

XEROGELES DE CARBONO COMPETITIVOS DISEÑADOS PARA APLICACIONES ESPECÍFICAS

COST EFFECTIVE CARBON XEROGELS TAILORED FOR SPECIFIC APPLICATIONS

Ángel H. Moreno¹, Ana Arenillas¹, Esther G. Calvo¹, Natalia Rey-Raap¹, José M. Bermúdez¹, J. Ángel Menéndez¹

(1) Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33011, Oviedo - España
(e-mail: aapuente@incar.csic.es)

Recibido: 14/09/2012 - Evaluado: 15/11/2012 - Aceptado: 13/12/2012

RESUMEN

A pesar de su gran potencial, los xerogeles de carbono no se producen a gran escala debido a los largos y tediosos procesos tradicionales de obtención. El objetivo ha sido desarrollar un nuevo método de síntesis que permita su producción a gran escala de forma competitiva, sin perder el control de las propiedades y la posibilidad de producirlos a medida de cada aplicación. En este trabajo se presenta un nuevo proceso de obtención que permite reducir notablemente el tiempo del proceso de síntesis (>75%) y utilizando un único dispositivo, constituyendo un paso muy importante para la implementación a escala industrial de la producción de xerogeles de carbono. En este trabajo se presentan resultados notables de dichos xerogeles de carbono en aplicaciones tan diversas como el almacenamiento de hidrógeno, como material activo en supercondensadores o como material de relleno en columnas de separación de gases, mostrando la gran versatilidad de estos materiales.

ABSTRACT

In spite of their great potential, carbon xerogels are not produced at industrial scale due to the long and tedious traditional production processes. The objective was to develop a new synthesis method for scaling-up carbon xerogels production, without losing the control of their final properties and the possibility to tailor these carbon materials for each application. In this work a new production process is introduced with a remarkable reduction of the time required (>75%), and using a unique device, being a breakthrough for the industrial production of carbon xerogels. In this work, a series of possible and very different applications are presented, like a material for hydrogen storage, as active material in supercapacitors or as filler in gas separation columns, showing the great versatility of these materials.

Palabras clave: xerogeles de carbono; síntesis asistida por microondas; carbonización; Xerolutions
Keywords: carbon xerogels; microwave-assisted synthesis; carbonisation; Xerolutions

INTRODUCCIÓN

Los xerogeles de carbono son materiales carbonosos sintéticos producidos por la reacción de policondensación entre un benceno hidroxilado (resorcinol, fenol, etc.) y un aldehído (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente (agua, metanol, acetona, etc.).

Los xerogeles de carbono poseen una serie de propiedades que los hacen unos materiales con un alto valor añadido. Entre ellas se destacan que son materiales muy puros (sin materia mineral) con una estructura nanoporosa, cuyas propiedades texturales y químicas se pueden diseñar a medida de cada aplicación, mediante el control de distintos parámetros de síntesis, y se pueden obtener de la forma deseada (polvo, películas, cilindros, esferas, discos, monolitos, según las especificaciones del cliente) (Calvo *et al.*, 2011c). Poseen un alto contenido en carbono (96-98%) aunque es posible aumentar el contenido de otros heteroátomos (O, N, metales) durante la etapa de polimerización o en una etapa post-síntesis. También es posible incorporarles otras nanopartículas (nanotubos, nanofibras) para mejorarles ciertas propiedades para su aplicación final (Calvo *et al.*, 2011c). Además, presentan una alta porosidad, superficie específica y volumen de poros, una estructura porosa controlada con una estrecha distribución de tamaño de poro, una alta conductividad eléctrica y buenas propiedades térmicas y mecánicas. Estas propiedades hacen que los xerogeles de carbono sean materiales prometedores para varias aplicaciones potenciales, entre las que se encuentran, como material de electrodo para condensadores de doble capa o supercondensadores (Calvo *et al.*, 2010; Frackowiak & Béguin, 2001; Lufrano *et al.*, 2011; Pekala *et al.*, 1998; Saliger *et al.*, 1998), materiales adsorbentes para la separación de gases (Jayne *et al.*, 2005; Kang *et al.*, 2009; Menéndez *et al.*, 2012; Yamamoto *et al.*, 2004), soporte de catalizadores (Job *et al.*, 2005a; Job *et al.*, 2008; Job *et al.*, 2006) y para el almacenamiento de hidrógeno (Zubizarreta *et al.*, 2010).

La síntesis de estos materiales se efectúa en tres etapas fundamentales que son: (i) la reacción sol-gel, donde el polímero se entrecruza y se forma el gel y tienen lugar los procesos de gelación y curado, (ii) el secado del gel saturado de disolvente, (iii) la carbonización del gel orgánico seco para formar el gel de carbono. Las variables fundamentales que controlan cada una de estas etapas determinan las propiedades del gel de carbono obtenido. Entre estas variables se encuentran: el tipo de precursor y de disolvente utilizado, el pH de la disolución, el tiempo y la temperatura de la gelación y curado, el tipo de secado utilizado (supercrítico, criogénico y subcrítico) y la temperatura de carbonización. Pequeñas variaciones en estas propiedades producen cambios significativos en la estructura y en las propiedades de los geles de carbono (Calvo *et al.*, 2011c).

El secado del gel es una etapa muy importante en el proceso de producción de los geles de carbono debido a que las condiciones de secado permiten obtener geles con diferentes propiedades texturales y con diferente nombre (Calvo *et al.*, 2011c). Así, cuando el secado se realiza en condiciones subcríticas, es decir, por simple evaporación del disolvente, al gel orgánico obtenido se le llama xerogel. Cuando la eliminación del disolvente se realiza a una alta temperatura y presión, es decir, en condiciones supercríticas, al gel de carbono producido se le denomina aerogel; mientras que se conoce como criogel cuando el secado del gel obtenido se realiza en condiciones criogénicas, es decir, cuando el disolvente se congela y se elimina por sublimación. El secado en condiciones subcríticas, es una tecnología sencilla, rápida y de bajo coste, pero aún así, son necesarias 24 h para la eliminación total del disolvente, que hay que sumar a otras 72 h necesarias para que las etapas de gelación y curado se lleven a cabo. A pesar de sus ventajas esta tecnología es la menos utilizada debido a que se puede producir un colapso de la estructura del xerogel.

Por otra parte, los métodos de secado supercrítico y criogénico permiten obtener geles con una alta porosidad, sin embargo, su aplicación a escala industrial es difícil debido a que ellos utilizan equipos sofisticados y caros, son laboriosos y se requiere de varios días para el secado del gel orgánico.

La carbonización del gel orgánico seco constituye otra etapa muy importante del proceso de obtención de geles de carbono debido a que durante dicho proceso se modifica la textura porosa del gel orgánico, al desprenderse

su materia volátil, y el gel de carbono desarrolla, fundamentalmente, su microporosidad (Calvo *et al.*, 2011c; Hulsey *et al.*, 1992; Job *et al.*, 2004; Lin & Ritter, 2000; Moreno *et al.*, 2012; Moreno *et al.*, 2011).

En el proceso de carbonización, las partículas de gel orgánico se calientan, a una velocidad determinada, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de carbonización, que generalmente se encuentra en el intervalo 600- 1050°C, aunque también se han utilizado temperaturas más altas. Las partículas de xerogel se mantienen a la temperatura de carbonización durante un tiempo determinado, hasta que se completa el proceso y se obtiene el gel de carbono. La temperatura de carbonización ejerce una influencia significativa sobre las propiedades químicas y texturales del gel de carbono obtenido así como sobre su rendimiento (Calvo *et al.*, 2011c; Hulsey *et al.*, 1992; Job *et al.*, 2004; Lin & Ritter, 2000; Moreno *et al.*, 2011; Moreno *et al.*, 2012).

Por otra parte, en el proceso de carbonización tradicionalmente se utilizan bajas velocidades de calentamiento ($< 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) de las partículas del gel orgánico (Horikawa *et al.*, 2004; Lin & Ritter, 2000; Saliger *et al.*, 1998; Tamon *et al.*, 1997) y en ocasiones se han utilizado varias etapas de calentamiento, a diferentes velocidades (1.7 y $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) (Calvo *et al.*, 2010; Calvo *et al.*, 2011b; Contreras *et al.*, 2010; Job *et al.*, 2004; Job *et al.*, 2005b; Zubizarreta *et al.*, 2008b, 2008c). Estas bajas velocidades de calentamiento así como el calentamiento por etapas hacen más difícil y complicado el proceso de carbonización, con tiempos mayores para alcanzar la temperatura de carbonización requerida y, por consiguiente, para la obtención de los geles de carbono. Por lo tanto, constituyen un obstáculo para el método de producción de los geles de carbono y para su implementación a escala industrial.

El principal obstáculo para la implementación industrial de los geles de carbono es el alto coste de su proceso de obtención, debido al largo tiempo requerido para su producción, causado por el largo tiempo de síntesis (tiempo requerido para que las etapas de gelación, curado y secado tengan lugar) y el alto tiempo empleado para alcanzar la temperatura de carbonización requerida. Por lo tanto, para la implementación a escala industrial del método de producción de los geles de carbono de una forma competitiva se hace imprescindible disminuir dichos tiempos para de esta forma hacer a los geles de carbono más competitivos respecto a otros materiales existentes en el mercado, como por ejemplo los carbones activos. Es por ello que uno de los objetivos principales de este grupo de investigación ha sido desarrollar un método de fabricación de estos materiales que permita su producción a gran escala de forma competitiva y a medida de cada aplicación. En este trabajo se resumen los principales resultados de investigación obtenidos por el grupo de investigación en las diferentes etapas del proceso de obtención de los xerogeles de carbono (síntesis, secado, carbonización, post-síntesis) así como en las diferentes aplicaciones en las que han sido utilizados.

MATERIALES Y METODOS

El grupo de investigación del presente trabajo (Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas, MCAT. <http://www.incar.csic.es/mcat/>) ha desarrollado una tecnología alternativa y competitiva que permite realizar la síntesis de los xerogeles de carbono un 75% más rápida que otros métodos de síntesis, con un gran control de las propiedades químicas y texturales, de manera que es posible la obtención de materiales de forma rápida y escalable con propiedades finales a medida de la aplicación.

Los xerogeles orgánicos utilizados en los estudios que se hacen referencia en este trabajo se obtuvieron a partir de la síntesis asistida con microondas de una disolución formada a partir de los monómeros Resorcinol (R) y Formaldehído (F); utilizando agua desionizada como medio de reacción y una disolución 1 M de NaOH como catalizador (C) para ajustar el pH de la disolución. En esta tecnología las etapas de gelación, curado y secado se realizan en un horno microondas, a presión atmosférica y bajas temperaturas ($< 100^{\circ}\text{C}$). La carbonización de los xerogeles orgánicos secos se realizó en un reactor de cuarzo (30 mm di) colocado en un horno eléctrico horizontal. El procedimiento experimental para la obtención de los xerogeles de carbono ha sido descrito de una forma detallada en trabajos previos del grupo de investigación (Calvo *et al.*, 2010; Calvo *et al.*, 2011a, 2011b; Moreno *et al.*, 2011).

La principal ventaja de la tecnología desarrollada es que permite la obtención de los xerogeles orgánicos de una forma rápida, sencilla y económica, en un solo dispositivo y en condiciones ambientales, así como que permite el diseño de las propiedades del material, mediante el control de distintos parámetros de síntesis.

Esta tecnología junto con el know-how del grupo de investigación ha dado lugar a una *spin-off* creada para la producción de xerogeles de carbono a escala industrial (<http://www.xerolutions.com/>). Su objetivo principal es la producción de xerogeles de carbono, mediante la radiación microondas, con propiedades químicas y texturales adaptadas a las necesidades de cada cliente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los principales resultados obtenidos por este grupo de investigación en el campo de la síntesis de xerogeles de carbono y sus aplicaciones se resumen a continuación:

i) Etapa de síntesis

Los xerogeles de carbono son un tipo de material carbonoso que permite el diseño de sus propiedades físicas, químicas y su forma de acuerdo con los requerimientos de su aplicación final. Esto es posible debido a la influencia significativa de las condiciones de síntesis sobre el proceso de polimerización de los precursores utilizados, dicho factor junto con una serie de parámetros del proceso y equipos diseñados para la optimización de dicha síntesis hacen que la obtención de dichos materiales sea no solamente escalable sino además competitiva en el mercado. De esta forma, es posible diseñar el tamaño de los meso/macroporos independientemente de la microporosidad y superficie específica, y adecuar toda la textura porosa a la aplicación final (Calvo *et al.*, 2010), como se puede observar en la Figura 1 y en la Tabla 1.

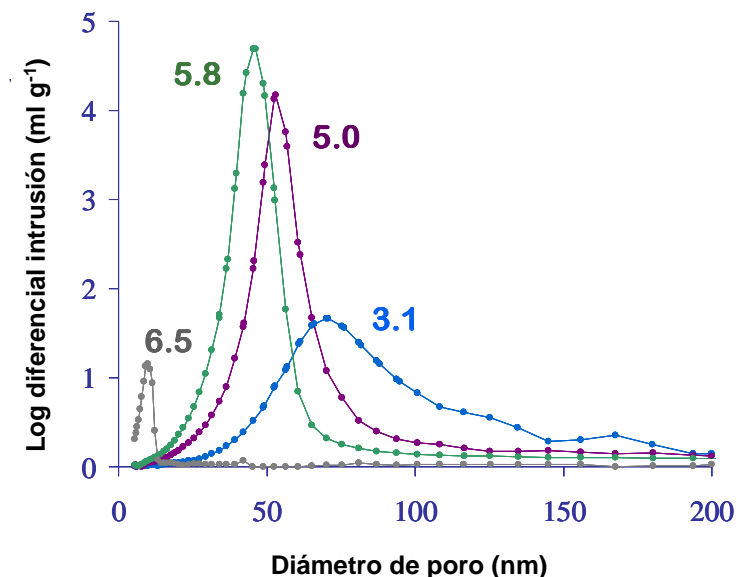


Fig. 1: Variación de la distribución de tamaños de poro de los xerogeles de carbono con el pH inicial de la disolución precursora

La microporosidad también se puede incrementar (Calvo *et al.*, 2011b), si la aplicación final así lo requiere, tal y como se ver en la Figura 2 y en la Tabla 2.

Tabla 1: Propiedades texturales de las muestras

	ρ_{He} (g cm ⁻³)	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	V_{micro}^a (cm ⁻³ g ⁻¹)	d_{micro}^a (nm)	V_{meso}^b (cm ⁻³ g ⁻¹)	d_{meso}^b (nm)	V_{macro}^b (cm ⁻³ g ⁻¹)
X70	1.83	630	0.24	0.8	0.10	70.4	0.57
X50	1.86	646	0.25	1.2	0.39	53.2	0.65
X40	1.83	637	0.25	0.9	0.87	40.0	0.32
X9	1.80	648	0.26	1.1	0.30	8.7	-

a - Obtenido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂. b - Obtenido por porosimetría de mercurio.

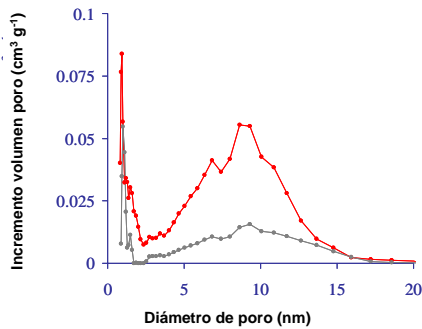


Tabla 2: Propiedades texturales de las muestras

Muestra	ρ_{He} (g cm ⁻³)	S_{BET}^a (m ² g ⁻¹)	V_{micro}^a (cm ⁻³ g ⁻¹)	d_{micro}^a (nm)	d_{meso}^b (nm)
X9	1.80	648	0.26	1.1	8.7
X9-A	2.45	1861	0.68	1.2	7.6

a - Obtenido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂.
 b - Obtenido por porosimetría de mercurio.

Fig. 2: Distribución de tamaño de poro de las muestras

La determinación del punto de gelación, tiempo en el que la disolución pierde fluidez, permite un mejor control del proceso de gelación, lo que es necesario para producir materiales directamente, sin ligantes, con un conformado determinado. Se ha implementado un método sencillo y exacto para la determinación del punto de gelación durante la síntesis-asistida por microondas de los xerogeles orgánicos (Juarez-Perez *et al.*, 2010). En la Figura 3 se muestra un esquema en el que representa la determinación del punto de gelación.

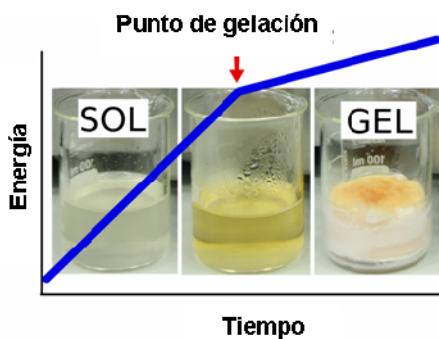


Fig. 3: Esquema que muestra la determinación del punto de gelación.



Fig. 4: Xerogeles de carbono obtenidos en diferentes formas finales

Los xerogeles de carbono también se pueden obtener con la forma final deseada directamente, sin post-procesos ni adición de ligantes, ya sea en forma de monolito, polvo, granular, esferas, una forma determinada por el usuario final, etc. (Calvo *et al.*, 2011c), como se puede observar en la Figura 4.

ii) Etapa de secado

El método de secado en microondas resultó ser un método efectivo, sencillo y rápido, con el que se simplifica la etapa de secado, se reduce de forma significativa el tiempo de secado y se mantiene el control de las propiedades texturales (Zubizarreta *et al.*, 2008a, 2008b).

iii) Etapa de carbonización

Un estudio reciente realizado por MCAT (Moreno *et al.*, 2011) del proceso de carbonización de xerogeles orgánicos ha puesto de manifiesto que es posible realizar el proceso de carbonización a velocidades de calentamiento más altas (hasta $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$) que las que se utilizan tradicionalmente para obtener los xerogeles de carbono ($< 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sin que se vea afectada la superficie específica BET, la estructura porosa y el rendimiento de los xerogeles de carbono, tal como se puede observar en la Figura 5.

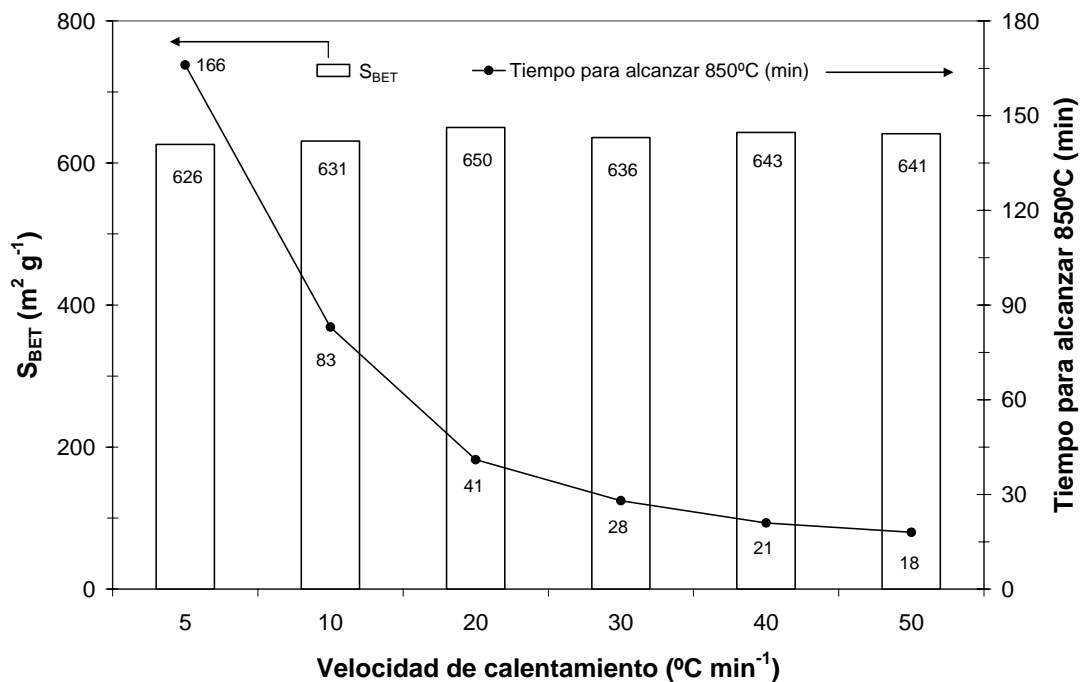


Fig. 5: Variación de la superficie específica BET de los xerogeles de carbono, y del tiempo para alcanzar la temperatura de carbonización de 850°C , con la velocidad de calentamiento del horno.

La utilización de velocidades de calentamiento más altas ($50^{\circ}\text{C min}^{-1}$) durante el proceso de carbonización de los xerogeles orgánicos hace que la temperatura de carbonización se alcance en un tiempo mucho menor (casi un 90% menos), tal como se muestra en la Figura 5, que el requerido por los métodos convencionales (bajas velocidades de calentamiento a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), con el correspondiente ahorro de energía y de tiempo. Este ahorro de tiempo hace más competitivo el método de producción de los xerogeles de carbono.

Por otra parte, se ha diseñado y construido una planta piloto para obtener los xerogeles de carbono a una escala mayor que en el laboratorio. La planta piloto permitirá estudiar los procesos de pirólisis rápida y activación de los xerogeles orgánicos y la obtención de los xerogeles de carbono en un tiempo menor.

iv) Etapa post-síntesis

La activación química (utilizando KOH como agente activante) de xerogeles de carbono con energía microondas permitió la obtención de un xerogel de carbono activado con una superficie específica BET de $2166 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en un tiempo de activación de tan solo 6 minutos (Calvo *et al.*, 2011a), tal como se ilustra en la Figura 6 y en la Tabla 3.

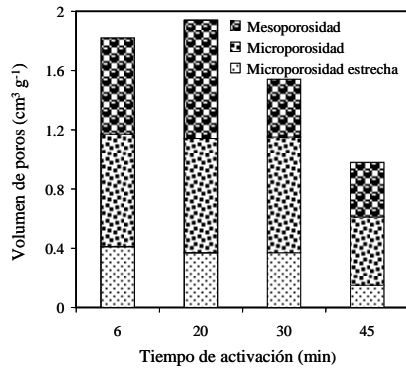


Tabla 3: Propiedades texturales de los xerogeles de carbono activados con energía microondas

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
MW6	2166	0.76	0.65
MW20	2169	0.77	0.80
MW30	2324	0.78	0.39
MW45	1398	0.46	0.37

Fig. 6: Porosidad de los xerogeles de carbono activados con energía microondas

v) Aplicaciones

Los xerogeles de carbono, obtenidos en el grupo MCAT, han sido utilizados en las siguientes aplicaciones:

- Almacenamiento de H_2

Algunos de los xerogeles de carbono sintetizados (CX45AOXS) proporcionaron una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 6 %masa y $31,8 \text{ g H}_2 \text{ L}^{-1}$ en condiciones más moderadas de temperatura (-196°C) y presión (40 bar) que otras tecnologías de almacenamiento tradicionales como el hidrógeno comprimido o licuado (Zubizarreta *et al.*, 2010), tal como se puede apreciar en la Figura 7, gracias a la porosidad a medida y la posibilidad de dopaje con níquel (Zubizarreta *et al.*, 2010).

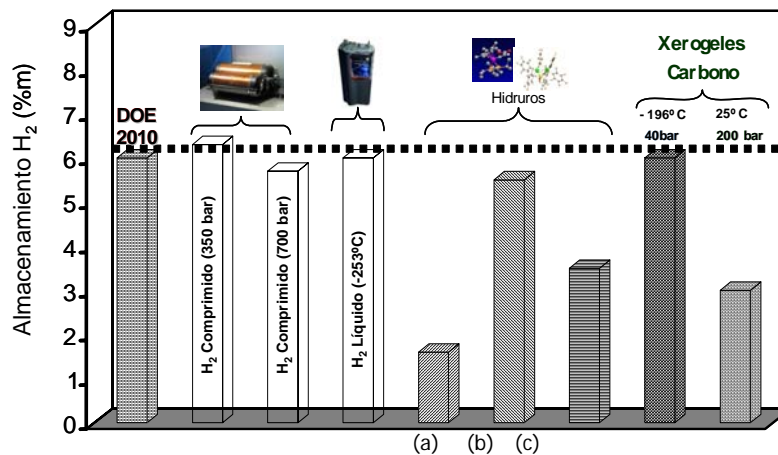


Fig. 7: Capacidad de almacenamiento de H_2 (en %masa) de los xerogeles de carbono en comparación con otras tecnologías de almacenamiento. (a) hidruros metálicos de baja temperatura; (b) hidruros metálicos de alta temperatura; (c) hidruros complejos

- *Supercondensadores*

En la Tabla 4 se muestra una comparación del comportamiento electroquímico de dos xerogeles de carbono (X9-A(P) y X9-A(C)) con el mostrado por dos carbones activos comerciales (CAC-1 y CAC-2) utilizados como materiales de electrodo. Como se puede observar, el mejor comportamiento electroquímico (mayores capacidades específicas) se obtuvo con la muestra X9-A(C), que es un xerogel de carbono con un tratamiento post-síntesis y una S_{BET} de $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. El otro xerogel de carbono X9-A(P) muestra valores de capacidades específicas similares a los valores mostrados por los carbones activos comerciales. Estos resultados demuestran que los xerogeles de carbono preparados por MCAT son buenos candidatos como material activo en supercondensadores, gracias a la posibilidad de adecuar la porosidad del xerogel al tamaño y características del electrolito utilizado, favoreciendo su difusión y el almacenamiento de carga, además de la buena conductividad de estos materiales (Fernández *et al.*, 2012a; Fernández *et al.*, 2012b; Lufrano *et al.*, 2011).

Tabla 4: Comportamiento electroquímico de dos xerogeles de carbono sintetizados por MCAT y de tres carbones activos comerciales.

Muestra	Ciclos galvanostáticos carga-descarga ($I = 200 \text{ mA g}^{-1}$)			
	U (V)			
	0.6	0.8	1.0	1.2
X9-A(P)	96	101	115	144
X9-A(C)	151	161	174	208
CAC-1	94	97	107	129
CAC-2	98	104	116	139

Electrolito: H_2SO_4 1 M

75 % material carbonoso, 20 % PVDF (polímero ligante, 5 % negro de carbón (aditivo conductor)

Capacidad específica (F g^{-1}) expresada en términos de masa total del electrodo

- *Separación de gases*

Xerogeles de carbono en forma de esfera de diferentes diámetros se pueden obtener de forma directa sin el uso de surfactantes mediante la síntesis asistida por microondas, tal como se puede observar en la Figura 8; siendo materiales adecuados para el relleno de columnas de tratamiento de gases (Menéndez *et al.*, 2012).

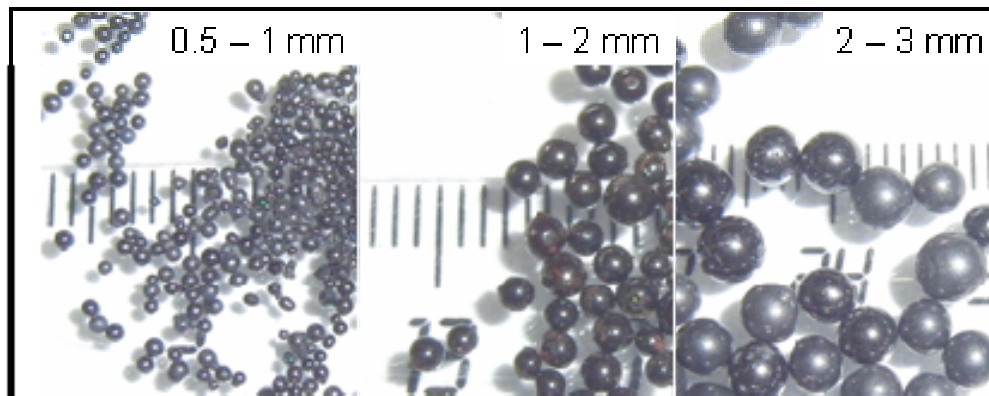


Fig. 8: Xerogeles de carbono en forma de esfera, de diferentes diámetros, obtenidos mediante la síntesis asistida por microondas

Un ejemplo de la utilización de estas esferas en la separación de mezclas N_2/CO_2 y CH_4/CO_2 , se muestra en la Figura 9.

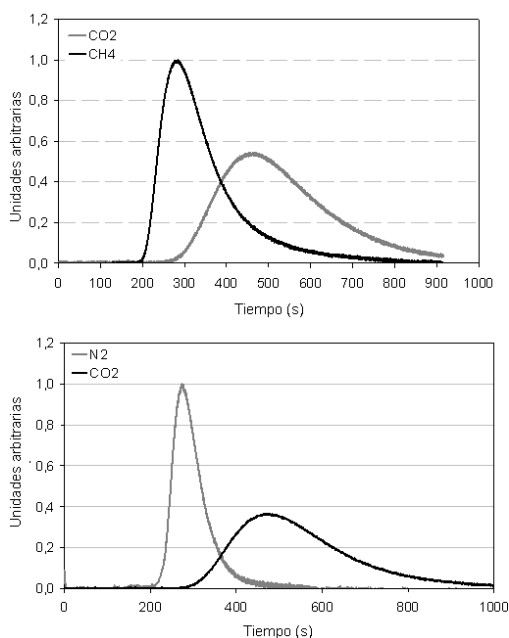


Fig. 9: Curvas de ruptura obtenidas en la separación de mezclas 50/50 de CO₂/CH₄ u N₂/CO₂ usando un lecho de esferas de xerogeles de carbono (Arenillas *et al.*, 2011)

CONCLUSIONES

La tecnología de síntesis asistida por microondas desarrollada para la obtención de xerogeles orgánicos constituye una tecnología alternativa a los métodos convencionales de obtención de geles de carbono. Dicha tecnología permite obtener xerogeles orgánicos de una forma más rápida (75% más rápida que los métodos convencionales) y competitiva, con propiedades químicas y texturales adaptadas a las necesidades de cada cliente y similares a la de los geles orgánicos producidos por métodos convencionales.

La realización del proceso de carbonización de los xerogeles orgánicos a velocidades de calentamiento más altas (50 °C min⁻¹) que las que se utilizan tradicionalmente (5 °C min⁻¹) permite reducir el tiempo para alcanzar la temperatura de carbonización en un 90%, haciendo más rápido y competitivo el método de producción de los xerogeles de carbono.

La combinación de ambas técnicas (síntesis asistida por microondas de xerogeles orgánicos seguida por una carbonización a 50 °C min⁻¹) permite disminuir significativamente el tiempo requerido para obtener los xerogeles de carbono, lo que constituye un paso muy importante para la implementación a escala industrial del método de producción de los geles de carbono.

Los xerogeles de carbono sintetizados por MCAT y Xerolutions son buenos candidatos para ser utilizados como material activo en supercondensadores, como materiales para los sistemas de almacenamiento de hidrógeno así como materiales para el relleno de columnas de tratamiento de gases.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España (proyecto MAT-2011-23733). A.H. Moreno y E.G. Calvo también agradecen a la FICYT sus contratos de investigación post y predoctoral, respectivamente.

REFERENCIAS

1. Arenillas, A., Calvo, E.G., Ruisánchez, E., Juárez-Pérez, E.J. & Menéndez, J.A. (2011). Microwave-assisted synthesis of carbon-gel spheres for gas separation. 4th International Conference on Carbons for Energy Storage/Conversion and Environmental Protection (CESEP), Vichy (Francia).
2. Calvo, E.G., Ania, C.O., Zubizarreta, L., Menéndez, J.A. & Arenillas, A. (2010). Exploring new routes in the synthesis of carbon xerogels for their application in electric double-layer capacitors. *Energy and Fuels*, 24 (6), 3334-3339.
3. Calvo, E.G., Ferrera-Lorenzo, N., Arenillas, A. & Menéndez, J.A. (2011a). *Mesopore role in electrochemical performance of activated organic xerogels obtained by microwave radiation*. Paper presented at the III Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC-2011), Zaragoza, España. 27-30 June.
4. Calvo, E.G., Juárez-Pérez, E.J., Menéndez, J.A. & Arenillas, A. (2011b). Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357 (2), 541-547.
5. Calvo, E.G., Menéndez, J.A. & Arenillas, A. (2011c). Designing Nanostructured Carbon Xerogels. In P. M. Rahman (Ed.), *Nanomaterials* (pp. 87-234): InTech.
6. Contreras, M.S., Paez, C.A., Zubizarreta, L., Leonard, A., Blacher, S., Olivera-Fuentes, C.G., *et al.* (2010). A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides. *Carbon*, 48 (11), 3157-3168.
7. Fernández, P.S., Arenillas, A., Calvo, E.G. & Menéndez, J.A. (2012a). Carbon xerogels as electrochemical supercapacitors. Relation between impedance physicochemical parameters and electrochemical behaviour. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (13), 10249-10255.
8. Fernández, P.S., Castro, E.B., Real, S.G., Visintin, A., Arenillas, A., Calvo, E.G., *et al.* (2012b). Electrochemical behavior and capacitance properties of carbon xerogel/multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (3), 1067-1076.
9. Frackowiak, E. & Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39 (6), 937-950.
10. Horikawa, T., Hayashi, J. & Muroyama, K. (2004). Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin. *Carbon*, 42 (1), 169-175.
11. Hulsey, S.S., Alviso, C.T., Kong, F.M. & Pekala, R.W. (1992). *The effect of pyrolysis temperature and formulation on pore size distribution and surface area of carbon aerogels*. Paper presented at the Materials Research Society 1992 Spring Meeting, San Francisco, CA.
12. Jayne, D., Zhang, Y., Haji, S. & Erkey, C. (2005). Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (11), 1287-1293.
13. Job, N., Pirard, R., Marien, J. & Pirard, J.P. (2004). Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon*, 42 (3), 619-628.
14. Job, N., Heinrichs, B., Ferauche, F., Noville, F., Marien, J. & Pirard, J.P. (2005a). Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd-Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels. *Catalysis Today*, 102-103, 234-241.

15. Job, N., Théry, A., Pirard, R., Marien, J., Kocon, L., Rouzaud, J.N., *et al.* (2005b). Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, *43* (12), 2481-2494.
16. Job, N., Ribeiro Pereira, M.F., Lambert, S., Cabiach, A., Delahay, G., Colomer, J-F., *et al.* (2006). Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels. *Journal of Catalysis*, *240* (2), 160-171.
17. Job, N., Marie, J., Lambert, S., Berthon-Fabry, S. & Achard, P. (2008). Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode. *Energy Conversion and Management*, *49* (9), 2461-2470.
18. Juárez-Pérez, E.J., Calvo, E.G., Arenillas, A. & Menéndez, J.A. (2010). Precise determination of the point of sol-gel transition in carbon gel synthesis using a microwave heating method. *Carbon*, *48*, 3293-3311.
19. Kang, K.Y., Lee, B.I. & Lee, J.S. (2009). Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels. *Carbon*, *47* (4), 1171-1180.
20. Lin, C. & Ritter, J.A. (2000). Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels. *Carbon*, *38* (6), 849-861.
21. Lufrano, F., Staiti, P., Calvo, E.G., Juárez-Pérez, E.J., Menéndez, J.A., & Arenillas, A. (2011). Carbon Xerogel and Manganese Oxide Capacitive Materials for Advanced Supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*, *6*, 596-612.
22. Menéndez, J.A., Juárez-Pérez, E.J., Ruisánchez, E., Calvo, E.G., & Arenillas, A. (2012). A microwave-based method for the synthesis of carbon xerogel spheres. *Carbon*, *50* (10), 3555-3560.
23. Moreno, A.H., Arenillas, A., Calvo, E.G. & Menéndez, J.A. (2012). *Xerogeles de carbono competitivos y a medida de la aplicación*. Paper presented at the XII Congreso Iberoamericano de Materiales (IBEROMAT 2012), Universidad de Alicante, Alicante, España.
24. Moreno, A.H., Calvo, E.G., Arenillas, A. & Menéndez, J.A. (2011). *Influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en la carbonización de xerogeles de carbono sobre el desarrollo de su microporosidad*. Paper presented at the XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz, España.
25. Pekala, R.W., Farmer, J.C., Alviso, C.T., Tran, T.D., Mayer, S.T., Miller, J.M., *et al.* (1998). Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *225*, 74-80.
26. Saliger, R., Fischer, U., Herta, C. & Fricke, J. (1998). High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *225*, 81-85.
27. Tamon, H., Ishizaka, H., Mikami, M. & Okazaki, M. (1997). Porous Structure of Organic and Carbon Aerogels Synthesized by Sol-Gel Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *Carbon*, *35* (6), 791-796.
28. Yamamoto, T., Endo, A., Ohmori, T. & Nakaiwa, M. (2004). Porous properties of carbon gel microspheres as adsorbents for gas separation. *Carbon*, *42* (8-9), 1671-1679.
29. Zubizarreta, L., Arenillas, A., Domínguez, A., Menendez, J.A., & Pis, J.J. (2008a). Development of microporous carbon xerogels by controlling synthesis conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *354* (10-11), 817-825.

30. Zubizarreta, L., Arenillas, A., Menéndez, J.A., Pis, J.J., Pirard, J.P. & Job, N. (2008b). Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (33), 4024-4026.
31. Zubizarreta, L., Arenillas, A., Pirard, J.P., Pis, J.J. & Job, N. (2008c). Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), 480-490.
33. Zubizarreta, L., Menéndez, J.A., Job, N., Marco-Lozar, J.P., Pirard, J.P., Pis, J.J., *et al.* (2010). Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage. *Carbon*, 48 (10), 2722-2733.