.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Nuevas formas nanoscópicas de carbono. Propiedades y usos. *Dyna.* **2011**, 86, 726-730.
- (12) Casaos, A. A. Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2005.
- (13) Corvillo, P. A. Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.

- (14) Belandria, E. Propiedades vibracionales de nanotubos de carbono de doble pared vacíos y rellenos con Se, Te, Fe, HgTe, PbTe, CdSe y Pbl₂. Tesis doctoral, Université de Toulouse, 2008.
- (15) Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L.; Bandeira, C. F. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polímeros*. **2017**, *27*(3), 247-255.
- (16) Mukai, S. R. Controlling the Morphology of Carbon Gels. *GEC*. **2012**, *26*, 8-11.
- (17) Pekala, R. W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221-3227.
- (18) Arenillas, A.; Menéndez, J. A.; Reichnauer, G.; Celzard, A.; Fierro, V.; Maldonado Hódar, F. J.; Bailón-García, E.; Job, N. Organic and Carbon Gels: From Laboratory Synthesis to Applications; Springer: Cham, 2019.
- (19) Raap, N. R. Síntesis de xerogels de carbono inducida por microondas. Diseño de materiales porosos a la carta. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2016.
- (20) Gresa, C. A. Xerogels de carbono como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.
- (21) Calonge, C. R. Optimización de la nanoestructura y efecto de la funcionalización en aerogels de carbono ultraporosos para la eliminación electro-asistida de cloruro sódico de agua salobre. Tesis doctoral, Universidad de Córdoba, 2015.
- (22) Pérez-Cadenas, A. F.; Ros, C. H.; Morales-Torres, S.; Pérez-Cadenas, M.; Kooyman, P. J.; Moreno-Castilla, C.; Kapteijn, F. Metal-doped carbon xerogels for the electro-catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons. *Carbon*. **2013**, *56*, 324-331.
- (23) Abdelwahab, A.; Catelo-Quibén, J.; Pérez-Cadenas, M.; Elmouwahidi, A.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Cobalt-Doped Carbon Gels as Electro-Catalysts for the Reduction of CO₂ to Hydrocarbons. *Catalysts*. **2017**, *25*(7), 1-13.
- (24) Sun, H.; Xu, Z.; Gao, C. Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2554-2560.
- (25) IUPAC Manual of Symbol and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578.
- (26) Moreno, A. H.; Arenillas, A.; Calvo, E. G.; Rey-Raap, N.; Bermúdez, J. M.; Menéndez, J. A. Xerogels de carbono competitivos diseñados para aplicaciones específicas. *Av. Cien. Ing.* **2013**, *4*(1), 109-120.

- (27) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*. **2005**, 43, 455-465.
- (28) Zubizarreta, L.; Arenillas, A.; Pirard, J.; Pis, J. J.; Job, N. Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, 480-490.
- (29) Yu, M.; Li, J.; Wang, L. KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption. *Chem. Eng. J.* **2017**, 310, 300-306.
- (30) Contreras, M. S.; Páez, C. A.; Zubizarreta, L.; Léonard, A.; Blacher, S.; Olivera-Fuentes, C. G.; Arenillas, A.; Pirard, J.; Job, N. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides. *Carbon*. **2010**, 48, 3157-3168.
- (31) Abbas, Q.; Mirzaeian, M.; Ogwu, A. A.; Mazur, M.; Gibson, D. Effect of physical activation/surface functional groups on wettability and electrochemical performance of carbon/activated carbon aerogels based electrode materials for electrochemical capacitors. *Int. J. Hydrog. Energy*. **2020**, 45(25), 13586-13595.
- (32) Silva, A. M. T.; Machado, B. F.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L. Controlling the Surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation. *Carbon*. **2009**, 47, 1670-1679.
- (33) Wang, S.; Xu, Y.; Yan, M.; Zhai, Z.; Ren, B.; Zhang, L.; Liu, Z. Comparative study of metal-doped carbon aerogel: Physical properties and electrochemical performance. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 809, 111-116.
- (34) Abdelwahab, A.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Carbon Xerogels Hydrothermally Doped with Bimetal Oxides for Oxygen Reduction Reaction. *Materials*. **2019**, 12(15), 1-17.
- (35) Horikawa, T.; Hayashi, J.; Muroyama, K. Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel. *Carbon*. **2004**, 42, 1625-1633.
- (36) Wu, D.; Fu, R. Synthesis of organic and carbon aerogels from phenol-furfural by two-step polymerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96, 115-120.
- (37) Chen, L.; Deng, J.; Hong, S.; Lian, H. Deep eutectic solvents-assisted cost-effective synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbon xerogels from phenol-formaldehyde by two-stage polymerization. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2018**, 86(3), 795-806.
- (38) Wu, D.; Fu, R.; Sun, Z.; Yu, Z. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde. *J. Non-Cryst. Solids*. **2005**, 351, 915-921.

- (39) Pérez-Cadenas, M.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels. *Langmuir*. **2009**, 25, 466-470.
- (40) Veselá, P.; Slóvak, V. Organic xerogels base don condensation of different m-substituted phenols with formaldehyde. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 116, 663-669.
- (41) Li, W.; Guo, S. Preparation of low-density carbon aerogels from a cresol/formaldehyde mixture. *Carbon*. **2000**, 38, 1499-1524.
- (42) Li, W.; Reichenauer, G.; Fricke, J. Carbon aerogels derived from cresol-resorcinol-formaldehyde for supercapacitors. *Carbon*. **2002**, 40, 2955-2959.
- (43) Kim, H.; Kim, J.; Kim, W.; Suh, D. Nanoporous Phloroglucinol-Formaldehyde Carbon Aerogels for Electrochemical Use. *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, 22, 740-744.
- (44) Jirglová, H.; Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J. Synthesis and Properties of Phloroglucinol-Phenol-Formaldehyde Carbon Aerogels and Xerogels. *Langmuir*. **2009**, 25, 2461-2466.
- (45) Pushkar, P.; Mungray, A. K. Synthesis of 3-Dimensional Resorcinol-Urea-Formaldehyde Carbon xerogel electrode and its application in benthic microbial fuel cell. *Electrochim. Acta*. **2019**, 317, 281-288.
- (46) Alonso-Buenaposada, I. D. Xerogels Resorcinol-Formaldehido: porosidad y química superficial a medida. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2017.
- (47) Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 101-114.
- (48) Berthon, S.; Barbieri, O.; Ehrburger-Dolle, F.; Geissler, E.; Achard, P.; Bley, F.; Hecht, A.; Livet, F.; Pajonk, G. M.; Pinto, N.; Rigacci, A.; Rochas, C. DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*. **2011**, 285, 154-161.
- (49) Zubizarreta, L.; Arenillas, A.; Domínguez, A.; Menéndez, J. A.; Pis, J. J. Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions. *J. Non-Cryst. Solids*. **2008**, 324, 150-155.
- (50) Brandt, R.; Petricevic, R.; Pröbstle, H.; Fricke, J. Acetic Acid Catalyzed Carbon Aerogels. *J. Porous Mater.* **2003**, 10, 171-178.
- (51) Moreno-Castilla, C.; Dawidziuk, M. B.; Carrasco-Marín, F.; Zapata-Benabithé, Z. Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from

resorcinol and pyrocatechol using boric acid and oxalic acids as polymerization catalysts. *Carbon*. **2011**, 49, 3808-3819.

(52) Arenas, P. P. Carbones y Xerogels de Resorcinol-Formaldehido: Porosidad y Aplicaciones. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2015.

(53) Rojas-Cervantes, M. L. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel; Universidad Nacional de Educación a Distancia: Madrid, 2015.

(54) Zaitegui, L. Z. S. Desarrollo de nuevos materiales de carbono dopados con níquel para el almacenamiento de hidrógeno. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2009.

(55) Calvo, E. G.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Designing Nanostructured Carbon Xerogels. Intech Open Access Publisher, 2011.

(56) Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebrl, M. M. Aerogels Handbook; Springer: New York, 2011.

(57) Rojas-Cervantes, M. L. Some strategies to lower the production cost of carbon gels. *J. Mater. Sci.* 2015, 50, 1017-1040.

(58) Czakkel, O. Metal doped carbon gels. Tesis doctoral, Budapest University of Technology and Economics, 2009.

(59) Serp, P.; Figueiredo, J. L. Carbon Materials for Catalysis; Wiley: New Jersey, 2009.

(60) Rubio, M. V. A. Formulación y curado de resinas fenol-formaldehido tipo “resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.

(61) Tonanon, N.; Siyasukh, A.; Tanthapanichakoon, W.; Nishihara, H.; Mukai, S. R.; Tamon, H. Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by ultrasonic irradiation. *Carbon*. **2005**, 43, 525-531.

(62) Tonanon, N.; Wareenin, Y.; Siyasukh, A.; Tanthapanichakoon, W.; Nishihara, H.; Mukai, S. R.; Tamon, H. Preparation of resorcinol formadehyde (RF) carbon gels: Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying. *J. Non-Cryst. Solids*. **2006**, 352, 5683-5686.

(63) Calvo, E. G.; Juárez-Pérez, E. J.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2011**, 357, 541-547

(64) Juárez-Pérez, E. J.; Calvo, E. G.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A. Precise determination of the point of sol-gel transition in carbon gel synthesis using a microwave heating method. *Carbon*. **2010**, 48, 3293-3311.

- (65) Elkhatat, A. M.; Al-Muhtaseb, S. A. Advances in Tailoring Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2887-2903.
- (66) Lin, C.; Ritter, J. A. Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels. *Carbon.* **1997**, 35, 1271-1278.
- (67) Ghrib, T. Porosity: Process, Technologies and Applications. Intech Open Access, 2018.
- (68) Levy, D.; Zayat, M. The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications; Wiley: Weinheim, 2015.
- (69) Shitta-Bey, G. O.; Mirzaeian, M.; Hall, P. J. Effect of composition, solvent exchange liquid and drying method on the porous structure of phenol-formaldehyde gels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, 57, 178-184.
- (70) Kraiwattanawong, K.; Tamon, H.; Praserttham, P. Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 138, 8-16.
- (71) Masschelein-Kleiner, L. Los Solventes; CNCR: Santiago de Chile, 2004.
- (72) Sánchez, L. M. Preparación, caracterización y aplicación de aerogels de carbono nanocompuestos con metales como catalizadores y electrocatalizadores de reacciones orgánicas. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 2012.
- (73) Liang, C.; Sha, G.; Guo, S. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *J. Non-Cryst. Solids.* **2000**, 271, 167-170.
- (74) Wu, D.; Fu, R.; Yu, Z. Organic and Carbon Aerogels from NaOH-Catalyzed Polycondensation of Resorcinol-Furfural and Supercritical Drying in Ethanol. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 96, 1429-1435.
- (75) Fu, R.; Zheng, B.; Liu, J.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Satcher, J. H.; Baumann, T. F. The Fabrication and Characterization of Carbon Aerogels by Gelation and Supercritical Drying in Isopropanol. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 558-562.
- (76) Kraiwattanawong, K.; Sano, N.; Tamon, H. Low-cost production of mesoporous carbon/carbon composite cryogel. *Carbon.* **2011**, 49, 3404-3411.
- (77) Tamon, H.; Ishizaka, H.; Yamamoto, T.; Suzuki, T. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon.* **2000**, 38, 1099-1105.
- (78) Yamamoto, T.; Nishimura, T.; Suzuki, T.; Tamon, H. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying. *J. Non-Cryst. Solids.* **2001**, 288, 46-55.

- (79) Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F.; Moreno-Castilla, C. Morphology of heat-treated tungsten doped monolithic carbon aerogels. *Carbon*. **2003**, 41, 1291-1299.
- (80) Maldonado-Hódar, F. J. Platinum supported on carbon aerogels as catalysts for the n-hexane aromatization. *Catal. Commun.* **2012**, 17, 89-94.
- (81) Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon*. **2004**, 42, 619-628.
- (82) Lee, Y. J.; Jung, J. C.; Park, S.; Seo, J. G.; Baeck, S.; Yoon, J. R.; Yi, J.; Song, I. K. Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, 10, 947-952.
- (83) Bekyarova, E.; Kaneko, K. Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce, Zr-Doped Carbon Aerogels. *Adv. Mater.* **2000**, 12(21) 1625-1628.
- (84) Fathy, N. A.; El-Khouly, S. M.; Hassan, N. A.; Awad, R. M. S. Free- and Ni-doped carbon xerogels catalysts for wet peroxide oxidation of methyl orange. *J. Water Process Eng.* **2017**, 16, 21-27.
- (85) Zhu, X.; Yu, Y.; Yuan, J.; Zhang, X.; Yu, H.; Zhang, W.; Du, A.; Zhou, B. Synthesis, characterization and mechanism of formation of carbon aerogels incorporated with highly crystalline lanthanum oxychloride particles. *RSC Adv.* **2017**, 7, 39635-39640.
- (86) Fort, C. I.; Cotet, L. C.; Vulpoi, A.; Turdean, G. L.; Danciu, V.; Baia, L.; Popescu, I. C. Bismuth doped carbon xerogel nanocomposite incorporated in chitosan matrix for ultrasensitive voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II). *Sensor Actuat. B-Chem.* **2015**, 220, 712-719.
- (87) Maldonado-Hódar, F. J.; Ferro-García, M. A.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*. **1999**, 37, 1199-1205.
- (88) Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Salhi, E.; Von Gunten, U. Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment. *Water Res.* **2007**, 41, 1031-1037.
- (89) Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Von Gunten, U. Metal-doped carbon aerogels as catalysts during ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.* **2006**, 40, 3375-3384.
- (90) Czakkel, O.; Geissler, E.; Szilágyi, I. M.; Székely, E.; László, K. Cu-doped resorcinol-formaldehyde (RF) polymer and carbon aerogels. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, 337, 513-522.

- (91) Kreek, K.; Kriis, K.; Maaten, B.; Uibi, M.; Mere, A.; Kanger, T.; Koel, M. Organic and carbon aerogels containing rare-earth metals: Their properties and application as catalysts. *J. Non-Cryst. Solids*. **2014**, 404, 43-48.
- (92) Durairaj, R. B. Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications; Springer: Leipzig, 2005.
- (93) Cotet, L. C.; Gich, M.; Roig, A.; Popescu, I. C.; Cosoveanu, V.; Molins, E.; Danciu, V. Synthesis and structural characteristics of carbon aerogels with a high content of Fe, Co, Ni, Cu, and Pd. *J. Non-Cryst. Solids*. **2006**, 352, 2772-2777.
- (94) Lee, Y. J.; Jung, J. C.; Park, S.; Seo, J. G.; Baeck, S.; Yoon, J. R.; Yi, J.; Song, I. K. Effect of preparation method on electrochemical property of Mn-doped carbon aerogel for supercapacitor. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, 11, 1-5.
- (95) Zhang, Y.; Kang, D.; Aindow, M.; Erkey, C. Preparation and Characterization of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanocomposites via a Supercritical Fluid Route. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, 109, 2617-2624.
- (96) Serrano, M. J. T. Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO₂ supercrítico. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
- (97) Lambert, S.; Job, N.; D'Souza, L.; Pereira, M. F. R.; Pirard, R.; Heinrichs, B.; Figueiredo, J. L.; Pirard, J.; Regalbuto, J. R. Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *J. Catal.* **2009**, 261, 23-33.
- (98) Munnik, P.; Jongh, P. E.; Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6687-6718.
- (99) Mahata, N.; Silva, A. R.; Pereira, M. F. R.; Freire, C.; Castro, B.; Figueiredo, J. L. Anchoring of a [Mn(salen)Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2007**, 311, 152-158.
- (100) Tian, X.; Zhou, M.; Tan, C.; Li, M.; Liang, L.; Li, K.; Su, P. KOH activated N-doped novel carbon aerogel as efficient metal-free oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Chem. Eng. J.* **2018**, 348, 775-785.
- (101) Wang, T.; Tan, S.; Liang, C. Preparation and characterization of activated carbon from wood via microwave-induced ZnCl₂ activation. *Carbon*. **2009**, 47, 1867-1885.
- (102) Rey-Raap, N.; Rodríguez-Sánchez, S.; Alonso-Buenaposada, I. D.; Calvo, E. G.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. The enhancement of porosity of carbon xerogels by using additives. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 217, 39-45.

- (103) Maldonado-Hódar, F. J. Metal-doped carbon aerogels as catalysts for the aromatization of n-hexane. *Appl. Catal. A-Gen.* **2011**, 408, 156-162.
- (104) Nagy, B.; Dobos, M.; Madarász, J.; Onyestyák, G.; Sáfrán, G.; Geissler, E.; László, K. Molybdenum doped carbon aerogels with catalytic potential. *Carbon.* **2014**, 66, 210-218.
- (105) Hu, P.; Long, M.; Bai, X.; Wang, C.; Cai, C.; Fu, J.; Zhou, B.; Zhou, Y. Monolithic cobalt-doped carbon aerogel for efficient catalytic activation of peroxydisulfate in water. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 332, 195-204.
- (106) Chicinaș, R. P.; Coteș, L. C.; Măicăneanu, A.; Vasilescu, M.; Vulpoi, A. Preparation, characterization, and testing of metal-doped carbon xerogels as catalyst for phenol CWAO. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, 24(3), 2980-2986.
- (107) Xin, Q.; Zhang, Y.; Wu, K. B. Mn-doped carbon xerogels as catalyst in the removal of microcystin-LR by water-surface discharge plasma. *J. Environ. Sci. Heal. A.* **2013**, 48(3), 293-299.
- (108) Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon.* **2001**, 39, 937-950.
- (109) Skowroński, J. M.; Osińska, M. Effect of nickel catalyst on physicochemical properties of carbon xerogels as electrode materials for supercapacitor. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, 12(3), 911–918.
- (110) Abdelwahab, A.; Castelo-Quibén, J.; Pérez-Cadenas, M.; Maldonado-Hódar, F. J.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Insight of the effect of graphitic cluster in the performance of carbon aerogels doped with nickel as electrodes for supercapacitors. *Carbon.* **2018**, 139, 888–895.
- (111) Afify, H. K.; Abdelwahab, A.; Abdel-Samad, H. S.; Hassan, H. H. Cobalt doped carbon xerogels as efficient supercapacitors electrodes. *Int. J. Dev.* **2019**, 8, 105-111.
- (112) Zhai, Z.; Ren, B.; Xu, Y.; Wang, S.; Zhang, L.; Liu, Z. Green and Facile Fabrication of Cu-doped Carbon Aerogels from Sodium Alginate for Supercapacitors. *Org. Electron.* **2019**, 70, 246-251.
- (113) Zhong, M.; Fu, Z.; Yuan, L.; Zhao, H.; Zhu, J.; He, Y.; Wang, C.; Tang, Y. A solution-phase synthesis method to prepare Pd-doped carbon aerogels for hydrogen storage. *RSC Adv.* **2015**, 5(27), 20966–20971.
- (114) Del Río, A. G. Free and graphene supported metallic nanoparticles and their interaction with hydrogen. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, 2018.

- (115) Tian, H. Y.; Buckley, C. E.; Sheppard, D. A.; Paskevicius, M.; Hanna, N. A synthesis method for cobalt doped carbon aerogels with high surface area and their hydrogen storage properties. *Int. J. of Hydrogen Energ.* **2010**, 35(24), 13242–13246.
- (116) Zhong, M.; Fu, Z.; Mi, R.; Liu, X.; Li, X.; Yuan, L.; Huang, W.; Yang, X.; Tang, Y.; Wang, C. Fabrication of Pt-doped carbon aerogels for hydrogen storage by radiation method. *Inter. J. of Hydrogen Energ.* **2018**, 43(41), 1-8.
- (117) Zubizarreta, L.; Menéndez, J. A.; Job, N.; Marco-Lozar, J. P.; Pirard, J. P.; Pis, J. J.; Linares-Solano, A.; Cazorla-Amorós, D.; Arenillas, A. Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage. *Carbon.* **2010**, 48(10), 2722–2733.
- (118) Fathy, N. A.; El-Khouly, S. M.; Aboelenin, R. M. M. Carbon Xerogel/Carbon Nanotubes Nanohybrid Doped with Ti for Removal of Methylene Blue Dye. *Egypt. J. Chem.* **2019**, 62, 2277-2288.
- (119) Mladonado-Hódar, F. J. Removing aromatic and oxygenated VOCs from polluted air stream using Pt–carbon aerogels: Assessment of their performance as adsorbents and combustion catalysts. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 194, 216–222.
- (120) Zhao, H.; Wang, Q.; Chen, Y.; Tian, Q.; Zhao, G. Efficient removal of dimethyl phthalate with activated iron-doped carbon aerogel through an integrated adsorption and electro-Fenton oxidation process. *Carbon.* **2017**, 124, 111–122.
- (121) Wang, L.; Cheng, J.; Kang, Q.; Wang, R.; Ruan, J.; Li, L.; Wu, L.; Li, Z.; Ai, N. Cobalt-containing nanoparticles embedded in flexible carbon aerogel for spilled oil cleanup and oxygen reduction reaction. *Compos. Part B-Eng.* **2019**, 174, 1-6.