



IV CAIM 2014

Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL AREA
MECANICA
DE LAS
INGENIERIAS

FoDAMI

MÉTODOS DE FORMACIÓN DE NANO Y MACROPOROS EN CARBONES NANOPOROSOS JERÁRQUICOS OBTENIDOS POR CARBONIZACIÓN DE RESINAS RESORCINOL-FORMALDEHIDO.

N. Gustavo Cotella,^{*1}, Rusbel Coneo Rodríguez¹, Angélica Baena Moncada¹, Juan Balach², Luciano Tamborini¹, Diego F. Acevedo¹, Gabriel A. Planes¹, Cesar A. Barbero¹.

^{*1} Programa de Nanomateriales y Mesomateriales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3, 5800 Río Cuarto, Argentina.

ncotella@ing.unrc.edu.ar

² Colloid Chemistry, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Postdam, Alemania.

RESUMEN.

Los carbones jerárquicos (macro/mesomicroporosos) son producidos por carbonización de resinas de resorcinol-formaldehido [1]. La nanoporosidad de las resinas se obtienen por distintos métodos: i) estabilización con nanopartículas de sílica monodispersas; ii) estabilización de nanopartículas de gel usando micelas catiónicas; iii) estabilización de nanopartículas de gel usando polielectrólitos catiónicos; iv) estabilización de nanopartículas de gel usando fibras celulósicas. La estabilización con micelas o polielectrólitos catiónicos permite ajustar la nanoporosidad.

De esta manera es posible obtener materiales de gran utilidad para la fabricación de supercapacitores. La presencia de nanopartículas submicrométricas o fibras micrométricas crean macroporos en el sólido nanoporoso [2]. Los macroporos permiten el fácil acceso de los iones a la superficie nanoporosa.

El proceso de carbonización es estudiado usando medidas dimensionales y termogravimetría acoplada con espectroscopía de masa. De esta manera se mide la contracción de la resina durante la carbonización y la naturaleza de los productos de la pirólisis. La macroporosidad es evaluada usando microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y nanotomografía por haz de iones (FIB). La nanoporosidad es evaluada usando TEM, SEM e isothermas de adsorción de nitrógeno.

Palabras Claves: carbón, nanoestructurado, nanotomografía, SEM, FIB.



IV CAIM 2014

Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL ÁREA
MECÁNICA
DE LAS
INGENIERÍAS

FoDAMI

1. INTRODUCCIÓN

Los carbones porosos son materiales de gran utilidad en adsorción de contaminantes, catálisis, almacenamiento electroquímico de energía, entre otras aplicaciones. [3]. Los métodos sintéticos de producción de carbones permiten adecuar la porosidad, creando microporos ($d < 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 < d < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d > 50 \text{ nm}$). De ese modo se pueden controlar el área superficial y el tamaño y distribución del poro que determinará transporte de masa de los analitos. Los estudios previos de la síntesis de carbones porosos por pirólisis de polímeros (resorcinol/formaldehído, RF) [2,3], demuestran que los geles de resina mantienen su nanoporosidad durante el secado convencional a través de la estabilización de las nanopartículas de resina por especies supramoleculares catiónicas. Se han utilizado como plantillas blandas especies orgánicas para la síntesis de carbono poroso. Entre ellos, las micelas moleculares, [4] y micelas poliméricas [5]. La fuente de carbono (precursor) se somete a un tratamiento térmico (pirólisis) a alta temperatura en ausencia de oxígeno para producir el carbono. El carbono poroso se puede obtener usando plantillas de tamaños nanométricos [6]. Dado que los materiales precursores son polímeros orgánicos, que contienen hidrógeno y oxígeno, además de carbono, la pirólisis implica la pérdida de masa y la contracción de volumen. Las plantillas blandas como los polímeros y los tensioactivos se eliminan de forma espontánea durante la pirólisis del carbono, por lo tanto no son necesarios tratamientos posteriores. Las plantillas duras como óxidos de sílice persisten a las altas temperaturas y deben ser eliminadas después de la pirólisis por ataque químico. En este proceso, el espacio inicialmente ocupado por las plantillas se transforma en los poros de los materiales carbonosos resultantes. Este proceso da como resultado en una copia inversa de la plantilla [7] demostrado así que las fibras micrométricas también estabilizan los nanoporos durante el secado [8]. De ese modo puede ser producido un material carbonoso de estructura porosa jerárquica (presentado macroporos y mesoporos). Dado que el objetivo principal de la investigación era producir materiales de electrodos para supercondensadores [9], aquí deben ser maximizadas la capacidad eléctrica y velocidad de respuesta. Mientras que la capacitancia depende principalmente de la superficie, la velocidad de respuesta está relacionada con la transferencia de masa dentro de los poros, que depende de la longitud y la tortuosidad de los poros. Una forma de superar este tipo de problemas consiste en la fabricación de carbones porosos jerárquicos, que tienen tanto macroporos como meso/microporos [10].

Es posible obtener carbones porosos usando plantillas duras de sílice [11], cubriendo la superficie de esta con una fina capa de carbono [12]. A continuación, la plantilla inorgánica se elimina por disolución [13]. Esta plantilla inorgánica debe tener una topología de poros interpenetrada, en caso contrario, se obtendrán solamente nanopartículas de carbono. Las nanopartículas inorgánicas también podrían ser utilizados como plantillas duras de carbono poroso. Para ello,



IV CAIM 2014

Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL AREA
MECÁNICA
DE LAS
INGENIERÍAS

FoDAMI

las nanopartículas se agregan en ópalos y se infiltra en el espacio intersticial entre las partículas un precursor orgánico. Las nanopartículas tienen que estar en contacto entre sí. De lo contrario, la plantilla no se puede retirar desde el interior del sólido.

Por otra parte, se ha demostrado que la contracción en volumen del carbono, alrededor de una plantilla dura durante la pirólisis induce la formación de mesoporosidad adicional, que sumada a los poros definidos por la plantilla dura, son capaces de crear un material de carbono de porosidad jerárquica [14]. De esa manera, el carbón poroso jerárquico se puede obtener en una sola etapa de pirólisis. Los materiales porosos (por ejemplo, de carbono) se caracterizan por lo general por la medición de la isoterma de adsorción de gases inertes (por ejemplo N_2). Se pueden evaluar el área superficial, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poro, utilizando nanotomografía basado en el corte de la muestra en rodajas finas del material poroso utilizando un haz de iones focalizado (FIB) de los iones de Ga. Las imágenes microscópicas de las superficies expuestas se toman con una emisión de campo de microscopio electrónico de barrido (FE-SEM). Las imágenes se reconstruyen sobre una imagen en 3D del sólido. Las rebanadas (eje z) puede ser tan delgadas como 10 nm y la resolución de la FE-SEM es cercana a 1 nm. [15].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA.

2.1 Síntesis de carbones porosos jerárquicos.

En este estudio fueron sintetizados geles precursores mediante policondensación sol-gel de resorcinol (R) con formaldehído (F) en presencia de un tensioactivo. El carbonato de sodio es usado como un catalizador básico. Se utilizó como estabilizadores de poros un tensioactivo catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) o un polielectrolito catiónico (policloruro de dialil, dimetilamonio) PDAMAC. Se prepararon las soluciones de los precursores del gel mezclando resorcinol, formaldehído (37% en peso), CTAB y, Na_2CO_3 y agua deionizada. En todas las muestras de la relación molar de resorcinol a formaldehído (R/F) se fijó en 0,5, la relación molar de resorcinol a carbonato de sodio (R/C) fue de 600 y la relación de resorcinol al agua (R/W) fue de 0,5 g / cm³. Para estudiar la influencia de las condiciones de policondensación sol-gel en las estructuras porosas de las muestras de carbón, la relación molar de resorcinol a CTAB (CTAB/R) se varió entre 0,08 y 0,12. Las mezclas se agitaron y se calentaron encima de la temperatura de Kraft del agente tensioactivo para promover la formación de micelas. A continuación, las muestras se polimerizaron por calentamiento a 70° C, en un sistema cerrado, durante 24 h para obtener geles orgánicos. Los geles orgánicos se secaron a presión ambiente y temperatura ambiente durante tres días. Finalmente, los geles secos se convierten en carbones



IV CAIM 2014

Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL ÁREA
MECÁNICA
DE LAS
INGENIERÍAS

FoDAMI

mesoporosos (PSM) por carbonización bajo un flujo de argón a 800°C con una velocidad de calentamiento de 40° C/h permaneciendo a 800° C durante 1 h.

2.2 Caracterización física.

Mediciones de porosidad mediante el método de adsorción-desorción de Nitrógeno se realizaron con un Autosorb-iQ Quantachrome a la temperatura del nitrógeno líquido, y el análisis de los datos se realizó con el software ASiQwinv 1.11. Área de superficie BET se calculó utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller. El volumen total de poros (V_{tot}) se estima a partir de la cantidad adsorbida a la presión relativa (P/P_0) de 0,984.

2.3 Caracterización morfológica.

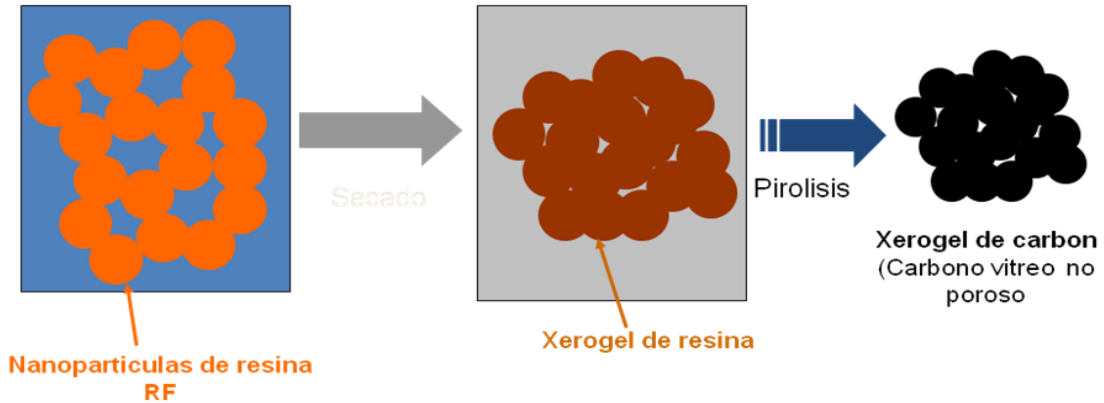
Se estudió la morfología de carbono mediante un estación de trabajo FIB-SEM de doble haz (FEI Helios NanoLab 600), equipado con una columna FIB que utiliza un haz de iones galio para erosionar en forma controlada el sólido en capas delgadas (> 10 nm). Después de cada remoción, la superficie se examina con un microscopio electrónico de emisión de campo (FE-SEM). La imagen tridimensional se reconstruye en base a las imágenes de las superficies obtenidas previamente.

2.4 Reconstrucción tridimensional y el análisis cuantitativo.

El principio general de la FIB-nt consiste en cortar rebanadas del material con la alta precisión con el fin de producir secciones transversales. La imagen de superficie de corte se obtiene con el FE-SEM. Posteriormente, con una distancia definida entre las rebanadas, se cortan sucesivamente con FIB y la imagen con SEM. Antes de tomar una sección transversal en la muestra, se depositó una capa de Pt inducida por haz de electrones en el área de investigación para evitar la erosión no deseada de iones inducida de la superficie y el borde de la sección transversal, y ayuda a reducir el efecto cortina. El proceso de formación de imágenes se realiza automáticamente mediante el software FEI Slice and View G2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Una manera de formar carbono poroso implica la producción de resinas precursoras porosas, tales como resorcinol-formaldehído (RF), que luego se convierten en carbono vítreo por carbonización. El aire ambiente de secado de geles de RF da resinas no porosas (xerogeles) por el colapso del gel debido a las fuerzas de tensión superficial en la interfase agua / aire durante el secado. (Esquema. 1).



Esquema 1. Formación de xerogel de carbón por secado convencional de resinas RF

Para evitar el colapso del gel, estos se secan usando líquidos supercríticos (aerogel) [16] o disolventes de baja tensión superficial (ambigel) [17]. En ambos casos, las pequeñas fuerzas de tensión superficial evitan el colapso de los poros del gel. Otra forma de obtención consiste en la sublimación del disolvente de los poros por liofilización de los geles (criogeles) [18]. Estos procedimientos son engorrosos. Por lo tanto, el uso de aditivos que mantienen la porosidad en condiciones de secado en el aire será ventajoso en el proceso de obtención de los carbones mesoporosos.

3.1 Uso de micelas catiónicas como estabilizadores de nanopartículas.

Es factible producir materiales inorgánicos mesoporosos ordenados con una distribución de tamaño de poro medida por técnicas de sol-gel y el uso de una variedad de micelas de moléculas de tensioactivo como plantillas [19]. De esta forma se producen en diversas composiciones, tales como óxidos (por ejemplo, sílice, alúmina, óxido de circonio, óxidos mixtos) por condensación de especies inorgánicas alrededor de los conjuntos de agregados auto-ensamblados de moléculas de tensioactivo en agua. A partir de la síntesis de RF orgánica de sol-gel de acuerdo con un mecanismo de reacción de condensación de hidrólisis, que es análoga a la síntesis de óxidos inorgánicos. En la preparación de resinas de RF porosas, las micelas de surfactante actúan como plantillas que se eliminan durante la carbonización. El material puede ser secado al aire sin contracción significativa, evitando el uso de disolventes orgánicos o fluidos supercríticos. Así sugerimos que el mecanismo real implica la estabilización de las nanopartículas de resina (cargado negativamente) por micelas catiónicas (cargadas positivamente). Esto se muestra en el esquema 2.



IV CAIM 2014

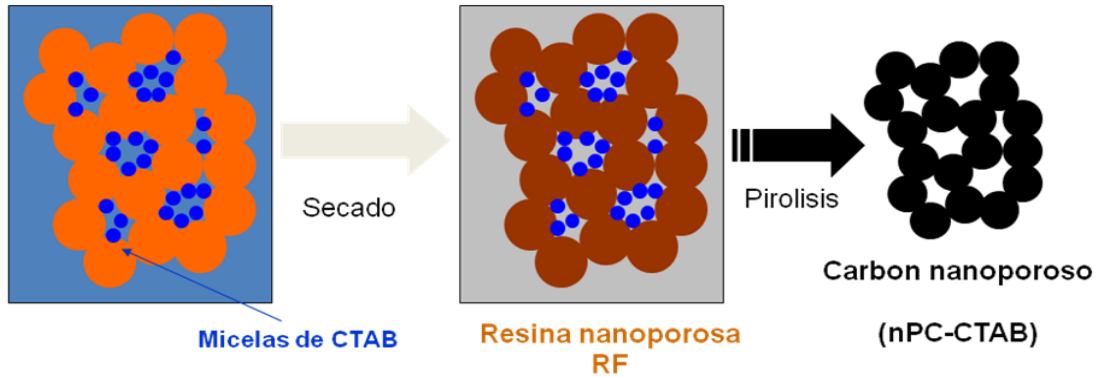
Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL AREA
MECANICA
DE LAS
INGENIERIAS

FoDAMI



Esquema 2. Formación de carbón nanoporoso por estabilización de resina RF usando micelas catiónicas.

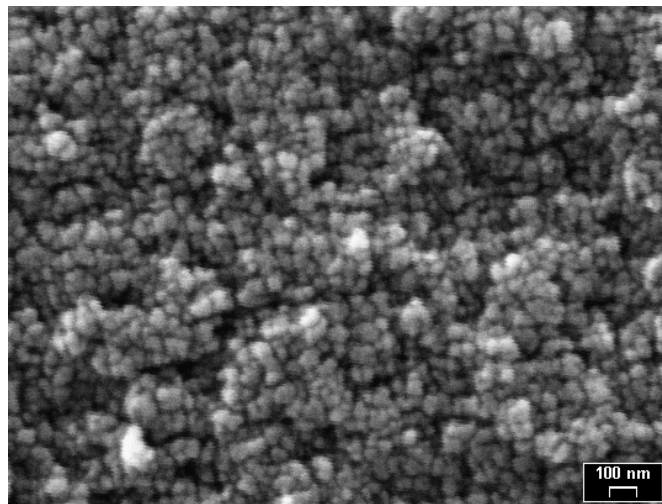
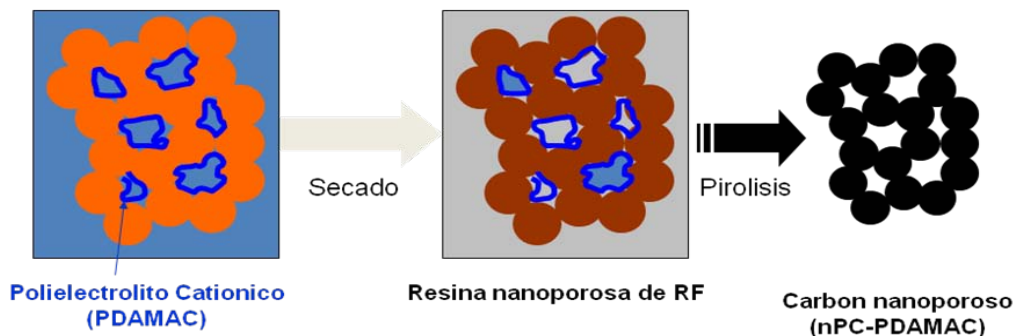


Figura 1. Micrografía SEM del carbono producido por carbonización de un resorcinol / formaldehído.

La resina puede ser secada en aire y luego carbonizada para producir carbono poroso (SSP = $670 \text{ m}^2/\text{g}$). Figura 1.

La superficie no muestra los grandes poros provenientes de un mecanismo de micela cilíndrica, pero presenta nanopartículas de carbono individuales con nanoporos intersticiales debido al uso de polielectrolito catiónico (PDAMAC) como estabilizador de nanopartículas. El mecanismo descrito en el Esquema 2 implica la estabilización de nanopartículas a través de la adsorción de las micelas catiónicas. Las pruebas con PDAMAC como estabilizador revelan que podrían alcanzarse elevadas porosidades mediante su uso. Esquema 3.



Esquema 3. Formación de un enlace carbono nanoporoso por la estabilización de la resina de RF utilizando un polielectrolito catiónico.

El tamaño de poro puede ser controlado alterando la relación de monómero / estabilizador.

La Figura 2 presenta una superficie de fractura de la muestra de carbono mediante micrografía SEM de la superficie producido por carbonización de un resorcinol/formaldehído (R/F: 0,5) de resina. La polimerización es catalizada por CO_3Na_2 (Catalizador / R: 0.005) en agua (agua/R: 10) utilizando un estabilizador ([PDAMAC]. = 0,0013 M). La resina se carboniza a 800 °C en atmósfera de Ar.

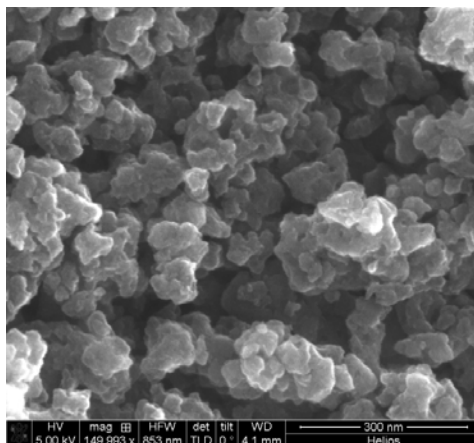
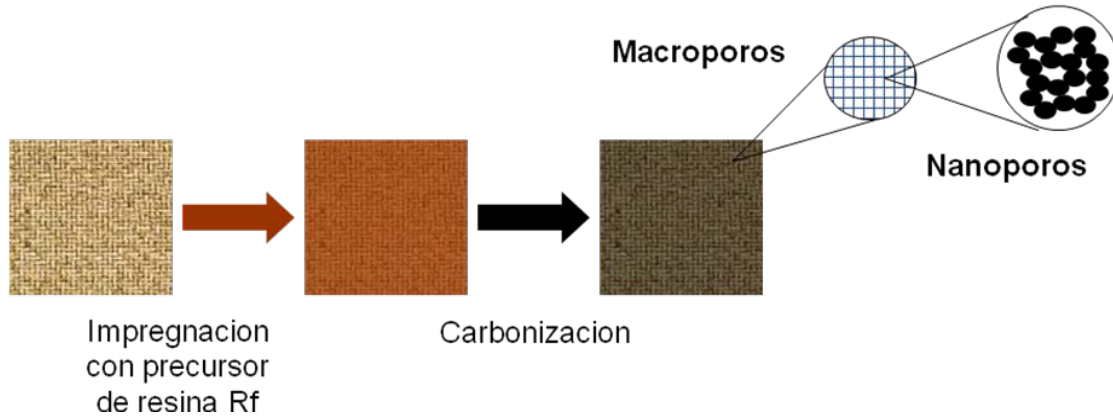


Figura 2. Micrografía SEM de la superficie de carbono producido por carbonización de R/F.

3.2 Uso de fibras de carbono poroso para producir carbones jerárquicos

Además de las moléculas, también se pueden utilizar para producir o mantener la porosidad en las resinas estructuras más grandes, como fibras de celulosa. La solución de monómero de resorcinol / formaldehído puede ser adsorbido sobre telas de fibra de celulosa y se cura en una resina.



Esquema 4. Síntesis de un carbono poroso jerárquico por carbonización de un paño de celulosa impregnada con resina de RF.

La presencia de la fibra crea macroporos de diversos tamaños dependiendo de la fibra), además también estabiliza los micro/mesoporos probablemente por los efectos de tensión superficial. De ese modo podría ser producido un material de carbono jerárquico espontáneo (teniendo macroporos y mesoporos) (Esquema 4). Los orificios en la tela y el espacio entre las microfibrillas otorgan al material macroporos (Figura 2), mientras que la estabilización de las nanopartículas por las fibras proveen los nanoporos.

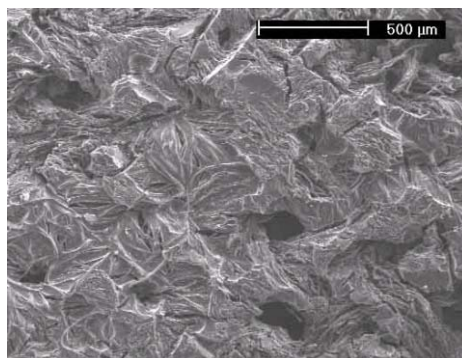


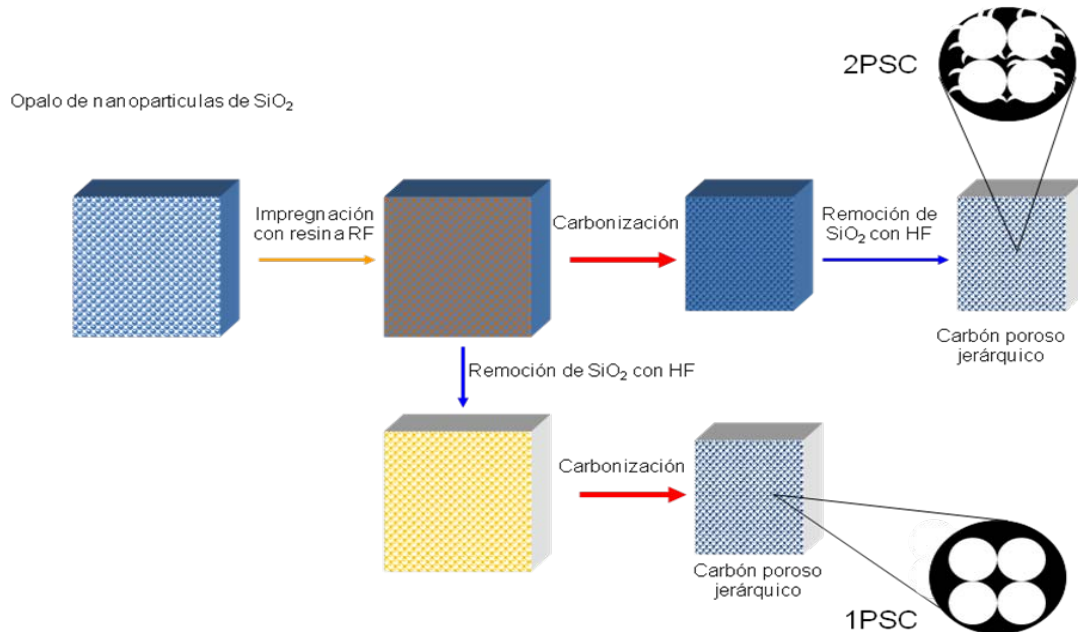
Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de un jerárquico de carbono producido por la resina RF carbonización adsorbido sobre un paño de celulosa abierto.

3.3 Uso de plantillas duras para producir carbón poroso jerárquico (HPC).

El carbono poroso se puede obtener usando plantillas de tamaños nanométricos [20]. Por otra parte, se mostró que la contracción volumétrica del carbono alrededor de una plantilla dura induce durante la pirólisis la formación de mesoporosidad adicional a los poros definidos por la



plantilla. El proceso da como resultado una copia inversa de la plantilla. Para producir carbono con una estructura abierta, se utilizaron nanopartículas de sílice como molde duro.



Esquema 5. Formación de carbono nanoporoso usando plantillas duras (nanopartículas SiO₂).

La imagen SEM de estas nanopartículas de SiO₂ revela la existencia de esferas casi monodispersas. Como se muestra en el Esquema 3, la plantilla dura se puede eliminar antes o después de la pirólisis. Realizando la eliminación antes de la pirólisis se produce un carbono con un tamaño de poro principal que está determinado por el tamaño de las nanopartículas plantilla, pero tiene en cuenta la contracción del 20-30% del material en caso de pirólisis. Si la plantilla se deja durante la pirólisis, la contracción del material sólido tiene que tener lugar en los espacios intersticiales entre las partículas. De ese modo, el sólido se microfractura y el carbono tiene al menos dos tamaños de poro, uno directamente relacionado con el tamaño de plantilla dura y otro mucho más pequeño, en el orden de mesoporos. Esquema 5.

En la figura 3 se observa una micrografía SEM de un carbono poroso sintetizado utilizando un ópalo de nanopartículas de SiO₂ (400 nm de diámetro) como plantilla dura. El corte se realiza mediante FIB de iones Ga. La dimensión lateral es de 5 micrómetros. Se destaca la naturaleza tridimensional abierta del carbono. El área de la superficie es de aprox. 650 m²/g, revelando que las microfracturas contribuyen en gran medida a la superficie activa.

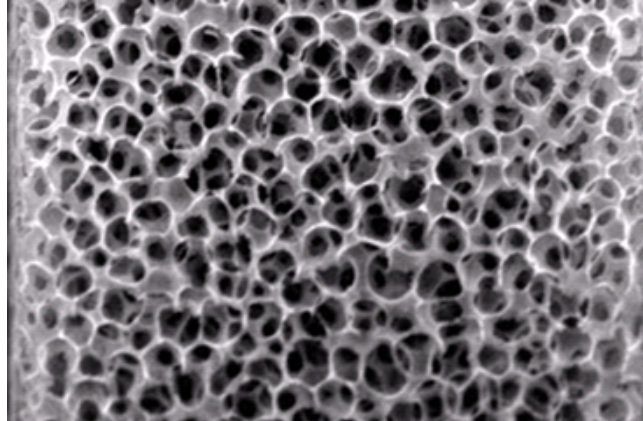


Figura 3. Micrografía SEM de un carbono poroso sintetizado utilizando un ópalo.

4. CONCLUSIONES.

Es posible fabricar carbones nanoporosos por pirólisis de resina (resorcinol/formaldehído) nanoporosas. La resina seca puede hacerse a partir de geles cuya porosidad natural se mantiene durante el secado. Esto puede lograrse por estabilización del gel mediante micelas de tensioactivos catiónicos (por ejemplo, CTAB) o polielectrolitos catiónicos (por ejemplo, PDAMAC). Fibras de celulosa de tamaño micrométrico capaces de estabilizar las nanopartículas, produciendo un carbono que tiene tanto macroporos (desde el espacio entre las fibras) y nanoporos (a partir de la estructura de las nanopartículas estabilizadas), por lo que se obtiene un carbono jerárquico.

Usando nanopartículas de dióxido de silicio como plantilla dura de la resina, es posible obtener materiales carbonosos que tienen principalmente uno o dos tamaños de poro. Cuando se retira la plantilla dura después de la pirólisis se producen dos tamaños de poro, debido a la contracción del sólido durante la carbonización (debido a la pérdida de átomos de H y O de la resina) alrededor de las nanopartículas duras crean microfracturas en el material. Por otro lado, si la sílice se elimina antes de la pirólisis, se obtiene sólo un tamaño de poro principal, relacionado con el tamaño de las nanopartículas de sílice.

La evaluación de la morfología de la estructura porosa requiere técnicas especiales como la nanotomografía con haces de galio (FIB-SEM).



IV CAIM 2014

Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL AREA
MECANICA
DE LAS
INGENIERIAS

FoDAMI

4. REFERENCIAS

- [1] Y. Deng, C. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, C. Wang, B. Tu, P.A. Webley, H. Wang, D. Zhao, Facile Synthesis of Hierarchically Porous Carbons from Dual Colloidal Crystal/Block Copolymer Template Approach, *Chem. Mater.*, Vol 19 3271-3277, 2007.
- [2] Z. Wang, F. Li, N.S. Ergang, A. Stein, Effects of Hierarchical Architecture on Electronic and Mechanical Properties of Nanocast Monolithic Porous Carbons and Carbon-Carbon Nanocomposites, *Chem. Mater.* Vol 18 pp 5543-5553. 2006.
- [3] A. Schaetz, M. Zeltner, W.J. Stark, Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations, *ACS Catalysis* Vol 2 pp 1267-1284. 2012.
- [4] I. Matos, S. Fernandes, L. Guerreiro, S. Barata, A.Ramos, J. Vital, The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels, *Microp. Mesop. Mater.*, Vol 92 pp 38-46 2006.
- [5] J. Jang, J. Bae, Fabrication of mesoporous polymer using soft template method, *Chem. Commun.* pp 1200-1202. 2005
- [6] Y. Deng, C. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, C. Wang, B. Tu, P.A. Webley, H. Wang, D. Zhao, Facile Synthesis of Hierarchically Porous Carbons from Dual Colloidal Crystal/Block Copolymer Template Approach, *Chem. Mater.*, Vol 19 pp 3271-3277 2007
- [7] B. Sakintuna, Y. Yürüm, Templated Porous Carbons: A Review Article, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 44 pp 2893-2902. 2005.
- [8] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, C.A. Barbero, Porous carbon-carbon composite replicated from a natural fibre *Chem. Commun.*, pp 5896-5898. 2005.
- [9] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, Vol 41 pp 797-828. 2012.
- [10] J. Balach, M. Bruno, N.G. Cotella, D.F. Acevedo, C.A. Barbero, Electrostatic self-assembly of hierarchical porous carbon microparticles *J. Power Sources.*, Vol 199 386-394. 2012.
- [11] A.F. Gross, A.P. Nowak, Hierarchical carbon foams with independently tunable mesopore and macropore size distributions, *Langmuir*, Vol 26 pp 11378-11383. 2010.
- [12] M-C. Chao, C. Chang, H.Ping Lin, C. Tang, C.Lin, Morphological control on SBA-15 mesoporous silicas via a slow self-assembling rate, *J. Mater. Sci.* Vol 44 pp 6453-6462 2009.
- [13] A.-H. Lu, F. Schüth, A Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials, *Advanced Materials*, Vol 18 pp 1793-1805 2006.



IV CAIM 2014

Cuarto Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
Resistencia Chaco - Rep. Argentina

FORO
DOCENTE
DEL AREA
MECANICA
DE LAS
INGENIERIAS

FoDAMI

- [14] A.M. Baena-Moncada, G.A. Planes, M.S. Moreno, C.A. Barbero, A novel method to produce a hierarchical porous carbon as a conductive support of PtRu particles. Effect on CO and methanol electrooxidation J. Power Sources, Vol 221 pp 42-48. 2013.
- [15] J Balach, F Miguel, F Soldera, DF Acevedo, F Mücklich, CA Barbero, A direct and quantitative image of the internal nanostructure of nonordered porous monolithic carbon using FIB nanotomography J Microsc., Vol 246 pp 274-278 2012.
- [16] R.W. Pekala. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, J Mater Sci. Vol 24pp 3221-3227. 1989.
- [17] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala, Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel. US Patent 5420168, 1995.
- [18] T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S.R. Mukai, H. Tamon H. Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres, Carbon Vol 40 pp 1345-1351. 2002.
- [19] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, Nature Vol 359 pp 710-712. 1992.
- [20] Y. Deng, C. Liu, T. Yu, F. Liu, F. Zhang, Y. Wan, L. Zhang, C. Wang, B. Tu, P.A. Webley, H. Wang, D. Zhao, Facile Synthesis of Hierarchically Porous Carbons from Dual Colloidal Crystal/Block Copolymer Template Approach, Chem. Mater., Vol 19 pp 3271-3277. 2007.