



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

María del Carmen Zafra Jiménez

*“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES Y
AEROGELLES DE CARBONO CON APLICACIÓN EN
DESIONIZACIÓN CAPACITIVA EN AGUAS SALINAS.”*

Tesis doctoral

DIRECTORES

Dr. D. José Luis Tirado Coello

Catedrático de Universidad

Dr. D. Pedro Lavela Cabello

Profesor Titular

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA
QUÍMICA**

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2015

TITULO: *Síntesis y caracterización de xerogeles y aerogeles de carbono con aplicación en desionización capacitiva en aguas salinas*

AUTOR: *María del Carmen Zafra Jiménez*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2015
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES Y AEROGELAS DE CARBONO CON APLICACIÓN EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA EN AGUAS SALINAS”

DOCTORANDO/A: Maria del Carmen Zafra Jiménez

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

D. José Luis Tirado Coello, Catedrático, y D. Pedro Lavela Cabello, Profesor Titular, miembros del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, informan que la Tesis Doctoral presentada por María del Carmen Zafra Jiménez titulada

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES Y AEROGELAS DE CARBONO CON APLICACIÓN EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA EN AGUAS SALINAS”

se ha realizado, dentro del Programa de Doctorado con Mención hacia la Excelencia de Química Fina en el laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba durante el disfrute de un contrato de investigación financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, en el ámbito del proyecto INNPACTO IPT-2011-1450-310000 (ADECAR). La presente memoria reúne juicio de los directores los requisitos exigidos, incluyendo los artículos publicados en revistas científicas con índice de calidad relativo y en los cuales la doctoranda es primer autor. Los directores de la Tesis informan además de la dedicación adecuada de la doctoranda, los conocimientos destacados en el campo objeto de su trabajo que ha adquirido, y su capacidad investigadora, incluyendo diseño y realización de experimentos, discusión de resultados y extracción de conclusiones.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 9 de Marzo de 2015

Firma del/de los director/es

Fdo.: José Luis Tirado Coello

Fdo.: Pedro Lavela Cabello

Informe del Journal Citation Report

Los artículos que se exponen en la presente memoria han sido publicados en revistas cuya información de impacto según el Journal Citation Reports de ISI web of Knowledge del último año están recogidos en la siguiente tabla:

Revista	Índice de Impacto	Categoría	Nº de revistas en la categoría	Ranking en la categoría	Cuartil en la categoría
Journal Of Electroanalytical Chemistry	2.871	Analytical Chemistry	76	20	Q2
		Electrochemistry	27	8	Q2
Electrochimica Acta	4.086	Electrochemistry	27	4	Q1
Journal Of Solid State Electrochemistry	2.234	Electrochemistry	27	11	Q2

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE XEROGELES Y AEROGELLES DE CARBONO CON APLICACIÓN EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA EN AGUAS SALINAS.”

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Química por:



María del Carmen Zafra Jiménez

Dirigido por:



Dr. D. José Luis Tirado Coello



Dr. D. Pedro Lavela Cabello

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más profunda gratitud a aquellas personas e instituciones que han contribuido a la realización de esta tesis doctoral.

En primer lugar, a los profesores D. José Luis Tirado Coello y D. Pedro Lavela Cabello, como directores de tesis, por ofrecerme la posibilidad de realizar la presente tesis doctoral, por su tiempo invertido en mi aprendizaje, su confianza en mi trabajo y por introducirme en el mundo de la investigación.

Al departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, que me ha permitido realizar mi labor investigadora y formar parte de él como estudiante de postgrado.

A las diferentes instituciones que han financiado este trabajo: Ministerio de Ciencia, Desarrollo e Innovación (proyecto IPT-2011-1450-310000 (ADECAR)) y Junta de Andalucía (grupo de investigación FQM-288).

A los servicios centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, en especial a D. Francisco Gracia Alfonso, del Servicio de Microscopía Electrónica, a D. Juan Isidro Corredor Coca, del Servicio de Resonancia Magnética Nuclear y al Dr. Juan García Olmo, de la unidad de espectroscopía NIR/MIR.

A todos los miembros e instituciones con los que he colaborado en el proyecto ADECAR durante la realización de mi tesis, a Isolux Ingeniería S.A., a Proingesa, a la Fundación Imdea Energía por permitirme realizar un trabajo de colaboración en sus estupendas instalaciones y en especial a Carlos Macías y Gloria Rasines de Nanoquímica S.L. por el suministro de muestras y posterior discusión de resultados dentro del proyecto.

Un agradecimiento especial a los compañeros del laboratorio de Química Inorgánica, al Dr. Ricardo Alcántara Román, al Dr. Gregorio Ortiz, al Dr. Carlos Pérez Vicente, por su contribución permanente en mi aprendizaje y formación como científico, a M^a Carmen Mohedano Campos, por toda su ayuda y en especial a mi familia Swagelok, a la Dra. M^a José Aragón Algarra, a la Dra. Candela Vidal-

Abarca Garrido, a la Dr. Carmen López Luna, al Dr. Francisco José Nacimiento Cobos, a Manuel García López, a José Ramón González Jiménez, a Daniel Cíntora Juárez, Marta Cabello Bermúdez, gracias a todos por vuestra amistad y compañerismo.

A todos los colegas del departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química que no he mencionado por su presencia y buena compañía, en especial a las compañeras de Máster, Noelia Moreno, María Ángeles Moreno y Almudena Benítez.

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Candela Vidal-Abarca Garrido y a la Dra. Marina Sierra Rodero, que además de compañeras de profesión, son grandes amigas.

Un especial agradecimiento a Alex Gallego y Patricia Trenado, que aunque no entendían nada siempre se esforzaban por comprenderlo y animarme en todo momento. Y a todos los demás amigos gracias por estar ahí y acompañarme durante esta etapa.

Por último, expresar mi mayor agradecimiento a mi familia por el cariñoso apoyo, por toda su ayuda y por la educación que he recibido.

Sin vuestra ayuda esta tesis no se habría realizado. Gracias.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	15
1.1. PROBLEMÁTICA DEL CONSUMO DE AGUA	17
1.2. SALINIZACIÓN DE AGUA	18
AGUAS SALOBRES CON ALTO CONTENIDO DE CLORURO SÓDICO	18
CONTAMINACIÓN POR SALES NITRADAS Y FOSFATADAS	19
1.3. MÉTODOS CONVENCIONALES DE DESIONIZACIÓN	20
ÓSMOSIS INVERSA	21
ELECTRODIÁLISIS	22
1.4. DESIONIZACIÓN CAPACITIVA (CDI)	24
HISTORIA DE LA DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	24
FUNCIONAMIENTO	25
VENTAJAS DEL PROCESO	26
EL CONCEPTO DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA (INGLÉS, EDL)	26
1.5. MATERIALES CARBONOSOS COMO ELECTRODOS EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	28
1.6. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS EN LA INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO	34
EFECTOS NO FARÁDICOS	35
EFECTOS FARÁDICOS	36
1.7. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	37
1.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
<i>CAPÍTULO 2: ELECTROADSORCIÓN DE ANIONES AMBIENTALMENTE PROBLEMÁTICOS EN AEROGEL DE CARBONO ALTAMENTE POROSOS</i>	49
2.1. INTRODUCTION	53
2.2. EXPERIMENTAL	54
SAMPLE PREPARATION	54

STRUCTURAL AND TEXTURAL CHARACTERIZATION	55
ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF THE CARBON AEROGELS	55
2.3. RESULTS AND DISCUSSION	57
STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE AEROGELS	57
TEXTURAL CHARACTERIZATION OF THE AEROGELS	61
ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF THE ELECTRODES	63
2.4. CONCLUSIONS	72
2.5. REFERENCES	73
<u>CAPÍTULO 3: MÉTODO NOVEDOSO PARA LA DEPOSICIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS EN AEROGELAS DE CARBONO CON APLICACIÓN POTENCIAL EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA DE AGUA SALINA</u>	<u>77</u>
3.1. INTRODUCTION	81
3.2. EXPERIMENTAL	83
SAMPLE PREPARATION	83
STRUCTURAL AND TEXTURAL CHARACTERIZATION	83
ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF THE CARBON AEROGELS	84
3.3. RESULTS AND DISCUSSION	85
STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE AEROGELS	85
TEXTURAL CHARACTERIZATION OF THE AEROGELS	79
ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF THE ELECTRODES	94
3.4. CONCLUSIONS	104
3.5. REFERENCES	106
<u>CAPÍTULO 4: EFECTO DE LA PROPORCIÓN RESORCINOL/CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO CAPACITIVO DE XEROGELAS DE CARBONO CON POTENCIAL USO EN LA REMOCIÓN DE CLORURO DE SODIO DE AGUA SALINA</u>	<u>111</u>
4.1. INTRODUCTION	115
4.2. EXPERIMENTAL	117
SAMPLE PREPARATION	117

STRUCTURAL AND TEXTURAL CHARACTERIZATION	117
ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	118
4.3. RESULTS AND DISCUSSION	119
STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE AEROGELS	119
TEXTURAL CHARACTERIZATION OF THE AEROGELS	124
ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF THE ELECTRODES	128
4.4. CONCLUSIONS	134
4.5. REFERENCES	136
<u>CAPÍTULO 5: RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES</u>	<u>141</u>
5.1. RESUMEN	143
5.2. SUMMARY	151
5.3. CONCLUSIONES FINALES	159
<u>CAPÍTULO 6: OTRAS APORTACIONES CIENTÍFICAS</u>	<u>163</u>
OTRAS PUBLICACIONES	165
IMPROVED ELECTRO-ASSISTED REMOVAL OF PHOSPHATES AND NITRATES USING MESOPOROUS CARBON AEROGELS WITH CONTROLLED POROSITY	167
N-DOPED MONOLITHIC CARBON AEROGEL ELECTRODES WITH OPTIMIZED FEATURES FOR THE ELECTROSORTION OF IONS	169
MESOPOROUS CARBON BLACK-AEROGEL COMPOSITES WITH OPTIMIZED PROPERTIES FOR THE ELECTRO-ASSISTED REMOVAL OF SODIUM CHLORIDE FROM BRACKISH WATER	171
ON THE USE OF CARBON BLACK LOADED N-DOPED CARBON AEROGEL FOR THE ELECTROSORPTION OF SODIUM CHLORIDE FROM SALINE WATER	173
CONGRESOS	175
NANOUCO 2013: EFECTO DE LA ACTIVACIÓN SOBRE LA NANOPOROSIDAD DE AEROGEL DE CARBONO PARA SU USO EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	177
QIES 2014: MÉTODO NOVEDOSO PARA LA DEPOSICIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS EN AEROGEL DE CARBONO CON POTENCIAL USO EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA DE AGUA SALINA	179

XXXIX REUNIÓN IBÉRICA DE ADSORCIÓN: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPOLIMERIZACIÓN EN AEROGELAS NITROGENADOS Y SU INFLUENCIA EN DESIONIZACIÓN CAPACITIVA	181
<u>ANEXO: METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN</u>	<u>185</u>
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	187
ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)	190
ESPECTROSCOPIA RAMAN	192
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	194
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	195
ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)	197
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y VOLUMEN DE PORO	200
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL EFECTO CAPACITIVO	203
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL EFECTO DESIONIZADOR	209

Capítulo 1

Introducción

1.1. Problemática del consumo de agua

El agua potable es fundamental para la vida, de modo que funciones básicas como la alimentación y el aseo hacen de ella un bien insustituible. También es primordial para la actividad económica, la agricultura y la industria. El agua está reconocida como un derecho humano por las Naciones Unidas, pero aún no está disponible para millones de personas en el mundo [1, 2]. El crecimiento demográfico combinado con la explotación de los recursos hídricos para uso doméstico, la industria y el riego ha dado lugar a una escasez de suministro de agua dulce en muchas partes del mundo. Además el reto de proporcionar agua potable suficiente y segura se complica aún más por la contaminación de los recursos hídricos disponibles y el cambio climático. La mayoría de las enfermedades que se dan en los países en desarrollo están relacionadas con la indisponibilidad de agua y estamos en la necesidad de encontrar nuevas tecnologías, para que estas cifras no continúen aumentando [3, 4]. Actualmente, existen todavía 26 países que no cuentan con los recursos hídricos suficientes para sostener la agricultura y el desarrollo económico, y aproximadamente mil millones de personas carecen de acceso al agua potable y esta cifra está previsto que aumente para el año 2025 [5, 6].

Para aliviar las tensiones en el suministro de agua deben implementarse varias medidas, incluyendo la conservación del agua, la reparación de la infraestructura, y la mejora de los sistemas de captación y distribución. Sin embargo, aunque estas medidas son importantes, sólo pueden mejorar el uso de los recursos hídricos existentes, no aumentarlos. Los únicos métodos para aumentar el suministro de agua más allá de lo que está disponible desde el ciclo hidrológico son la desalación y la reutilización del agua [7]. De éstos, la desalinización de agua de mar y agua salobre subterránea, que es casi el 98% del suministro de agua disponible en el mundo, ofrece una fuente aparentemente ilimitada y constante de agua de alta calidad, sin perjudicar los ecosistemas de agua dulce naturales, que además de ser mucho menos abundantes está muy mal distribuida en todo el mundo [5]. Por lo que la desalinización se ha convertido en una importante fuente alternativa sostenible de agua potable [1].

En los últimos años, se han construido numerosas plantas de desalinización de agua de mar a gran escala en los países con escasez de agua para aumentar los recursos hídricos disponibles, y se espera que aumente la construcción de nuevas plantas de desalinización en un futuro próximo. Pero pese a los importantes avances en este tipo de tecnologías, la desalinización de agua de mar necesita mayor cantidad de energía en comparación con las tecnologías convencionales para el tratamiento de agua potable [3]. Por lo tanto, se requieren tecnologías de desalinización económicamente atractivas y más eficientes para hacer frente a esta creciente necesidad [8].

1.2. Salinización de agua

Como ya se ha dicho anteriormente, el agua de mar y el agua subterránea salobre constituyen casi el 98% del suministro de agua disponible en el mundo, y por tanto la desalinización del agua constituye una solución para la gran demanda de agua potable. Las regiones costeras pueden disponer de plantas potabilizadoras o desalinizadoras junto a la costa, teniendo un suministro casi ilimitado y sin perjudicar los ecosistemas naturales de agua dulce. En cambio, muchas regiones de todo el mundo dependen totalmente de los recursos de aguas subterráneas para los diversos usos y la contaminación por diferentes razones hace que el agua subterránea no sea apta para el consumo y pone en riesgo la vida humana y animal, así como todo el entorno [9]. A continuación, se nombrarán algunas causas importantes de contaminación de las aguas:

1.2.1. Aguas salobres con alto contenido de cloruro sódico

En operaciones de extracción de agua subterránea en todo el mundo aparece agua salada en los pozos y acuíferos, debido a filtraciones de agua de lluvia y disolución de sales en el suelo, como consecuencia de la actividad humana. La concentración típica de las sales disueltas en el agua de mar y agua salobre son 35000 y 1000 mg/L, respectivamente [10].

La salinidad en aguas dulces es un problema ambiental que afecta a la calidad del agua, ya que cambia la composición química de los recursos naturales y hace que sea más difícil potabilizarla, ya que necesita de infraestructura adicional y un considerable consumo de energía. La salinidad del agua dulce varía ampliamente dependiendo de las regiones geográficas, en algunos lugares el problema se debe a procesos geológicos y en otros se debe principalmente a las actividades humanas.

La salinización de los ríos se produce por la intervención humana, ya que en muchos lugares se desvía el cauce natural del río, disolviendo nuevas sales que haya en la superficie, o con la construcción de presas, reduciendo en consecuencia el caudal del río, aumentando la concentración de sales presentes en el agua. Otra causa es la contaminación directa por el vertido de aguas residuales, bien sean domésticas o industriales a la cuenca del río. La salinidad en los lagos se debe principalmente a la ausencia de entrada de agua dulce a la vez que aumenta la concentración de sales por efecto de la evaporación. En las aguas subterráneas, la tasa de salinidad aumenta sobre todo en las zonas costeras. La sobreexplotación de los acuíferos conduce a la intrusión del agua de mar que termina por salinizar las fuentes de agua dulce [11]. Por otro lado, la disolución de sales solubles como el yeso y la halita, por la filtración de agua de lluvia es un problema muy común en zonas no costeras. Otra fuente importante de salinización en las aguas subterráneas es el uso de sales para el deshielo de las calles [9].

1.2.2. Contaminación por sales nitradas y fosfatadas

La aplicación intensiva de fertilizantes, pesticidas y herbicidas nitrogenados y fosfatados en agricultura contribuye en gran medida a la abundancia de estos elementos en las aguas subterráneas provocando cambios significativos en la composición de las aguas naturales. Aproximadamente el 60% del agua de riego suministrada es utilizada por las plantas para su crecimiento, pero el resto permanece en el suelo y finalmente pasa al acuífero por lixiviación [12].

Las sales nitradas son el contaminante más frecuente en los acuíferos ya que los fertilizantes nitrogenados se oxidan a NO_3^- altamente soluble, por lo que no tiende

a precipitar o adsorberse en los sólidos del acuífero, y el exceso que no se adsorbe por las plantas con el tiempo se filtra y se acumula en el agua subterránea. Es un problema a nivel mundial cada vez mayor debido al crecimiento de la población ya que se realiza agricultura más intensiva para hacer frente a un aumento de la demanda de alimentos. Otra razón de la presencia de sales nitradas es la ausencia de saneamiento con alcantarillado en ciudades muy pobladas o el posible riego de las tierras con aguas residuales. La concentración máxima aceptable de nitrato en agua potable, según la Organización Mundial de la Salud (OMS) es de 50 mg/L [2].

Por otro lado, el problema principal debido al uso de las sales fosfatadas es conocido como la eutrofización, al aumentar la cantidad de fosfatos en el agua se produce un incremento en el suministro y disponibilidad de nutrientes para la vegetación acuática, esto produce una reducción del oxígeno llegando a matar los seres vivos presentes en el agua desequilibrando el sistema por completo, llegando al extremo de convertir el lago en una ciénaga o incluso a su desaparición [13]. Por lo tanto, una eliminación eficiente de los aniones fosfato y nitrato disueltos es de gran interés para preservar el medio ambiente y conseguir agua limpia. A pesar de estos hechos, se han llevado a cabo pocos estudios sobre el uso de métodos de electroadsorción para la eliminación de estos aniones [14, 15].

1.3. Métodos convencionales de desionización

Hoy en día, los procesos más utilizados para la desalinización del agua se basan en sistemas de separación de membrana y separaciones térmicas. Los procesos utilizados para la desalinización del agua por membranas son la ósmosis inversa y la electrodiálisis. Y los procesos que se basan en tratamientos térmicos son la destilación instantánea multi-etapa, la destilación instantánea multiefecto y las de compresión mecánica del vapor. Entre estos procesos, los métodos de ósmosis inversa y la destilación instantánea multiefecto se aplican a la mayor parte (90%) de las plantas para desalinizar el agua de mar y salobre en todo el mundo [16]. Por su parte, hay más plantas que utilizan membranas de ósmosis inversa que los métodos basados en separaciones térmicas [17-18]. A continuación se van a describir el método de la osmosis inversa, por ser el método más utilizado en la

actualidad para desalinizar el agua y de la electrodiálisis porque la fuerza impulsora en el proceso es un potencial aplicado entre los dos electrodos, la misma que en el proceso de desionización capacitiva [7].

1.3.1. Ósmosis Inversa

La ósmosis inversa consiste en la separación de las sales del agua salobre, mediante la aplicación de una presión superior a la osmótica. La ósmosis inversa se lleva a cabo en dos tanques, uno con agua libre de sales y otro con agua salada, separados por una membrana semipermeable. A continuación, se ejerce la presión en el tanque con el agua salada y por efecto de la presión se filtra solamente el agua, no los solutos en disolución, quedando en uno de los tanques el agua desionizada como se puede ver en la figura 1 [19].

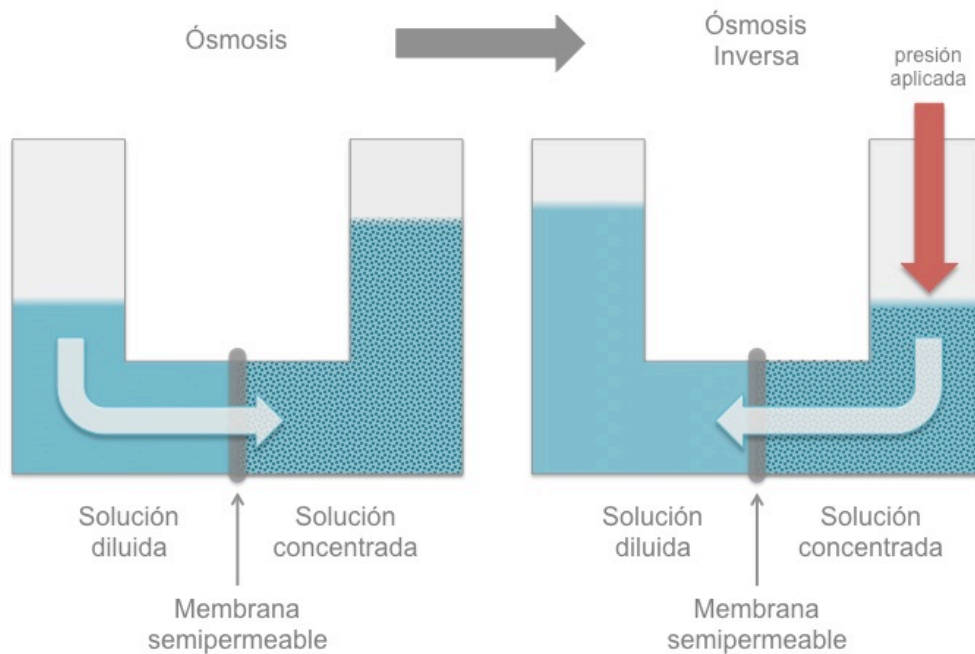


Fig. 1: Esquema básico de desalinización mediante Ósmosis Inversa.

La ósmosis inversa presenta varios inconvenientes que sería necesario mejorar en nuevas tecnologías de desalinización [20]:

- Requiere elementos de membrana que son necesarios cambiar o limpiar periódicamente.
- La presión requerida es muy alta, lo que la convierte en un proceso peligroso y bastante costoso.
- El consumo de energía es bastante elevado y la energía invertida no es posible recuperarla.
- Requiere de una amplia infraestructura.

1.3.2. Electrodialisis

La electrodialisis consiste en separar los iones de la disolución salina aplicando una diferencia de potencial, de modo que queden retenidos en membranas poliméricas de intercambio iónico.

Las membranas de intercambio catiónico y aniónico se colocan alternativamente entre el cátodo y el ánodo. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos, los cationes son atraídos hacia el cátodo (electrodo negativo) y los aniones hacia el ánodo (electrodo positivo). Los cationes migran a través de las membranas de intercambio catiónico cargadas negativamente, pero son repelidos por las membranas de intercambio aniónico cargadas positivamente. El proceso inverso ocurre con los aniones.

Este movimiento produce un aumento en la concentración de iones en algunos compartimentos (corrientes de salmuera) y la disminución en las adyacentes (corrientes diluidas), de la que sale el agua purificada como podemos apreciar en la figura 2 [21, 22].

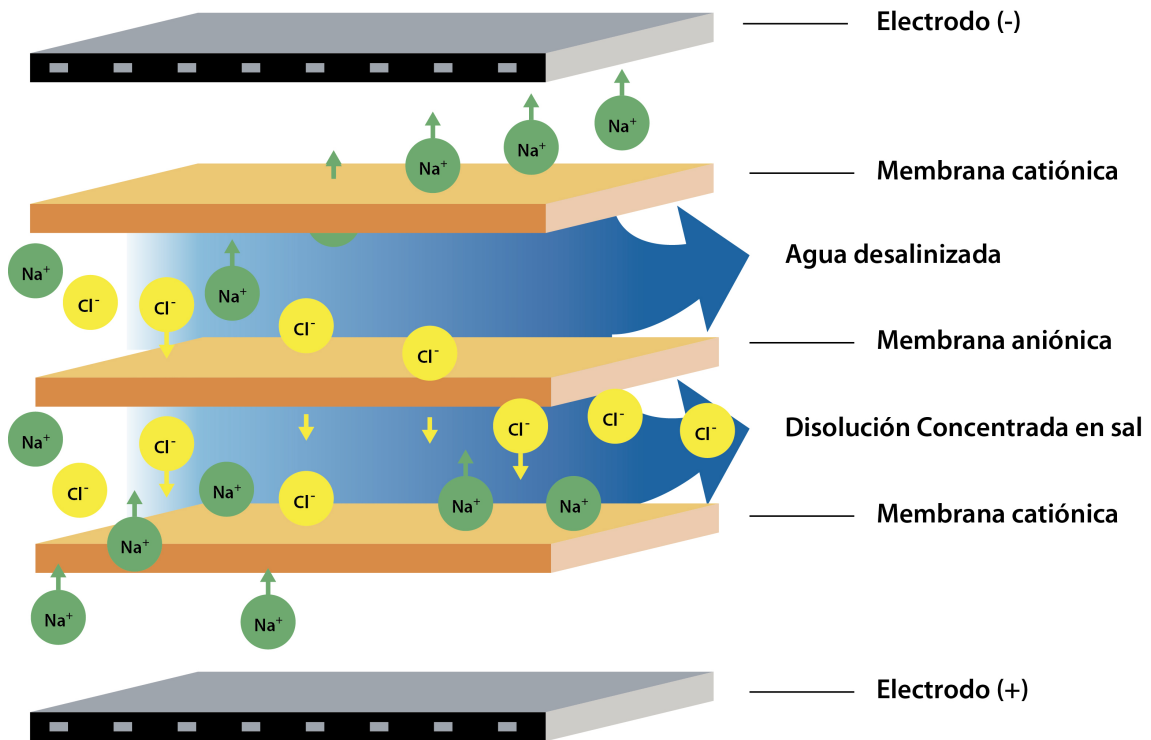


Fig. 2: Esquema básico de desalinización mediante Electrodiálisis [22].

Los inconvenientes que presentan los sistemas de electrodiálisis son los siguientes:

La electrodiálisis elimina las especies del agua teniendo en cuenta el peso molecular de los solutos disueltos. La electrodiálisis es óptima para la eliminación de especies cargadas de bajo peso molecular, pero no para las de alto peso molecular.

El consumo de energía en el proceso de electrodiálisis es proporcional a la salinidad del agua; por lo tanto, la electrodiálisis es factible cuando la salinidad del agua no es superior a 6000 mg/L de sólidos disueltos, a concentraciones superiores se necesitaría demasiada energía. Y a concentraciones muy bajas, menor de 400 mg/L el proceso no tendría lugar debido a la baja conductividad [23].

La electrodiálisis necesita membranas de intercambio iónico. Además, se requieren áreas de membrana comparativamente más grandes para satisfacer los requisitos de capacidad de concentración baja y soluciones de alimentación [24].

Debido a los inconvenientes encontrados en los sistemas que están implantados actualmente en las plantas potabilizadoras, se requieren nuevos sistemas de desalinización económicamente más atractivos, seguros y eficientes. En la presente memoria se mostrarán resultados de desalinización realizados mediante el proceso de desionización capacitiva (CDI).

1.4. Desionización capacitiva (CDI)

1.4.1. Historia de la desionización capacitiva

El método de desalinización de agua mediante desionización capacitiva se remonta a la década de 1960 y principios de 1970. Surge del trabajo pionero de desmineralización electroquímica de los grupos de Caudle [25] y Johnson [26] empleando carbones activados. Sin embargo, Farmer y colaboradores desarrollaron su propia versión de un dispositivo de CDI utilizando aerogeles de carbono en el Lawrence Livermore National Labs (LLNL) en la década de 1990 [14]. Estos materiales ofrecen grandes ventajas sobre los carbones activados, ya que se puede sintetizar en estructura monolítica para una mayor conductividad en fase sólida. Además, se puede ajustar la distribución de tamaño de poros, poseen alta estabilidad química, y mayor capacidad de almacenamiento de iones al poder alcanzar una superficie específica muy alta ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Basado en el éxito de los sistemas desarrollados en LLNL, los aerogeles de carbono se han convertido en uno de los materiales más utilizados en los sistemas de desionización capacitiva [10]. Estos materiales de elevada área superficial han sido también esenciales en el desarrollo de condensadores electroquímicos [8, 27].

La desionización capacitiva es una tecnología segura, robusta, energéticamente eficiente y de bajo costo para la desalinización de agua salobre caracterizada con una baja o moderada concentración salina. Su eficiencia energética para salinidades por debajo de aproximadamente 10 g/L se debe al hecho de que el componente retirado de la disolución son los iones, siendo sus componentes minoritarios.

1.4.2. Funcionamiento

Un ciclo de desionización capacitiva consiste en dos etapas sucesivas, el paso de purificación del agua o también llamado carga se logra por la aplicación de un potencial externo entre los electrodos de la celda por los que fluye una solución de iones. Los aniones se adsorben sobre la superficie del electrodo positivo, mientras que los cationes se separan de la solución al quedar adsorbidos sobre el electrodo negativo. El mecanismo de la adsorción física de los iones viene explicado principalmente por el modelo de doble capa eléctrica que será posteriormente descrito. El agua efluente es por tanto de menor salinidad. Aunque contribuciones pseudo-faradaicas no pueden descartarse, la respuesta electroquímica es mayoritariamente capacitiva [8]. En consecuencia, el proceso es altamente reversible.

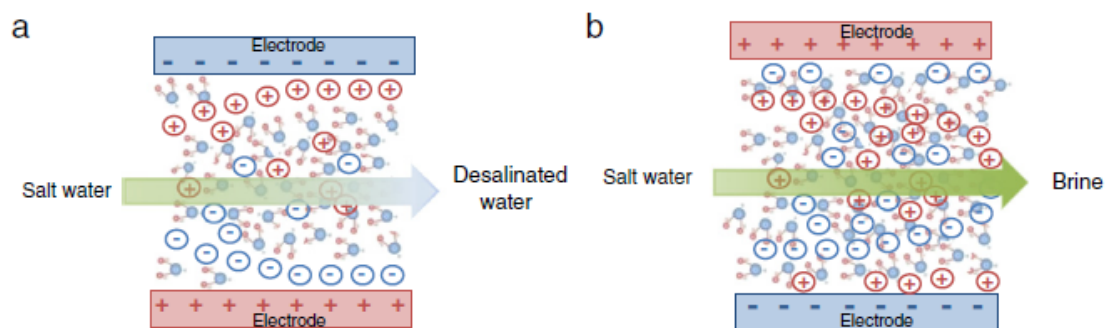


Fig. 3: Diseño esquemático de una celda para desionización capacitiva. (a) Al aplicar una diferencia de potencial entre los dos electrodos de carbono poroso, los cationes son atraídos hacia el electrodo negativo y los aniones hacia el electrodo positivo. Como resultado, se produce agua desionizada. (b) Al eliminar el potencial de los electrodos los iones se desorben de los materiales de carbón [28].

En la segunda etapa, el potencial aplicado se retira y los iones retenidos en la superficie de los electrodos quedan libres de la atracción electrostática. Ello permite que sean desorbidos separadamente en un efluente concentrado regenerando así los electrodos para un ciclo posterior. El mecanismo básico de la desionización capacitiva se muestra esquemáticamente en la figura 3 [29-31].

1.4.3. Ventajas del proceso

La desionización capacitiva tiene la capacidad de desalar agua sin requerir alta presión en el proceso, por lo que es más seguro y económico que los procesos convencionales ya que consume un tercio menos de energía. El bajo consumo de energía también es debido a que en la celda CDI se elimina la parte minoritaria del agua, las sales, no la parte mayoritaria, el agua, como ocurre en la osmosis inversa, Y además este consumo es menos dependiente de la salinidad del agua que en la electrodiálisis. Además, la celda de CDI es enérgicamente muy eficiente ya que actúa como un supercondensador, por lo tanto la carga acumulada en los electrodos durante la electroadsorción de iones podría recuperarse reversiblemente durante la elución [8].

El proceso no implica el uso de membranas ni de una amplia infraestructura y aunque si utiliza electrodos, la regeneración de estos se lleva a cabo mediante la descarga eléctrica de la celda de manera que no se generan desechos secundarios [32]. Por tanto, es un proceso desionización que tiene la posibilidad de competir directamente con la ósmosis inversa o electrodiálisis como un medio para conseguir aguas libres de iones a un coste reducido y medioambientalmente atractivo [27, 33-35]. Hasta la fecha, la desionización capacitiva se ha aplicado con éxito a la desalación de agua con baja salinidad (aguas salobres) que normalmente contienen 1000 ppm de sales disueltas [36, 37].

La viabilidad de la desionización capacitiva como una tecnología de bajo costo para la desalinización de agua a gran escala depende en gran medida de que los materiales activos de los electrodos empleados sean sostenibles, con bajo coste de producción, respetuosos con el medio ambiente, y cuyas propiedades se puedan ajustar para adaptarse a los requisitos del agua a tratar [37].

1.4.4. El concepto de Doble Capa Eléctrica (inglés, EDL)

El concepto de doble capa eléctrica se debe a Helmholtz quien en 1883 supuso que toda la carga superficial existente en un sólido sumergido en una disolución electrolítica es directamente compensada por la carga de signo opuesto adsorbida

sobre la superficie procedente del electrolito (Fig. 4a) [38]. Si el modelo de Helmholtz es correcto, por cada electrón transferido de un electrodo al otro, un catión monovalente debe transferirse a la superficie del cátodo para compensar la carga negativa, mientras que un anión monovalente se transferirá al ánodo para compensar la carga positiva. El resultado conlleva a que cada carga aplicada de un Faraday retiraría un equivalente de sal del espacio entre electrodos.

La capacitancia (C) de un electrodo, que mide la carga acumulada sobre su superficie, operando según este modelo depende de las características texturales del electrodo:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d}$$

donde ε es la constante dieléctrica de la región de doble capa eléctrica, A es la superficie del electrodo y d es el espesor de la interfase electrodo-electrolito.

Esta expresión pone de manifiesto la importancia de emplear electrodos con alta superficie para conseguir altos valores de capacitancia y por tanto una mayor eficacia en la adsorción de iones desde el electrolito. Desafortunadamente, el modelo de Helmholtz describe insuficientemente la estructura de la doble capa en electrodos porosos, ya que fue desarrollada para superficies planas.

El modelo de Gouy–Chapman considera que los iones no condensan en un plano perfecto sobre la superficie, sino que permanecen difusamente distribuidos en una capa cerca de la superficie. Las modificaciones significativas de esta teoría son necesarias para tener en cuenta la capa difusa formada en una interfaz de meso y microporos entre un electrodo poroso sólido, y la disolución de electrolito [30].

La capa difusa no tiene un espesor preciso sino que la concentración de iones disminuye progresivamente al incrementar la distancia desde la superficie, figura 4b. El espesor de esta capa (longitud de Debye λ_D) es una distancia que depende de factores tales como la concentración del electrolito y el potencial aplicado. Una de las claves del modelo de Gouy–Chapman es que para compensar la carga superficial existen dos rutas disponibles. La primera es la adsorción de contraiones en la capa difusa, mientras que la segunda opción es la desorción de co-iones con

carga del mismo signo a la de la superficie del electrodo. Este efecto es perjudicial para el proceso de desionización, ya que limita la eficiencia del proceso de carga a valores entre 60-80% [39]. Debido a que sólo existen interacciones electrostáticas entre los electrodos y las especies de la solución no tienen lugar reacciones redox, los ciclos electroadsorción/desorción de los sistemas de EDL son altamente reversibles, prácticamente sin descenso de la capacidad [40].

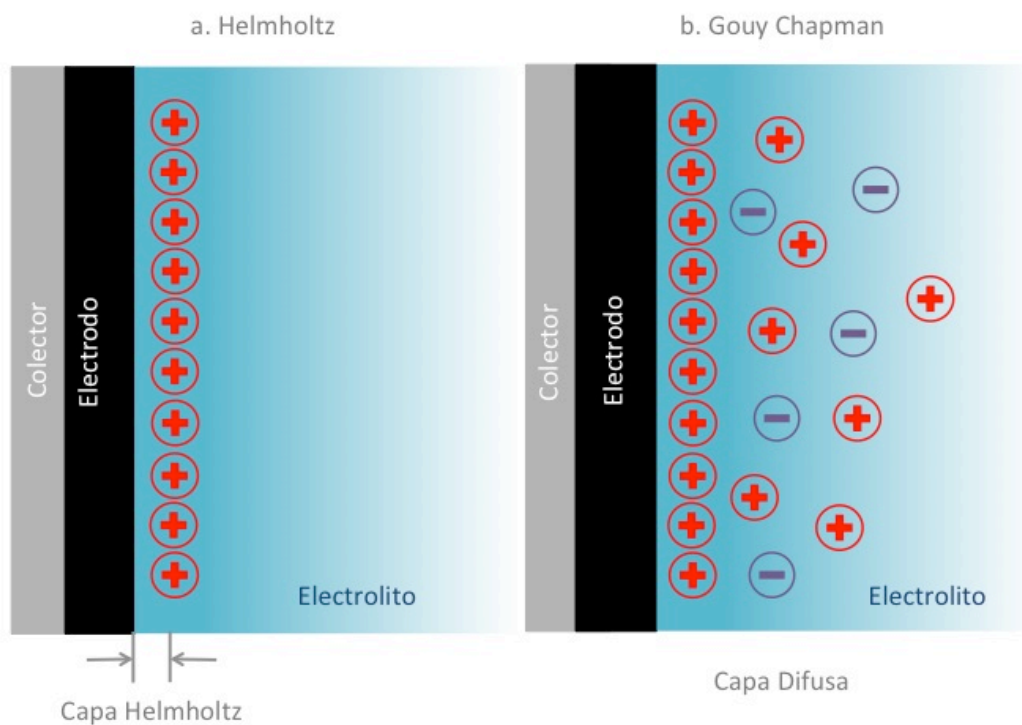


Fig. 4: Modelos de doble capa eléctrica, (a) según Helmholtz y (b) según Gouy-Chapman.

1.5. Materiales carbonosos como electrodos en desionización capacitiva

El estudio del fenómeno de la interfase electrodo-electrolito relacionado con electrodos porosos se ha desarrollado extensamente en los últimos años. Se ha demostrado que esta interfase también se desarrolla dentro de los carbonos porosos, siempre y cuando los poros sean lo suficientemente grandes para

acomodar iones hidratados (Figura 5b). Aunque es deseable una elevada área superficial para formar la interfase electrizada y aumentar la capacidad de adsorción de iones, sin embargo, no toda el área superficial es accesible a los iones como se puede comprobar en la figura 5.

A pesar de que el área superficial es un factor determinante de su capacidad para adsorber iones, otros factores como la distribución y el tamaño de sus poros, el tamaño de partículas, su conductividad eléctrica, los grupos activos en superficie, la estabilidad respecto al potencial aplicado y la estabilidad en medios acuosos también influyen en el rendimiento. A la hora de elegir el material adecuado hay que tener en cuenta diversos factores que potencian sus propiedades capacitivas. Así por ejemplo, es necesario que posea una alta estabilidad química en el rango de pH y en la diferencia de potencial que se emplee en el proceso de desalinización, el cual está limitado por los valores de potencial redox del agua. Los poros con “cuellos de botella” o muy pequeños limitan la movilidad o definitivamente impiden el acceso de los iones. El material debe poseer una alta conductividad. Además el material elegido debe tener en cuenta como es el tamaño iónico del ión hidratado y la movilidad de los iones a adsorber. Numerosos estudios han comprobado el rendimiento capacitivo de una amplia variedad de materiales de carbono incluyendo grafeno, micro y nanofibras, telas, fieltros, nanotubos, aerogeles, xerogeles, carbones activados, etc. [41-44].

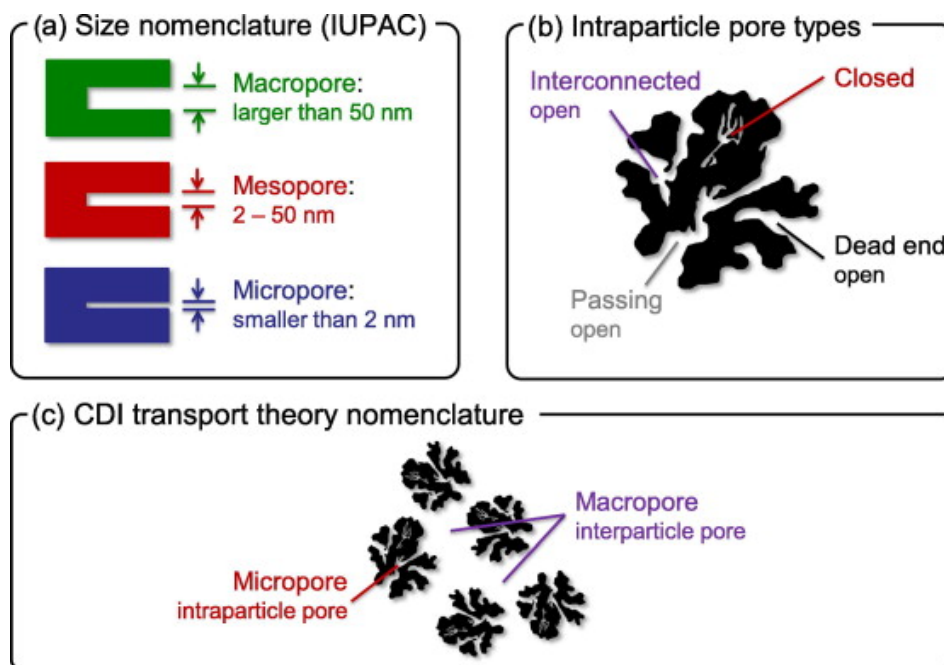


Fig. 5: (a) Clasificación de los diferentes tamaños de poro según la IUPAC. (b) Tipos de poros intrapartícula. (c) Nomenclatura para poros en CDI [1].

La investigación se está dirigiendo hacia el desarrollo de materiales con una distribución de tamaño de poro controlable, lo cual puede lograrse gracias al control de los diferentes parámetros de síntesis. En este sentido, los aerogeles de carbono se presentan como los materiales de carbono más prometedores, ya que se pueden modificar un número elevado de parámetros tales como la proporción y tipo de precursores orgánicos, las proporciones de catalizador y agua, el pH durante la gelificación, las condiciones de tiempo y temperatura del tratamiento termal, etc. [46].

Los aerogeles de carbono se caracterizan por su estructura altamente porosa, baja densidad, alta conductividad eléctrica y capacitancia específica, costo relativamente bajo y alta estabilidad química. Así pues, la buena conductividad de aerogel de carbono, en comparación con fibras de carbono, se atribuye a su estructura monolítica que se compone de partículas interconectadas entre sí que generan cavidades macro y mesoporosa que facilitan la difusión de los iones [32]. Asimismo, la forma monolítica de aerogel de carbono disminuye la resistencia de contacto favoreciendo sus buenas propiedades conductoras.

Sus excepcionales propiedades microestructurales se deben a la agregación de

partículas uniformes que crean una red de interconexión de pequeños poros intersticiales (<100 nm) [46]. Debido a esta combinación de propiedades fisicoquímicas y estructurales, que pueden ser controladas durante la síntesis, los aerogeles de carbono poseen un gran potencial y versatilidad en aplicaciones electroquímicas, tales como condensadores electroquímicos de doble capa para el almacenamiento de energía, almacenamiento de hidrógeno, catalizadores en celdas de combustible, y en desalinización de agua mediante desionización capacitiva [31, 36, 47-48].

La preparación de un aerogel de carbono requiere la consecución de los siguientes pasos. En primer lugar, los precursores orgánicos, resorcinol y formaldehído se mezclan en la relación molar apropiada en presencia de un catalizador para desarrollar el proceso de polimerización que conduce a un hidrogel estable. A continuación, el gel se lava con un disolvente orgánico adecuado para intercambiar el disolvente acuoso. Seguidamente, el hidrogel se seca ya sea supercríticamente con dióxido de carbono o subcríticamente en aire o nitrógeno, para producir un aerogel o xerogel orgánico, respectivamente. Finalmente, el gel seco se carboniza en atmósfera inerte para formar la red de carbono altamente porosa. Alternativamente, el gel seco puede ser activado en superficie mediante su carbonización en presencia de CO₂ [45].

A continuación se detallan como pueden influir los diferentes parámetros de síntesis en la superficie y la distribución de tamaño de poro de los geles de carbono y por tanto en las propiedades finales del aerogel o xerogel de carbono [46]:

Proporción molar Resorcinol/Formaldehído: El valor más comúnmente utilizado en la literatura es 1:2. Sin embargo, con el uso de exceso de formaldehído resulta un efecto de dilución, lo que aumenta el tamaño de las partículas cerca del límite de gelificación.

Acidez del medio de reacción: Al aumentar el pH de la solución inicial de resorcinol y formaldehído aumenta la superficie y el volumen poroso del aerogel y xerogel de carbono. A valores de pH cercanos a 5.5 se obtienen aerogeles microporosos de alta superficie específica y alta conductividad eléctrica. A partir de pH 7 el área superficial ya comienza a disminuir.

Proporción Resorcinol/Catalizador: Este parámetro permite controlar la microtextura del aerogel. Así pues, valores bajos conducen a partículas con diámetros entre 3 y 5 nm unidas entre sí mediante grandes cuellos que dan al aerogel un aspecto fibroso, se les denomina geles poliméricos. En cambio, valores altos originan aerogeles más coloidales con menor área superficial [49]. El carbonato de sodio (Na_2CO_3) es el catalizador comúnmente empleado para la reacción de polimerización de resorcinol con formaldehído (Figura 6). Este catalizador activa una pequeña parte de resorcinol para que se produzca el crecimiento de las partículas de monómero. En el caso de Na_2CO_3 , lo más normal es una proporción molar que varía entre 50 y 300; pero, en algunos casos se utilizan proporciones más altas, de hasta 1500, en cuyo caso se forman microesferas de gel [50].

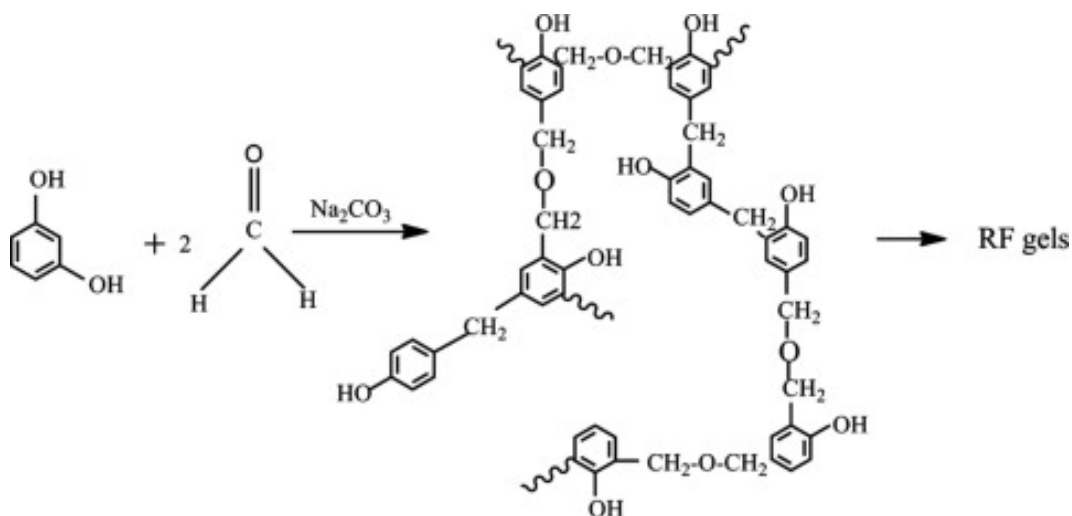


Fig. 6: Representación molecular del mecanismo de polimerización del resorcinol con el formaldehído [51].

El **intercambio del disolvente** acuoso inicial por un disolvente orgánico es necesario para mantener la estructura porosa del gel ya que puede reducir la tensión superficial en las paredes de los poros del gel húmedo minimizando de este modo la contracción. Y es esencial en el caso del posterior secado supercrítico con CO_2 , debido a la insolubilidad entre el CO_2 y el agua [52]. Los disolventes orgánicos que se suelen usar son, por ejemplo, metanol, acetona, o t-butanol a través de un procedimiento de lavado repetitivo [53].

El secado del gel: El secado supercrítico se realiza con CO₂ en condiciones que superen su estado supercrítico ($T_c = 31\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 7.4\text{ MPa}$) de modo que no pase por una interfase vapor-líquido. Ello minimiza la tensión superficial con lo que se consigue evitar colapsos en la estructura porosa del gel y se obtienen aerogeles más mesoporosos [54]. Los geles secados supercríticamente se denominan aerogeles [55]. Otro modo de evitar las interfases líquido-vapor es el empleo de la liofilización. Después de congelar el gel, el disolvente es eliminado por sublimación a baja presión para obtener un criogel. Aunque ambos métodos son bastante efectivos a la hora de preservar la estructura porosa tras la pirólisis, son bastante caros y difíciles de manipular.

Algunos trabajos de la literatura están relacionados con el secado evaporativo. En este caso se realiza un **intercambio del disolvente** para reducir las fuerzas capilares responsables de la destrucción de la estructura porosa. Antes del secado subcrítico, el agua se intercambia por un disolvente con una tensión superficial más baja que la del agua, por ejemplo acetona. Contrariamente a las ideas ampliamente aceptadas, el secado evaporativo no siempre destruye la textura porosa del gel original. Ciertamente, se pueden obtener xerogeles de carbono muy porosos mediante secado evaporativo directo, siempre y cuando las condiciones de preparación se escojan adecuadamente. Sorprendentemente, este método de síntesis tan sencillo es escasamente empleado [56].

Pirólisis o carbonización en atmósfera inerte empleando gases como el Ar, He o N₂, en un intervalo de temperaturas entre 500 y 1000 °C [57]. En esta etapa se consigue aumentar el área superficial del material de carbono por aumento del número de microporos y mesoporos y el aumento de la proporción de átomos de carbono en el estado sp². Durante la carbonización aumenta progresivamente la conductividad del material con enlaces π deslocalizados que se convierten en portadores de carga [58]. La pirólisis transforma el precursor aerogel orgánico en una red de carbón poroso compuesto por dos regiones, una amorfa y otra gráfica [58, 59].

Activación: El aerogel pirolizado por lo general tiene una porosidad relativamente baja y su estructura se compone de cristalitos elementales con un gran número de

intersticios entre ellos. Los intersticios tienden a estar llenos de residuos "desorganizados" de carbono, denominados alquitranes, que bloquean las entradas de los poros. La activación térmica implica la modificación de un carbón por gasificación controlada. Se lleva a cabo normalmente a temperaturas entre 700 y 1100 °C en la presencia de gases oxidantes adecuados, tales como vapor de agua, dióxido de carbono, aire, o mezclas de estos gases, en nuestro caso la activación se lleva a cabo con CO₂ [61]. Durante la gasificación, la atmósfera oxidante aumenta en gran medida el volumen de poro y área superficial del material a través de un proceso de combustión controlado. La activación abre estos poros y crea porosidad adicional, ya que se eliminan los productos volátiles formados en la pirólisis. La variación de las condiciones de activación, es decir la temperatura y su duración, permite un cierto control sobre la distribución de tamaño de poro y la naturaleza de las superficies internas. Por tanto es quizás el factor más importante que determina la calidad del carbón activado [60, 62]. El aumento del tiempo de activación con el CO₂ aumenta el volumen de poro y las anchuras de los picos de distribución de poros significativamente, especialmente en el rango de microporos y, en menor medida, en el rango de mesoporos [45].

1.6. Reacciones Electroquímicas en la Interfase Electrodo-Electrolito

Hasta ahora hemos enfocado el proceso electroquímico que tiene lugar durante la desionización hacia los efectos capacitivos que permiten el almacenamiento de iones en la doble capa eléctrica formada en el interior de los poros. Sin embargo, estos no son los únicos procesos electroquímicos que juegan un papel significativo [63]. Estos se pueden clasificar en dos grupos como puede verse en la figura 7. Procesos no farádicos (a-c) y procesos farádicos (d-f). La principal diferencia es que en el segundo grupo los electrones participan en las reacciones electroquímicas. Los procesos (a-b) son determinantes para que se lleve a cabo la desionización y los demás necesitan minimizarse al máximo para que el proceso sea lo más reversible posible. Así pues, la formación de subproductos o las fluctuaciones del pH en el agua desalinizada disminuyen la eficiencia del proceso.

1.6.1. Efectos no farádicos

El primer efecto y más importante es el almacenamiento capacitivo mediante la formación de la doble capa eléctrica (Figura 7a). Al aplicar una diferencia de potencial, los iones son capturados electrostáticamente en la capa difusa junto a la interfaz del carbono. Sin éste no tendría lugar la desionización [1].

Otro efecto importante es la movilidad de los iones en disolución, por ejemplo H^+ , OH^- , Na^+ y Cl^- en una disolución de NaCl en agua (Figura 7b). Aquellos presentan diferente movilidad cuando se desplazan desde el seno del electrolito hasta quedar inmovilizados en la interfase [64]. La alta movilidad de los iones H^+ y OH^- , comparada con los iones de la sal, puede causar una menor adsorción de los iones de la sal. Además el pH puede fluctuar cuando la adsorción de H^+ y OH^- es diferente. Aquí solamente se está sugiriendo la existencia de fluctuaciones en el pH debidas simplemente al efecto de las diferentes movilidades, sin que por ello ocurran reacciones electroquímicas tales como la descomposición del agua, que se discutirá posteriormente [65].

Sin embargo, incluso si un electrodo tiene una capacitancia constante, la eficiencia de eliminación de sal puede variar mucho dependiendo del mecanismo de adsorción y desorción en la superficie del electrodo. Si todos los iones adsorbidos sobre el electrodo no se pueden mover de nuevo al seno de la disolución durante el proceso de desorción, la concentración de iones en la superficie del electrodo aumentará y disminuye la eficiencia del proceso reversible [66].

Otro efecto es la carga natural procedente de la presencia de grupos químicos adheridos a la interfase carbón-electrolito (Figura 7c). Los grupos presentes pueden ser entre otros grupos carboxílicos, que aportan carga negativa, o grupos aminos, con cargas positivas. Cuando ambos grupos están presentes el material sería anfótero, por tanto la carga superficial dependerá del pH en disolución. Existirá un valor de pH por encima del cual la partícula estará cargada negativamente y viceversa. Decimos entonces que el carbón tiene un pH de carga cero [65].

1.6.2. Efectos farádicos

Las reacciones redox en el material de carbono son posibles debido a los grupos presentes en su superficie. Por ejemplo, la reducción de quinona a hidroquinona puede originar un almacenamiento de carga sin producir la adsorción de los iones en la superficie del material de carbono (Figura 7d). Este tipo de reacciones hay que minimizarlas para que no afecte a la efectividad del proceso, a no ser que se realice intencionadamente para favorecer el proceso de adsorción [1].

La química del agua también juega un papel importante, ya que sus componentes, H^+ y OH^- , pueden reaccionar en la superficie del material de carbono y generar hidrógeno y oxígeno gaseosos como productos secundarios que disminuyen la eficacia energética del proceso de CDI (Figura 7e). Sin embargo, la situación no es tan estricta pudiéndose operar en la práctica a voltajes superiores a 1.23 V. Ello se debe a que el proceso de CDI no transcurre en condiciones de equilibrio y las concentraciones locales de iones en las cercanías de la superficie del electrodo distan mucho de las existentes en el seno de la disolución [66].

Otras reacciones farádicas pueden deberse a la propia oxidación del material de carbono, produciéndose CO_2 , lo que conlleva una pérdida de masa del electrodo modificando el rendimiento del proceso de desionización (Figura 7f) [67, 68].

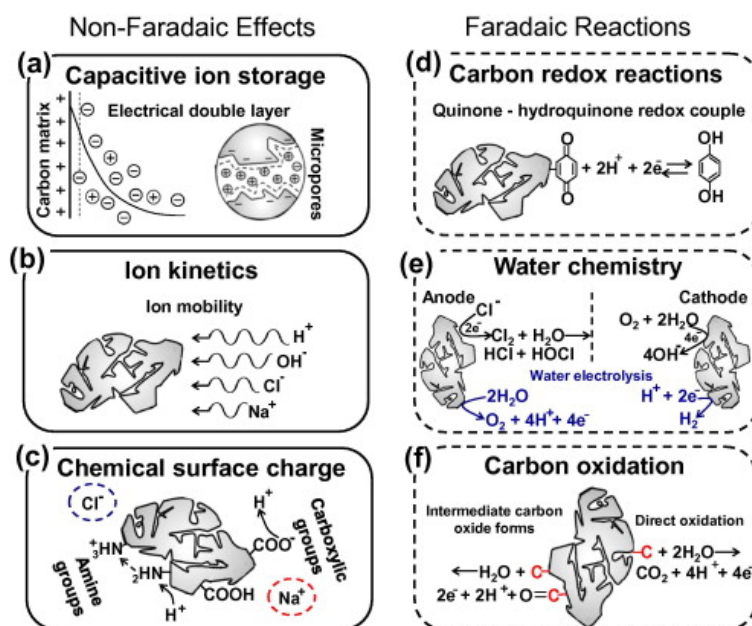


Fig. 7: Resumen de las reacciones y procesos que se pueden dar en los electrodos de CDI. (a-c) Se clasifican como procesos no farádicos. (d-f) como procesos farádicos [1].

1.7. Hipótesis, objetivos y plan de trabajo

La exposición previa ha pretendido demostrar que la desionización capacitiva es una tecnología robusta, energéticamente eficiente y económica para la desalinización de agua con bajo o moderado contenido salino. No obstante, existen todavía algunos aspectos de la misma que requieren de una posterior mejora. Entre ellos, destacamos la optimización de las propiedades de los materiales carbonosos de elevada porosidad que pueden emplearse como electrodos en celdas de desionización. El método de sol-gel, empleado para la preparación de carbones porosos, ofrece innumerables parámetros que pueden evaluarse con el objeto de optimizar las propiedades texturales del electrodo. Destacaremos entre otros la proporción de reactivos y catalizador, secado del gel, tratamiento térmico y formación de materiales compuestos.

El objetivo principal de la presente memoria de tesis para la consecución del título de doctor en Ciencias Químicas es la síntesis y caracterización tanto textural como electroquímica de diversos materiales de carbono de elevada superficie específica y porosidad que pudieran emplearse como electrodos en celdas de desionización capacitiva. Los objetivos específicos pretenden determinar:

- La capacidad de aerogeles de carbono, obtenidos bien por carbonización en atmósfera inerte o activación en una corriente de CO_2 , para adsorber capacitivamente sales de cloruro, nitrato o fosfato de sodio.
- El efecto de la incorporación de óxidos de hierro o manganeso a un aerogel de carbono sobre sus propiedades de adsorción electro-asistida de cloruro de sodio. Con este fin se aplicará un método novedoso que favorece la dispersión homogénea en el seno del aerogel.
- La proporción óptima de resorcinol frente a catalizador en la capacidad adsorptiva de varios xerogeles de carbono para retirar cloruro de sodio de aguas salinas.

La consecución de estos objetivos específicos ha requerido el diseño de un plan de trabajo detallado en el que se han marcado las tareas de síntesis y caracterización

necesarias para extraer los resultados. Estos y sus conclusiones han sido presentados en las publicaciones que se exponen en la presente memoria. A continuación se describen los puntos más destacados del citado plan:

1. Síntesis de aerogeles de carbono preparados por el método sol-gel con proporciones de resorcinol-formaldehído (R/F=0.5), resorcinol-catalizador (R/C=100) y resorcinol-agua (R/W=0.06), y secados supercríticamente para conservar la estructura porosa del gel polimerizado. Se prepararon muestras bien pirolizadas a 800 °C en atmósfera inerte de nitrógeno o activadas a 800 °C en atmósfera de CO₂.
2. Caracterización estructural mediante difracción de Rayos X y espectroscopia Raman para determinar el grado de orden cristalino en muestras pirolizadas y activadas.
3. Caracterización textural, mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para determinar el área superficial, volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.
4. Caracterización de los grupos superficiales mediante espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier y análisis termogravimétrico para confirmar la presencia de grupos funcionales en los aerogeles activados.
5. Determinación de las propiedades capacitivas de los aerogeles de carbono mediante voltametría cíclica. Se realizaron experiencias a diferentes velocidades de barrido y con diversos electrolitos acuosos que incluyen sales de cloruro, nitrato y fosfato sódico en concentración 0.1 M.
6. Cálculo de la resistencia interna asociada a la transferencia de carga en la interfase electro-electrólito mediante espectroscopia de impedancia.
7. Estudio de la capacidad desionizadora de monolitos de los aerogeles estudiados en celdas del tipo batch.

Los puntos del 1 al 7 del plan de trabajo se desarrollan a lo largo del capítulo 2 de la presente memoria.

8. Síntesis de materiales compuestos de óxidos de hierro o manganeso y aerogel de carbono mediante un método de novedoso que implica la deposición de los compuestos metálicos durante la fase de gelificación para asegurar una dispersión homogénea de las fases metálicas y carbonosa.
9. Identificación de las fases de hierro y manganeso mediante difracción de Rayos X por el método de polvo.
10. Empleo de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en los niveles electrónicos internos C1s y O1s para la estudiar la presencia de grupos funcionales superficiales relacionados con estos elementos. Asimismo, se analizaron los niveles Fe2p y Mn2p para determinar los estados de oxidación de hierro y manganeso, respectivamente.
11. Caracterización textural, mediante isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de transmisión de los compuestos de aerogel y óxido metálico, para ver el grado de dispersión del óxido y el tamaño de sus partículas.
12. Caracterización capacitiva de los materiales compuestos aerogel-óxido metálico mediante voltametría cíclica empleando como electrolito una disolución acuosa de cloruro sódico 0.1 M.
13. Determinación de la respuesta cinética mediante el registro de las curvas cronocoulométricas con el objeto de determinar las constantes de tiempo a partir de las curvas de relajación de corriente en función del tiempo. Del mismo modo, los espectros de impedancia permiten calcular la resistencia interna del electrodo a la migración de iones durante el proceso de electroadsorción.
14. Caracterización de la capacidad desionizadora de los materiales compuestos empleados como electrodos en celdas simétricas del tipo batch. Se usó cloruro sódico en concentraciones desde 0.025 a 0.1 M como electrolito. El potencial

aplicado entre los dos electrodos se modificó de 0.9 a 1.5 V.

Los puntos del 8 al 14 del plan de trabajo se desarrollan a lo largo del capítulo 3 de la presente memoria.

15. Síntesis de cuatro muestras de xerogeles de carbono preparados por el método sol-gel con resorcinol y formaldehído con diversas proporciones resorcinol/catalizador. Los geles se secan subcríticamente en aire y se activan a 800 °C en atmósfera de CO₂.
16. Evaluación del orden cristalino mediante el empleo de las técnicas de difracción de Rayos X y espectroscopia Raman en estos carbones de naturaleza turbostrática.
17. Análisis de los grupos funcionales superficiales conteniendo C y O mediante espectroscopia de XPS de los niveles electrónicos internos C1s y O1s.
18. Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de transmisión de los xerogeles de carbono. Caracterización textural, mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro.
19. Caracterización de las propiedades capacitivas de los xerogeles de carbono mediante voltametría cíclica con electrolito de cloruro sódico 0.1 M.
20. Registro de los espectros de impedancia para determinar la resistencia interna en el proceso de electroadsorción asociado a la interfase electrodo-electrólito.
21. Estudio de la capacidad de electroadsorción de iones en celdas del tipo batch empleando como electrólito cloruro sódico 0.025 y 0.1 M. El potencial aplicado entre los dos electrodos se modificó de 0.9 a 1.5 V.

Los puntos del 15 al 21 del plan de trabajo se desarrollan a lo largo del capítulo 4 de la presente memoria.

1.8. Referencias bibliográficas

1. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M., Review on the Science and Technology of Water Desalination by Capacitive Deionization, *Prog. Mater. Sci.*, **2013**, 58, 1388–1442.
2. Babiker S., Mohamed A.A., Terao H., Kato K., Ohta K., Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system, *Environ. Int.*, **2004**, 29, 1009–1017.
3. Elimelech M., Phillip W.A., The future of seawater desalination: Energy, Technology, and the Environment, *Science*, **2011**, 333, 712–717.
4. Vineis P., Chan Q., Khan A., Climate change impacts on water salinity and health, *JEGH*, **2011**, 1, 5-10.
5. Humplik T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atieh M.A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang E.N., Nanostructured materials for water desalination, *Nanotechnology*, **2011**, 22, 292001-292019.
6. Wang Z., Dou B., Zheng L., Zhang G., Liu Z., Hao Z., Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material, *Desalination*, **2012**, 299, 96–102.
7. Zou L., Morris G., Qi D., Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water, *Desalination*, **2008**, 225, 329–340.
8. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3845–3856.
9. Vengosh A., Earth Systems and Environmental Sciences, Chapter 11 Salination origin water, **2014**.
10. Biener J., Stadermann M., Suss M., Worsley M.A., Biener M.M., Rose K.A., Baumann T.F., Advanced carbon aerogels for energy applications, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 656–667.
11. Khaska M., Le Gal la Salle C., Lancelot J., ASTER team, Mohamad A., Verdoux P., Noret A., Simler R., Origin of groundwater salinity (current seawater vs. saline

- deep water) in a coastal karst aquifer based on Sr and Cl isotopes. Case study of the La Clape massif (southern France), *Appl. Geochem.*, **2013**, 37, 212-227.
12. Westcot D.W. Reuse and disposal of higher salinity subsurface drainage water - A review, *Agric. Water Manage.*, **1988**, 14, 483-511.
 13. Ronen D., Magaritz M., Almon E., Amiel A.J., Anthropogenic Anoxification ("Eutrophication") of the Water Table Region of a Deep Phreatic Aquifer, *Water Resour. Res.*, **1987**, 23, 1554-1560.
 14. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W., Poco J.F., Capacitive deionization with carbon aerogel electrodes: Carbonate, sulfate and phosphate removal, In: Proc.27th International SAMPE Technical Conf., **1995**; 294–304.
 15. Farmer J., Fix D., Mack G., Pekala R., Poco J., Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 159-169.
 16. Borsani R., Rebagliati S., Fundamentals and costing of MSF desalination plants and comparison with other technologies, *Desalination*, **2005**, 182, 29–37.
 17. Chaudhry S., CA Desalination Task Force, Sausalito, CA, **2003**.
 18. Younos T., Tulou K.E., Overview of desalination techniques, *JCWRE*, **2005**, 132, 3-10.
 19. Greenlee L., Lawler D., Freeman B., Marrot B., Moulin P., Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, *Water research*, **2009**, 43, 2317–2348.
 20. Ramdhanie I.C., Riverol C., Technical evaluation of a reverse osmosis desalination plant in the caribbean: a case study, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2007**, 85, 365–376.
 21. Ghyselbrecht K., Huygebaert M., Bruggen B., Ballet R., Meesschaert B., Pinoy L., Desalination of an industrial saline water with conventional and bipolar membrane electrodialysis, *Desalination*, **2013**, 318, 9-18.
 22. Ortiz J., Sotoca J., Expósito E., Gallud F., García-García V., Montiel V., Aldaz A., Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling, *J. Membrane Sci.*, **2005**, 252, 65-75.

23. McGovern R., Weiner A., Sun L., Chamber, C., Zubair S., Lienhard J., On the cost of electrodialysis for the desalination of high salinity feeds, *Applied Energy*, **2014**, 136, 649-661.
24. McGovern R., Zubai S., Lienhard J., The cost effectiveness of electrodialysis for diverse salinity applications, *Desalination*, **2014**, 348, 57-65.
25. Murphy G., Caudle D., Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems, *Electrochim. Acta*, **1967**, 12, 1655-1664.
26. Johnson A.M., Newman J., Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118, 510-517.
27. Biesheuvel P.M., Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 332, 258-264.
28. AlMarzooqi F.A., Al Ghaferi A.A., Saadat I., Hilal N., Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review, *Desalination*, **2014**, 342, 3-15.
29. Haro M., Rasines G., Macías C., Ania C.O., Stability of a carbon gel electrode when used for the electro-assisted removal of ions from brackish water, *Carbon*, **2011**, 49, 3723-3730.
30. Noked M., Avraham E.A., Soffer A., Aurbach D., The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *J. Solid State Electrochem.*, **2011**, 15, 1563-1578.
31. Jung H.H., Hwang S.W., Hyun S.H., Lee K.H., Kim G.T., Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying, *Desalination*, **2007**, 216, 377-385.
32. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W., Poco J.F., Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 1007-1018.
33. Biesheuvel P.M., Van Limpt B., Van Der Wal A., Dynamic adsorption/desorption process model for capacitive deionization, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5636-5640.
34. Oren Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review), *Desalination*, **2008**, 228, 10-29.

35. Avraham E., Bouhadana Y., Soffer A., Aurbach D., Limitation of Charge efficiency in capacitive deionization: I. on the behavior of single activated carbon, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, 156, 95-99.
36. Gabelich C.J., Tran T.D., Suffet I.H., Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 3010-3019.
37. Biesheuvel P.M., Van der Wal A., Membrane capacitive deionization, *J. Membr. Sci.*, **2010**, 346, 256-262.
38. Lim J., Whitcomb J., Boyd J., Varghese J., Transient finite element analysis of electric double layer using Nernst-Planck-Poisson equations with a modified Stern layer, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 305, 159-174.
39. Zhao R., Biesheuvel P.M., Miedema H., Bruning H., Van der Wal A., Charge efficiency: A functional tool to probe the double-layer structure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 205-210.
40. Noked M., Avraham E., Soffer A., Aurbach D., Assessing the Concentration Effect on Hydration Radii in Aqueous Solutions by Electroadsorption on a Carbon Molecular Sieve Electrode, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 114, 13354-13361.
41. Li H.B., Gao Y., Pan L.K., Zhang Y.P., Chen Y.W., Sun Z., Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes, *Water Res.*, **2008**, 42, 4923-4928.
42. Oh H.J., Lee J.H., Ahn H.J., Jeong Y., Kim Y.J., Chi C.S., Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution, *Thin Solid Films*, **2006**, 515, 220-225.
43. Li L.X., Zou L.D., Song H.H., Morris G., Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride, *Carbon*, **2009**, 47, 775-781.
44. Dai K., Shi L., Zhang D., Fand J., NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode, *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 1, 428-433.

45. Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A., Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 101–114.
46. Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Tran T.D., Mayer S.T., Miller J.M., Dunn B., Carbon aerogels for electrochemical applications, *J Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, 74–80.
47. Hwang S.W., Hyun S.H., Capacitance control of carbon aerogel electrodes, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 347, 238–245.
48. Xu P., Drewes J.E., Heil D., Wang G., Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Res.*, **2008**, 42, 2605–2617.
49. Pekala R.W., Tillotson T.M., Hrubesh L.W., Imaging aerogels at the molecular level, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 4341-4349.
50. Saliger R., Bock V., Petricevic R., Tillotson T., Geis S., Fricke J., Carbon aerogels from dilute catalysis of resorcinol with formaldehyde, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 221, 144-150.
51. Zhong Y., Kong Y., Shen X., Cui S., Yi X., Zhang J., Synthesis of a novel porous material comprising carbon/alumina composite aerogels monoliths with high compressive strength, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2013**, 172, 182-189.
52. Yamamoto T., Sugimoto T., Suzuki T., Mukai S.R., Tamon H., Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres, *Carbon*, **2002**, 40, 1345 – 1351.
53. Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, 3221-3227.
54. Job N., Théry A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J., Béguin F., Pirard J., Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials, *Carbon*, **2005**, 43, 2481–2494.
55. Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A., Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: Design of experiments approach to materials synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 3151-3162.

56. Job N., Pirard R., Marien J., Pirard J.P., Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process, *Carbon*, **2004**, 42, 619-28.
57. 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.
58. Kuhn J., Brandt R., Mehling H., Petričević R., Fricke J., In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, 58-63.
59. Lin C., Ritter J.A., Effect of synthesis PH on the structure of carbon xerogels, *Carbon*, **1997**, 35, 1271-1278.
60. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, **2006**, 157, 11-27.
61. Lin C., Ritter J.A., Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels, *Carbon*, **2000**, 8, 849-861.
62. Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R.W., Dresselhaus M.S., Activated carbon aerogels, *Langmuir*, **1996**, 12, 6167-6169.
63. Perez C.A.R., Demirer O.N., Clifton R.L., Naylor R.M., Hidrovoz C.H., Macro analysis of the electro-adsorption process in low concentration NaCl solutions for water desalination applications, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160, E13-E21.
64. Prada S., Bryjak M., Van Der Wal A., Biesheuvel P.M., Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization, *Electrochim. Acta*, **2012**, 75, 148-156.
65. Biesheuvel P.M., Fu Y., Bazant M.Z., Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes, *Russ. J. Electrochem.*, **2012**, 48, 580-592.
66. Lee J.H., Bae W.S., Choi J.H., Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process, *Desalination*, **2010**, 258, 159-163.
67. Bouhadana Y., Ben-Tzion M., Soffer A., Aurbach D., A control system for operating and investigating reactors: The demonstration of parasitic reactions

in the water desalination by capacitive de-ionization, *Desalination*, **2011**, 268, 253-261.

68. Bouhadana Y., Avraham E., Noked M., Ben-Tzion M., Soffer A., Aurbach D., Capacitive deionization of NaCl solutions at non-steady-state conditions: Inversion functionality of the carbon electrodes, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 16567-16573.

Capítulo 2

*Electroadsorción de aniones ambientalmente
problemáticos en aerogeles de carbono altamente
porosos.*

Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel.

M.C. Zafra^a, P. Lavela^{*a}, C. Macias^b, G. Rasines^b, J.L. Tirado^a

^aLaboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Maire Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España.

^bNanoquímica S.L., P.L. La Minilla, La Rambla, 14540 Córdoba, España.

Abstract.

A high surface activated carbon aerogel has been prepared by the resorcinol-formaldehyde method. A supercritical drying process ensured the preservation of the pore structure existing in the polymerized precursor. The structural and textural properties of the carbon aerogels have been examined by X-Ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy revealing an increase of the crystallite size and the presence of surface functional groups in the activated sample. The activation process involved an increase of the micropore volume which led to an increase of the electrosorption capacitance of sodium chloride, nitrate and phosphate. Otherwise, the complex micropore structure built after the activation reaction exerts a sieve effect that enables the nitrate anions migration, while large phosphate ions are slowed down. Deionization experiments revealed an enhanced electroadsorption of NaNO_3 on the activated sample.

Journal of Electroanalytical Chemistry 2013, 708, 80-86



**Corresponding Author*

2.1. Introduction

Carbon aerogels have recently attracted great attention due to their useful properties for environmental [1-3] and energy applications [4]. Their outstanding microstructural properties reside on the aggregation of uniform particles which interconnection creates a network of small interstitial pores (<100 nm) [5]. The sol-gel polymerization method described by Pekala et al. for their synthesis allows controlling a number of parameters as the resorcinol/catalyst (RC) ratio and the pyrolysis temperature [5-7]. In this manner, the microstructural properties of the aerogel can be tailored and also high purity and low cost carbon aerogels can be produced.

The adsorption and desorption of ions can be promoted by inducing a potential between the electrodes which set an electrical double layer capacitor (EDLC) at the interphase [8-10]. The large surface area and electrical conductivity of carbon aerogels leads to a large accumulation of charge at the interphase and hence a large capacity to remove ionic species from an electrolyte. In order to achieve an efficient separation of ionic species from a solution, the difference between the average pore size and the size of the adsorbing hydrated ions must be considered. Thus, ions which size is larger than pore mouth cannot be theoretically adsorbed [11, 12]. Therefore, materials that have different pore size distributions (PSDs) can be used to optimize the total capacitance of the EDLC.

Thermal activation with CO₂ or chemical activation with KOH can be useful to increase the surface area and significantly modify the pore structure of the pyrolysed aerogel. In the former case, the activation process consists of a partial burn-off of the amorphous carbon under mild oxidation conditions. A highly porous material is yielded as a result of this process. A large portion of the aerogel volume is occupied by pores leading to a large internal surface area and high pore volume. Thus, activated aerogels are quite useful as electrodes in electroadsorption processes [13, 14].

The use of carbon aerogels as electrodes for capacitive deionization of brackish water is a current matter of research. However, the ability of these carbon materials to adsorb ionic species can be extended to other elements of

environmental concern. Thus, the intensive application of nitrogenous and phosphorous fertilizers in agriculture largely contributes to anthropogenic abundance of these elements in groundwater. Nitrogenous fertilizer oxidizes into highly soluble NO_3^- and the excess which is not adsorbed by plants eventually percolates and accumulates into the groundwater [15]. Also, phosphate rocks contain relatively high concentrations of naturally occurring radioactive materials. Recent reports showed that effluents discharges may enhance radioactivity in sediment, water and marine biota [16]. Therefore an efficient removal of phosphates and nitrates, is of great interest for preserving the environment. Despite of these facts, only a few studies have reported on the use of electrosorption for the removal of these anions [17].

We have recently reported that optimized carbon aerogels should combine mesopores and micropores to effectively balance capacitance and fast ion diffusion during the electroadsorption of the ionic species in solution [18]. The efficiency of carbon aerogels to adsorb different ionic species has been evidenced in recent reports [19, 20]. The goal of the present work is to determine the electrosorption capacitance of a pyrolysed aerogel and its activated product of environmentally concerning inorganic salts as sodium nitrate, phosphate. For this purpose, the structural and morphological properties of the electrode materials have been characterized and the capacitive behavior has been determined by cyclic voltammetry and deionization experiments.

2.2. Experimental

2.2.1. Sample preparation

The sol-gel polymerization method was followed to prepare a carbon aerogel [21]. For this purpose, resorcinol (R) and formaldehyde (F) were dissolved in deionized water (W) and sodium carbonate was employed as a catalyst (C) in a R/C ratio equal to 100. The R/F molar ratio was set at 0.5, and the R/W at 0.06. These parameters were selected according to previous results [18]. The reagents were mixed in sealed glass moulds under magnetic stirring and allowed to form a gel

which was subsequently aged in an oven at 40 °C for 24 h and then 70 °C for 120 h. After a water-acetone exchange, the precursor was subjected to a CO₂ supercritical drying process to preserve the pore structure of the polymerized gel. Finally, the aerogel was pyrolysed at 800 °C under nitrogen atmosphere under a controlled heating program described elsewhere [10]. A second sample was prepared by activation under a CO₂ stream at 800 °C for 2 hours. A partial burn-off of 43% respect to the pyrolysed samples was determined.

2.2.2. Structural and textural characterization

X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Siemens D500 diffractometer with a graphite monochromator and CuK α radiation. The baseline was corrected and the Lorentz and polarization factor was applied before the determination of the line width and the position of the reflections. The morphological and porous properties of the carbon aerogels were determined by measuring the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C (NOVA 1200e, Quantachrome). The aerogels were previously outgassed under primary vacuum at 120 °C overnight. The pore size distributions were calculated by using the density functional theory (DFT) approach; the micropore volume was also evaluated by the DR method [22]. Raman spectroscopy was performed with a Renishaw Raman instrument (InVia Raman Microscope), equipped with a Leica microscope. Spectra were obtained by excitation with red laser light (785 nm) in the range between 1000–2000 cm⁻¹. The fitting of the spectra was developed with the help of the Peakfit v. 4.11 software package.

2.2.3. Electrochemical response of the carbon aerogels

The electrochemical response of the samples was carried out in three electrode Swagelok® type cells. The working electrode consisted of a mixture of powdered active material (70%), acetylene black (10%), Superior graphite (10%) and PVDF binder (10%). This mixture was slurried in N-methyl pyrrolidone and spread on a titanium support and eventually dried at 70 °C overnight. A Hg/Hg₂SO₄ and a

platinum wire were respectively used as reference and counter electrode. Before assembling the cell, the working electrode was impregnated with the hot electrolyte solution for one hour. The electrolyte consists of 0.1 M solutions of NaCl, NaNO₃ and Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ in deionized water. The use of a Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ was intended to buffer a neutral electrolyte solution. The electrochemical measurements were controlled with. Cyclic voltammograms in a Biologic VMP multichannel potentiostat. For this purpose, the cells were cycled between -0.5 and +0.5 V versus the reference electrode at different sweep rates (0.5 to 10 mV s⁻¹). Chronocoulometric curves were performed by inducing a potentiostatic pulse of 300 mV vs Hg/Hg₂SO₄ for 120 s and recording the transient current. Electrochemical impedance spectra (EIS) were recorded in an Autolab PGSTAT12 system. A modulated AC voltage signal of 5 mV versus equilibrium potential was applied over the frequency range 25 kHz to 10 mHz.

Monoliths of the aerogels were subjected to capacitive deionization of the electrolytes in a symmetric cell. For this purpose, these monoliths with rectangular shape (10 mm x 10 mm) and 2.5 mm of thickness were previously polished and washed in hot deionized water for 30 minutes and then vacuum impregnated and immersed in the ionic solution for 24 hours. Then, the electrodes were assembled in a cylindrical bath cell using titanium current collectors and Whatman glass fiber sheets as a separator. The cell contained 8.5 mL of the electrolyte solutions under continuous stirring to ensure a proper ionic diffusion. The electrodes were charged by applying a constant voltage pulse of 1.2 V for 150 minutes, while the discharge was carried out at 0 V for the same period of time. The voltage pulse was applied using an Arbin potentiostat and current relaxation curves were recorded with the same instrument. The change of conductivity was monitored by using a Crison GLP 31 conductivity measuring system (± 0.01 mS/cm). The salt adsorption capacity (amount of salt adsorbed per unit electrode material) was quantified on the basis of the following equation:

$$M = (C_0 - C) \cdot V / m \quad [1]$$

where C_0 is the initial concentration of salt solution (mol/L), C is the final concentration after adsorption (mol/L), V is the volume of solution (mL) and m is

the mass of the monoliths (g) [23]. Concentration values were calculated by calibrating the conductivity of the salt solution at different concentration [24].

2.3. Results and discussion

2.3.1. Structural characterization of the aerogels

Two broadened bands located at ca. 22 and ca. 44 °(2 θ) are observed in the XRD patterns of the as-prepared carbon aerogels (Fig. 1). These reflections correspond to the (002) and (100) reflections, respectively. These profiles are characteristics of disordered carbons annealed at low temperature. The activation induced a measurable decrease of the integral breadth. Thus, the crystallite size along the c direction (L_c) slightly increased from 9.9 to 10.11 Å, while L_a significantly increased from 21.2 to 38.2 Å. It is probably due to the subsequent thermal treatment followed by the aerogel during the activation reaction.

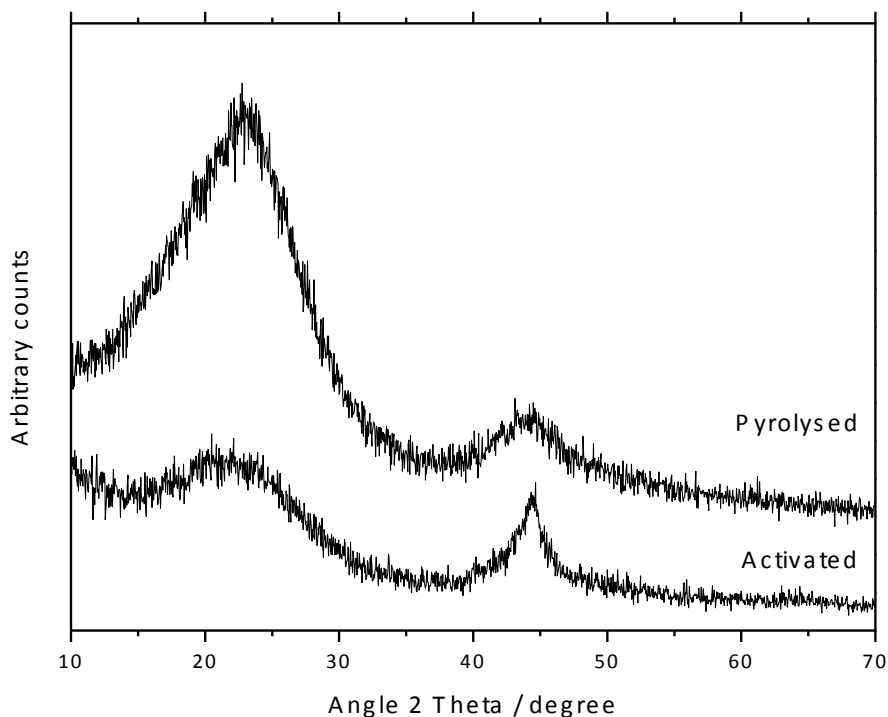


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of pyrolysed and activated aerogels.

These results were confirmed by Raman spectroscopy recorded with $\lambda_0 = 785$ nm (Fig. 2). The first-order spectra showed two high broadened and overlapped bands in the region between 1000 and 2000 cm^{-1} typical of non-graphitic carbons. The band observed at ca. 1350 cm^{-1} , named as ‘disorder-induced’ or D1 mode, is commonly ascribed to the lack of a long range translation symmetry in disordered carbons [25]. The G band appearing at ca. 1580 cm^{-1} is ascribed to a Raman-allowed E_{2g} resulting from ‘in plane’ displacement of the carbons strongly coupled in the hexagonal sheets [26]. A D2 lorentzian component is observed at ca. 1613 cm^{-1} is usually ascribed to a lattice vibration involving graphene layers which are not directly sandwiched between two other graphene layers [27]. A gaussian component was added at ca. 1495 cm^{-1} is designated as D3 band and ascribable to amorphous sp^2 -bonded forms of carbon located at interstitial defects of disordered carbons [28]. The D1 band exhibits a shoulder at ca. 1160 cm^{-1} , commonly named as D4. It has been attributed to sp^2 - sp^3 bonds or C–C and C=C stretching vibrations of polyene-like structures [29].

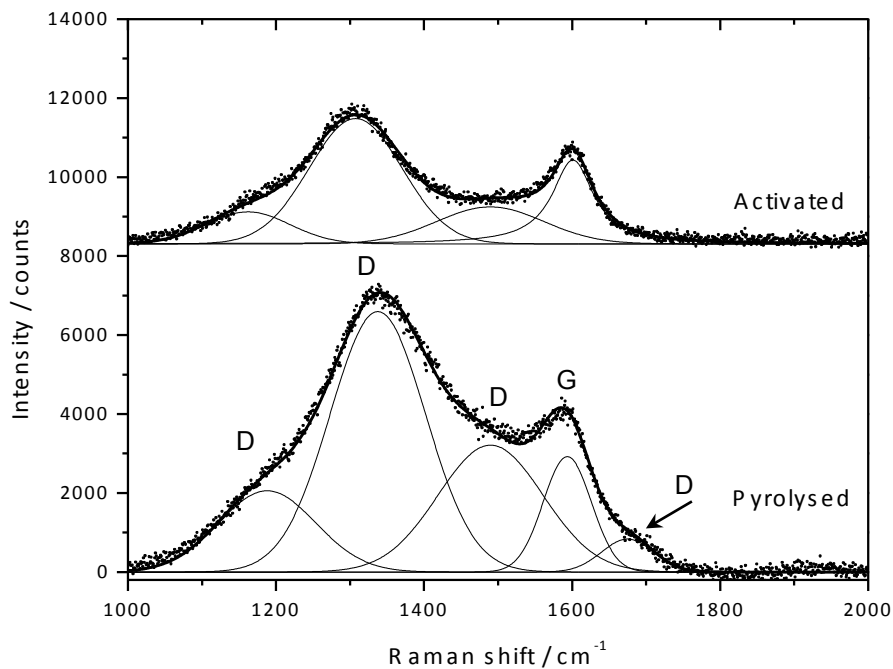


Fig. 2: Raman spectra of pyrolysed and activated aerogels.

The deconvolution of the spectra was carried out for a more precise determination of the spectral parameters (Table 1). The lowest χ^2 values were achieved for the fitting of G and D2 signals to lorentzian shapes and D1, D2 and D3 to gaussian shapes. According to these values, the I_{D1}/I_G ratio for the pyrolysed aerogel was 2.3 and decreased to 1.5 for the activated sample. This parameter evidences the slightly more ordered carbon structure of the activated sample subjected to a further annealing process. Moreover, the diminution of the relative contribution of D3 and D4 bands, and the disappearance of D2 band would confirm this fact. These results agree with the increase of the crystalline domains observer by X-ray diffraction.

Table 1: Parameters of the Gaussian and Lorentzian components calculated from the deconvoluted Raman spectra of the pyrolysed and activated aerogel.

			Shift (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
Pyrolysed	D4	Gauss	1188.0	154.3
	D1	Gauss	1337.5	151.7
	D3	Gauss	1489.8	167.0
	G	Lorentz	1593.5	76.7
	D2	Lorentz	1674.8	82.6
Activated	D4	Gauss	1162.2	132.9
	D1	Gauss	1307.6	147.3
	D3	Gauss	1489.7	170.0
	G	Lorentz	1601.2	67.7

Additional evidences of the activation process on the nature of the carbon aerogel come from the introduction of functional groups at the dangled bond existing in surface carbon atoms. FTIR spectra of the pyrolysed and activated samples are shown in figure 3a. A broad band is detected at ca. 3420 cm^{-1} which is usually related to OH stretching vibrations in phenol. The aromatic skeletal stretching bands discernible at 1650 and 1510 cm^{-1} are strongly diminished upon activation. Unfortunately, these bands overlap with the signal at 1600 cm^{-1} attributable to C=O group hindering the observation of changes after the activation. The C-O-C stretching vibrations of methylene ether bridges between resorcinol molecules are detected as several overlapping peaks between 1000 and 1300 cm^{-1} [30]. This region is slightly shifted to low wavenumbers after the activation. It can be related to a decreased contribution of remaining resorcinol molecules, removed after the crystallization phenomenon as evidenced by DRX and Raman spectroscopy, and a increased contribution of surface C-O groups at 1100 cm^{-1} induced by the activation with CO_2 . The presence of the surface functional groups in the activated aerogel was also detected by thermogravimetric analysis in Ar atmosphere (Fig. 3b). The activated aerogel revealed a larger weight loss at ca. $250\text{ }^\circ\text{C}$ than the pyrolysed material which can be attributed to the release of the volatile products arising from the decomposition of the surface groups.

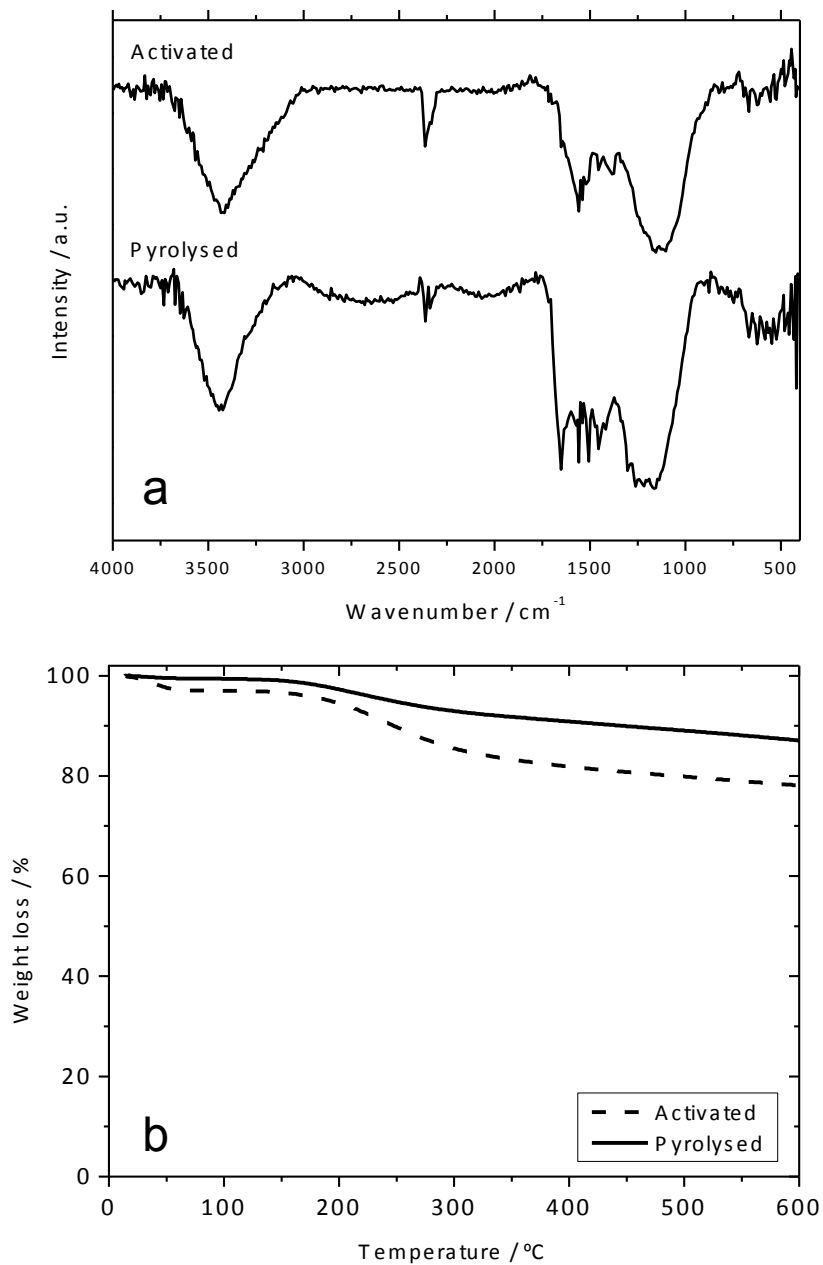


Fig. 3: a) Fourier transforms infrared spectra of carbon aerogels; b) Thermogravimetric curves of pyrolysed and activated carbon aerogels.

2.3.2. Textural characterization of the aerogels

The analysis of the textural properties of pyrolysed and activated aerogels was monitored by recording the nitrogen adsorption isotherms (Fig. 4). The observed hysteresis allows assigning them to type IV. The H2-type hysteresis loop observed in the desorption branch at p/p_0 values higher than 0.6 clearly reflects a narrow pore size distribution within the mesopore range. The BET surface area and

porosity data are summarized in Table 2. The surface area value of the pyrolysed aerogel was $733 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while a significant increase was recorded for the activated one ($1069 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Concerning the pore volume, micropore volume increased from 0.346 to $0.436 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, while the mesopore volume remained practically unchanged at $0.390 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ after the activation process. The pore size distribution displayed in the inset of Fig. 4 reveals a similar profile in both samples. It was characterized by a bimodal mesoporous distribution at ca. 3.2 and 5.2 nm , and a significant contribution of micropores between 1 and 2 nm . The effect of activation is reflected in a slight shifting and broadening of the band at ca. 5.5 nm , while the contribution of pores of 3.2 nm decreases.

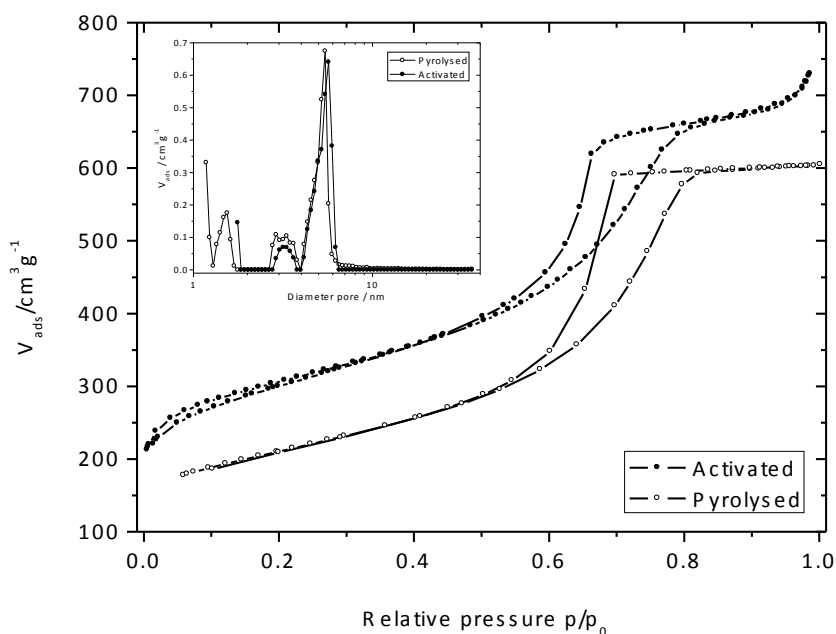


Fig. 4: a) N_2 adsorption isotherms at 77 K and Inset: Pore size distribution of pyrolysed and activated aerogels.

Table 2: BET surface area and pore volume values measured for the pyrolysed and activated carbon aerogels.

	Pyrolysed	Activated
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	733	1069
$V_{\text{MICRO}}(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0.346	0.436
Average half micropore width (nm)	1.382	0.855
$V_{\text{MESO}}(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0.391	0.558
$V_{\text{PORE}}(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	0.881	0.988

2.3.3. Electrochemical response of the electrodes

Cyclic voltammograms of pyrolysed and activated aerogels in the presence of the electrolytes and recorded at 0.5 mV s^{-1} are shown in figure 5. The close box-shape profile reveals the capacitive behavior when ions are effectively electroadsorbed within the electric double layer at the electrode surface [31]. An anodic current feature at potentials above $+200 \text{ mV vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ is observed in the pyrolysed aerogel, mainly when used with phosphate and nitrate electrolytes. This effect is probably attributable to pseudo-faradic reactions including the electrolyte decomposition [31, 32]. Capacitance values of 75.8, 78.3 and 61.2 F g^{-1} were respectively achieved for chloride, nitrate and phosphate solutions. These results correlate to the largest hydrated radius of phosphate (0.26 nm for HPO_4^{2-}) as compared to chloride (0.224 nm) and nitrate (0.223 nm) anions [33]. The activated samples revealed high capacitance values of 120.3, 100.5 and 89.6 F g^{-1} for the same electrolyte solutions. Otherwise, the features assigned to pseudo-faradic reactions were less visible indicating the high contribution of the electrical double layer to the overall capacitance. It must be attributed to a significant increase in the surface area values and volume pore observed for the activated sample.

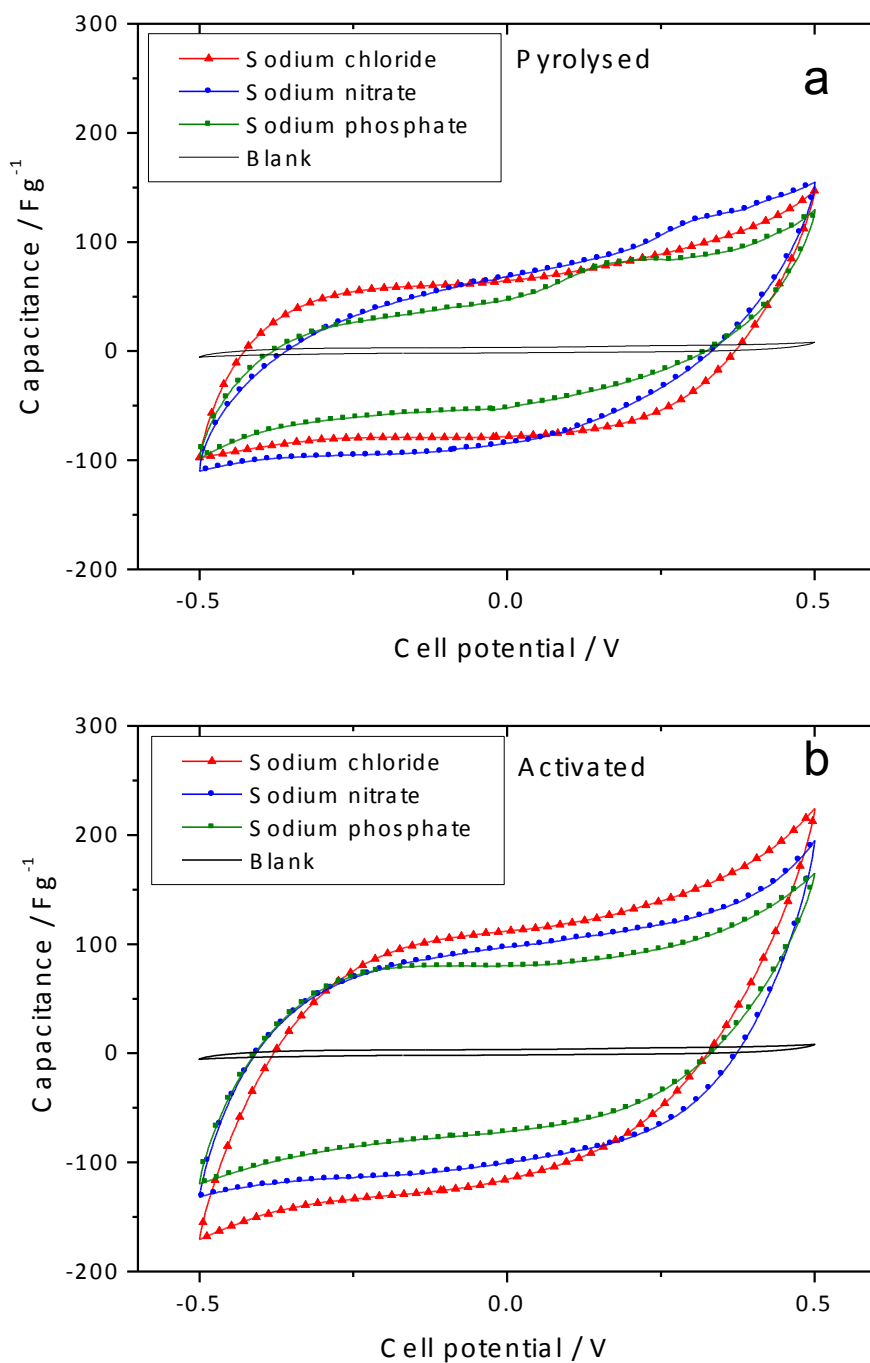


Fig. 5: Cyclic voltammograms of a) pyrolysed and b) activated carbon aerogels recorded at 0.5 mV s^{-1} in the 0.1 M electrolyte solutions. A voltammogram of a blank sample has also been included for evaluating the contribution of the additives to the overall cell capacitance.

The capacitance values were recorded at several sweep rates to determine the kinetic response of the carbon aerogels to the ion migration (Fig. 6). On increasing the rate, the rectangular shape of the voltammogram is progressively distorted

because of the ohmic resistance to the ion migration undoubtedly affects to the formation of the electrical double layer [34, 35]. For the pyrolysed samples, the decrease of the capacitance was less abrupt for the solution containing phosphate. For the activated samples, a more attenuated capacitance decrease was observed for the nitrate adsorption. This result clearly evidences that the textural changes induced in the carbon aerogel predominantly favor the electro-assisted adsorption of sodium nitrate.

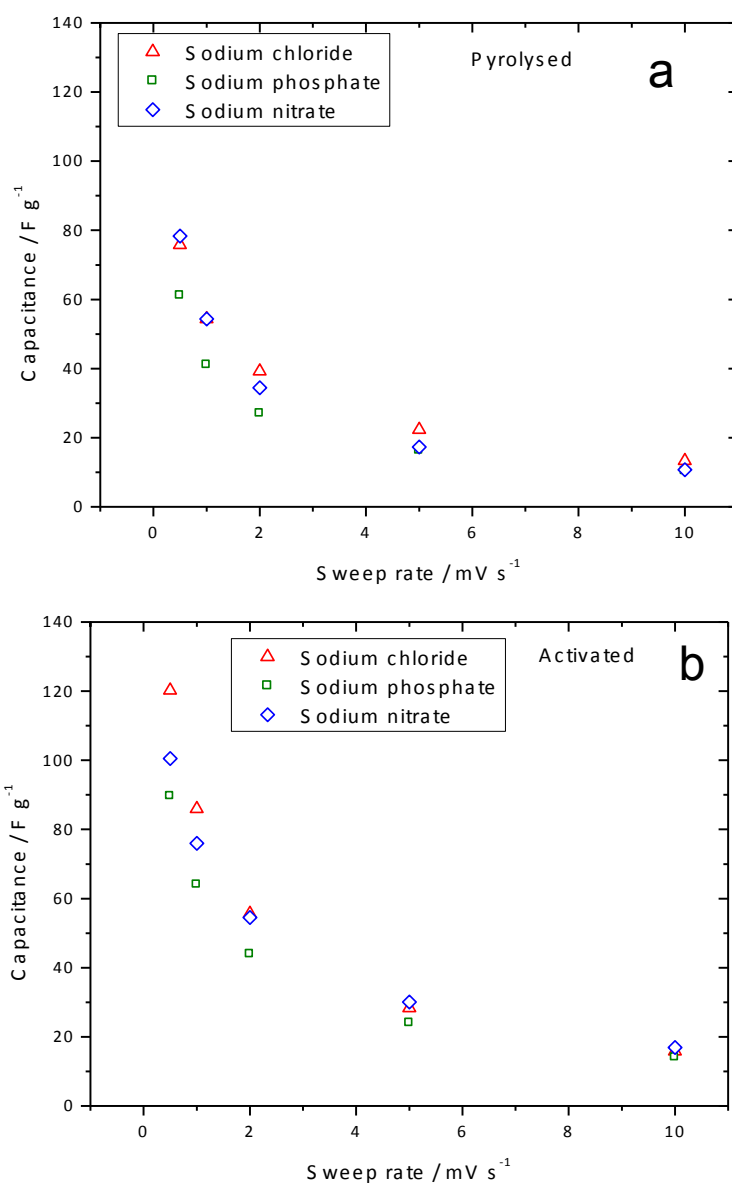


Fig. 6: Capacitance versus sweep rate plots for a) pyrolysed and b) activated aerogels in the 0.1 M electrolyte solutions. Capacitance values were recorded at different sweeping rates between 0 and 10 mV s^{-1} .

Alternatively, chronocoulometric experiments were also undergone to unveil the current relaxation after a potentiostatic pulse (Fig. 7). The first-order kinetics is relevant to 70% of the total accumulated charge under the potential step [36]. For the sake of comparison, charge values in the vertical axis were normalized. The time constants can be quantified by applying the equation [1] to the charge transient curve [36]:

$$-\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = \frac{t}{RC} \quad -\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = \frac{t}{RC} \quad -\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = \frac{t}{RC} \quad [1]$$

where Q_0 is the charge of the electrode at the equilibrium, t is the time of pulse. The product RC is equivalent to the relaxation time constant t , being R and C the resistance and capacitance of the electrode, respectively. The time constant ($t = RC$) can be calculated from the slope, where the linearity of this equation is effective at least for short times. The values are written in Table 3.

Table 3: Time constants (τ) calculated from the chronocoulometric curves and electrical resistances (R) as derived from the fitted impedance spectra of the carbon aerogel electrodes according to the equivalent circuit included in the inset of Fig. 8.

	Pyrolysed		Activated	
	τ/s	R_{pol}/Ω_{Xg}	τ/s	R_{pol}/Ω_{Xg}
Sodium chloride	61.54	0.93	61.01	1.01
Sodium nitrate	66.80	1.90	57.94	0.92
Sodium phosphate	59.63	0.84	66.98	3.3

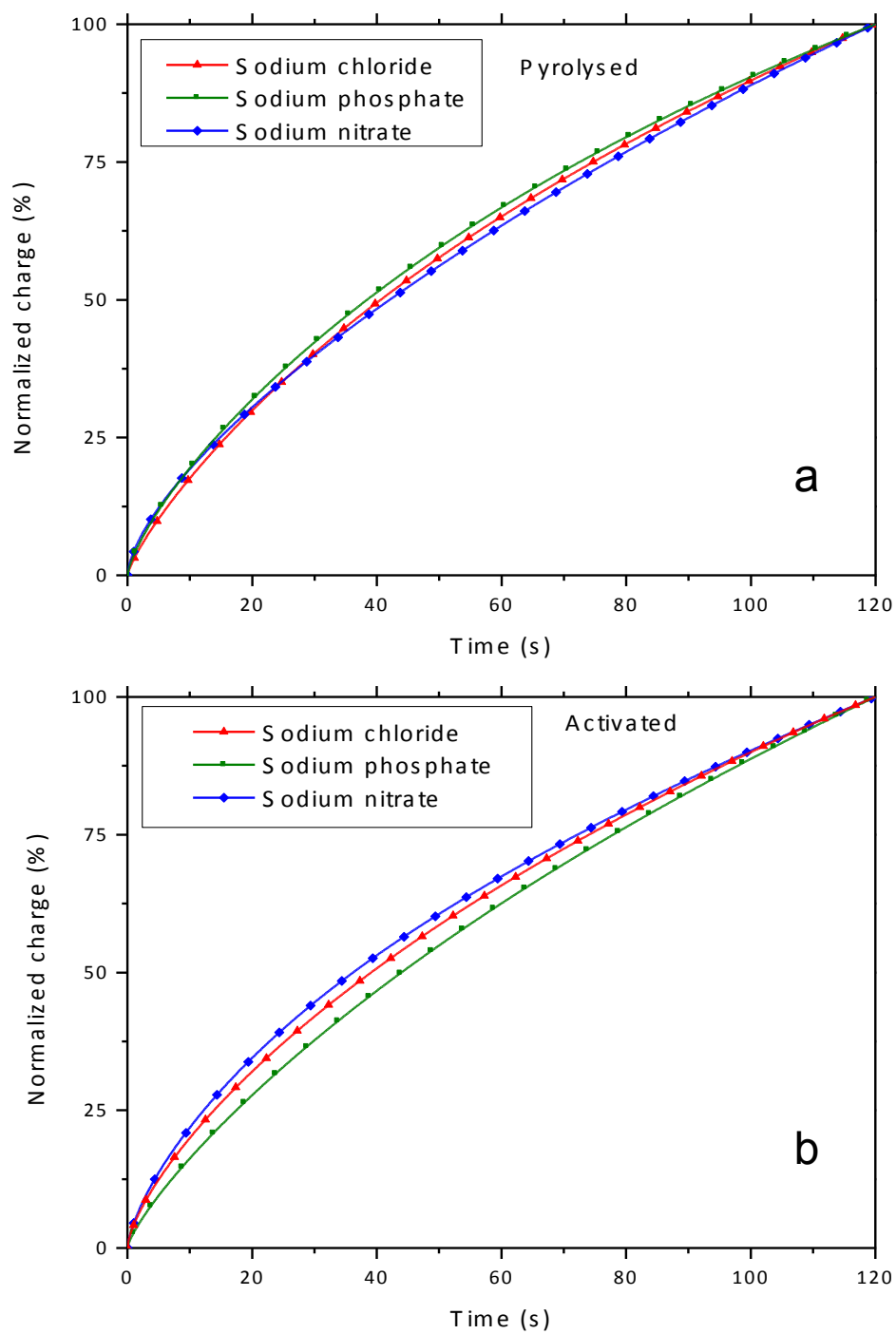


Fig. 7: Normalized chronocoulometric curves of a) pyrolysed and b) activated carbon aerogels in the 0.1 M electrolyte solutions. A potentiostatic pulse of 300 mV vs Hg/Hg₂SO₄ was applied for 120 s.

Minor differences are observed in the pyrolysed sample (Fig 7 and Table 3). A close inspection reveals a slow relaxation for nitrate anions (66.80 s) and a fast relaxation for the electrolyte containing phosphate anions (59.63 s). These results are in good agreement with the observation of capacitance decrease from figure 6. The short time constant recorded for the phosphate solution may indicate the importance of additional factors other than size for the electroadsorption. Thus, it is well known that a high ionic charge favors an effective removal of ions [19]. Otherwise, the concept of an electric double-layer formed by solvated ions adsorbed on sub-nanometer size pores has been recently a question of debate [37]. Large differences are observed among the activated sample. The increased micropore structure built after the activation reaction exerts a sieve effect that hinders the migration of large phosphate anions (66.98 s), while the relaxation for chloride and nitrate ions are shorter.

Impedance spectroscopy is a helpful technique to unveil the internal electrode resistance to the electrosorption process. Fig. 8 shows the Nyquist plots for the pyrolysed and activated carbon aerogel electrodes in the presence of the different electrolytes. The high-frequency response, over 10 kHz is ascribable to the bulk resistance of the solution [36]. The analysis of this domain was not regarded because of the negligible contribution to the cell resistance. Otherwise, the range between 1 Hz and 10 mHz represents the resistance due to ionic migration inside the porous structure. The characteristic features at intermediate and low frequencies appear overlapped, but a semicircle at intermediate and a straight line at low frequencies are visible. The fitting of the spectra was based on the equivalent circuit included as an inset in Fig.8, assuming a mixed kinetic and charge transfer control [38]. R_{el} is the solution resistance, R_{pol} is the polarization impedance, W is the Warburg impedance, and CPE is a constant phase element is used to overcome the non-ideal behavior of the electrode. The semicircle of the plot at the intermediate frequency domain is commonly related to the polarization resistance of the electrode. The main contribution to this effect arises from the ionic resistance in the narrow micropores which hinders the diffusion of ions into the pore structure. The resistance values are written in Table 3. These data reveal the same trend than the time constants in Table 2. The activation process induces

an increase of the electrode resistance for the adsorption of phosphate, what can be attributed to their slow diffusion into the small micropores. Contrarily, a decrease of resistance was recorded for nitrate ions. It can be correlated to a pore mouth opening facilitating their diffusion and hence the decrease of resistance.

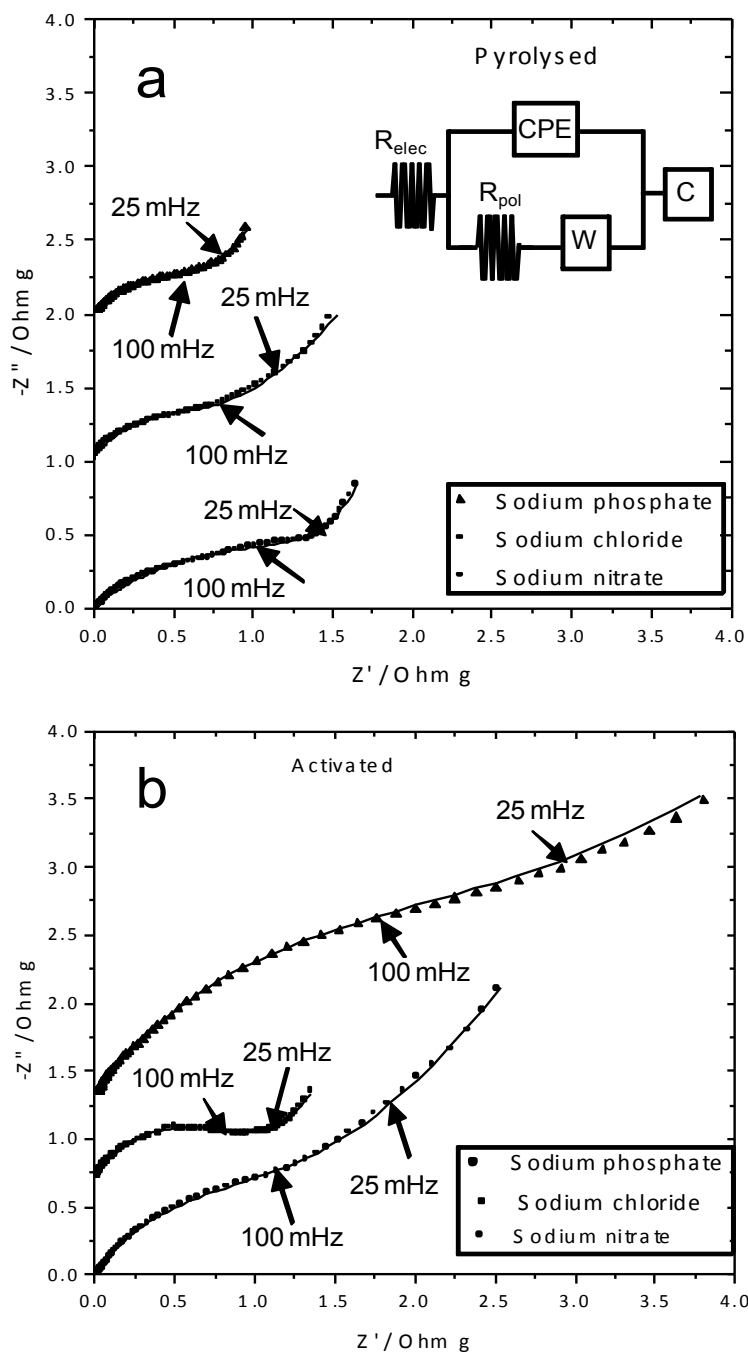


Fig. 8: Nyquist plots from impedance spectra recorded for the a) pyrolysed and b) activated carbon aerogels in the 0.1 M electrolyte solutions. A modulated AC voltage signal of 5 mV versus equilibrium potential was applied. Inset: Equivalent circuit used for the fitting of the spectra. The spectra have been vertically shifted for a clear observation.

The deionization properties of the carbon aerogels were measured for the studied electrolytes. The charge/discharge curves are shown in figure 9 and reveal a larger ion adsorption for the nitrate and chloride solutions as compared to the solution containing phosphate. Although measurements of ion chromatography could not be performed to provide a more precise information, this result agrees to the small ion size of these ions and validate the larger capacitance recorded in the voltammetric experiments. As the potential was applied, the pH value increased and reached a constant value of 9.7. This fact reveals that OH^- is generated at the cathode at a constant rate. It can be attributed to the reduction of dissolved oxygen from the influent. Values as high as 0.164 mmol of NaNO_3 were adsorbed by gram of carbon electrode using the pyrolysed carbon aerogel. The activated samples adsorb more efficiently the ions dissolved in the solutions. Thus, 0.19 mmol of NaNO_3 were adsorbed. These values are well above of those reported for the absorption of nitrate on carbon cloth [39]. The comparison of charge curves clearly showed a slow adsorption rate for the phosphate solution as compared to the other electrolytes. This result agrees well with the high time constant and resistance values recorded by chronomaperometry and impedance, as mentioned above.

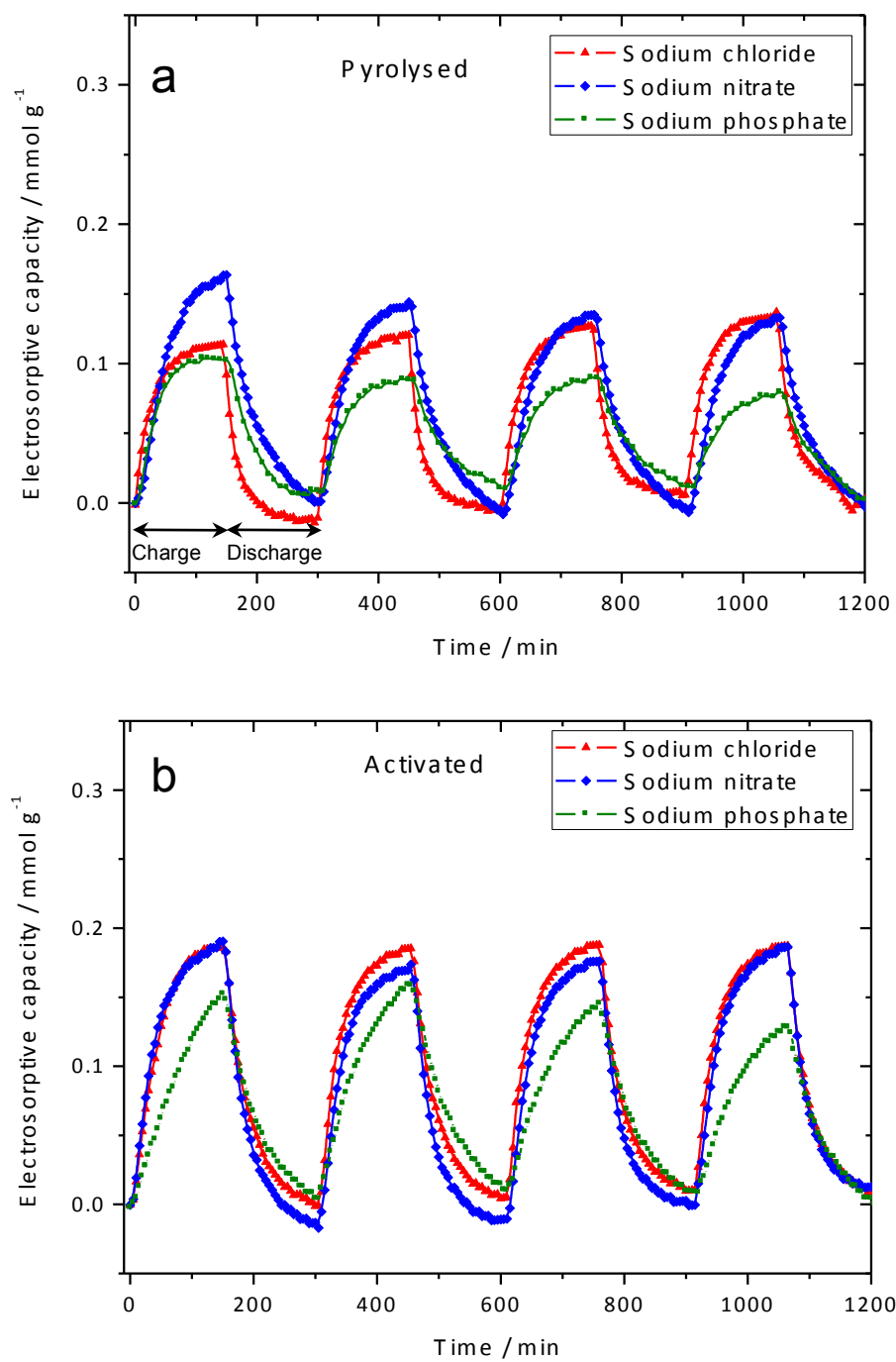


Fig. 9: Capacitive deionization experiments of sodium chloride, nitrate and phosphate 0.1 M solutions on pyrolysed and activated carbon aerogels.

2.4. Conclusions

A high surface pyrolysed carbon aerogel was prepared by the resorcinol-formaldehyde method. The supercritical drying process ensured the preservation of the pore structure existing in the polymerized gel. The CO₂ activation process induced a significant increase of the surface area which was attributed to the increase of the micropore volume. X-Ray diffraction and Raman spectroscopy revealed a slight increase of the crystallite size in the activated carbon aerogel and the loss of amorphous carbon phase, respectively. Moreover, infrared spectra of the aerogels confirmed this fact by the loss of contribution of the aromatic skeletal stretching bands, while bands at 1100 cm⁻¹ ascribed to surface C-O groups, induced by the activation with CO₂ are discerned.

A close relationship between hydrated ionic radii of the anionic species and capacitance values was observed. Thus 75.8, 78.3 F g⁻¹ were recorded for the small chloride and nitrate ions, respectively, while only 61.2 F g⁻¹ were achieved for the adsorption of the large phosphate salt. The activation reaction increased the surface area and promoted the electrosorption of these salts. Thus, capacitance values of 120.3, 100.5 and 86.9 F g⁻¹ were respectively measured for the electrolyte solutions. The kinetic response of the electrodes to the electrosorption of the electrolytes was determined by recording the voltammograms at different sweep rates, chronocoulometric relaxation and impedance spectroscopy. The results revealed a less marked capacitance decrease for the adsorption of nitrate salt on the activated aerogel. This fact was confirmed by detecting a low time constant and low electrode resistance. It has been correlated to a pore mouth opening effect induced by the activation process. It facilitates the accessibility of the nitrate anions into the pore structure. Otherwise, the low resistance exhibited by the pyrolysed aerogel in the presence of phosphate anions can be explained in terms of the high charge of this anion. It favors their electrosorption only into the large and accessible pores existing in the pyrolysed aerogel. Deionization experiments showed an enhanced electroadsorption in activated samples. The large size of phosphate anion contributed to a slow adsorption rate as previously evidenced by chronomaperometry and impedance spectroscopy.

2.5. References

1. Biener J., Stadermann M., Suss M., Worsley M.A., Biener M.M., Rose K.A., Baumann T.F., Advanced carbon aerogels for energy applications, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 656–667.
2. Candelaria S.L., Shao Y., Zhou W., Li X., Xiao J., Zhang J.G., Wang Y., Liu J., Li J., Cao G., Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, **2012**, 1, 195–220.
3. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3845–3856.
4. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, **2006**, 157, 11–27.
5. Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., Tran T.D., Mayer S.T., Miller J.M., Dunn B., Carbon aerogels for electrochemical applications, *J Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, 74–80.
6. Lin C., Ritter J.A., Popov B.N., Development of carbon-metal oxide supercapacitors from sol-gel derived carbon-ruthenium xerogels, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 3639–3643.
7. Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A., Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 101–114.
8. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W., Poco J.F., Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, **1996**, 26, 1007–1018.
8. Yang K.L., Yiaccoumi S., Tsouris C., Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, 540, 159–167.
9. Haro M., Rasines G., Macías C., Ania C.O., Stability of a carbon gel electrode when used for the electro-assisted removal of ions from brackish water, *Carbon*, **2011**, 49, 3723–3730.

10. Kawabuchi Y., Kishino M., Kawano S., Whitehurst D.D., Mochida I., Carbon deposition from benzene and cyclohexane onto active carbon fiber to control its pore size, *Langmuir*, **1996**, 12, 4281-4285.
11. Noked M., Avraham E., Soffer A., Aurbach D., Assessing the Concentration Effect on Hydration Radii in Aqueous Solutions by Electroadsorption on a Carbon Molecular Sieve Electrode, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 114, 13354–13361.
12. Noked M., Avraham E.A., Soffer A., Aurbach D., The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *J. Solid State Electrochem.*, **2011**, 15, 1563–1578.
13. Villar I., Roldán S., Ruiz V., Granda M., Blanco C., Menéndez R., Santamaría R., Capacitive deionization of NaCl solutions with modified activated carbon electrodes, *Energy Fuels*, **2010**, 24,3329-3333.
14. Babiker. S., Mohamed A.A., Terao H., Kato K., Ohta K., Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system, *Environ. Int.*, **2004**, 29, 1009–1017.
15. Bituh T., Marovic G., Franic Z., Sencar J., Bronzovic M., Radioactive contamination in Croatia by phosphate fertilizer production, *J. Hazard. Mat.*, **2009**, 162, 1199-203.
16. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W., Poco J.F., Capacitive deionization with carbon aerogel electrodes: Carbonate, sulfate and phosphate removal, In: Proc.27th International SAMPE Technical Conf., **1995**; 294–304.
17. Rasines G., Lavela P., Macías C., Haro M., Ania C.O., Tirado J.L., Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water, *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 671, 92–98.
18. Gabelich C.J., Tran T.D., Suffet I.H., Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 3010-3019.

19. Jung H.H., Hwang S.W., Hyun S.H., Lee K.H., Kim G.T., Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying, *Desalination*, **2007**, 216, 377–385.
20. Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, 3221-3227.
21. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., Adsorption by Powders and Porous Solids, *Academic Press*, London, **1999**.
22. Yang J., Zou L., Song H., Hao Z., Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, **2011**, 276, 199–206.
23. Tofighy M.A., Mohammadi T., Salty water desalination using carbon nanotube sheets, *Desalination*, **2010**, 258, 182–186.
24. Vidano R.P., Fischbach D.B., Willis L.J., Loehr T.M., Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites, *Solid State Commun.*, **1981**, 39, 341-344.
25. Tuinstra F., Koenig J.L., Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 1126-1130.
26. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Light-scattering in graphite-intercalation compounds In: Cardona M, Guntherodt G., editors, *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, **1982**.
27. Rouzaud J.N., Oberlin A., Beny-Bassez C., Carbon-films - structure and microtexture (optical and electron-microscopy, Raman-spectroscopy), *Thin Sol Films*, **1983**, 105, 75-96.
28. Dippel B., Jander H., Heintzenberg J., NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 4707–4712.
29. Markovic Z.M., Babic B.M., Dramicanin M.D., Holclajtner Antunovic I.D., Pavlovic V.B., Perusko D.B., Todorovic Markovic B.M., Preparation of highly conductive carbon cryogel based on pristine grapheme, *Synth. Met.*, **2012**, 162, 743–747.
30. Hsieh C.T., Teng H., Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics, *Carbon*, **2002**, 40, 667-674.

31. Pröbstle H., Wiener M., Fricke J., Carbon aerogels for electrochemical double layer capacitors, *J. Porous Mater.*, **2003**, 10, 213-222.
32. Trompette J.L., Arurault L., Fontorbes S., Massot L., Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 2901–2910.
33. Liu H., Wang K., Teng H., A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation, *Carbon*, **2005**, 43, 559–566.
34. Li L.X., Zou L.D., Song H.H., Morris G., Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol–gel process for electrosorptive removal of sodium chloride, *Carbon*, **2009**, 47, 775–781.
35. Noked M., Avraham E., Soffer A., Aurbach D., The rate-determining step of electroadsorption processes into nanoporous carbon electrodes related to water desalination, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 21319–21327.
36. Ania C.O., Pernak J., Stefaniak F., Raymundo-Pinero E., Beguin F., Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors, *Carbon*, **2009**, 47, 3158-3166.
37. Liu X.M., Zhang R., Zhan L., Long D.H., Qiao W.M., Yang J.H., Ling L.C., Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte, *New Carbon Mater.*, **2007**, 22, 153–158.
38. Afkhami A., Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples, *Carbon*, **2003**, 41, 1309–1328.

Capítulo 3

*Método novedoso para la deposición de óxidos metálicos
en aerogeles de carbono con aplicación potencial en
desionización capacitiva de agua salina.*

A novel method for metal oxide deposition on carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water.

M.C. Zafra^a, P. Lavela^{*a}, G. Rasines^b, C. Macias^b, J.L. Tirado^a, C.O. Ania^c

^a Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Maire Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España.

^b Nanoquímica S.L., P.L. La Minilla, La Rambla, 14540 Córdoba, España.

^c Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, España.

Electrochimica Acta, 2014, 135, 208-216.



ELSEVIER

**Corresponding Author.*

Abstract

Carbon aerogels doped with manganese or iron oxides were prepared by the resorcinol-formaldehyde method as potential electrodes for the capacitive deionization of sodium chloride from saline water. The solution containing the metal precursors was mixed with the hydrogel before the supercritical drying step ensuring a highly homogeneous dispersion of the nanometric metal oxides as determined by X-ray diffraction and electron microscopy. XPS spectra revealed the increased contribution of hydroxyl and carboxylic groups after the activation process. Also, an enhanced metal oxidation at the outer particle surface was observed. Nitrogen isotherms have revealed a decrease of the pore volume in doped samples ascribed to the partial blocking of the pore structure by the embedded nanometric metal oxide particles.

Capacitance values as large as 99 F g^{-1} and 91 F g^{-1} were respectively recorded for CAGDFeAct and CAGDMnAct from by cyclic voltammetry. The large capacitance detected for the iron containing activated aerogel was confirmed by deionization experiments. An electrosorption capacity of $0.133 \text{ mmol g}^{-1}$ was recorded for CAGDFeAct in a 0.025 M NaCl solution when 1.5 V were applied during the charge period. The study of the kinetic response of the electrodes showed a poor behavior for CAGDMnAct and correlated to the partial blocking of pore structure exerted by the embedded nanometric metal oxide particles.

3.1. Introduction

The electro-assisted adsorption of dissolved ions on the surface of a charged electrode is a promising technology for water desalination [1-6]. The dissolved ionic species are attracted to the surface of charged electrodes forming an electrical double layer (EDL), while a more diluted solution is eluted. The adsorbed ions can be further released when the charge induced on the electrodes is cancelled and simultaneously the energy employed to create the electrode/electrolyte interface can be recovered [7-8]. This capacitor performance developed by these devices favorably contributes, at least theoretically, to the economic

feasibility of the process. However, some drawbacks such as charge inefficiencies during the charge/discharge cycling must be resolved [9, 10]. Nanoporous carbon materials are characterized by a high surface area and enhanced microporosity, good electrical conductivity, and suitable electrochemical stability. These properties promote a high adsorption capacity in both single and multicomponent electrolytes [11, 12]. A large variety of carbon materials are currently researched for their applicability in water deionization including activated carbon [13], carbon nanofiber [14], and carbon nanotubes [15], graphene [16].

Carbon aerogels seem to be among the most promising nanoporous materials for capacitive water deionization (CDI). Previous reports have demonstrated that the adsorption properties of these carbon materials can be improved by tailoring their microstructural properties to the characteristics of the ion to be removed [17, 18]. Fortunately, the sol-gel polymerization method allows controlling a number of parameters as the resorcinol/catalyst (RC) ratio, gelification pH, pyrolysis and activation conditions, etc. [19, 20]. A current matter of research is the incorporation of finely dispersed metal oxides to the carbon material. The effect on the microstructure, conductivity and performance has been extensively reported for applications such as catalytic activity [20], supercapacitor [21] and lithium batteries [22]. Nevertheless, only a few examples are known about the use of metal oxides to optimize the performance of high surface carbons employed in desalination purposes [23-27].

In this work, we propose a novel method of incorporating manganese and iron oxide to carbon aerogels. The structural and morphological properties of the pyrolysed and activated aerogels have been characterized by structural and spectroscopic techniques and the capacitive behavior has been elucidated by electrochemical and deionization experiments.

3.2. Experimental

3.2.1. Sample preparation

Two sets of samples were synthesized by incorporating the manganese reagents at different stages of the aerogel preparation route. In both cases, carbon aerogel samples were prepared by the sol-gel polymerization method. Resorcinol (R) and formaldehyde (F) were dissolved in deionized water (W) and sodium carbonate as a catalyst (C). The molar ratios of reagents were set as $R/C = 300$; $R/F = 0.5$ and $R/W = 0.06$. To ensure a homogeneous mixture, the reagents were magnetically stirred in sealed glass moulds until gelification. This gel was aged in an oven at 40 °C for 24 h and then 70 °C for 120 h before a water-acetone exchange. In the first process, the gel was immersed in 200 mmol of acetone solution containing either $Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ or $Fe(NO_3)_2 \cdot 9 H_2O$ for 24 hours. Then, the doped gels were supercritically dried with CO_2 to preserve the pore structure of the polymerized gel. This aerogel was pyrolysed at 750 °C for 2 hours under a N_2 stream. These samples were respectively named as CAGDMnPyr and CAGDFePyr. A second batch was subjected to activation by thermal treatment at 750 °C for 2 hours under CO_2 to provide an activated aerogel, named as CAGDMnAct and CAGDFeAct. For comparative purposes, non-doped pyrolysed and activated aerogels were also prepared (CAGDPyr and CAGDAct). The chemical state at the surface of the electrode materials was analyzed by using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, SPECS Phobios 150MCD) with Mg K source and a chamber pressure of $4 \cdot 10^{-9}$ mbar. Thin film samples were subjected to high vacuum overnight.

3.2.2. Structural and textural characterization

X-Ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Siemens D5000 diffractometer equipped with a graphite monochromator and $CuK\alpha$ radiation operating at 40 kV and 30 mA. The samples were scanned between 10° and 70° (2θ) at a $0.04^\circ/4$ s scan rate. Transmission electron micrographs (TEM) in a JEOL 1400 microscope. N_2 adsorption-desorption isotherms were measured at -196 °C in a (ASAP 2010, Micrometrics). The aerogels were previously outgassed under

primary vacuum at 120 °C overnight. The pore size distributions were calculated by using the density functional theory (2D-NLDFT) approach [28]; the micropore volume was also evaluated by the DR method.

3.2.3. Electrochemical response of the carbon aerogels

The electrochemical response of the samples was measured on working electrodes consisting of both powdered material and monoliths. Powdered electrodes were prepared by mixing the aerogel (80%), Superior graphite (10%) and PVDF binder (10%). To ensure the homogeneity of this mixture a slurry in N-methyl pyrrolidone was prepared and spread on a titanium support and eventually dried at 70 °C overnight. The working electrodes were cut in 13 mm disks and soaked in the electrolyte to ensure their impregnation in the 0.1 M NaCl solution. Then, they were assembled in three electrode Swagelok™ type cells with graphite current collectors. A Hg/Hg₂SO₄ and a platinum wire were respectively used as reference and counter electrode. The electrochemical measurements were performed in a Biologic VMP multichannel potentiostat. Cyclic voltammograms were recorded by cycling the cell between -0.5 and +0.5 V versus the reference electrode at different sweep rates (0.5 to 10 mV s⁻¹). Chronocoulometric curves were measured by subjecting the cell to a potentiostatic pulse of 300 mV vs Hg/Hg₂SO₄ for 120 s and recording the transient current. The internal impedance of the electrodes was measured by Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A modulated AC voltage signal of 5 mV versus equilibrium potential was applied to the cell over the frequency range 25 kHz to 10 mHz. The spectra were recorded in an Autolab PGSTAT12 system.

Capacitive deionization experiments were performed in a symmetric cell assembled with two monolithic aerogel electrodes. The monoliths were cut in 1 cm² pieces, polished and washed in deionized water for 30 minutes and then were vacuum impregnated with the electrolyte. Then, the electrodes were assembled in a batch cell containing 8.5 mL using titanium current collectors and Whatman glass GF/A fiber sheets as a separator. Sodium chloride solution with 0.025, 0.05 and 0.1 M concentration were used as electrolytes. The experiments

were performed under continuous stirring to avoid mass transfer restrictions from the bulk solution. The deionization experiment was carried out by applying a potentiostatic pulse of 0.9, 1.2 and 1.5 V for 150 min. The voltage pulse was applied using an Arbin potentiostat and current relaxation curves were recorded with the same instrument. The conductivity of the electrolyte was monitored by using a Crison GLP 31 conductivity meter (± 0.01 mS/cm). The electrosorption capacity was calculated as the molar concentration of adsorbed salt per mass of electrodes using the following equation:

$$M = (C_0 - C) V / m \quad [1]$$

being C_0 the initial molar concentration of salt solution, C is the concentration after adsorption (mol/L), V is the volume of solution (mL) and m is the mass of the monoliths (g) [26]. C and C_0 values were calculated from a calibration pattern considering the conductivity of the NaCl solutions with known concentrations [29].

3.3. Results and discussion

3.3.1. Structural characterization of the aerogels and chemical analysis.

XRD patterns of non-doped aerogels are characterized by two broadened bands located at ca. 22 and ca. 44 $^\circ(2\theta)$ ascribable to the (002) and (100) reflections of graphite, respectively (Fig. 1). These profiles are commonly observed in disordered carbons annealed at temperatures beneath 1000 $^\circ\text{C}$. Aerogels doped with manganese showed additional peaks which were unequivocally assigned to the (111) (200) and (220) reflections of MnO (JCPDS 07-0230). The contribution of these peaks to the pattern was more evident for the activated aerogel. Most likely, the annealing treatment during the activation reaction is responsible for the enhancement of the crystallinity effect. In turn, iron doping led to the appearance of one large reflection at ca. 44.7 $^\circ$ in CAGDFePyr, which was indexed to the (111) reflection of metallic iron (JCPDS 06-0696). A new set of reflections is observed in CAGDFeAct ascribable to the presence of magnetite Fe_3O_4 (JCPDS 19-0629) by partial oxidation of iron in the oxidizing conditions of the activation reaction.

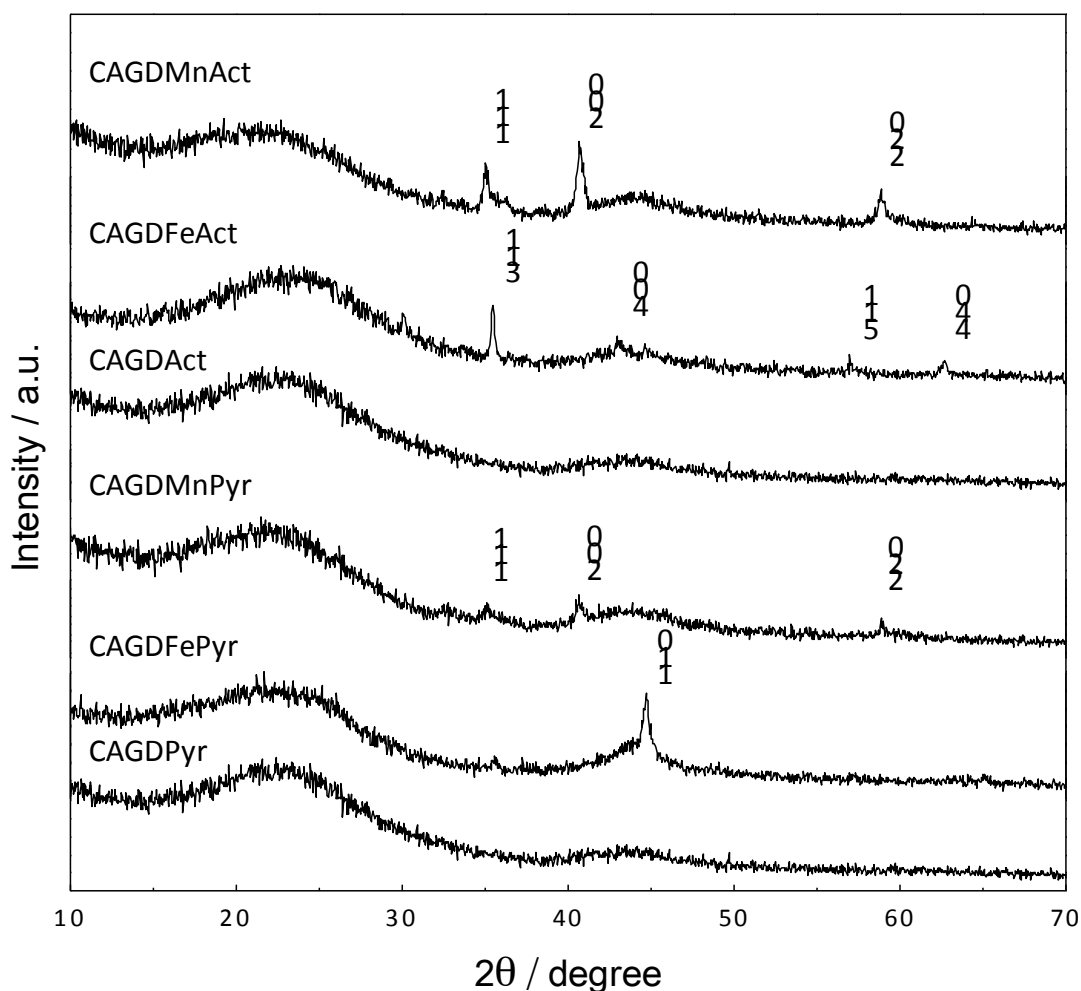


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of pyrolysed and activated carbon aerogels. Miller indexed for MnO reflections in CAGDMnPyr and CAGDMnAct, for Fe₃O₄ in CAGDFeAct and for Fe in CAGDFePyr have been included.

XPS spectra for the C1s core level are depicted in figures 2a, b and 3 a, b. The overall profile recorded for CAGDMnPyr was decomposed in five Gaussian components (Fig. 2 a, b). A large peak appears at ca. 284.6 eV which is commonly attributed to aromatic and aliphatic carbon (sp²) building the graphitic structure. A shoulder at ca. 286.0 eV is assigned to C–OH bonds. The long tail at high binding energies was decomposed in three small components at 287.9, 289.8 and 292.3 eV. According to the literature, they were respectively ascribed to double C=O bonds in carbonyl groups, carboxylic and shake-up satellite peaks due to π–π* transitions in aromatic rings [30, 31]. The activation reaction involved an abrupt change in

the spectrum profile. Thus, the signals at 286.4 and 290.2 eV, respectively ascribed to hydroxyl and carboxylic groups increase their contribution to the overall spectrum. These changes in the spectrum can be related to the effect of CO₂ on the carbon aerogel surface during the activation reaction. Similar changes were observed in the C1s XPS spectra recorded for the iron doped carbon aerogel (Fig. 3 a, b). The O1s spectra revealed three peaks (Fig. 2 c, d and 3 c, d). The component at ca. 530.5 eV is assigned to the contribution of oxide anions existing in the metal oxide particles [30]. Otherwise, oxygen atoms in C-OH groups are responsible for the large signal at 533.3 eV [31]. Eventually, a third broadened signal at 536.6 eV could be ascribed to chemisorbed oxygen and/or water. The most remarkable change in the spectrum profiles after activation resides in the increase of the contribution of the signal attributed to hydroxyl groups. The presence of the transition metal is revealed in the Mn2p core level spectra (Fig. 2e, f). The 2p_{3/2} and 2p_{1/2} signals respectively appear at ca 642 and 653.5 eV. These values are close to those expected for tetravalent Mn in MnO₂. Contrarily, the presence of a third satellite signal for CADMnPyr indicates that manganese atoms are only partially oxidized after pyrolysis[32]. For the iron doped aerogel, similar spectra were recorded for both pyrolysed and activated samples (Fig. 3e, f). Two peaks appear at 711.4 and 723.8 eV ascribable to trivalent iron, which are preserved after activation. These results differ from those observed in the XRD patterns in which the presence of metallic iron, Fe₃O₄ and MnO were clearly discerned. The low depth of penetration of the X-Ray beam in XPS measurements can be responsible of detecting an amorphous and highly oxidized metal oxide phase on the particle surface, which contribution is negligible to the XRD patterns.

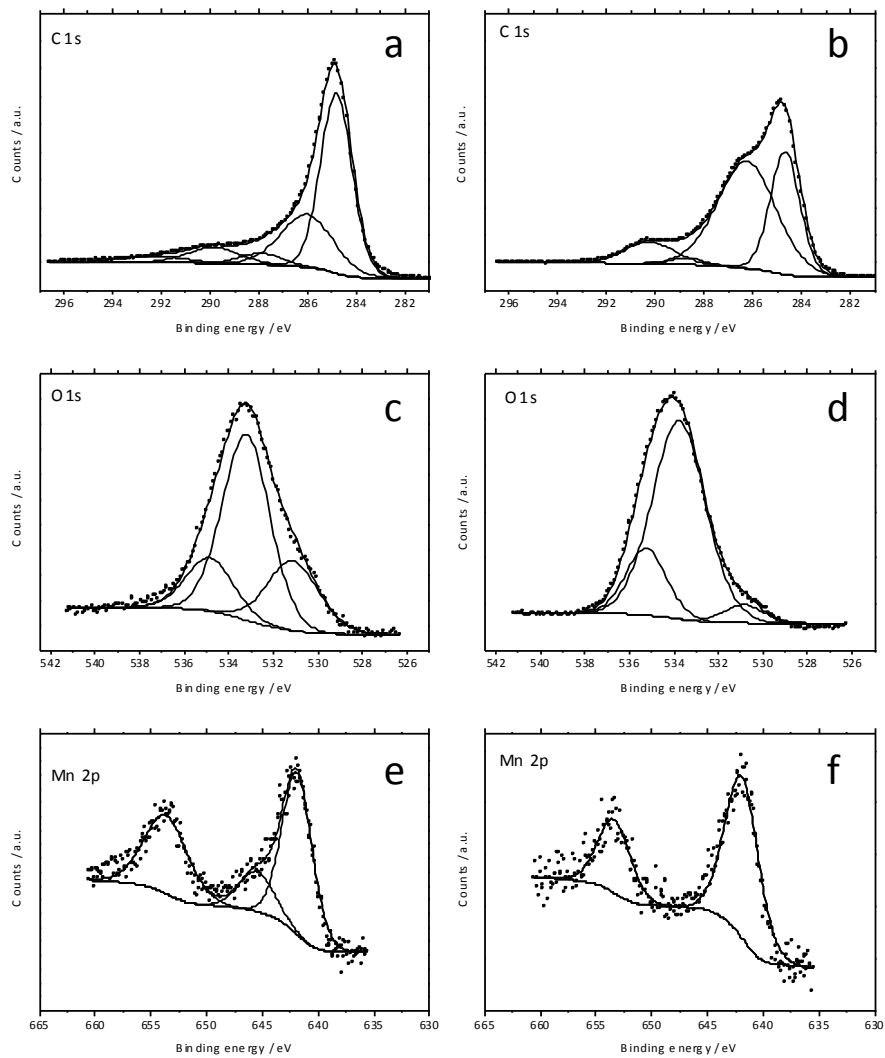


Fig. 2: XPS spectra at the C1s, O1s and Mn2p core levels of a, c, e) CAGDMnPy, and b, d, f) CAGDMnAct.

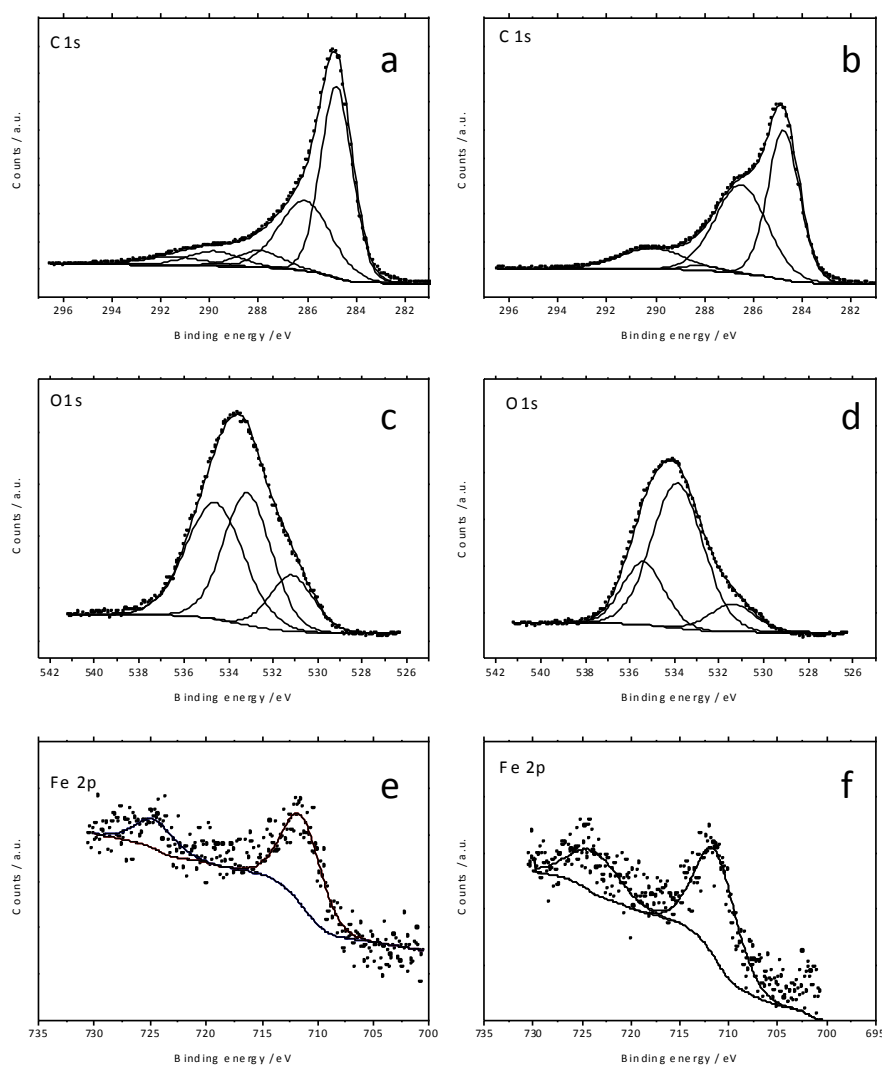


Fig. 3: XPS spectra at the C1s, O1s and Fe2p core levels of a, c, e) CAGDFePyr, and b, d, f) CAGDFeAct.

3.3.2. Textural characterization of the aerogels

TEM images of the activated aerogels clearly evidence the mesoporous structure built by the mutual aggregation of nanometric carbon particles (Fig. 4). The void spaces existing among these nanograins facilitate the migration of the ionic species towards the smallest micropores. The incorporation of metal oxides is evidenced by the presence of dark particles embedded in the carbon matrix. Thus, iron oxide appears as cubic nanometric particles which size is beneath 100 nm. Otherwise, MnO nanoparticles with size lower than 20 nm were observed in CAGDMnAct. In both cases, metal oxide particles are homogeneously dispersed through the carbon

aerogel matrix. A semiquantitative EDS analysis showed a mass percentage of the metallic element of 2% for pyrolysed and 4% for activated samples. The increased metal content detected after the activation reaction can be ascribed to partial carbon burn off during the thermal treatment.

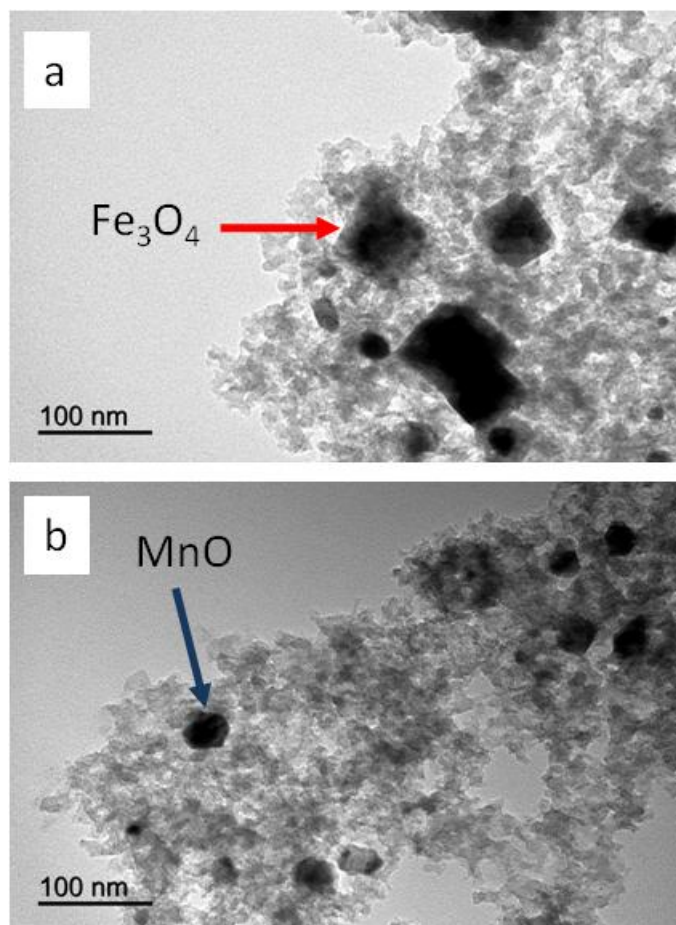


Fig. 4: TEM images of activated carbon aerogels a) CAGDFeAct and c) CAGDMnAct. Arrows indicate the presence of Fe_3O_4 and MnO particles.

Nitrogen adsorption isotherms of the studied aerogels, recorded at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, are shown in Fig. 5 and 6. These isotherms can be classified type IV, according to the BDDT classification. The presence of microporosity is revealed by the large gas uptake at relative pressures below 0.2 for all the samples, while the hysteresis loops at relative pressures above 0.6 clearly show the presence of mesoporosity. CAGDPyr displays a broad distribution of mesopores with a maximum centered at around 22 nm. While the iron doping did not modify this pattern, the incorporation of manganese oxide brought about a slight narrowing of the mesoporosity (inset in

Fig 5), as seen by the shift in the position of the hysteresis loop towards lower relative pressures. Furthermore, CAGDMnPyr displays a bimodal distribution of mesopores with two clear maxima at 17 and 21 nm; this suggests the occurrence of pore blocking effects at the entrance of the mesopores upon Mn-doping. The large size of the iron particles as compared to those of manganese oxide may explain their opposite contribution to the structural properties of the composite. Data shown in Table 1 showed small variation in the surface area for the aerogels with values ranging from 665 to 750 m² g⁻¹; in contrast, the total pore volume follows a different trend, with smaller values for the metal-doped samples (beyond the dilution mass effect). This indicates that the metallic species do not provide additional porosity to the resulting metal-doped composite. After the activation in CO₂ atmosphere, the surface area values increased for all samples with the corresponding increase in the micropore and mesopore volumes. All three activated samples showed similar PSD irrespective of the metallic doping; compared to their corresponding pyrolysed counterparts, the activation provoked a broadening of the mesoporosity, with PSD curves showing a significant contribution of pores between 25-30 nm.

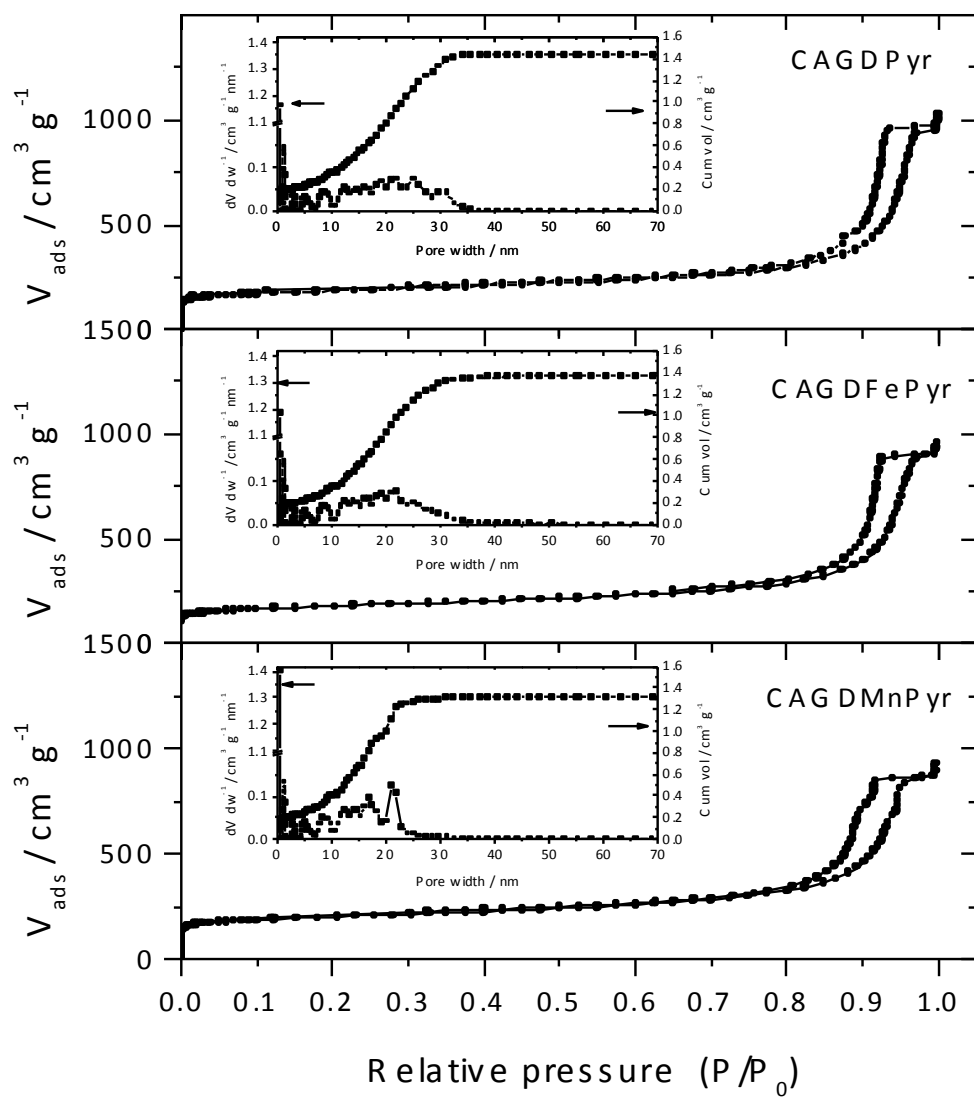


Fig. 5: *N₂* adsorption isotherms at 77 K of pyrolysed carbon aerogels. Inset: Differential pore distribution and cumulative distribution curves.

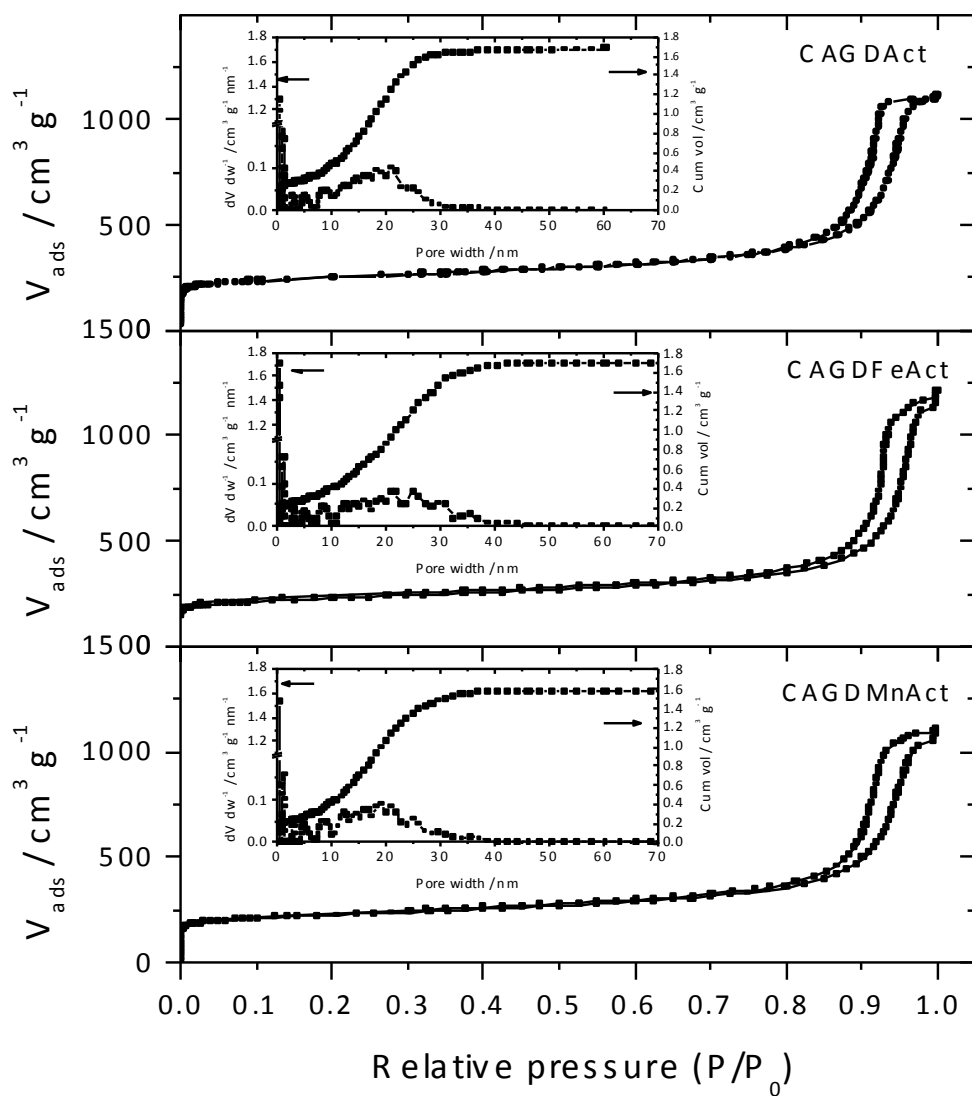


Fig. 6: N_2 adsorption isotherms at 77 K of activated carbon aerogels. Inset: Differential pore distribution and cumulative distribution curves.

Table 1: BET surface area and pore volume values derived from the nitrogen isotherms measured for the doped and non-doped aerogel samples.

Sample	CAGDPyr	CAGDFePyr	CAGDMnPyr
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	693	663	750
$V_{\text{MICRO}}^{\text{a}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.16	0.15	0.17
$V_{\text{MESO}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	1.24	1.19	1.12
$V_{\text{TOTAL}}^{\text{b}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	1.43	1.38	1.32

Sample	CAGDAct	CAGDFeAct	CAGDMnAct
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	848	850	841
$V_{\text{MICRO}}^{\text{a}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.22	0.20	0.20
$V_{\text{MESO}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	1.39	1.46	1.35
$V_{\text{TOTAL}}^{\text{b}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	1.67	1.70	1.58

^aEvaluated from DR equation.

^bEvaluated at $p/p_0 \sim 0.99$.

3.3.3. Electrochemical response of the electrodes

Cyclic voltamograms of pyrolysed and activated aerogels, recorded at 0.5 mV s^{-1} in the presence of 0.1 M NaCl solution, are displayed in figure 7. The accumulation of charge at the electric double layer interphase when ions are adsorbed is responsible for the typical box-shape hysteresis [33]. Otherwise, pseudo-faradic reactions cannot be discarded as revealed by the occurrence of anodic current feature at potentials above $+200 \text{ mV vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ [34]. A capacitance value of 68 F g^{-1} was recorded for CAGDPyr, while 72 and 79 F g^{-1} were measured for both CAGDFePyr and CAGDMnPyr. Likely, this significant increase of capacitance should be correlated to the pseudo-capacitive behavior exerted by the metal oxides. The

larger increase of capacitance observed for the manganese containing sample may arise from the increase of the surface area observed for that sample. The effect of the activation post-treatment was to increase the capacitance values in all cases. Thus, values of 88, 99 and 91 $F g^{-1}$ were respectively measured for CAGDAct, CAGDFeAct and CAGDMnAct. These results clearly evidence the combination of iron doping during the pyrolysis reaction along an activation post-treatment optimize the adsorption capacity of the carbon aerogels.

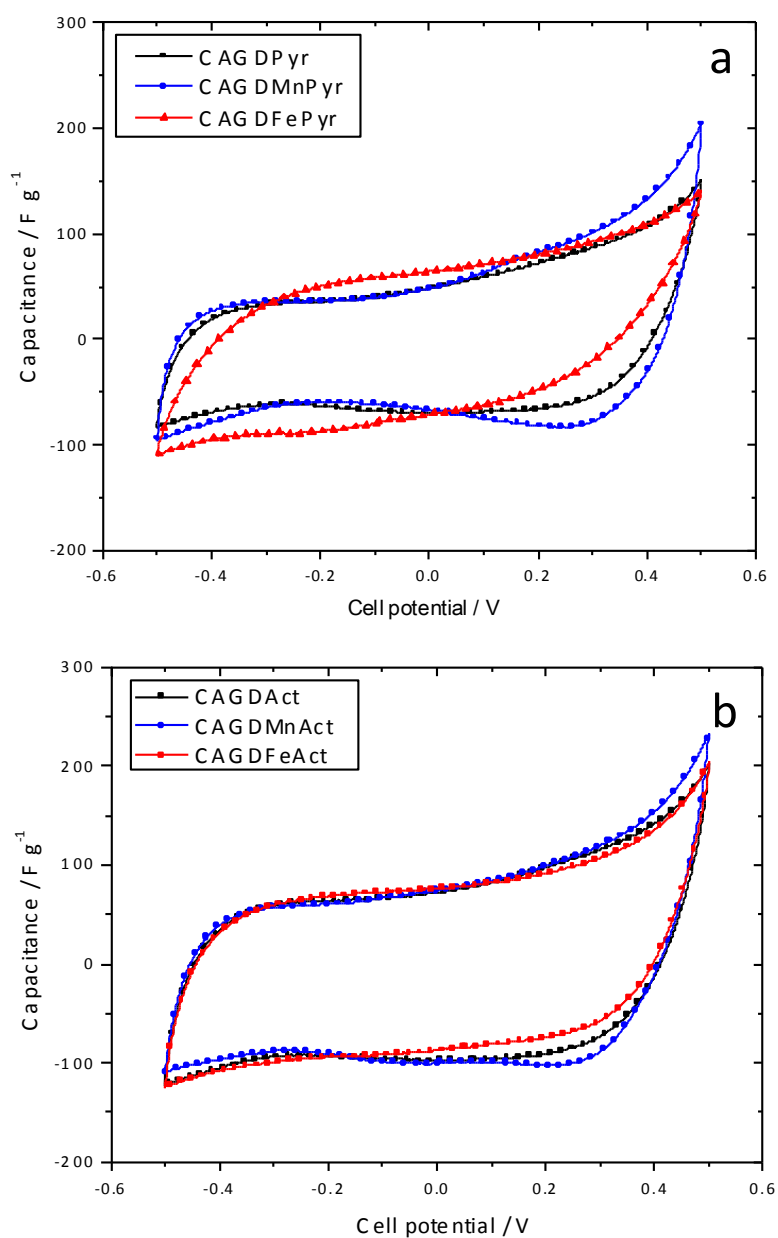


Fig. 7: Cyclic voltammograms of a) pyrolysed and b) activated carbon aerogels obtained recorded at $0.5 mV s^{-1}$ in the $0.1 M NaCl$ solution.

Chronocoulometric relaxation provides interesting information about the kinetic response of the carbon aerogel electrodes (Fig. 8). The charge values plotted in the vertical axis have been normalized for comparative purposes. Non-activated samples evidenced close similar relaxation curves which makes difficult to discern among them. To overcome this problem, a numerical calculation of the time constant was applied according to the procedure described elsewhere [35]. These values are written in Table 2. The lowest value was recorded for CAGDMnPyr while a longer time was measured for the iron containing aerogel. These values agree well with the highest surface area observed for CAGDMnPyr which undoubtedly facilitates the adsorption of the ionic species. Concerning the activated aerogels, a significant decrease of the time constant was detected for CAGDAct and CAGDFeAct, while a notorious increase was observed for CAGDMnAct (80.1 s). This result evidences effect of the decrease of surface area of CAGDMnAct as compared to CAGDAct. Although the activation reaction involves the release of amorphous carbon filling inner pores, MnO particles may block the entrance of mesopores counterbalancing the effect of activation.

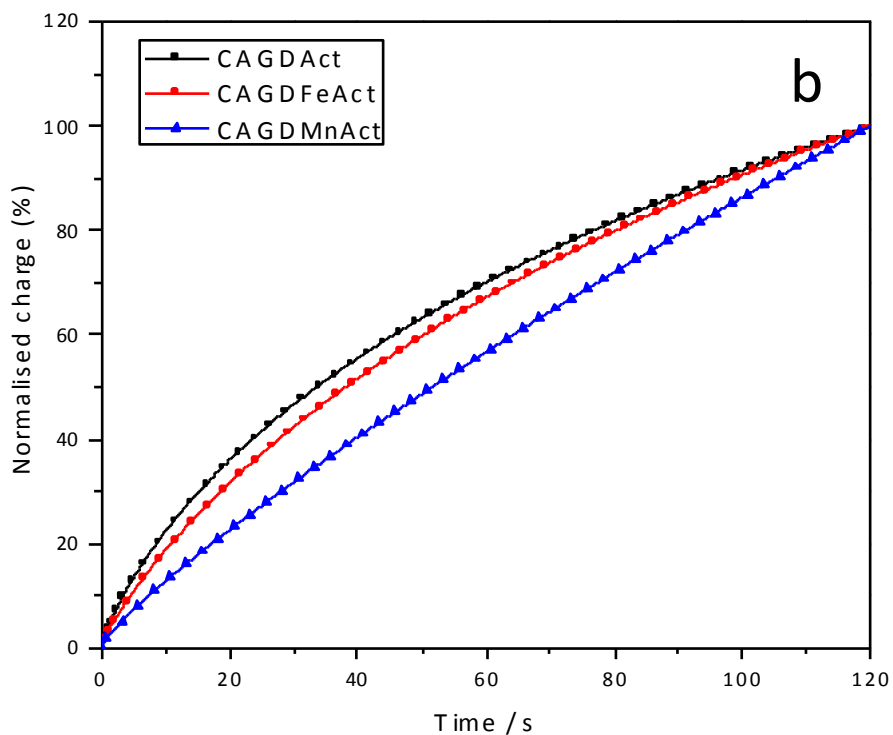
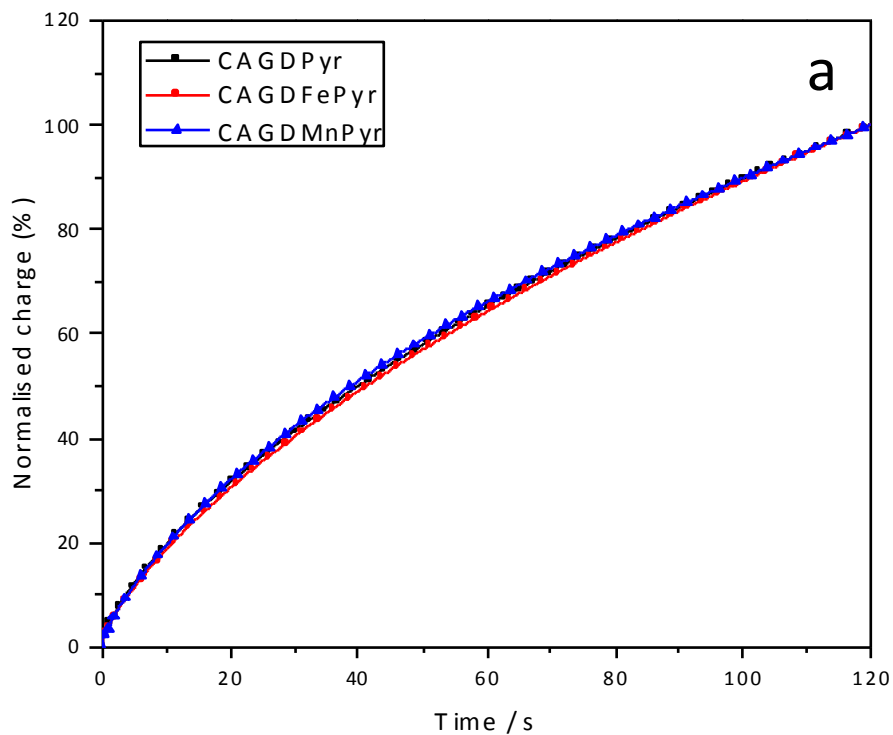


Fig. 8: Normalized chronocoulometric curves of a) pyrolysed and b) activated carbon aerogels obtained after a pulse of 300 mV vs Hg/Hg₂SO₄ for 120 s in the 0.1 M NaCl solution.

These results were evidenced by calculating the internal electrode resistance to the electrosorption process from the impedance spectra. The Nyquist plots for the

pyrolysed and activated samples are displayed in figure 9a. These plots can be fitted to an equivalent circuit allowing calculating the resistance values attributed to the electrode–electrolyte interphase (Fig. 9b). The resistance of the electrolyte solution represents a negligible contribution to the overall electrode resistance which can be inferred from high-frequency response [35]. The profile recorded at intermediate and low frequencies can be decomposed in a semicircle followed by a straight line at low frequencies. The fitting of the spectra was based on the equivalent circuit included in Fig. 9b, assuming a mixed kinetic and charge transfer control [36]. The components can be described as follows: R_{el} is the electrolyte solution resistance, R_{pol} is the polarization impedance, W is the Warburg impedance, and CPE is a constant phase element is used to overcome the non-ideal behavior of the electrode. The main contribution to R_{pol} is typically ascribed to the ionic resistance in the narrow micropores. These values are included in Table 2. The recorded R_{pol} values followed a similar tendency that the time constants above mentioned what evidences the validity of both methods to discuss the kinetic response of the carbon aerogels. The removal of amorphous carbon by the activation process is an effective method for decreasing the electrode resistance. Nevertheless, this positive effect is counterbalanced by the blocking effect exerted by manganese oxides nanoparticles which hindered the diffusion of ionic species.

Table 2: Time constants (τ) calculated from the chronocoulometric curves and electrical resistances (R_{pol}) as derived from the fitted impedance spectra of the carbon aerogel electrodes according to the equivalent circuit included in figure 9b.

	τ / s	$R_{pol} / \Omega \times g$
CAGDPyr	62.9	0.72
CAGDFePyr	64.1	0.86
CAGDMnPyr	56.7	0.75
CAGDAct	53.3	0.58
CAGDFeAct	57.8	0.63
CAGDMnAct	80.1	1.24

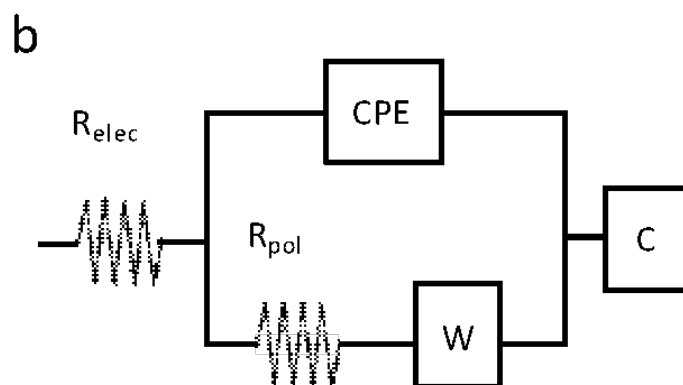
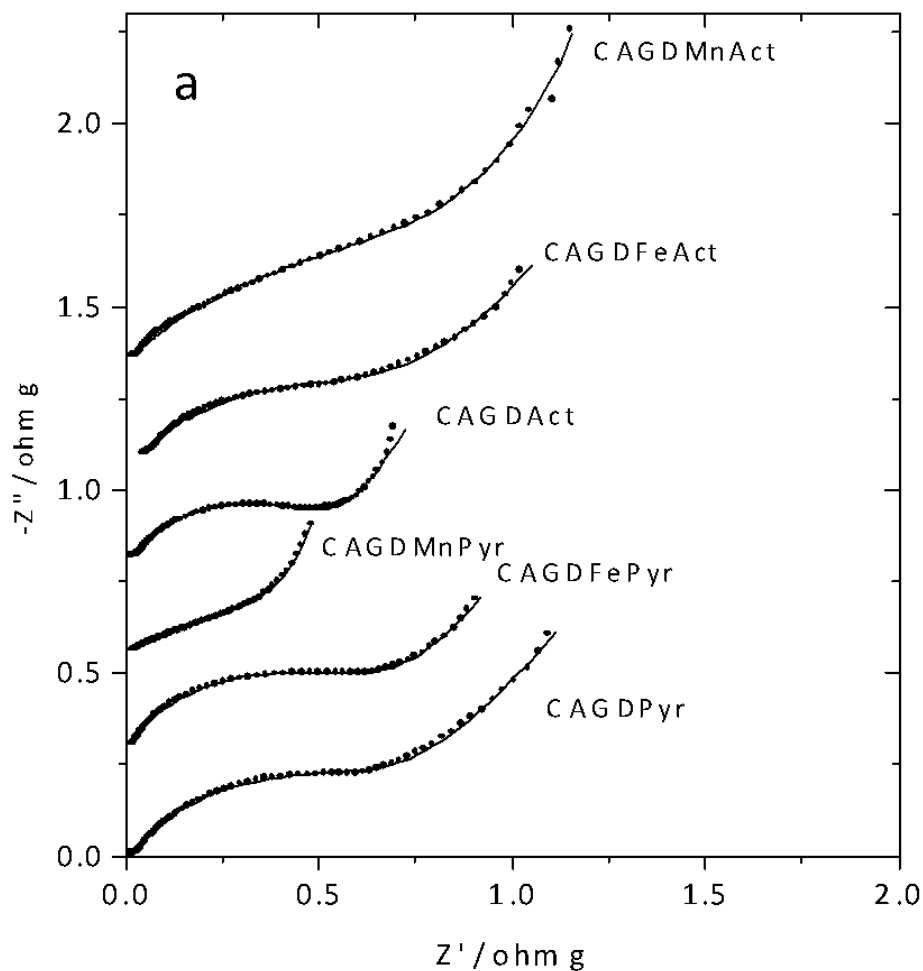


Fig. 9: a) Nyquist plots derived from the impedance spectra recorded for the three electrode cells assembled with the pyrolysed and activated carbon aerogel samples in the 0.1 M NaCl solution. A modulated AC voltage signal of 5 mV versus equilibrium potential was applied; b) Equivalent circuit used for the fitting of the spectra. The spectra have been vertically shifted for a clear observation.

Monoliths of CAGDFeAct and CAGDMnAct were assembled in a batch cell, as shown in Fig. 10, to perform deionization experiments. Fig. 11 and 12 show their electrosorptive capacities for a charge and discharge cycle measured at different

electrolyte concentration and/or applied voltage. Also, the corresponding current relaxation curves have been included. Fig. 11 a) and b) evidence the higher electrosorption capacity of activated aerogel containing iron oxide than that of manganese. Thus, 0.11 mmol of NaCl were adsorbed per gram of monolith in CAGDMnAct after the charge period at 1.5 V. Otherwise, 0.133 mmol g⁻¹ were recorded for CAGDFeAct in the same experimental conditions. This result confirms the higher capacitive performance of the iron containing activated aerogel. Also, the steeper increase of adsorbed species determined for the latter sample evidence the better kinetic response above mentioned as compared to CAGDMnAct. Otherwise, the pH value slightly increased to a constant value of 8.3 as the potential was applied. This fact can be attributed to OH⁻ anions generated at the cathode. It can be attributed to the reduction of dissolved oxygen from the influent. An increase of the electrolyte concentration led to an improvement of the electrosorption capacity of CAGDMnAct, reaching a value of 0.101 mmol g⁻¹ after the charge period (Fig. 12a). It represents a significant increase from the 0.03 mmol g⁻¹ recorded in Fig. 11a. The effectiveness of the presence of the transition metal compounds was evidenced by recording the capacitive deionization of CAGDPyr in 0.025 M NaCl at different voltages. From figure 12b, an electrosorption capacity of only 0.044 and 0.061 mmol g⁻¹ were determined. These values are significantly lower than those recorded for CAGDFeAct, while the improvement induced by the presence of MnO in CAGDMnAct was only detected for the experiments performed at 1.2 and 1.5 V. These results evidence the beneficial effect of the doping with transition metal oxides for activated carbon aerogel prepared in these conditions.

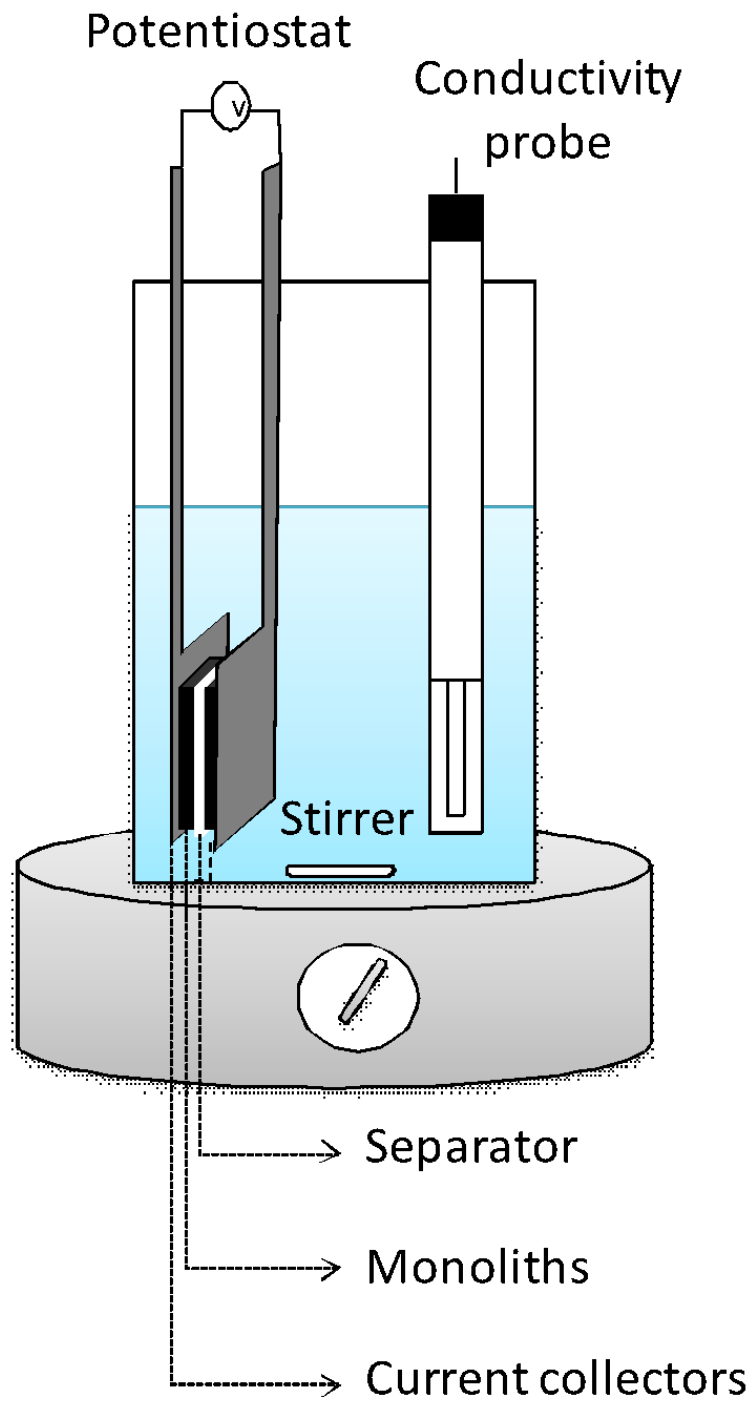


Fig. 10: Schematic of the batch cell used for capacitive deionization experiments.

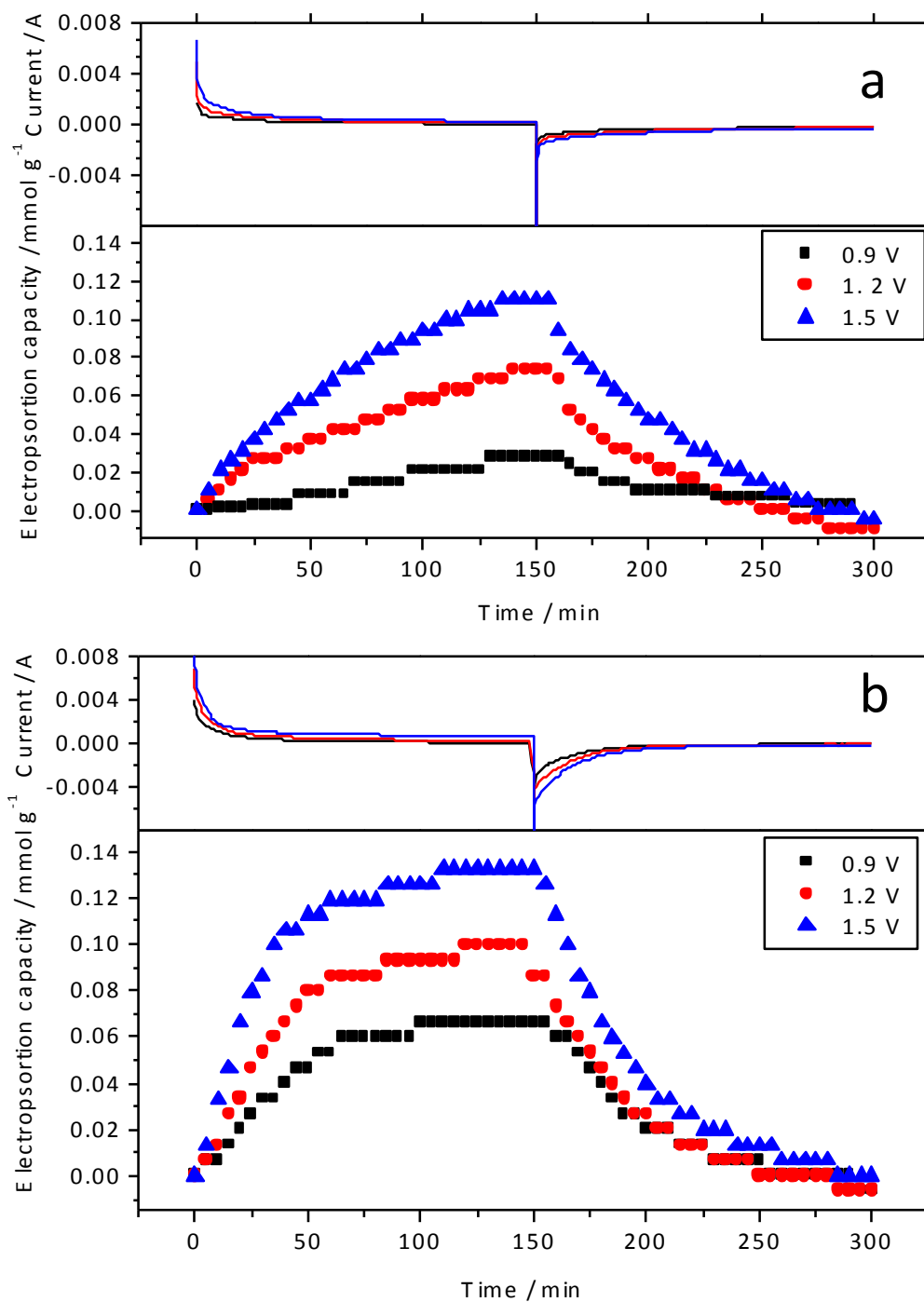


Fig. 11: Capacitive deionization experiments of sodium chloride solution activated carbon aerogels, a) CAGDMnAct in 0.025 M NaCl solution at an applied voltage of 0.9, 1.2 and 1.5 V; b) CAGDFeAct in 0.025 M NaCl solution at an applied voltage of 0.9, 1.2 and 1.5 V.

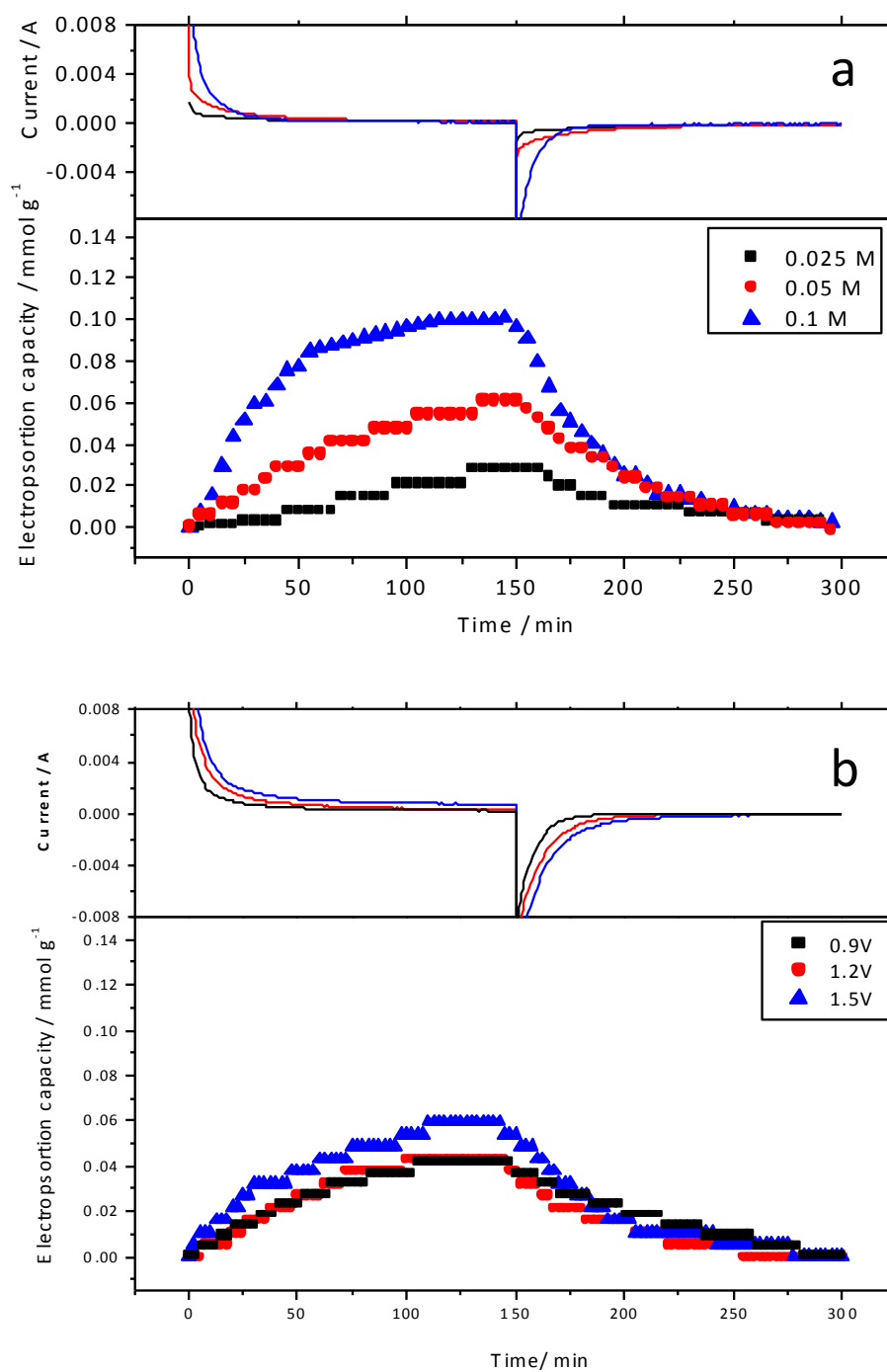


Fig. 12: Capacitive deionization experiments of sodium chloride solution activated carbon aerogels, a) CAGDMnAct at an applied voltage of 0.9 V in 0.025, 0.05 and 0.1 M NaCl solutions; b) CAGDPyr in 0.025 M NaCl solution at an applied voltage of 0.9, 1.2 and 1.5 V.

Charge efficiency was calculated as total salt adsorption over charge [10]. Low values were calculated in all cases, these results could be attributed to the

thickness of the monoliths and the occurrence of side reactions involving the reduction of dissolved oxygen and the increase of the pH value. In fact, a value of 0.4 was recorded for CAGDFeAct charged at 0.9 V which decreased to 0.29 at 1.5 V. An opposite effect was observed when the electrolyte concentration was increased. Thus, an increase of the efficiency from 0.27 to 0.49 was observed for CAGDMnAct when the electrolyte was concentrated from 0.025 M to 0.1 M.

3.4. Conclusions

Carbon aerogels doped with manganese or iron oxides were prepared by the resorcinol-formaldehyde method as potential electrodes for the electrosorption of sodium chloride from saline water. A novel method of doping has been reported here for the first time. The metal precursors were intimately mixed with the hydrogel before the supercritical drying step resulting in a highly homogeneous dispersion of the nanometric metal oxides. The microstructural characterization of the doped pyrolysed aerogels revealed the presence of MnO and Fe nanoparticles. The activation process led to the partial oxidation to Fe₃O₄. XPS C1s and O1s spectra evidenced an increase of the contribution of hydroxyl and carboxylic groups after the activation process. Regardless of the pyrolysed or activated samples, manganese and iron appears respectively at their tetravalent and trivalent state. This fact reveals that metal oxides are fully oxidized at their outer surface. Nitrogen isotherms demonstrated the occurrence of a micro-mesoporous structure in the studied aerogels. The decrease of the pore volume observed in doped samples may involve the partial blocking of pore structure exerted by the embedded nanometric metal oxide particles.

Capacitance values recorded by cyclic voltammetry evidenced an increase from 68 F g⁻¹ for CAGDPyr to 72 and 79 F g⁻¹ for CAGDFePyr and CAGDMnPyr, respectively. This result can be ascribed to the pseudo-capacitive behavior exerted by the metal oxides. Even larger values were recorded for CAGDFeAct (99 F g⁻¹) and CAGDMnAct (91 F g⁻¹). The study of the kinetic response was carried out by the evaluation of the time constants and electrode polarization resistance derived from the chronocoulometric relaxation and impedance spectra, respectively. The

data reveal an improvement of the kinetic properties of the electrodes after activation, excepting for the manganese containing aerogel. The blocking effect of nanometric MnO particles involving a decrease of the surface area can be responsible of this poor kinetic. These results were further evidenced by the capacitive deionization experiments which showed a significant improvement in the doped samples as compared to the pristine aerogel. Moreover, optimized properties were evidenced for CAGDFeAct. This carbon aerogel was able to adsorb $0.133 \text{ mmol g}^{-1}$ in a 0.025 M NaCl solution when 1.5 V were applied during the charge period.

3.5. References

1. Mauter M.S., Elimelech M., Environmental applications of carbon-based nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 5843-5859.
2. Humplik T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atieh M.A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang E.N., Nanostructured materials for water desalination, *Nanotechnology*, **2011**, 22, 292001-292019.
3. Qi D., Zou L., Hu E., Electrosorption: an alternative option for desalination, *Res. J. Chem. Environ.*, **2007**, 11, 92-95.
4. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M., Review on the Science and Technology of Water Desalination by Capacitive Deionization, *Prog. Mater. Sci.*, **2013**, 58, 1388-1442.
5. Huang W., Zhang Y.M., Bao S.X., Song S.X., Desalination by capacitive deionization with carbon-based materials as electrode: a review, *Surf. Rev. Lett.*, **2013**, 20, 1330003.
6. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3845-3856.
7. Subramani A., Badruzzaman M., Oppenheimer J., Jacangelo J.G., Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination: A review, *Water Res.*, **2011**, 45, 1907-1920.
8. Porada S., Borchardt L., Oschatz M., Bryjak M., Atchison J.S., Keesman K.J., Kaskel S., Biesheuvel P.M., Presser V., Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization, *Environ. Sci.*, **2013**, 6, 3700-3712.
9. Porada S., Bryjak M., Van Der Wal A., Biesheuvel P.M., Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization, *Electrochim. Acta*, **2012**, 75, 148-156.

10. Biesheuvel P.M., Porada S., Levi M., Bazant M.Z., Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization, *J. Solid State Electrochem.*, **2014**, 18, 1365-1376.
11. Tsouris C., Mayes R., Kiggans J., Sharma K., Yiacoumi S., DePaoli D., Dai S., Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline, *Water. Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 10243-10249.
12. Zhao R., Van Soestbergen M., Rijnaarts H.H.M., Van der Wal A., Bazant M.Z., Biesheuvel P.M., Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2012**, 384, 38-44.
13. Noked M., Avraham E.A., Soffer A., Aurbach D., The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *J. Solid State Electrochem.*, **2011**, 15, 1563–1578.
14. Wang G., Pan C., Wang L., Dong Q., Yu C., Zhao Z., Qiu J., Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization, *Electrochim. Acta*, **2012**, 69, 65-70.
15. Goh P.S., Ismail A.F., Ng B.C., Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles, *Desalination*, **2013**, 308, 2-14.
16. Wang H., Shi L.Y., Yan T.T., Zhang J.P., Zhong Q.D., Zhang D.S., Design of graphene-coated hollow mesoporous carbon spheres as high performance electrodes for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, **2014**, A2, 4739-4750.
17. Wu G.P., Yang J.B., Wang D.P., Xu R., Amine K., Lu C.X., A novel route for preparing mesoporous carbon aerogels using inorganic templates under ambient drying, *Mater. Lett.*, **2013**, 115, 1-4.
18. Haro M., Rasines G., Macías C., Ania C.O., Stability of a carbon gel electrode when used for the electro-assisted removal of ions from brackish water, *Carbon*, **2011**, 49, 3723–3730.
19. Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A., Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 101–114.

20. Rasines G., Lavela P., Macías C., Haro M., Ania C.O., Tirado J.L., Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water, *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 671, 92–98.
21. Hardjono Y., Sun H., Tian H., Buckley C.E., Wang S., Synthesis of Co oxide doped carbon aerogel catalyst and catalytic performance in heterogeneous oxidation of phenol in water, *Chem. Eng. J.*, **2011**, 174, 376-382.
22. Lee Y.J., Jung J.C., Park S., Seo J.G., Baeck S.H., Yoon J.R., Yi J., Song I.K., Preparation and characterization of metal-doped carbon aerogel for supercapacitor, *Curr. Appl. Phys.*, **2010**, 10, 947-951.
23. Lavela P., Nacimiento F., Ortiz G.F., Tirado J.L., Sn–Co–C composites obtained from resorcinol-formaldehyde gel as anodes in lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, **2010**, 14, 139-148.
24. Han L., Karthikeyan K.G., Anderson M.A., Wouters J.J., Gregory K.B., Mechanistic insights into the use of oxide nanoparticles coated asymmetric electrodes for capacitive deionization, *Electrochim. Acta*, **2013**, 90, 573-581.
25. Chang L.M., Duan X.Y., Liu W., Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania, *Desalination*, **2011**, 270, 285-290.
26. Yang J., Zou L., Song H., Hao Z., Development of novel MnO₂/nanoporous carbon composite electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, **2011**, 276, 199–206.
27. Yin H.J., Zhao S.L., Wan J.W., Tang H.J., Chang L., He L.C., Zhao H.J., Gao Y., Tang Z.Y., Three-Dimensional Graphene/Metal Oxide Nanoparticle Hybrids for High-Performance Capacitive Deionization of Saline Water, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 6270-6276.
28. Jagiello J., Kenvin J., Olivier J.P., Lupini A., Contescu C.I., Using a New Finite Slit Pore Model for NLDFT Analysis of Carbon Pore Structure Adsorpt, *Sci. Technol.*, **2011**, 29, 769-780.

29. Tofiqhy M.A., Mohammadi T., Salty water desalination using carbon nanotube sheets, *Desalination*, **2010**, 258, 182–186
30. Edwards E.R., Antunes E.F., Botelho E.C., Baldan M.R., Corat E.J., Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments, *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 258, 641-648.
31. Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A., The characterization of activated carbons with Oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, **1997**, 35, 1799-1810.
32. Di Castro V., Polzonetti G., XPS study of MnO oxidation, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1989**, 48, 117-123.
33. Li L.X., Zou L.D., Song H.H., Morris G., Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride, *Carbon*, **2009**, 47, 775–781.
34. Zafra M.C., Lavela P., Macías C., Rasines G., Tirado J.L., Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 708, 80-86.
35. Noked M., Avraham E., Soffer A., Aurbach D., The rate-determining step of electroadsorption processes into nanoporous carbon electrodes related to water desalination, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 21319–21327.
36. Liu X.M., Zhang R., Zhan L., Long D.H., Qiao W.M., Yang J.H., Ling L.C., Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte, *New Carbon Mater.*, **2007**, 22, 153–158.

Capítulo 4

Efecto de la proporción resorcinol/catalizador en el rendimiento capacitivo de xerogeles de carbono con potencial uso en la eliminación de cloruro de sodio de agua salina.

Effect of the resorcinol/catalyst ratio in the capacitive performance of carbon xerogels with potential use in sodium chloride removal from saline water.

M.C. Zafra^a, P. Lavela^{*a}, C. Macias^b, G. Rasines^b, J.L. Tirado^a.

^a Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Maire Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, España.

^b Nanoquímica S.L., P.L. La Minilla, La Rambla, 14540 Córdoba, España.

Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18, 10: 2847-56.



**Corresponding Author.*

Abstract.

Carbon xerogels were prepared by the resorcinol-formaldehyde method as potential electrodes for the electroadsorption of sodium chloride from aqueous solution. This work evidences the relevance of the resorcinol-to-catalyst ratio (R/C) employed during the synthesis in the capacitive properties of these carbon xerogels. Raman spectra revealed a significant increase of the structural ordering from R/C= 355 to 480, while an opposite trend was detected for R/C= 500. X-ray photoelectron spectroscopy showed an increase in the contribution of hydroxyl groups for those xerogels with a less ordered structure. Similarly, surface area and micropore volume showed a maximum for R/C= 480. The textural changes fairly matched with capacitance values recorded by cyclic voltammetry. Thus, a value as high as 89 F g^{-1} was recorded for R/C= 480, which was confirmed by a higher electroadsorption capacity of $0.1 \text{ mmol of NaCl g}^{-1}$ as compared to only 0.087 and 0.07 mmol g^{-1} for R/C= 355 and 500, respectively. Also, a low internal resistance was determined for CXG480, revealing the optimized properties achieved for the xerogel with intermediate resorcinol/catalyst ratio.

4.1. Introduction

In a near future, water desalination procedures will be extensively needed to provide suitable drinking water to the increasingly world population in the next future [1, 2]. Capacitive deionization appears as a promising technology to purify water from low concentration salt streams, or brackish water brackish water with low energy requirements, which is considered as an important advantage against other technologies [3-6]. The concept resides in the capability of ionic species dissolved in an aqueous solution to migrate towards plates with opposite charge. Ions are temporarily electroadsorbed in the electric double layer after reaching the electrode surface, and the effluent is deionized. After electrode saturation, the ions are released to a concentrated stream by removing the applied potential and the energy consumed during adsorption can be at least partially recovered during desorption.

An efficient development of this technology requires the availability of high surface area carbon materials such as activated carbons [7, 8], carbon nanotubes and nanofibers [9], graphene [10], carbon aerogels [11], carbide derived carbons [12], etc. Also, an enhanced microporosity, good electrical conductivity, and suitable electrochemical stability lead to a high adsorption capacity [13]. Nevertheless, a high surface area usually implies a large contribution of micropores to the porous structure. These pores are lower than 2 nm and are expected to slow down the ion migration throughout them. Otherwise, the actual contribution of micropores to the salt adsorption has not been resolved yet [14, 15].

The sol-gel polymerization method has been extensively used for the preparation of carbon materials [16, 17]. The possibility of controlling a number of parameters as the resorcinol/catalyst (RC) ratio, gelification pH, pyrolysis and activation conditions, etc. allows a fine tuning of the textural properties of the final product. The evaporation of the solvent undergoes at atmospheric pressures in the synthesis of xerogels. Although the abrupt changes in the surface tension at the gas-liquid interphase may lead to the collapse of the pore structure, an adept control of drying rate and sample thickness may hopefully alleviate the shrinkage of pores. Particularly, high resorcinol/catalyst ratios favor mechanically strong gels, which are to withstand capillary pressure [18]. Moreover, air drying is quicker, simpler and less expensive than the supercritical CO₂ extraction and drying process [19].

The aim of this work is to evaluate the effect of high resorcinol/catalyst ratios (R/C) ranging from 355 to 500 on the electroadsorption properties of activated carbon xerogels. The physical-chemical properties of these xerogels have been characterized by several structural, spectroscopic and textural techniques. Their capacitive performance has been evaluated by cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and deionization experiments.

4.2. Experimental

4.2.1. Sample preparation

Activated carbon xerogels were synthesized by the sol-gel polymerization method. Resorcinol (R) and formaldehyde (F) were dissolved in deionized water (W) and sodium carbonate was used as a catalyst (C). Five samples were prepared by setting several R/C molar ratios (R/C = 355, 400, 430, 480 and 500), while the other reagents were fixed at the following molar ratios; R/F = 0.5 and R/W = 0.06. The homogeneous gelification was carried out in sealed glass moulds and mixing the reagents in a magnetic stirrer. The resulting gels were aged in an oven at 40 °C for 24 h and then at 70 °C for 120 h before being subjected to water-acetone exchange. These hydrogels were then pyrolysed at 800 °C under a CO₂ stream in order to promote a thermal activation. Samples were respectively named as CXGY, being Y a number indicating the R/C ratio employed during the synthesis.

4.2.2. Structural and textural characterization

X-Ray Diffraction (XRD) patterns were recorded in a Siemens D5000 diffractometer equipped with a graphite monochromator and Cu K α radiation operating at 40 kV and 30 mA. The samples were scanned between 10⁰ and 70⁰ (2 θ) at a 0.02⁰/12 s scan rate. Transmission electron micrographs (TEM) were performed in a JEOL 1400 microscope. An X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS, SPECS Phobios 150MCD) provided with an Al K source and a chamber pressure of 4·10⁻⁹ mbar was used to determine the chemical state at the surface of the xerogel. The morphological and porous properties of the carbon xerogels were analyzed by recording the N₂ adsorption-desorption isotherms at -196 °C in a NOVA 1200e, Quantachrome equipment. For this purpose, the samples were previously outgassed under primary vacuum at 300 °C overnight. The density functional theory (DFT) approach by assuming slit pore geometry was employed to calculate the pore size distributions, while the micropore volume was determined by the DR method. Raman spectra were recorded with a Renishaw Raman instrument (InVia Raman Microscope), equipped with a Leica microscope. Spectra were obtained by

excitation with green laser light (532 nm) in the range between 1000 and 2000 cm^{-1} with a resolution of 1800 lines/mm. The fitting of the spectra was developed with the help of the Peakfit v.4.11 software package.

4.2.3. *Electrochemical characterization*

The electrochemical response of the xerogels was evaluated on working electrodes prepared either from powdered materials or monoliths. The former ones were prepared by mixing the activated xerogel (70%), Superior graphite (20%) and PVDF binder (10%) in N-methyl pyrrolidone. The slurry was spread on a titanium foil and eventually dried at 70 °C overnight. The working electrodes were cut in 13 mm disks. These electrodes were assembled in three electrode Swagelok® type cells provided with graphite current collectors. A Hg/Hg₂SO₄ and a platinum wire were respectively used as reference and counter electrode. The electrochemical measurements were performed in a Biologic VMP multichannel potentiostat. Voltammograms were recorded by cycling the cell between -0.5 and +0.5 V versus the reference electrode. The internal impedance of the electrodes was measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The cell is subjected to a modulated AC voltage signal (5 mV versus the equilibrium potential) was applied to the cell over the frequency range 25 kHz to 10 mHz. The spectra were recorded in an Autolab PGSTAT12 system.

Two monolithic xerogel were assembled in a symmetric cell provided with titanium current collectors to perform deionization experiments. Squared monoliths with 1 cm² and 2.5 mm of thickness were polished and washed in deionized water for 30 minutes. Whatman glass GF/A fiber sheets were used as a separator. The electrolytic cell contained 17 mL of the NaCl solution (0.025, 0.1 M). The experiments were performed under continuous stirring to avoid mass transfer restrictions from the bulk solution. The deionization experiment was carried out by applying a potentiostatic pulse of 0.9, 1.2 and 1.5 V for 150 min. An Arbin potentiostat was used to apply a constant voltage pulse (0.9, 1.2 and 1.5 V for 150 min) while measuring the current relaxation. The conductivity of the electrolyte was monitored by using a Crison GLP 31 conductivity meter (\pm

0.01 mS cm⁻¹). The electrosorption capacity was calculated as the molar concentration of adsorbed salt per mass of electrodes according to the equation described elsewhere [20]. Concentration values were calculated by the conductivity of standard NaCl solutions with known concentrations [21].

4.3. Results and discussion

4.3.1. Structural characterization of the xerogels and chemical analysis

XRD patterns of xerogel samples show two broadened bands located at ca. 22 and ca. 44° (2θ) which are respectively indexed as the (002) and (100) reflections of a graphite based structure (Fig. 1). The enhanced broadening of the reflections is ascribable to the structural disordering existing in carbon materials prepared at temperatures lower than 1000 °C. Figure 2 displays the Raman spectra recorded with $\lambda_0 = 785$ nm. The general profile shows two highly broadened and overlapped bands in the region between 1000 and 2000 cm⁻¹ typical of non-graphitized carbons. However, a proper deconvolution of the profile using Gaussian and Lorentzian functions revealed four different components. A gaussian component (D3 band) appears at ca. 1510 cm⁻¹, and is ascribable to amorphous forms of carbon located at interstitial defects of disordered carbons [22]. The small D4 gaussian band appears as a shoulder at ca. 1200 cm⁻¹, being attributed to sp²-sp³ bonds or C–C and C=C stretching vibrations of polyene-like structures [23]. It is worthy to mention the absence of a D' mode as a shoulder at ca. 1610 cm⁻¹, which has been observed in related xerogels. This mode band is due to modifications in the hexagonal ring tension caused by the arrangement of the electronic cloud [24].

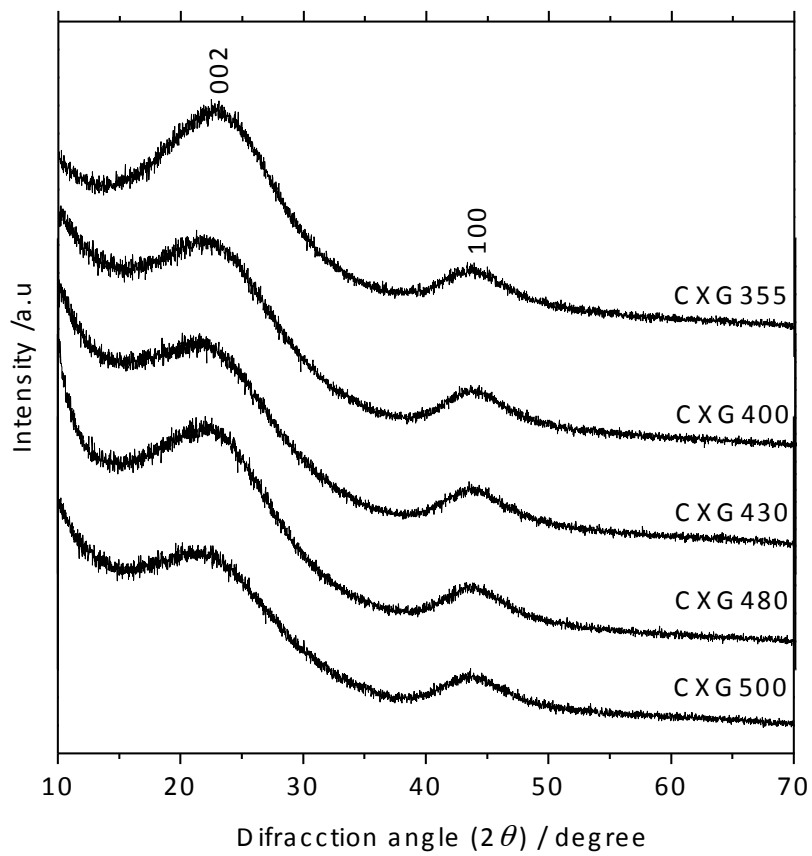


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of the activated carbon xerogels.

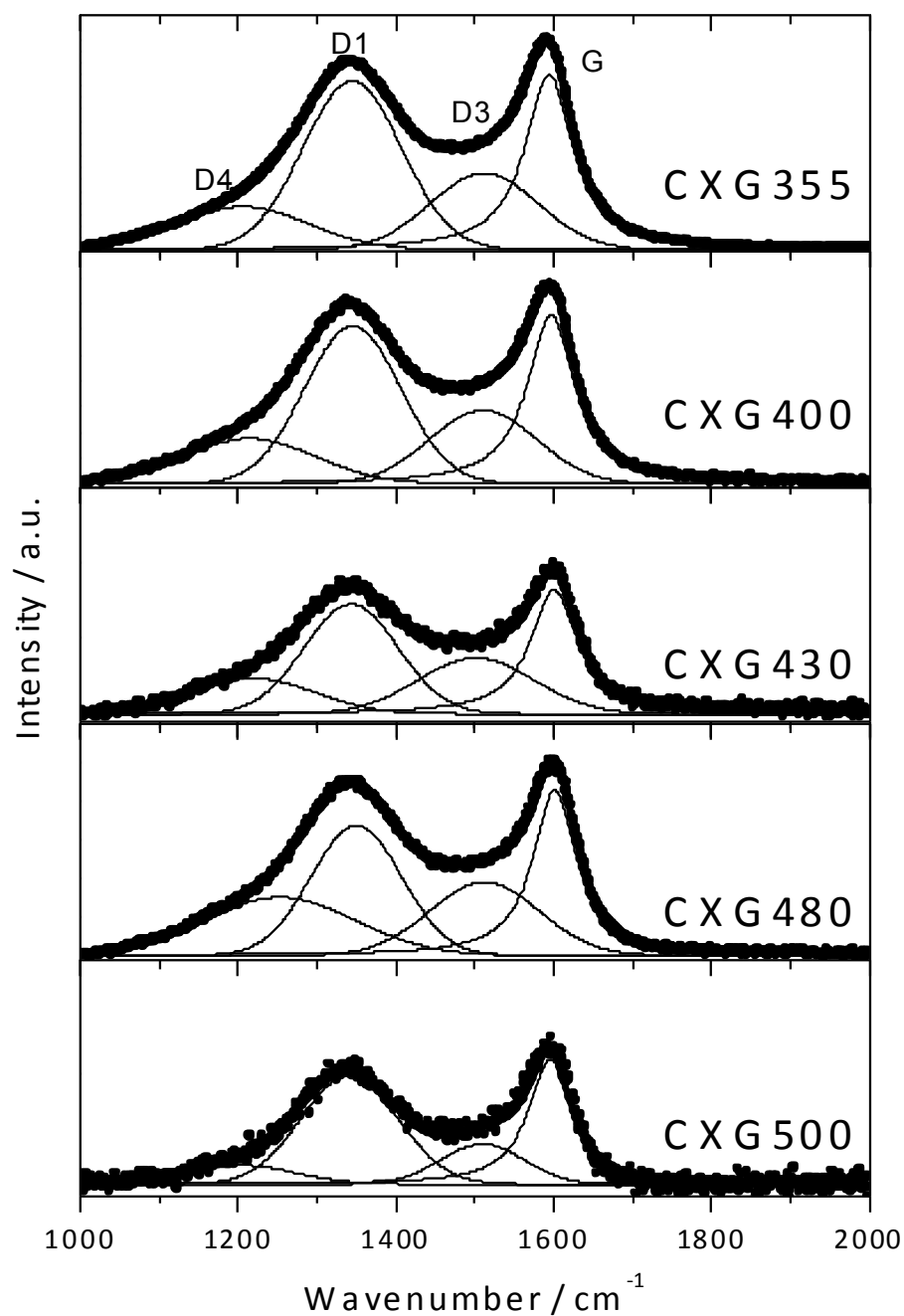


Fig. 2: Raman spectra of the activated carbon xerogels recorded with $\lambda_0 = 532$ nm.

The most relevant components are the signals appearing at ca. 1346 cm^{-1} and ca. 1600 cm^{-1} . The former one is named as ‘disorder-induced’ or D1 mode. It is commonly attributed to the lack of a long range translation symmetry in disordered carbons. The latter lorentzian signal is named G band and is attributed to a Raman-allowed E_{2g} resulting from ‘in plane’ displacement of the carbons

strongly coupled in the hexagonal sheets [25]. The prevalence of these two peaks arising from sp^2 phases is commonly attributed to the large polarizability of the conjugated π bonds at the sp^2 sites [26]. Table 1 shows the most remarkable parameters calculated from the deconvolution of these signals. From CXG355 to CXG480 (increasing R/C ratio), the I_{D1}/I_G ratio shows a continuous decrease, running parallel to the decrease of the line width. These results are indicative of a meaningful structural ordering when the R/C ratio increases. In contrast, CXG500 revealed an increased structural disorder. These results evidence a limiting value of the resorcinol/catalyst ratio, above which structural disordering is again observed.

XPS spectroscopy offers a close insight to the chemical composition at the particle surface. The occurrence of functional groups at the carbon surface, which may exert their influence on the activity of the electrical double layer, makes relevant the information gathered by this technique. The spectra for the C1s core level are depicted in figures 3a, c, e, g and i. The typical profile consists of an asymmetric and broadened peak centered at ca. 285 eV with an extended tail at higher binding energies. The deconvolution of the spectra provides a more precise information about organic groups attached to the surface. The peak at ca. 284.6 eV is assigned to aromatic and aliphatic carbon atoms building the graphenic layers. A shoulder at ca. 286.0 \pm 0.2 eV is commonly attributed to the contribution of C–OH groups. Three additional components can be resolved at the long tail existing at high binding energies centered at 288.2 \pm 0.2, 290.0 \pm 0.2 and 292.0 \pm 0.6 eV. These signals are respectively attributed to C=O bonds in carbonyl groups, carboxylic and shake-up satellite peaks due to π – π^* transitions in aromatic rings [27, 28] Also, The O1s spectra revealed three peaks (Fig. 3). The component at ca. 531.0 \pm 0.4 eV is commonly assigned to the contribution of carbonyl groups and ketone. Otherwise, oxygen atoms in esters and hydroxyls are responsible for the large signal at 533.0 \pm 0.3 eV. Also, a third signal at ca. 535.0 \pm 0.3 eV is ascribed to carboxyl groups [29].

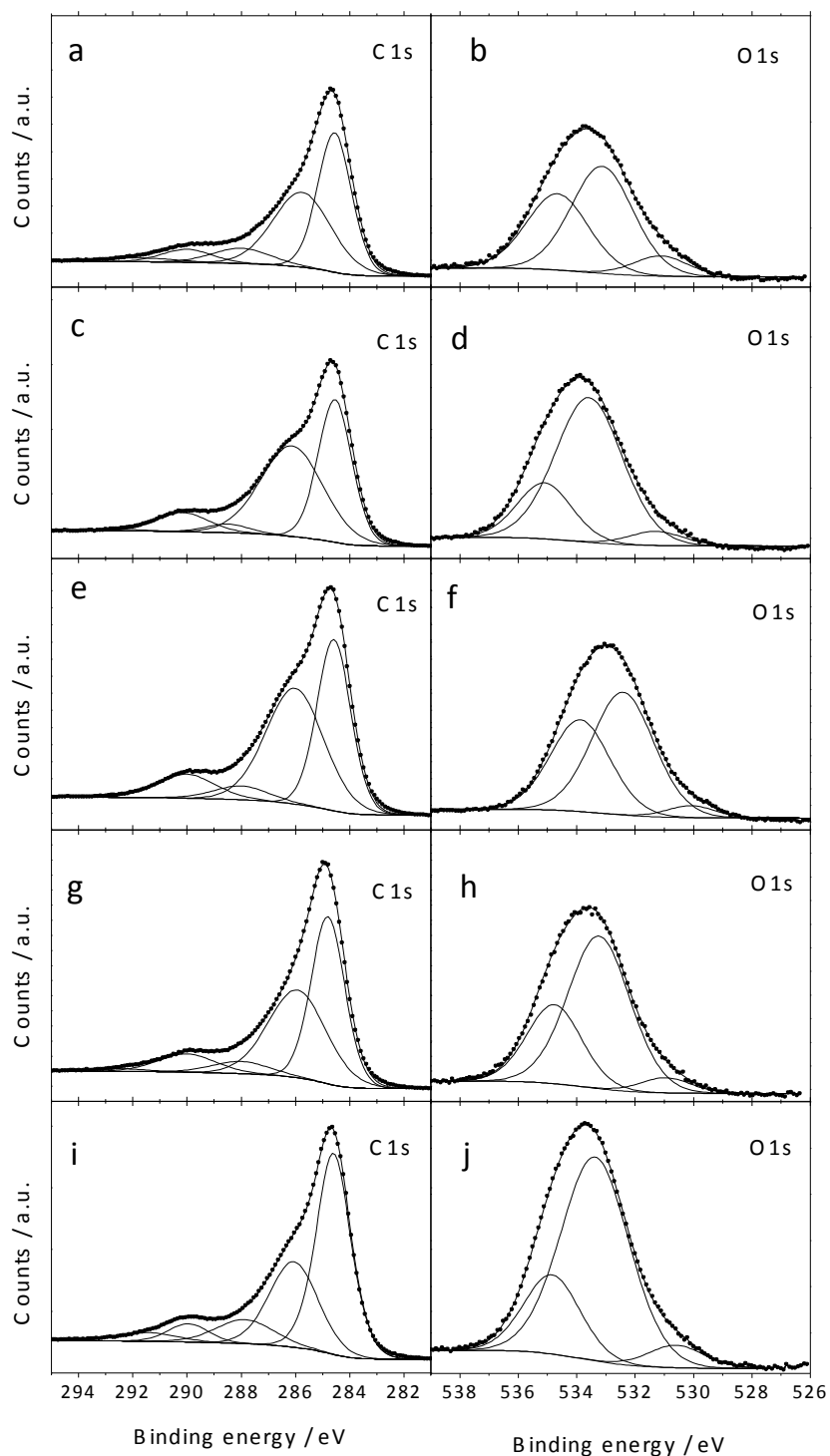


Fig. 3: XPS spectra at the C1s and O1s core levels of a, b) CXG355, c, d) CXG400, e, f) CXG430, g, h) CXG480 and i, j) CXG500.

A significant increase of the contribution of the signals ascribable to hydroxyl and carboxylic groups was observed in the C1s spectra of CXG400, which is in good agreement with the increase of the component appearing at 533 eV in the O1s

spectra also ascribable to hydroxyl groups. A further increase of the R/C ratio to 480 involved a diminution of the contribution of these signals. The observed structural ordering may contribute to remove defects where these surface groups can be preferentially attached. As expected from the Raman spectra, this tendency is not followed by CXG500 and the contribution on the signals above mentioned increases again. Thus, the increase of the structural disordering observed for CXG500 may involve more defective sites where surface groups as C-OH can be easily attached.

4.3.2. Textural characterization of the xerogels

TEM images of these activated xerogels reveal the presence of aggregates of nanometric carbon particles (Fig. 4). The void spaces existing among the interconnected nanograins are responsible for the mesoporous structure which facilitates the migration of the ionic species towards the smallest micropores. Nevertheless, the visual inspection of these xerogels did not allow discerning clear differences among the studied samples. Thus, the study of nitrogen isotherms was needed for achieving a more precise insight on the textural properties of these xerogels.

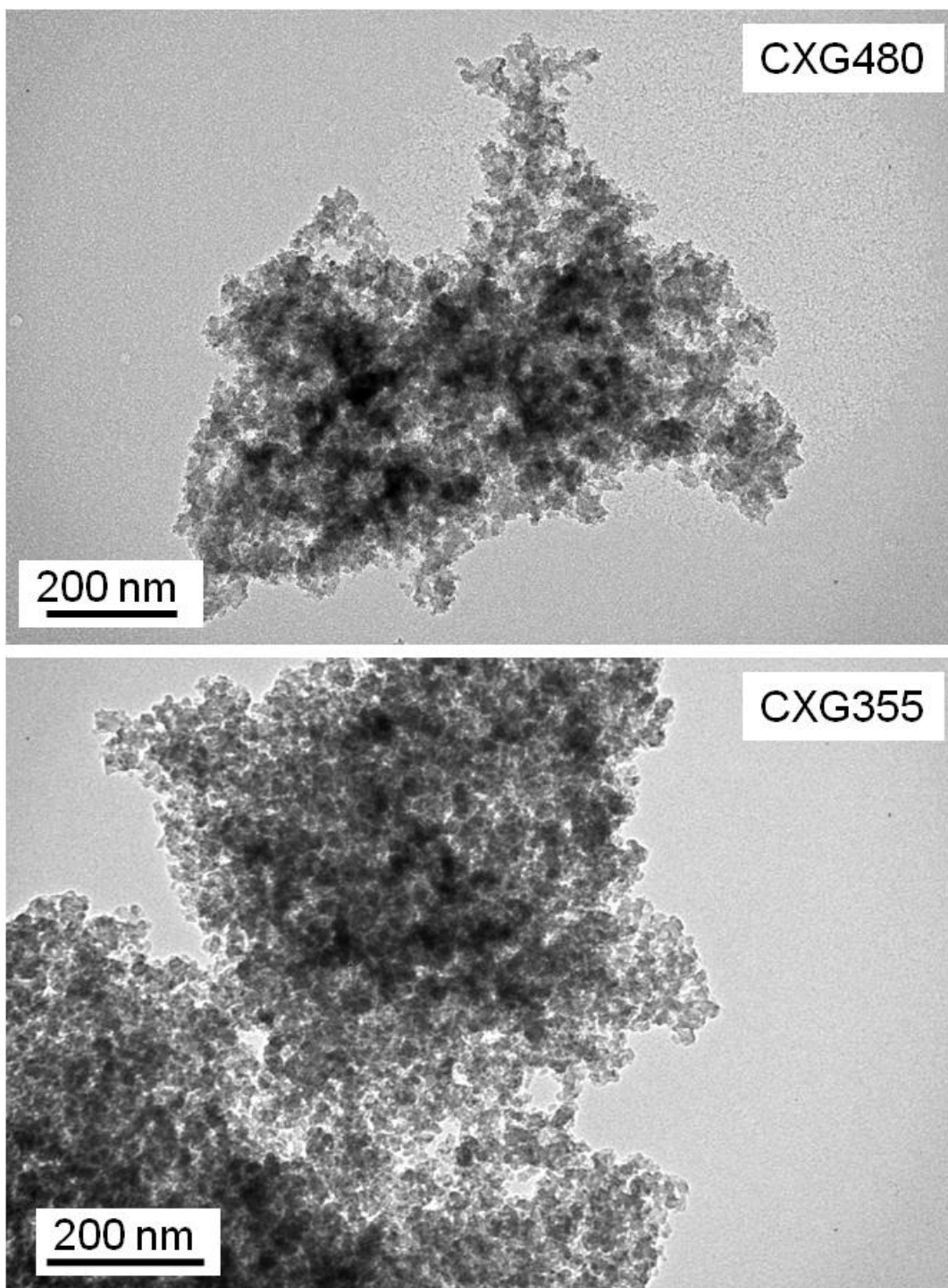


Fig. 4: TEM images of CXG355 and CXG480 activated xerogels.

Fig. 5 shows the nitrogen adsorption isotherms recorded for the studied xerogels at 77 K and their corresponding pore size distribution plots. The shape of these profiles allows classifying these isotherms as type IV, according to the BDDT classification, with moderate H1 hysteresis loop. The contribution of microporosity is revealed by the adsorption at relative pressures below 0.2, a region closer to

type I. Mesoporosity is clearly revealed by the presence of a hysteresis loop at p/p_0 values higher than 0.7. The analysis of surface area and porosity is included in Table 2. An increase of the surface area values is observed when the R/C ratio increases to 480. Thus, a value of $566 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was recorded for CXG355, while $1059 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ were measured for CXG480. Similarly, the contribution of micropores clearly increases, while the average pore diameter decreases. The mesoporous range was characterized by a multi modal distribution mainly ranging between 9 and 30 nm. A more stochastic evolution of the mesopore volume was detected. Thus, the highest value was recorded for CXG400, while the lowest one was observed for CXG430. Contrarily, CXG500 revealed a decrease of the surface area and pore volume which evidences that a limitation in the expected tendency occurs when the R/C= 480 is surpassed.

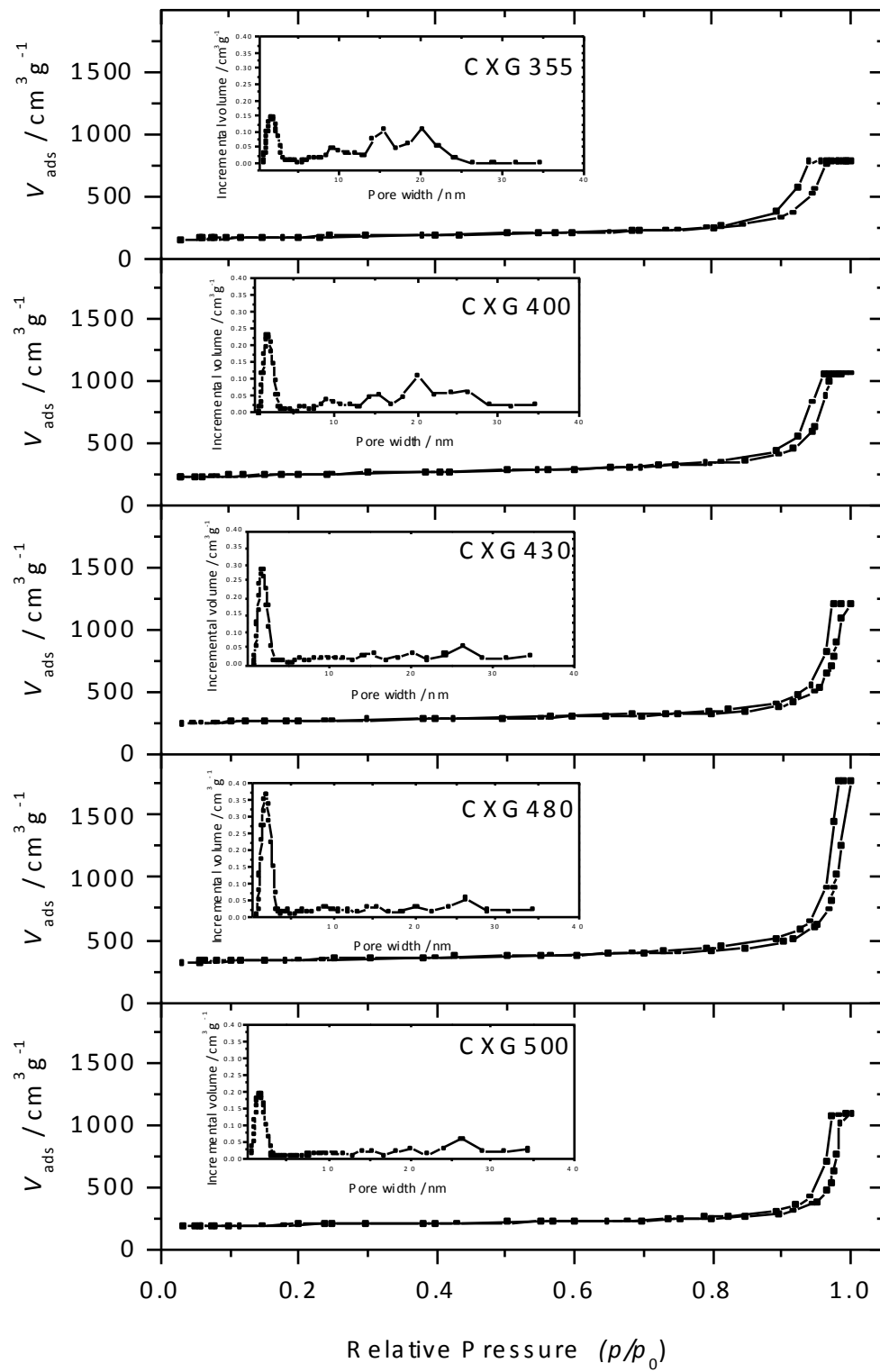


Fig. 5: Nitrogen adsorption isotherms at 77 K and pore size distribution plots of the carbon xerogels.

4.3.3. *Electrochemical response of the electrodes*

The three-electrode cells being used in cyclic voltammetry are far from the symmetric two-electrode cells employed in deionization experiments. However, the results can be useful for determining and comparing the specific capacitance of different materials [30]. Cyclic voltamograms of the activated xerogels were recorded at 0.5 mV s^{-1} in the presence of 0.1 M NaCl solution and displayed in figure 6. Quite similar curves were observed for the samples prepared with different R/C ratio. The positive slope at high and low potential values are apparent for all of the carbon xerogels revealing some resistive properties due to a slow diffusion of ions into the micropores, producing an ion-sieving effect [31, 32]. A steady increase of capacitance was measured when the R/C ratio was increased. Thus, capacitance values of 82, 83, 86 and 89 F g^{-1} were recorded for CXG355, CXG400, CXG430 and CXG480, respectively. Likely, this significant increase of capacitance could be correlated to the increase of surface area and micropore volume detected when the R/C ratio augments. Otherwise, the slight structural ordering and supported by Raman spectroscopy and evidenced by XPS may positively contribute to the adsorption of the ionic species by enhancing the electronic conductivity of the carbon xerogel. Thus, these results reveal that the increase in the R/C ratio from 355 to 480 favors the electro-assisted adsorption of sodium chloride in close relationship to the increase of the surface area and micropore volume induced by the change in the synthesis parameters. From these results, an R/C ratio equivalent to 480 can be considered as a limited value to optimize the textural and electrochemical properties of these xerogels. A further increase of this ratio led to a capacitance of 84 F g^{-1} , confirming the deteriorated properties of CXG500.

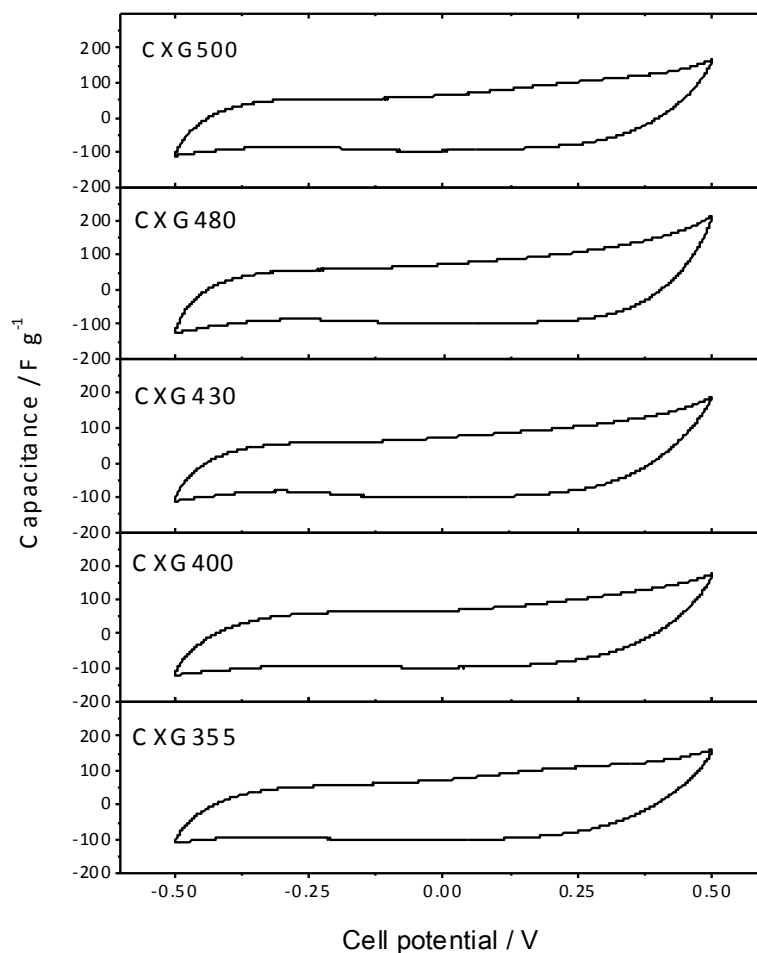


Fig. 6: Cyclic voltammograms of activated carbon xerogels recorded at 0.5 mV s^{-1} in 0.1 M NaCl solution.

Previous works have reported the correlation between the porous structure and the kinetic response to the electrochemical process. Mesopores exert a beneficial effect to the ion migration as an intermediate path between the electrolyte and the micropores [33]. Despite of other factors as the electrical conductivity and the surface area may also have influence on the overall kinetic behavior of a carbon xerogel, impedance spectroscopy is a helpful technique to unveil the internal electrode resistance to the electroadsorption process. The Nyquist plots recorded for the activated xerogels are shown in figure 7a. The resistance of the electrolyte solution can be elucidated from the intersection of the plot with the horizontal axis

at high-frequency. This value is negligible as compared to the overall electrode resistance. The Nyquist plot recorded at intermediate and low frequencies can be decomposed in a semicircle followed by a straight line at low frequencies. The plots were fitted to an equivalent circuit allowing calculating the resistance values attributed to the electrode–electrolyte interphase assuming a mixed kinetic and charge transfer control [34] (Fig. 7b). The components can be described as follows: R_{elec} is the electrolyte solution resistance, R_{pol} is the polarization impedance, W is the Warburg impedance, C is a capacitor and CPE is a constant phase element commonly used to account for the non-ideal behavior of the electrode. The main contribution to R_{pol} is typically ascribed to the ionic resistance in the narrow micropores. The recorded R_{pol} values decreased from $1.35 \Omega \times g$ for CXG355, $1.20 \Omega \times g$ for CXG430 and $0.77 \Omega \times g$ for CXG480. An unexpected low value, $0.99 \Omega \times g$, was recorded for CXG400. These results would clearly reflect the beneficial effect of increasing of both surface area and mesopore volume. Contrarily, R_{pol} value increases to $1.11 \Omega \times g$ for CXG500. These results evidence that even if mesopores favors a good kinetic response, they cannot be considered as a unique factor affecting to the polarization resistance. Probably, the large surface area and more ordered structure detected for CXG480 positively contribute to diminish the internal resistance of the carbon xerogel.

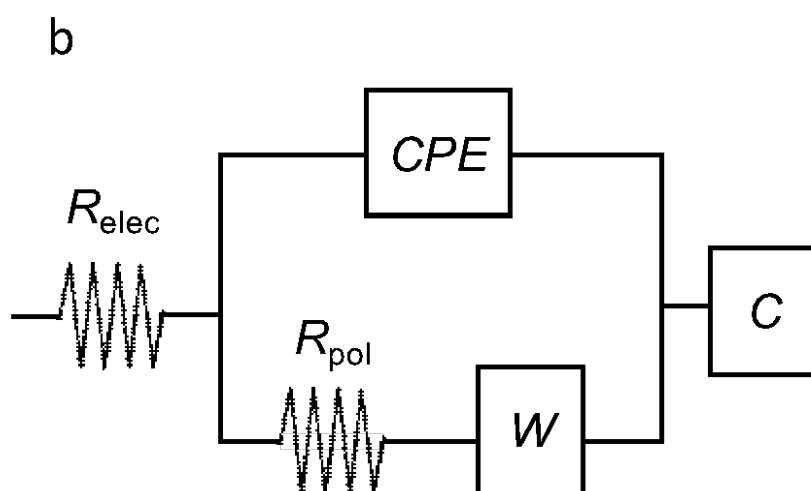
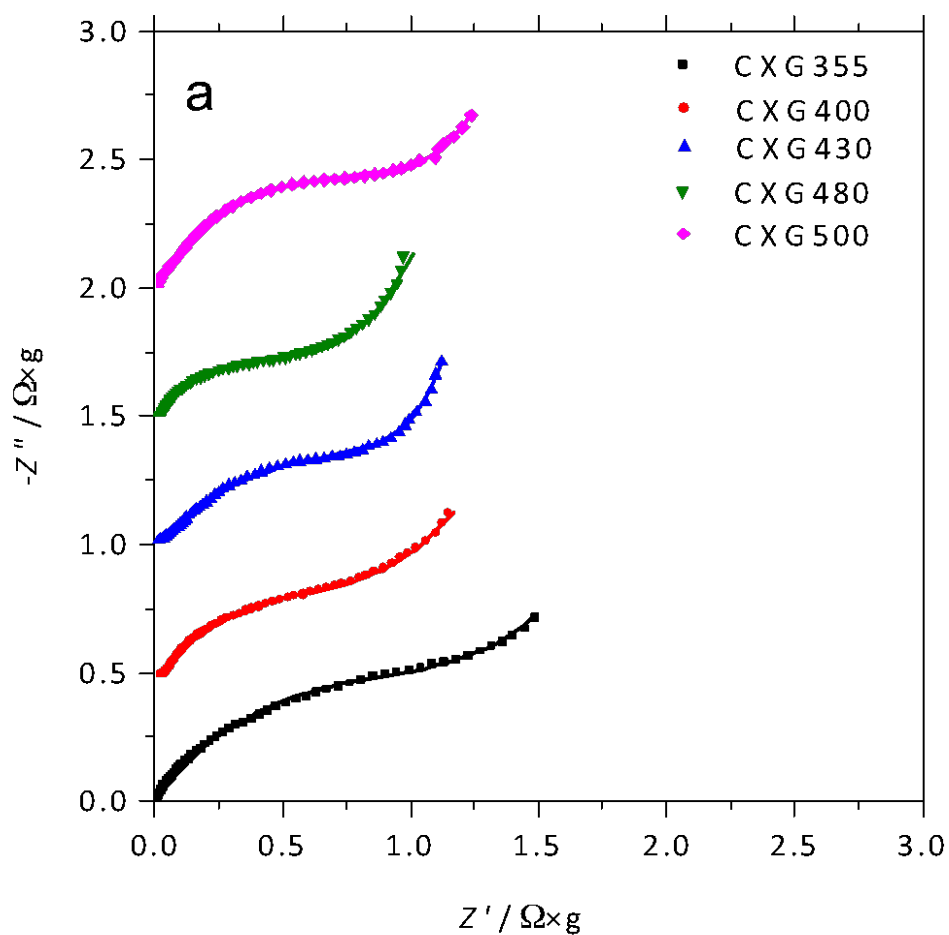


Fig. 7: a) Nyquist plots derived from the impedance spectra recorded for the activated carbon xerogel samples in the 0.1 M NaCl solution. A modulated AC voltage signal of 5 mV versus equilibrium potential was applied; b) Equivalent circuit used for the fitting of the spectra. The spectra have been vertically shifted for a clear observation.

Monoliths of CXG355, CXG480 and CXG500 were selected to perform deionization experiments in symmetric cells. Fig. 8 shows the electroadsorption capacities for a charge and discharge cycle measured at various applied voltage pulses. Also, the corresponding current relaxation curves have been included. Fig. 8 evidences the higher electroadsorption capacity recorded for CXG480 than for CXG355 and CXG500. It matches the capacitance tendency previously determined from the voltammetric experiment and confirms the validity of the methodology. Thus, almost 0.093 mmol of NaCl g⁻¹ of electrode were adsorbed after the charge period when using monoliths of CXG480 under a constant pulse of 1.5 V and an electrolyte concentration of 0.025 M. Contrarily, the cells assembled with CXG355 and CXG500 respectively reached maximum values of 0.087 and 0.07 mmol g⁻¹ when recorded under the same conditions. Another remarkable difference is the steeper increase of the adsorption capacity observed for the former xerogel evidencing the better kinetic response. This effect can be also verified by the fast current relaxation monitored during the deionization process. Fig. 9 shows similar experiments performed on CXG480 immersed in a more concentrated electrolyte (NaCl 0.1 M). The deionization curves are steeper than for the diluted solution and a capacity value as high as 0.1 mmol g⁻¹ was recorded after the period of charge.

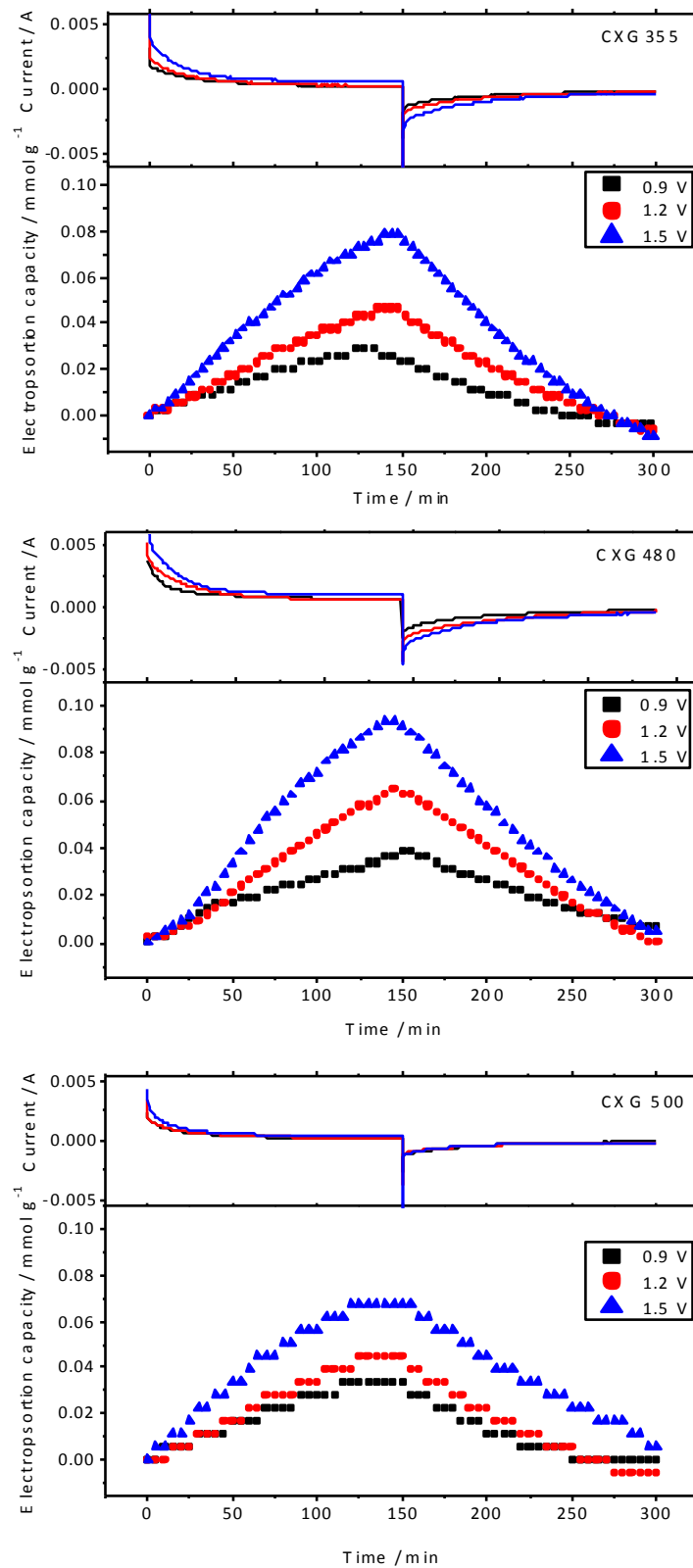


Fig. 8: Capacitive deionization experiments of a 0.025 M NaCl solution performed at an applied voltage of 0.9, 1.2 and 1.5 V for a) CXG355; b) CXG480; c) CXG500.

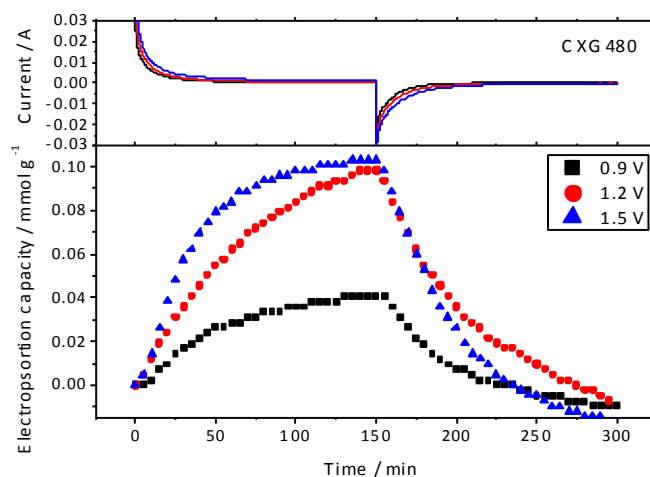


Fig. 9: Capacitive deionization experiments of a 0.1 M NaCl solution performed at an applied voltage of 0.9, 1.2 and 1.5 V for CXG480 xerogel.

4.4. Conclusions

Five carbon xerogels samples were prepared by the resorcinol-formaldehyde method by modifying the resorcinol-catalyst ratio. Their electrochemical performance as potential electrodes for the electroadsorption of sodium chloride from saline water has been evaluated. Although the XRD patterns revealed the highly disordered structure of these xerogels, Raman spectra allow discerning a non-negligible increase of the structural ordering from CXG355 to CXG480, though an opposite trend was detected for CXG500. XPS spectra showed an increase of the contribution of hydroxyl groups for CXG400 and CXG500, being correlated to the presence of defect in less ordered structures. Electron micrographs showed aggregates of nanometric carbon particles. Nitrogen adsorption isotherms also evidenced an increase of the surface area and micropore volume since CXG355 to CXG480, while an opposite trend was detected for CXG500. A clear tendency of the mesopore volume could not be inferred.

Cyclic voltammetry experiments revealed a continuous increase of capacitance since 82 F g⁻¹ for CXG355 to 89 F g⁻¹ for CXG480, while a decrease to 84 F g⁻¹ was recorded for CXG500. These results evidence R/C=480 as limited value to optimize

the electrochemical properties of these carbon xerogels. The kinetic response unveiled by impedance spectroscopy showed that mesoporosity cannot be considered as the only factor determining the polarization resistance. The large surface area and less disordered structure of CXG480 may be responsible for its low internal resistance. Deionization experiments performed in symmetric cells assembled with monolithic xerogels revealed a fairly agreement with the tendency observed from the voltammetric curves. Thus, CXG480 xerogel performed the highest electroadsorption capacity of 0.1 mmol of NaCl g⁻¹ under a constant pulse of 1.5 V and an electrolyte concentration of 0.1 M. Also, the steeper increase of the adsorption capacity confirms the better kinetic response of this xerogel. Contrarily, cells assembled with CXG355 and CXG500 respectively reached maximum values of 0.087 and 0.07 mmol g⁻¹, for the same conditions.

Acknowledgements

The authors are indebted to the MICINN (Contract IPT-2011-1450-310000 (ADECAR)) and Junta de Andalucía (Research group FQM-288) for the financial support. We also thank the fruitful collaboration of Isolux Ingeniería, S.A., Fundación Imdea Energía and Proingesa.

4.5. References

1. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3845–3856.
2. Elimelech M., Phillip W.A., The future of seawater desalination: Energy, Technology, and the Environment, *Science*, **2011**, 333, 712–717.
3. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M., Review on the Science and Technology of Water Desalination by Capacitive Deionization, *Prog. Mater. Sci.*, **2013**, 58, 1388–1442.
4. Oren Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review), *Desalination*, **2008**, 228, 10–29.
5. Huyskens C., Helsen J., de Haan A.B. Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions, *Desalination*, **2013**, 328, 8-16.
6. Bouhadana Y., Avraham E., Soffer A., Aurbach D., Several basic and practical aspects related to electrochemical deionization of water, *AIChE J.*, **2010**, 56, 779-789.
7. Zou L., Morris G., Qi D., Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water, *Desalination*, **2008**, 225, 329-340.
8. Noked M., Soffer A., Arubach D., The electrochemistry of activated carbonaceous materials: Past, present, and future, *Solid State Electrochem.*, **2011**, 15, 1563-1578.
9. Fernández P.S., Castro E.B., Real S.G., Visintin A., Arenillas A., Calvo E.G., Juárez-Pérez E.J., Menéndez A.J., Martins M.E., Electrochemical behavior and capacitance properties of carbon xerogel/multiwalled carbon nanotubes composites, *Solid State Electrochem.*, **2012**, 16, 1067-1076.

10. Wang Z., Dou B, Zheng L., Zhang G., Liu Z., Hao Z., Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material, *Desalination*, **2012**, 299, 96-102.
11. Yoshizawa N., Hatori H., Soneda Y., Hanzawa Y., Kaneko K, Dresselhaus M.S., Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of Cu^{2+} , *Non-Cryst Solids*, **2003**, 330, 99-105.
12. Kyotani T., Chmiola J., Gogotsi Y., **2009** In: Beguin F, Frackowiak E, editors. Carbon materials for electrochemical energy storage systems. C.R.C. Press/Taylor and Francis, Boca Raton.
13. Tsouris C., Mayes R., Kiggans J., Sharma K., Yiacoumi S., DePaoli D., Dai S., Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline, *Water. Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 10243-10249.
14. Biesheuvel P.M., Porada S., Levi M., Bazant M.Z., Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization, *J. Solid State Electrochem.*, **2014**, 18, 1365-1376.
15. Ania C.O., Pernak J., Stefaniak F., Raymundo-Pinero E., Beguin F., Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors, *Carbon*, **2009**, 47, 3158-3166.
16. Pekala, R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.*, **1989**, 24, 3221-3227.
17. Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A., Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 101-114.
18. Saliger R., Fischer U., Herta C., Fricke J., High surface area carbon aerogels for supercapacitors, *J. Non-Cryst. Solids.*, **1998**, 225, 81-85.
19. Petricevic R., Gloor M., Fricke J., Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells, *Carbon*, **2001**, 39, 857-867.

20. Zafra M.C., Lavela P., Rasines G., Macías C., Tirado J.L., Ania C.O., A novel method for metal oxide deposition on carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water, *Electrochim. Acta.*, **2014**, 35, 208-216.
21. Tofighy M.A., Mohammadi T., Salty water desalination using carbon nanotube sheets, *Desalination*, **2010**, 258, 182–186.
22. Jawhari T., Roid A., Casado J., Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon*, **1995**, 33, 1561-1565.
23. Dippel B., Jander H., Heintzenberg J., NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 4707–4712.
24. Kicinski W., Norek M., Bystrzejewski M., Monolithic porous graphitic carbons obtained through catalytic graphitization of carbon xerogels, *J. Phys. Chem. Solids*, **2013**, 7, 4101-4109.
25. Zani A., Dellasega D., Russo V., Passoni M., Ultra-low density carbon foams produced by pulsed laser deposition, *Carbon*, **2013**, 56, 358-365.
26. Robertson J., Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng. R*, **2002**, 37, 129-281.
27. Edwards E.R., Antunes E.F., Botelho E.C., Baldan M.R., Corat E.J., Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments, *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 258, 641-648.
28. Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A., The characterization of activated carbons with Oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, **1997**, 35, 1799-1810.
29. Laszlo K., Tombacz E., Josepovits K., Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors, *Carbon*, **2001**, 39, 1217-1228.
30. Zapata-Benabithé Z., Carrasco-Marín F., de Vicente J., Moreno-Castilla C., Carbon xerogel microspheres and monoliths from resorcinol-formaldehyde

mixtures with varying dilution ratios: Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitances, *Langmuir*, **2013**, 29, 6166-6173.

31. Salitra G., Soffer A., Eliad L., Cohen Y., Aurbach D., Carbon electrodes for double-layer capacitors. I. Relations between ion and pore dimensions, *Carbon J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, 2486-2493.
32. Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötzt R., Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon*, **2005**, 43, 1303-1310.
33. Rasines G., Lavela P., Macías C., Haro M., Ania C.O., Tirado J.L., Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water, *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 671, 92-98.
34. Liu X.M., Zhang R., Zhan L., Long D.H., Qiao W.M., Yang J.H., Ling L.C., Impedance of carbon aerogel/activated carbon composites as electrodes of electrochemical capacitors in aprotic electrolyte, *New Carbon Mater.*, **2007**, 22, 153-158.

Capítulo 5

Resumen y conclusiones finales.

Resumen

Los resultados expuestos en la presente memoria de Tesis Doctoral, concernientes a la síntesis y caracterización de aerogeles y xerogeles de carbono altamente porosos y su evaluación como electrodos para desionización capacitiva, se expondrán resumidamente a continuación. Con el objeto de proceder a una exposición ordenada de los mismos, se ha procedido a diferenciarlos según los siguientes capítulos:

- Electroadsorción de aniones ambientalmente problemáticos en aerogeles de carbono altamente porosos.
- Método novedoso para la deposición de óxidos metálicos en aerogeles de carbono con aplicación potencial en desionización capacitiva de agua salina.
- Efecto de la proporción resorcinol/catalizador en el rendimiento capacitivo de xerogeles de carbono con potencial uso en la eliminación de cloruro de sodio de agua salina.

Electroadsorción de aniones ambientalmente problemáticos en aerogeles de carbono altamente porosos

Se ha evaluado el efecto de la activación con CO₂ sobre las propiedades microestructurales y capacitivas en un aerogel de carbono simplemente pirolizado en atmósfera inerte. Ambos materiales se prepararon por policondensación alcalina de monómeros orgánicos de resorcinol y formaldehído con una proporción resorcinol/catalizador de 100. La capacidad de electroadsorción se evaluó para aniones ambientalmente problemáticos cuando se presentan en altas concentraciones como cloruro, nitrato y fosfato con el fin de determinar la viabilidad de estos aerogeles para su uso como electrodos en desionización capacitiva.

Los diagramas de difracción de rayos X muestran dos bandas ensanchadas asignables a las reflexiones de (002) y (100) de carbones altamente turbostráticos.

Los espectros Raman revelaron que existe un aumento significativo del ordenamiento de la red gráfica cuando la muestra es activada, consecuencia probable de la pérdida de carbono amorfo atrapado en los microporos.

La espectroscopia infrarroja aportó información valiosa acerca de la naturaleza de grupos funcionales adsorbidos en superficie, mientras que el análisis termogravimétrico detectó la pérdida de peso atribuible a su desorción térmica. El análisis de las propiedades texturales se fundamentó en el estudio de las isothermas de adsorción en N₂. Los valores de superficie específica y distribución de tamaño de poro mostraron que el proceso de activación provoca un aumento de la superficie específica y del volumen de micro y mesoporos que se espera afecte notablemente al comportamiento capacitivo del aerogel activado.

La caracterización electroquímica se realizó mediante el estudio de las curvas de voltametría cíclica para determinar las capacitancias de los aerogeles pirolizado y activado en presencia de los electrolitos de cloruro, nitrato y fosfato de sodio. Así, se registraron respectivamente capacitancias de 75.8 y 78.3 F g⁻¹ para los pequeños iones cloruro y nitrato, de menor tamaño, mientras que se logra sólo 61.2 F g⁻¹ para la adsorción de anión fosfato. La reacción de activación aumentó la superficie y mejoró la electroadsorción de estas sales. Por lo tanto, se midieron los valores de capacitancia de 120.3, 100.5 y 86.9 F g⁻¹, para los electrolitos de cloruro, nitrato y fosfato, respectivamente.

La respuesta cinética de los electrodos a la adsorción electroquímica de las sales se determinó mediante el registro de los voltamogramas en diferentes velocidades de barrido, curvas de relajación cronocoulométrica y espectroscopia de impedancia. Los resultados revelaron una disminución de la capacitancia menos marcada para la adsorción de la sal de nitrato en el aerogel activado al aumentar la velocidad de barrido. Este hecho fue confirmado por la detección de constantes de tiempo pequeñas (57.94 s) y una baja resistencia interna del electrodo (0.92 Ω·g). Ello se ha correlacionado con un efecto de apertura de la boca de poro inducida por el proceso de activación que facilita la accesibilidad de los aniones nitrato en la estructura de los poros. Por otro lado, la baja resistencia mostrada por el aerogel pirolizado en presencia de aniones fosfato (0.84 Ω·g) se puede explicar en

términos de su carga aniónica más alta. Ésta favorece su electroadsorción sólo en los poros grandes y accesibles existentes en el aerogel pirolizado.

Los experimentos de desionización capacitiva confirmaron una mayor capacidad de electroadsorción del aerogel activado, especialmente para la disolución de nitrato de sodio (0.19 mmol de NaNO_3 por gramo de electrodos). Por otro lado, el mayor tamaño del anión fosfato contribuyó a una velocidad de adsorción más lenta en el gel activado frente al pirolizado. Estos resultados validan los valores de capacitancia obtenidos por voltametría cíclica y los estudios cinéticos previamente mostrados y resaltan el interés de los aerogeles de carbono porosos para su uso en procesos ambientales de desionización capacitiva.

Método novedoso para la deposición de óxidos metálicos en aerogeles de carbono con aplicación potencial en desionización capacitiva de agua salina

En este capítulo se ha estudiado el efecto de la deposición de óxidos de manganeso o hierro en aerogeles de carbono sobre su capacidad de electroadsorción en disoluciones de cloruro sódico. Para ello se han sintetizado aerogeles de carbono por policondensación alcalina sol-gel de monómeros orgánicos de resorcinol y formaldehído con un ratio resorcinol/catalizador de 300. La novedad del proceso de síntesis, frente a otros previamente publicados, radica en que los metales se incorporan como disoluciones durante la gelificación previa al proceso de secado supercrítico. El resultado es una dispersión muy homogénea de los óxidos metálicos en la matriz carbonosa. Se prepararon tanto muestras pirolizadas en atmósfera inerte como muestras activadas en presencia de un corriente de CO_2 . Asimismo, se prepararon aerogeles testigo en ausencia de óxidos metálicos.

Los diagramas de difracción de rayos X muestran dos reflexiones ensanchadas, (002) y (100), típicas de carbones desordenados carbonizados a temperaturas inferiores de 1000°C . En la muestra que contiene manganeso aparecen bandas asignadas al monóxido de manganeso (MnO), siendo su contribución al diagrama más evidente para la muestra activada, lo que implicaría una mayor cristalinidad. Para la muestra pirolizada dopada con hierro se observa una señal asignable a la

presencia hierro metal, que tras la activación se transforma en un conjunto de reflexiones asignadas a magnetita (Fe_3O_4). Esta oxidación parcial del metal se debe a las condiciones oxidantes del proceso de activación.

Los espectros de XPS de niveles internos C1s y O1s mostraron un aumento de la concentración de grupos hidroxilo y carboxilo en la superficie de los aerogeles activados, probablemente debido a la presencia de CO_2 en el proceso de activación. El espectro Mn2p del aerogel activado y dopado con manganeso mostró la presencia de manganeso tetravalente, mientras que la presencia de una tercera señal satélite en el espectro del aerogel pirolizado indica que los átomos de manganeso se han oxidado sólo parcialmente. El espectro Fe2p de los aerogeles, pirolizados y activados, dopados con hierro muestra dos picos que corresponden a hierro trivalente. La ausencia de señales atribuibles a hierro metal que confirmen lo observado mediante difracción de rayos X, se atribuye a la oxidación superficial de las partículas de hierro que enmascara la detección de hierro metálico presente en el interior de las partículas. Las imágenes de microscopia electrónica confirmaron el alto grado de dispersión de las partículas nanométricas de óxidos metálicos en la matriz mesoporosa del aerogel. Una mayor contribución de los elementos metálicos en las muestras activadas frente a las pirolizadas se ha detectado mediante un análisis semicuantitativo de EDS. Este resultado puede atribuirse a una combustión eficaz del carbono amorfo alojado en los microporos durante el tratamiento térmico de activación.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno revelaron que los materiales empleados poseen una superficie específica elevada y un gran volumen de mesoporos. No obstante, se observó una disminución del volumen total de poro en las muestras dopadas con manganeso, posiblemente atribuible al bloqueo parcial de la entrada de poros por las partículas de óxido, ya que no sólo es necesario que tengan una elevada superficie específica, sino que la superficie porosa interna debe ser accesible. Así pues, los poros con “cuellos de botella” o muy pequeños pueden limitar la movilidad o definitivamente impedir el acceso a los iones procedentes del electrólito.

La caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica, con una velocidad

de barrido de 0.5 mV s^{-1} y en presencia de $\text{NaCl } 0.1 \text{ M}$, dio lugar a valores de 68, 72 F g^{-1} y 79 F g^{-1} respectivamente para los aerogeles pirolizados no dopado y dopados con hierro y manganeso. Con el tratamiento de activación aumentaron los valores de capacitancia a 88, 99 y 91 F g^{-1} para los aerogeles no dopado y dopados con hierro y manganeso, respectivamente. El aumento de capacitancia observado en las muestras dopadas puede estar relacionado con la contribución adicional del efecto pseudocapacitivo proporcionado por los óxidos metálicos a la capacitancia global de la muestra.

El estudio de la respuesta cinética de los electrodos al proceso de electroadsorción se ha realizado mediante el análisis de las curvas de relajación cronocoulométricas, para calcular las constantes de tiempo. La espectroscopia de impedancia ha sido una técnica valiosa para determinar la resistencia interna de los electrodos en la interfase electrodo-electrólito. Los datos revelan una disminución de la resistencia interna de los electrodos después de la activación, excepto para el aerogel que contiene manganeso. Así pues, el aerogel pirolizado y dopado con manganeso mostró los menores valores de constante de tiempo (56.7 s) y resistencia de polarización ($0.75 \Omega \cdot \text{g}$). Sin embargo, el mismo aerogel activado, mostró un comportamiento más pobre (80.1 s y $1.24 \Omega \cdot \text{g}$) que se correlacionó con el bloqueo parcial de la estructura de poro por las partículas de MnO de tamaño nanométrico incrustadas impidiendo la difusión apropiada de las especies iónicas al interior del poro.

En los experimentos de desionización capacitiva se confirmaron los resultados anteriores. Ello demuestra los beneficios del método de síntesis propuesto en este trabajo para la preparación de aerogeles de carbono dopados con metales de transición. La mayor capacitancia de electroadsorción se registró para el aerogel activado que contiene hierro. Así pues, se adsorbieron 0.133 mmol de NaCl por cada gramo de electrodo cuando se empleó una disolución 0.025 M y aplicando 1.5 V durante el período de carga. Este valor es netamente superior a los 0.061 mmol g^{-1} registrados para el aerogel pirolizado sin dopar, cuando la experiencia de electroadsorción se realizó en las mismas condiciones.

Efecto de la proporción resorcinol/catalizador en el rendimiento capacitivo de xerogeles de carbono con potencial uso en la eliminación de cloruro de sodio de agua salina

Se han sintetizado cinco xerogeles de carbono activados con CO₂ por el método de polimerización alcalino sol-gel del resorcinol y formaldehído. La evaporación del disolvente a presión atmosférica, en lugar del secado supercrítico, puede provocar un colapso de la estructura porosa debido a los cambios drásticos de tensión superficial en la interfase sólido-líquido. No obstante, altas proporciones de resorcinol/catalizador (R/C) favorece la formación de geles resistentes a la presión capilar. Así pues, se emplearon proporciones de resorcinol/catalizador de 355, 400, 430, 480 y 500. Este método de síntesis es más rápido, simple y económico.

Los difractogramas de rayos X muestran reflexiones (002) y (100) ensanchadas típicas de carbones turbostráticos. El cociente I_{D1}/I_G , calculado a partir de los espectros Raman, reveló un aumento en el ordenamiento de la red grafénica al aumentar la proporción resorcinol/catalizador desde 355 a 480, mientras que disminuye para el xerogel con R/C= 500.

Los espectros XPS de niveles C1s y O1s mostraron una relación estrecha entre el desorden estructural y la presencia de grupos funcionales superficiales, principalmente, hidroxilo y carboxilo. El incremento del desorden implica más sitios defectivos donde los grupos superficiales pueden unirse. Las imágenes de microscopia electrónica mostraron agregados de partículas nanométricas de aerogel. Los espacios vacíos entre los nanogranos interconectados constituyen una estructura mesoporosa que facilitan la migración de los iones hacia los microporos existentes dentro de las nanopartículas de aerogel. Las isotermas de adsorción de nitrógeno mostraron un incremento de la superficie específica cuando R/C aumentó hasta 480, directamente relacionado con un incremento del volumen de microporo y disminución de diámetro promedio de poro. Una tendencia opuesta se observó para el xerogel con R/C=500.

Los voltamogramas cíclicos, registrados a 0.5 mV s⁻¹ en presencia de NaCl 0.1 M, mostraron un aumento de los valores de capacitancia desde 82 F g⁻¹ para R/C= 355

hasta 89 F g^{-1} para el xerogel con $R/C= 480$. Seguidamente, la capacitancia disminuyó hasta un valor de 84 F g^{-1} para la muestra de $R/C= 500$. Estos datos son competitivos con los registrados para aerogeles de carbono y pueden relacionarse directamente con los cambios observados en la superficie específica y el volumen de microporo. Esta correlación que se observa también se aplica a los valores de resistencia de polarización calculados a partir de los espectros de impedancia. Así, los valores registrados disminuyeron desde $1.35 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$ para el xerogel de $R/C= 355$ hasta $0.77 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$ para $R/C= 480$, mientras que aumentan hasta $1.11 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$ para $R/C= 500$. Por tanto, una gran superficie específica y una estructura ligeramente más ordenada contribuye favorablemente a reducir la resistencia de polarización en la interfase electrodo-electrolito.

Los experimentos de desionización capacitiva se realizaron sobre monolitos de xerogeles seleccionados inmersos en disolución de $\text{NaCl } 0.025 \text{ M}$. La capacidad de electroadsorción registrada a diferentes voltajes aplicados siguió la misma tendencia observada en las curvas de voltametría. Así pues, el xerogel con ratio $R/C=480$ mostró el valor más alto (0.1 mmol de NaCl por gramo de electrodo) a 1.5 V y una concentración de electrolito de 0.1 M . Además, el aumento más pronunciado de la capacidad de adsorción a tiempos cortos puede relacionarse con los bajos valores de resistencia de polarización anteriormente mencionados.

Summary

The results presented in this Doctoral Thesis, about the synthesis and characterization of highly porous carbon aerogels and xerogels with application as electrodes in capacitive deionization, are showed below. In order to proceed with an orderly exposition of them, the following chapters have been distinguished:

Electrosorption of environmentally problematic anions on a highly porous carbon aerogels.

Novel method for the deposition of metallic oxides in carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water.

Effect of the resorcinol/catalyst ratio in the capacitive performance of carbon xerogels with potential use in sodium chloride removal from saline water.

Electrosorption of environmentally problematic anions on a highly porous carbon aerogels

It has been evaluated the effect of activation with CO₂ on the microstructural and capacitive properties of a carbon aerogel as compared to those of an aerogel pyrolysed in inert atmosphere. Both materials were prepared by alkaline polycondensation of organic monomers of resorcinol and formaldehyde with a 100 resorcinol/catalyst ratio. The electroadsorption capacity were focused on environmentally problematic anions when present at high concentrations as chloride, nitrate, and phosphate with the purpose of determine the viability of these aerogels as electrodes in capacitive deionization.

The X-ray diffraction diagrams showed two broadened bands assignable to reflections (002) and (100) of highly turbostratic carbon. The Raman spectra revealed a slightly increase of the carbon structural ordering when the sample is activated, as a result of a loss of amorphous carbon trapped in microporous.

Infrared spectroscopy provided valuable information about the nature of

functional groups adsorbed on surface, while the thermogravimetric analysis detected the weight loss attributable to thermal desorption. The analysis of the textural properties was based on the study of the N₂ adsorption isotherms. The values of surface area and pore size distribution showed that the activation process leads to an increase of the surface area and the micro and mesopores volumes and it significantly affects to the capacitive behavior of activated aerogel.

Electrochemical characterization was performed by evaluating the cyclic voltammograms to determine the capacitance values of pyrolysed and activated aerogels in the presence of electrolytes as sodium chloride, nitrate or phosphate. Thus, capacitance values of 75.8 and 78.3 F g⁻¹ were respectively recorded for small chloride and nitrate anions, while only 61.2 F g⁻¹ is observed for the adsorption of phosphate anions. The activation reaction increased the surface and improved the electroadsorption of these salts. Therefore, values of capacitance of 120.3, 100.5 and 86.9 F g⁻¹, for electrolytes containing chloride, nitrate and phosphate were measured, respectively.

The kinetic response of electrodes to the electrochemical adsorption of salts was determined by recording voltammograms at several sweep rates, chronocoulometric relaxation and impedance spectroscopy. The results showed an attenuated capacitance decrease for the nitrate adsorption on the activated aerogel, when the sweep rate was increased. This fact was confirmed by the detection of a short time constant (57.94 s) and a low internal resistance of the electrode (0.92 Ω·g). It can be correlated to a pore mouth opening induced by the activation process that facilitates the accessibility of nitrate anions in the pores structure. Otherwise, the low resistance exhibited by the pyrolysed aerogel in the presence of phosphate anions (0.84 Ω·g) can be explained in terms of the high charge of this anion. It favors their electroadsorption only into the large and accessible pores existing in the pyrolysed aerogel.

Capacitive deionization experiments confirmed an enhanced electroadsorption in activated aerogels, especially for sodium nitrate solution

(0.19 mmol NaNO₃ g⁻¹). The larger size of phosphate anion contributed to a slower adsorption rate in activated aerogel. These results agree well with the capacitance values obtained by cyclic voltammetry and kinetic studies, evidencing the interest of porous carbon aerogels for their use in environmental processes as capacitive deionization.

Novel method for the deposition of metallic oxides in carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water

The effect of manganese or iron oxide deposition on carbon aerogels and the influence on the electroadsorption in sodium chloride solutions has been studied in this section. For this purpose, carbon aerogels have been synthesized by the alkaline polycondensation of organic monomers as resorcinol and formaldehyde at resorcinol/catalyst ratio of 300. The innovation of this synthesis resides in the metal incorporation as solutions during the gel formation and prior to the supercritical drying. The result is a highly homogeneous dispersion of the metal oxides in the carbon matrix. Pyrolysed aerogels were prepared in an inert atmosphere, while the activated samples were carbonized in the presence of a CO₂ stream. Non-doped aerogels were also prepared for comparative purposes.

The X-ray diffraction patterns show two broadened reflections, (002) and (100), typical of disordered carbons carbonized at temperatures below 1000 °C. In the sample containing manganese, a set of reflections assigned to manganese monoxide (MnO) were observed. The contribution of these peaks to the pattern was more evident for the activated aerogel, implying a higher crystallinity. For the pyrolysed sample doped with iron a signal attributed to the presence of metallic iron was observed, which after activation is transformed into a series of reflections assigned to magnetite (Fe₃O₄). This partial oxidation of the metal is due to the oxidizing conditions of the activation process.

XPS spectra for the C1s and O1s core levels showed an increase in the concentration of hydroxyl and carboxyl groups on the surface of the activated aerogels, probably due to the presence of CO₂ in the activation process. The

Mn2p core level spectra of the activated aerogel showed the presence of tetravalent manganese, while the presence of a third signal in pyrolysed aerogel spectra indicates that manganese atoms are only partially oxidized. The Fe2p core level spectra of pyrolysed and activated aerogels doped with iron shows two bands corresponding to trivalent iron. No signals attributable to metallic iron confirming the X-ray diffraction observation were observed. This fact is attributed to the surface oxidation of the iron particles masking the detection of metallic iron existing at the core of the particles. TEM images confirmed that nanosized metal oxide particles are homogeneously dispersed through the carbon aerogel matrix. An increased contribution of the transition metal elements in activated samples was detected by a semiquantitative EDS analysis. It can be ascribed to the effective burn-off of the amorphous carbon existing in micropores during thermal activation.

Nitrogen adsorption isotherms revealed that the studied aerogels have a high surface area and a large mesopore volume. Nevertheless, a decrease in total pore volume was observed in manganese doped samples. It can be due to a partial blockade at the pore entrance exerted by the deposited metal oxide particles. For this reason, a high surface area is not a sufficient parameter to ensure a suitable electrochemical adsorption, but internal porous surface must be also accessible. Thus, pores having "bottle-necks" or too small size may limit the mobility or permanently block the access to the ions coming from the electrolyte.

Electrochemical characterization by cyclic voltammetry with a sweep rate of 0.5 mV s^{-1} in presence of 0.1 M NaCl , resulted in values of 68, 72 and 79 F g^{-1} respectively for pyrolysed non-doped, and doped with iron and manganese aerogels. The capacitance values increased with the activation treatment to 88, 99 and 91 F g^{-1} for non-doped, and doped with iron and manganese aerogels, respectively. The increase of overall capacitance observed in doped samples can be related to the additional contribution of the pseudocapacitive effect provided by metal oxides.

The study of the kinetic response of the electrodes to the electroadsorption

process was performed by analyzing the chronocoulometric relaxation curve to calculate the time constants. Also, impedance spectroscopy was a valuable technique to determine the internal resistance at the electrode-electrolyte interface. The data showed a decrease of the electrodes internal resistance after activation, except for the manganese containing aerogel. Thus, the pyrolysed manganese doped aerogel showed the lowest time constant value (56.7 s) and polarization resistance (0.75 $\Omega \cdot g$). However, the same activated aerogel, showed a poor behavior (80.1 s and 1.24 $\Omega \cdot g$). It was correlated to a partial blocking of the pore structure by nanosized particles of MnO hindering the appropriated diffusion of ionic species inside the pore.

Capacitive deionization experiments confirmed the previous results. It demonstrates the benefits of the method of synthesis proposed in this study for the preparation of carbon aerogels doped with transition metal. Higher electroadsorption capacitance was registered for the activated aerogel doped with iron. Thus, 0.133 mmol of NaCl was adsorbed per gram of electrode when used a 0.025M solution and applying 1.5 V during the charging period. This value is significantly higher than the 0.061 mmol g⁻¹ measured for the pyrolysed non-doped aerogel when a electroadsorption experiment was performed under the same conditions.

Effect of the resorcinol/catalyst ratio in the capacitive performance of carbon xerogels with potential use in sodium chloride removal from saline water.

Five CO₂ activated carbon xerogels were synthesized by sol-gel method based on the alkaline polymerization of resorcinol and formaldehyde. Solvent evaporation at atmospheric pressure, instead of supercritical drying, may cause a collapse of the porous structure due to drastic changes in surface tension at the solid-liquid interface. However, high ratios of resorcinol/catalyst (R/C) improve the formation of stronger gels resilient to capillary pressure. Thus, resorcinol/catalyst proportions equivalent to 355, 400, 430, 480 and 500 were used. This method of synthesis is fast, simple and

cost effective.

X-ray diffractograms show two broadened reflections (002) and (100) typical of turbostratic carbons. The I_{D1}/I_G ratio, calculated from the Raman spectra shows a meaningful structural ordering when the resorcinol / catalyst ratio increased from 355 to 480, while decreasing for the xerogel with R/C= 500.

XPS spectra of C1s and O1s core levels showed a close relationship between the structural disorder and the presence of surface functional groups, mainly hydroxyl and carboxyl. The increase of disorder involves more defective sites where the surface groups can be attached. TEM images show aggregates of nanosized particles of carbon xerogel. The empty spaces between interconnected nanograins built a mesoporous structure facilitating the migration of ions towards the micropores existing into the xerogel nanoparticles. Nitrogen adsorption isotherms showed an increase of surface area when R/C increased to 480, directly related to an increase of the micropore volume and a decrease in the average pore diameter. An opposite trend was observed for the xerogel with R/C= 500.

Cyclic voltammograms recorded at 0.5 mV s^{-1} in the presence of 0.1 M NaCl , showed an increase in capacitance values from 82 F g^{-1} to 89 F g^{-1} for the xerogel with R/C ratio from 355 to 480. Then, the capacitance decreased to 84 F g^{-1} for the sample with R/C 500. These data are competitive with those determined for carbon aerogels and could be directly related to the observed changes in surface area and micropore volume. This correlation also applies to the polarization resistance values calculated from impedance spectra. Thus, the reported values decreased from $1.35 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$ for the xerogel with R/C= 355 to $0.77 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$ for R/C= 480, while increases to $1.11 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$ for R/C= 500. Therefore, a large surface area and a slightly more ordered structure contribute positively to reduce the polarization resistance at the electrode-electrolyte interface.

Capacitive deionization experiments were made with xerogel monoliths immersed in solution of 0.025 M NaCl . The electroadsorption capacity registered for different applied voltages followed the same trend of voltammetry curves. Thus, the xerogel with ratio R/C= 480 showed the

highest value ($0.1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ NaCl}$) at 1.5 V and electrolyte concentration of 0.1 M. In addition, the most pronounced increase of adsorption capacity at shorter times can be related to the low polarization resistance values above mentioned.

Conclusiones finales

Las conclusiones generales que hemos podido obtener a la vista de los resultados presentados y discutidos en esta memoria son las siguientes:

1. Se prepararon dos aerogeles de carbono altamente porosos con $R/C=100$ mediante pirólisis en atmósfera inerte o activación con CO_2 . Éste último condujo a un aerogel ligeramente más ordenado estructuralmente y un aumento significativo de la superficie debido al aumento del volumen de microporos.
2. Los espectros de infrarrojos del aerogel activado revelaron la disminución de la contribución de las bandas de tensión de esqueleto en grupos aromáticos, mientras que se observan las bandas atribuidas a los grupos C-O superficiales, inducidas por la activación con CO_2 .
3. Se registraron valores de capacitancia más altos para el aerogel activado que para el aerogel pirolizado. La reacción de activación provocó un aumento del superficie específica que favoreció el proceso de adsorción electroquímica. Por otro lado, se constató una correlación estrecha entre los radios iónicos hidratados de las especies aniónicas y los valores de capacitancia, que condujo a valores más bajos para la adsorción de fosfato sódico en comparación con cloruro (120.3 F g^{-1}) o nitrato sódico (100.5 F g^{-1}).
4. Los experimentos de cronocoulometría y espectroscopia de impedancia revelaron una mejor respuesta cinética del aerogel activado, especialmente para la sal de nitrato sódico. Excepcionalmente, el aerogel pirolizado presentó una baja resistencia a la adsorción de aniones fosfato ($0.84 \text{ } \Omega \cdot \text{g}$), lo cual se ha explicado en términos de su carga aniónica más alta, además de la presencia de poros más grandes y accesibles en este aerogel.
5. Los experimentos de desionización capacitiva mostraron una mayor capacidad de adsorción electroquímica en el aerogel activado ($0.19 \text{ mmol of NaNO}_3 \text{ g}^{-1}$), excepto para el anión fosfato. Su mayor tamaño puede dificultar la migración de los aniones a través de la estructura más microporosa de este aerogel. En

términos generales, la adsorción de las sales de nitrato y cloruro de sodio se vió favorecida por el menor tamaño de sus aniones.

Las conclusiones de la 1 a la 5 se deducen del capítulo 2 de esta memoria.

6. Se ha propuesto un método novedoso para la preparación de aerogeles de carbono dopados con óxidos de manganeso y hierro que pueden emplearse como electrodos para la electrosorción de cloruro de sodio a partir de agua salina.
7. La incorporación de los precursores metálicos en fase disolución antes del secado supercrítico favorece la homogeneidad del material compuesto metal-carbono como se comprobó mediante microscopía electrónica. Asimismo proporcionó partículas de tamaño nanométrico de dichos óxidos metálicos.
8. Los espectros XPS de los niveles C1s y O1s mostraron un aumento de la concentración de grupos hidroxilo y carboxilo en la superficie de los aerogeles activados. Por otro lado, los espectros Mn2p y Fe2p revelaron respectivamente la presencia de Mn(IV) y Fe(III) en la superficie del aerogel. Esto difiere con el difractograma de rayos X registrado del aerogel pirolizado que contiene hierro, cuyo estado de oxidación es cero. Este hecho pone de manifiesto que las partículas conteniendo metal aparecen completamente oxidadas en su superficie exterior.
9. Las isotermas de nitrógeno registraron la disminución del volumen de poro observada en las muestras dopadas con manganeso que puede implicar el bloqueo parcial de la estructura de poros ejercida por las partículas nanométricas de óxido metálico incrustadas a la entrada de los poros.
10. El valor más alto de capacitancia registrado fue para el aerogel activado que contiene hierro (99 F g^{-1}) este resultado puede atribuirse al comportamiento pseudocapacitivo ejercido por los óxidos metálicos además del aumento de la superficie específica tras el tratamiento de activación.

11. Los experimentos de cronocoulometría y espectroscopia de impedancia revelan una mejora de las propiedades cinéticas de los electrodos después de la activación, excepto para el manganeso que contiene aerogel. El efecto de bloqueo de partículas nanométricas MnO que implican una disminución de la superficie puede ser responsable de este pobre cinética.
12. Estos resultados se ponen de manifiesto en los experimentos de desionización capacitiva que mostraron una mejora significativa en las muestras dopadas en comparación con el aerogel pirolizado. Por otra parte, se evidenciaron propiedades optimizadas para CAGDFeAct. Este aerogel de carbono fue capaz de adsorber 0.133 mmol de NaCl g⁻¹ en una solución 0.025 M de NaCl cuando se aplicaron 1.5 V durante el período de carga, lo que evidencia los beneficios de dopar los aerogeles con metales de transición.

Las conclusiones de la 6 a la 12 se deducen del capítulo 3 de esta memoria.

13. Se han preparado cinco xerogeles de carbono con altos cocientes de R/C, ($355 \leq R/C \leq 500$) con el objeto de preservar la estructura porosa obtenida durante la reacción de polimerización.
14. Los diagramas de difracción de rayos X confirmaron el carácter turbostrático de los xerogeles. Los espectros de Raman permiten discernir un aumento significativo de la ordenación estructural con el aumento de la proporción resorcinol-catalizador hasta R/C= 480, mientras que disminuyó para el xerogel con R/C= 500.
15. Los espectros XPS de niveles C1s y O1s mostraron un aumento de la contribución de los grupos hidroxilo para los xerogeles con R/C 400 y 500, lo que se ha relacionado con la presencia de un mayor número de defectos en estructuras menos ordenadas.
16. Las isothermas de adsorción de nitrógeno confirmaron el notable efecto de incluso pequeñas variaciones del cociente R/C sobre las propiedades microestructurales de los xerogeles. Así pues, se observó un aumento del

superficie específica y el volumen de microporos desde entre R/C 355 y 480, mientras que disminuyó para R/C= 500.

17. Los experimentos de voltametría cíclica registraron los valores más altos de capacitancia para el xerogel preparado con R/C= 480 (89 F g^{-1}). Este valor es competitivo con aquellos registrados para aerogeles de carbono sometidos a secado supercrítico. El buen comportamiento electroquímico de este xerogel se confirmó con su inferior valor de resistencias de polarización. Los valores más altos de superficie específica y volumen de microporo determinados para el xerogel con R/C= 480 son responsables de este buen rendimiento.
18. La mayor capacidad del xerogel con R/C= 480 para desionizar capacitivamente disoluciones de cloruro sódico puede considerarse un reflejo de su ligeramente mejor ordenamiento estructural y estructura más porosa. Este estudio demuestra que la optimización de los parámetros de síntesis de xerogeles puede conducir a materiales competitivos con aerogeles, pero de menor coste.

Las conclusiones de la 13 a la 18 se deducen del capítulo 4 de esta memoria.

Capítulo 6

Otras aportaciones científicas.

Otras Publicaciones

Improved electro-assisted removal of phosphates and nitrates using mesoporous carbon aerogels with controlled porosity

C. Macías^a, P. Lavela^b, G. Rasines^a, M.C. Zafra^b, J.L. Tirado^b, C.O. Ania^c.

^a I+D Department, Nanoquímica S.L., PCT Rabanales 21, Ed. Aldebarán M.4.7.Córdoba, Spain.

^b Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Marie Curie, Campus de Rabanales Córdoba, Spain.

^c Adsorption and Environmental Remediation on Porous Solids (ADPOR), Instituto Nacional Del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73 Oviedo, Spain.

Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44, 8: 963-76.

Abstract

Three-activated carbon aerogels were synthesized by CO₂ activation of the materials prepared by the polycondensation of resorcinol and formaldehyde mixtures followed by supercritical drying. The obtained carbon aerogels were characterized and used as electrode materials for the electrosorption of sodium phosphate and nitrate. X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed the dependence of the structural ordering of the aerogels with the resorcinol/catalyst ratio and the extent of activation. The electrosorption capacitance evaluated by cyclic voltammetry revealed large values for the activated samples containing a large contribution of mesopores, regardless the electrolyte salt. Due to an adequate combination of chemical and porous features, the desalting capacity of the activated carbon aerogel electrodes exceeded that of the as-prepared materials. The evaluation of the kinetic properties by chronocoulometric relaxation and impedance spectroscopy showed a decrease of time constant and resistances for highly mesoporous activated samples. A high deionization capacity and fast electrode discharge was detected for the deionization of sodium nitrate on the highly mesoporous activated aerogel. Data also showed the efficient electrosorption of ionic species on consecutive charge/discharge cycles, confirming the stability of the aerogel electrodes at the high applied potentials.



ELSEVIER

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

N-doped monolithic carbon aerogel electrodes with optimized features for the electrosorption of ions



Gloria Rasines ^{a,*}, Pedro Lavela ^{b,*}, Carlos Macías ^a, María C. Zafra ^b, José L. Tirado ^b, José B. Parra ^c, Conchi O. Ania ^c

^a I+D Department, Nanoquímica S.L., PCT Rabanales 21, Ed. Aldebarán M.4.7., 14014 Córdoba, Spain

^b Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain

^c Adsorption and Environmental Remediation on Porous Solids (ADPOR), Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

Carbon, 2015, 83:262-274.

Abstract

N-doped carbon aerogels were synthesized by the polycondensation of resorcinol-formaldehyde-melamine mixtures. The prepolymerization of the precursors was determinant for the preparation of meso/macroporous aerogels with varied nitrogen content, regardless the solution pH and M/R molar ratio. The effect was more pronounced at pH 6, as the hydrogels prepared by the one-step route displayed essentially a microporous character, as opposed to the mesoporous network after prepolymerization. The prepolymerized carbon aerogels presented large capacitance values due to the optimum balance between pore structure, improved wettability and low polarization resistance for the highly doped materials. Salt deionization capacity revealed the importance of the macropore structure in the monolithic configuration of the aerogels for a fast electrosorption of ions.



Mesoporous carbon black-aerogel composites with optimized properties for the electro-assisted removal of sodium chloride from brackish water



G. Rasines^a, P. Lavela^{b,*}, C. Macías^a, M.C. Zafra^b, J.L. Tirado^b, C.O. Ania^c

^a I+D Department, Nanoquímica S.L, PCT Rabanales 21, Ed. Aldebarán M.4.7, 14014 Córdoba, Spain

^b Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain

^c Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

Journal of Electroanalytical Chemistry 741 (2015) 42–50

Abstract

A simple modification of the sol-gel polymerization of resorcinol-formaldehyde mixtures allowed the preparation route of homogeneously dispersed carbon black-activated carbon aerogel composites with high pore volumes and improved electrical conductivity. These materials showed good performance as electrodes for the electro-assisted removal of sodium chloride from saline water using high voltages. Besides the effect of the carbon black additive, we have investigated the influence of resorcinol-water ratio on the textural and electrochemical properties of the resulting materials.

Data has shown a slight dependence on the structural order of the aerogels with the R/W ratio, regardless the incorporation of the conductive additive. The effect of the carbon black on the textural features was also negligible, due to the low amount incorporated. Nonetheless, the samples showed higher capacitance values for the removal of ions from solution, due to the enhanced conductivity provided by the carbon black, being the effect more evident for the materials prepared using a low R/W ratio.

On the use of carbon black loaded N-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water.

(Enviado)

G. Rasines^a, P. Lavela^{b,*}, C. Macías^a, M. C. Zafra^b, J. L. Tirado^b, C.O. Ania^c

^a Nanoquímica S.L., PCT Rabanales 21, Ed. Aldebarán M.4.7., 14014 Córdoba, Spain.

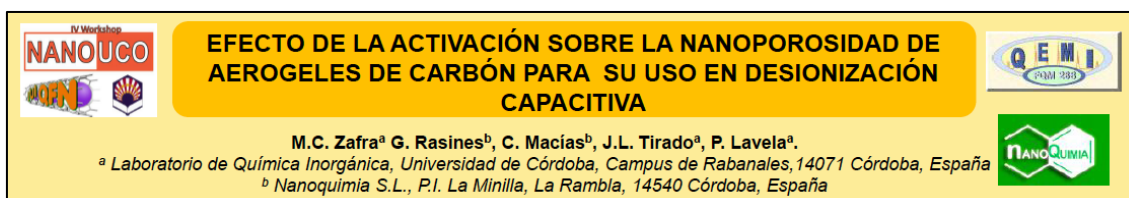
^b Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain.

^c Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain.

Abstract

Highly micro-mesoporous carbon electrodes have been synthesized by the polycondensation of resorcinol-formaldehyde-melamine mixtures in the presence of a carbon conductive additive. The materials showed high surface functionalization (N- and O- groups), structural order and improved wettability provided by the precursors. Despite the low amount used, the conductive additive had a marked effect on the porosity of the aerogels; for a given series, the carbon black loaded materials showed similar micropore volumes and a more developed mesoporosity than the pristine aerogels. Furthermore, the activation treatment under CO₂ atmosphere led to an increase in the surface area along with a widening of the mesoporosity. The synthesized aerogels were explored as electrodes for the electro-assisted removal of sodium chloride from saline water. A desalting capacity of 7.3 mg g⁻¹ was obtained for monolith electrodes of sample MRF-Act/CB, along with an excellent chemical stability upon charge and discharge at high polarization voltages. Such good electrochemical performance is due to the combination of an adequate pore network and surface functionalization with an enhanced electrical conductivity achieved upon the incorporation of the carbon black additive during the polycondensation of the aerogel precursors.

Congresos.



Resumen.

Los aerogeles de carbón están constituidos por partículas uniformes con un diámetro promedio entre 5 y 10 nm e interconectadas que generan pequeños poros intersticiales de tamaño inferior a 100 nanómetros. Su elevada área superficial ($600-800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) procede del crecimiento y agregación de polímeros entrecruzados durante el proceso de polimerización sol-gel. Su elevada porosidad y área superficial puede emplearse para generar una doble capa electrificada entre el sólido y el electrolito que favorezca la adsorción reversible de iones cuando se aplica un potencial entre los electrodos de la celda simétrica [1]. Adicionalmente, los procesos de activación a alta temperatura en presencia de CO_2 o KOH permiten incrementar el volumen de poro y ajustar su tamaño y forma. Su apropiada conductividad eléctrica y térmica, adecuada resistencia a la corrosión y baja densidad les convierte en materiales excepcionales para aplicaciones de electroadsorción y almacenamiento energético. Entre ellas, la desionización capacitiva es un proceso de electroadsorción de iones en la doble capa electrificada que permite retirar especies cargadas contaminantes del medio acuoso. Ventajas adicionales se obtienen cuando durante la desorción de iones, la carga aplicada puede ser recuperada. Si el proceso es eficientemente, la desionización capacitiva puede ser competitiva frente a los procesos de ósmosis inversa [2].

Los diagramas de difracción de rayos X muestran bandas anchas características de carbones altamente desordenados. Por otro lado, las medidas de área superficial revelan un aumento de la superficie en la muestra de aerogel activada que puede estar directamente relacionada con el aumento del volumen de microporos. El efecto de la activación del material también se refleja en la aparición de bandas en los espectros de infrarrojos principalmente asociadas a la funcionalización de carbonos superficiales que han reaccionado con el agente activador. Los voltamogramas registrados sobre celdas asimétricas con contra-electrodo de

platino y referencia de Hg/Hg₂SO₄ presentan el clásico perfil de caja cuadrada característico de procesos capacitivo aunque ligeramente ovalado por causa de los impedimentos cinéticos a la migración de los iones a través de la estructura nanoporosa. Comportamientos similares se han observado en carbones activados y en carbones mesoporosos [3]. El proceso de activación condujo a un aumento general de los valores de capacitancia. El menor tamaño de los iones cloruros hidratados permitió una menor disminución de la capacitancia cuando se aumentó la cinética de electroadsorción, aunque el aumento del volumen de microporos detectado tras el proceso de activación puede ser responsable de la acusada disminución de capacitancia en la muestra activada para altos valores de barrido (10 mV s⁻¹).

Agradecimientos.

Los autores agradecen la financiación recibida de Ministerio De Ciencia E Innovación a través del Programa INNPACTO (IPT-2011-1450-310000 (ADECAR)) y la colaboración de sus participantes (Isolux Ingeniería, S.A. Fundación Imdea Energía, Proingesa, Nanoquímica).

Referencias bibliográficas.

1. Oren Y., Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review), *Desalination*, **2008**, 228, 10–29.
2. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3845–3856.
3. Rasines G., Lavela P., Macías C., Haro M., Ania C.O., Tirado J.L., Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water, *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 671, 92–98.



Resumen

La desionización capacitiva (CDI) es una tecnología robusta, eficiente y de bajo costo para la eliminación de especies iónicas del agua con un bajo o moderado contenido de sal [1]. Para que se produzca la adsorción de estas especies es necesario aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos. Los iones son atraídos por las cargas opuestas acumuladas en los electrodos y se adsorben para ser inmovilizados según el modelo de doble capa eléctrica. Factores tales como una alta estabilidad química, una elevada área superficial y una buena conductividad eléctrica son determinantes a la hora de elegir el material adecuado. La optimización de las propiedades texturales de un aerogel de carbono debe tener en cuenta el tamaño de los iones a adsorber, su nivel de hidratación y la movilidad a lo largo de la estructura porosa [2, 3].

Para este trabajo se han sintetizado aerogeles de carbono dopados con óxido de manganeso (CAGDMnAct) o hierro (CAGDFeAct) para la desionización capacitiva de cloruro de sodio. Estos aerogeles de carbono se prepararon por el método de resorcinol-formaldehído. La incorporación de los precursores de óxidos metálicos en disolución antes del secado supercrítico es un método novedoso que garantiza la homogeneidad del material compuesto metal-carbono. Las imágenes de microscopía electrónica confirmaron el alto grado de dispersión de las partículas nanométricas de óxidos metálicos en la matriz del aerogel. Los espectros de XPS mostraron un aumento de la concentración de grupos hidroxilo y carboxilo en los aerogeles activados. El registro de las isotermas de adsorción de nitrógeno permitió constatar que los materiales poseen una elevada área superficial. No obstante, se observó una disminución del volumen de poro en las muestras dopadas con manganeso, posiblemente atribuible al bloqueo parcial de la entrada de los poros por las partículas de óxido.

Las experiencias de voltametría cíclica registraron valores de capacitancia de 99 F g⁻¹ y 91 F g⁻¹ para CAGDFeAct y CAGDMnAct, respectivamente. El estudio de la respuesta cinética de los electrodos mostró un comportamiento pobre para CAGDMnAct, que se correlaciona con el bloqueo parcial de la estructura de poro por las partículas nanométricas de óxido antes aludida. La alta capacitancia del aerogel activado que contiene hierro se confirmó por experimentos de desionización capacitiva. Se registro un valor de capacidad de electroadsorción de 0.133 mmol g⁻¹ para CAGDFeAct en una solución de NaCl 0.025 M cuando se aplicó 1.5 V durante el período de carga.

Referencias

1. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3845–3856.
2. Porada S., Zhao R., Van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M., Review on the Science and Technology of Water Desalination by Capacitive Deionization, *Prog. Mater. Sci.*, **2013**, 58, 1388–1442.
3. Noked M., Avraham E.A., Soffer A., Aurbach D., The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future, *J. Solid State Electrochem.*, **2011**, 15, 1563–1578.

XXXIX REUNIÓN IBÉRICA DE ADSORCIÓN

Efecto de las condiciones de prepolimerización en aerogeles nitrogenados y su influencia en desionización capacitiva.

G. Rasines^a, C. Macías^a, M. C. Zafra^b, P. Lavela^b, J. L. Tirado^b, J.B. Parra^c, C.O. Ania^c

^aNanoquímica S.L., PCT Rabanales 21, Edf. Aldebarán M.4.7, Córdoba 14014 Córdoba, Spain

^bLaboratorio de Química Inorgánica, Universidad de Córdoba, Marie Curie, Campus de Rabanales, 14071 Córdoba, Spain.

^cInstituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

Resumen

El dopado de aerogeles de carbón con heteroátomos ha atraído una gran atención en los últimos años, en especial los métodos basados en la incorporación de síntesis de precursores nitrogenados como melamina, urea, anilina o amoníaco y sales amónicas [1, 2]. El aporte de nitrógeno mejora la mojabilidad superficial para facilitar la adsorción de iones y puede aportar un efecto pseudocapacitivo beneficioso [3]. El objetivo de este trabajo es examinar el efecto de los parámetros de síntesis de aerogeles de carbono nitrogenados empleando melamina y resorcinol como precursores en sus propiedades texturales y electroquímicas para la electroadsorción de iones en agua de baja salinidad. Se ha investigado el papel del pH de la disolución, la prepolimerización previa de los reactantes y por último la relación molar melamina/resorcinol.

Experimental

Los aerogeles fueron sintetizados por policondensación de melanina (M), resorcinol (R) y formaldehído (F), empleando carbonato sódico (C), y ácido acético como catalizador y regulador de pH, respectivamente. El proceso de gelado está descrito en [4, 5]. La tabla 1 resume los detalles del procedimiento de síntesis. Seguidamente los aerogeles fueron pirolizados y activados a 750 °C en atmósfera de CO₂.

Tabla 1: Concentraciones de reactantes y condiciones de síntesis de los aerogeles:

Muestras	M/R	R/F	M/F	W	Solución A	Solución B	pH A+B	Corrección pH
MRF (0)-0.5-6	0.5	0.5	7	4.16	M+F+W+C	R+W		6
MRF (1)-0.5-6	0.5	0.5	7	4.16	M+F+W+C	M+F+W+C		6
MRF (0)-0.5-8	0.5	0.5	7	4.16	M+F+W+C	R+W	7.2-7.5	8
MRF (1)-0.5-8	0.5	0.5	7	4.16	M+F+W+C	M+F+W+C		8
MRF (0)-2-8	2	0.5	7	5.05	M+F+W+C	R+W		8
MRF (1)-2-8	2	0.5	7	5.05	M+F+W+C	M+F+W+C		8

Las muestras se identifican como MRF(n)-X-Y donde el valor de n es (0) para las no prepolimerizadas y (1) para las prepolimerizadas; X e Y indican la relación M/R y el pH, respectivamente.

Resultados y discusión

Las imágenes TEM mostraron diferencias estructurales en función de la prepolimerización y el pH. Así, el aerogel MRF(0)-0.5-6 está constituido por partículas esféricas de tamaño superior a 100 nm. El registro de las isotermas de

adsorción de nitrógeno permitió constatar que los materiales prepolimerizados a bajo pH poseen mayor área superficial que los no prepolimerizados, y a su vez el pH bajo es determinante en la formación de mesoporos grandes. En cuanto al contenido en nitrógeno, se observó mediante XPS y análisis elemental que el pH alto favorece la dispersión de grupos nitrogenados y la mayor concentración de nitrógeno. La deconvolución de los espectros de XPS indicó predominio de las contribuciones de los grupos nitrogenados de tipo N6 piridínico y N5 pirrólico.

Las experiencias de voltametría cíclica registraron valores de alta capacitancia con 84 F g^{-1} para los geles prepolimerizados MRF(1)-0.5-6 y MRF(1)-2-8. Los resultados revelan una correlación no lineal entre el contenido en nitrógeno, la superficie específica de los aerogeles y su comportamiento capacitivo. Por otro lado, los experimentos de desionización capacitiva de los electrodos monolíticos revelan la importancia de la meso-porosidad. Así, a pesar de la alta capacitancia determinada por voltametría cíclica en el aerogel MRF(1)-0.5-6, esta muestra resultó no ser la más favorable en los experimentos de desionización capacitiva. La muestra macroporosa MRF(0)-0.5-6 eliminó 8.72 g/hm^2 en una solución de NaCl 0.025M al aplicar un potencial de 1.5 V.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MICINN (Contrato IPT-2011-1450-310000, ADECAR) por el apoyo económico. También nuestro agradecimiento por su colaboración a Isolux Ingeniería S.A., Fundación Imdea Energía y Proingesa.

Bibliografía

1. Hulicova-Jurcakova D., Kodama M., Shiraishi S., Hatori, H., Zhu Z.H., Lu G.Q., Nitrogen-enriched nonporous carbon electrodes with extraordinary supercapacitance, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1800-1809.
2. 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.
3. Wang D.W., Li F., Yin L.C., Lu X., Chen Z.G., Gentle I.R., Lu G.Q., Cheng H.M., Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5345-5351.
4. Rasines G., Lavela P., Macías C., Haro M., Ania C.O., Tirado J.L., Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water, *J. Electroanal. Chem.*, **2012**, 671, 92-98.
5. Zafra M.C., Lavela P., Macías C., Rasines G., Tirado J.L., Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 708, 80-86.

Anexo

Metodología de caracterización.

Difracción de rayos X

Fundamento

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que ha sido empleada para identificar las fases con cierto grado de cristalinidad presentes en las muestras policristalinas empleadas (método de polvo).

En la figura 1 aparece un esquema que muestra la geometría del fenómeno de la difracción. El haz incidente es difractado por dos planos sucesivos hkl con espaciado interplanar d. Cuando la diferencia de caminos recorridos por los dos haces es n veces la longitud de onda del haz incidente se produce una interferencia constructiva que da lugar al fenómeno de la difracción. Esta condición se expresa matemáticamente por la ley de Bragg expresada según la siguiente ecuación:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{seno}(\theta) \quad (1)$$

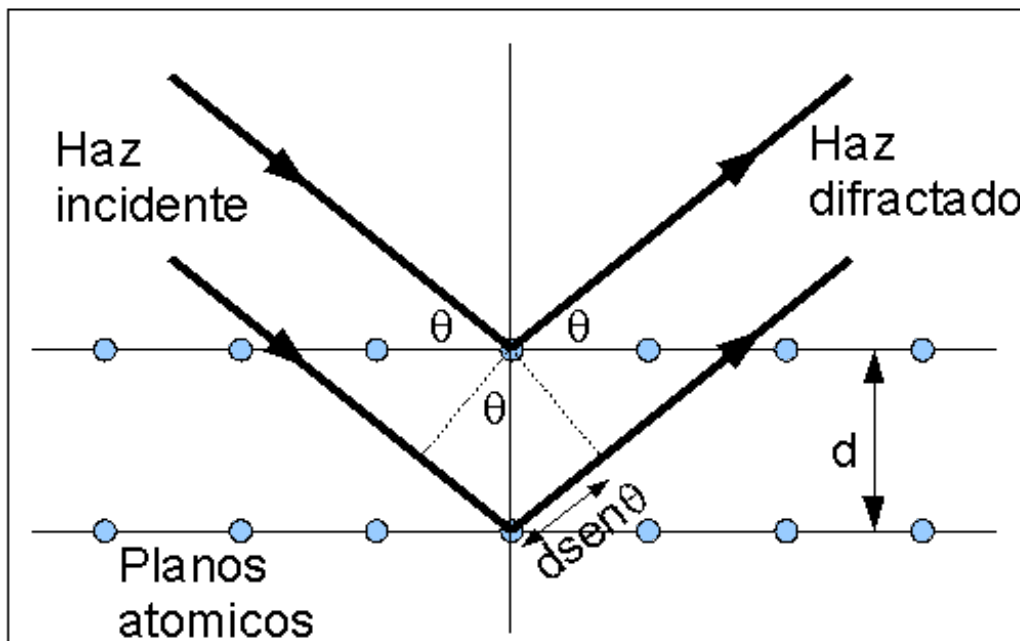


Fig. 1: Esquema de la difracción de un haz de rayos X.

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia entre los planos en los que se produce la difracción y θ es el ángulo de incidencia de la radiación, es decir, el formado entre el haz incidente y el plano sobre el que ocurre

la difracción. Cada serie de planos de átomos o iones paralelos del cristal se caracteriza por un determinado valor de d para el que un valor de ángulo θ produce el fenómeno de la difracción, de acuerdo con la ecuación (1).

El dispositivo experimental consiste en un tubo emisor de rayos X a una determinada longitud de onda. El haz se genera al hacer incidir un haz de electrones sobre una placa de cobre metálico. En el mismo plano del emisor se halla también un detector de rayos X que se desplaza a una velocidad angular constante describiendo una semicircunferencia alrededor de un punto en el que se coloca la muestra de material policristalino. La muestra gira también con una velocidad que es la mitad que la del detector, de manera que el ángulo formado entre el detector y el plano de la muestra sea el mismo que el formado entre el plano de la muestra y la fuente. Cuando el ángulo de incidencia entre el haz y la muestra satisface, para alguno de los planos cristalográficos, la ecuación (1), se producirá una interferencia constructiva y en el detector se registrará un máximo de intensidad. Así, cada conjunto de planos de la misma multiplicidad se caracteriza por un valor fijo del ángulo θ . A partir de los valores de espaciado se determinan los parámetros de la red cristalina y a partir de las intensidades de difracción se pueden calcular la ocupación de los sitios cristalográficos.

También es útil para interpretar muestras de baja cristalinidad. En este trabajo de tesis doctoral, se ha empleado para evaluar perfiles de carbones turbostráticos. Para este fin, se corrigió la línea de base y antes de determinar el ancho y la posición de las reflexiones se aplicaron los factores de Lorentz y de polarización, primero para corregir el hecho de que la radiación utilizada no es estrictamente monocromática, ni forma un haz estrictamente paralelo, sino ligeramente divergente y segundo para corregir la intensidad debido a la polarización que sufre la radiación durante la difracción. Ambos factores se pueden reunir en uno solo denominado factor Lorentz-polarización, ecuación (2):

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2)$$

El ancho de las reflexiones de difracción se ve afectado por el tamaño de cristalito y por las microdeformaciones, así el tamaño de cristalito (L) se puede estimar

usando la ecuación de Scherrer (3).

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Siendo β la anchura integral de la señal de difracción centrada en cierto valor de ángulo θ , λ es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$ y k depende de la forma de las partículas, tomándose un valor igual a uno para los carbones turbostráticos.

Experimental

El material carbonoso se muele finamente hasta obtener un polvo homogéneo, la muestra ya molida se coloca sobre un portamuestras de vidrio con una cavidad horadada que retiene la muestra. La disposición de la misma debe asegurar una superficie plana que no resalte de la superficie del portamuestras.

Los diagramas de difracción de rayos X de las distintas muestras se han registrado en un difractómetro *Siemens D5000* perteneciente al Instituto Universitario de investigación en Química Fina y Nanoquímica de la Universidad de Córdoba, equipado con un monocromador de grafito y una radiación de $\text{CuK}\alpha$ generada a 40 kV y 30 mA. Las muestras se escanearon entre 10° y 70° (2θ) a una velocidad de barrido de $0.04^\circ/2s$.

Espectroscopía Infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR)

Fundamento

La espectroscopia infrarroja se ha empleado en este trabajo para determinar la presencia cualitativa de grupos funcionales de naturaleza orgánica localizados sobre la superficie de las partículas carbonosa y cuya interacción con el electrólito puede alterar significativamente la mojabilidad del electrodo o incluso aportar un carácter parcialmente pseudo-capacitivo al proceso de adsorción electroquímica.

Con este fin se irradia el compuesto con un haz de energía perteneciente al rango del infrarrojo que provoca la excitación de sus niveles vibracionales. La energía implicada en estas transiciones depende de las fuerzas interatómicas dentro de la molécula o cristal. De esta manera, las posiciones, simetrías e intensidades relativas de los picos del espectro dan información muy valiosa acerca de los grupos funcionales presentes en la muestra.

En moléculas poliatómicas pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace de dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces.

Experimental

En el presente estudio, los espectros se emplearon principalmente para identificar cambios de grupos funcionales en la superficie de los aerogeles de carbono tras el proceso de activación. Las muestras se prepararon en forma de pastilla empleando bromuro potásico como agente aglomerante, ya que éste no absorbe la radiación infrarroja. Para la preparación de las muestras, tanto los aerogeles de carbón como el KBr se secan previamente en la estufa para eliminar trazas de humedad, después el material se mezcla con el KBr en un porcentaje de 0.1-0.2 % en peso de carbón y ambos se mezclan hasta lograr un polvo homogéneo que posteriormente se prensa a alta presión (5 toneladas) para obtener una pastilla translúcida.

Los espectros de absorción de infrarrojo de las distintas muestras se registraron con un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier *FT-IR Nicolet Magna-IR550 Series II* perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, con una resolución de 4 cm^{-1} y 25 barridos acumulados en cada espectro en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

Espectroscopia Raman

Fundamento

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva basada en la dispersión inelástica de luz monocromática. Cuando la luz alcanza a la muestra con una frecuencia ν_0 , una parte es dispersada. La mayor parte de la luz dispersada tendrá la misma frecuencia que la luz incidente. A este fenómeno se le denomina, dispersión de Rayleigh. Sin embargo, también hay luz dispersada que posee una energía diferente al haz incidente, que se denomina desplazamiento Raman. Esta puede aportar información acerca de los niveles vibracionales de las moléculas. En este caso hay dos situaciones diferentes, llamadas líneas Stokes y anti-Stokes y corresponden a valores de energía más bajos o más altos que el de la luz incidente, respectivamente.

Una de las principales diferencias del Raman en comparación con la espectroscopia infrarroja es que la información procede de la luz dispersada, no de la transmitida. Además, los fundamentos de ambas técnicas son diferentes, así como las reglas de selección, lo que hace que sean complementarias. Así, para que una transición entre niveles vibracionales sea activa en infrarrojo, debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula, mientras que en Raman se requiere un cambio en la polarizabilidad. Esto se traduce en que el Raman es preferible al infrarrojo para identificar grupos no polares (C=C). En el presente estudio, esta técnica se ha empleado para determinar el grado de ordenamiento de la estructura del material de carbono turbostrático en la región de 1000 a 2000 cm^{-1} . En el perfil del espectro predominan las bandas D1 y G. La banda D1, llamada desorden inducido, es atribuida a la falta de simetría de traslación en los carbones no grafitizados. La banda G se debe al desplazamiento en el plano de los carbones fuertemente acoplados en las laminas hexagonales. La predominancia de ambas señales se atribuye a la alta polarizabilidad de los enlaces π conjugados de los sitios sp^2 . Una deconvolución adecuada del espectro en componentes gaussianas y lorentzianas exige la presencia de bandas de menor contribución. La banda D2 es el componente Lorentziano que describe la vibración del entramado que involucra capas de grafeno que no están directamente intercaladas entre otras dos capas de

grafeno. La componente Gaussiana D3 se atribuye a los enlaces amorfos sp^2 que forman defectos intersticiales en los carbones desordenados y por último la banda D4 se asigna a los enlaces sp^2 - sp^3 o a vibraciones de los enlaces C-C y C=C en las estructuras de polieno.

Experimental

Una pequeña cantidad de la muestra en polvo se coloca en un portamuestras de vidrio, y con ayuda de lentes ópticas de diferente magnificación se localiza y enfoca el área de la muestra deseada de medida para dirigir exactamente el haz de luz láser. Los espectros se obtuvieron mediante excitación con un láser verde a 532 nm en un rango de 1000 a 2000 cm^{-1} . Se empleó un espectrómetro Raman *Renishaw* equipado con un microscopio Leica. Este equipo pertenece al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba. El ajuste de los espectros se realizó con ayuda del software *Peakfit v. 4.11*.

Análisis termogravimétrico

Fundamento

En un análisis termogravimétrico se registra la variación de peso de la muestra en función de la temperatura. Esto es posible mediante la combinación de una microbalanza electrónica, un horno y un controlador de temperatura, que permite establecer diferentes programas de calentamiento. Los equipos permiten habitualmente realizar la experiencia en un entorno de atmósfera controlada, por ejemplo argón.

Experimental

Para realizar el análisis, la muestra previamente molida se pesa (aproximadamente 10 mg) y se coloca en un portamuestras de alúmina que quedará encerrado dentro de un pequeño horno. Con el objeto de que no se produzcan reacciones de oxidación, el interior del horno se somete a un flujo continuo de gas argón (80 mL/min). Se aplica una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura máxima de 800 °C. La pérdida de peso se registró en un equipo *Shimadzu DTG-60*.

Microscopía electrónica de transmisión

Fundamento

El objeto de esta técnica se basa en la interacción de un haz de electrones con la materia. Seleccionando los haces de electrones transmitidos se puede reconstruir la imagen de la muestra y obtener información acerca de su microestructura y su composición en la zona localizada. En muchos sentidos, el microscopio electrónico ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con el microscopio electrónico se pueden obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor de 1 \AA , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos absorberían los electrones. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real.

Los electrones en el microscopio electrónico se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio (un cristal del LaB_6 en nuestro caso), y se aceleran seleccionando un potencial fijo en un sistema sometido a vacío. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser dispersados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.

Un microscopio electrónico de transmisión permite la observación a través de la imagen formada por los electrones transmitidos a través de la muestra que se encuentra finamente dispersada sobre una rejilla. En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra se irradia con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. La energía del electrón normalmente se encuentra en el intervalo de 100 a 200 kV. La imagen se forma en dos etapas: (i) el haz incidente de electrones atraviesa la muestra y se dispersa en varios haces que llegan totalmente

separados al plano focal posterior de la lente objetivo; (ii) al pasar por el resto de las lentes, dichos haces divergentes vuelven a converger y forman la imagen ampliada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, dependiendo de sus características particulares de voltaje y aberración esféricas de la lente objetivo.

Experimental

Para preparar la muestra se toma una pequeña alícuota del compuesto carbonoso que se coloca en un tubo de ensayo, donde se añade acetona. Posteriormente se dispersa con ultrasonidos y se deposita unas gotas de la suspensión sobre el portamuestras. Éste consiste en una rejilla de cobre recubierta previamente por un polímero (formvar) y una fina lámina de carbono amorfo.

La instrumentación utilizada para obtener las imágenes fue un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución *JEOLJEM 1400*, perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Fundamento

Al fenómeno por el que se produce la expulsión de electrones desde átomos o moléculas sometidos a radiación electromagnética se le conoce como efecto fotoeléctrico (Figura 2). La Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (inglés, XPS) promueve la expulsión de electrones desde orbitales niveles internos empleando radiación electromagnética en el rango de los rayos-X, como es la radiación $MgK\alpha$ o $AlK\alpha$. La utilización de la técnica XPS para análisis químico fue introducida por el físico sueco, K. Siegbahn. Su trabajo fue reconocido con el Premio Nobel de Física en 1981. Esta espectroscopia se basa en investigaciones previas en dos campos relacionados: el efecto fotoeléctrico (A. Einstein) y la espectroscopia de rayos X (M. Siegbahn).

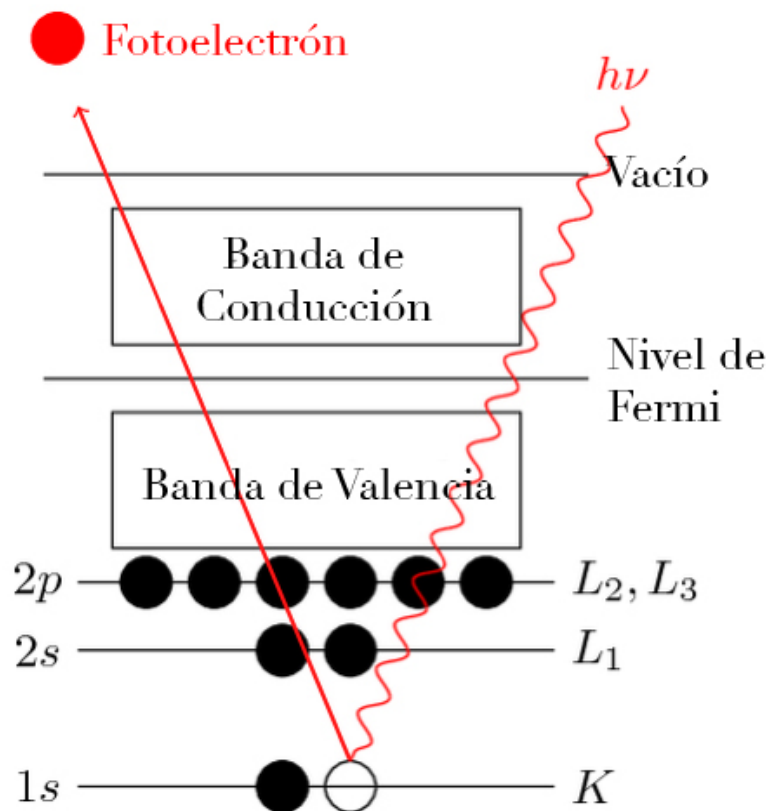


Fig. 2: Proceso de emisión en XPS para un átomo modelo. Un fotón incidente causa la expulsión de un fotoelectrón.

La técnica de XPS es una herramienta valiosa para la caracterización química de superficies, ya que proporciona información tanto de la composición atómica de la muestra, como sobre la valencia de los elementos en los compuestos que se examinan.

La muestra se coloca en una cámara a ultra-alto vacío. Trabajar a alto vacío es importante pues los electrones tienen que viajar desde la muestra hasta el detector sin perder energía, la fuente de rayos X necesita buenas condiciones de vacío para mantener la operatividad y la composición superficial de la muestra debe permanecer invariable durante el experimento. En la cámara de vacío la muestra es irradiada por fotones de rayos X monocromáticos. Los átomos de las capas más externas emiten electrones después de que ocurra una transferencia de energía del fotón al nivel electrónico interior del átomo. Esos electrones emitidos son contados y separados en función de su energía cinética, y ésta se relaciona con el nivel atómico y molecular del cual procede, permitiendo la identificación elemental. Los electrones emitidos tienen energías cinéticas (E_C) medidas dadas por la ecuación (4):

$$E_C = h\nu - E_E - \phi \quad (4)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_E es la energía de enlace del orbital atómico del cual provienen los electrones y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro.

Cada elemento químico tiene un espectro XPS único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente igual a la suma de los picos de los constituyentes individuales. El espectro se obtiene como representación de la energía de enlace frente a la intensidad. Con el uso de factores de sensibilidad, la intensidad de los picos puede proporcionarnos la composición elemental superficial cuantitativa. El entorno químico de los átomos afecta a la fortaleza con la que los electrones están enlazados. Los átomos asociados con diferentes entornos químicos producen señales con pequeñas diferencias en las energías de enlace, las cuales se deben al grado de fortaleza del enlace químico. Los distintos estados químicos con energías similares pueden ser deconvolucionados usando programas de ajuste de picos para dar el porcentaje de composición de cada estado.

Experimental

La muestra se preparan en polvo y se adhiere sobre el portamuestras con ayuda de una adhesivo conductor doble cara. Después de introducir las muestras en el instrumento se someten a ultravacío durante varias horas para evitar las interferencias de los electrones con partículas de aire.

Los espectros se registraron en un espectrofotómetro *SPECS Phoebos 150MCD*, perteneciente al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba. Se empleó una fuente de excitación de $AlK\alpha$ y unas condiciones de vacío de $4 \cdot 10^{-9}$ mbar. Se registraron las regiones asociadas a los niveles internos C1s, O1s, Mn2p y Fe2p de los diversos aerogeles y xerogeles de carbono.

Los espectros se resolvieron con la ayuda del software *CasaXPS*. Este programa permite resolver las diferentes componentes gaussianas-lorentzianas de un espectro determinado, asignables a los distintos grupos funcionales presentes. Las posiciones de las señales se calibraron empleando como referencia la posición del carbono adventicio que se fijó en cualquier caso a 284.6 eV.

Isotermas de adsorción de nitrógeno para la determinación de la superficie específica y volumen de poro.

Fundamento

Las técnicas de adsorción de gases se basan en la determinación de la cantidad de gas necesaria para formar una capa monoatómica sobre la superficie de la muestra. Si esta cantidad se expresa en número de moléculas, y se conoce o puede estimarse el área ocupada por cada molécula puede determinarse el área superficial del sólido. El gas generalmente empleado es nitrógeno. Otros adsorbatos empleados pueden ser argón, algunos hidrocarburos y otros gases inertes.

El registro de las isotermas de adsorción-desorción a la temperatura del nitrógeno líquido es muy útil para determinar la superficie específica en sólidos porosos. Con este fin se expone el sólido a un gas a una presión definida. Al producirse la adsorción del gas, la presión del sistema disminuye gradualmente hasta alcanzar un equilibrio. La cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido depende de la presión de equilibrio, la temperatura y de la naturaleza del gas (adsorbato) y del sólido (adsorbente).

Al discutir las propiedades superficiales de sólidos, es necesario hacer una distinción entre superficie externa e interna. La superficie externa puede considerarse que incluye todas las prominencias y fracturas que son más amplias que profundas. La superficie interna, la forman las paredes de todas las fracturas, poros y cavidades que sean más profundas que amplias. La forma y tamaño de los poros puede variar ampliamente entre distintos sólidos o dentro de una misma muestra. Según su tamaño, los poros en los carbones se suelen clasificar en tres categorías: los macroporos, con tamaño superior a 50 nm, los mesoporos con tamaño entre 50 y 2 nm, y los microporos inferiores a 2 nm.

El estudio experimental de la adsorción de numerosos gases sobre los más variados tipos de sólidos ha revelado que las isotermas de adsorción, obtenidas al representar el volumen de gas adsorbido frente a la presión relativa del gas (relación entre la presión del gas y la presión de saturación del mismo a la

temperatura de trabajo) en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$, pueden asociarse, a seis tipos diferentes, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC que se muestra en la Figura 3. La isoterma tipo I es característica de adsorbentes microporosos; los tipos II y III describen la adsorción en adsorbentes macroporosos o no porosos con interacciones adsorbente-adsorbato tanto fuertes como débiles; el tipos IV y V representan adsorciones con ciclos de histéresis debido a adsorbentes mesoporosos, y finalmente, la isoterma tipo VI presenta adsorción por pasos (o multicapa) de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

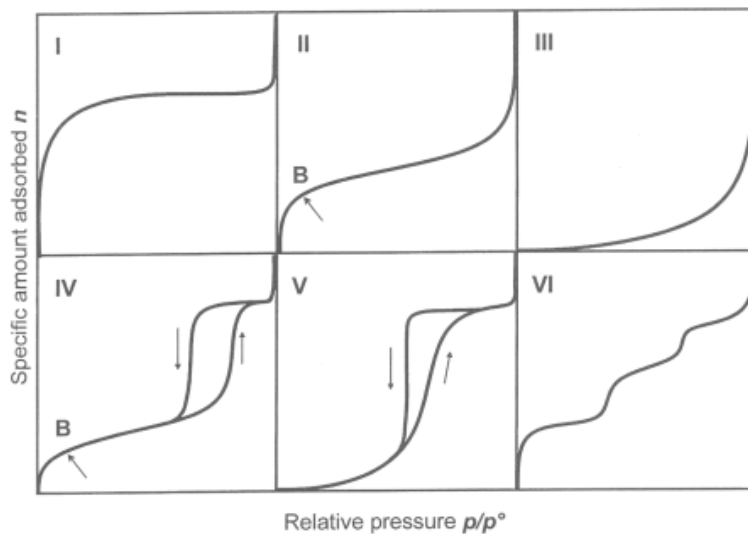


Fig. 3: Clasificación de la IUPAC de las isothermas de adsorción.

En los materiales carbonosos la adsorción ocurre principalmente en las paredes de los poros distribuidos uniformemente en el sólido, accediendo primero a los macroporos, después los mesoporos hasta que el adsorbato penetra en los microporos, situados en el interior de las partículas. Las medidas de adsorción de gases son ampliamente empleadas para la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro. La superficie específica se define como el número de metros cuadrados que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido adsorbente. El método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), en el año 1938, para la interpretación teórica de las isothermas supone un gran avance en la determinación de áreas superficiales de sólidos porosos, siendo el procedimiento estándar hoy en día. La idea central del método BET consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para

formar una monocapa (y consecuentemente el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. La superficie BET se ha calculado en el intervalo de P/P_0 [0.05–0.3], suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de 0.162 nm². De la isoterma de adsorción–desorción de nitrógeno podemos también calcular el volumen total de los poros, la distribución de tamaño de poros mediante el método DFT (Density Functional Theory) suponiendo un modelo de poro tipo hendidura, y finalmente el volumen y el tamaño de diámetro medio de los microporos a través del método de Dubinin-Raduskevich (DR).

Experimental

Las muestras se preparan disgregando el monolito en pequeños trozos. Posteriormente, se desgasifica a 300°C durante 20 horas (rampa de calentamiento: 1°C/min). A continuación, se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se pesa. Introducimos en la celda una varilla de vidrio para eliminar el volumen muerto en la celda y procedemos al análisis. Las medidas de adsorción de nitrógeno se llevaron a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) en un equipo *Quantachrome NOVA 1200e*.

Caracterización electroquímica del efecto capacitivo

Preparación de electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo consisten en una mezcla en polvo de material activo (70%), grafito superior (20%) y fluoruro de polivinilideno (PVDF) (10%) como polímero aglutinante. Estos componentes se mezclan con N-metil pirrolidona, asegurándose de una completa disolución del polímero. La pasta resultante se extiende sobre una lámina de titanio de 13 mm de diámetro que actuará como soporte y colector de corriente como puede verse en la figura 4. El electrodo se deja secar a 70 °C durante toda la noche en una estufa. Una vez seco el electrodo se pesa para determinar la cantidad exacta de material activo.

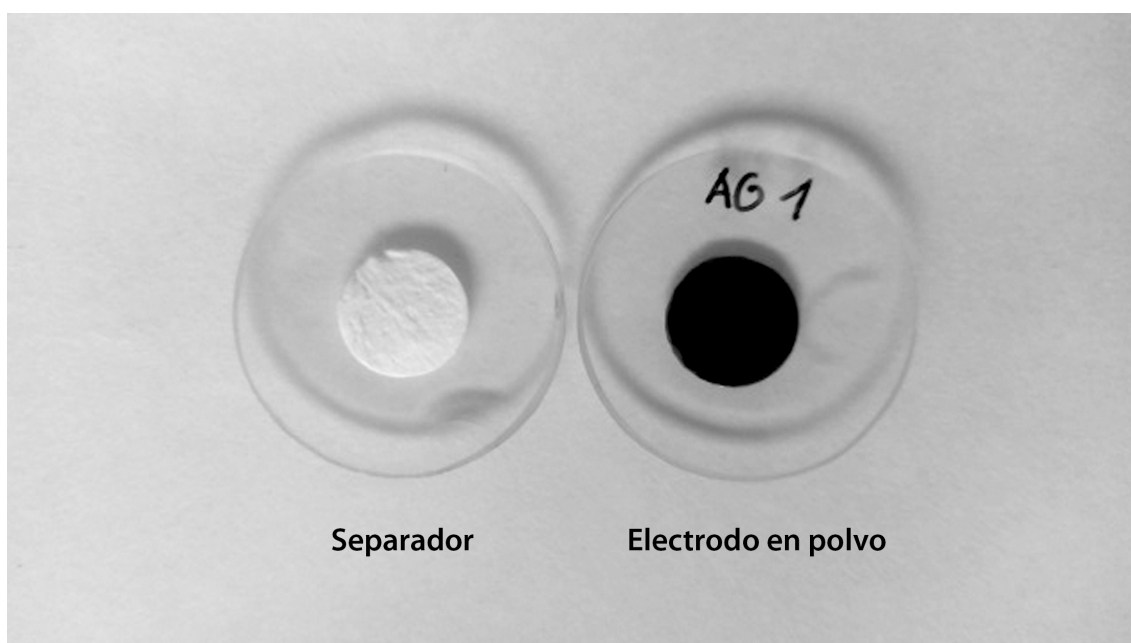


Fig. 4: A la izquierda una hoja de fibra de vidrio Whatman® que se utiliza como separador y a la derecha un electrodo en polvo depositado sobre el colector de corriente.

Ensamblado de la celda tipo Swagelok®.

El electrodo de trabajo se ensambla dentro de una celda de tres electrodos tipo Swagelok® empleando un colector de corriente de grafito y como separador de corriente una hoja de fibra de vidrio Whatman®. A continuación, se introduce la disolución de electrolito y se completa la celda con el electrodo auxiliar (platino) y el de referencia (Hg/Hg₂SO₄), figura 5.

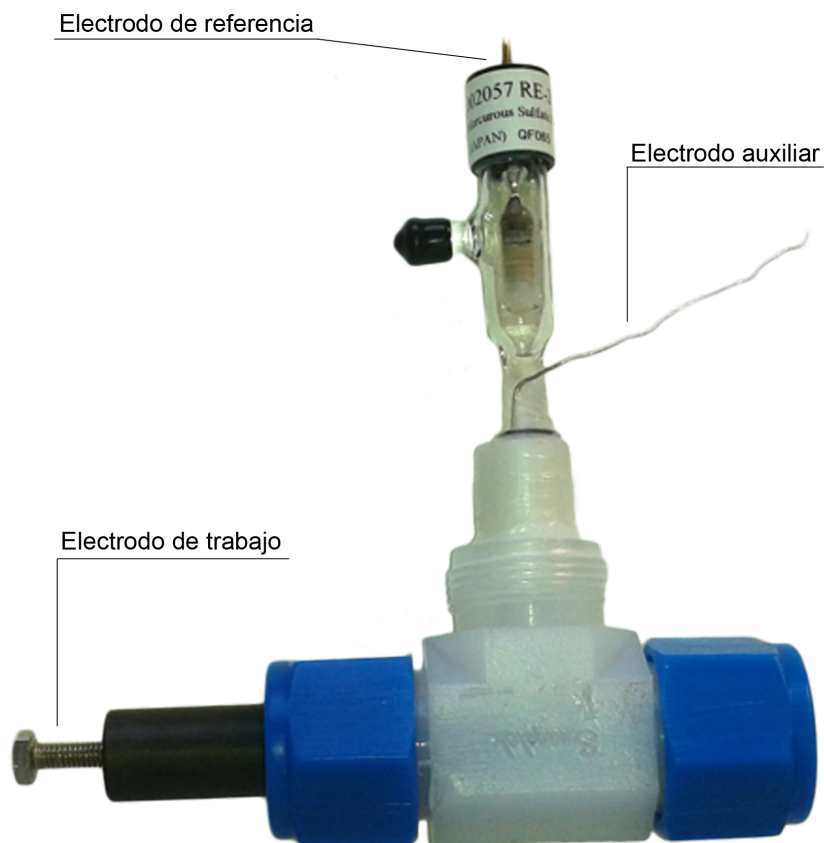


Fig. 5: Ensamblado de la celda tipo Swagelok®.

Voltametría cíclica

Fundamento

Esta técnica se basa en la aplicación de una perturbación de potencial eléctrico en forma de variación lineal en función del tiempo. Dicho rango de potencial se fija previamente con el objetivo de evitar reacciones no deseadas en el electrolito. El registro de la intensidad de corriente del sistema en función del potencial aplicado se denomina voltamograma. Cuando el perfil de la curva es rectangular, el mecanismo de almacenamiento se debe únicamente a la formación de la doble capa eléctrica, condensador electroquímico ideal. En este caso, la contribución de

fenómenos farádicos es prácticamente nula. Se pueden registrar voltamogramas a diferente velocidad de barrido, lo que permite extraer conclusiones acerca de la cinética del proceso.

Experimental

La voltametría cíclica se realizó en un potenciostato multicanal *Biologic VMP*. Para este propósito, las celdas se someten a una variación lineal del potencial aplicado entre 0.5 y -0.5 V frente al electrodo de referencia a diferentes velocidades de barrido (de 0.5 a 10 mV s⁻¹).

Cronocoulometría

Fundamento

La cronocoulometría es una técnica electroquímica basada en la medición de la relajación de la intensidad de corriente después de la aplicación de un pulso potencioestático. Mediante esta técnica se conoce la cinética de los procesos de electroadsorción. Para ello se normalizan los valores de carga y se cuantifican los valores de la constante de tiempo mediante la aplicación de la siguiente ecuación (5) para la curva de carga transitoria:

$$-\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = \frac{t}{RC} \quad (5)$$

Donde Q_0 es la carga del electrodo en el equilibrio, t es el tiempo de pulso. El producto $R \cdot C$ es equivalente a la constante de tiempo de relajación τ , siendo R y C la resistencia y la capacitancia del electrodo, respectivamente. La constante de tiempo ($\tau = RC$) se puede calcular a partir de la pendiente, donde la linealidad de esta ecuación es eficaz al menos para tiempos cortos.

Experimental

Para realizar el experimento de cronocoulometría se utiliza la misma celda de tres electrodos de tipo Swagelok® con electrodo preparado en forma de polvo. La cronocoulometría se realizó en un potencioestado multicanal *Biologic VMP*. Para este propósito, las celdas se someten a un pulso de 300 mV respecto al electrodo de referencia durante 120 segundos.

Espectroscopia de impedancia

Fundamento

La espectroscopia de impedancia es una técnica útil para conocer la resistencia interna del electrodo al proceso electroadsorción. La información se consigue al observar la respuesta electroquímica de los electrodos cuando se someten a un estímulo eléctrico. Dicha respuesta depende de factores tales como el electrolito, la concentración, porosidad y la composición de los electrodos.

Generalmente, la impedancia, $Z(f)$, se define como la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico, se suele expresar en forma de números complejos, siendo la parte real Z' y la parte imaginaria designada como Z'' . Entre las diferentes representaciones gráficas de los datos de espectroscopía de impedancia, la más común es la representación del diagrama de Nyquist, donde en el eje de abscisas se sitúan los valores de la parte real de la impedancia (Z') y en el eje de ordenadas los valores de la parte imaginaria con signo cambiado ($-Z''$).

El ajuste de los diagrama de Nyquist está basado en un circuito equivalente, tal que la geometría del perfil puede descomponerse en parámetros con sentido físico. La figura 6 muestra el circuito equivalente empleado en los ajustes realizados:

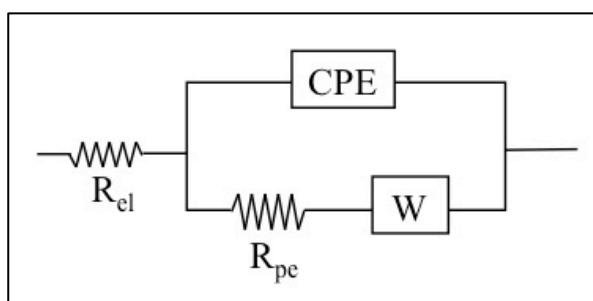


Fig. 6: Circuito equivalente utilizado para el ajuste de nuestros espectros de impedancia.

Donde R_{el} es la resistencia de la solución, R_{pol} es la impedancia de polarización, W es la impedancia Warburg y CPE es un elemento de fase constante y se utiliza para superar el comportamiento no ideal del electrodo.

En el caso de un supercondensador ideal, el diagrama de Nyquist está constituido por tres zonas bien diferenciadas: (i) zona de altas frecuencias, es atribuible a la resistencia a la migración de los iones en el seno de la disolución, donde comienza el diagrama; (ii) zona de frecuencias intermedias, representa la resistencia y efecto capacitivo debidos a la migración iónica a través de la interfase electrodo-electrólito creada dentro de la estructura porosa, se representa mediante un semicírculo; y (iii) zona de bajas frecuencias, que representa la resistencia a la difusión de las especies iónicas, se representa mediante una línea recta de pendiente aproximadamente 45° .

Experimental.

Para realizar el experimento de espectroscopia de impedancias se utilizó la celda de tres electrodos tipo *Swagelok*® con electrodo preparado en forma de polvo. Los espectros de impedancia electroquímica se registraron en un sistema *Autolab PGSTAT12*. Se aplicó una señal de voltaje de corriente alterna modulada de 5 mV frente al potencial de equilibrio sobre el rango de frecuencia de 25 kHz a 10 mHz.

Caracterización electroquímica del efecto desionizador

Preparación de electrodos en monolito

Los electrodos en monolito se preparan cortando piezas pequeñas, de 1cm² aproximadamente, a partir del monolito que resulta de la síntesis del aerogel o xerogel de carbono. Estas piezas se pulen hasta obtener un material de superficie plana y 2-3 mm de espesor, figura 7. Los electrodos finalmente se lavan en agua desionizada y se secan en estufa.

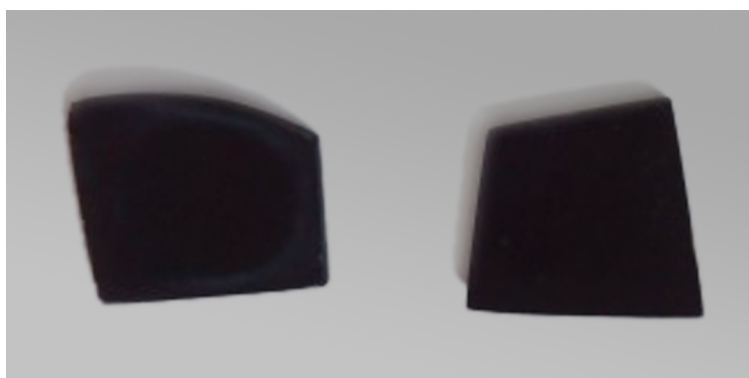


Fig. 7: Monolitos de aerogel de carbón activado.

Ensamblado de la celda del tipo batch.

Para los experimentos de desionización capacitiva se utilizaron los electrodos en forma de monolito que una vez limpios y secos se ensamblan entre dos laminas de titanio separados por una hoja de fibra de vidrio *Whatman*® para hacer una celda simétrica dentro de un baño cilíndrico que contiene la disolución iónica, cuyo volumen fue el mínimo para asegurar la inmersión completa de los electrodos, figura 8.

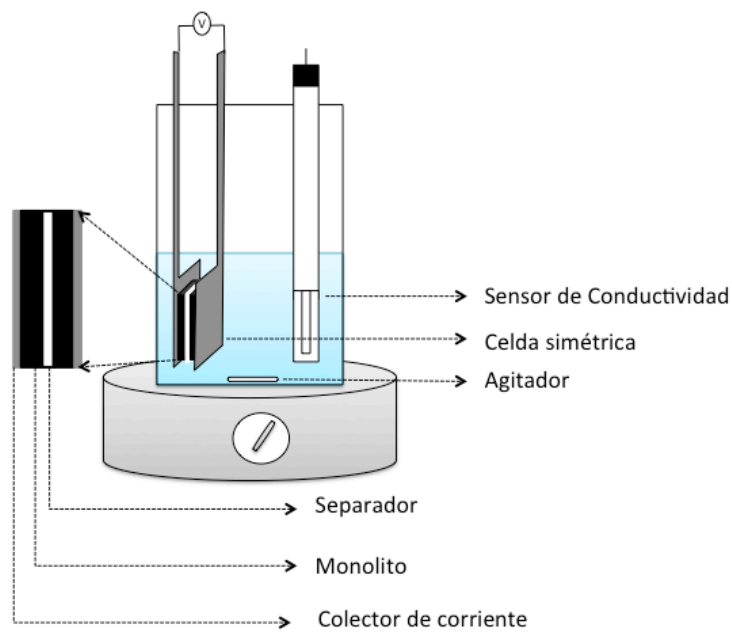


Fig. 8: Esquema del ensamblado de la celda simétrica para desionización capacitiva y montaje experimental del proceso.

Desionización capacitiva en régimen potencioestático

Fundamento

El proceso de desionización capacitiva realizado en este trabajo pretendió medir la capacidad de electroadsorción que poseen los diferentes materiales carbonosos empleados en forma de monolito. Para ello se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda simétrica sumergida en una disolución salina. Mediante el empleo de un conductímetro se mide la disminución de la conductividad de la disolución salina, que está directamente relacionada con la concentración de la disolución. Este procedimiento se denomina discontinuo (inglés, Batch).

Experimental

Los experimentos se realizaron en agitación continua para asegurar una difusión iónica adecuada. Los electrodos fueron cargados mediante la aplicación de diferentes pulsos de voltaje constante de 0.9, 1.2 y 1.5 V durante 150 minutos mediante un potenciostato *Arbin*. Por otro lado, la etapa de descarga se lleva a cabo a 0 V para el mismo período de tiempo. El cambio de la conductividad se monitorizó mediante el uso de un sistema de medición de conductividad *CrisonGLP 31* ($\pm 0.01\text{mS/cm}$) conectado a un ordenador con el software *ComLaboEasy*.

La capacidad de electroadsorción se calculó como la concentración molar de sal adsorbida por masa de electrodo usando la siguiente ecuación:

$$M = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (6)$$

siendo C_0 la concentración inicial de la disolución salina, C la concentración después del proceso de adsorción (mol/L), V es el volumen de la disolución (mL) y m la masa de los monolitos (g). Los valores de C y C_0 se calculan mediante una recta de calibrado con disoluciones de concentración conocida de NaCl.

La capacidad de desionización se normalizó de acuerdo a la masa del electrodo. También se registraron las curvas de relajación de corriente tras el pulso pontenciostático mediante el potenciostato *Arbin*, lo que permitió en algunos casos determinar la eficacia del proceso.

