

SÍNTESIS DE XEROGELES MONOLÍTICOS DE CARBÓN CON IMPREGNACIÓN IN-SITU DE NÍQUEL

Jaime Ávila ^{1*}, Diego Camargo-Trillos ¹, Elizabeth Pabón ², Farid Chejne ¹

1: Escuela de Procesos y energía, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

2: Escuela de Química, Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia

* Contacto: jaavilaa@unal.edu.co

RESUMEN

Se realizó un análisis de sensibilidad de la sustitución parcial de catalizador carbonato de sodio (C) por acetato de níquel (Ac-Ni) sobre las características texturales e impregnación in situ de níquel en xerogel monolítico de carbono. Se evaluaron diferentes relaciones molares resorcinol/catalizador carbonato de sodio (R/C) entre 600-1000 añadiendo Ac-Ni entre 1,5% - 3,0% de Ni. A los xerogeles se les realizó la caracterización textural por fisisorción N₂ (-176°C) y adsorción de yodo. El xerogel obtenido usando como catalizador carbonato de sodio presenta un área superficial específica BET de 474 m²/g. La sustitución parcial del carbonato de sodio por acetato de níquel permitió el aumento del área específica hasta 694 m²/g. El análisis de sensibilidad por adsorción de yodo muestra que la relación R/C y composición de Ni tienen efecto positivo en el aumento del área superficial del soporte.

Palabras Clave: *Xerogeles de carbono, Impregnación, Níquel*

ABSTRACT

A sensitivity analysis of the partial replacement of sodium carbonate catalyst (C) by nickel acetate (Ac-Ni) over textural characteristics and the in-situ doped of nickel in monolithic carbon xerogel was performed. The molar ratios of resorcinol / sodium carbonate (R / C) from 600 to 1000 with addition of (Ac-Ni) nickel mass percentage from 1.5% to 3% were evaluated. Gas adsorption N₂ (-176 °C) and iodine adsorption were used for textural characterization of carbon xerogels. The sodium carbonate catalyzed xerogels presented specific surface areas BET of 474 m²/g. Partial replacement of sodium carbonate by nickel acetate allowed the increase of the specific area until 694 m²/g. A sensitivity analysis of the iodine adsorption shows that the ratio R/C and % Ni have positive effect on the increase in surface area of the support.

Keywords: *Carbon xerogels, Impregnation, Nickel*

1 INTRODUCCIÓN

La capacidad de adsorción, actividad catalítica y almacenamiento de energía de los materiales porosos, es fuertemente dependiente de su estructura superficial interna o características texturales [1]. Los xerogeles, aerogeles y criogeles de carbono son materiales porosos versátiles [2]. La síntesis de estos materiales involucra la policondensación de una solución (sol) formando un gel orgánico a través de tratamiento térmico y catalítico, para su posterior secado y

carbonización. En la ruta de síntesis, los parámetros como composición de precursores, reactante, catalizador y otros parámetros [3-5] afectan la composición, estructura y textura de los geles de carbono. El secado constituye un paso importante en la conservación de la estructura original del gel (la meso y macro porosidad) [6-7]. A diferencia de los aerogeles y criogeles, en los xerogeles la eliminación de solvente se da en condiciones subcríticas, presión atmosférica y temperatura entre 50 - 100°C [7] generando un menor costo para su producción; lo que conlleva a un interés científico creciente en la búsqueda de nuevas formulaciones de xerogeles de carbono, que permitan su aplicación como adsorbentes, soportes y capacitores [7-11].

En los últimos años se ha estudiado el efecto como catalizador y/o director estructural de metales como Fe, Co, Cu, Ni y Pt entre otros sobre las propiedades de textura de xerogeles de carbono [9, 12-14]. Moreno-Castilla *et al.*, evidenciaron la importancia de metales como Fe y Co para la generación de estructuras macroporosas, mientras que metales como Ni y Co dirigen los xerogeles hacia materiales mesoporosos [8].

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la sustitución parcial del catalizador carbonato de sodio por acetato de níquel (Ac-Ni) sobre las características texturales de xerogeles monolíticos de carbono y la impregnación in-situ del níquel sobre la superficie del material para obtener un material con mejores propiedades adsorbentes o de soporte catalítico.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Los xerogeles monolíticos de carbono fueron sintetizados por policondensación de resorcinol (R) – formaldehído (F), utilizando agua (W) como solvente, con una relación molar R/F de 0.5 y R/W de 0.08 [2,7]. Se utilizó como catalizador el carbonato de sodio (C) y acetato de níquel (Ac-Ni). La relación de resorcinol/catalizador R/C y porcentaje másico de níquel inicial (%Ni) en base seca fue estudiado por medio de un diseño de experimentos exploratorio tipo factorial 2^k ($k=2$). (Ver tabla 1).

Tabla 1. Relaciones molares del diseño experimental 2^2

Muestra	R/C	%Ni inicial
A	1000	3
B	1000	0
C	600	3
D	600	0
E	800	1.5
F	800	0

La síntesis del sol fue realizada usando moldes de vidrio los cuales fueron sellados herméticamente para su tratamiento térmico. La policondensación fue realizada a temperatura ambiente 25°C/24h, seguido por un primer tratamiento térmico a 50°C/24 h, y un segundo tratamiento térmico a 80°C por 5 días para la formación del gel. El gel obtenido es sometido a intercambio de solvente con acetona a 50°C. Los geles fueron secados a 90 °C/12 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Los xerogeles orgánicos son carbonizados bajo flujo de

nitrógeno ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas con una velocidad de calentamiento de $1.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. (Ver figura 1)

Las muestras fueron caracterizadas por adsorción de N_2 usando el equipo Micromeritics ASAP 2020, a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ y usando aproximadamente 0.1 g de muestra. La muestra se desgaseificó a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo vacío (ca. 10^{-6} mbar)/12 h. La adsorción de yodo se realizó bajo la norma NTC-4467. Además se analizaron las fases cristalinas del níquel impregnado en los materiales por difracción de rayos X (DRX) marca Panalytical Ref. XPert Pro MPD con ánodo de Cu y filtro de Ni.

Un análisis estadístico del diseño factorial fue realizado para evaluar el tipo de efecto, tendencia, efectos significativos, estimación superficie respuesta y análisis de varianza para el modelo de regresión producida por la impregnación con níquel y sustitución del catalizador Na_2CO_3 sobre las características texturales y morfológicas de los xerogeles monolíticos de carbono.

3 RESULTADOS

Los xerogeles monolíticos de carbono fueron obtenidos en forma de placa y cilindro como se ilustra en la figura 1, evidenciando que al ser sometidos a carbonización conservan su forma original.

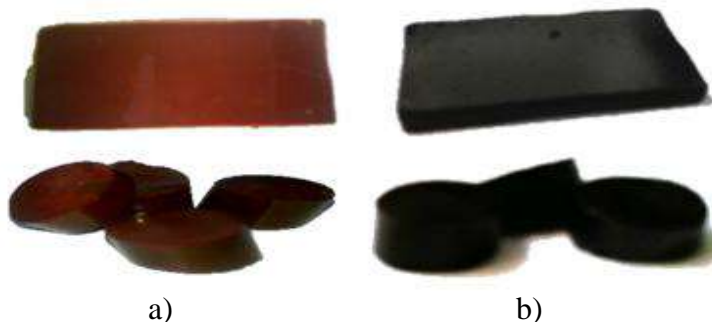


Figura 1. Fotos de xerogeles monolíticos a) geles orgánicos b) xerogeles de carbono.

La isoterma de adsorción de N_2 de los xerogeles dopados con Ni son del tipo IV según clasificación IUPAC, característica de un material mesoporoso. En la figura 2 se presenta una isoterma de adsorción-desorción típica para las muestra A y C con diferente relación R/F. En la Tabla 2 se presentan las características texturales de los monolitos carbonizados, los cuales muestran áreas superficiales (S_{BET}) entre $474\text{-}694 \text{ m}^2/\text{g}$. Los valores obtenidos son superiores a los reportados para xerogeles [14] y aerogeles [2] de carbono, en condiciones experimentales similares.

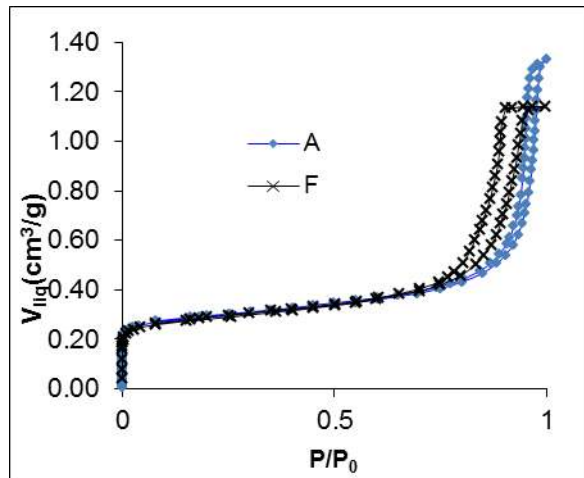


Tabla 2. Características texturales de los xerogeles de carbono

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$W_o(N_2)$ (cm^3/g)	Índice de Yodo (mg/g)
A	694	0.271	920
B	-	-	799
C	633	0.252	868
D	-	-	744
E	-	-	869
F	474	0.250	815

Figura 2. Isoterma de Adsorción – desorción de N_2 para las muestras A y F

La comparación del volumen de microporo estimado por Dubinin-Radushkevich de las muestras A, C y F, muestran que la sustitución parcial de carbonato de sodio con acetato de níquel no genera un efecto significativo sobre esta característica textural del xerogel. La variación en el área superficial pueda ser asociada a cambios en el volumen de mesoporos. Asimismo, se evidencia un ligero incremento del área superficial con el porcentaje de níquel (%Ni) inicial.

Los patrones de DRX registrados para los xerogeles monolíticos de carbono A y C son presentados en la figura 3. Se muestran tres picos con importante intensidad en la posición 2θ a 44.5 y 51.2 y 76.2 los cuales son asociados a la presencia de níquel en las fases cristalinas (111), (200) y (220) respectivamente, generado por la impregnación in-situ del níquel sobre los xerogeles de carbono.

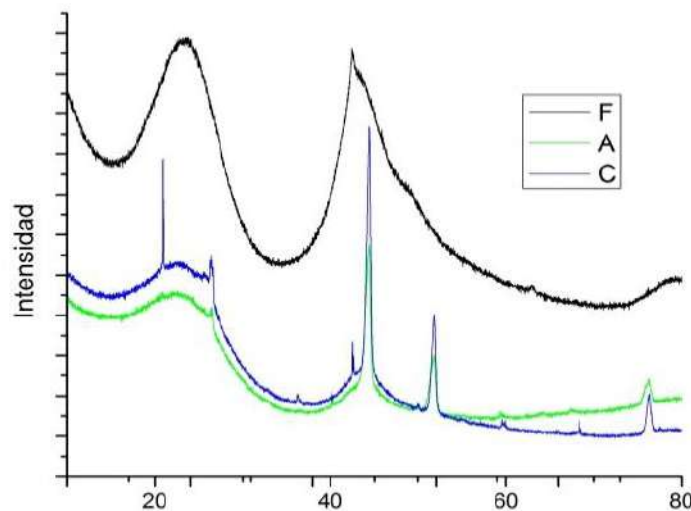


Figura 2. Patrones de DRX medidos para las muestras A, C y F

Se realizó un análisis estadístico de las muestras A hasta la E. La muestra F constituye el xerogel sin níquel. La adsorción de yodo se realizó con el propósito de establecer el efecto de los factores de síntesis sobre el área superficial específica de los xerogeles de carbono. El área superficial de materiales de carbono puede ser relacionada de manera directa con el índice de yodo. La respuesta de la adsorción de Yodo se modeló a través de una función lineal con un análisis ANOVA del diseño factorial 2^2 . Los resultados obtenidos del análisis ANOVA muestra que la única variable significativa sobre el área superficial del xerogel de carbono fue el porcentaje de níquel %Ni (con un estadístico de prueba $p < 0,0242$). El diagrama de Pareto muestra que el efecto significativo corresponde a la variación del %Ni, con el cual se confirma que el porcentaje de níquel es el factor que más influencia el cambio textural para la síntesis del xerogel de carbono.

En la Figura 4 se muestra la superficie de respuesta de las variables en las propiedades texturales por adsorción de yodo para los monolitos. La relación R/C añadiéndole Ac-Ni presenta efectos positivos sobre la adsorción de yodo. La mayor sensibilidad de la variable de respuesta corresponde a una mayor pendiente, dada en el %Ni impregnado en el material. Se evidenció que el acetato de níquel como catalizador permite acelerar el proceso de gelificación del sol y modifica la superficie del material, pudiendo éste ser aprovechado en aplicaciones que incluyan mejoras sobre las propiedades físicas de transporte y almacenamiento de energía

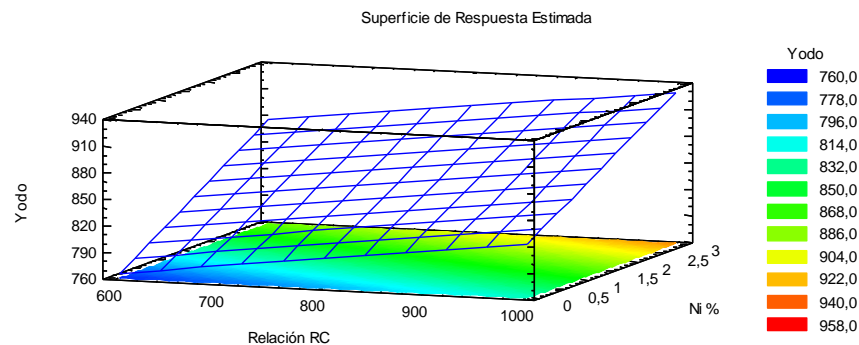


Figura 4. Superficie de respuesta de la adsorción de yodo

4 CONCLUSIONES

Se logró un incremento significativo del área superficial de xerogeles monolíticos de carbono con la sustitución parcial de carbonato de sodio por Acetato de níquel (1-3%). Asimismo, el análisis estadístico realizado muestra que el incremento del porcentaje Ni permitió un aumento gradual del área superficial.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el financiamiento para realizar la investigación. Proyecto DIME 20201009525.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Moreno-Castilla, M. B. Dawidziuk, F. Carrasco-Marín, and Z. Zapata-Benabithé. “Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from resorcinol and pyrocatechol using boric and oxalic acids as polymerization catalysts,” *Carbon*, vol. 49, no. 12, pp. 3808–3819, 2011.
2. D. A. Camargo, “Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles COVs sobre materiales microporosos para el tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales.” Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2011.
3. J. Z. H. Sun, H. Wang, “Preparation and characterization of nickel–titanium composite xerogel catalyst for CO₂ reforming of CH₄” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 73, pp. 158–165, 2007.
4. A. H. Moreno, A. Arenillas, E. G. Calvo, J. M. Bermúdez, and J. a. Menéndez. “Carbonisation of resorcinol–formaldehyde organic xerogels: Effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 111–116, Mar. 2013.
5. S. Morales-Torres, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, and F. Carrasco-Marín, “Structural characterization of carbon xerogels: From film to monolith,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 153, pp. 24–29, 2012.
6. K. Kraiwattanawong, H. Tamon, and P. Praserttham, “Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 138, pp. 8–16, 2011.
7. D. F. Jiménez, “Aerogeles Monolíticos de carbono como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX),” Universidad de Granada, 2006.
8. C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, A.F. Perez-Cadenas. “Physicochemical Surface Properties of Fe, Co, Ni , and Cu-Doped Monolithic Organic Aerogels,” *Langmuir*, vol. 19, no. 20, pp. 5650–5655, 2003.
9. Z. Liu, C. Lv, and X. Tan, “One-pot synthesis of Fe, Co and Ni-doped carbon xerogels and their magnetic properties,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, no. 9, pp. 1275–1280, 2013.

10. C. Moreno-Castilla and F. J. Maldonado-Hódar, “Carbon aerogels for catalysis applications: An overview,” *Carbon*, vol. 43, no. 3, pp. 455–465, 2005.
11. X. Lu, J. Shen, H. Ma, B. Yan, Z. Li, M. Shi, and M. Ye, “A cost-effective way to maintain metal-doped carbon xerogels and their applications on electric double-layer capacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 201, pp. 340–346, 2012.
12. L. Zubizarreta, J. A. Menéndez, N. Job, J. P. Marco-Lozar, J. P. Pirard, J.J. Pis, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, and A. Arenillas, “Ni-doped carbon xerogels for H₂ storage,” *Carbon*, vol. 48, no. 10, pp. 2722–2733, 2010.
13. S. Chandra, S. Bag, R. Bhar, and P. Pramanik, “Effect of transition and non-transition metals during the synthesis of carbon xerogels,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 138, no. 1–3, pp. 149–156, 2011.
14. J. M. Skowroński and M. Osińska, “Effect of nickel catalyst on physicochemical properties of carbon xerogels as electrode materials for supercapacitor,” *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 3, pp. 911–918, 2012.