



Aplicación de los Métodos Electroquímicos a la Optimización de Materiales Carbonosos

Raúl Berenguer Betrián

Instituto Universitario de Materiales de Alicante. Universidad de Alicante.

Apdo. 99. E-03080 Alicante, España.

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials. Tohoku University.

2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

raul.berenguer@ua.es

1. La Electroquímica y los Materiales Carbonosos.

Debido a su extraordinaria versatilidad, tanto la tecnología electroquímica como los materiales carbonosos encuentran aplicación en numerosos campos de gran interés y la posibilidad de combinarlos abre un enorme abanico de posibilidades en áreas como la tecnología química, la analítica o la ciencia de materiales.

De hecho, el uso generalizado de materiales carbonosos en sistemas electroquímicos comenzó en el siglo XIX [1] y desde entonces, la aplicación y el estudio de los materiales carbonosos como electrodos o como electrocatalizadores o soporte de éstos en multitud de tecnologías electroquímicas relacionadas con el medio ambiente o la producción y/o almacenamiento de energía (supercondensadores, baterías, pilas de combustible, etc.), no ha parado de crecer.

Sin embargo, si se analiza con detenimiento el estado del arte en el que se cruzan estas dos grandes temáticas, uno puede darse cuenta de que su combinación ha sido unidireccional y se reduce casi exclusivamente al *empleo de los materiales carbonosos en el campo de la electroquímica*, para mejorarla y optimizarla en sus aplicaciones. De esta forma, hasta ahora el papel desarrollado por la electroquímica ha sido meramente el de técnica de caracterización [1-3] de los materiales carbonosos en sus aplicaciones electroquímicas. Como consecuencia, son pocos los trabajos en los que la electroquímica se haya utilizado con el objetivo contrario, es decir, el *empleo de las técnicas electroquímicas en el campo de los materiales carbonosos*, como herramientas capaces de mejorar sus propiedades y aplicaciones.

No obstante, y debido a su naturaleza química, los materiales carbonosos participan o se ven afectados frecuentemente, de una forma directa o indirecta, por multitud de procesos de oxidación y/o reducción durante su preparación, optimización, caracterización y/o su utilización en numerosas aplicaciones. En general, dichos procesos redox se deben a que entran en contacto con un agente oxidante o reductor en fase líquida o gaseosa, en muchos casos a elevadas temperaturas. Sin embargo, en estas condiciones tanto el poder oxidante de un agente químico determinado, como la extensión de las reacciones en las que participa, no pueden ser modulados ni controlados fácilmente.

De esta forma, la posibilidad de controlar los procesos redox de los materiales carbonosos es una gran oportunidad que la tecnología electroquímica, como herramienta más potente y versátil en el control de la cinética, extensión y selectividad de los procesos redox, no debe dejar escapar. Dicho grado de control se puede conseguir gracias a la selección del potencial o programa/método electroquímico aplicado y a que el tratamiento puede ser iniciado o

interrumpido inmediatamente. Además, el reactivo involucrado es el electrón (la electricidad), el cual se suministra fácilmente in-situ a través de una fuente de corriente continua (Figura 1), por lo que no necesita ninguna manipulación ni transporte, ni genera subproductos de reacción y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por todos estos motivos, las condiciones de reacción pueden reproducirse con elevada precisión [4].

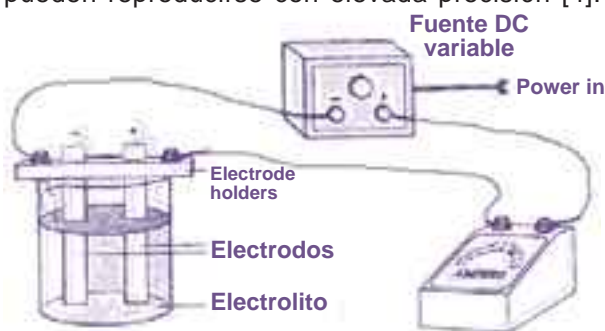


Figura 1. Esquema general de los elementos necesarios para aplicar la tecnología electroquímica a los materiales carbonosos.

Considerando las numerosas aplicaciones de los materiales carbonosos y la gran versatilidad de la electroquímica como tecnología capaz de controlar los procesos redox, resulta necesario llevar a cabo una investigación mucho más exhaustiva de su acoplamiento para determinadas aplicaciones. Con esta necesidad en mente, el objetivo de mi Tesis Doctoral fue llevar a cabo un estudio fundamental de dos ejemplos de este acoplamiento, como la regeneración electroquímica y la modificación electroquímica de los carbones activados.

2. Regeneración electroquímica de carbones activados

La adsorción en carbones activados (CAs) constituye una de las mejores tecnologías disponibles para la eliminación no destructiva de compuestos orgánicos [5]. Por otro lado, la tecnología electroquímica para el tratamiento (destrucción) de contaminantes constituye una de las alternativas más limpias y respetuosas con el medio ambiente [6].

Considerando el creciente precio y consumo del CA [7], la viabilidad presente y futura de la tecnología de adsorción con CA en su multitud de aplicaciones estará determinada por la adopción de un conjunto de actuaciones más económicas, respetuosas con el medio ambiente y sostenibles. Sin lugar a dudas, la regeneración y posterior reutilización del carbón activado usado se considera una de las opciones más rentables y necesarias. En el caso de los carbones activados empleados para la adsorción de contaminantes, el objetivo de la regeneración es devolver al material adsorbente saturado su capacidad de adsorción original (Figura 2), pero con la mínima alteración posible tanto del material carbonoso como de sus propiedades químicas, físicas o texturales.

Los dos métodos de regeneración más utilizados son la regeneración térmica [8,9], por su elevada eficiencia, y la regeneración química [10,11], porque se realiza in-situ y es el más económico. No obstante, éstos son caros o no son lo suficientemente eficientes, respectivamente, por lo que resulta necesario desarrollar métodos más eficaces y rentables de regeneración de carbón activado para su implantación a nivel industrial. La regeneración electroquímica se presenta como una alternativa prometedora [12-15], con destacables ventajas tanto económicas, como tecnológicas y medioambientales frente a las tecnologías convencionales. Entre ellas, destaca que permite regenerar el CA in-situ, con un consumo energético menor.

Mediante el método electroquímico, el CA saturado es regenerado en el interior de una celda electrolítica y actúa bien como electrodo o bien como un lecho de partículas en contacto con el electrodo, además del electrolito. Durante la electrolisis, el campo eléctrico suministrado potenciostática o galvanostáticamente favorece la regeneración del adsorbente y el potencial del electrodo permite la recuperación, la destrucción o la modificación de los contaminantes en otros menos peligrosos.

El estudio detallado de la regeneración electroquímica de un CA granular comercial (Waterlink Sucliff Carbon 207A, pHPZC = 9, Mesh: 12 x 20) saturado con fenol en diversas condiciones [14] ha mostrado que el tipo y pH del electrolito, la polaridad del electrodo, la separación o no de compartimentos, la intensidad de corriente, el tiempo de regeneración y el ánodo empleado influyen significativamente en la eficiencia de regeneración (ER) y en la recuperación de la porosidad del CA saturado.

En primer lugar, el pH del **electrolito** afecta en gran medida el equilibrio de adsorción de fenol, pues determina la carga de los grupos funcionales superficiales del adsorbente (según su pHPZC), y la disociación del adsorbato (según su pKa), afectando a las interacciones electrostáticas (atracción o repulsión) adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato. Dicho tipo de interacciones explican también el efecto de la **polaridad del electrodo** en el proceso de regeneración, considerando en este caso el signo de la polarización del CA y la carga eléctrica del adsorbato. Estos resultados indican que el adsorbato participa en un equilibrio de *electroadsorción-electrodesorción* (1) (Figura 3), en el que la polaridad del electrodo favorece o dificulta el desplazamiento del equilibrio de electroadsorción del fenol hacia la desorción.

El efecto de la **intensidad de corriente** en el proceso de regeneración puede analizarse a partir de la Figura 4.a. La disminución de la concentración de fenolato a tiempos de electrolisis prolongados sugiere que, tras su desorción del CA, esta especie es transformada electroquímicamente, es decir, existe una etapa de reacción electroquímica acoplada al proceso principal de desorción. Lo mismo sucede en el caso de la regeneración catódica, donde el fenol también puede ser oxidado indirectamente por el H_2O_2 electrogenerado durante la electroreducción del oxígeno disuelto en disolución. De hecho, la presencia de p-benzoquinona en el espectro UV-Vis del electrolito tras 2 h de electrolisis (Figura 4.b.), y su incremento gradual con el tiempo acompañado de una disminución de las bandas características del fenolato, indican que la oxidación electroquímica de fenolato genera moléculas tipo quinona.

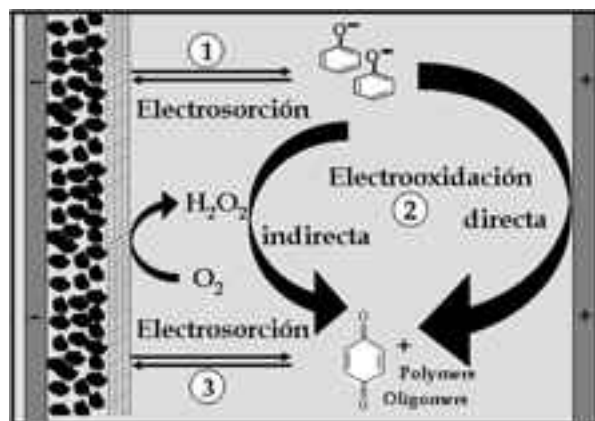


Figura 3. Mecanismo general de regeneración electroquímica de CA saturado con fenol. Ejemplo de la regeneración catódica en NaOH en una celda sin dividir.

Cuando la concentración de fenolato decrece a causa de la *oxidación electroquímica* (2), directa en el ánodo y/o indirecta en el cátodo, el equilibrio de electroadsorción es desplazado hacia la desorción de fenolato, favoreciendo la regeneración. Este efecto está muy relacionado con la **separación o no de compartimentos**, ya que el transporte del fenolato desorbido hasta el contraelectrodo puede estar habilitado (celda sin dividir) u obstaculizado (celda dividida), permitiendo o impidiendo, por la tanto, la reacción electroquímica adicional en el contraelectrodo. No obstante, la oxidación favorece la regeneración siempre que el CA no sea bloqueado por los productos de oxidación (oligómeros, productos poliméricos y quinonas), los cuales pueden también electroadsorberse en el CA. Así, la *electroadsorción de los productos de electrooxidación*



Figura 2. Esquema del proceso de saturación de un CA, durante el tratamiento de un efluente con contaminantes, y su posterior regeneración.

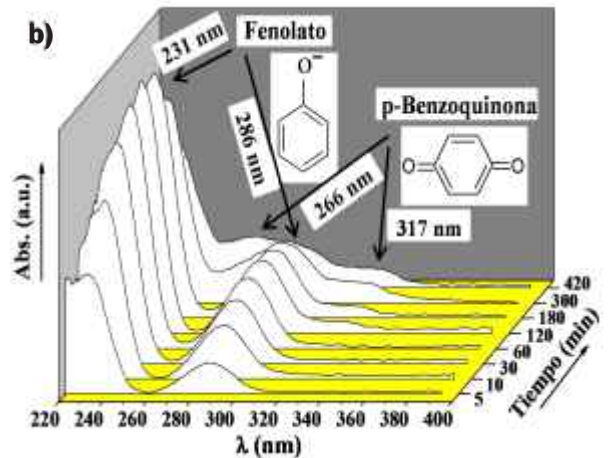
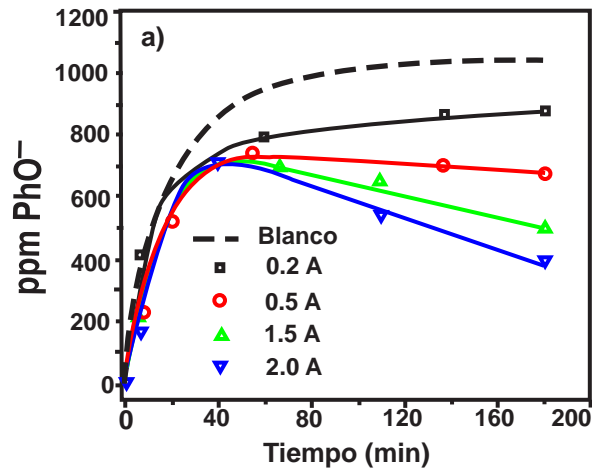


Figura 4. (a) Efecto de la corriente aplicada en los perfiles tiempo-concentración de fenol (tratamiento anódico en celda dividida) y (b) espectros UV-Vis del electrolito NaOH 0,5 M a diferentes tiempos (tratamiento catódico en célula sin dividir a 0,2 A).

(3), debe ser considerada también en el mecanismo de regeneración electroquímica de CA (Figura 3).

Considerando todos los efectos comentados, los mejores resultados tanto de la ER como la recuperación de la porosidad, han sido obtenidos para la regeneración catódica en NaOH 0,5 M, durante 3 h, a 1,0 A en una configuración de celda sin dividir. Esto se debe a una combinación de diversos factores, los cuales producen una desorción de fenol más favorecida a causa de unas condiciones favorables de electrodesorción y migración, y a la asistencia de la electrooxidación, tanto en el ánodo como en el cátodo, combinada con una baja readsorción de los productos de oxidación. Los valores de ER cerca del 80 % están de acuerdo con los publicados por otros autores para la regeneración electroquímica de compuestos aromáticos [12]. Por otro lado, también se han obtenido buenos resultados para las regeneraciones anódicas, en el mismo electrolito, a las menores intensidades de corriente debido posiblemente a la menor cantidad de productos de oxidación que bloquea la superficie del CA.

Para estimar la eficiencia e idoneidad del método de regeneración electroquímica se llevaron a cabo, con fines comparativos, experimentos de regeneración térmica y química con el mismo CA saturado en las mismas condiciones [15]. Como se puede observar (Fig. 5 y Tabla 2), la regeneración química del CA estudiado produce valores de ER un 20 % menores que los obtenidos mediante la

térmica y la electroquímica en sus condiciones óptimas, mientras que las recuperaciones de la porosidad conseguidas son considerablemente bajas. Destaca que las regeneraciones térmica y electroquímica consiguen valores de ER similares (80–85 %) y que para ello, la regeneración térmica necesita temperaturas superiores a 600 °C. La caracterización textural muestra que la regeneración catódica es el tratamiento más efectivo en la recuperación de la porosidad (84 %), siendo más efectivo incluso que el tratamiento térmico a la temperatura más elevada (77%). Consecuentemente, se puede concluir que, desde un punto de vista fundamental, la regeneración electroquímica es más eficiente que las regeneraciones térmica y química.

3. Modificación electroquímica de la química superficial de carbones activados

La generación de grupos oxigenados superficiales (GOS) en los materiales carbonosos, es muy importante en multitud de sus aplicaciones [5,16-18]. En este sentido, dadas las diversas desventajas que presentan los métodos convencionales de modificación y funcionalización, entre las que destacan su baja selectividad y grado de control, resulta necesario llevar a cabo una investigación mucho más exhaustiva y profunda en métodos y herramientas que permitan un mayor control de la concentración y naturaleza de los GOS en los materiales carbonosos y, por tanto, la optimización y adecuación de sus propiedades químicas para el diseño de materiales con aplicaciones específicas.

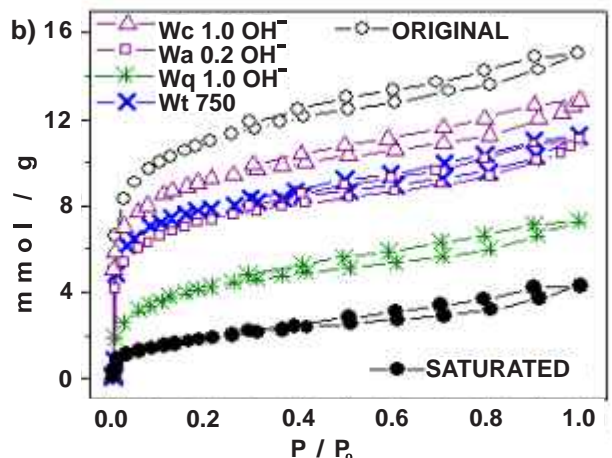
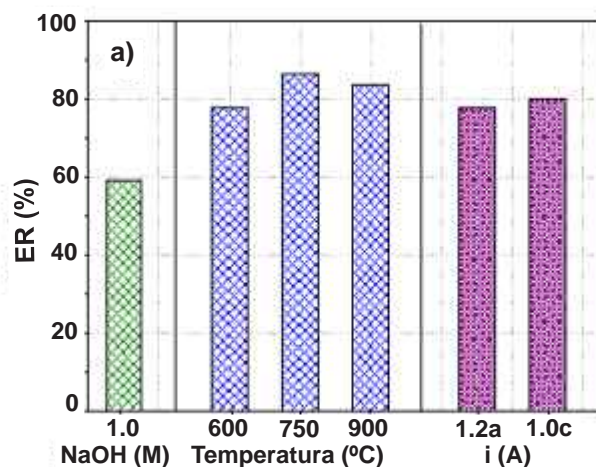


Figura 5. Comparación de (a) las ERs y (b) las isotermas de N₂ (recuperación de la porosidad) de CA regenerado en las condiciones óptimas de cada método de regeneración estudiado.

Muestra	SBET (m ² /g)	VDR (N ₂) (cm ³ /g)	VDR (CO ₂) (cm ³ /g)
W	875	0,37	0,29
Wsat	145	0,05	0,09
Wq1.0OH ⁻	350	0,14	0,15
Wt600	560	0,23	0,17
Wt750	635	0,27	0,20
Wt900	675	0,28	0,21
Wa0.2OH ⁻	585	0,26	0,12
Wc1.0OH ⁻	735	0,32	0,19

Tabla 1. Caracterización textural de las muestras de CA original (W), saturado (Wsat) y regenerado en las condiciones óptimas de cada método de regeneración estudiado (q = química, t = térmica, a = anódica, c = catódica, n° = concentración (M), temperatura (°C) o intensidad (A), y OH = NaOH).

Esencialmente, el método electroquímico de modificación [19-21] se basa en la reacción de oxidación o reducción que experimenta un material carbonoso cuando se somete a un potencial o corriente eléctrica aplicados directamente sobre dicho material o indirectamente a través de otro electrodo con el que se pone en contacto. Además, la modificación electroquímica puede ser directa, cuando es consecuencia del potencial eléctrico alcanzado, e/o indirecta, cuando se produce por la acción de especies generadas electroquímicamente in-situ durante el proceso.

A. Gran versatilidad y control de la química superficial

Como se puede observar en las Figuras 6.a. y 6.b., el tratamiento anódico del CA granular (W) produce un incremento de sus grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO, y, por tanto, su oxidación. El grado de oxidación aumenta, progresivamente y de un modo controlado, con la intensidad de la corriente y con el tiempo de tratamiento (ver también en Tabla 2), siendo estos dos parámetros los que determinan, para un electrolito y un ánodo determinado, la cantidad de

grupos introducidos.

Dicha oxidación anódica es el resultado de la combinación de las oxidaciones directa (polarización) e indirecta, por las especies oxidantes electrogeneradas en los diferentes electrolitos (radicales hidroxilo, Cl₂, etc.). Así, en medio NaCl, el tratamiento anódico causa el mayor grado de oxidación de los tres electrolitos estudiados, debido a la electrogeneración de cloro (Cl₂) y/o radicales cloro [20]. En este sentido, la naturaleza del electrodo y del electrolito empleado (Figuras 6.c. y 6.d.) juegan un papel determinante en la actividad electrocatalítica para la generación de especies oxidantes y/o de reacciones paralelas competitivas (es decir en la eficiencia de la oxidación) [21].

Finalmente, el tratamiento catódico muestra también gran versatilidad [20]. Por un lado, dicho tratamiento permite la oxidación catódica (indirecta) a través de peróxido y otras especies oxidantes formadas a partir de la electro-reducción del oxígeno disuelto en el electrolito. Por otro lado, en ausencia de oxígeno o cuando la polarización negativa es óptima, el tratamiento catódico permite reducir el contenido en grupos oxigenados.

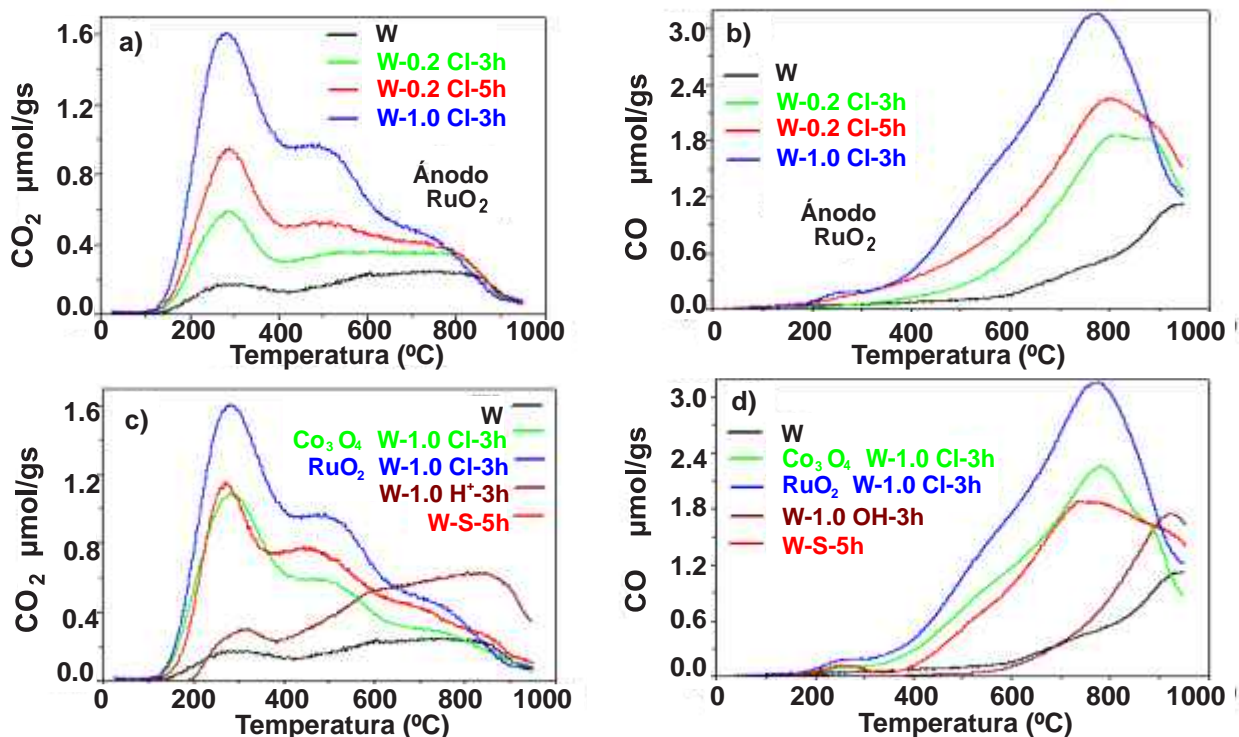


Fig. 6. Perfiles DTP de las muestras de CA original (W) y las tratadas química (S = (NH₄)₂S₂O₈) o anódicamente en diferentes condiciones (electrodos = RuO₂ o Co₃O₄; n° = intensidad (A), Cl = NaCl, OH = NaOH y H+ = H₂SO₄)

B. Mayor eficiencia y selectividad que los métodos tradicionales

En general, y a partir de la comparación entre los resultados obtenidos por ambos métodos de oxidación (Tabla 2 y Fig. 6.c. y 6.d.), se puede decir que, para tiempos de tratamiento similares (entre 2 y 3 h), el tratamiento anódico en NaCl puede producir grados de oxidación en el CA (W) mucho mayores que el tratamiento químico con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, que es el agente químico que en el presente estudio ha mostrado mayor poder oxidante (en comparación con H_2O_2 y HNO_3). Así, durante un tratamiento de 3 h, los ánodos más eficientes (RuO_2 y $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$) producen a 0,5 A un grado de oxidación similar al que produce el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 h; y el que produce el RuO_2 a 1,0 A es incluso superior al que produce el mismo agente químico en 24 h (las condiciones químicas más agresivas estudiadas en este trabajo) [21].

Como se puede observar en las Figuras 6.c. y 6.d., la forma de los perfiles DTP, tanto los de CO_2 como los de CO, de las muestras modificadas electroquímicamente varía sensiblemente dependiendo de la naturaleza del electrolito. Las diferencias en los perfiles DTP indican que la estabilidad térmica y, consecuentemente, naturaleza de los GOS generados es muy diferente. Por el contrario, la similitud de los perfiles entre las muestras modificadas anódicamente en NaCl, donde existe una gran contribución de la oxidación indirecta mediante especies oxidantes, y la tratada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ indica que la oxidación química aumenta generalmente el mismo tipo de grupos oxigenados y que, por tanto, es menos selectiva. Así, además de poder controlar el grado de oxidación, el método electroquímico permite también controlar, en cierto grado, la cantidad y proporción de los diferentes tipos de GOS, mostrando, por tanto, mayor selectividad.

C. Cinética y mecanismo de oxidación

La Fig. 7. presenta una comparación de la evolución con el tiempo de la cantidad de GOS generados por ambos métodos de oxidación. Los resultados obtenidos muestran que, para este CA (W), la velocidad de formación (Gt-G0) de GOS con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ es mayor en los instantes iniciales y a continuación disminuye y parece estabilizarse con el tiempo. Sin embargo, mediante el tratamiento anódico el incremento de grupos con el tiempo y, por tanto, la velocidad de oxidación, es aproximadamente constante desde los instantes iniciales [21].

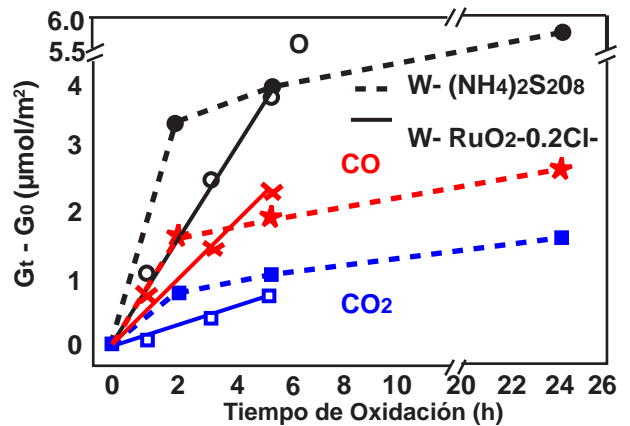


Fig. 7. Formación de O y de grupos que se descomponen dando CO y CO_2 con el tiempo durante la oxidación química: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y anódica en NaCl a 0,2 A.

Como muestran los datos de la Tabla 2, tanto el método químico como el anódico producen un mayor incremento relativo de los GOS que se descomponen dando CO que los que lo hacen dando CO_2 , de forma que ambos tratamientos conllevan un incremento del cociente CO/CO_2 con respecto al del CA original. Seguidamente, si las condiciones de oxidación se hacen más severas, el incremento del cociente CO/CO_2 disminuye progresivamente (oxidación química) o parece estabilizarse (anódica). A partir de la variación de estos cocientes se ha propuesto como mecanismo de oxidación, para ambos tipos de tratamiento, que sobre los sitios libres superficiales se fijan grupos que se descomponen dando CO_2 se forman por oxidación de los grupos tipo CO ya existentes o de los que se van fijando con el tiempo. Sin embargo, los incrementos de los cocientes CO/CO_2 que produce la oxidación anódica son mayores que los de la química (Tabla 2). De acuerdo con este mecanismo, estos resultados indican que, a pesar de ser un proceso inicialmente más lento (Fig. 7), la oxidación anódica genera una mayor proporción de grupos que se descomponen dando CO y, por tanto, que la oxidación afecta a los sitios libres superficiales en mayor grado que en el caso de la oxidación química. Estas tendencias sugieren que el proceso de oxidación electroquímica es más homogéneo, progresivo y controlado que el de oxidación química [21].

4. Conclusiones y perspectivas futuras

Los resultados presentados en este trabajo han mostrado el gran potencial de la tecnología electroquímica para la optimización de los materiales carbonosos en algunas de sus aplicaciones. Así, la

Muestra	CO µmol/g	CO ₂ µmol/g	O µmol/g	CO/CO ₂
W	418	393	1204	1.06
WRuO ₂ a0.2Cl ⁻ 1h	1280	443	2166	2.89
WRuO ₂ a0.2Cl ⁻ 3h	1700	793	3286	2.14
WRuO ₂ a0.2Cl ⁻ 5h	2350	1110	4570	2.12
WRuO ₂ a0.5Cl ⁻ 3h	2270	1170	4610	1.94
WRuO ₂ a1.0Cl ⁻ 3h	3270	1760	6790	1.86
W-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -2h	1870	1130	130	1.65
W-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -5h	2070	1320	4710	1.57
W-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -24h	2630	1820	6270	1.45

Tabla 2. Cuantificación de grupos oxigenados desprendidos en los experimentos DTP. Comparación oxidación anódica (NaCl) vs. química ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

regeneración electroquímica de CA permite obtener elevadas eficiencias de regeneración y recuperaciones de la porosidad, mejorando incluso las prestaciones de los métodos convencionales. Por otro lado, el estudio de la modificación electroquímica de los carbones activados ha revelado que, en general, variando las condiciones del proceso, el método electroquímico permite la modificación selectiva tanto de la naturaleza como de la cantidad de los grupos oxigenados superficiales. Así, además de poder generar mayores cantidades de grupos oxigenados y de ser más eficiente, es más homogéneo, progresivo y controlado que el de oxidación química convencional.

Finalmente, los resultados más recientes han demostrado que dicho control en la generación de grupos oxigenados se traduce en su optimización para determinadas aplicaciones, por lo que la técnica electroquímica se presenta como una tecnología prometedora para la preparación de materiales carbonosos con propiedades específicas. El próximo objetivo es, por tanto, continuar estudiando la modificación electroquímica de otros materiales carbonosos, en especial, aquellos con estructura altamente ordenada y la optimización de sus propiedades en diversas aplicaciones, como los supercondensadores, la catálisis o la adsorción de contaminantes.

Agradecimientos

Quisiera expresar mis más sinceros agradecimientos a mis directores de Tesis, Emilia Morallón y César Quijada, a los profesores Diego Cazorla, Takashi Kyotani y Hiroto Nishihara y a mis compañeros Juan Pablo Marco e Ito Hiroyuki, por su gran contribución a la realización de este trabajo.

Referencias

- 1 K. Kinoshita. Carbon: electrochemical and physicochemical properties. New York: Wiley (1988).
- 2 J.P. Randin, in Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, VOL. VII, A.J. Bard, Ed., Dekker, New York, NY (1976).
- 3 B.E. Conway, in Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer Academic/Plenum, New York (1999).
- 4 D. Pletcher, F.C. Walsh. Industrial electrochemistry. Chapman and Hall (1990).
- 5 F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martín-Gullón, E. Grulke. Chemistry and physics of carbon, Vol.27. Marcel Dekker: New York; (2001) 1-66.
- 6 C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro. Chem. Soc. Rev. 35 (2006), 1324–1340.
- 7 Roskill. Metals and minerals reports. The Economics of Activated Carbon, 8th ed.; Roskill: London, U.K., 2008.
- 8 C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, J.P. Joly, M.V. López-Ramón, M.A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín. Carbon 33 (1995) 1417-1423.
- 9 C.O. Ania, J.A. Menéndez, J.B. Parra, J.J. Pis. Carbon 42 (2004) 1383-1387.
- 10 R.J. Martin, W.J. Ng. J. Water Res. 18 (1984) 59-73.
- 11 C.C. Leng, N.G. Pinto. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2024-2031.
- 12 R.M. Narbaitz, J. Cen. Water Res. 28 (1994) 1771-1778.
- 13 M. García-Otón, F. Montilla, M.A. Lillo-Ródenas, E. Morallón, J.L. Vázquez, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 319-325.
- 14 R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon 48 (2010) 2734-2745.
- 15 R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Energy Fuels 24 (2010) 3366-3372.
- 16 B.R. Puri. Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York. 6 (1970) 191-282.
- 17 F. Rodríguez-Reinoso. Carbon 36 (1998) 159-175.
- 18 M.J. Bleda-Martínez, A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Carbon 43 (2005) 2677-2684.
- 19 S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald. Langmuir 13 (1997) 1332–1336.
- 20 R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon 47 (2009) 1018-1027.
- 21 R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon (2011), doi:10.1016/j.carbon.2011.10.025.