

# **EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> PARA LA PRODUCCIÓN SIMULTÁNEA DE HIDRÓGENO Y NANOTUBOS DE CARBÓN**

M. L. Hernández-Pichardo\*, M. A. Valenzuela, S. P. Paredes, C. Díaz, F. Escamilla.

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. IPN S/N  
Zacatenco, 07738 México, México

\*Tel (5255)5729-6000, Fax (5255)5586-2728, mhernandezp@ipn.mx

## **RESUMEN**

Se estudió la producción simultánea de hidrógeno y nanotubos de carbón mediante la descomposición catalítica de metano (DCM) empleando catalizadores de Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, sintetizados por los métodos de impregnación y coprecipitación tanto convencionales como asistidos por ultrasonido. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), Raman y microscopía electrónica de transmisión (HRTEM). Se observó que el tratamiento del soporte con ultrasonido combinado la adición del Ni vía impregnación favorece la producción de hidrógeno y nanotubos en la DCM a 500 °C. Los resultados indican que la síntesis de los catalizadores vía coprecipitación genera un mayor número de partículas de Ni encapsuladas, tanto por el soporte como por el carbón al final de la reacción, mientras que la incorporación del Ni por impregnación favorece la producción de hidrógeno y la formación de CNTs de pared múltiple.

PRESENTACIÓN EN POSTER

## 1.- Introducción

En la actualidad existe una crisis mundial de energéticos tanto en el sector de los hidrocarburos como en el sector eléctrico, por lo que se busca favorecer la generación de tecnologías para producir energías renovables. En los últimos años, ha habido mucho interés en la producción de hidrógeno para generación de electricidad en las celdas de combustible las cuales son consideradas como una fuente potencial de energía renovable y sustentable ya que no producen emisiones contaminantes [1].

Actualmente el hidrógeno se obtiene principalmente mediante reformación de hidrocarburos con vapor de agua, sin embargo, el  $H_2$  obtenido por esta ruta no es apto para aplicaciones directas en algunas celdas combustibles debido al envenenamiento de las mismas que produce el CO. Entre las posibles fuentes de hidrógeno el metano sigue siendo una buena opción debido a que es muy abundante, limpio y se puede convertir fácilmente a hidrógeno mediante descomposición catalítica, mediante la cual se produce  $H_2$  libre de CO y  $CO_2$ , además de que se reduce la temperatura a la cual ocurre el craqueo térmico del metano:  $CH_4(g) \rightarrow 2H_2(g) + C(s)$  [2,3].

Otra ventaja de la descomposición catalítica del metano (DCM) es la producción de nanofibras y nanotubos de carbono (CNTs), los cuales han llamado la atención por sus múltiples aplicaciones como componentes electrónicos, nanosensores, soportes para catalizadores y como soportes electrocatalíticos para celdas de combustible [4,5].

Se han reportado varios trabajos en la DCM en diferentes catalizadores de Ni como  $Ni/Al_2O_3$ ,  $Ni/TiO_2$ ,  $Ni/ZrO_2$  y mayormente en  $Ni/ZrO_2-CeO_2$  debido a la alta reactividad del Ni sobre este soporte [6-10]. En todos estos estudios se han reportado catalizadores activos para la producción de hidrógeno, sin embargo la desactivación de los mismos sigue siendo un problema fundamental de los catalizadores para la DCM.

Las propiedades catalíticas de los mismos se pueden mejorar mediante el proceso de síntesis. En este sentido se ha encontrado que el uso del ultrasonido (US) en la preparación de catalizadores tiene considerables ventajas como: rendimientos más altos, reducción de los períodos de inducción de las reacciones, reducción de los tiempos de síntesis, disminución del tamaño de partícula, aumento de la superficie específica y limpieza de superficies, además de que las materias primas pueden ser utilizadas sin purificación

preliminar [11]. Por lo que en este trabajo se estudiaron diferentes métodos de síntesis asistidos con ultrasonido como un nuevo método de síntesis, con el objeto de estudiar el efecto de los diferentes métodos de preparación sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores de Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en la DCM para producir hidrógeno y nanotubos de carbón.

## 2.- Condiciones experimentales

### *Síntesis de los catalizadores*

Se sintetizaron cuatro catalizadores de 15%w Ni soportados en circonia-ceria en los que el Ni se depositó por dos métodos diferentes: coprecipitación e impregnación, con y sin pretratamiento de ultrasonido, los cuales se describen en la tabla 1.

*Tabla I. Catalizadores de Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sintetizados por los diferentes métodos*

<b>Catalizador</b>	<b>Método de depósito del Ni</b>	<b>Pre-tratamiento</b>
<i>NZC-CC</i>	Coprecipitación	Convencional
<i>NZC-CU</i>	Coprecipitación	Ultrasonido
<i>NZC-IC</i>	Impregnación	Convencional
<i>NZC-IU</i>	Impregnación	Ultrasonido

Los óxidos mixtos de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (80 wt.% ZrO<sub>2</sub>-20 wt.% CeO<sub>2</sub>) que se emplearon como soportes se prepararon por coprecipitación asistida por surfactante. Estos materiales se prepararon a partir de cloruro de circonilo ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y nitrato de cerio (III) hexahidratado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. El surfactante empleado fue una solución acuosa 0.4 M de bromuro de cetil-trimetil amonio (CTAB). Las soluciones acuosas de cloruro de circonilo y nitrato de cerio se mezclaron en concentraciones adecuadas con la solución de surfactante para obtener una relación molar surfactante-circonia igual a 2 y la mezcla se mantuvo en agitación por 1 h a 60 °C. Posteriormente se llevó a cabo la coprecipitación empleando NH<sub>4</sub>OH a pH 11. Todos los reactivos fueron suministrados por Aldrich.

Los precipitados se manejaron con diferentes pre-tratamientos: añejamiento convencional por 16 h a 80 °C y pre-tratamiento en ultrasonido con una potencia de 25 KHz durante 1 h a

temperatura ambiente. Posterior al pre-tratamiento, el precipitado se lavó en repetidas ocasiones empleando agua destilada y se secó a 110 °C por 16 h. Finalmente los polvos obtenidos se calcinaron en aire estático a 800 °C por 4 h.

Para el catalizador sintetizado por coprecipitación la solución precursora de Ni ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se precipitó con el cloruro de circonilo y el nitrato de cerio, mientras que para el catalizador preparado por impregnación el Ni se depositó por impregnación después de la calcinación del óxido mixto y se calcinó a 800 °C por 3h en aire estático.

#### *Caracterización de los catalizadores*

Los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  se caracterizaron empleando diversa técnicas. Para la caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX) se empleó un equipo Bruker-Axs D8 Discover equipado con un detector bidimensional GADDS (General Area Detector Diffraction Systems), usando la radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$  (40 kV, 40 mA), para la medición como para la evaluación de los patrones de difracción. Las imágenes de alta resolución y la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai 20, a 200 kV. Las imágenes se obtuvieron con una cámara CCD y se analizaron con el software Digital Micrograph de GATAN. En la composición elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), se utilizó un espectrómetro EDAX acoplado al microscopio electrónico de transmisión. Los análisis Raman se efectuaron empleando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon equipado con un detector CCD usando un láser de 633 nm.

Finalmente los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR con un detector de conductividad térmica. La reducción se llevó a cabo en 50 mg de muestra desde 30 a 900 °C (10 °C/min) empleando una mezcla 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .

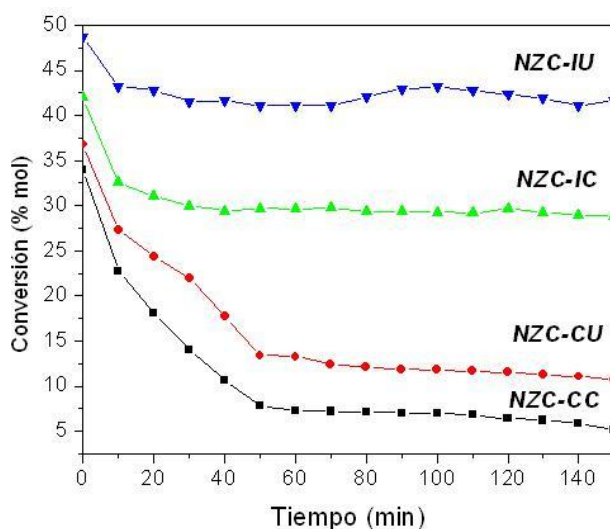
#### *Evaluación catalítica*

Los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  se evaluaron en la descomposición catalítica del metano, la cual se llevó a cabo en un equipo de reacción (Advanced Scientific Designs, RXM-100), el cual consiste de un microreactor de acero inoxidable en forma de U. El suministro de la

mezcla gaseosa ( $\text{CH}_4\text{-Ar}$ ) se realizó mediante controladores de flujo másico. La reacción se evaluó a 500 °C y presión atmosférica a partir de una mezcla de 10%  $\text{CH}_4$  -90% Ar en volumen. El hidrógeno producido y el metano remanente se analizaron mediante un cromatógrafo en línea (Agilent 6890) equipado con una columna capilar Molosieve (Perkin Elmer), un detector de conductividad térmica ( $\text{H}_2$ ) y un detector de ionización de flama ( $\text{CH}_4$ ) acoplados en serie. Se utilizaron 100 mg de catalizador en todas las pruebas, y previamente se redujo in situ a 500 °C por 1 h empleando hidrógeno puro con un flujo de 20  $\text{ml min}^{-1}$ .

### 3.- Resultados y discusión

Los resultados de la actividad catalítica de los materiales de  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  sintetizados por los diferentes métodos se muestran en la Figura 1. Se puede observar que los catalizadores preparados por impregnación (NZC-IU y NZC-IC) presentan mayor conversión de metano hacia hidrógeno y carbón que aquellos preparados por coprecipitación (NZC-CU y NZC-CC) con una conversión máxima inicial de 48.7 % de catalizador pretratado con ultrasonido, así como una mayor resistencia a la desactivación.



*Figura 1. Actividad catalítica de las muestras de  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  preparados por diferentes métodos en la DCM a 500 °C.*

En este sentido, se observa también que aquellos catalizadores tratados con ultrasonido durante la síntesis incrementan su actividad respecto a aquellos que no recibieron este

pretratamiento, por lo que se llevó a cabo la caracterización de los mismos par buscar posibles modificaciones en sus características fisicoquímicas producidas por los diferentes métodos de síntesis.

Los difractogramas de los catalizadores se muestran en la Figura 2. La identificación de las fases cristalinas por DRX indica que ambos métodos de síntesis llevan a la formación del óxido mixto  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$  en fase tetragonal con las difracciones principales en  $2\theta = 30, 35, 50$  y  $60$ , sin reflexiones correspondientes a la ceria o a la circonia, indicando la formación de una solución sólida, ya que no hay segregación de estos óxidos simples en estos materiales.

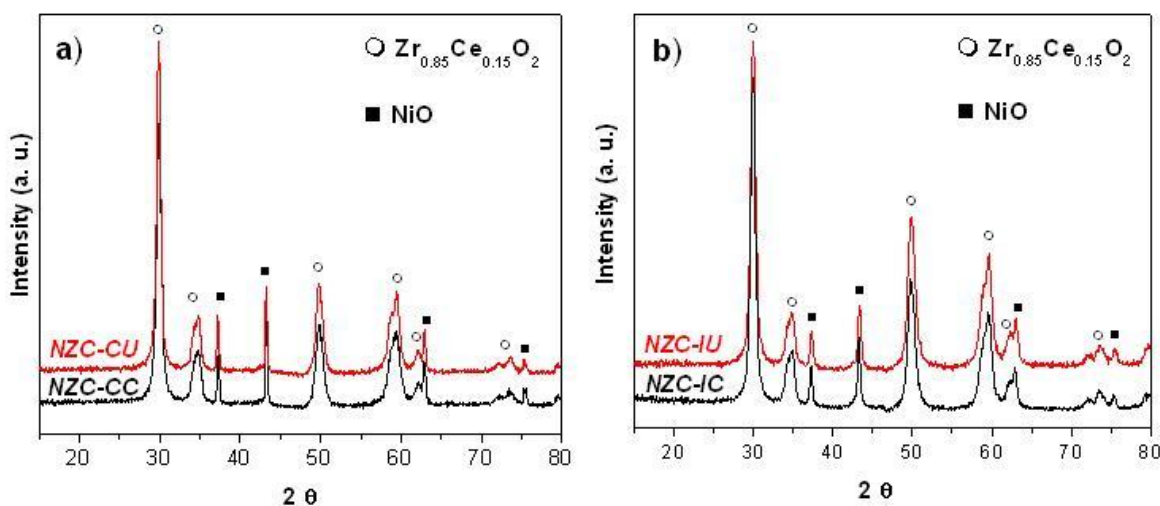


Figura 2. Identificación de las fases cristalinas de los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  sintetizados por diferentes métodos: a) Coprecipitación y b) Impregnación.

Se observa además la formación del óxido de níquel con reflexiones en  $2\theta = 37, 43$  y  $63$ . Todos estos catalizadores presentan características cristalinas similares, sin embargo se observa que los catalizadores sintetizados por coprecipitación presentan picos ligeramente más delgados del NiO, lo que sugiere que este método genera un tamaño de partícula mayor, probablemente debido a que la precipitación simultánea del Ni con el óxido mixto circonia-ceria impide una mayor dispersión del NiO. Sin embargo, en todos los casos estas reflexiones son muy delgadas indicando que mediante ambos método de síntesis se obtienen un tamaño de partícula de NiO muy grande. Las mediciones del tamaño de

cristalito calculadas con la ecuación de Scherrer indican que se obtiene un tamaño promedio de aproximadamente 29 nm.

Por otro lado, la caracterización de los catalizadores después de reacción por Raman, HRTEM y DRX muestran la presencia del óxido mixto  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  así como la formación del carbón amorfo y el  $\text{Ni}^0$  (salvo en Raman, ya que éste último no presenta actividad en Raman). La Fig. 4 muestra los espectros Raman de los catalizadores empleados en la descomposición catalítica de metano a 500 °C, sintetizados por impregnación. En ambos casos se observa la presencia de las bandas características de  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  a 135, 250, 307, 464 y 632  $\text{cm}^{-1}$  [12], sin embargo la presencia del carbón amorfo solo es obvia en el caso del catalizador sintetizado por impregnación-ultrasonido (*NZC-IU*) por la presencia de las bandas entre 1100 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  características del carbón amorfo [13]. Se observa la presencia de las dos bandas a 1356 (banda D) y 1605 (banda G)  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a la formación de nanotubos de carbón de pared múltiple, la banda D representa la imperfección estructural de la hoja de grafito, mientras que la banda G corresponde a la oscilación en el plano de los átomos de carbono en la hoja de grafito  $\text{sp}^2$  de CNTs, indicando las existencia de estructuras ordenadas de CNTs [14]. La relación de intensidades  $I_D/I_G$  indica el grado de desorden estructural de los nanotubos de carbono; se han reportado valores de  $I_D/I_G$  de 0.051 para capas de grafito altamente orientadas y de 1,15 a 3,56 para CNTs preparados por métodos catalíticos [2]; en nuestro caso la relación promedio de  $I_D/I_G$  es de 1.08 que indica que en este caso se están formando nanotubos de pared múltiple parcialmente desordenados. Además, la presencia de la banda D en los carbones  $\text{sp}^2$  se activa sólo cuando existen elementos inductores de desorden, lo que sugiere que el pretratamiento con ultrasonido puede estar generando modificaciones en la estructura del óxido mixto que disminuyan la simetría de la red como vacantes o bordes de grano que favorezcan la formación de nanotubos con estructuras desordenadas ya que éstas últimas no se detectan por DRX (Figura 5).

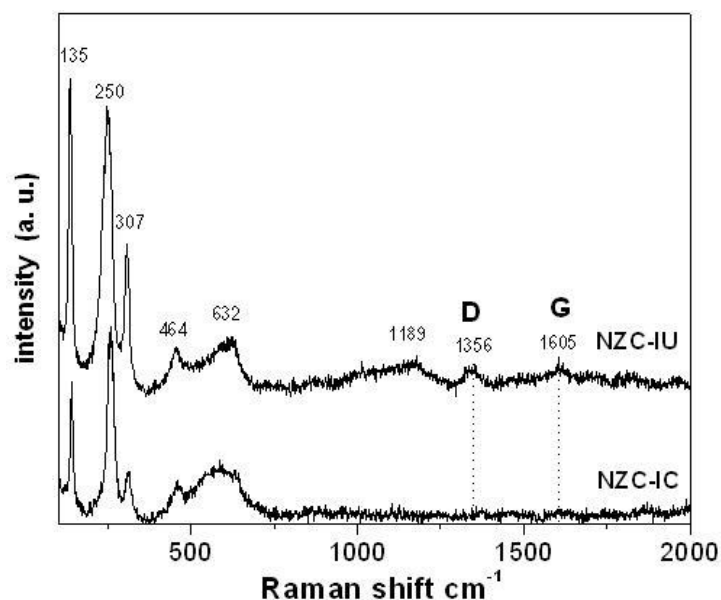


Figura 3. Espectros Raman de los catalizadores empleados después de reacción en la DCM a 500 °C

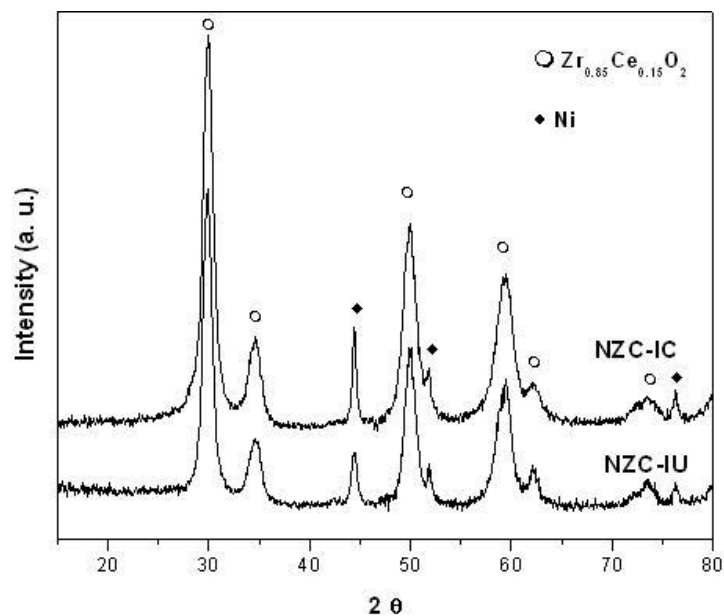
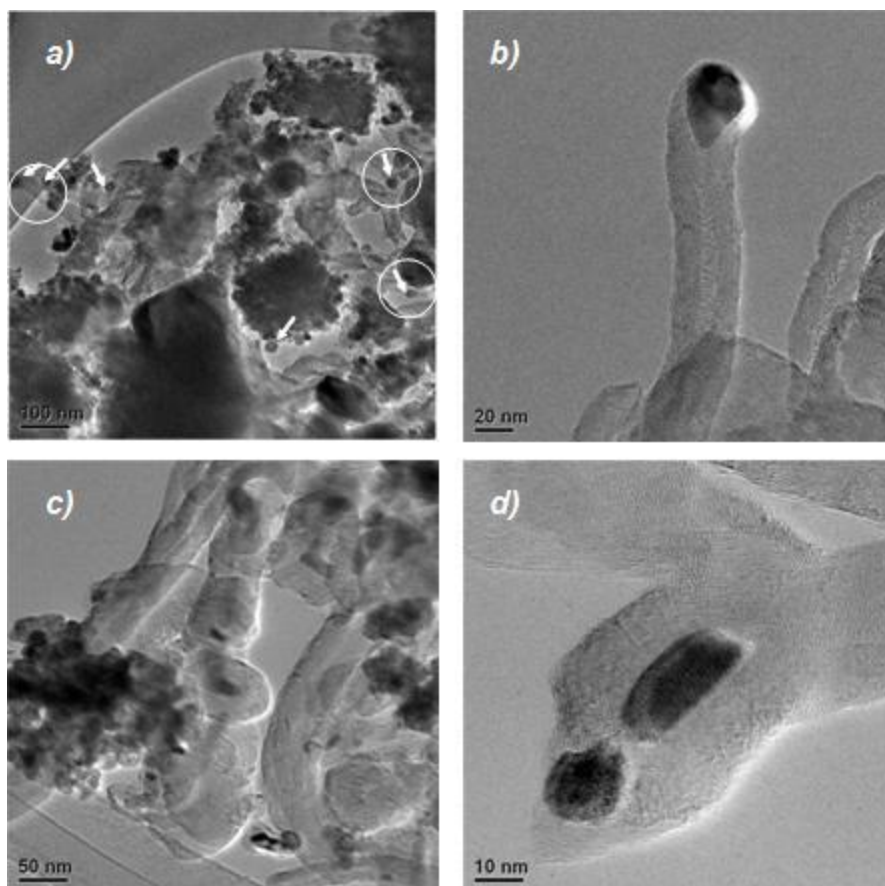


Figura 4. Patrones de difracción de los catalizadores de  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  después de reacción en la DCM a 500 °C.

Finalmente, de los análisis por HRTEM de las muestras sintetizadas por impregnación (Figura 5) se puede observar que después de la reacción por 150 min se forman partículas con diversas morfologías correspondientes al Ni, y al óxido mixto, así como nanotubos de



carbón de pared múltiple (MWCNTs) de diferentes diámetros y longitudes en todos los casos. Se ha reportado que en la obtención de CNTs por métodos catalíticos generalmente el crecimiento de los CNTs se da por mecanismos combinados ya sea por crecimiento en la punta o en la base del nanotubo [2]. Este comportamiento se puede observar en ambos casos, sin embargo, para el caso de las muestras sin tratamiento de US (Fig. 5c y 5d) se observó una alta concentración de partículas de Ni encapsuladas con carbón.



*Figura 5. Micrografías de HRTEM de las muestras de Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sintetizadas por impregnación, después de la reacción en la DCM a 500 °C: a) y b) pretratadas con ultrasonido (NZC-IU); c) y d) síntesis convencional sin pretratamiento (NZC-IC).*

De acuerdo al mecanismo de formación de CNTs propuesto por Hoogenraad [15] el metano se descompone en átomos de carbono e hidrógeno en la superficie de níquel y el carbono se disuelve y forma un carburo de níquel metaestable que se descompone en el níquel metálico y el grafito formado encapsula la partícula de Ni. Posteriormente el proceso continua

cuando la partícula de metal es comprimida por las paredes debido a la acumulación de presión de las capas de grafito y el Ni es empujado a la punta del nanotubo exponiendo nuevamente la superficie fresca al metano, y así la actividad y el crecimiento de los CNTs continua. Se puede observar que el tratamiento con ultrasonido favorece este comportamiento (Fig. 5a y 5b), sin embargo, aparentemente en aquellas muestras sin este tratamiento el mecanismo se detiene en el encapsulamiento de la partícula de Ni debido probablemente a que el US produce modificaciones en el soporte que generan una menor interacción del Ni con el soporte que permiten que se separe mas fácilmente del mismo.

El análisis general de los resultados indica que a pesar de las semejanzas estructurales de los catalizadores obtenidos por los diferentes procedimientos, el método de impregnación es más efectivo para obtener catalizadores activos en la descomposición de metano, ya que, aunque incluye un mayor número de etapas de síntesis, la impregnación posterior del Ni a la formación del óxido permite una mayor exposición del Ni y con ello una mejor accesibilidad de los reactivos a la fase activa, mientras que la precipitación simultánea del Ni con la ceria y la circonia generan un entrecrecimiento, posiblemente sustitucional, del Ni en la red del óxido mixto  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  que produce una disminución de la accesibilidad del mismo a los reactantes y con ello una disminución de la acción catalítica del metal.

Asimismo, se observa que el pretratamiento del óxido mixto con ultrasonido, previo a la oxidación final del mismo, aumenta la actividad de los catalizadores, probablemente debido a que las altas presiones y temperaturas generadas por la cavitación (creación, explosión y destrucción de burbujas pequeñas que aparecen cuando un líquido se está irradiando por US), pueden producir modificaciones en la red de la  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  como vacancias o dislocaciones, que pueden generar una menor interacción del Ni con el soporte. Una ventaja más es que disminuye el tiempo necesario de añejamiento convencional de 16 h a solo 1 h de tratamiento con US.

#### 4.- Conclusiones

Se encontró que la descomposición catalítica del metano en catalizadores de Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> para generar hidrógeno y carbón es adecuada para formar MWCNTs por ambos métodos, sin embargo el método de impregnación asistido por ultrasonido genera una mayor actividad de los catalizadores y por ende una mayor producción de hidrógeno y nanotubos de carbón de pared múltiple, además de disminuir el tiempo de añejamiento convencional a solo 1 h con US. Es posible que la reacción de descomposición del metano y el depósito subsecuente de carbón en la superficie del catalizador sea promovido por el pretratamiento con ultrasonido debido probablemente a que este último produce una menor interacción del Ni con la ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> favoreciendo el crecimiento de CNTs con Ni fresco en la punta disponible para la descomposición de metano.

#### 5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo y presentación de este trabajo. Asimismo agradecen las facilidades recibidas de los Laboratorios de Microscopía Electrónica y Difracción de rayos-X del Instituto Mexicano del Petróleo.

#### 6.- Referencias

- [1] E. Antolini, *Appl. Catal. B*, 74, 324, (2007).
- [2] G. Sierra-Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 44, 7, (2008).
- [3] M. L. Hernández-Pichardo, M. A. Valenzuela, P. del Angel, J. A. Montoya de la Fuente, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, (2010), en prensa.
- [4] D. Sebastian, I. Suelves, M.J. Lazaro, and R. Molinera, *J. Power Sources*, 192, 51, (2009).
- [5] I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lazaro, and R. Moliner, *Chem. Eng. J.*, 140, 432, (2008).
- [6] X. Zhu, D. Cheng, P. Kuai, *Energy & Fuels*, 22, 1480, (2008).
- [7] J. Chen, Y. Qiao, and Y. Li, *Appl. Catal. A*, 337, 148, (2008).
- [8] S. Kurasawa, S. Iwamoto, and M. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 387, 123, (2002).

- [9] A. Trovarelli, *Catal. Rev.*, 38, 439, (1996).
- [10] W. Dong, K. Jun, H. Roh, Z. Liu, S. Park, *Catal. Lett.*, 78, 215, (2002).
- [11] B. Kharisov, U. Ortíz, *Ingenierías*, 2, 13 (1999).
- [12] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirov, M.V. Martinez-Huerta, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A*, 337, 86, (2008).
- [13] J.R. Shi, X. Shi, Z. Sun, E. Liu, B.K. Tay, S.P. Lau, *Thin Solid Films*, 366, 169, (2000).
- [14] M. Ramm, M. Ata, K.W. Brzezinka, T. Gross, W. Unger, *Thin Solid Films*, 354, 106, (1999).
- [15] M. S. Hoogenraad, Ph.D. thesis, Utrecht University (1995).