



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y  
MATERIALES

**ESTUDIO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN  
rGO PARA METANACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**LUZ ADRIANA BLANCO LEAL**

PROFESOR GUÍA:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ  
ANDREAS ROSENKRANZ  
ALEJANDRO KARELOVIC BUROTTO

SANTIAGO DE CHILE

2021

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:** Doctor en Ciencias de la Ingeniería mención Ingeniería Química y Biotecnología  
**POR:** Luz Adriana Blanco Leal  
**FECHA:** octubre 2021  
**PROFESOR GUÍA:** Francisco Gracia Caroca

## **ESTUDIO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN rGO PARA METANACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

En este trabajo de investigación se estudió la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de catalizadores de níquel, soportados en materiales de rGO funcionalizado, en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. Este trabajo está dividido en tres partes: I) Síntesis y caracterización de catalizadores Ni/rGO. II) Estudio de la actividad catalítica y su correlación con los procesos de funcionalización realizados a los soportes de rGO. III) Aproximación al mecanismo de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Ni/rGO.

En una primera etapa se preparó óxido de grafeno reducido (rGO) con distintas cantidades de defectos, el cual fue dopado con nitrógeno, y sobre el cual se depositaron nanopartículas de níquel mediante impregnación húmeda. Una vez preparados, los catalizadores fueron caracterizados mediante espectroscopias IR, Raman y XPS, y microscopias SEM, TEM. Posteriormente, se realizaron ensayos de actividad catalítica, donde se analizó el efecto de la funcionalización de la superficie y el tamaño de las partículas de níquel. Finalmente, se investigaron los posibles pasos del mecanismo de reacción mediante experimentos DRIFTS *in situ*.

Del desarrollo de este trabajo se obtuvieron catalizadores de níquel soportados en rGO funcionalizado, activos en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, con una conversión máxima del 60% y una selectividad cercana al 100% a una temperatura entre 400 y 450 °C. Esto, con una mezcla de reacción H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> estequiométrica y con un GHSV de 96Lh<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>. Asimismo, los resultados mostraron que las funcionalizaciones incorporadas al rGO participan de la reacción, permitiendo la activación del CO<sub>2</sub> para su posterior hidrogenación a metano, además de actuar como sitios de anclaje y estabilización de las nanopartículas metálicas, lo cual permitió obtener catalizadores no solo activos, sino, además, estables.

*Nunca te rindas*

## **AGRADECIMIENTOS**

Doy gracias a Dios por guiarme en este proceso y ponerme en el lugar y con las personas indicadas. Sin duda este ha sido el proyecto más retador que he emprendido, pero al mismo tiempo el más formador y uno de los más gratificantes.

A mi director de tesis, el Profesor Francisco Gracia, mis más sinceros agradecimientos por su confianza y paciencia en el desarrollo de este trabajo. Gracias por recibirme en su laboratorio, por su tiempo y por su guía.

A cada uno de los miembros de la comisión evaluadora, Profesores Rodrigo Espinosa, Alejandro Karelovic, Andreas Rosenkranz, gracias por su tiempo, su disposición, y por todos sus aportes a este trabajo.

Al equipo de trabajo del laboratorio de Catálisis y Energía, muy especialmente a Francisco Díaz, por todo su apoyo y disposición. No puedo agradecer lo suficiente todo lo que aprendí y sigo aprendiendo de trabajar con todos ustedes.

Al profesor Marcos Flores y a Francisca Luco, gracias por toda su colaboración con los análisis XPS realizados en el laboratorio de superficies del departamento de Física de la FCFM. De igual forma, al profesor Daniel Moncada del laboratorio Raman del departamento de Geología de la FCFM (Fondequip EQM170103).

A mi Mamá, mis hermanas y mi sobrina, gracias por el apoyo incondicional y por ser mi mayor motivación. A mi Papá, gracias por todas sus enseñanzas que me ayudaron a levantarme cuando más dudé.

A Diego, mi compañero de aventuras, le agradezco desde lo más profundo de mi ser por apoyarme y respaldarme en este camino, por hacer este sueño tan suyo como mío. ¡Gracias por no dejarme rendir!

Finalmente, agradezco al Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación de Colombia por el financiamiento de mis estudios a través de la Beca de Doctorado Exterior - 728. Asimismo, agradezco al Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la FCFM de la Universidad de Chile por brindarme la oportunidad de continuar mi formación como investigadora y por el apoyo brindado durante todo el programa de doctorado.

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ESTADO DEL ARTE .....	3
2.1 Catalizadores para metanación de CO <sub>2</sub> .....	3
2.2 Mecanismos de reacción y sensibilidad estructural .....	6
2.3 Materiales tipo grafeno como soporte catalítico .....	8
2.3.1 Síntesis de materiales tipo grafeno.....	9
2.3.2 Funcionalización de materiales tipo grafeno .....	10
2.4 Adsorción de CO <sub>2</sub> en materiales de grafeno.....	13
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	15
3.1 Hipótesis .....	15
3.2 Objetivos .....	15
4. METODOLOGÍA.....	16
4.1 Síntesis de catalizadores.....	16
4.1.1 Síntesis de soportes.....	17
4.1.2 Síntesis de nanopartículas de níquel soportadas .....	17
4.2 Caracterización de catalizadores.....	18
4.2.1 Espectroscopia Raman .....	18
4.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)....	21
4.2.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	24
4.2.4 Desorción a temperatura programada (TPD) .....	25
4.2.5 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier.....	26
4.3 Actividad y estabilidad de los catalizadores Ni/N-rGO en la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> .....	29
5. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni/rGO ..	31

5.1	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	32
5.2	Espectroscopía Raman .....	34
5.2.1	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)...	37
5.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	40
5.4	Desorción a temperatura programada (TPD) .....	43
5.5	Conclusiones .....	48
6.	ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	49
6.1	Influencia de la cantidad de defectos .....	53
6.2	Influencia del dopaje con nitrógeno .....	57
6.3	Influencia del tamaño de partícula de níquel.....	59
6.4	Influencia del número de capas del rGO.....	61
6.5	Estabilidad .....	63
6.6	Acercamiento al mecanismo de reacción .....	65
6.7	Conclusiones .....	75
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	77
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	79

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de conversión de energía eléctrica renovable a gas [4]. .....	1
Figura 2. Mecanismos de reacción para la Metanación de CO <sub>2</sub> [54]. .....	6
Figura 3. Configuraciones del átomo de nitrógeno como dopante en materiales de grafeno. Imagen adaptada de: [88, 89]. .....	12
Figura 4. Metodología de síntesis de catalizadores Ni/NrGO (oxígeno, nitrógeno, nitrato de níquel, níquel metálico) .....	16
Figura 5. Espectro Raman del grafito y una lámina de grafeno. Imagen tomada de: [107]. .....	19
Figura 6. Espectro Raman de grafenos con defectos. Imagen tomada de: [104]. .....	20
Figura 7. Patrón SAED de una monocapa de grafeno. Tomada de: [126]. ...	24
Figura 8. Montaje experimental para el estudio de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> . .....	29
Figura 9. Espectro FTIR óxido de grafeno (GO). .....	32
Figura 10. Espectro FTIR materiales de grafeno usados como soporte catalítico .....	33
Figura 11. Espectros Raman de soportes iniciales sin tratamiento térmico. .	34
Figura 12. Proceso de formación de defectos durante tratamiento de rGO con NaOH. ....	35
Figura 13. (a) espectros Raman de soportes iniciales post tratamiento térmico a 350°C, (b) soportes dopados con nitrógeno. ....	36
Figura 14. Espectros XPS de los soportes sintetizados N-rGO .....	39
Figura 15. Configuraciones del átomo de nitrógeno como dopante en materiales de grafeno. Imagen adaptada de: [88, 89]. .....	40

Figura 16. Imágenes TEM (a) rGO (b) Catalizador 10Ni/rGO, Patrón de difracción (c) rGO (d) Catalizador 10Ni/rGO .....	41
Figura 17. Imágenes TEM catalizadores de níquel y su correspondiente distribución de tamaño (a,e) 10Ni/rGO (b,f) 10Ni/N-rGO (c,g) 10Ni/N-brGO_1 (d,h) 10Ni/N-brGO_2 .....	42
Figura 18. TPD de H <sub>2</sub> , señal de masa 2 (a) rGO y materiales tratados con NaOH, (b) rGO y materiales dopados con nitrógeno, (c) rGO y catalizadores de níquel. ....	44
Figura 19. TPD de CO <sub>2</sub> rGO y materiales tratados con NaOH (a) señal de masa 44 (b) señal de masa 28; rGO y materiales dopados con nitrógeno (c) señal de masa 44 (d) señal de masa 28; rGO y catalizadores de Ni sin defectos (e) señal de masa 44 (f) señal de masa 28. rGO y catalizadores de Ni con defectos (g) señal de masa 44 (h) señal de masa 28. ....	45
Figura 20. Conversión de CO <sub>2</sub> en soportes de grafeno funcionalizado. ....	49
Figura 21. (a) conversión de CO <sub>2</sub> (b) selectividad a CH <sub>4</sub> en catalizadores de grafeno funcionalizado curva 200-500°C (c) conversión de CO <sub>2</sub> (d) selectividad a CH <sub>4</sub> en catalizadores de grafeno funcionalizado curva reversa 500-200°C.....	50
Figura 22. Rendimiento de CH <sub>4</sub> (a) y CO (b) a baja temperatura. Rendimiento de CH <sub>4</sub> (c) y CO (d) a temperatura media-alta vs I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> . ....	54
Figura 23. Cambios en la estructura de la lámina de grafeno durante la funcionalización.....	55
Figura 24. Correlación entre el contenido de nitrógeno y la cantidad de defectos.....	56
Figura 25. Rendimiento a baja temperatura vs contenido de nitrógeno total (a) CH <sub>4</sub> y (b) CO. Rendimiento a temperatura media-alta vs contenido de nitrógeno total (c) CH <sub>4</sub> y (d) CO. Rendimiento de CH <sub>4</sub> a baja temperatura vs contenido de nitrógeno por especies (c). Rendimiento a CH <sub>4</sub> a temperatura media-alta vs contenido de nitrógeno por especies. ....	58

Figura 26. Rendimiento a baja temperatura de CH <sub>4</sub> (a) CO (b) vs dispersión de níquel. Rendimiento a temperatura media-alta de CH <sub>4</sub> (c) CO (d) vs dispersión de níquel.....	59
Figura 27. Gráficos de Arrhenius TOF CO <sub>2</sub> (a), CH <sub>4</sub> (b).....	60
Figura 28. (a) conversión de CO <sub>2</sub> (b) selectividad a CH <sub>4</sub> de catalizadores sin liofilizar.....	62
Figura 29. (a) conversión de CO <sub>2</sub> (b) selectividad a CH <sub>4</sub> a 350°C durante 40 horas.....	63
Figura 30. Imágenes SEM catalizadores de níquel post reacción 350°C 40h (a) 10Ni/rGO (b) 10Ni/N-brGO_1.....	64
Figura 31. Espectro DRIFTS catalizador 10Ni/N-brGO_1, 350°C CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:4 GHSV de 96Lh <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> , Pre y Post tratamiento a 500°C.....	66
Figura 32. Desorción de H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> durante el proceso de limpieza a 500°C, Ar, señales 44 y 2 u.ma. ....	67
Figura 33. Espectro DRIFTS 3200-2900 cm <sup>-1</sup> ensayo 350°C atmosfera de H <sub>2</sub> post limpieza a 500°C. ....	72
Figura 34. Primera ruta de reacción propuesta para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> en catalizadores Ni/N-rGO. ....	73
Figura 35. Segunda ruta de reacción propuesta para la hidrogenación de CO <sub>2</sub> en catalizadores Ni/N-rGO. ....	74

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Energías de ligadura de especies comunes en rGO dopando con nitrógeno .....	23
Tabla 2. Bandas características IR de materiales de grafeno [79, 132–135]	27
Tabla 3. Bandas características IR de las especies formadas durante la hidrogenación catalítica de CO <sub>2</sub> .....	28
Tabla 4. Nomenclatura de materiales sintetizados y analizados.....	31
Tabla 5. Análisis de los espectros Raman de los soportes iniciales sin tratamiento térmico .....	35
Tabla 6. Análisis de los espectros Raman de soportes iniciales post tratamiento térmico a 350°C y soportes dopados con nitrógeno.....	37
Tabla 7. Composición y distribución de especies de nitrógeno en soportes N-rGO obtenidos mediante análisis XPS.....	38
Tabla 8. Revisión de literatura: conversión de CO <sub>2</sub> en catalizadores de níquel. .....	51
Tabla 9. Distribución de especies de nitrógeno en catalizador 10Ni/N-brGO_1 pre y post reacción. ....	68
Tabla 10. Estructuras y bandas características IR de especies adsorbidas en los catalizadores 10Ni/rGO y reactivos/productos gaseosos de la reacción de metanación de CO <sub>2</sub> . ....	70

## 1. INTRODUCCIÓN

El creciente consumo de energía de las últimas décadas y las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) asociadas a este consumo, son causa de uno de los principales problemas que enfrentamos en la actualidad; el calentamiento global [1, 2]. Esto ha motivado la implementación de estrategias para controlar las emisiones de  $\text{CO}_2$  y el desarrollo de sistemas eficientes de captura de carbono. Sin embargo, para mitigar la creciente acumulación de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es necesario también estudiar alternativas de uso para este gas, como la fijación de  $\text{CO}_2$  en la síntesis de combustibles y químicos [3].

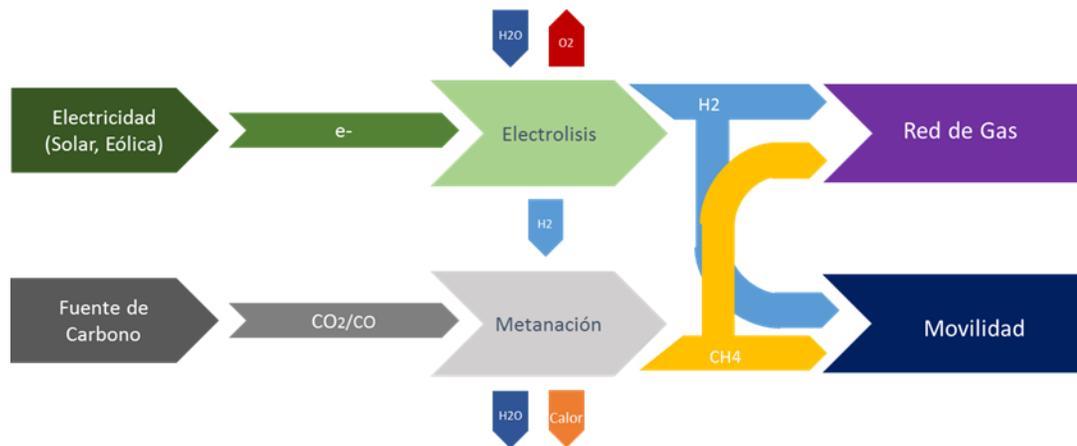


Figura 1. Proceso de conversión de energía eléctrica renovable a gas [4].

Una alternativa de uso del  $\text{CO}_2$  que, además de mitigar sus emisiones, permite el almacenamiento de energía eléctrica renovable, es la producción de metano mediante la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . En este proceso (Figura 1), el  $\text{CO}_2$  es usado como fuente de carbono y el hidrógeno, necesario para su reducción a metano, es obtenido mediante electrólisis de agua con electricidad proveniente de energías renovables como solar o eólica [4]. Sin embargo, aunque la reacción de metanación es exotérmica y termodinámicamente favorable a baja temperatura, el  $\text{CO}_2$  es estable y está clasificado como una molécula casi inerte, que para su conversión requiere superar una alta energía de Gibbs de formación. Es por esto que se hace necesario el uso de un catalizador que permita aumentar la velocidad de la reacción y su selectividad a productos específicos [5].

La hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$  ha sido ampliamente estudiada usando catalizadores soportados de metales de transición (ej. Ni) y metales nobles (ej. Ru, Rh), presentando estos últimos mejor rendimiento catalítico, pero un

elevado costo. Es así, que mayor parte de los estudios se han enfocado en los catalizadores de níquel, por ser considerados como la opción más adecuada en términos de actividad catalítica y eficiencia económica. Sin embargo, estos catalizadores se enfrentan todavía con problemas de sinterización de las nanopartículas, formación de depósitos de carbono, y desactivación inducida por oxidación que limitan el desarrollo e implementación del proceso de metanación de CO<sub>2</sub> a gran escala [5–7].

El rendimiento de estos catalizadores está condicionado por la naturaleza, concentración y accesibilidad de los sitios activos que son capaces de adsorber químicamente los reactivos y formar otras especies en la superficie [8]. En el caso de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> se acostumbra a usar níquel metálico para disociar H<sub>2</sub>, y un soporte (generalmente óxidos metálicos, ej. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) que tenga como características principales: alta área superficial, una interacción metal-soporte fuerte que permita obtener una alta dispersión metálica y basicidad superficial que brinde sitios activos adicionales para la activación del CO<sub>2</sub>. Estas razones hacen que la naturaleza del soporte sea una variable determinante en esta reacción [5, 6].

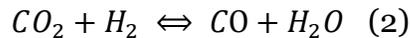
Por otra parte, entre los materiales usados recientemente como catalizador o soporte catalítico se encuentran el grafeno y otros materiales derivados de este, cuyo principal atractivo radica en su estructura bidimensional y en su superficie fácilmente modificable, lo que les da la capacidad de proveer sitios activos específicos, como defectos, grupos funcionales, grupos funcionales oxigenados y dopantes [9]. Estos materiales han sido usados como soporte para inmovilizar especies activas, como nanopartículas metálicas, donde se ha reportado actividad catalítica en reacciones de oxidación y reducción, asociada a una fuerte interacción metal-soporte [10–13]. Estos resultados presentados en la literatura científica permiten plantear el diseño de catalizadores Ni/G funcionalizados, para ser usados como un sistema de estudio de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> que correspondan con los desafíos planteados para desarrollo de catalizadores de níquel en cuanto a estabilidad de la fase metálica.

## 2. ESTADO DEL ARTE

La reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para producir metano, o reacción de Sabatier (1), fue reportada por primera vez en 1902 por Sabatier y Senderens [14], siendo esta reacción la más favorecida en la serie de reacciones de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para producir hidrocarburos y alcoholes [15]. Ha sido considerada entre otras aplicaciones, para remover trazas en la producción de hidrógeno puro en celdas de combustible de baja temperatura PEM, en sistemas de soporte vital para astronautas, y es propuesta como una posible solución al problema de almacenamiento de hidrógeno renovable [5, 6].



Este es un proceso exotérmico con un cambio negativo en el número de moles, por lo que es favorecido termodinámicamente a temperatura baja y presión alta. Además, puede generar monóxido de carbono (CO) como subproducto, resultado de la reacción competitiva (2) que se puede limitar disminuyendo la temperatura y aumentando la presión de trabajo.



Sin embargo, la operación a altas presiones no es económica y aunque el proceso se ve termodinámicamente favorecido por temperaturas de trabajo bajas, la limitación cinética de la reacción hace que el trabajo a bajas temperaturas requiriera un catalizador de alta actividad [16].

### 2.1 Catalizadores para metanación de $\text{CO}_2$

Los catalizadores estudiados para la hidrogenación catalítica de  $\text{CO}_2$  han sido principalmente metales de transición y metales nobles soportados en diferentes óxidos metálicos. En general, para obtener una alta actividad catalítica, se busca sintetizar catalizadores con una alta dispersión metálica y una alta resistencia a la sinterización, características que dependen fuertemente de la naturaleza del soporte y su interacción con el metal. Entre las características del soporte que tienen un impacto significativo sobre el estado de la fase metálica, su capacidad de adsorción y su comportamiento en un proceso catalítico, se destacan, un alta área superficial, sitios activos que participen del mecanismo de reacción y estabilidad térmica [5].

Los metales con mejor rendimiento catalítico para la metanación de CO<sub>2</sub> son el rutenio y el níquel, siendo el rutenio más activo y estable [5]. Sin embargo, debido a su elevado costo, los catalizadores de níquel son los más estudiados y ampliamente usados, reportándose como soporte diferentes tipos de óxidos metálicos convencionales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, zeolitas, entre otros [16–19], óxidos compuestos como perovskitas [20–22], soluciones sólidas, óxidos nanoestructurados, materiales de carbono [23–25], e incluso, más recientemente, estructuras metal-orgánicas MOF [26]. Entre estos, los más usados a nivel comercial son los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, estos aún presentan problemas de estabilidad, asociados a sinterización del níquel, para lo cual se han estudiado estrategias de mejoramiento como la adición de metales promotores [27, 28], el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan modificar su microestructura [28–31] y la síntesis de soportes compuestos con otros óxidos metálicos como ZrO<sub>2</sub> [32, 33].

La actividad de estos catalizadores de níquel, como se dijo anteriormente, depende fuertemente de las propiedades del soporte y su interacción con el metal. Además, la carga metálica, la presencia de un segundo metal promotor y el método de preparación, influyen su rendimiento catalítico [5, 17, 34–37].

Tada *et al.* [38] estudiaron la influencia del soporte, preparando catalizadores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y MgO con una carga de 10% de níquel, encontrando un mayor rendimiento para el catalizador de cerio, con una conversión cercana al equilibrio a 300 °C. Este comportamiento fue asociado a una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, con resultados similares en otros estudios con CeO<sub>2</sub> que además atribuyen el buen rendimiento de estos catalizadores a una mejora en la reducibilidad del catalizador, producto de las vacancias de oxígeno que posee el óxido de cerio [19, 39] y como se ha propuesto más recientemente, a la interfase NiO-ceria que proporcionaría sitios de adsorción y disociación para el CO<sub>2</sub>, los cuales deben estar en una proporción óptima respecto al níquel metálico que permite la activación del H<sub>2</sub> [40].

Otro soporte ampliamente estudiado es el óxido de zirconio, el cual tiene una excelente capacidad para dispersar el níquel y mejora su reducibilidad [41–43]. Adicionalmente, se han desarrollado soportes de óxidos compuestos y óxidos mixtos con el fin de potenciar las características individuales de los óxidos precursores y mejorar la estabilidad de los catalizadores de níquel, teniendo por ejemplo, compuestos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> en los que el óxido mixto presenta un mayor número de vacancias de oxígeno y una mayor dispersión

de la fase metálica [33, 44, 45], de la misma forma que en soportes MgO-ZrO<sub>2</sub> [46] y óxidos mixtos Ce-ZrO<sub>2</sub> [15].

Una familia de materiales que también han sido usados como soporte y/o co-soporte en catalizadores para hidrogenación de CO<sub>2</sub>, son los materiales de carbono como el carbón activado [47], los nanotubos de carbono [23, 48], el biochar [25] y los materiales de grafeno [12, 24, 49]. En estos catalizadores se ha reportado una menor tendencia a la formación de coque y una mayor estabilidad de la fase metálica, sin embargo, los materiales de carbono presentan una mayor capacidad para adsorber hidrogeno que CO<sub>2</sub>, por lo que en muchos trabajos han sido usados como co-soporte junto con otros óxidos metálicos [50].

Por otra parte, la carga de níquel influencia el comportamiento del catalizador por medio de dos mecanismos: por una parte Zhang et al. [51], reportan interacciones metal-soporte mejoradas a cargas altas de metal en catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los sitios de interacción fuerte disminuyen y aumentan los sitios de interacción media, así como la basicidad de la superficie, la cual disminuye al aumentar el grado de reducción del níquel. Sin embargo, las especies reducidas de níquel favorecen la conversión de especies intermediarias hacia metano, por lo que se requiere una alta dispersión metálica, la cual se ve favorecida a cargas bajas de metal. Este comportamiento se ve reflejado también en el estudio de otros catalizadores de níquel soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>, donde el mejor rendimiento catalítico se encuentra a cargas metálicas medias entre 10 y 20% de níquel [15, 51, 52]. Asimismo, el dopaje con un segundo metal promotor mejora la dispersión y estabilidad de catalizadores de ZrO<sub>2</sub>, siendo el hierro un átomo dopante con excelente desempeño para este sistema [37].

Finalmente, aunque los catalizadores de níquel han sido estudiados ampliamente, son usados comercialmente y son considerados como la opción más adecuada en términos de actividad y eficiencia económica, todavía se enfrentan con problemas de sinterización de las nanopartículas, formación de depósitos de carbono y desactivación inducida por oxidación, que limitan el desarrollo e implementación del proceso de metanación de CO<sub>2</sub>, razón por la cual el estudio de estos catalizadores es un área de investigación muy activa y en continuo desarrollo [5, 50].

## 2.2 Mecanismos de reacción y sensibilidad estructural

Entender el mecanismo de reacción es fundamental para el desarrollo de un proceso catalítico con buena actividad, selectividad y estabilidad. Para esto, se requiere conocer la naturaleza de los sitios activos, su interacción con las especies reactantes y la evolución de las especies intermediarias hasta la formación del producto deseado. Para determinar estos aspectos clave, el seguimiento de la reacción a través de técnicas espectroscópicas in situ y el modelado computacional de los pasos elementales son herramientas eficaces [53].

Se han propuesto dos mecanismos para la reacción de metanación  $\text{CO}_2$  (Figura 2). El primero es denominado disociativo, y es similar a la metanación de CO, siendo esta molécula adsorbida un intermediario de reacción, junto con especies  $(\text{HCO})_{\text{ads}}$  o  $(\text{C})_{\text{ads}}$ , cuya hidrogenación para producir metano es el paso determinante de la velocidad de reacción y cuyo sitio activo ha sido reportado como los átomos metálicos expuestos [53–55].

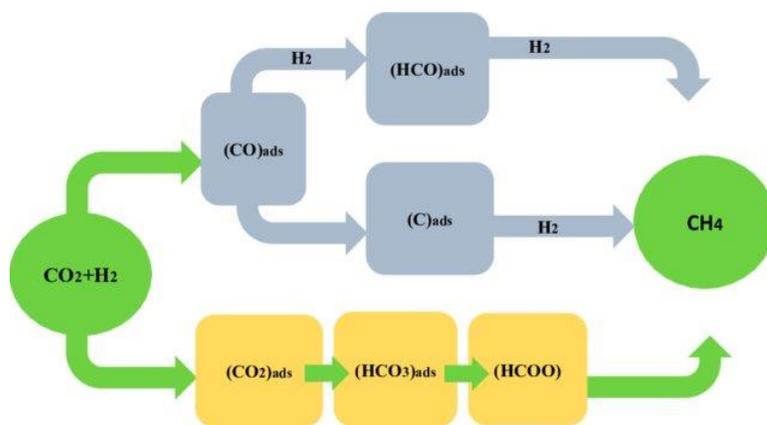


Figura 2. Mecanismos de reacción para la Metanación de  $\text{CO}_2$  [54].

En el segundo mecanismo propuesto, comúnmente reportado en soportes con sitios de adsorción de carácter básico [17, 56] y denominado como **asistido por  $\text{H}_2$** , el  $\text{CO}_2$  es adsorbido asociativamente con hidrógeno presente en los sitios metálicos, siendo posteriormente hidrogenado a especies de carbonatos y formiatos como especies intermediarias, siendo la hidrogenación de estos últimos el paso determinante de la velocidad de reacción [53–55].

Aunque esta es una reacción ampliamente estudiada, no hay consenso en la literatura sobre el mecanismo de reacción, habiendo evidencia experimental de la existencia de intermediarios de los dos mecanismos [56–60]. Además en general, se ha reportado que la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$  es estructuralmente sensible [17, 61–63].

La sensibilidad estructural es una característica de las reacciones catalíticas heterogéneas, en la cual no todos los átomos de un catalizador soportado tienen la misma actividad, por lo cual usar nanopartículas metálicas cada vez más pequeñas no necesariamente se refleja en un aumento lineal en su actividad catalítica. Zhou et al [17] reportaron la dependencia del mecanismo y el rendimiento de la reacción con respecto a los planos cristalográficos expuestos en las nanopartículas de níquel de catalizadores Ni/TiO<sub>2</sub>, los cuales a su vez se relacionan con el tamaño de partícula y el método de síntesis. Los planos Ni (111) fueron asociados a un mayor rendimiento catalítico, así como a un mecanismo disociativo con CO como intermediario, mientras que el mecanismo asociativo con especies formiato intermediarias se observó en partículas de níquel con múltiples planos expuestos.

Por otra parte, Vogt et al. [62] estudiaron la sensibilidad estructural de catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> con tamaño de partícula de níquel entre 1 y 7 nm, encontrando un aumento en el rendimiento de CH<sub>4</sub> al aumentar el tamaño de partícula hasta 2 nm, y una posterior disminución del rendimiento a CH<sub>4</sub> al aumentar el tamaño de partícula sobre los 2 nm. Además, mediante experimentos DRIFTS *operando* observaron un cambio en la distribución de especies intermediarias carbonato y formiato, concluyendo que la metanación de CO<sub>2</sub> es estructuralmente sensible.

Recientemente, Beierlein et al. [64] reportaron el estudio de la sensibilidad estructural en catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con alta carga metálica y tamaño de partícula sobre los 5 nm, concluyendo que bajo estas condiciones de carga y tamaño de partícula metálica, la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> no es estructuralmente sensible y que se correlaciona directamente con el área metálica expuesta, lo cual concuerda con otros estudios realizados.

Es así que el estudio de la sensibilidad estructural es una herramienta para abordar el debate alrededor del mecanismo de reacción, distinguir las condiciones a las cuales se presentan cada uno de los mecanismos propuestos y aportar información para el diseño y desarrollo de catalizadores para metanación de CO<sub>2</sub> [62].

### 2.3 Materiales tipo grafeno como soporte catalítico

El grafeno es una lámina 2D que consta de una monocapa de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  en un arreglo hexagonal, considerada la estructura básica de varios alótropos del carbono como el grafito (3D), los nanotubos de carbono (1D) y los fullerenos (0D). Su principal atractivo desde el punto de vista catalítico radica en que, por su estructura bidimensional, cada átomo de carbono es accesible y, por lo tanto, todo el material tiene la posibilidad de ser catalíticamente relevante. Además, la superficie del grafeno tiene alta densidad electrónica de ambos lados, con orbitales  $\pi$  que pueden interactuar con nanopartículas y sustratos [9, 10, 65].

Por otra parte, el grafeno puede participar de un mecanismo catalítico en tres formas [65]:

1. Adsorbiendo sustratos y reactivos cerca de las nanopartículas metálicas.
2. Con interacciones metal-soporte del tipo  $\pi$ -d.
3. Promoviendo la reactividad del sustrato modificando su densidad electrónica.

El grafeno también puede proveer sitios activos específicos, como defectos, grupos funcionales, grupos funcionales oxigenados y dopantes. Esta característica es particularmente importante en vista de la necesidad de funcionalizar las superficies e identificar los sitios activos [9, 65].

El uso de materiales de grafeno como soporte catalítico tiene como ventaja una alta área superficial específica teórica de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ , excelentes propiedades mecánicas por lo que se puede esperar una alta estabilidad y durabilidad y una alta conductividad térmica que permite la conducción y difusión del calor generado durante la reacción de metanación que es altamente exotérmica [9, 10]. Además, el grafeno puede servir como un sistema modelo en el cual se pueden conectar sistemas catalíticos reales y cálculos teóricos, desarrollando así investigaciones teóricas y experimentales, siendo posible caracterizar los sitios activos del grafeno mediante herramientas de imagen de alta resolución como TEM o STM, incluso durante el proceso de reacción [66].

Sin embargo, el grafeno tiene una desventaja para ser usado en catálisis. El grafeno prístino es un semimetal con *bandgap* cero y una baja densidad de estados en el nivel de Fermi, lo que lo hace un material inerte [67]. Esto también puede verse como una ventaja, ya que sus propiedades electrónicas

son modificables fácilmente brindando la posibilidad de inducir actividad catalítica en los materiales de grafeno. Se ha demostrado que perturbaciones en la estructura grafitica, como dislocaciones, vacancias de carbono, bordes, impurezas y grupos funcionales modifican finalmente la densidad de estados en el grafeno y promueve sus propiedades catalíticas. De igual forma, el tamaño lateral del grafeno, el número de capas y la curvatura de la hoja son variables que permiten sintonizar las propiedades del grafeno [66, 67].

### **2.3.1 Síntesis de materiales tipo grafeno**

Hasta la obtención de la primera lámina de grafeno por medio de exfoliación micromecánica de grafito monocristalino (HOPG) en 2004 por *Novoselov et al.*, no se creía posible la existencia de una lámina estable de grafeno. Sin embargo, este método tiene bajo rendimiento y no es posible su implementación a gran escala [8, 30], por lo cual se han desarrollado otras técnicas de síntesis como la deposición en fase vapor (CVD), el desenvolvimiento de nanotubos de carbono y la exfoliación electroquímica o en fase líquida de grafito.

Finalmente, los métodos que han mostrado mayor viabilidad para la producción de grafeno a mayor escala son los basados en óxido de grafito, el cual es sometido posteriormente a tratamiento térmico, mecánico o químico, para exfoliarlo y reducirlo, y así restaurar la estructura  $sp^2$  y las propiedades electrónicas del grafeno [69].

El óxido de grafeno (GO), no tiene una estructura química definida y hay debate al respecto. El modelo más aceptado, propuesto por Lerf & Klinowski [70], consiste de un plano basal de grafeno con grupos hidroxilo y epoxi, junto con grupos carbonilo y carboxilo localizados en los ejes. El GO es un material hidrófilo, ya que los grupos carboxilo y carbonilo retienen agua, lo que aumenta la distancia entre las hojas [9].

El método de síntesis de óxido de grafito más usado es el propuesto por Hummers-Offeman, en el cual se emplea permanganato de potasio como agente oxidante en medio ácido [71]. Este método es ampliamente usado en la literatura como paso inicial en la síntesis de materiales de grafeno, ya que otros agentes oxidantes como el clorato de potasio, a pesar de ser agentes oxidantes más fuertes, representan mayor riesgo ambiental y de manipulación durante la síntesis. Además, el método de Hummers-Offeman y sus

modificaciones reportadas en la literatura [69, 72–75], permiten obtener un alto rendimiento de óxido de grafito con un alto grado de oxidación.

En el tratamiento térmico, el calentamiento rápido del óxido de grafito provoca la descomposición de grupos funcionales oxigenados y la evaporación rápida del agua intercalada entre las láminas, a una velocidad mayor a la difusión de los gases producidos, aumentando la presión y dando como resultado la expansión, delaminación y reducción parcial del óxido de grafito, obteniendo óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO) [9, 76]. Si la oxidación del grafito no es suficiente podría dar lugar a una exfoliación incompleta, por lo cual el proceso de oxidación es una etapa crucial en la producción de hojas de grafeno [77].

Otros métodos de síntesis realizan la exfoliación del óxido de grafito mediante ultrasonido durante o posterior al proceso de oxidación del grafito [78, 79]. Posteriormente se realiza la reducción del GO usando hidracina,  $\text{NaBH}_4$ , u otros agentes reductores como el ácido ascórbico y algunos aminoácidos, recientemente evaluados por permitir una síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO) más segura, a menor costo y con menor cantidad de residuos peligrosos. Además, es posible emplear métodos como la síntesis solvotermal o hidrottermal para obtener materiales de grafeno con menor cantidad de defectos [68].

Teniendo una amplia variedad de métodos de síntesis de materiales de grafeno, la principal diferencia se encuentra en la cantidad de defectos presentes en el material sintetizado. Esta es una característica muy importante dependiendo de la aplicación, resultando perjudicial en aplicaciones donde las propiedades eléctricas del material son determinantes, y resultando favorable o incluso esenciales en aplicaciones como catálisis donde la reactividad de la hoja es un factor fundamental [68, 79].

### **2.3.2 Funcionalización de materiales tipo grafeno**

El grafeno prístino tiene excelentes propiedades electrónicas y mecánicas, pero los defectos de la hoja, los cuales pueden aparecer durante la síntesis o el procesamiento posterior, deterioran estas propiedades. Sin embargo, estos defectos pueden ser introducidos intencionalmente, con el fin de adaptar las propiedades del grafeno y lograr nuevas funcionalidades [80]. Entre los principales defectos y funcionalidades estudiadas en la literatura, con diferentes finalidades, se encuentran los grupos funcionales oxigenados,

soportar nanopartículas metálicas y otras moléculas funcionales en materiales de grafeno, formación de poros, bordes y ejes, y el dopaje con heteroátomos.

Soportar nanopartículas en la superficie de grafeno es atractivo, ya que la estructura 2D del grafeno permite relajar el estrés geométrico del solapamiento de los orbitales  $\pi$ -d, lo cual a su vez estabiliza las nanopartículas. Sin embargo, las interacciones metal-soporte en grafeno libre de defectos son débiles. Por esto es necesaria la presencia de defectos, grupos funcionales o dopantes que aumenten la interacción metal-soporte y que puedan actuar como centros de nucleación de las nanopartículas metálicas y limitar su crecimiento. Además, es ventajoso soportar nanopartículas metálicas en grafeno, ya que estas a su vez ayudan a prevenir la agregación de las láminas de grafeno [10].

Un segundo proceso de funcionalización es la formación de defectos estructurales. Se ha reportado [81, 82] que el tratamiento con NaOH es efectivo para la creación de defectos, particularmente ejes y bordes, reduciendo además la acidez de la superficie y contribuyendo a la reducción de los grupos oxigenados [83]. Este material de grafeno es reportado en literatura como óxido de grafeno reducido poroso (p-rGO), el cual es un material de alta área superficial y con buena interacción metal-soporte con gran potencial en el área de catálisis.

Un tercer proceso de funcionalización del grafeno es el dopaje, lo cual mejora sus propiedades o le confiere nuevas características, extendiendo el campo de aplicación de estos materiales. La introducción de dopantes como nitrógeno, boro, fósforo, azufre, e incluso átomos de metales en la matriz de grafeno, así como la modificación de su superficie con diferentes moléculas funcionales puede ajustar de manera eficiente sus estados electrónicos mejorando la actividad catalítica del material [66, 67].

El dopaje consiste en sustituir átomos de carbono o formar un enlace covalente con el átomo del dopante que puede donar o atraer electrones libres en función de su electronegatividad respecto a la del átomo de carbono, modificando localmente el entorno electrónico. Para lograrlo, se han desarrollado variedad de métodos de dopaje los cuales se pueden dividir en métodos in situ, como el CVD y la activación mecánica en molino de bolas, y tratamientos post-síntesis que incluyen tratamientos químicos y térmicos del óxido de grafeno en presencia de precursores de los heteroátomos dopantes [84].

Entre las estructuras de grafeno dopadas con heteroátomos, el grafeno dopado con nitrógeno es uno de los sistemas más intensamente investigados en catálisis, ya que el dopaje con nitrógeno aumenta la afinidad e interacción del grafeno con moléculas gaseosas y permite dispersar nanopartículas metálicas de forma uniforme [84]. En particular, estudios en materiales de carbono [25, 85–87] encontraron que las especies de nitrógeno, particularmente piridínico, son posibles sitios de adsorción de CO<sub>2</sub>. De esta forma, se plantea la posibilidad de ajustar la basicidad de un material de carbono mediante el control de la prevalencia de estas especies de nitrógeno, de tal forma que la fuerza de interacción con la molécula de CO<sub>2</sub> sea apropiada para su posterior hidrogenación a metano.

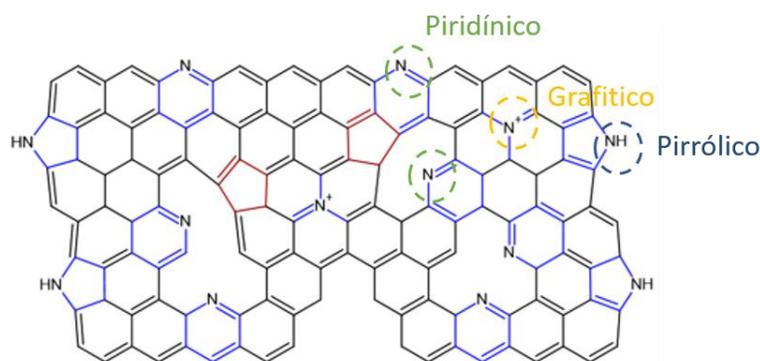


Figura 3. Configuraciones del átomo de nitrógeno como dopante en materiales de grafeno. Imagen adaptada de: [88, 89].

El nitrógeno al tener un tamaño y valencia similar al átomo de carbono es un dopante relativamente sencillo de incorporar a la red de carbono. En su proceso de dopaje, un factor clave es la temperatura, empezando a 300 °C y alcanzando su punto máximo a 500 °C, reportándose una temperatura óptima de tratamiento entre 500 y 600 °C para lograr una buena estabilidad de las especies de nitrógeno [84]. Según estudios realizados, a temperatura baja 300-500 °C, las especies de nitrógeno predominantes, presentadas en la Figura 3, son: amino, amida y pirrolítico, mientras que las configuraciones cuaternaria, pirrolítico y piridínico son dominantes entre 500 y 800 °C, debido a la estabilidad de las configuraciones que puede adoptar el nitrógeno [89–91].

## 2.4 Adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales de grafeno

Junto a los estudios experimentales mencionados anteriormente, se han reportado múltiples trabajos teóricos de modelamiento computacional de superficies catalíticas modelo, con el fin de estudiar el mecanismo de la hidrogenación CO<sub>2</sub>. Esta revisión se centrará en materiales de carbono, carbono dopado con nitrógeno y otros materiales afines.

Montoya et al. [92] realizaron un estudio experimental y teórico del mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> en superficies de carbono, reportando la formación de especies estables producto de la interacción del CO<sub>2</sub> con una lámina modelo de grafeno. Estas especies son: lactonas, complejos heterocíclicos y complejos tipo furano, los cuales implican la adsorción disociativa del CO<sub>2</sub>. De la misma forma, Cabrera et al. [93] reportan la formación de lactonas producto de la quimisorción de CO<sub>2</sub> en defectos tipo vacancia de carbono, así como la adsorción disociativa en la que se forma un grupo epoxi, liberando una molécula de CO. Además, reportan una adsorción más fuerte en estos sitios tipo vacancia, al igual que Kwon et al. [94], y que Liu et al. [95] calculan hasta 4 veces más fuerte que en la superficie libre de defectos.

Otros trabajos se han enfocado en el estudio de la adsorción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> por parte del grafeno. Ghosh et al. [96] calcularon una capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> de hasta el 7.7% wt y de CO<sub>2</sub> del 37.9% wt en una monocapa de grafeno, encontrando además, que la presencia de múltiples capas de grafeno disminuye la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>. Así mismo, Trinh et al. [97] encontraron una energía de ligadura 3 veces mayor para la adsorción de CO<sub>2</sub> respecto al H<sub>2</sub>, con una selectividad a CO<sub>2</sub> favorecida a baja temperatura.

Finalmente, en estudios realizados en estructuras gráficas dopadas con nitrógeno, se ha reportado un aumento en la capacidad de adsorción tanto de H<sub>2</sub> como de CO<sub>2</sub>, mediante una mejora en la interacción adsorbente/adsorbato [98, 99]. Además, Fiorentin et al. [99] realizan un estudio termodinámico, según el cual, la adsorción de CO<sub>2</sub> en átomos de N dopantes se desfavorece al aumentar la estabilidad de las especies de nitrógeno, siendo la configuración gráfica la más estable.

Otra estructura gráfica, de gran utilidad para el análisis del dopaje de grafeno con nitrógeno, es el nitruro de carbono gráfico g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para este material, Wu et al. [100] proponen un mecanismo para la reducción de CO<sub>2</sub>

en los bordes de una lámina, en el que los hidrógenos de grupos NH actúan como promotores de la hidrogenación de especies intermediarias  $\text{CHO}^*$  y  $\text{COH}^*$  mediante un paso elemental de reordenamiento, siendo la especie  $\text{COH}^*$  el más posible intermediario en la producción de  $\text{CH}_4$ . Para la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  proponen la adsorción de  $\text{CO}_2$  en un nitrógeno en el borde de la lámina de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  que junto a un hidrógeno en un átomo de nitrógeno adyacente forma una especie carbamato [101].

## **3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **3.1 Hipótesis**

Los defectos en las hojas de óxido de grafeno reducido (rGO) son sitios preferenciales para su funcionalización y para el anclaje de nanopartículas. Esto permite proporcionar sitios de adsorción y activación del CO<sub>2</sub> adyacentes a las nanopartículas de níquel que disocian hidrógeno, favoreciendo la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>. Además, los defectos en el rGO reducen la movilidad del níquel, limitando el crecimiento de las nanopartículas y mejorando finalmente la estabilidad del catalizador.

### **3.2 Objetivos**

Objetivo general: Diseñar catalizadores de níquel soportado en rGO dopado con nitrógeno, y evaluar su desempeño en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, analizando la influencia del tamaño de partícula metálica y la cantidad de defectos del soporte sobre su actividad, selectividad y estabilidad.

Objetivos específicos:

- Determinar las condiciones de síntesis que permitan controlar la cantidad y tipo de defectos en el soporte de óxido de grafeno reducido (rGO).
- Funcionalizar la superficie de rGO mediante dopaje con nitrógeno.
- Sintetizar nanopartículas de níquel de tamaño controlado, soportadas en N-rGO.
- Evaluar la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los catalizadores Ni/N-rGO sintetizados.
- Analizar la influencia de la funcionalización del soporte con nitrógeno en la actividad, y selectividad la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.
- Analizar la influencia del tamaño de partícula metálica en la actividad, selectividad y mecanismo de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Síntesis de catalizadores

Para el desarrollo de este proyecto, se sintetizó rGO por medio de oxidación de grafito asistida por ultrasonido y reducción con ácido ascórbico (método de Hummers modificado). Posteriormente se funcionalizó mediante tratamiento en solución de NaOH, obteniendo soportes con distintas cantidades de defectos, los cuales fueron dopados con nitrógeno y sobre los cuales se depositaron partículas de níquel, como se presenta en la Figura 4.

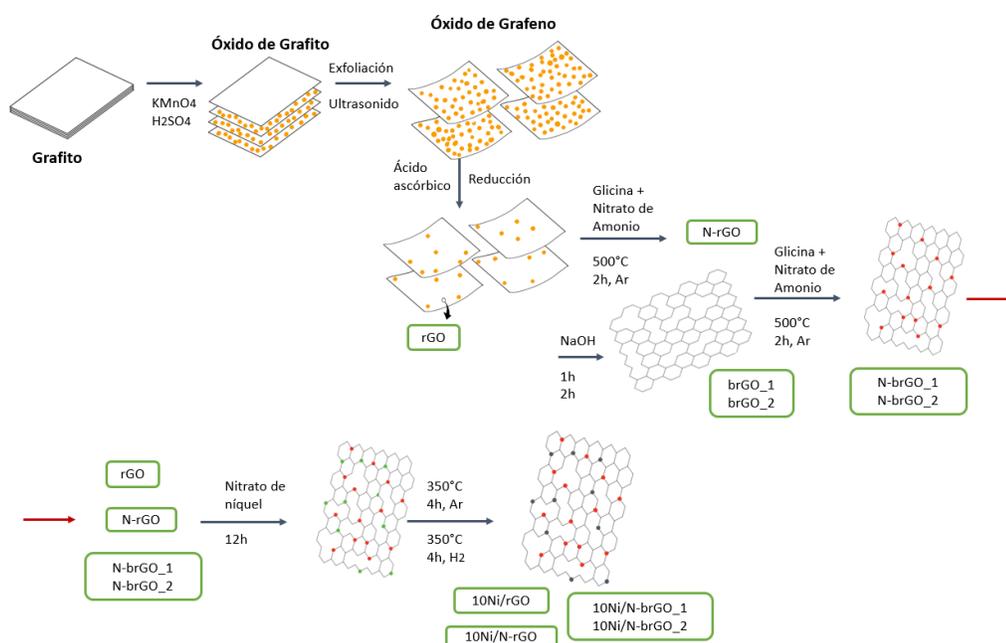


Figura 4. Metodología de síntesis de catalizadores Ni/NrGO (oxígeno, nitrógeno, nitrato de níquel, níquel metálico)

Para la síntesis de los catalizadores se emplearon los siguientes reactivos: hojuelas de grafito 99% C, con tamaño de partícula malla 325 (Sigma Aldrich), ácido sulfúrico 95-97% EMSURE® ISO(Merck), permanganato de potasio 99% EMSURE® ACS, Reag. (Merck), ácido L-ascórbico 99% (Sigma Aldrich), hidróxido de sodio ACS Reag.  $\geq 97.0\%$ , (Sigma Aldrich), ácido clorhídrico 37% EMPARTA® ACS (Merck), Glicina  $\geq 99.7\%$  (Merck), nitrato de níquel hexahidratado 99% (Sigma Aldrich). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se utilizaron tal como se recibieron sin ninguna purificación adicional.

#### **4.1.1 Síntesis de soportes**

Como primer paso, se obtuvo óxido de grafeno reducido (rGO) mediante la oxidación de grafito con permanganato de potasio en medio ácido, exfoliación asistida por ultrasonido y posterior reducción con ácido ascórbico [79]. Para esto se preparó una dispersión de 1 g de grafito en 50 ml de ácido sulfúrico, a la cual se agregó lentamente 3 g de  $\text{KMnO}_4$  a temperatura  $<20\text{ }^\circ\text{C}$ , controlada por un baño de hielo. La reacción de oxidación transcurrió a temperatura ambiente durante 6 horas, alternando 25 minutos de agitación y 5 minutos de ultrasonido y fue terminada mediante la adición de 200 ml de agua y 2 horas de ultrasonido para finalizar el proceso de exfoliación. Posteriormente, el óxido de grafeno (GO) obtenido fue reducido con 20 g de ácido ascórbico a  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , previo ajuste del pH a 6. Finalmente, el rGO resultante fue lavado con agua y ácido clorhídrico, filtrado y secado mediante liofilización.

Para la formación de defectos, se prepararon 100 ml de una dispersión de rGO en agua destilada (0,5 mg/ml) y se agregó NaOH a una concentración de 0,1 mol/L, dejando transcurrir el tratamiento durante 1-2 horas a temperatura ambiente. Se separó el brGO mediante filtración y se lavó con agua destilada hasta obtener una solución de pH neutro. La severidad del tratamiento, y por lo tanto el número de defectos formados es función de la temperatura y el tiempo de tratamiento [81, 82].

Finalmente, para el dopaje del rGO con nitrógeno, se dispuso en un crisol de alúmina, de una dispersión de 100:200:200 mg de rGO-Glicina-Nitrato de Amonio en agua destilada 20 ml, la cual fue sometida a tratamiento térmico en atmosfera de argón, a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con una tasa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un tiempo de sostenimiento de 2 horas. Los productos de descomposición de la mezcla glicina-nitrato,  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_x$ , actúan como fuente de nitrógeno para dopar la matriz de carbono con diferentes especies de nitrógeno [102, 103].

#### **4.1.2 Síntesis de nanopartículas de níquel soportadas**

Los catalizadores Ni/rGO fueron preparados por el método de impregnación húmeda. Se impregnaron los soportes sintetizados con una solución acuosa de Ni  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con la masa de precursor calculada para obtener una carga másica final de Ni de 10%, teniendo una concentración de rGO fue de

100 mg/ml. Los catalizadores fueron liofilizados y finalmente “calcinados” a 350 °C por 4 h en atmosfera de Ar seguido de una reducción a 350 °C por 4 h en una atmosfera reductora de 10%H<sub>2</sub>/He.

## **4.2 Caracterización de catalizadores**

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por medio de espectroscopia infrarroja, (FTIR) con el fin de estudiar la estructura química de los materiales sintetizados, espectroscopia RAMAN para estimar la cantidad de defectos del rGO, XPS para verificar la presencia y distribución de especies de nitrógeno en la superficie, y TEM para establecer el tamaño de las partículas de níquel en los catalizadores.

Además, se realizaron experimentos de desorción de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD) para estudiar la capacidad de adsorción de los soportes y catalizadores, y se realizaron ensayos DRIFTS para estudiar la interacción superficie-adsorbato (rGO-CO<sub>2</sub>) durante la metanación de CO<sub>2</sub>, monitoreando las bandas características de las diferentes especies adsorbidas. Estas mediciones se realizaron en paralelo con la cuantificación de los productos mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas. Finalmente, se realizaron ensayos de actividad catalítica en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

### **4.2.1 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es un método potente y no invasivo, empleado para caracterizar materiales carbonosos como el grafeno, teniendo en cuenta que los enlaces conjugados y los enlaces dobles C=C producen señales Raman de alta intensidad [104]. Una gran cantidad de información como desorden, bordes, número de láminas y dopaje del grafeno se puede analizar a partir del espectro de Raman de materiales de grafeno [105, 106].

Esta técnica se fundamenta en la dispersión inelástica de la luz por parte de un material, usando un láser monocromático para interactuar con los modos vibracionales de moléculas y fonones en la muestra que pueden disminuir la energía del láser (stokes) o aumentarla (anti-stokes) [105].

El análisis del espectro Raman en materiales carbonosos se centra en las siguientes bandas:

- G  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ : es un modo vibracional primario en el plano relacionado con las estructuras grafiticas  $\text{sp}^2$ .
- D  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ : es un modo vibracional en el plano relacionado con desorden y defectos (regiones  $\text{sp}^3$ , bordes, grupos oxigenados, defectos superficiales o dopantes).
- 2D  $\sim 2690\text{-}2706\text{ cm}^{-1}$ : es un sobre tono secundario de la vibración D, relacionado con el grado de grafitización del material. La pérdida de intensidad y el ensanchamiento de esta banda están asociados al aumento del desorden estructural.

Las bandas D y 2D son dispersivas, es decir, dependen de la energía del láser, por lo cual estos valores de referencia son válidos para mediciones con láser de  $514\text{ nm}$  [104–106].

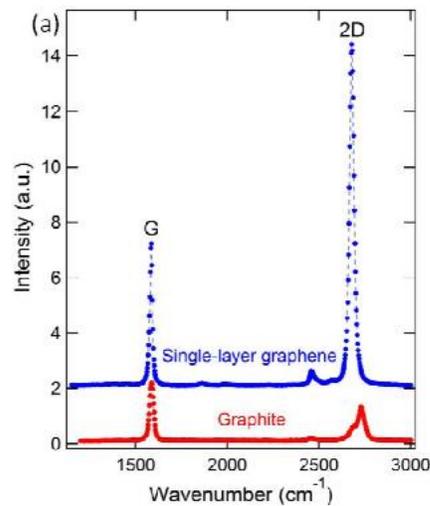


Figura 5. Espectro Raman del grafito y una lámina de grafeno. Imagen tomada de: [107].

El grafito y el grafeno tienen bandas comunes en el espectro Raman (Figura 5), por lo que es necesario analizar sus intensidades relativas. El grafito no tiene banda D y presenta una banda 2D de menor intensidad que la del grafeno y menor intensidad respecto a su propia banda G [106]. Por otra parte, es necesario tener defectos en el grafeno para observar la banda D que no es visible en una lámina perfecta [105].

El cociente de las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) es un indicador del grado de desorden estructural.  $I_D/I_G$  bajo está relacionado con una estructura grafitica dominante, mientras que  $I_D/I_G$  alto, con estructuras desordenadas y con menor grado de grafitización. La banda G también puede desplazarse a mayores números de onda cuando aumenta el grado de oxidación y se observa el efecto contrario durante la reducción parcial. Además, se puede presentar ensanchamiento de la banda G al aumentar el grado de desorden estructural [104, 106, 108].

Cuando el grado de desorden del grafeno aumenta, además de aumentar la intensidad de la banda D, pueden aparecer dos señales más, como se observa en la Figura 6 [105, 109]:

- $D' \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$
- $D+G \sim 2940 \text{ cm}^{-1}$

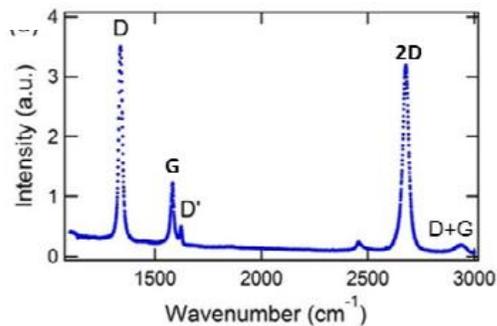


Figura 6. Espectro Raman de grafenos con defectos. Imagen tomada de: [104].

Cuanto mayor el desorden, mayor la relación de intensidad  $I_D/I_G$ , hasta el punto en el cual el número de defectos es muy grande, obteniendo un carbono  $sp^2$  amorfo en el cual se atenúan las señales Raman y la relación de intensidades  $I_D/I_G$  disminuye [105].

En los espectros Raman de muestras de rGO sometidas a tratamientos que aumentan el grado de defectos de la estructura, primero se observa el aumento de  $I_D/I_G$ , seguido de la aparición de la banda  $D'$ , un ensanchamiento de las señales principales y la posterior aparición de la banda  $D+G$ . Finalmente la amorfización del material es tal que disminuye  $I_D/I_G$  y el ensanchamiento de las bandas hace que se superpongan y ya no sea posible identificar señales separadas [109].

Otro parametro de utilidad en el analisis de los espectros Raman de los materiales de grafeno es  $L_a$ , definida como la distancia entre defectos, o la longitud de los dominios  $Sp^2$  libres de defectos. Esta distancia puede ser calculada para los materiales de grafeno en funcion de la recalción  $I_D/I_G$  y la longitud de onda del láser, a través de relaciones empíricas propuestas en la literatura, como la presentada a continuación.[109]

$$L_a = 1.8 (\pm 0.5) 10^{-9} \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$$

Finalmente, el número de capas puede cambiar la intensidad y posición de las señales por sumatoria de fuerzas e interacciones entre las capas apiladas de grafeno AB. Estudios en grafito pirolítico exfoliado encontraron un aumento en la relación de intensidad de los modos G y 2D con el número de capas de grafeno. Es por esto, que se puede estimar el número de capas de acuerdo a la intensidad de las señales  $I_G/I_{2D}$  según relaciones reportadas en la literatura como la presentada a continuación [105, 110].

$$I_G/I_{2D} = 0.14 + n/10$$

En este trabajo los espectros Raman de las muestras se registraron utilizando un espectrómetro *JY Horiba LabRam HR Evolution* equipado con un láser *Laser Physics 100S-514Ar+* de 514 nm (verde). La potencia de salida del láser fue de ~50 mW en la fuente y 10% de esta potencia en la muestra para evitar el calentamiento inducido por láser y el daño a las muestras.

#### **4.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)**

Una de las herramientas más poderosas para el estudio de la química de superficies es la espectroscopia XPS. La técnica está basada en el efecto fotoeléctrico originado al irradiar una muestra sólida, en este caso un catalizador, con fotones de rayos x de alta energía. Esta irradiación genera la excitación de los niveles internos de los átomos, induciendo la emisión de electrones que permite identificar elementos y su estado de oxidación. Esta es una técnica con un alta sensibilidad superficial, ya que, debido a la dispersión inelástica de los electrones emitidos, la información recolectada proviene de las primeras capas atómicas del sólido [111].

Como resultado de este análisis, se obtiene un espectro correspondiente al número de cuentas en función de la energía de ligadura de los electrones detectados. La energía de ligadura es característica de cada elemento y es igual a la diferencia entre la energía del haz incidente y la energía cinética del electrón emitido.

XPS puede producir información cuantitativa y cualitativa. La información cuantitativa se refiere a la especificidad de la energía de ligadura respecto a cada elemento y a la relación lineal entre la intensidad de las señales y la concentración del elemento. La información cualitativa se obtiene de la posición de una señal (energía de ligadura) con respecto a la posición de un compuesto de referencia (desplazamiento químico). El desplazamiento químico puede corresponder a diferentes estados de oxidación y diferentes entornos químicos [112, 113].

Los espectros de XPS presentados en este trabajo fueron obtenidos mediante un equipo Physical Electronics modelo 1257, utilizando radiación  $AlK\alpha$  ( $h\nu=1486.6$  eV) no monocromatizada del ánodo de Al, con una aceleración de 15 KV y una potencia de 400 W. Los espectros fueron ajustados inicialmente con la energía de ligadura del enlace C-C de la señal C 1s a 284,8 eV.

### ***Espectroscopia XPS en materiales de grafeno***

En la investigación y desarrollo de materiales de grafeno se ha usado la técnica de XPS para analizar la modificación química de la superficie de carbono, especialmente la concentración de grupos funcionales en la superficie y el tipo de enlaces con átomos dopantes como nitrógeno, boro y fósforo [114].

La señal principal de los materiales de grafeno es la C1s, con una energía de ligadura de 284,8 eV, que corresponde al enlace C-C de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  [115]. El corrimiento de esta señal a energías de ligadura ligeramente menores se ha asociado recientemente a defectos tipo vacancia en la estructura grafitica [116]. A mayor energía de ligadura se encuentran, como un hombro de esta señal, señales asociadas a carbono unido a oxígeno de grupos funcionales y átomos dopantes en diferentes configuraciones [115]. Por otra parte, la señal correspondiente al oxígeno (O1s) se encuentra a 532.4 eV, presentando contribuciones de distintas especies de grupos funcionales oxigenados [117]. Centrada en 399.4 eV se encuentra la señal principal de nitrógeno (N1s) [118], la cual se descompone principalmente en piridínico, pirrólico y grafitico. El nitrógeno piridínico, es un átomo de N hibridado  $sp^2$

enlazado a dos átomos de C hibridados  $sp^2$  y dona un electrón p al sistema aromático (C-N=C). El nitrógeno pirrólico, por otra parte, está incorporado en un anillo heterocíclico de 5 carbonos y está enlazado a 2 átomos de C, donando 2 electrones p.

Finalmente, el nitrógeno grafitico o cuaternario es el átomo de N que se enlaza a 3 carbonos, reemplazando a un átomo de C en el anillo hexagonal del grafeno [118]. En la Tabla 1 se presentan las energías de ligadura asociadas a los diferentes componentes reportados en la literatura para materiales de grafeno y particularmente para el rGO dopado con nitrógeno.

Tabla 1. Energías de ligadura de especies comunes en rGO dopando con nitrógeno

Señal	Energía de ligadura (eV)	Referencia
C	C-C $Sp^2$	284.4-284.8
	C-O	286.0-286.7
	C=O	287.6-288.2
	O-C=O	288.9-289.3
	C-N	285.3-286.1
	C=N	287.3-287.6
O	O-C-OH	531.0
	CO	532.3
	C-OH	533.7
N	Piridínico	398.3-399.2
	Pirrólico	399.5-400.4
	Grafitico	400.9-401.8

Adicionalmente, estudios teóricos y experimentales de XPS realizados en materiales de grafeno dopados con nitrógeno y tratados en atmosfera de  $H_2$ , muestran la aparición de nuevas contribuciones en la señal  $N1s$  asociadas a la hidrogenación parcial de especies piridínicas [120]. Estas especies se desplazan a mayor energía de ligadura producto de la formación del enlace N-H que disminuye la densidad de electrones en el átomo de nitrógeno. Este corrimiento puede llevar al solapamiento de las señales de nitrógeno piridínico hidrogenado y nitrógeno pirrolítico, por lo que comúnmente la señal amplia centrada en 400-403 eV es asignada a especies de nitrógeno pirrolítico, aunque realmente contiene contribuciones de múltiples especies de nitrógeno hidrogenado [121].

### 4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los catalizadores heterogéneos son generalmente materiales nanoestructurados compuestos de varios tipos de partículas con diferentes tamaños y formas, cuyas características e interacciones determinan su funcionamiento. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta con la que es posible obtener información local sobre estas características estructurales y morfológicas, como el tamaño y distribución de las partículas que conforman el catalizador, el tipo de red cristalina, interfaces y defectos, ayudando al entendimiento de su rendimiento catalítico [8, 122].

En esta técnica se irradia una muestra delgada con un haz de electrones. Parte de los electrones atraviesan la muestra (son transmitidos) y otra parte producen interacciones como emisión de luz, electrones secundarios, Auger, entre otros. En TEM se emplean los electrones transmitidos para formar imágenes y la difracción de electrones (Selected Area Electron Diffraction, SAED) para obtener información sobre su estructura cristalina [123].

En la investigación de materiales de grafeno, los espectros de difracción de electrones se pueden utilizar para obtener información sobre el número de capas de grafeno, el apilamiento de las láminas, fallas de apilamiento, morfología y rugosidad de las hojas [124, 125].

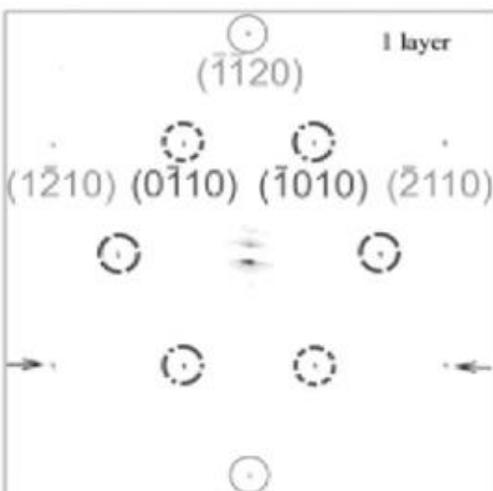


Figura 7. Patrón SAED de una monocapa de grafeno. Tomada de: [126].

Como presentan Meyer et al [126], la red recíproca de grafeno es hexagonal, exhibiendo un patrón de difracción SAED del grafeno y materiales relacionados a este con la simetría típica de seis puntos. En la Figura 7, se muestra el patrón SAED de una monocapa de grafeno con los puntos de difracción etiquetados con los índices de Bravais-Miller ( $hki$ ) correspondientes. El conjunto de seis puntos que conforman el primer anillo de difracción corresponde al plano  $\{1010\}$  con una distancia interplanar  $d=2.13 \text{ \AA}$ . El conjunto de puntos en el siguiente anillo de difracción puede asignarse al plano  $\{1120\}$  con una menor distancia interplanar  $d =1.23 \text{ \AA}$  [124].

El patrón de difracción de electrones también puede ayudar a la diferenciación de materiales con monocapas, bicapas o multicapas, mediante el estudio de las relaciones de intensidad del patrón de difracción. En materiales multicapa con apilamiento AB, estudios computacionales han demostrado que la relación de intensidad  $I_{\{1100\}}/I_{\{2110\}}$  es  $<1$ , mientras que las monocapas tienen  $I_{\{1100\}}/I_{\{2110\}} >1$  [125, 126].

En este trabajo, las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) marca FEI, modelo Tecnai ST F20. Las muestras se prepararon depositando una gota de una dispersión de la muestra en etanol (ultrasonido durante 15 min) sobre una rejilla de carbono-cobre (Cu-holloy carbón, 200 mesh), secada al aire y a temperatura ambiente. El diámetro medio de las nanopartículas de níquel, así como la distribución de tamaño, fueron determinados a través de la medición de un mínimo de 500 partículas en un promedio de 10 imágenes TEM, utilizando el programa ImageJ para tratamiento de imágenes.

#### **4.2.4 Desorción a temperatura programada (TPD)**

La desorción a temperatura programada es una técnica que consiste en el seguimiento de la desorción térmica de gases adsorbidos en la superficie del catalizador durante un programa de calentamiento conocido. En el estudio de catalizadores heterogéneos se ha usado para investigar la interacción entre la superficie del sólido y diferentes gases, proporcionando información sobre su enlace y posibles sitios de reacción.

En general, la técnica de TPD consiste en los siguientes pasos:

1. Pretratamiento del catalizador.
2. Saturación de la superficie con el adsorbato.
3. Limpieza para eliminar gases fisi-sorbidos.
4. Desorción del gas quimi-sorbido durante un programa de calentamiento determinado.
5. Detección de los gases desorbidos.

En un experimento típico, una pequeña cantidad del catalizador (15-100 mg) se dispone en un reactor de cuarzo de lecho fijo en un horno programable con control de temperatura. Un gas inerte, argón en este caso, es usado como gas de arrastre durante el experimento. Inicialmente se realiza la reducción de la muestra en atmósfera de hidrógeno y posteriormente se satura la superficie a temperatura ambiente, mediante el flujo continuo de una corriente del adsorbato durante 1 hora. Posteriormente se elimina el gas fisi-sorbido fluyendo gas de arrastre durante 2 horas. Finalmente, el catalizador se calienta a una tasa de calentamiento constante ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) y se hace seguimiento de su temperatura a través de un termopar. Un espectrómetro de masas es usado para medir la composición de la corriente de salida en función de la temperatura del catalizador.

A medida que el catalizador se calienta, los gases adsorbidos se desorben, aumentando la tasa de desorción con la temperatura hasta un máximo y vuelve a cero a medida que la superficie queda libre de adsorbatos. Los espectros de desorción generalmente tienen más de pico y su forma y posición proporcionan información sobre cómo se adsorbe el gas en el catalizador [127, 128].

#### **4.2.5 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopia infrarroja es una herramienta ampliamente usada para la caracterización de la química superficial de catalizadores heterogéneos, permitiendo estudiar directamente la interacción entre las moléculas adsorbidas y el catalizador [129]. Esta técnica mide la transición entre niveles de energía vibracional, producto de la absorción de radiación IR por parte de la muestra, dando información sobre su estructura molecular y su entorno químico [130, 131].

Hay cuatro técnicas principales de muestreo en FTIR: transmisión, reflexión total atenuada (ATR), reflexión especular y reflectancia difusa. En la técnica de transmisión el haz infrarrojo pasa a través de la muestra, se mide la energía transmitida y se genera un espectro. En estos ensayos generalmente se deben preparar pastillas, pellets o películas que permitan la transmisión del haz y es usada comúnmente para la caracterización de materiales de grafeno y sus grupos funcionales. En la Tabla 2 se presentan las principales señales reportadas para estos materiales.

Tabla 2. Bandas características IR de materiales de grafeno [79, 132–135]

Estiramiento OH	3200-3700 cm <sup>-1</sup>
Deformación OH	1384 -1405 cm <sup>-1</sup>
Estiramiento C=O carbonilo/carboxilo	1730-1738 cm <sup>-1</sup>
C=C	1620-1627 cm <sup>-1</sup>
C-O epoxi	1230-1240 cm <sup>-1</sup>
C-O alcoxi	1055-1071 cm <sup>-1</sup>
C-N	1115-1338 cm <sup>-1</sup>
C=N	1447-1600 cm <sup>-1</sup>

Por otra parte, la técnica de reflectancia difusa mide tanto la absorción como la dispersión de la luz y es usada principalmente para el análisis de polvos. Esta técnica no requiere la preparación de pastillas, por lo cual el análisis de la muestra se hace a condiciones similares a las usadas en reacción.

Además, se han desarrollado técnicas *in situ* capaces de estudiar los catalizadores en atmósfera y temperatura de reacción. Acoplado un análisis en línea de los gases que salen de la celda, se puede alcanzar un enfoque *operando* midiendo actividad catalítica y espectroscopia IR en tiempo real [130, 131].

El análisis *operando* permite detectar especies intermediarias que solo se pueden observar en condiciones de reacción y correlacionar estos resultados con la actividad catalítica, para entender en detalle las transformaciones químicas que tienen lugar durante la reacción y los sitios que participan de esta [130, 136]. En la Tabla 3 se presenta la frecuencia de las bandas características de las posibles especies involucradas en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metano, de acuerdo con los mecanismos de reacción propuestos en la literatura y presentados anteriormente.

Tabla 3. Bandas características IR de las especies formadas durante la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>

Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub> fase gas	2349 cm <sup>-1</sup>	[137]
Monóxido de carbono	(CO) <sub>ads</sub>	~ 2100-1900 cm <sup>-1</sup>	[56, 138]
Especies formil	(HCO) <sub>ads</sub>	~1760 cm <sup>-1</sup>	[138]
Especies carbonato	(HCO <sub>3</sub> ) <sub>ads</sub>	~1430 cm <sup>-1</sup>	[56]
Especies formiato	O-C-O	~1575 cm <sup>-1</sup>	
(HCOO) <sub>ads</sub>	C-H	~2900 cm <sup>-1</sup>	[56, 139]
Metano	CH <sub>4</sub>	~3016 cm <sup>-1</sup>	[139]

En este trabajo, se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS50 equipado con un detector MCT (*mercuric cadmium telluride*), una celda de transmisión y una celda de reflectancia difusa Pike, conectada en línea con un espectrómetro de masas MS Pfeiffer Vacuum modelo QMG 220.

Para las mediciones en modo transmisión se prepararon pastillas de KBr con una concentración de las muestras de rGO de 1% Wt. En los ensayos DRIFTS *in situ*, se usaron de 2-5 mg de catalizador en un porta muestras de cerámica porosa ubicado en una celda de gases marca PIKE equipada con un sistema de calentamiento y control de temperatura.

En un experimento típico, se calentó la muestra a 350 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y se redujo en atmósfera de 10% H<sub>2</sub>/He durante 4 h. Posteriormente se purgó el sistema con Ar durante 30 min y se tomó el espectro de referencia de la muestra a analizar. A continuación, se alimentó la mezcla de reacción H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 4:1 conservando el GHSV establecido para el reactor de lecho fijo y se tomaron espectros cada 5 min junto con muestras de gases para su análisis por cromatografía. Transcurrida 1 hora de reacción, se cerró el flujo de CO<sub>2</sub> con el fin de estudiar en estado transitorio la hidrogenación del CO<sub>2</sub> adsorbido tomando espectros cada 5 min. Finalmente se realizó una limpieza parcial de la superficie a 500 °C durante 90 min, con el fin de estudiar el efecto de dicho tratamiento en la actividad catalítica, para lo cual se enfrió la celda hasta 350 °C y se repitió el análisis anterior. Durante todo el experimento se monitorearon los gases de salida mediante espectroscopia de masas y todos los espectros de IR fueron tomados con 32 *scans* en el rango de 400-4000 cm<sup>-1</sup> y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 4.3 Actividad y estabilidad de los catalizadores Ni/N-rGO en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>

El estudio de actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. La reacción se llevó a cabo con mezclas estándar de 10% H<sub>2</sub> y 10% CO<sub>2</sub> diluidos en He con una relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> estequiométrica (4:1) y en un rango de temperatura de 200 °C a 500 °C, según lo requerido en cada experimento. Se realizó un proceso previo de acondicionamiento en atmosfera de reacción a 350 °C durante 4 h, con tiempo de sostenimiento de 1 hora en cada punto de medición y seguimiento mediante espectrometría de masas para garantizar estado estacionario. Inicialmente se llevaron a cabo experimentos para determinar las condiciones de operación, a las cuales no hay efectos intrapartícula, interfase o interpartícula y garantizar régimen cinético. Estos experimentos se presentan en el Anexo B y permitieron definir como condiciones de reacción un flujo de mezcla de 80 mL/min y un GHSV de 96Lh<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>.

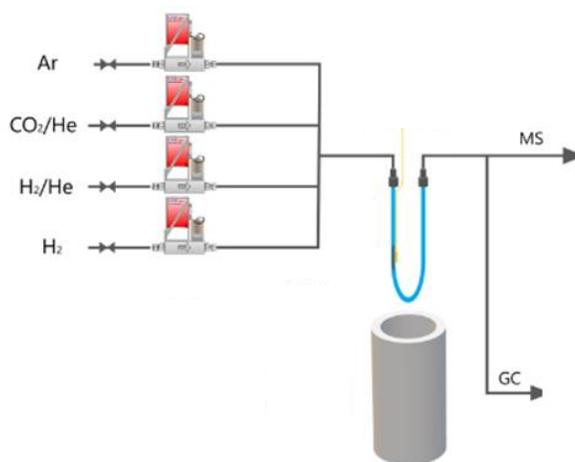


Figura 8. Montaje experimental para el estudio de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

El montaje experimental consiste de un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro externo, un horno con control de temperatura, con temperatura máxima de trabajo de 900 °C, un sistema de alimentación de gases controlado por reguladores de flujo másico y un sistema para análisis de gases conformado por un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum modelo QMG 220 y un cromatógrafo de gases PerkinElmer modelo Clarus 500, con un detector de conductividad térmica y una columna CTR I, que permite medir la concentración de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> en la corriente de salida de gases. Los

resultados de estos experimentos se presentan como conversión de  $\text{CO}_2$  vs temperatura, selectividad a  $\text{CH}_4$  vs temperatura y velocidad específica de producción de metano, TOF de  $\text{CH}_4$ . En el anexo A se presentan los cálculos realizados para la presentación de dichos resultados.

## 5. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Ni/rGO

El punto de partida de este trabajo es la obtención de catalizadores de níquel soportados en rGO dopado con nitrógeno. En este capítulo se presenta el análisis y los resultados de la caracterización de los catalizadores sintetizados, así como de los materiales de grafeno que fueron usados como precursores en las distintas etapas del proceso de desarrollo de los catalizadores (Tabla 4).

Tabla 4. Nomenclatura de materiales sintetizados y analizados.

Muestra	Nomenclatura
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reducido	rGO
Óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 1h con NaOH	brGO_1
Óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 2h con NaOH	brGO_2
Óxido de grafeno reducido, dopado con nitrógeno	N-rGO
Óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 1h con NaOH, dopado con nitrógeno	N-brGO_1
Óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 2h con NaOH, dopado con nitrógeno	N-brGO_2
Catalizador 10% níquel, impregnado en soporte de óxido de grafeno reducido	10Ni/rGO
Catalizador 10% níquel, impregnado en soporte de óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 1h con NaOH	10Ni/brGO_1
Catalizador 10% níquel, impregnado en soporte de óxido de grafeno reducido, dopado con nitrógeno	10Ni/N-rGO
Catalizador 10% níquel, impregnado en soporte de óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 2h con NaOH, dopado con nitrógeno	10Ni/N-brGO_1
Catalizador 10% níquel, impregnado en soporte de óxido de grafeno reducido, con tratamiento de 2h con NaOH, dopado con nitrógeno	10Ni/N-brGO_2

## 5.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El óxido de grafeno (GO) es uno de los precursores más usados en la síntesis de materiales de grafeno, ya que durante la oxidación, los grupos funcionales oxigenados aumentan la distancia entre las hojas de grafito, debilitando las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas las láminas del grafito, facilitando su exfoliación [69].

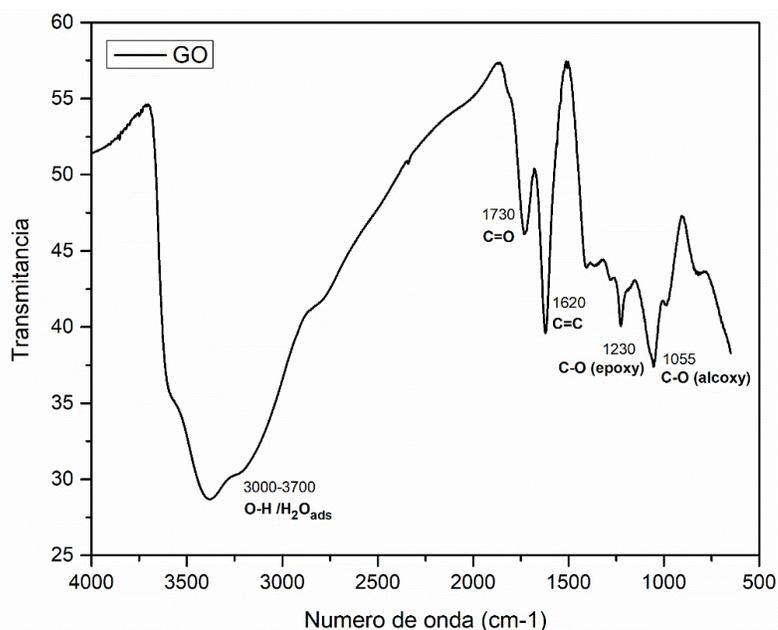


Figura 9. Espectro FTIR óxido de grafeno (GO).

El espectro IR del óxido de grafeno (GO), Figura 9, presenta una banda ancha e intensa entre 3000-3700 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento de grupos O-H y agua adsorbida. Además, en el espectro FTIR del GO se observan bandas en 1730, 1620, 1230 y 1055 cm<sup>-1</sup> correspondientes a C=O, la banda estructural C=C, C-O de grupos epoxi y C-O de grupos alcoxi respectivamente [79, 132].

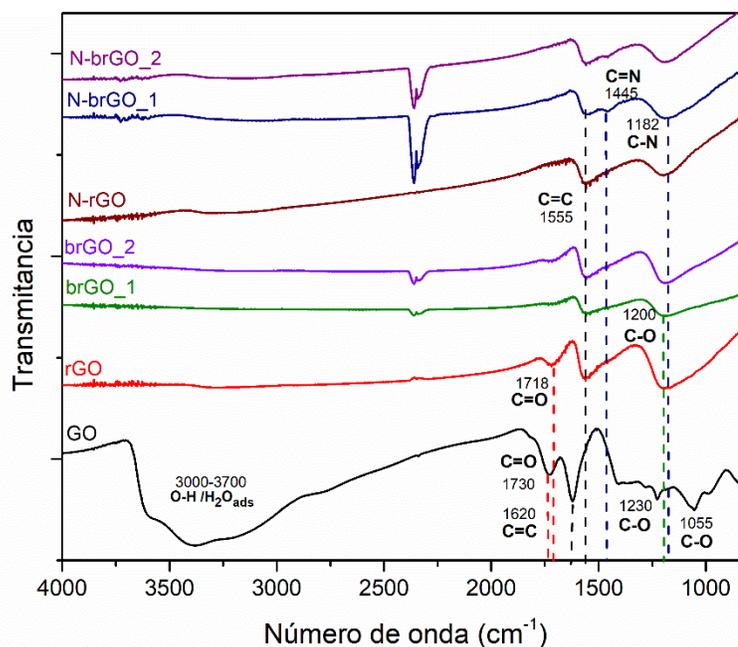


Figura 10. Espectro FTIR materiales de grafeno usados como soporte catalítico

En el espectro FTIR del óxido de grafeno reducido rGO, Figura 10, hay una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados y un corrimiento de la señal estructural C=C de  $1620\text{ cm}^{-1}$  a  $1555\text{ cm}^{-1}$ . Esto ha sido reportado para una red grafitica no oxidada (reducida) [132, 133, 140].

Por otra parte, el tratamiento con NaOH (Figura 10, b-rGO\_1 y brGO\_2) además de formar defectos en las láminas de rGO, completa el proceso de reducción, por lo que no se observa ninguna señal en  $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$  y se obtiene una banda de menor intensidad en  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  junto con la banda C=C en  $1555\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente, los espectros FTIR de las muestras dopadas con nitrógeno (Figura 10, NrGO\_1, N-brGO\_1 y N-brGO\_2), presentan además de la señal C=C en  $1555\text{ cm}^{-1}$ , una señal en  $\sim 1180\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a C-N [132–134, 140]. En el caso de las muestras dopadas, posterior al tratamiento con la base (N-brGO\_1 y N-brGO\_2), se observa una tercera señal en  $1447\text{ cm}^{-1}$  la cual se asigna al enlace C=N [135].

## 5.2 Espectroscopía Raman

La Figura 11 presenta los espectros Raman de los soportes sintetizados. El GO, precursor de estos materiales, presenta señales D y G intensas, y una señal ancha entre 2250 y 3250  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las señales 2D y D+G que no se distinguen por separado. La forma de esta última señal se debe a los grupos funcionales oxigenados que generan dominios desordenados  $\text{sp}^3$ . De igual forma, la banda G (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) se desplaza a números de onda mayores, 1588  $\text{cm}^{-1}$ , durante la amorfización del grafito debida al proceso de oxidación.

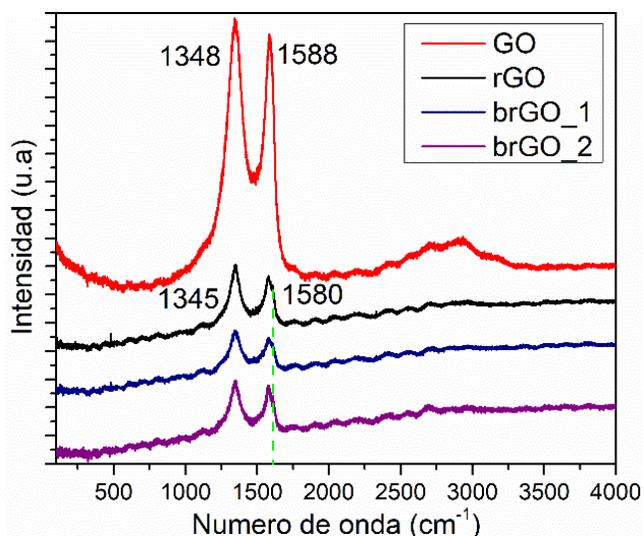


Figura 11. Espectros Raman de soportes iniciales sin tratamiento térmico.

Posteriormente, el proceso de reducción de GO a rGO produce un aumento en  $I_D/I_G$  de 1.12 a 1.29 (Tabla 5) y una atenuación en las señales Raman. Esto se ve reflejado en señales anchas y de baja intensidad, lo que es consistente, al considerar que este proceso puede generar vacancias y bordes haciendo que la muestra adquiera una estructura desordenada. En la reducción también se observa un corrimiento de la banda G, esta vez hacia menores números de onda (1583  $\text{cm}^{-1}$ ), contrario al proceso de oxidación [106, 109].

Tabla 5. Análisis de los espectros Raman de los soportes iniciales sin tratamiento térmico

	$I_D/I_G$	$\Delta_G$ (1580 $\text{cm}^{-1}$ )	La
GO	1,12	8,7	17,06
rGO	1,29	3,2	14,76
b-rGO(1)	1,40	-1,3	13,66
b-rGO(2)	1,14	-0,3	16,76

Avanzando en el proceso de funcionalización, para la muestra brGO\_1, tratada con NaOH durante 1h, el espectro infrarrojo sugiere la disminución de grupos funcionales oxigenados respecto al rGO, por lo que se atribuye el aumento en la intensidad de la banda D, y en consecuencia de  $I_D/I_G$  de 1.29 a 1.40 (Tabla 5), a la formación de defectos (vacancias y bordes) [81, 82].

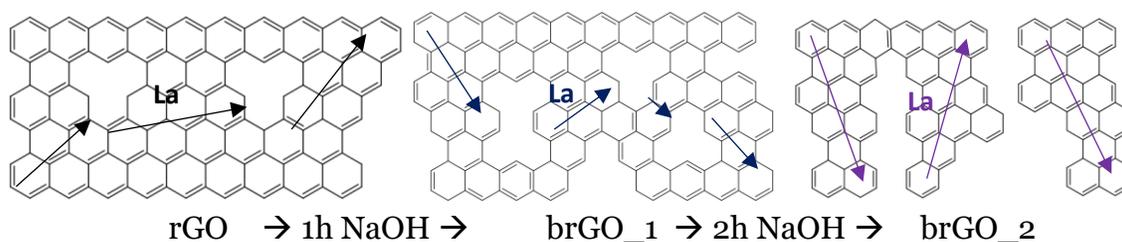


Figura 12. Proceso de formación de defectos durante tratamiento de rGO con NaOH.

Sin embargo, la continuación del tratamiento con NaOH no incrementa la intensidad de la señal D en la muestra brGO\_2, esto debido a la formación grandes huecos que destruyen parcialmente la hoja. Esto se observa en el análisis del espectro Raman como una disminución en  $I_D/I_G$  a 1.14 y un aparente aumento de los dominios  $\text{sp}^2$  libres de defectos (La), como se esquematiza en la Figura 12.

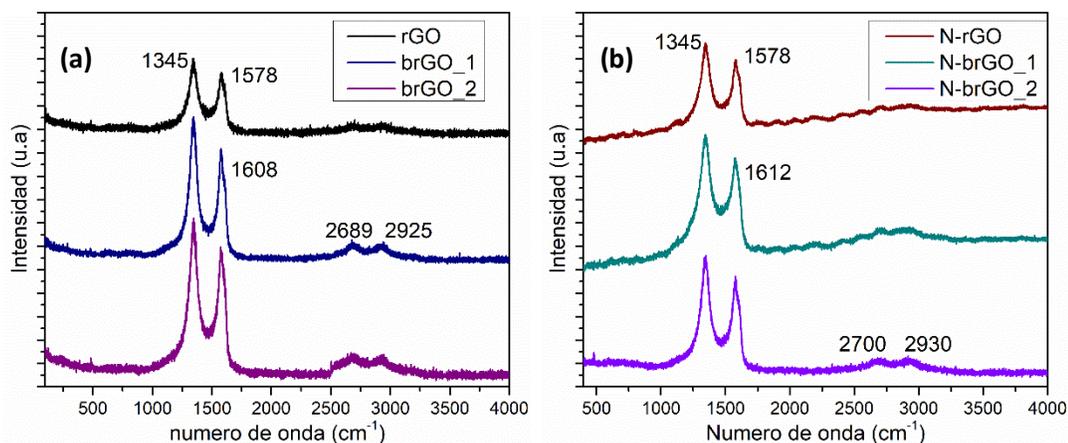


Figura 13.(a) espectros Raman de soportes iniciales post tratamiento térmico a 350°C, (b) soportes dopados con nitrógeno

El grafeno puede soportar defectos en su estructura reconstruyendo mediante tratamiento térmico el arreglo de los átomos en diferentes polígonos. Esto aumenta el grado de cristalinidad y la intensidad de las señales Raman, permitiendo observar, en la Figura 13, la señal estructural 2D (2690-2700  $\text{cm}^{-1}$ ) y la señal D+G (2925-2930  $\text{cm}^{-1}$ ) como señales separadas, aunque de baja intensidad. También es posible identificar la señal D' (1608-1062  $\text{cm}^{-1}$ ), asociada a defectos en la hoja, como un hombro de la señal G.

Además, en la Figura 13 (a) se observa el corrimiento característico de la banda G a menor número de onda ( $\sim 1578 \text{ cm}^{-1}$ ) producto del proceso de reducción y el aumento inicial de  $I_D/I_G$  de 1.15 en el rGO a 1.30 en el brGO\_1 producto del tratamiento con NaOH. De igual forma, al aumentar el tiempo de tratamiento con NaOH,  $I_D/I_G$  disminuye a 1.23 en el brGO\_2 asociado a la destrucción parcial de la lámina. Este comportamiento, detallado para el grupo de muestras sin tratamiento térmico, en la Figura 12, también se observa al comparar el grupo de muestras dopadas con nitrógeno cuyos espectros Raman son presentados en la Figura 13 (b). Finalmente, la incorporación de heteroátomos como el nitrógeno introduce defectos a la red de carbono, disminuyendo los dominios  $\text{sp}^2$  libres de defectos cuyo valor calculado ( $L_a$ ) se presenta en la Tabla 6.

Así, comparando por grupos de muestras: producto del tratamiento térmico, se observa un aumento de la intensidad de las señales Raman de la Figura 12 a la Figura 13 (a), atribuida a un aumento de la cristalinidad de los materiales al reorganizar diferentes arreglos de polígonos alrededor de las vacancias de carbono. Por otra parte,  $I_D/I_G$  aumenta en el grupo de muestras dopadas con nitrógeno al ser el nitrógeno mismo un defecto de la estructura gráfica. Sin

embargo, los espectros de la Figura 13 (b) conservan una intensidad similar a las muestras sometidas solo a tratamiento térmico, Figura 13 (a), debido al reordenamiento de la estructura carbonosa en el proceso mismo de dopaje con nitrógeno.

Tabla 6. Análisis de los espectros Raman de soportes iniciales post tratamiento térmico a 350°C y soportes dopados con nitrógeno.

	$I_D/I_G$	$\Delta_G$ (1580 $\text{cm}^{-1}$ )	La
rGO	1,15	-1,10	16,53
b-rGO(1)	1,30	-1,95	14,62
b-rGO(2)	1,23	-0,24	15,52
N-rGO	1,24	-1,84	15,35
N-brGO(1)	1,30	-1,52	14,70
N-brGO(2)	1,20	-1,91	15,93

En resumen,  $I_D/I_G$  aumenta proporcionalmente con el número de defectos, hasta el punto donde se forman grandes huecos y hay una aparente recuperación de los dominios  $\text{sp}^2$  libres de defectos (La). Es así como el espectro Raman de los materiales de grafeno se puede relacionar con su número de defectos estructurales, siguiendo la relación  $I_D/I_G$  presentada en la Tabla 6. Es importante tener en cuenta que  $I_D/I_G$  no solo está afectada por defectos de tipo estructural, sino además por especies oxigenadas o átomos dopantes, por lo cual solo puede ser usada como una aproximación a la cuantificación del número de defectos estructurales si se compara con otras muestras sometidas a igual proceso de oxidación/reducción y/o dopaje.

### 5.2.1 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

En el análisis XPS de los materiales de rGO dopados con nitrógeno se comprobó la presencia nitrógeno en la superficie de todas las muestras estudiadas, junto con las señales estructurales de carbono y de oxígeno correspondientes a grupos funcionales en la superficie (Tabla 7).

Tabla 7. Composición y distribución de especies de nitrógeno en soportes N-rGO obtenidos mediante análisis XPS

	%C	%N	%O	N Piridínico	N Pirrólico	N Grafitico
rGO	80.33	-	19.67	-	-	-
N-rGO	83.02	5.46	9.67	54.54	40.56	4.89
N-brGO(1)	82.82	7.35	8.47	58.18	37.17	4.64
N-brGO(2)	79.34	4.83	13.34	49.42	47.44	3.14

La señal C1s observada en el espectro de alta resolución en el rango de 280 a 296 eV, presenta un pico principal en ~284,5 eV con un desplazamiento a menor energía de ligadura al aumentar el tiempo de tratamiento con NaOH y por lo tanto el número de defectos tipo borde o vacancia de carbono.

La señal C1s corresponde al enlace estructural C-C de los átomos de carbono  $sp^2$  [115] y el corrimiento de la señal a energías de ligadura ligeramente menores se ha asociado a defectos de la estructura grafitica tipo vacancia [116]. Finalmente, a mayor energía de ligadura, se encuentran señales asociadas a carbono unido a oxígeno y nitrógeno en diferentes configuraciones [115].

Entre 528 y 540 eV, encontramos el espectro de alta resolución correspondiente a la señal O1s con una señal principal en 532 eV con componentes correspondientes a grupos OH, epoxi, alcoxi carbonilo y carboxilo. Se observa también una disminución de los grupos funcionales oxigenados conforme aumenta el tiempo de tratamiento con NaOH que completa la reducción del rGO, disminuyendo de igual forma el contenido total de oxígeno.

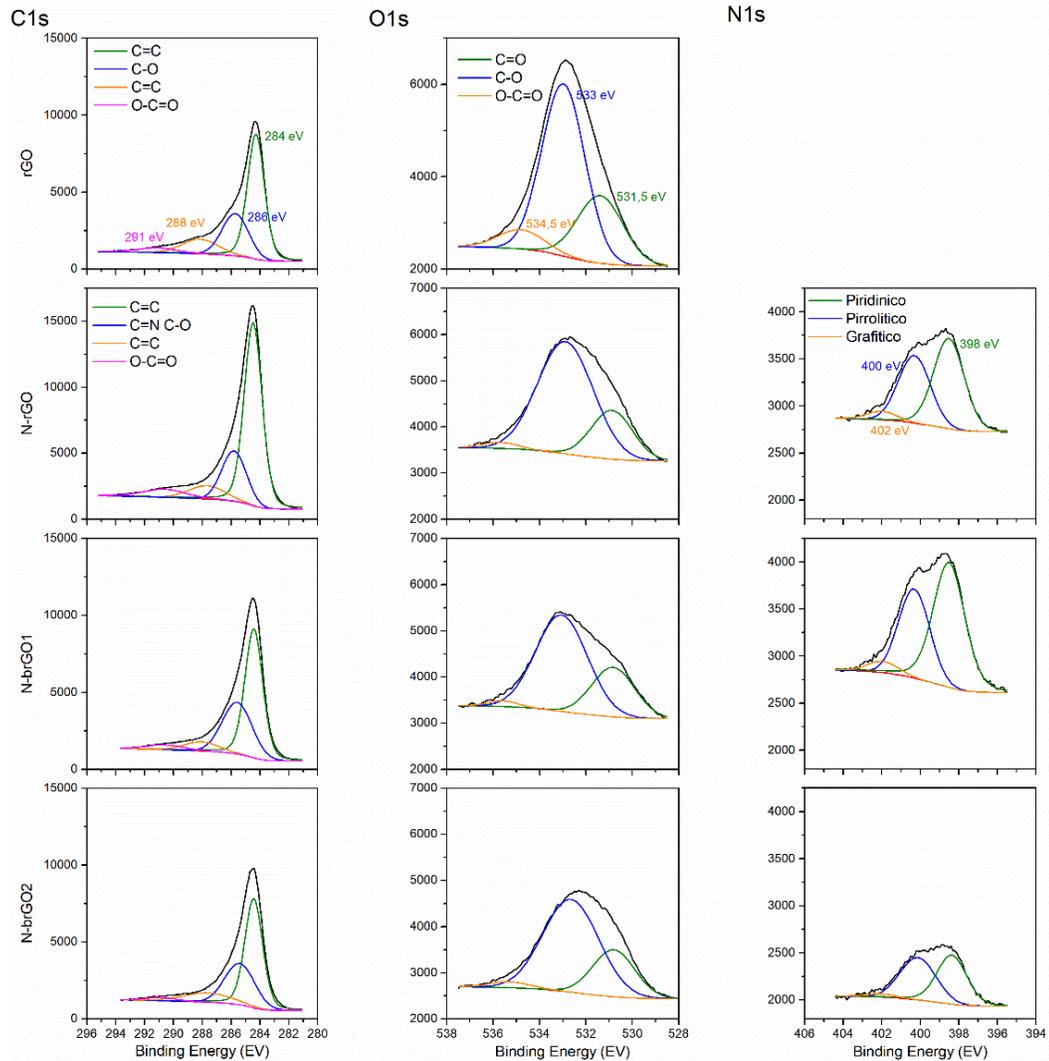


Figura 14. Espectros XPS de los soportes sintetizados N-rGO

El espectro de alta resolución en el rango de 395-406 eV muestra tres componentes de la señal N1s (~398 eV, verde, ~400 eV, azul y ~402 eV, naranja) correspondientes a átomos de nitrógeno enlazados de forma diferente en la red gráfica.

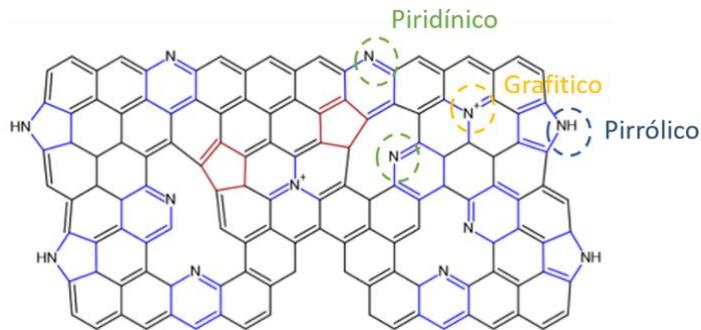


Figura 15. Configuraciones del átomo de nitrógeno como dopante en materiales de grafeno. Imagen adaptada de: [88, 89].

La señal alrededor de 398 eV es asignada en la literatura a nitrógeno piridínico, unido a dos átomos de carbono en un anillo hexagonal, reemplazando un átomo de carbono ubicado en el borde o adyacente a una vacancia (por lo que el nitrógeno queda con un par de electrones libres). La señal de 400 eV es atribuida a especies de nitrógeno pirrónicas, enlazadas a dos átomos de carbono en un anillo de cinco carbonos. Y por último, la señal de 402 eV es atribuida a nitrógeno grafítico, el cual se enlaza a 3 átomos de carbono reemplazando un carbono del anillo hexagonal [11, 114].

También se observa que el tratamiento con NaOH incrementa la proporción de especies de nitrógeno piridínico, debido al mayor número de bordes o vacancias disponibles para este tipo de enlace. Además, el porcentaje de nitrógeno en la red de carbono aumenta con la cantidad de defectos producto del tratamiento con NaOH.

### 5.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizó un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los diferentes materiales sintetizados, con el fin de obtener información sobre la morfología, el tamaño y la distribución de las partículas que conforman los catalizadores. En la Figura 16 (a) se muestra la imagen TEM del rGO, donde es posible identificar láminas curvas y corrugadas con buena transparencia, que indicarían la presencia de pocas capas. La Figura 16 (b) muestra una imagen TEM del catalizador de Ni /rGO en la que se pueden apreciar igualmente láminas finas de buena transparencia con partículas metálicas distribuidas sobre estas hojas.

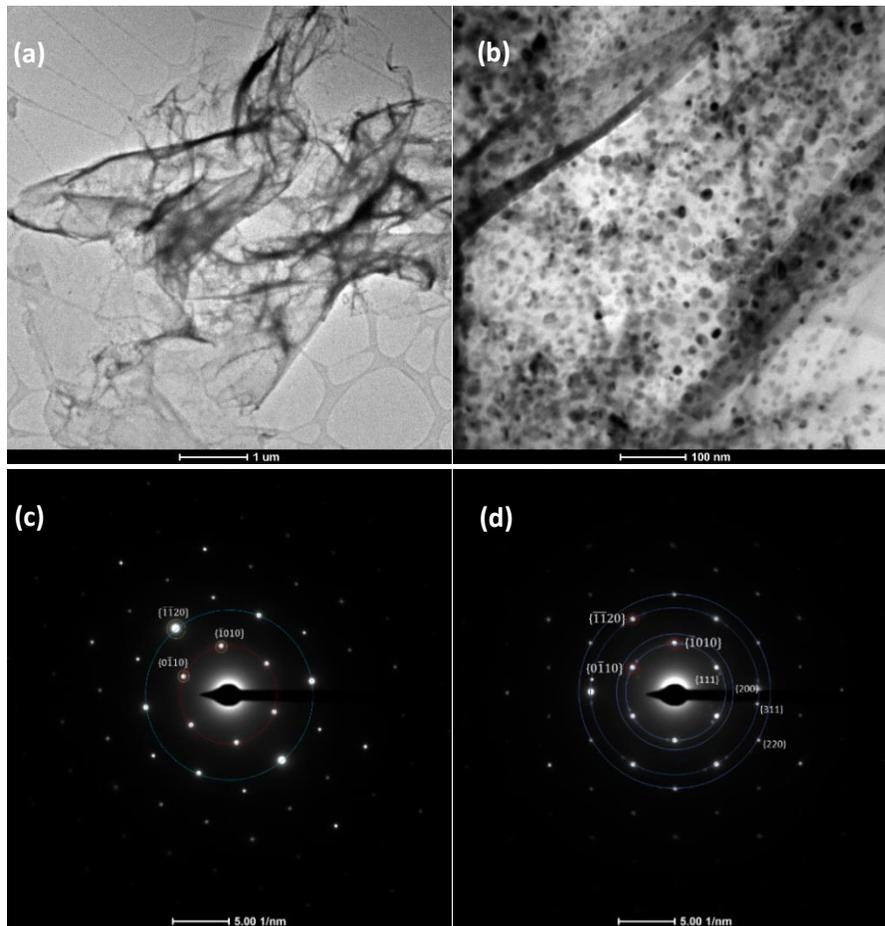


Figura 16. Imágenes TEM (a) rGO (b) Catalizador 10Ni/rGO, Patrón de difracción (c) rGO (d) Catalizador 10Ni/rGO

El patrón de difracción (SAED) del rGO (Figura 16 (c)) muestra un patrón hexagonal que indica la naturaleza cristalina de las hojas de rGO. Se observa un primer grupo de puntos de difracción con una distancia interplanar de 0.22 nm correspondiente al plano  $\{1100\}$  y un segundo grupo con una distancia interplanar de 0.126 nm correspondiente al plano  $\{2110\}$ .

También se observa que la intensidad de los puntos de difracción del plano  $\{2110\}$  parece ser mayor a la intensidad de los puntos del plano  $\{1100\}$ . Así, con base en lo reportado en la literatura, el rGO sintetizado correspondería a óxido de grafeno reducido multicapa [125, 126].

Por otro lado, el patrón SAED del catalizador níquel/rGO (Figura 16 (d)) corresponde a una estructura cristalina en la que se puede identificar el patrón de difracción hexagonal del rGO con planos  $\{1100\}$  y  $\{2110\}$ , junto con puntos

de difracción correspondientes las nanopartículas de níquel identificando los planos {111}, {200}, {311} y {220} con distancias interplanares de 0.22, 0.18, 0.123 y 0.11nm correspondientes a los valores reportados en la literatura para Ni<sup>0</sup> [141, 142].

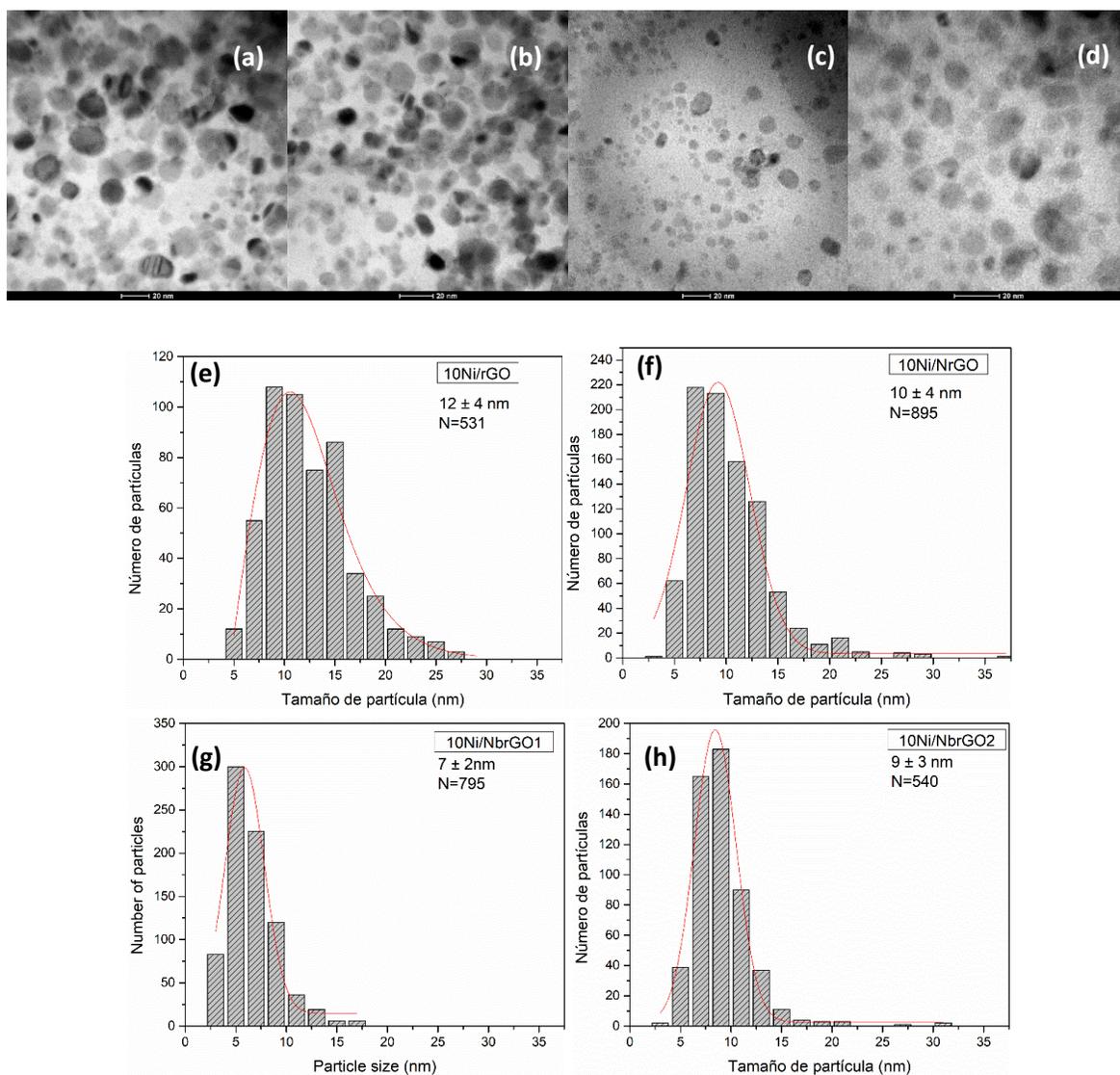


Figura 17. Imágenes TEM catalizadores de níquel y su correspondiente distribución de tamaño (a,e) 10Ni/rGO (b,f) 10Ni/N-rGO (c,g) 10Ni/N-brGO\_1 (d,h) 10Ni/N-brGO\_2

En la Figura 17, se observan las imágenes TEM y la distribución de tamaño de partícula metálica para los catalizadores sintetizados, los cuales fueron reducidos “*ex situ*” en atmosfera de H<sub>2</sub>, a 350 °C, antes de ser transferidos al TEM.

En las imágenes se identificaron pequeñas partículas con diferente contraste al del soporte de carbono que fueron atribuidas a la presencia de nanopartículas de níquel, después del análisis EDX de diferentes zonas.

Posteriormente, mediante un análisis estadístico de las micrografías, se estableció la distribución de tamaño de partícula metálica y se estimó el tamaño de partícula medio de níquel. Estos resultados muestran una relación inversamente proporcional entre la cantidad de defectos de la hoja y el tamaño medio de níquel, obteniendo nanopartículas de níquel de 12 nm en el soporte de rGO (con menor número de defectos) y de 10, 7 y 9 nm en los soportes funcionalizados N-rGO, N-brGO\_1 y N-brGO\_2. Además, la homogeneidad de la distribución también se ve favorecida por la presencia de defectos (estructurales y heteroátomos) siendo el catalizador 10Ni/N-brGO\_1 el que presentó menor tamaño y mayor homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula metálica.

#### **5.4 Desorción a temperatura programada (TPD)**

Una de las características buscadas en los materiales de grafeno empleados como soporte en catalizadores de níquel para metanación de CO<sub>2</sub>, es la presencia de sitios básicos superficiales que sean activos para la adsorción y adicionalmente activos para la activación de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, en el desarrollo de este trabajo también se encontró que estos materiales tienen una alta capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>, lo cual puede resultar en una competencia por los sitios de adsorción. Es así como parte de la caracterización realizada de los materiales sintetizados, se realizaron ensayos de desorción a temperatura programada de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> con el fin de investigar la interacción entre la superficie de los soportes y estos gases.

La capacidad adsorción de los materiales de rGO depende directamente del número de capas de grafeno, de la presencia de defectos y del grado de funcionalización del material. En el caso de la adsorción de H<sub>2</sub> esta depende principalmente del número de láminas [96], mientras que en el caso del CO<sub>2</sub>, al ser una molécula con momento dipolar, ésta interactúa fuertemente con defectos y especies dopantes, producto de procesos de funcionalización [94].

La Figura 18 presenta los perfiles de desorción de H<sub>2</sub> para los materiales de partida, los soportes y los catalizadores, con el fin de estudiar los cambios generados en el proceso de síntesis.

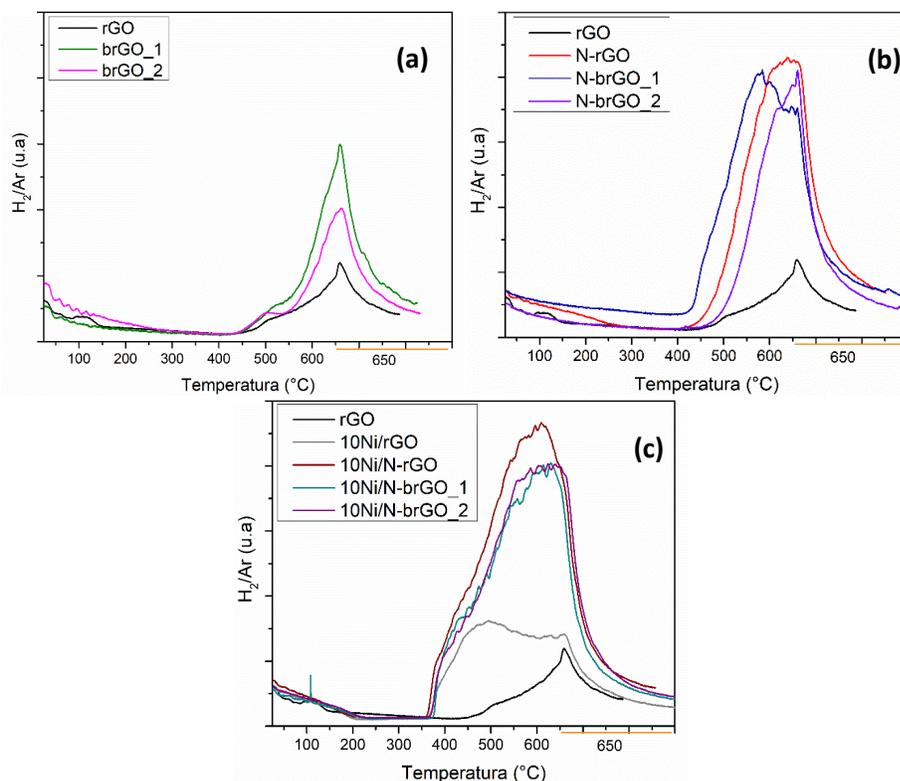


Figura 18. TPD de H<sub>2</sub>, señal de masa 2 (a) rGO y materiales tratados con NaOH, (b) rGO y materiales dopados con nitrógeno, (c) rGO y catalizadores de níquel.

Para el rGO y los materiales sometidos a tratamiento con NaOH, Figura 18 (a), se observa una primera señal a baja temperatura ( $T < 200^{\circ}\text{C}$ ), asociada a H<sub>2</sub> fisi-sorbido y una segunda señal amplia e intensa a partir de los  $400^{\circ}\text{C}$  que aumenta con el tiempo de tratamiento, es decir, al aumentar el número de defectos del material. Este aumento se puede relacionar con el aumento del área superficial y con la mayor reactividad del entorno cercano a un defecto.

En el caso de los materiales dopados con nitrógeno, Figura 18 (b), se observa un aumento significativo en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> conservando la tendencia anterior respecto al número de defectos. Esto indica que las especies de nitrógeno formadas durante el dopaje también son posibles sitios de adsorción de H<sub>2</sub>, lo cual concuerda con estudios teóricos DFT que muestran un aumento en la capacidad de adsorción del grafeno cuando es dopado con nitrógeno, debido a una mayor interacción H<sub>2</sub>/adsorbente [98]. Finalmente, en los perfiles de desorción de H<sub>2</sub> de los catalizadores de níquel, Figura 18 (c), se observa una tercera señal que inicia aproximadamente en  $350^{\circ}\text{C}$  como un hombro de la señal principal. Esta señal es asociada a la desorción de H<sub>2</sub> por parte de los sitios metálicos (átomos superficiales de níquel).

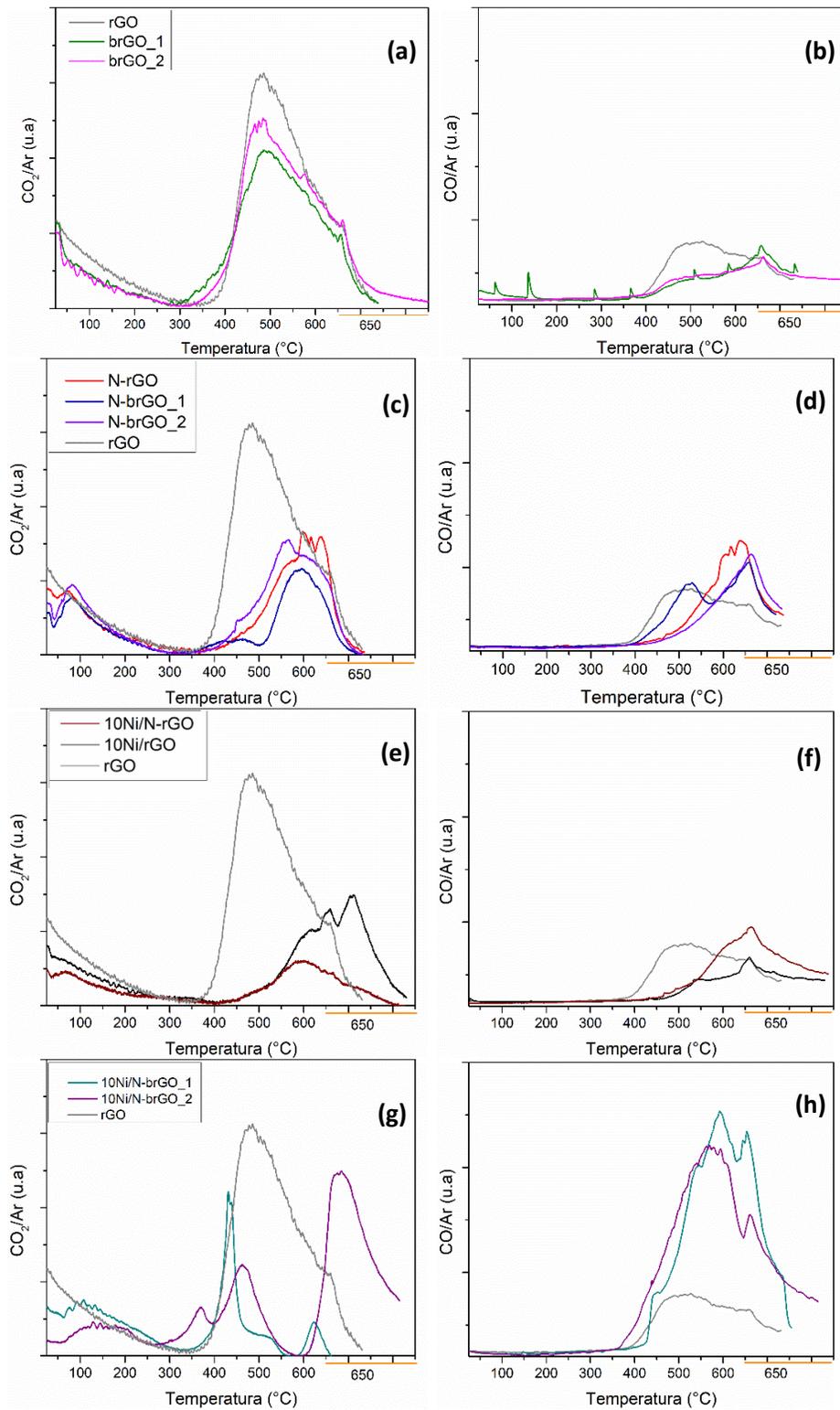


Figura 19. TPD de  $\text{CO}_2$  rGO y materiales tratados con NaOH (a) señal de masa 44 (b) señal de masa 28; rGO y materiales dopados con nitrógeno (c) señal de masa 44 (d) señal de masa 28; rGO y catalizadores de Ni sin defectos (e) señal de masa 44 (f) señal de masa 28. rGO y catalizadores de Ni con defectos (g) señal de masa 44 (h) señal de masa 28.

Por otra parte, la Figura 19 presenta los perfiles de desorción de  $\text{CO}_2$  para los mismos materiales analizados anteriormente. Los soportes estudiados presentan 2 señales principales, en los perfiles resultantes del seguimiento de la masa 44, asociada a  $\text{CO}_2$ . La primera señal, menor a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , está asociada a sitios de basicidad débil, mientras que la segunda señal entre  $400$  y  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , probablemente varias señales solapadas, corresponde a sitios de basicidad media y fuerte.

A diferencia de los perfiles de desorción de  $\text{H}_2$ , se observa una tendencia inversa respecto al grado de funcionalización de los materiales de rGO, la cual se puede relacionar a una competencia por los sitios de adsorción. Además, se observa un perfil de desorción resultante del seguimiento de la masa 28, asociado a CO con una contribución de  $\text{CO}_2$ , lo que evidencia la existencia de sitios de adsorción en los materiales de rGO funcionalizado, donde la desorción de  $\text{CO}_2$  es disociativa. Las señales de 44 y 28 fueron normalizadas respecto a la señal 40, correspondiente al patrón de Ar y presentadas en una misma escala para su análisis directo.

Para los soportes dopados con nitrógeno, Figura 19 (c), se observa la señal 44 a alta temperatura como la suma de varias señales, lo cual corresponde a distintos sitios de adsorción, asociados a las especies de nitrógeno formadas durante el dopaje. En estos materiales la señal de 28, Figura 19 (d), es más intensa por lo que también puede presentarse adsorción disociativa de  $\text{CO}_2$  en los sitios de nitrógeno.

Finalmente, en los catalizadores de níquel, Figura 19 (e,g), se observa una señal 44 a  $300\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$  correspondiente a la adsorción de  $\text{CO}_2$  en átomos superficiales de níquel. Mientras que en la Figura 19 (e,g), se observa una señal 28 amplia e intensa, particularmente en los soportes con mayor cantidad de defectos. En este caso, es importante tener en cuenta que estos materiales de rGO funcionalizado adsorben gran cantidad de  $\text{H}_2$ , que teniendo disponibilidad de sitios metálicos (Ni) capaces de disociarlo, pueden hidrogenar parcialmente  $\text{CO}_2$  adsorbido, el cual se suma al CO producto de la adsorción disociativa.

Es importante señalar que según cálculos teóricos DFT sobre adsorción de  $\text{CO}_2$  reportados en la literatura, las especies de nitrógeno formadas durante el dopaje, presentan una energía de adsorción mucho mayor que el rGO sin dopar, siendo las especies tipo piridina las que mayor energía de adsorción de  $\text{CO}_2$  presentan, seguidas de las especies pirrolíticas y amino [143]. Además, se reporta, que los átomos de carbono centrales del grafeno tienen una adsorción

preferencial de hidrógeno. La adsorción de CO<sub>2</sub> es preferencial y más fuerte en los átomos de carbono ubicados en los bordes, debido a la diferencia de carga causada por el momento dipolar del CO<sub>2</sub> [94].

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible plantear que la funcionalización del rGO, tanto mediante la generación de defectos como la inclusión de grupos nitrogenados, aumenta la fuerza de adsorción del CO<sub>2</sub> en su superficie, haciendo que en el rango de temperatura estudiado el CO<sub>2</sub> permanezca fuertemente adsorbido y sea difícil de desorber.

## 5.5 Conclusiones

Se prepararon catalizadores de níquel soportados en materiales de óxido de grafeno reducido funcionalizado y dopado con nitrógeno, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X, microscopia electrónica de barrido y desorción a temperatura programada. A través de estas técnicas se obtuvieron resultados característicos y compatibles con materiales de óxido de grafeno reducido exfoliado y con pocas láminas, lo cual permite afirmar que los materiales propuestos como catalizador en este trabajo, fueron obtenidos satisfactoriamente.

Se caracterizaron los catalizadores sintetizados, observando mediante espectroscopias Raman e infrarroja las bandas características del rGO y la evolución de los grupos funcionales durante la síntesis de los materiales. Mediante XPS se comprobó el grado de funcionalización de los materiales dopados con nitrógeno, obteniendo hasta un 7% de N en la superficie, junto con la distribución de especies de nitrógeno formadas: piridínicas, pirolíticas y grafíticas.

Las nanopartículas de níquel fueron observadas mediante TEM obteniendo la distribución de tamaño de partícula de los catalizadores, con un tamaño promedio de partícula entre 6 y 13 nm.

Finalmente se evaluó cualitativamente la capacidad de adsorción de  $H_2$  y  $CO_2$ , encontrando una alta capacidad de adsorción de las 2 especies, lo cual puede generar una competencia de estas especies por los sitios de adsorción donde se lleva a cabo la reacción de metanación. Además, se encontró una interacción fuerte del  $CO_2$  con los soportes de grafeno que podría dificultar la activación y posterior hidrogenación del  $CO_2$  en el rango de temperaturas estudiado.

## 6. ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO<sub>2</sub>

Una vez obtenidos los catalizadores propuestos, se realizaron experimentos de actividad catalítica de acuerdo con el montaje y condiciones de operación descritos anteriormente en el capítulo 4. Inicialmente, como referencia, se ensayaron los soportes con el fin de analizar su influencia en el desempeño de los catalizadores, y su conversión de CO<sub>2</sub> calculada se presenta en la Figura 20. Se observan conversiones de CO<sub>2</sub> menores a cero en varias muestras de soporte, lo que significaría que se estaría produciendo CO<sub>2</sub> al interior del reactor, elevando su concentración a la salida levemente por sobre el valor a la entrada. Aunque estos valores de conversión no tienen sentido físico, se muestran en la figura para reforzar el hecho de la fuerte interacción del CO<sub>2</sub> con la superficie de algunas muestras, pues aún después del pretratamiento permanece una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> previamente adsorbido, el cual se desorbe producto de la temperatura y la mezcla de reacción.

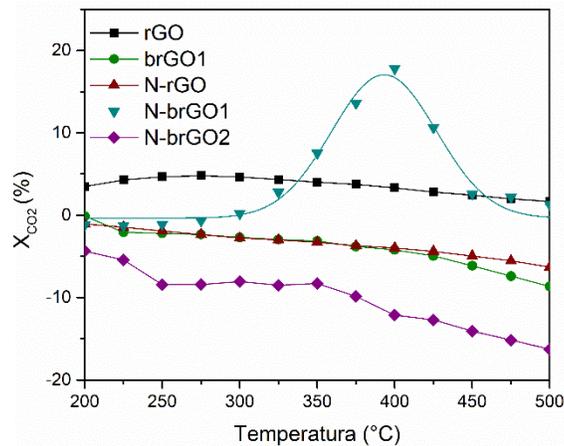


Figura 20. Conversión de CO<sub>2</sub> en soportes de grafeno funcionalizado.

Los materiales de grafeno tienen una alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> como se comprobó por medio de los ensayos de desorción a temperatura programada. Además, la temperatura y el tiempo necesario para la desorción completa aumenta con el grado de funcionalización, llegando a superar los 30 min a 650 °C para los materiales dopados con nitrógeno. Es así como, en ausencia de fase metálica, los soportes sometidos a condiciones de reacción solo logran desorber especies pre-adsorbidas. Sin embargo, el N-brGO1 presenta un comportamiento atípico con una conversión medible de CO<sub>2</sub> principalmente a CO que es necesario tener en cuenta durante el análisis del

desempeño de su respectivo catalizador de níquel. De igual forma, aunque no se ve reflejado en el valor de conversión, el análisis de los gases de salida de la reacción con brGO\_1 expuso la presencia de CO en esta corriente.

Posteriormente, se realizaron los ensayos de actividad catalítica con los catalizadores Ni/rGO propuestos, obteniendo los resultados de conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a metano presentados en la Figura 21 (a, b).

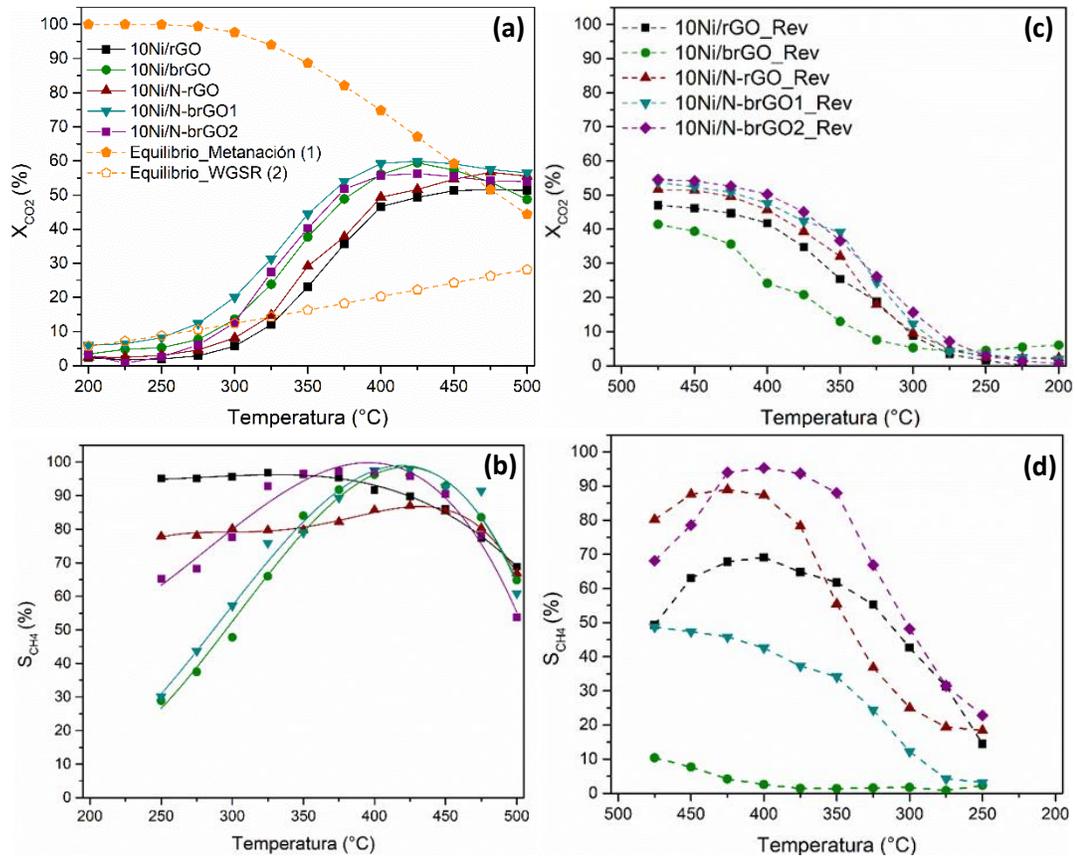


Figura 21. (a) conversión de CO<sub>2</sub> (b) selectividad a CH<sub>4</sub> en catalizadores de grafeno funcionalizado curva 200-500°C (c) conversión de CO<sub>2</sub> (d) selectividad a CH<sub>4</sub> en catalizadores de grafeno funcionalizado curva reversa 500-200°C.

La conversión de CO<sub>2</sub> de los catalizadores sintetizados aumenta con el grado de funcionalización del soporte, teniendo un efecto mayor la formación de defectos mediante tratamiento con NaOH. De esta forma, los catalizadores que logran mayor conversión incorporan las dos funcionalidades, seguido del catalizador tratado con base (10Ni/brGO\_1), posteriormente el catalizador dopado con nitrógeno (N-rGO) y finalmente el rGO sin tratamiento de

funcionalización. Sin embargo, el comportamiento de la selectividad a CH<sub>4</sub> es contrario a baja temperatura (200-350°C) y recupera la tendencia observada en la conversión de CO<sub>2</sub> en el rango de temperatura de 350-425°C, donde la producción de metano toca el límite termodinámico y sobre 450°C, aumenta la producción de CO producto de la reacción WGSR en todos los catalizadores.

Tabla 8. Revisión de literatura: conversión de CO<sub>2</sub> en catalizadores de níquel.

Soporte	X CO <sub>2</sub> (%)	S CH <sub>4</sub> (%)	GHSV (L h <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> )	% Ni	Temperatura (°C)	CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	Ref
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	70-75	~100	40	15	350	1:4	[45]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	75	~100	60	8	300	1:4	[44]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70-75	~100	9	25	350	1:3.5	[28]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70-75	~100	18	15-30	350	1:4	[29]
Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ce-CNT	85	~100	--	12	350	1:4	[48]
ZrO <sub>2</sub> -CNT	55	~100	75	5	400	1:5	[23]
Ce <i>nanorods</i>	40-55	~50-70	300	10-30	400	1:4	[63]
Ce-rGO	75-80		36	20	350	1:4	[24]
N-brGO_1	60	~100	96	10	400-425	1:4	Este trabajo

Dos aspectos clave destacan de estos resultados, los cuales diferencian el comportamiento de los catalizadores soportados en materiales de grafeno funcionalizado de otros catalizadores de níquel usados en metanación de CO<sub>2</sub>. En primer lugar, la conversión de CO<sub>2</sub> alcanza un máximo de 60% a 400°C, cercano al límite termodinámico a esta temperatura y comparable con el desempeño de otros catalizadores de níquel reportados en la literatura (Tabla 8) para tiempos de contacto similares. Sin embargo, la temperatura de conversión máxima es notablemente mayor para los catalizadores de grafeno funcionalizado (400°C) que para los óxidos metálicos reportados en la Tabla 8, que alcanzan su máximo entre 300 y 350°C donde la conversión de

equilibrio de la reacción de metanación empieza a disminuir y la reacción competitiva (WGSR)  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$  (2) empieza a ser dominante. Por otro lado, contrario a lo usualmente reportado, la selectividad a metano de los catalizadores funcionalizados es baja a temperatura bajo los 350 °C, alcanzando un máximo cercano al 100% entre 400 y 450 °C para finalmente disminuir producto de la reacción competitiva WGSR.

Estas características atípicas de las curvas de actividad y selectividad estarían relacionadas con el perfil de desorción de CO<sub>2</sub> observado en los materiales de grafeno funcionalizado: casi plano hasta los 350 °C y con una señal amplia hasta la máxima temperatura de estudio, 650 °C, donde no ha alcanzado desorción completa. De esta forma, en el intervalo de 200 a 350 °C, el CO<sub>2</sub> está fuertemente adsorbido en la superficie de grafeno y es en el tramo final del intervalo de temperatura estudiado 350-500 °C donde es posible la activación del CO<sub>2</sub>. Esto, en comparación con óxidos metálicos como CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o ZrO<sub>2</sub>, cuyo perfil de desorción presenta las principales señales a temperatura baja (<250 °C) y media (~350-400 °C) [144], donde a su vez alcanzan su punto máximo de conversión CO<sub>2</sub> a metano (Tabla 8).

Sin embargo, a alta temperatura hay mayor competencia de las reacciones de hidrogenación a CH<sub>4</sub> y formación de CO. Además, los catalizadores soportados en N-brGO\_1 y brGO\_1 tienen un aporte adicional de CO por parte del soporte mismo que disminuye su selectividad.

Continuando con el análisis de la reacción, se realizó una segunda curva de actividad partiendo de 500 °C y disminuyendo la temperatura hasta 200 °C, Figura 21 (c, d). El propósito de este ensayo fue verificar la pérdida de selectividad a metano, observada cualitativamente por espectrometría de masas durante el enfriamiento del reactor.

Como se observa en la Figura 21 (c, d), hay una moderada disminución de la conversión a CO<sub>2</sub> y una significativa caída en la selectividad a metano, particularmente de los catalizadores con mayor cantidad de defectos tipo vacancias y bordes (10Ni/N-rGO y 10Ni/N-brGO1).

De estos resultados es claro que el mayor efecto de la funcionalización del rGO sobre el desempeño de sus catalizadores de níquel es sobre la selectividad a metano. La presencia de defectos tipo vacancia o borde se relaciona con producción de CO a baja temperatura y una aparente baja estabilidad, mientras que los catalizadores dopados con nitrógeno disminuyen su selectividad a metano producto de la exposición a alta temperatura, atribuible

a una modificación de la superficie. También es posible, para los soportes funcionalizados, identificar 3 rangos de temperatura en los cuales la reacción procede a través de diferentes caminos: teniendo una producción preferencial de CO a baja temperatura (200-350°C), metanación de CO<sub>2</sub> a temperatura media-alta (350 a 450°C) y prevalencia de la reacción WGSR a alta temperatura (450-500°C).

Teniendo en cuenta estas correlaciones, es posible afirmar que las funcionalidades incorporadas participan de la reacción, planteando como interrogantes: ¿cuáles son los sitios de adsorción en el rGO funcionalizado capaces de activar el CO<sub>2</sub> y en que rango de temperatura?, ¿cuáles de estos sitios permiten la hidrogenación a metano y cuáles a CO?, y ¿cómo estos sitios son modificados por la temperatura, conduciendo a la pérdida de selectividad observada?

En las siguientes secciones se abordará el análisis de cada una de las funcionalidades incorporadas, teniendo en cuenta los rangos de temperatura identificados, con el fin de realizar un acercamiento que permita dar explicación a los fenómenos observados.

## **6.1 Influencia de la cantidad de defectos**

El primer paso para realizar el análisis de la influencia de la cantidad de defectos, entendidos estos como los bordes de las láminas de grafeno y las vacancias de carbono generadas por el proceso de síntesis, y más específicamente durante el ataque a la superficie con NaOH, es establecer un parámetro que permita realizar una aproximación cuantitativa a esta variable.

Teniendo en cuenta la información obtenida mediante las diferentes técnicas de caracterización presentadas anteriormente, es la espectroscopia Raman la que permite a través de la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, generar un valor proporcional a la cantidad de defectos del soporte y evaluar la existencia de una correlación con la producción de metano, presentada como rendimiento: Y (% de CO<sub>2</sub> convertido a CH<sub>4</sub>/CO).

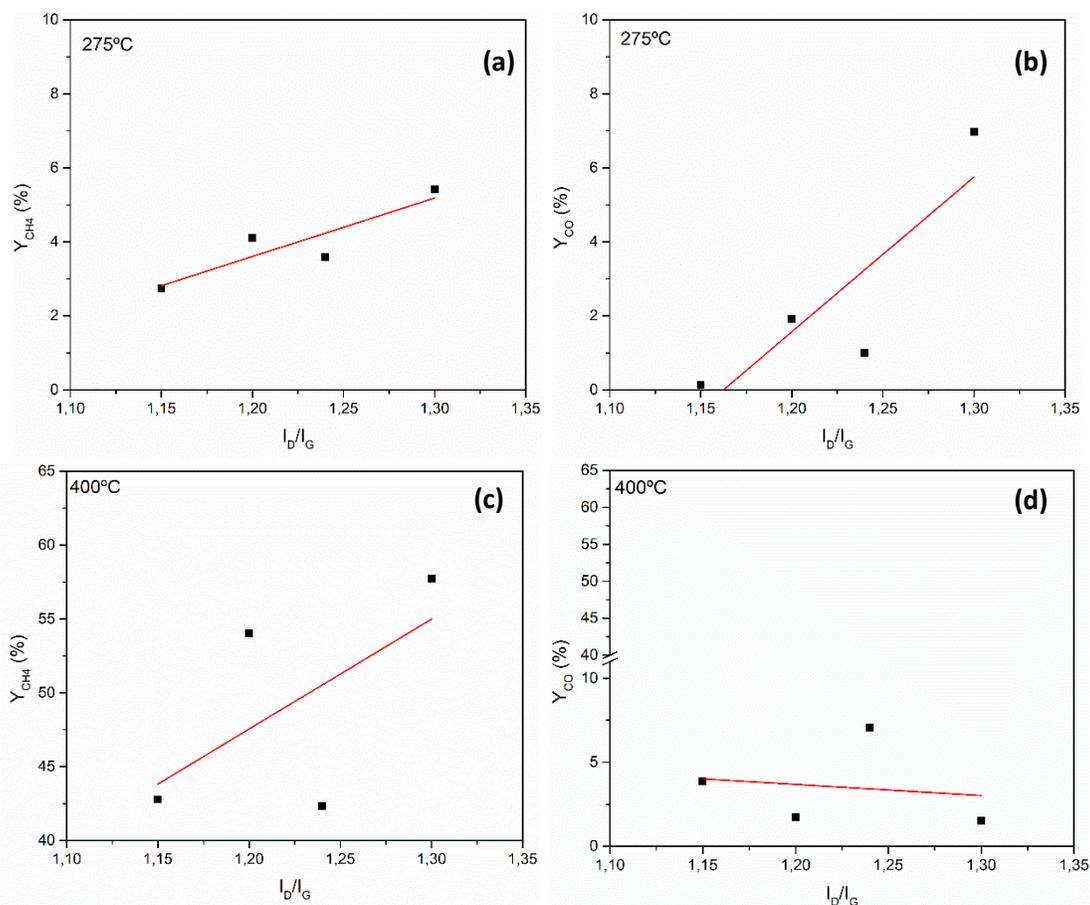


Figura 22. Rendimiento de  $\text{CH}_4$  (a) y  $\text{CO}$  (b) a baja temperatura. Rendimiento de  $\text{CH}_4$  (c) y  $\text{CO}$  (d) a temperatura media-alta vs  $I_D/I_G$ .

Las curvas de rendimiento sugieren una correlación entre la cantidad de defectos de los soportes y la conversión de  $\text{CO}_2$  principalmente a monóxido de carbono, particularmente en la zona de baja temperatura, como se aprecia en la Figura 22 (a, b). Sin embargo, en la zona de temperatura media-alta (Figura 22c, d), no se observa una relación lineal entre ambos parámetros, lo que sugiere una menor participación de esta funcionalidad en la reacción.

Es importante tener en cuenta que átomos dopantes y otros grupos funcionales también alteran la estructura  $\text{sp}^2$  de la hoja, pudiendo contribuir a la intensidad de la señal D. Además, el tratamiento con  $\text{NaOH}$  puede influir en el posterior dopaje con nitrógeno, haciendo que este análisis, que solo considera el contenido global de defectos, no esté completo.

Dada la dificultad de generar una representación cuantitativa y selectiva de los defectos tipo borde y vacancia, se realizó un análisis cualitativo de esta

funcionalización, estudiando la modificación de la estructura durante la síntesis, Figura 23 , y su influencia tanto en el proceso catalítico (participación directa), como en los procesos posteriores de funcionalización (influencia indirecta).

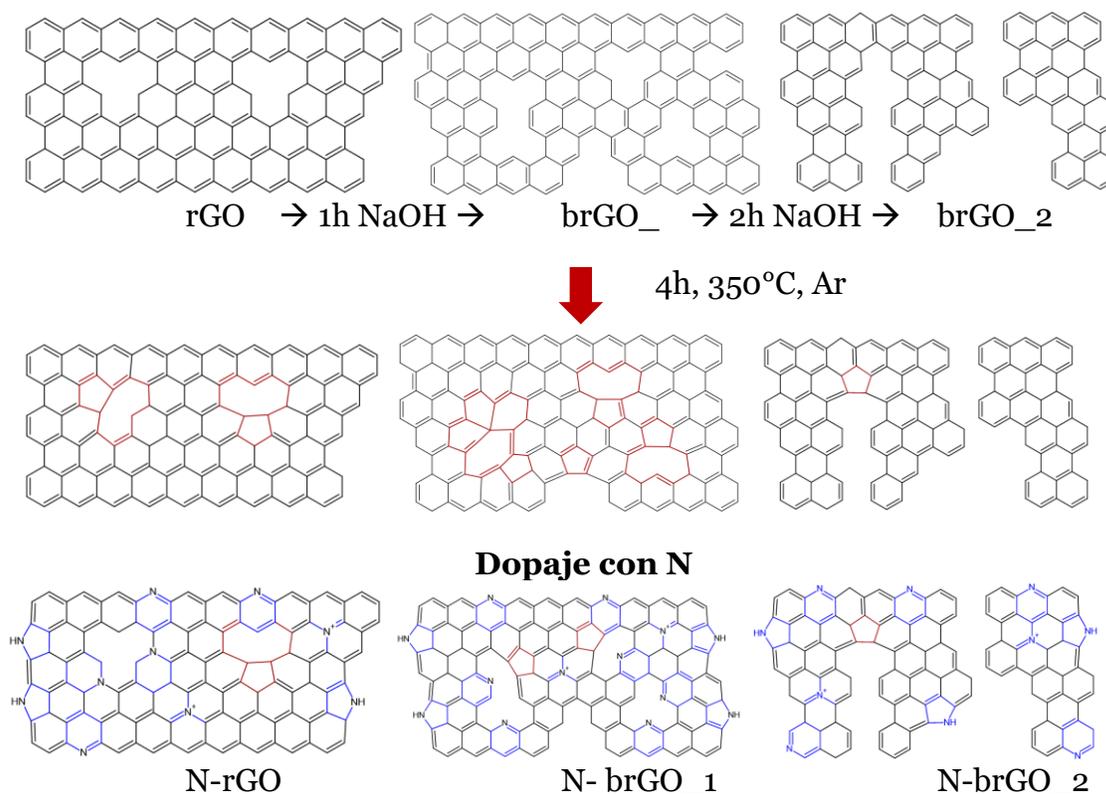


Figura 23. Cambios en la estructura de la lámina de grafeno durante la funcionalización.

El rGO obtenido mediante exfoliación y reducción de grafito oxidado, no es una lámina de carbono  $sp^2$  perfecta. Esta puede presentar una considerable cantidad de bordes y defectos, que durante el tratamiento térmico se reorganizan en anillos de 5 a 9 átomos de carbono para dar lugar a una estructura más estable [80]. Posteriormente, el tratamiento con NaOH busca aumentar la cantidad de estos defectos, atacando la estructura y dejando vacancias que, conforme aumenta el tiempo de exposición a la base, crecen hasta incluso consumir parcialmente la lámina [81, 82].

Analizando las estructuras esquematizadas en la Figura 23 y de acuerdo con los resultados Raman presentados en el capítulo 5, la cantidad de defectos aumenta con el tratamiento con NaOH. Sin embargo, con una exposición

prolongada a la base, el defecto crece hasta un punto donde se rompe la hoja y se obtienen un mayor número de láminas de menor tamaño. Es decir, aumenta la cantidad de bordes, pero con menor número de vacancias, haciendo que la reactividad de la hoja, la cual se asocia a átomos de carbono no-coordinados, aumente de rGO ( $I_D/I_G=1.29$ ) a brGO\_1 ( $I_D/I_G=1.40$ ) y luego disminuya en el caso del brGO\_2 ( $I_D/I_G=1.14$ ).

Finalmente, posterior al tratamiento con NaOH y sin tratamiento térmico previo, se lleva a cabo el dopaje de las láminas de rGO. En este proceso las vacancias de carbono que en un tratamiento térmico en atmósfera de Ar se reorganizarían formando diferentes anillos de carbono, pueden incorporar nitrógeno en esta reestructuración, haciendo que el dopaje sea más efectivo a mayor cantidad de vacancias de carbono, es decir, mayor  $I_D/I_G$ .

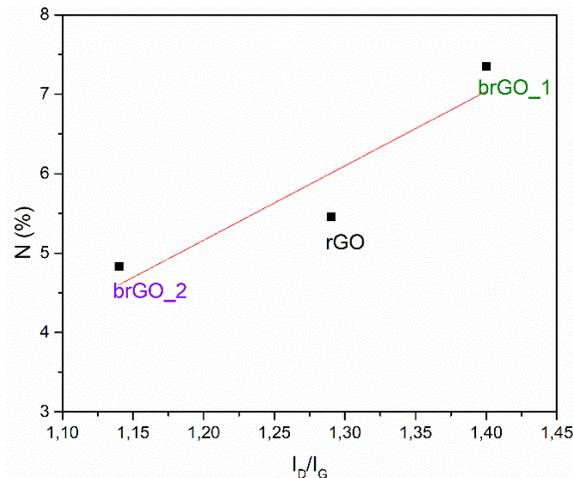


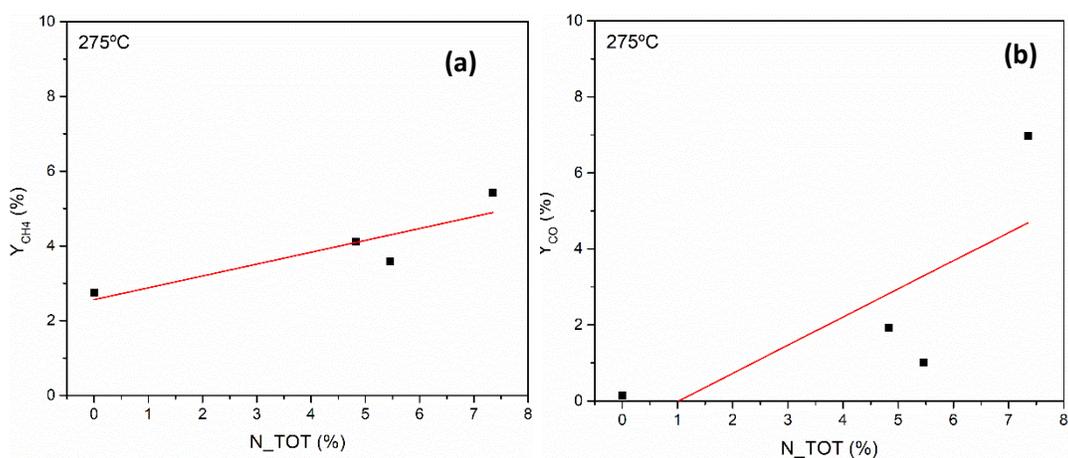
Figura 24. Correlación entre el contenido de nitrógeno y la cantidad de defectos.

Este aumento en la efectividad del dopaje, producto de las vacancias de carbono, fue confirmado experimentalmente y es presentado en la Figura 24. De esta forma, es posible concluir que los defectos tipo borde y vacancia tienen una participación directa de la reacción en la zona de baja temperatura, producto de átomos de carbono no-coordinados, e influyen indirectamente al favorecer la incorporación de nitrógeno a la superficie (basicidad superficial), efecto predominante en la zona de temperatura media-alta, donde los catalizadores dopados con nitrógeno muestran un mejor desempeño catalítico.

## 6.2 Influencia del dopaje con nitrógeno

El segundo proceso de funcionalización estudiado en este trabajo es el dopaje con nitrógeno. Como se expuso en la sección anterior, este es un proceso favorecido por la presencia de bordes y vacancias de carbono, que, por efecto de la temperatura, permiten incorporar átomos de nitrógeno en la hoja de carbono, principalmente en configuración tipo piridina o pirrol [89–91]. Para estudiar la influencia de esta funcionalización, se analiza el porcentaje de nitrógeno obtenido por medio de los análisis de XPS de los soportes, así como la distribución porcentual de especies de nitrógeno. Si bien, estos no son valores absolutos, permiten evaluar cualitativamente su correlación con la actividad catalítica y hacer un análisis comparativo de los diferentes catalizadores sintetizados.

La incorporación de nitrógeno a la estructura del rGO se relaciona en alguna medida con la formación de metano (Figura 25 a, c), y tiene poca correlación con la formación de CO (Figura 25 b, d), tal como se observó en los ensayos de actividad catalítica. Sin embargo, la relación entre la formación de  $\text{CH}_4$  y la cantidad total de nitrógeno, no es perfectamente lineal, y aunque numerosos estudios reportan una mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  por parte de los átomos dopantes de nitrógeno, este resultado indica que no todas las configuraciones adoptadas por los átomos dopantes en la hoja de carbono son capaces de activar el  $\text{CO}_2$  para su posterior hidrogenación a metano.



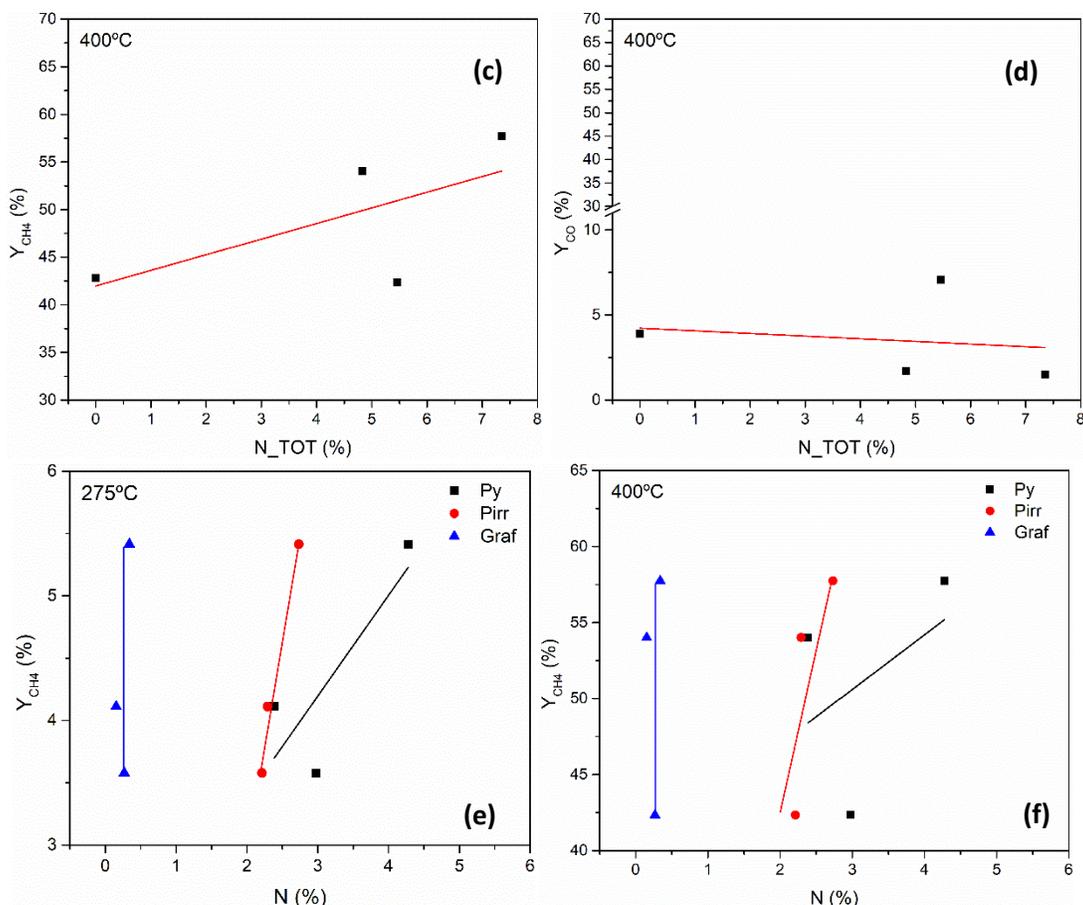


Figura 25. Rendimiento a baja temperatura vs contenido de nitrógeno total (a) CH<sub>4</sub> y (b) CO. Rendimiento a temperatura media-alta vs contenido de nitrógeno total (c) CH<sub>4</sub> y (d) CO. Rendimiento de CH<sub>4</sub> a baja temperatura vs contenido de nitrógeno por especies (e). Rendimiento a CH<sub>4</sub> a temperatura media-alta vs contenido de nitrógeno por especies.

Realizando un análisis específico para cada una de las especies de nitrógeno identificadas por XPS, (Figura 25 e, f), se observa una dependencia de la producción de metano y el contenido de especies de nitrógeno pirrolítico y piridínico. Como se presentó en el análisis de los resultados de XPS, la señal denominada “nitrógeno pirrolítico” puede agrupar especies de nitrógeno hidrogenadas las cuales incluyen nitrógenos pirrolíticos y piridínicos hidrogenados. De esta forma, las especies de nitrógeno aparecen claramente como sitios activos en los catalizadores de rGO donde el CO<sub>2</sub> se quimisorbe formando especies intermediarias de la reacción. Es importante, sin embargo, poder diferenciar propiedades cinéticas o de adsorción entre ambos tipos de sitios, pues los resultados mostrados no permiten distinguir en forma clara que tipo de sitio nitrogenado determinaría mayormente la actividad y selectividad de estos catalizadores. Cabe notar que sitios N-H han sido

reportados como sitios de activación de  $\text{CO}_2$  para la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  en catalizadores de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  [100, 101], por lo que posteriormente se mostrarán resultados IR *in-situ* que permiten profundizar esta discusión.

### 6.3 Influencia del tamaño de partícula de níquel

La fase metálica de los catalizadores soportados, en este caso las partículas de níquel, es considerada la fase activa. Sin embargo, como se discutió en el estado del arte, el soporte puede proveer sitios activos adicionales, que en este caso son las funcionalidades incorporadas al rGO que permiten la activación de  $\text{CO}_2$ . En ese caso, la disociación del  $\text{H}_2$  necesario para la hidrogenación a metano del  $\text{CO}_2$  quimi-sorbido en el soporte ocurriría en la superficie de las partículas de níquel [53–55].

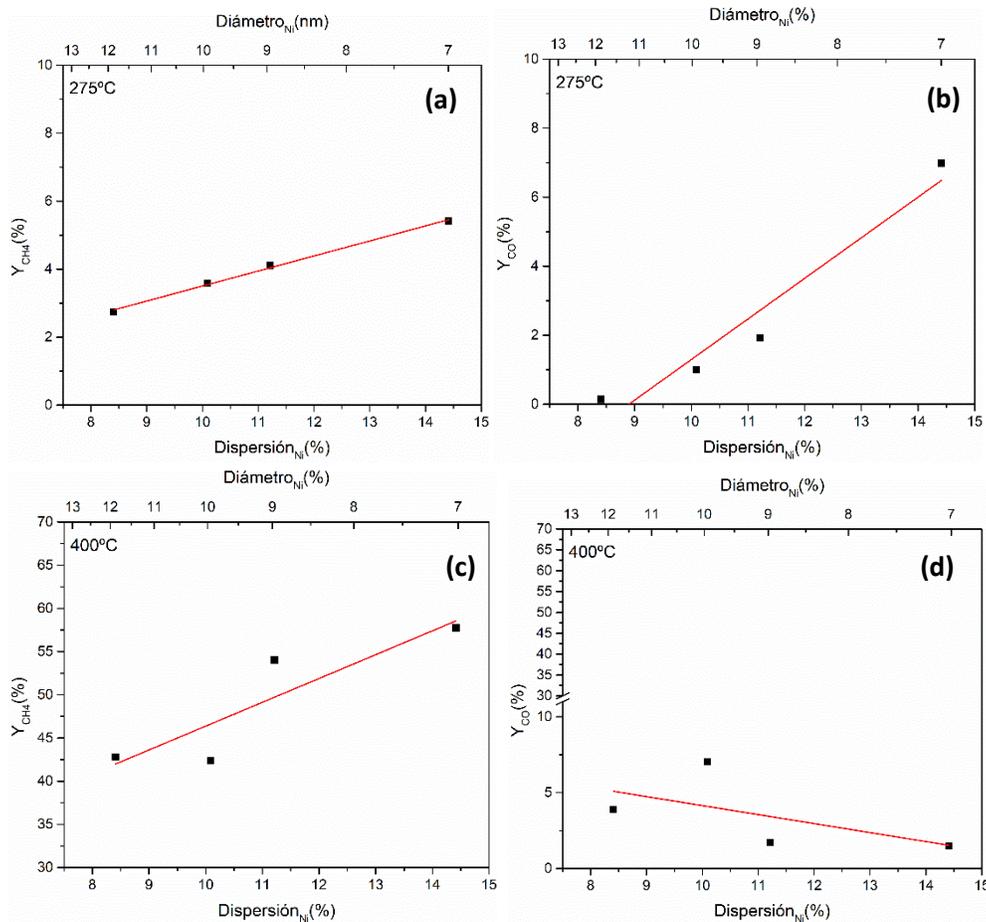


Figura 26. Rendimiento a baja temperatura de  $\text{CH}_4$  (a)  $\text{CO}$  (b) vs dispersión de níquel. Rendimiento a temperatura media-alta de  $\text{CH}_4$  (c)  $\text{CO}$  (d) vs dispersión de níquel.

La Figura 26 presenta la producción de CH<sub>4</sub> y CO en función de la dispersión de níquel para las zonas de temperatura baja y media-alta. A baja temperatura, tanto la producción de metano (a), como la de monóxido de carbono (b) es directamente proporcional a la dispersión del níquel en el catalizador, teniendo poca participación del soporte. A temperatura media-alta, aunque se observa una correlación entre la dispersión de níquel y la producción de metano (c), esta no es perfectamente lineal, sugiriendo la participación de metal y soporte en el mecanismo de reacción, donde el níquel cumple la función de disociar el hidrógeno necesario para la hidrogenación del CO<sub>2</sub> activado en el soporte. Siendo que los átomos de níquel en la superficie se proponen como los sitios donde ocurriría la adsorción/disociación de H<sub>2</sub>, la proporcionalidad observada entre la producción de metano y la dispersión del níquel en el catalizador sugiere que la etapa limitante de este mecanismo de reacción está asociada a un paso elemental de hidrogenación del CO<sub>2</sub> adsorbido o una especie intermediaria.

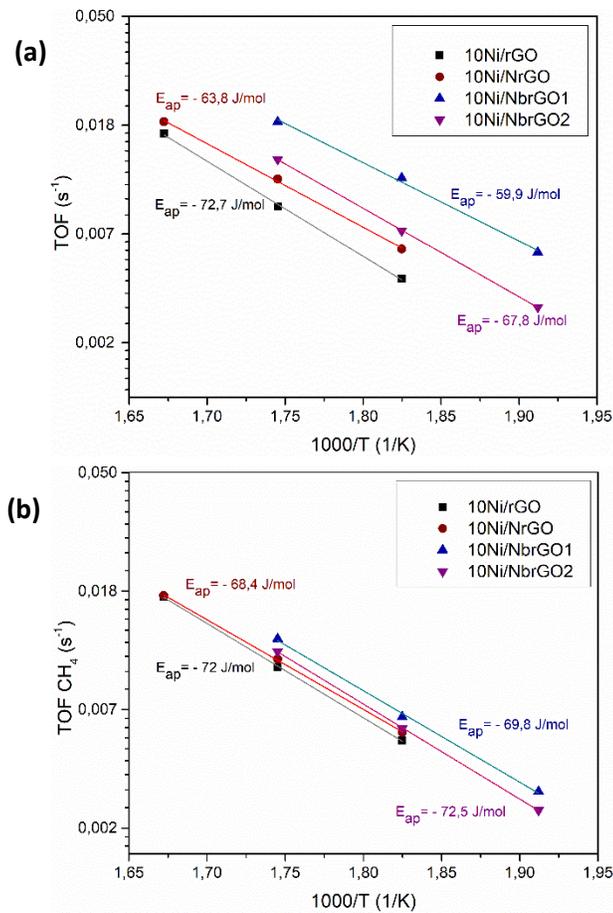


Figura 27. Gráficos de Arrhenius TOF CO<sub>2</sub> (a), CH<sub>4</sub> (b)

Esta correlación del rendimiento de la reacción con la disponibilidad de sitios metálicos (dispersión de níquel) puede corresponder a la alta capacidad de adsorción/activación de CO<sub>2</sub> observada en todos los materiales de rGO funcionalizados, que por lo tanto mantendrían en un rango amplio de temperatura su superficie saturada con CO<sub>2</sub>, haciendo que la disponibilidad de átomos de H sea la limitante en la producción de metano.

Analizando la energía de activación aparente para la conversión de CO<sub>2</sub> en el rango de baja temperatura, Figura 27 (a), se observa una mayor variación en los valores calculados de E<sub>ap</sub> respecto a los obtenidos para la producción de metano (Figura 27 b). Esto correspondería al efecto de la producción de CO, que no estaría fuertemente afectada por la disponibilidad de átomos de níquel en superficie. Esto es compatible con la producción de CO observada en las curvas de actividad de los soportes (Figura 20) y con la desorción de CO observada en los TPD de CO<sub>2</sub> (Figura 19).

Por otro lado, en la Figura 27 (b) se presentan la energía de activación aparente asociada a la velocidad específica de formación de CH<sub>4</sub>, para cada uno de los catalizadores. Es claro que estos valores no difieren significativamente dentro del error experimental, por lo que un valor similar de energía de activación aparente refuerza la hipótesis planteada anteriormente donde todos los catalizadores tienen una etapa de hidrogenación como etapa limitante y la producción de CH<sub>4</sub> está afectada principalmente por la dispersión de níquel.

#### **6.4 Influencia del número de capas del rGO**

El proceso de secado afecta en gran medida el grado de exfoliación final y la distancia entre capas de materiales de grafeno obtenidos a partir de grafito [144, 145]. Generalmente, se consiguen nano-hojas apiladas mediante secado en horno, mientras que la liofilización minimiza el re-apilamiento, conservando el grado de exfoliación alcanzado en la síntesis y permitiendo la obtención de materiales de pocas láminas. Además, es necesario tener en cuenta que la funcionalización en solución acuosa también puede llevar al reagregamiento de las láminas con una consecuente disminución de la superficie específica, determinante en un proceso catalítico.

Durante la fase inicial del desarrollo de este trabajo, se sintetizaron materiales de rGO funcionalizado, los cuales, a diferencia de los materiales reportados

en el capítulo 5, fueron filtrados y secados en estufa. La caracterización de estos materiales es presentada en el Anexo C, teniendo como principal diferencia, en las microscopías SEM presentadas en la Figura C1, su aspecto de partícula gruesa, apilada y con baja exfoliación, por lo que fueron denominadas multicapa (ML).

La conversión de  $\text{CO}_2$  y la selectividad a  $\text{CH}_4$  de los catalizadores multicapa se presentan en la Figura 28. El rGO multicapa es una red de carbono  $\text{sp}^2$  estable con interacciones débiles metal-soporte, por lo cual, no muestra actividad catalítica. En comparación con los resultados presentados en la Figura 21, al disminuir el número de capas, mejora la interacción metal-soporte entre los orbitales  $\pi$  en las dos caras de la lámina de grafeno y los orbitales d del níquel, reflejándose en un aumento en la actividad catalítica de las muestras 10Ni/rGO liofilizadas.

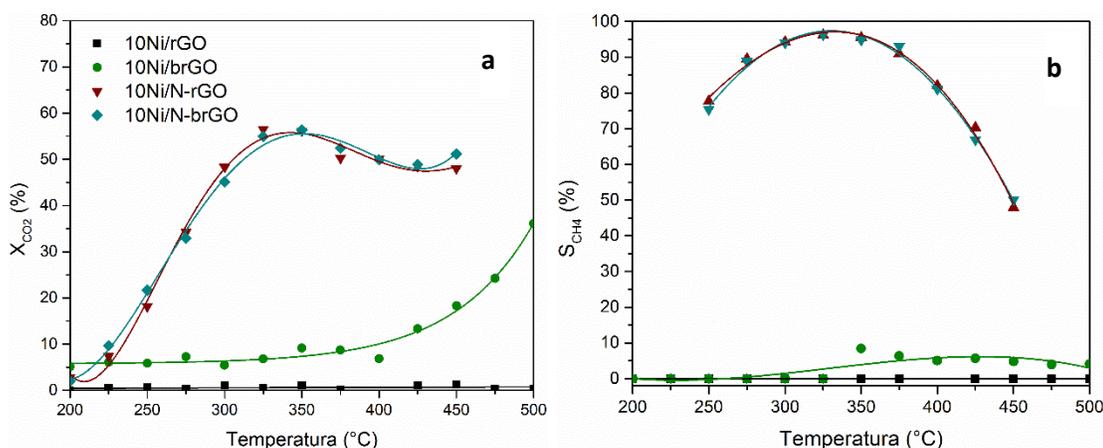


Figura 28. (a) conversión de  $\text{CO}_2$  (b) selectividad a  $\text{CH}_4$  de catalizadores sin liofilizar.

De igual forma que con los catalizadores liofilizados estudiados en las secciones anteriores, los defectos generados por tratamiento básico aumentan localmente la reactividad del rGO como consecuencia de la presencia de átomos de carbono no-coordinados (muestra 10Ni/brGO ML). Sin embargo, producto del apilamiento de múltiples capas, se presenta una disminución en su superficie específica y en consecuencia un aumento del tamaño medio de las partículas de níquel (respecto a los catalizadores liofilizados), lo cual se puede observar en las imágenes SEM presentadas en el Anexo C. De esta forma, al tener una menor dispersión de níquel, disminuye la capacidad de disociación de  $\text{H}_2$  para la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  por lo que se produce principalmente CO.

Finalmente, el dopaje con nitrógeno permite obtener catalizadores activos para la metanación de  $\text{CO}_2$ , usando como soporte rGO de múltiples capas. Al igual que en los catalizadores soportados en rGO de pocas capas, el nitrógeno cumpliría dos funciones: adsorbe y activa  $\text{CO}_2$  y actúa como sitio de anclaje de las partículas de níquel que permiten disociar el  $\text{H}_2$  necesario para la reacción.

Los catalizadores soportados en rGO multicapa, dopados con nitrógeno, lograron una conversión máxima de 60% con una selectividad cercana al 95% a  $350^\circ\text{C}$ , similar a la lograda por los catalizadores de pocas láminas a una temperatura entre  $400$  y  $450^\circ\text{C}$ . Este corrimiento en la temperatura de rendimiento máximo de metano está relacionado con la elevada temperatura de desorción de  $\text{CO}_2$  ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) y a la adsorción competitiva  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  encontrada en los TPD de las muestras de pocas láminas, lo cual también es reportado en la literatura científica con estudios teóricos y experimentales [96–98].

## 6.5 Estabilidad

Para complementar los estudios de actividad, se realizaron ensayos de estabilidad de los catalizadores durante la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ . Los catalizadores empleados fueron 10Ni/rGO y 10Ni/N-brGO\_1, cuyos soportes corresponden al menor y mayor grado de funcionalización respectivamente. Los experimentos se realizaron a  $350^\circ\text{C}$ , durante un total de 40 horas, distribuidas en 4 ciclos de reacción/atmosfera de Ar, sin modificación de la temperatura.

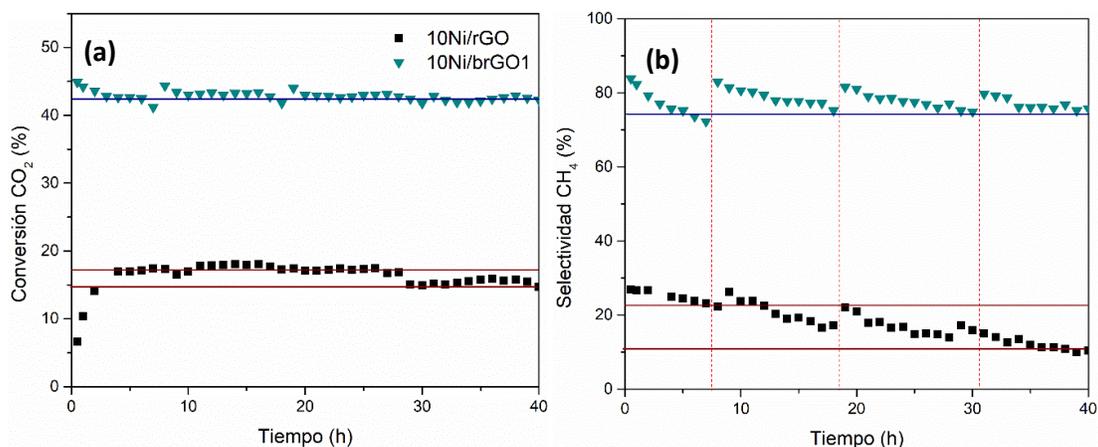


Figura 29. (a) conversión de  $\text{CO}_2$  (b) selectividad a  $\text{CH}_4$  a  $350^\circ\text{C}$  durante 40 horas.

Como se ha observado en el desarrollo del trabajo, el principal impacto de la funcionalización de materiales de grafeno usados como soporte en catalizadores de níquel para metanación de  $\text{CO}_2$  es sobre la selectividad a metano, y en menor medida sobre la conversión de  $\text{CO}_2$ . Esta tendencia continua al analizar la Figura 29, en la que se observa estabilidad a 40 h del catalizador 10Ni/N-brGO\_1 y una disminución de alrededor de un 3% en la conversión de  $\text{CO}_2$  y del 15% en la selectividad a metano, transcurridas 40 h de reacción, para el catalizador sin funcionalizar, 10Ni/rGO.

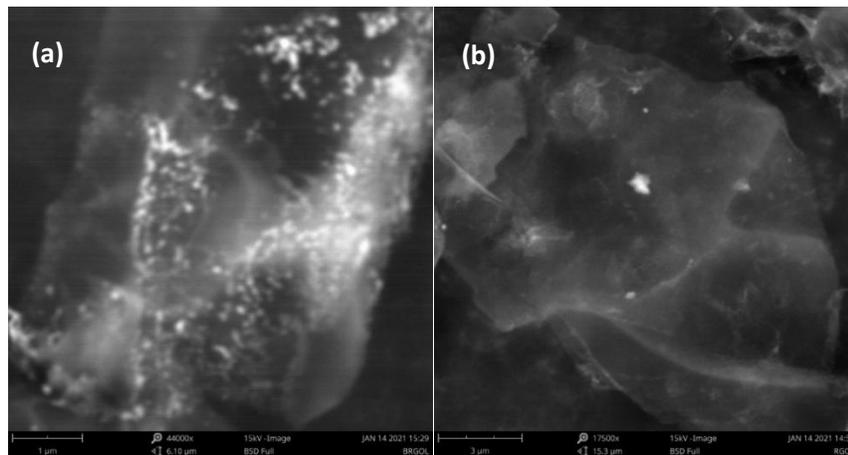


Figura 30. Imágenes SEM catalizadores de níquel post reacción 350°C 40h  
(a) 10Ni/rGO (b) 10Ni/N-brGO\_1

Posterior a las pruebas de estabilidad, los catalizadores fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido, obteniendo las imágenes presentadas en la Figura 30. En el catalizador 10Ni/N-brGO\_1 se observan pequeñas partículas distribuidas en la hoja de carbono, mientras que en el catalizador 10Ni/rGO se observaron aglomerados de mayor tamaño en diferentes puntos de la muestra. Con base en estos hallazgos, cualitativamente, se puede asociar la disminución en la selectividad del catalizador sin funcionalización con un aumento en el tamaño de partícula de níquel por sinterización y, en consecuencia, una mayor estabilidad de la fase metálica producto de la funcionalización de los soportes de grafeno.

## 6.6 Acercamiento al mecanismo de reacción

De los experimentos en el reactor de lecho fijo presentados en el capítulo 6, se identificaron 3 tipos de átomos con influencia directa en la formación de metano: i) átomos de carbono no-coordinados en bordes y vacancias, ii) átomos dopantes de nitrógeno hidrogenado, y iii) átomos superficiales de níquel. De estos posibles “sitios activos”, los átomos superficiales de níquel han sido ampliamente reportados como sitios de disociación de hidrógeno, en la literatura se encuentra un amplio consenso respecto a esta función en el mecanismo de reacción. Sin embargo, la participación del soporte y en este caso, de las funcionalidades identificadas como posibles sitios de adsorción y activación de CO<sub>2</sub>, requieren de un estudio más detallado que permita confirmar y entender su participación en el mecanismo de la reacción.

Para el desarrollo de este trabajo se propuso la realización de experimentos DRIFTS *operando* con el fin de obtener información respecto a estos posibles sitios de reacción, especies intermediarias y espectadoras. Sin embargo, debido a la baja densidad del catalizador, el volumen muerto de la celda de reacción y la diferencia en el sistema de calefacción, no fue posible replicar las condiciones de reacción del reactor de lecho fijo en la celda DRIFTS. Adicionalmente, por ser una muestra negra, la señal reflejada es baja y con un alto nivel de ruido; este ruido aumenta con la temperatura a la que se somete la celda. De esta forma, se hizo necesario el diseño de un experimento DRIFTS *in situ*, que junto a los resultados presentados en el capítulo 6, permitieran hacer un acercamiento al mecanismo de reacción de la metanación de CO<sub>2</sub> en catalizadores de Ni/rGO funcionalizados, tomando el catalizador 10Ni/N-brGO\_1 como referencia en este análisis, ya que este incorpora todas las funcionalidades a analizar.

De la misma forma que en el reactor de lecho fijo, previo a la reacción, se llevó a cabo el pretratamiento de reducción. Posteriormente, en una primera etapa, se alimentó la mezcla de reacción manteniendo un GHSV de 96 Lh<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup> y se tomaron espectros cada 5 minutos durante 1 hora, tiempo al cual ya se alcanzó el estado estacionario (30 min). En una segunda etapa, se cierra la alimentación de CO<sub>2</sub> dejando el flujo de H<sub>2</sub> y haciendo seguimiento de la reacción durante 1 hora, tomando espectros cada 5 minutos. Finalmente, se aumenta la temperatura hasta 500 °C durante 90 min en atmosfera de Ar para simular la pérdida de selectividad observada al tratar el catalizador a alta temperatura; y es enfriado nuevamente a 350 °C, donde se repite el experimento anterior.

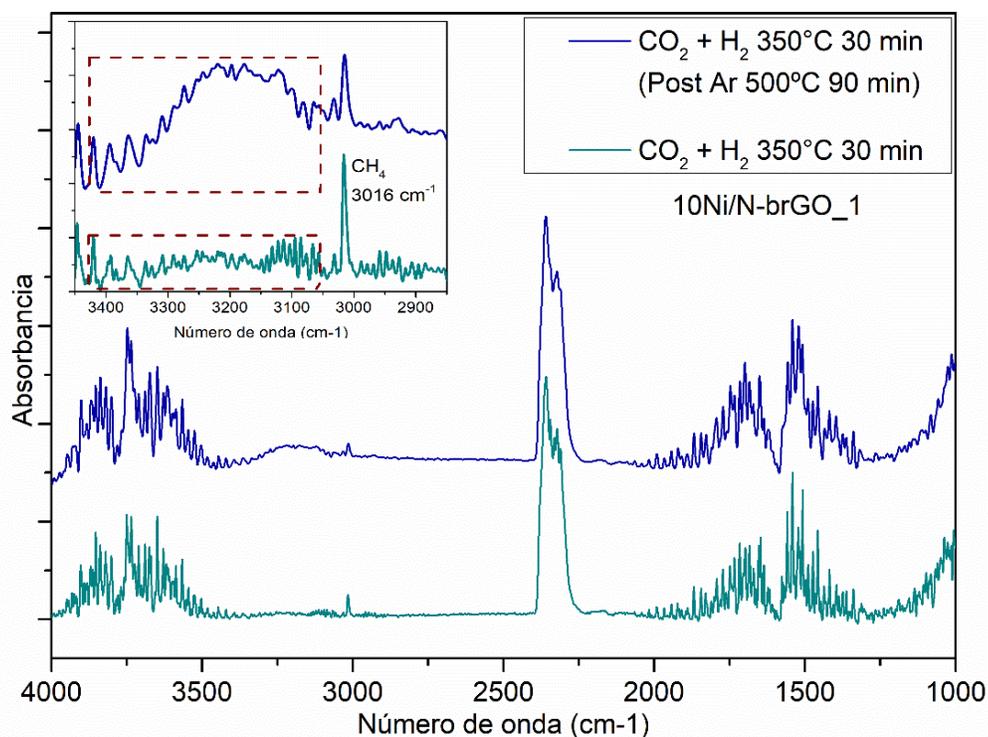


Figura 31. Espectro DRIFTS catalizador 10Ni/N-brGO\_1, 350°C CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 1:4 GHSV de 96Lh<sup>-1</sup>cat<sup>-1</sup>, Pre y Post tratamiento a 500°C

En la primera etapa, previo al tratamiento a 500 °C, no se observaron cambios en los espectros IR correlacionados a cambios en la superficie. Solo fue posible observar principalmente la fase gas (Figura 31 cyan), con el correspondiente aumento de la señal de metano en 3016 cm<sup>-1</sup> [139] y su posterior disminución al retirar la alimentación de CO<sub>2</sub>. El catalizador, al tener una alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, mantiene la superficie saturada, dificultando la observación de pequeños cambios en la superficie principalmente en la zona entre 2000-1200 cm<sup>-1</sup>, donde generalmente se observan las señales de las especies de CO<sub>2</sub> quimi-sorbido.

Terminado el primer ensayo a 350 °C, se realizó un tratamiento térmico a 500°C en atmósfera inerte durante 90 minutos, observando en el espectro IR (Figura 31 azul), una disminución de la producción de metano y un aumento significativo de la señal entre 3400 y 3050 cm<sup>-1</sup>, zona donde se encuentran las vibraciones de los enlaces C-H, N-H y O-H. Esta señal también se logra apreciar débilmente en el espectro tomado en los primeros 30 min de reacción (cyan), por lo que su aumento estaría correlacionado con una disminución en la producción de metano. Sin embargo, para su asignación es necesaria evidencia adicional.

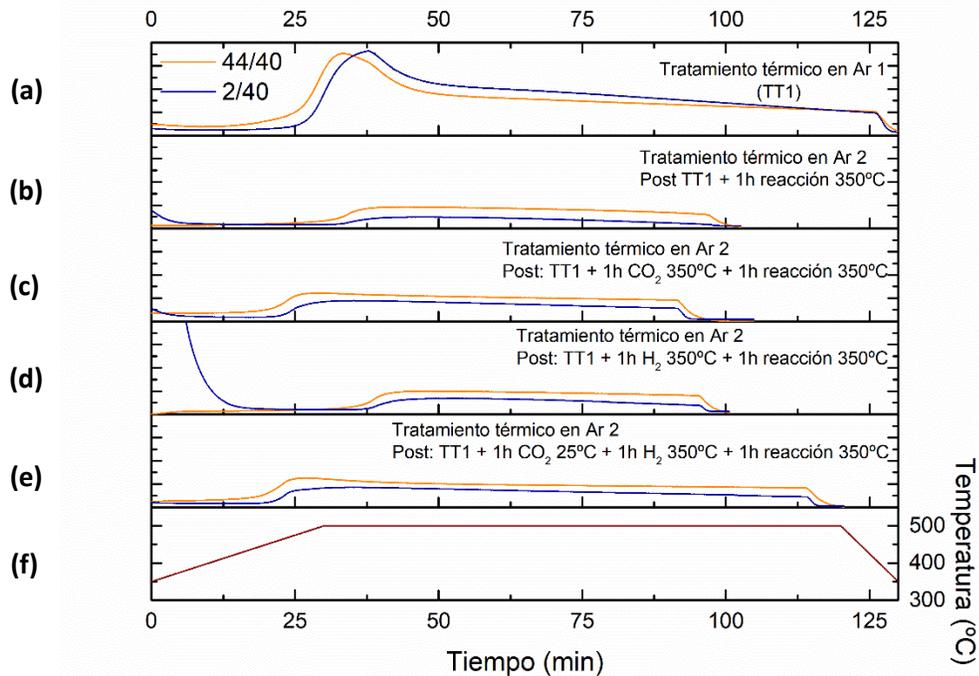


Figura 32. Desorción de  $H_2$  y  $CO_2$  durante el proceso de limpieza a  $500^\circ C$ , Ar, señales 44 y 2 u.ma.

Los gases evolucionados durante el tratamiento térmico en atmosfera inerte a  $500^\circ C$  fueron monitoreados mediante espectrometría de masas de forma similar a un ensayo de desorción a temperatura programada. En la Figura 32 se presentan las curvas de desorción de  $H_2$  y  $CO_2$ , asociadas a las señales de las masas 2 y 44 normalizadas por la masa 40 correspondiente al argón, de este proceso (a), y un segundo tratamiento térmico a las mismas condiciones, posterior a 1 h de reacción a  $350^\circ C$  (b), posterior a exposición a  $CO_2$  a  $350^\circ C$  y 1 h de reacción a  $350^\circ C$  (c), posterior a exposición a  $H_2$  a  $350^\circ C$  y 1 h de reacción a  $350^\circ C$  (d) y posterior a exposición a  $CO_2$  a  $25^\circ C$ ,  $H_2$  a  $350^\circ C$  y 1 h de reacción a  $350^\circ C$  (e). En el segundo tratamiento térmico se observa una marcada disminución en las especies desorbidas respecto al primero, especialmente entre  $350$  y  $500^\circ C$ , la cual se recupera levemente con la resaturación de  $CO_2$  previa a la reacción (c y e). Sin embargo, independientemente del tratamiento realizado previo a la segunda hora de reacción, el catalizador no recupera totalmente su capacidad de adsorción, por lo que se presume que el tratamiento a  $500^\circ C$  modifica irreversiblemente la estructura, generando una pérdida sustancial de la capacidad de adsorción del rGO tanto para  $H_2$  como para  $CO_2$ .

Una modificación irreversible de la superficie de rGO, particularmente de las funcionalidades incorporadas, podría explicar la pérdida de selectividad observada en las curvas de actividad catalítica de 500 a 200 °C. Para confirmar esto y obtener información adicional sobre los cambios en la superficie de los catalizadores, se realizaron ensayos XPS pre y post reacción. En la Tabla 9, se presenta la distribución de especies de nitrógeno, y sus correspondientes energías de ligadura.

Tabla 9. Distribución de especies de nitrógeno en catalizador 10Ni/N-brGO\_1 pre y post reacción.

	N/C	N piridinico	N Pirrolitico	N Grafítico
10 Ni/N-brGO_1 Pre reacción	0,073	57,2% 398,9 eV	28,5% 400,36 eV	14,3% 401,80 eV
10 Ni/N-brGO_1 Post reacción a 350°C	0,050	45,0% 398,8 eV	44,2% 400,2 eV	10,8% 401,5 eV
10 Ni/N-brGO_1 Post reacción a 350°C y TT a 500°C	0,051	29,9% 398,6 eV	46,7% 399,8 eV	23,4% 401,2 eV

Posterior a la reacción se observa una redistribución de las especies, disminuyendo el porcentaje de nitrógeno piridinico y aumentando el nitrógeno pirrolítico, que además presenta un desplazamiento de las señales hacia menores energías de ligadura. Como se presentó en el capítulo 5, aunque la señal 399.8-400.3 eV es asignada generalmente a especies pirrolíticas, esta señal corresponde a la sumatoria de las especies de nitrógeno hidrogenado [120, 121]. De esta forma, durante la pre-reducción, parte de las especies piridínicas se hidrogenan, desplazando su señal a mayor energía de ligadura y cuantificándose en la señal 399.8-400.3 eV. Finalmente, en la muestra sometida a tratamiento a 500 °C, se observa un aumento de las especies de nitrógeno grafítico, la cual es la configuración más estable de los átomos de nitrógeno como dopantes y, por lo tanto, menos reactiva.

El aumento de las especies de nitrógeno hidrogenado en el catalizador activo bajo las condiciones de reacción, junto a la correlación observada con la selectividad a metano en el capítulo 6, sugieren la participación de estas especies superficiales en el mecanismo que permite obtener metano. De esta forma, la reconfiguración a especies más estables (N grafítico), producto de la

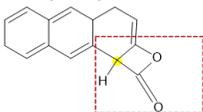
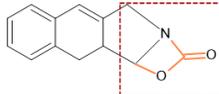
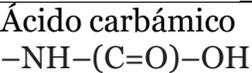
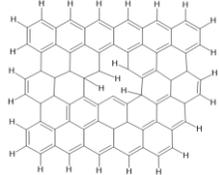
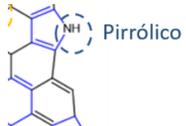
temperatura, disminuye progresivamente la capacidad del catalizador para hidrogenar completamente la molécula de  $\text{CO}_2$  para producir  $\text{CH}_4$ .

Como complemento a los análisis presentados, se realizó una revisión del estado del arte presentada en el capítulo 2, enfocada principalmente en la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en defectos y en especies de nitrógeno hidrogenado, acorde con los resultados experimentales obtenidos. Se han reportado estudios teóricos (DFT, dinámica molecular) de adsorción de  $\text{CO}_2$  en carbonos tipo borde/vacancia, en los cuales se ha propuesto la formación de grupos lactona durante la quimisorción de  $\text{CO}_2$  en defectos de una lámina de grafeno [92, 146]. De igual forma, se ha reportado la descomposición térmica de lactonas, formando un grupo epoxi, más estable, y liberando una molécula de  $\text{CO}$  [93, 95].

Por otra parte, aunque se han realizado estudios teóricos y experimentales de adsorción de  $\text{CO}_2$  en estructuras gráficas dopadas con nitrógeno, en los cuales se ha reportado una mejora en la interacción adsorbente/adsorbato debida a los átomos de  $\text{N}$  dopantes, la cual disminuye al aumentar la estabilidad de las especies de nitrógeno formadas [98, 99]; no se encontraron reportes acerca de la naturaleza de las especies formadas durante la quimisorción.

Sin embargo, se encontraron estudios de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  en nitruro de carbono grafítico  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , una estructura gráfica de gran utilidad para el análisis del dopaje de grafeno con nitrógeno, en los cuales se propone la adsorción de  $\text{CO}_2$  en un nitrógeno en el borde de la lámina de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  que junto a un hidrógeno forman una especie carbamato [100, 101].

Tabla 10. Estructuras y bandas características IR de especies adsorbidas en los catalizadores 10Ni/rGO y reactivos/productos gaseosos de la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>.

Especie	Señal	Longitud de onda	Ref
Dióxido de carbono 	CO <sub>2</sub> fase gas	~2349 cm <sup>-1</sup>	[137]
Monóxido de carbono 	(CO) <sub>ads</sub>	~2100-1900 cm <sup>-1</sup>	[56], [138]
Metano 	CH <sub>4</sub> fase gas	~3016 cm <sup>-1</sup>	[139]
Lactona -C(=O)-O- 	Estiramiento C=O Estiramiento C-O	~1758 cm <sup>-1</sup> ~1357 cm <sup>-1</sup>	[92], [93]
Epoxi -COC- 	Estiramiento C-C (*C-C que forman el grupo epoxi) Estiramiento C-O	~ 1443 cm <sup>-1</sup> ~ 1250 cm <sup>-1</sup>	[93], [95]
Carbamato -NH-(C=O)-O- 	Estiramiento COO Estiramiento C-N Estiramiento NCOO-	~1486-1477 cm <sup>-1</sup> ~1405 cm <sup>-1</sup>	[148]
Ácido carbámico -NH-(C=O)-OH 	Estiramiento NCOOH	~1700-1690 cm <sup>-1</sup>	[148], [149]
Defectos 	Estiramiento C-H (en defectos)	~ 3150-3000 cm <sup>-1</sup>	[150]
Nitrógeno pirrólico 	Estiramiento N-H	~ 3500-3300 cm <sup>-1</sup>	[151]

En la Tabla 10 se presentan las estructuras y las bandas características de las especies identificadas como posibles partícipes del mecanismo de reacción. Con base en esta revisión, y teniendo en cuenta la variación en la concentración de especies de nitrógeno hidrogenado presentada en la Tabla 9, la señal en  $3400\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$  (Figura 31), es asignada a la vibración de su enlace N-H, donde se activaría  $\text{CO}_2$  para posteriormente producir metano.

Analizando nuevamente estos espectros (Figura 31), durante la primera reacción (espectro [cyan](#)) los sitios N-H están “ocupados” por el  $\text{CO}_2$  adsorbido, pasando a formar parte de otra especie, posiblemente carbamato. Esta especie formada por la quimisorción de  $\text{CO}_2$  absorbe una longitud de onda diferente a los sitios N-H iniciales haciendo que la intensidad de la señal a  $3400\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$  sea baja. Mientras que en el espectro post tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ([azul](#)), producto de la temperatura, hay una disminución del  $\text{CO}_2$  quimisorbido y es posible observar especies N-H “libres”, las cuales producto de este mismo tratamiento se van reconfigurando progresivamente a especies de N grafitico perdiendo su capacidad para producir  $\text{CH}_4$ .

Finalmente, en la segunda parte del experimento post tratamiento en Ar a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , debido a la desorción parcial de las especies quimi-sorbidas, a la pérdida irreversible de la capacidad de adsorción ocasionada por el tratamiento y a la ausencia de  $\text{CO}_2$  en la fase gas, algunos cambios en las especies adsorbidas debidos a la reacción se hacen significativos. En la Figura 33 se presentan los espectros IR tomados durante la reacción de estas especies de  $\text{CO}_2$  remanentes post-limpieza, con una corriente de  $\text{H}_2$ .

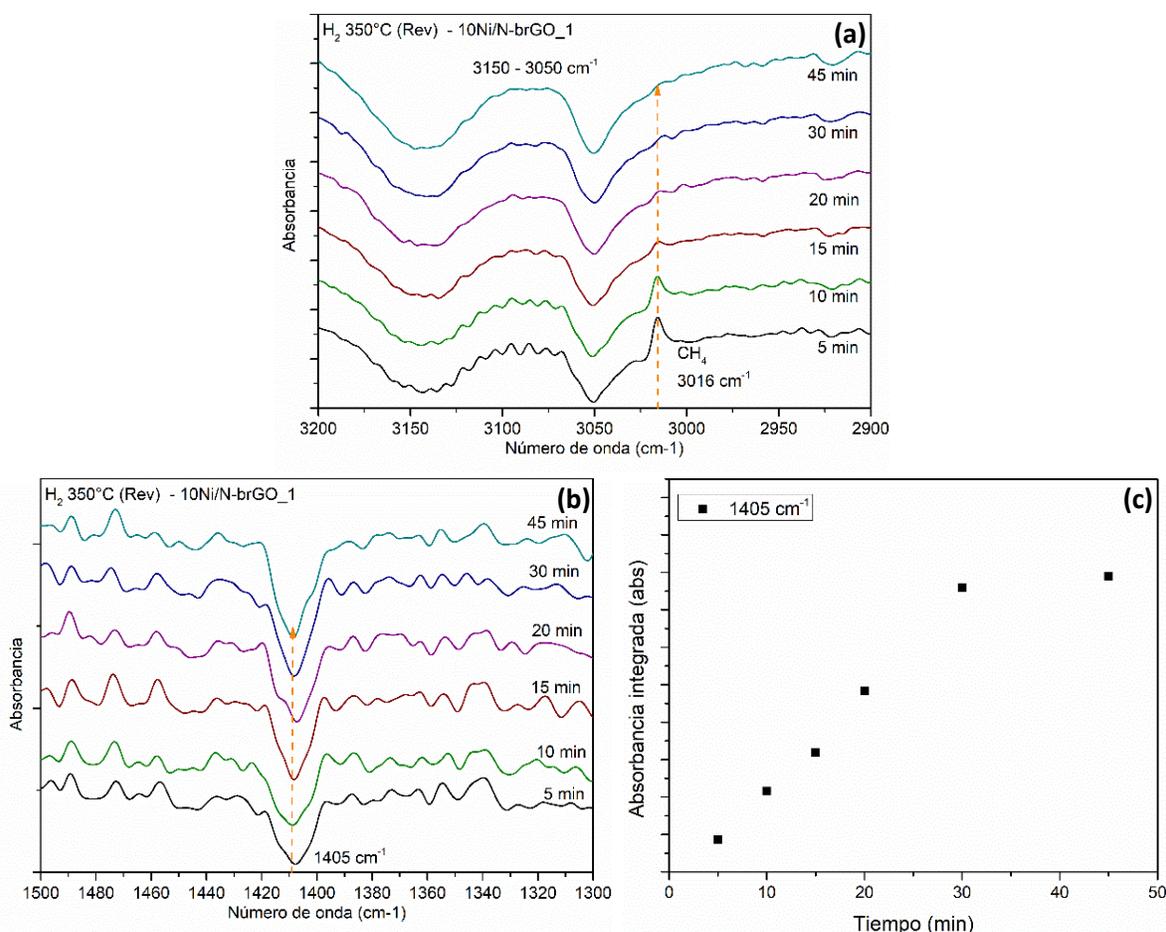


Figura 33. Espectro DRIFTS 3200-2900  $\text{cm}^{-1}$  ensayo 350°C atmosfera de  $\text{H}_2$  post limpieza a 500°C.

El espectro de referencia fue, en todos los casos, el espectro del catalizador en atmosfera de argón a 350 °C. De esta forma, las señales positivas en los espectros presentados implican la formación de nuevas especies durante la reacción, y las señales negativas indican que se consumieron las especies correspondientes a estas señales. En los espectros presentados en la Figura 33, se observan 3 señales: la primera, en 3016  $\text{cm}^{-1}$ , está asociada a la producción de metano, cuya intensidad disminuye progresivamente hasta desaparecer pasados 15 minutos, producto del agotamiento del  $\text{CO}_2$  adsorbido disponible. Por otra parte, la señal a 1405  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a especies de carbamatos [49, 143, 147], que al ser un *peak* negativo, corresponde a una especie que se consume durante la reacción. Este consumo de carbamatos está correlacionado con la producción de metano, lo cual se refleja en un aumento en la intensidad absoluta de la señal de carbamato (señal más negativa, mayor consumo) durante la producción de metano hasta estabilizarse producto de su agotamiento, como se puede observar en la Figura 33 c. Finalmente, las

señales en 3050-3150  $\text{cm}^{-1}$  también representan especies consumidas (*peak* negativo), que, pueden ser asociadas a estiramientos C-H de carbonos en los bordes/defectos [150], los cuales pasan a formar parte del grupo epoxi, producto de la descomposición de la lactona. Este consumo estaría correlacionado con la producción de CO, que durante el análisis de las curvas de actividad en el capítulo 6 se asoció a los catalizadores con mayor cantidad de defectos (tratados con NaOH).

En conclusión, teniendo en cuenta los hallazgos experimentales y los resultados reportados en la literatura de estudios teóricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  en láminas de grafeno dopadas con nitrógeno y/o con defectos, se proponen dos rutas principales para la activación de  $\text{CO}_2$  en catalizadores Ni/rGO funcionalizados, como se presentan en las Figura 34 y 36.

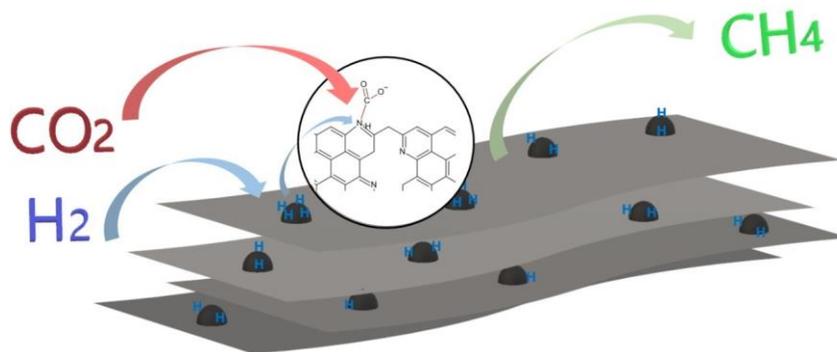


Figura 34. Primera ruta de reacción propuesta para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en catalizadores Ni/N-rGO.

En la primera ruta propuesta, el  $\text{CO}_2$  sería quimi-sorbido en átomos de nitrógeno hidrogenado, formando carbamatos, que posteriormente serían hidrogenados por átomos de hidrógeno disociados por los átomos superficiales de las nanopartículas de para producir metano.

En esta propuesta, la superficie del soporte se encuentra saturada con  $\text{CO}_2$  y la concentración de sitios de adsorción y disociación de  $\text{H}_2$  (reactivo límite) es proporcional a la velocidad de formación de  $\text{CH}_4$ . Si bien fue posible obtener evidencia experimental de esta relación de proporcionalidad y de la presencia de carbamatos adsorbidos, es necesario complementar estos hallazgos iniciales con otros estudios que permitan obtener información sólida sobre el mecanismo de reacción.

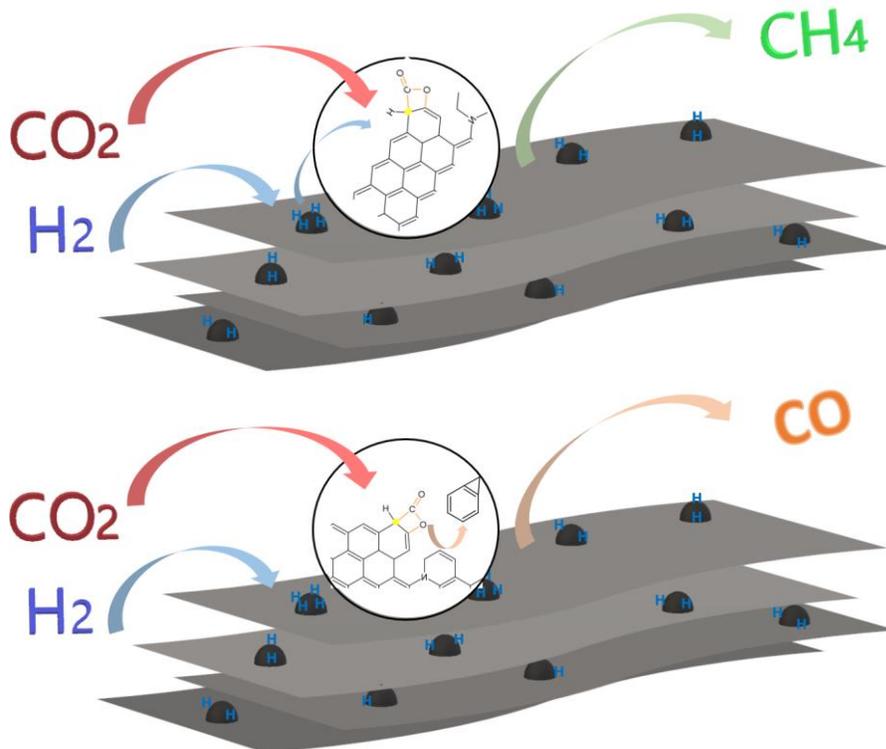


Figura 35. Segunda ruta de reacción propuesta para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Ni/N-rGO.

En la segunda ruta propuesta, el CO<sub>2</sub> es quimi-sorbido en átomos de carbono tipo defecto (átomos de carbono no coordinados), conformando especies cíclicas como el tipo lactona, el cual es ampliamente reportado para este tipo de átomos de carbono. Este CO<sub>2</sub> adsorbido puede ser hidrogenado por átomos de hidrógeno disociados por los átomos superficiales de las nanopartículas de níquel para producir metano, o puede descomponerse para formar especies más estables como los grupos epoxi y liberar CO como parte de este proceso.

Con base en lo reportado en estudios teóricos, en los sitios tipo defecto se plantea la formación de CO producto de la disociación del CO<sub>2</sub> adsorbido. Sin embargo, en este caso no fue posible obtener evidencia experimental de la existencia de las especies adsorbidas propuestas, por lo que es necesario desarrollar estudios adicionales que permitan sustentar esta propuesta.

## 6.7 Conclusiones

Se obtuvieron catalizadores de Ni soportados en rGO y rGO modificado, activos en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ , alcanzando una conversión máxima del 60% y una selectividad a metano baja a temperatura inferior a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , y cercana al 100% a una temperatura entre  $400$  y  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Las condiciones de reacción fueron: una mezcla diluida de razón estequiométrica  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:4$  y un GHSV de  $96\text{ Lh}^{-1}\text{gcat}^{-1}$ .

La formación de defectos en las láminas de rGO producto del tratamiento con NaOH deja átomos de carbono no-coordinados que aumentan la capacidad de adsorción y activación de  $\text{CO}_2$  por parte del rGO, principalmente a baja temperatura. Además, los defectos tipo borde y vacancia de carbono favorecen la posterior incorporación de nitrógeno a la superficie.

La conversión de  $\text{CO}_2$  a metano, a temperatura media-alta, está directamente relacionada con la cantidad de especies tipo pirrol, nitrógeno-hidrogenado, incorporadas en la estructura de carbono de los soportes. Estas especies de nitrógeno activan el  $\text{CO}_2$  y permiten que el  $\text{H}_2$  disociado en el metal lo hidrogene a metano. A baja temperatura no hay participación de esta funcionalidad de los soportes y a alta temperatura, domina la WGSR.

La dispersión de níquel es proporcional al contenido de nitrógeno y el contenido total de nitrógeno incorporado a la estructura del rGO es proporcional al contenido de defectos tipo borde y vacancia de carbono. La distribución de las especies de nitrógeno formadas depende fuertemente de la temperatura y el tiempo en el proceso de dopaje.

A baja temperatura, la conversión de  $\text{CO}_2$  es directamente proporcional a la dispersión del níquel en el catalizador, teniendo poca participación del soporte. A temperatura media-alta, aunque se observa una correlación entre la dispersión de níquel y la producción de metano, esta no es perfectamente lineal, sugiriendo la participación de las dos funcionalidades (metal y soporte) en el mecanismo de reacción. Esto está en concordancia con lo reportado en la literatura, donde el níquel cumple la función de disociar el hidrógeno necesario para la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  activado por la superficie del soporte de rGO.

Según el análisis de las funcionalidades incorporadas al soporte, los posibles sitios de adsorción y activación del  $\text{CO}_2$  son bordes, vacancias de carbono y especies hidrogenadas de nitrógeno, que mantienen la superficie del soporte saturada con  $\text{CO}_2$  en las condiciones de reacción estudiadas. Estas funcionalidades, a su vez, pueden actuar como sitios de nucleación de las partículas de níquel [10, 81], que permiten la disociación de hidrógeno y en conjunto, la producción de  $\text{CH}_4$ . Experimentalmente se observó el efecto de la funcionalización del soporte en la dispersión de níquel, que aumentó con el grado de funcionalización de soporte.

La estabilidad de los catalizadores estudiados aumenta con el grado de funcionalización. Sin embargo, teniendo en cuenta la marcada disminución en la conversión y selectividad del catalizador 10Ni/brGO en la curva 500-200 °C, la estabilidad está relacionada principalmente con el dopaje, donde los átomos de nitrógeno que actúan como puntos de anclaje, previniendo la sinterización de las partículas de níquel.

El proceso de liofilización permite retener el grado de exfoliación del rGO, alcanzado por el tratamiento con ultrasonido, mejorando las interacciones metal-soporte y su capacidad de adsorción. Sin embargo, el rGO de pocas capas presenta una adsorción competitiva de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , con una alta fuerza de adsorción que provoca el desplazamiento del rendimiento máximo de metano de 350 °C, para el caso de los catalizadores multicapa, hasta 400-450 °C.

Los catalizadores soportados en rGO multicapa tienen una menor interacción metal-soporte, lo que hace necesario el dopaje con nitrógeno para obtener catalizadores activos para la metanación de  $\text{CO}_2$ .

En los experimentos DRIFT *in situ* se lograron identificar señales asociadas al  $\text{CO}_2$  adsorbido, lo que permitió identificar y proponer una posible etapa del mecanismo de reacción en donde se activa el  $\text{CO}_2$  en configuración carbamato para el caso de los sitios de nitrógeno y lactona para los sitios tipo defecto. Sin embargo, Es necesario realizar estudios adicionales que permitan identificar intermediarios para realizar una propuesta de mecanismo de reacción.

## 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El objetivo general de este trabajo fue el diseño de catalizadores de níquel soportados en rGO funcionalizado. Esto, con el fin de abordar el estudio de la metanación de CO<sub>2</sub> y su mecanismo de reacción en estos materiales, teniendo como hipótesis la participación de las funcionalidades: defectos y dopaje con nitrógeno, como sitios de adsorción y activación de CO<sub>2</sub>, que además permiten la estabilización de las nanopartículas de níquel.

En consecuencia, se sintetizaron catalizadores de níquel soportados en rGO funcionalizado, activos en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub>, con una conversión máxima del 60% y una actividad cercana al 100% a una temperatura entre 400 y 450 °C. Esto, con una mezcla de reacción H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> estequiométrica y con un GHSV de 96Lh<sup>-1</sup>gcat<sup>-1</sup>.

Asimismo, fue posible comprobar que las funcionalizaciones incorporadas al rGO participan de la reacción, permitiendo la activación del CO<sub>2</sub> para su posterior hidrogenación a metano. Además, estas funcionalidades actúan como sitios de anclaje y estabilización de las nanopartículas metálicas, lo cual permitió obtener catalizadores activos y estables.

Por otra parte, se encontró que la mayor influencia en la producción de metano la tienen la disponibilidad de átomos de nitrógeno hidrogenado, que permiten la activación del CO<sub>2</sub>, y átomos de níquel en superficie (inversamente proporcional al tamaño de partícula), los cuales disocian el H<sub>2</sub> cuya concentración es la limitante de la reacción.

### ***Recomendaciones***

En trabajos posteriores se recomienda optimizar el proceso de dopaje con nitrógeno (temperatura y tiempo de tratamiento) para favorecer la incorporación de nitrógeno en la lámina de carbono. Esto va a permitir aumentar la disponibilidad de sitios activos selectivos a metano, disminuir la disponibilidad de defectos que lleven a la producción de CO y mejorar la dispersión y estabilidad de las nanopartículas de níquel.

Si bien fue posible hacer un acercamiento al mecanismo de la reacción, se propone, en trabajos posteriores; realizar un estudio teórico que permita

obtener más información sobre el mecanismo, la etapa limitante del mecanismo y la velocidad de reacción.

Finalmente, se propone como trabajo futuro, un estudio detallado del efecto del grado de exfoliación (número de láminas) del rGO en la interacción superficie-CO<sub>2</sub>. Esto, con el objetivo de evaluar la posibilidad de modificar este parámetro durante la síntesis y así modular la fuerza de adsorción del CO<sub>2</sub> y en consecuencia la temperatura de rendimiento máximo a metano.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Energy international Administration (EIA), “International Energy Outlook Executive Summary,” *U.S. Energy Inf. Adm.*, no. September, 2017, [Online]. Available: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/exec\\_summ.pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/exec_summ.pdf).
- [2] Nasa, “Global Climate Change: Vital Signs of the Planet,” 2018. <https://climate.nasa.gov/> (accessed Mar. 19, 2018).
- [3] M. Takht Ravanchi and S. Sahebdehfar, “Carbon dioxide capture and utilization in petrochemical industry: potentials and challenges,” *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 63–77, 2014, doi: 10.1007/s13203-014-0050-5.
- [4] M. Götz *et al.*, “Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review,” *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.RENENE.2015.07.066.
- [5] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, and B. Hou, “Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, pp. 553–565, 2016.
- [6] W. Wang and J. Gong, “Methanation of carbon dioxide : an overview,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 2–10, 2011, doi: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [7] S. Ewald, M. Kolbeck, T. Kratky, M. Wolf, and O. Hinrichsen, “On the deactivation of Ni-Al catalysts in CO<sub>2</sub> methanation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 570, no. October 2018, pp. 376–386, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2018.10.033.
- [8] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley, 2006.
- [9] B. F. Machado and P. Serp, “Graphene-based materials for catalysis,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 54–75, 2012, doi: 10.1039/C1CY00361E.
- [10] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, and H. Garcia, “Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 312, pp. 99–148, 2016, doi: 10.1016/j.ccr.2015.12.005.
- [11] J. Wu *et al.*, “Carbon Dioxide Hydrogenation over a Metal-Free Carbon-Based Catalyst,” *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 4497–4503, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b00729.
- [12] Z. Rongbin *et al.*, “Graphene Supported Nickel Catalyst for Methanation of Carbon Dioxide,” *Chem. J. Chinese Univ.*, vol. 12, pp. 2255–2261, 2017.

- [13] A. Primo, F. Neatu, M. Florea, V. Parvulescu, and H. Garcia, "Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1038/ncomms6291.
- [14] P. Sabatier and J. B. Senderens, "New Synthesis of Methane," *Comptes Rendus Hebd. des Seances del Acad. des Scrences*, vol. 134, pp. 514–516, 1902.
- [15] F. Ocampo, B. Louis, and A.-C. Roger, "Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 90–96, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.APCATA.2009.09.005.
- [16] K. Ghaib and F.-Z. Ben-Fares, "Power-to-Methane: A state-of-the-art review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, pp. 433–446, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.08.004.
- [17] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, and C. jun Liu, "Effect of the structure of Ni/TiO<sub>2</sub>catalyst on CO<sub>2</sub>methanation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22017–22025, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.093.
- [18] C. Italiano, J. Llorca, L. Pino, M. Ferrano, V. Antonucci, and A. Vita, "CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts supported on CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 264, p. 118494, 2020, doi: 10.7868/s0044457x1609004x.
- [19] L. Atzori *et al.*, "CO<sub>2</sub> methanation on hard-templated NiO–CeO<sub>2</sub> mixed oxides," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 32, pp. 20689–20702, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.198.
- [20] C. Jia *et al.*, "Nickel catalysts supported on calcium titanate for enhanced CO methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 490–499, 2013, doi: 10.1039/c2cy20542d.
- [21] J. Gao, L. S. Jia, W. P. Fang, Q. B. Li, and H. Song, "Methanation of carbon dioxide over the LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalysts activated under the reactant stream," *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 37, no. 5, pp. 573–577, 2009, doi: 10.1016/s1872-5813(10)60008-4.
- [22] J. Y. Do, N. K. Park, M. W. Seo, D. Lee, H. J. Ryu, and M. Kang, "Effective thermocatalytic carbon dioxide methanation on Ca-inserted NiTiO<sub>3</sub> perovskite," *Fuel*, vol. 271, no. March, p. 117624, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117624.
- [23] M. Romero-Sáez, A. B. Dongil, N. Benito, R. Espinoza-González, N. Escalona, and F. Gracia, "CO<sub>2</sub> methanation over nickel-ZrO<sub>2</sub> catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 237, no. June, pp. 817–825, 2018, doi:

10.1016/j.apcatb.2018.06.045.

- [24] F. Hu *et al.*, “Reduced graphene oxide supported Ni-Ce catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: The support and ceria promotion effects,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 34, no. August, pp. 676–687, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.08.020.
- [25] X. Wang *et al.*, “Biomass derived N-doped biochar as efficient catalyst supports for CO<sub>2</sub> methanation,” *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 34, no. August, pp. 733–741, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.09.003.
- [26] M. Mihet, O. Grad, G. Blanita, T. Radu, and M. D. Lazar, “Effective encapsulation of Ni nanoparticles in metal-organic frameworks and their application for CO<sub>2</sub> methanation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 13383–13396, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.259.
- [27] Y. Wu, J. Lin, Y. Xu, G. Ma, J. Wang, and M. Ding, “Transition metals modified Ni-M (M = Fe, Co, Cr and Mn) catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation,” *ChemCatChem*, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1002/cctc.202000399.
- [28] R. Daroughegi, F. Meshkani, and M. Rezaei, “Characterization and evaluation of mesoporous high surface area promoted Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> methanation,” *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 2, pp. 482–495, 2020, doi: 10.1016/j.joei.2019.07.003.
- [29] S. V. Moghaddam, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Surfactant-Free Sol–Gel Synthesis Method for the Preparation of Mesoporous High Surface Area NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder and Its Application in Catalytic CO<sub>2</sub> Methanation,” *Energy Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/ente.201900778.
- [30] Y. Hui, N. Ullah, L. Zhang, and Z. Li, “CO<sub>2</sub> methanation over nickel-based catalysts prepared by citric acid complexation method,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 16–18, 2020, doi: 10.1002/aoc.5268.
- [31] T. A. Le, J. Kim, J. K. Kang, and E. D. Park, “CO and CO<sub>2</sub> methanation over Ni/Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core–shell catalyst,” *Catal. Today*, no. August, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.09.028.
- [32] C. Mebrahtu, S. Abate, S. Perathoner, S. Chen, and G. Centi, “CO<sub>2</sub> methanation over Ni catalysts based on ternary and quaternary mixed oxide: A comparison and analysis of the structure-activity relationships,” *Catal. Today*, vol. 304, no. May 2017, pp. 181–189, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.08.060.
- [33] M. Cai, J. Wen, W. Chu, X. Cheng, and Z. Li, “Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of ZrO<sub>2</sub> promoter and preparation method of novel ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, no. 3, pp. 318–324, May 2011, doi: 10.1016/S1003-9953(10)60187-9.

- [34] S. Nasuha, C. Cheng, L. Peng, D. N. Vo, N. Ainirazali, and S. Triwahyono, "Promising hydrothermal technique for efficient CO<sub>2</sub> methanation over Ni / SBA-15," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 20792–20804, 2019.
- [35] A. Aljishi, G. Veilleux, J. A. H. Lalinde, and J. Kopyscinski, "The effect of synthesis parameters on ordered mesoporous nickel alumina catalyst for CO<sub>2</sub> methanation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 549, no. October 2017, pp. 263–272, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2017.10.012.
- [36] K. Liu, X. Xu, J. Xu, X. Fang, L. Liu, and X. Wang, "The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 38, no. November 2019, pp. 113–124, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.01.016.
- [37] H. Lu *et al.*, "Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO<sub>2</sub> modified mesoporous clays for CO and CO<sub>2</sub> methanation," *Fuel*, vol. 183, pp. 335–344, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.084.
- [38] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, and R. Kikuchi, "Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5527–5531, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2011.12.122.
- [39] G. Zhou *et al.*, "Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 248–252, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.04.180.
- [40] A. Cárdenas-Arenas *et al.*, "Design of active sites in Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for the methanation of CO<sub>2</sub>: tailoring the Ni-CeO<sub>2</sub> contact," *Appl. Mater. Today*, vol. 19, 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100591.
- [41] F. Ocampo, B. Louis, L. Kiwi-Minsker, and A.-C. Roger, "Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr1-xO<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide methanation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 392, no. 1–2, pp. 36–44, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.APCATA.2010.10.025.
- [42] M. Yamasaki *et al.*, "Compositional dependence of the CO<sub>2</sub> methanation activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared from amorphous NiZr alloy precursors," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 163, no. 1–2, pp. 187–197, Dec. 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00142-7.
- [43] A. Martínez-Arias *et al.*, "Characterization of high surface area Zr-Ce (1:1) mixed oxide prepared by a microemulsion method," *Langmuir*, vol. 15, no. 14, pp. 4796–4802, 1999, doi: 10.1021/la981537h.
- [44] J. Lin *et al.*, "Enhanced low-temperature performance of CO<sub>2</sub> methanation over mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, no. October 2018, pp. 262–272, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.059.

- [45] Y. Zhan, Y. Wang, D. Gu, C. Chen, L. Jiang, and K. Takehira, "Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: The role of  $\gamma$ -(Al, Zr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 459, no. April, pp. 74–79, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.07.206.
- [46] J. Tan, J. Wang, Z. Zhang, Z. Ma, L. Wang, and Y. Liu, "Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 481, no. February, pp. 1538–1548, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.217.
- [47] C. Swalus, M. Jacquemin, C. Poleunis, P. Bertrand, and P. Ruiz, "CO<sub>2</sub> methanation on Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at low temperature: 'In situ' supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 41–50, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.019.
- [48] Y. Feng, W. Yang, S. Chen, and W. Chu, "Cerium promoted nano nickel catalysts Ni-Ce/CNTs and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation," *Integr. Ferroelectr.*, vol. 151, no. 1, pp. 116–125, 2014, doi: 10.1080/10584587.2014.901141.
- [49] B. Jurca, C. Bucur, A. Primo, P. Concepción, V. I. Parvulescu, and H. García, "N-Doped Defective Graphene from Biomass as Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methane," *ChemCatChem*, vol. 11, no. 3, pp. 985–990, 2019, doi: 10.1002/cctc.201801984.
- [50] W. J. Lee *et al.*, "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review," *Catal. Today*, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [51] Z. Zhang *et al.*, "Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/ $\Gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO<sub>2</sub>," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 18, pp. 9291–9306, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.129.
- [52] S. Rahmani, M. Rezaei, and F. Meshkani, "Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1346–1352, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.07.017.
- [53] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, and S. H. Chan, "Catalysis mechanisms of CO<sub>2</sub> and CO methanation," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 4048–4058, 2016, doi: 10.1039/c6cy00478d.
- [54] I. Fechete and J. C. Vadrine, "Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels," *Molecules*, vol. 20, no. 4, pp. 5638–5666, 2015, doi: 10.3390/molecules20045638.
- [55] J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, and Z. Li, "Insights into the mechanisms

- of CO<sub>2</sub> methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 504–516, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.173.
- [56] P. A. U. Aldana *et al.*, “Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy,” *Catal. Today*, vol. 215, pp. 201–207, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2013.02.019.
- [57] M. P. Andersson *et al.*, “Structure sensitivity of the methanation reaction: H<sub>2</sub>-induced CO dissociation on nickel surfaces,” *J. Catal.*, vol. 255, no. 1, pp. 6–19, 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2007.12.016.
- [58] A. Cárdenas-Arenasa *et al.*, “Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism using Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 265, p. 118538, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.02.024.
- [59] J. A. Hernandez Lalinde, P. Roongruangsree, J. Ilsemann, M. Bäumer, and J. Kopyscinski, “CO<sub>2</sub> methanation and reverse water gas shift reaction. Kinetic study based on in situ spatially-resolved measurements,” *Chem. Eng. J.*, vol. 390, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124629.
- [60] N. Schreiter, J. Kirchner, and S. Kureti, “A DRIFTS and TPD study on the methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 140, no. March, 2020, doi: 10.1016/j.catcom.2020.105988.
- [61] T. R. Sakpal, “Structure-sensitivity in CO<sub>2</sub> methanation over CeO<sub>2</sub> supported metal catalysts Tushar Ramesh Sakpal,” University of Twente on, 2019.
- [62] C. Vogt *et al.*, “Unravelling structure sensitivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation over nickel,” *Nat. Catal.*, vol. 1, no. 2, pp. 127–134, 2018, doi: 10.1038/s41929-017-0016-y.
- [63] E. Marconi, S. Tuti, and I. Luisetto, “Structure-sensitivity of CO<sub>2</sub> methanation over nanostructured Ni supported on CeO<sub>2</sub> nanorods,” *Catalysts*, vol. 9, no. 4, pp. 1–13, 2019, doi: 10.3390/catal9040375.
- [64] D. Beierlein *et al.*, “Is the CO<sub>2</sub> methanation on highly loaded Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts really structure-sensitive?,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 247, no. October 2018, pp. 200–219, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.064.
- [65] N. M. Julkapli and S. Bagheri, “Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 948–979, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.129.
- [66] D. Deng, K. S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, and X. Bao, “Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 3, pp. 218–230, 2016, doi: 10.1038/nnano.2015.340.
- [67] B. Liu and K. Zhou, “Recent progress on graphene-analogous 2D

nanomaterials: Properties , modeling and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 100, no. September 2018, pp. 99–169, 2019.

- [68] W. W. Liu, S. P. Chai, A. R. Mohamed, and U. Hashim, “Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1171–1185, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.028.
- [69] H.-B. Zhang *et al.*, “Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 14, p. 5392, Mar. 2011, doi: 10.1039/c1jm10099h.
- [70] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, “Structure of Graphite Oxide Revisited,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 5647, no. 97, pp. 4477–4482, 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [71] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [72] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [73] L. Shahriary and A. a. Athawale, “Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach,” *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, vol. 02, no. 01, pp. 58–63, 2014.
- [74] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 225–229, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- [75] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [76] M. J. Mcallister *et al.*, “Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite,” *Society*, vol. 19, no. 4, pp. 4396–4404, 2007, doi: 10.1021/cm0630800.
- [77] H. C. Schniepp *et al.*, “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006, doi: 10.1021/jpo60936f.
- [78] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [79] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, and H. S. Kim, “Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1038/srep10160.

- [80] F. Banhart, J. Kotakoski, and A. V. Krasheninnikov, "Structural defects in graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, 2011, doi: 10.1021/nn102598m.
- [81] C. Su *et al.*, "Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour," *Nat. Commun.*, 2012, doi: 10.1038/ncomms2315.
- [82] S. Eigler, S. Grimm, F. Hof, and A. Hirsch, "Graphene oxide: a stable carbon framework for functionalization," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, p. 11559, 2013, doi: 10.1039/c3ta12975f.
- [83] J. M. Chem, F. Meng, X. Zhang, B. Xu, S. Yue, and Y. Luo, "Alkali-treated graphene oxide as a solid base catalyst: synthesis and electrochemical capacitance of graphene / carbon composite aerogels †," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 18537–18539, 2011, doi: 10.1039/c1jm1396of.
- [84] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D. H. Kim, W. Huang, and P. Chen, "Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7067–7098, 2014, doi: 10.1039/c4cs00141a.
- [85] H. Kiuchi *et al.*, "Lewis Basicity of Nitrogen-Doped Graphite Observed by CO<sub>2</sub> Chemisorption," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 0–6, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1344-6.
- [86] P. P. Sharma *et al.*, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays for High-Efficiency Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>: On the Understanding of Defects, Defect Density, and Selectivity," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 46, pp. 13701–13705, 2015, doi: 10.1002/anie.201506062.
- [87] X. Zhou, W. Chu, W. Sun, Y. Zhou, and Y. Xue, "Enhanced interaction of nickel clusters with pyridinic-N (B) doped graphene using DFT simulation," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1120, pp. 8–16, 2017, doi: 10.1016/j.comptc.2017.09.011.
- [88] N. A. Kumar and J. B. Baek, "Doped graphene supercapacitors," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 49, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/49/492001.
- [89] L. S. Zhang, X. Q. Liang, W. G. Song, and Z. Y. Wu, "Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 38, pp. 12055–12059, 2010, doi: 10.1039/c0cp00789g.
- [90] T. Van Khai *et al.*, "Significant enhancement in blue emission and electrical conductivity of N-doped graphene," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, pp. 17992–18003, 2012, doi: 10.1039/b000000x.
- [91] H. Wang *et al.*, "Nitrogen-doped graphene nanosheets with excellent lithium storage properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 14, pp. 5430–5434, 2011, doi: 10.1039/c1jm00049g.

- [92] A. Montoya, F. Mondragón, and T. N. Truong, “CO<sub>2</sub> adsorption on carbonaceous surfaces: A combined experimental and theoretical study,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 1, pp. 29–39, 2003, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00249-X.
- [93] P. Cabrera-Sanfeliu, “Adsorption and reactivity of CO<sub>2</sub> on defective graphene sheets,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 2, pp. 493–498, 2009, doi: 10.1021/jp807087y.
- [94] H. Kwon *et al.*, “Enhanced competitive adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on graphyne: A density functional theory study,” *AIP Adv.*, vol. 7, no. 12, 2017, doi: 10.1063/1.5006839.
- [95] Y. Liu and J. Wilcox, “CO<sub>2</sub> adsorption on carbon models of organic constituents of gas shale and coal,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 2, pp. 809–814, 2011, doi: 10.1021/es102700c.
- [96] A. Ghosh *et al.*, “Uptake of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by Graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 40, pp. 15704–15707, 2008, doi: 10.1021/jp805802w.
- [97] T. T. Trinh, T. J. H. Vlucht, M. B. Hägg, D. Bedeaux, and S. Kjelstrup, “Selectivity and self-diffusion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in a mixture on a graphite surface,” *Front. Chem.*, vol. 1, no. December, pp. 1–9, 2013, doi: 10.3389/fchem.2013.00038.
- [98] I. K. Petrushenko and K. B. Petrushenko, “Hydrogen physisorption on nitrogen-doped graphene and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: a DFT study,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 17, no. June, p. 100355, 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2019.100355.
- [99] M. Re Fiorentin, R. Gaspari, M. Quaglio, G. Massaglia, and G. Saracco, “Nitrogen doping and CO<sub>2</sub> adsorption on graphene: A thermodynamical study,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 15, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.155428.
- [100] H. Z. Wu, S. Bandaru, J. Liu, L. L. Li, and L. Jin, “Mechanism of CO<sub>2</sub> conversion into methanol and methane at the edge of graphitic carbon nitride sheet: A first-principle study,” *Carbon N. Y.*, vol. 169, pp. 73–81, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.07.006.
- [101] H. Z. Wu, S. Bandaru, X. L. Huang, J. Liu, L. L. Li, and Z. Wang, “Theoretical insight into the mechanism of photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO by graphitic carbon nitride,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 3, pp. 1514–1520, 2019, doi: 10.1039/c8cp06956e.
- [102] S. Mayavan, J.-B. Sim, and S.-M. Choi, “Easy synthesis of nitrogen-doped graphene–silver nanoparticle hybrids by thermal treatment of graphite oxide with glycine and silver nitrate,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 14, pp. 5148–5155,

Nov. 2012, doi: 10.1016/J.CARBON.2012.06.055.

- [103] H. Li *et al.*, “Facile synthesis of zno nanoparticles on nitrogen-doped carbon nanotubes as high-performance anode material for lithium-ion batteries,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 10, pp. 1–10, 2017, doi: 10.3390/ma10101102.
- [104] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, and R. Car, “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 36–41, 2008, doi: 10.1021/nl071822y.
- [105] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. Chen, “Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,” *New Dev. Phot. Mater. Res.*, pp. 1–20, 2013, doi: 10.1016/B978-0-444-53175-9.00016-7.
- [106] I. Fernández de la Puente Vásquez, “Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonosos,” Universidad de la Laguna, 2017.
- [107] A. K. Das *et al.*, “Iodide-mediated room temperature reduction of graphene oxide: a rapid chemical route for the synthesis of a bifunctional electrocatalyst,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 5, pp. 1332–1340, 2014, doi: 10.1039/C3TA13688D.
- [108] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito, “Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 1, no. 1, pp. 89–108, 2010, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919.
- [109] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011, doi: 10.1021/nl201432g.
- [110] A. Das, B. Chakraborty, and A. K. Sood, “Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence,” vol. 31, no. 3, pp. 579–584, 2008.
- [111] J. M. Walls, *Methods of surface analysis : techniques and applications*. Cambridge University Press, 1990.
- [112] A. M. Venezia, “X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization,” *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 359–370, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00380-2.
- [113] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Third Edit. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [114] T. Susi, T. Pichler, and P. Ayala, “X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 177–192, 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.17.

- [115] N. Bundaleska *et al.*, “Large-scale synthesis of free-standing N-doped graphene using microwave plasma,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-30870-3.
- [116] K. Ganesan, S. Ghosh, N. Gopala Krishna, S. Ilango, M. Kamruddin, and A. K. Tyagi, “A comparative study on defect estimation using XPS and Raman spectroscopy in few layer nanographitic structures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 32, pp. 22160–22167, 2016, doi: 10.1039/C6CP02033J.
- [117] P. Iamprasertkun, A. Krittayavathananon, and M. Sawangphruk, “N-doped reduced graphene oxide aerogel coated on carboxyl-modified carbon fiber paper for high-performance ionic-liquid supercapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 102, pp. 455–461, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.092.
- [118] L. Y. Lin, Y. Nie, S. Kavadiya, T. Soundappan, and P. Biswas, “N-doped reduced graphene oxide promoted nano TiO<sub>2</sub> as a bifunctional adsorbent/photocatalyst for CO<sub>2</sub> photoreduction: Effect of N species,” *Chem. Eng. J.*, vol. 316, pp. 449–460, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.01.125.
- [119] H. Nolan *et al.*, “Nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for electrochemical supercapacitors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 6, pp. 2280–2284, 2014, doi: 10.1039/c3cp54877e.
- [120] F. Späth *et al.*, “Hydrogenation and dehydrogenation of nitrogen-doped graphene investigated by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Surf. Sci.*, vol. 634, pp. 89–94, 2015, doi: 10.1016/j.susc.2014.11.009.
- [121] I. Matanovic, K. Artyushkova, M. B. Strand, M. J. Dzara, S. Pylypenko, and P. Atanassov, “Core Level Shifts of Hydrogenated Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen in the Nitrogen-Containing Graphene-Based Electrocatalysts: In-Plane vs Edge Defects,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 51, pp. 29225–29232, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09778.
- [122] D. Su, “Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis,” *Green Energy Environ.*, vol. 2, pp. 70–83, 2017, doi: 10.1016/j.gee.2017.02.001.
- [123] A. Basrur and D. Sabde, *Catalyst Synthesis and Characterization*. 2016.
- [124] J. H. Warner, F. Schaffel, M. Rummeli, and A. Bachmatiuk, *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Elsevier Science, 2012.
- [125] L. W. T. Ng *et al.*, *Printing of Graphene and Related 2D Materials: Technology, Formulation and Applications*. Springer International Publishing, 2018.
- [126] J. C. Meyer *et al.*, “On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes,” *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 101–109, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.02.047.

- [127] R. J. Cvetanović and Y. Amenomiya, "Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 6:1, no. December 2006, pp. 21–48, 1972, doi: 10.1080/01614947208078690.
- [128] J. A. Schwarz, "Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts," *Catal. Rev.*, vol. 25, no. 2, pp. 141–227, 1983, doi: 10.1080/01614948308079666.
- [129] J. Ryczkowski, "IR spectroscopy in catalysis," *Catal. Today*, vol. 68, pp. 263–381, 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00334-0.
- [130] E. Stavitski, "Infrared Spectroscopy on Powder Catalysts," *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Jun. 28, 2013, doi: doi:10.1002/9781118355923.ch9.
- [131] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, 1st Editio. Elsevier, 2011.
- [132] D. Du, P. Li, and J. Ouyang, "Nitrogen-doped reduced graphene oxide prepared by simultaneous thermal reduction and nitrogen doping of graphene oxide in air and its application as an electrocatalyst," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 48, pp. 26952–26958, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b07757.
- [133] J. Porwal, N. Karanwala, S. Kaula, and S. L. Jain, "Carbocatalysis: N-doped reduced graphene oxide catalyzed esterification of fatty acids with long chain alcohols," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 10, pp. 3381–3387, 2012, doi: 10.1039/b000000x.
- [134] X. Xu *et al.*, "Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 16043–16052, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.079.
- [135] Z. Rouzitalab, D. Mohammady Maklavany, A. Rashidi, and S. Jafarinejad, "Synthesis of N-doped nanoporous carbon from walnut shell for enhancing CO<sub>2</sub> adsorption capacity and separation," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 6653–6663, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2018.10.035.
- [136] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and M. Daturi, "Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 12, pp. 4928–4950, 2010, doi: 10.1039/b919543m.
- [137] M. Fastow, Y. Kozirovski, and M. Folman, "IR Spectra of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O adsorbed on C<sub>60</sub> and other carbon allotropes - a comparative study," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 64/65, pp. 843–848, 1993, doi: 10.1016/0368-2048(93)80158-I.

- [138] S. Eckle, “Investigations of the kinetics and mechanism of the selective methanation of CO in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-rich reformates over Ru supported catalysts,” 2012.
- [139] J. J. Benítez, R. Alvero, M. J. Capitán, I. Carrizosa, and J. A. Odriozola, “DRIFTS study of adsorbed formate species in the carbon dioxide and hydrogen reaction over rhodium catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 71, no. 2, pp. 219–231, Apr. 1991, doi: 10.1016/0166-9834(91)85081-6.
- [140] Z. Lin, M. K. Song, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu, and C. P. Wong, “Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 10, pp. 3381–3387, 2012, doi: 10.1039/c2cp00032f.
- [141] F. T. Thema, E. Manikandan, A. Gurib-Fakim, and M. Maaza, “Single phase Bunsenite NiO nanoparticles green synthesis by *Agathosma betulina* natural extract,” *J. Alloys Compd.*, vol. 657, pp. 655–661, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.227.
- [142] M. A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, V. Montiel-Palma, A. M. Torres Huerta, and H. Dorantes Rosales, “Synthesis and electrochemical characterization of stabilized nickel nanoparticles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1664–1676, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.012.
- [143] D. Saha and M. J. Kienbaum, “Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in CO<sub>2</sub> adsorption: A critical review,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 287, no. April, pp. 29–55, 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.05.051.
- [144] Y. Ma, J. Liu, M. Chu, J. Yue, Y. Cui, and G. Xu, “Cooperation Between Active Metal and Basic Support in Ni-Based Catalyst for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation,” *Catal. Letters*, vol. 150, no. 5, pp. 1418–1426, 2020, doi: 10.1007/s10562-019-03033-w.
- [145] Q. Li *et al.*, “Preparation of a Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide-Modified Graphite Felt Electrode for VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> Reaction by Freeze-Drying and Pyrolysis Method,” *J. Chem.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/8958946.
- [146] D. Cai *et al.*, “Superior cycle stability of graphene nanosheets prepared by freeze-drying process as anodes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 254, pp. 198–203, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.136.
- [147] K. J. Lee and S. J. Kim, “Theoretical investigation of CO<sub>2</sub> adsorption on graphene,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 3022–3026, 2013, doi: 10.5012/bkcs.2013.34.10.3022.
- [148] W. C. Wilfong, C. S. Srikanth, and S. S. C. Chuang, “In situ ATR and DRIFTS studies of the nature of adsorbed CO<sub>2</sub> on tetraethylenepentamine films,” *ACS*

- Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 13617–13626, 2014, doi: 10.1021/am5031006.
- [149] J. Yu and S. S. C. Chuang, “The Role of Water in CO<sub>2</sub> Capture by Amine,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 21, pp. 6337–6347, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00715.
- [150] C. Zhang, D. M. Dabbs, L. M. Liu, I. A. Aksay, R. Car, and A. Selloni, “Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 32, pp. 18167–18176, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02727.
- [151] I. M. Ibrahim, S. Yunus, and M. A. Hashim, “Relative performance of isoproopylamine, pyrrole and pyridine as corrosion inhibitors for carbon steels in saline water at mildly elevated temperatures,” *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 1–12, 2013.
- [152] H. S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3ra. ed. Prentice-Hall, 2001.
- [153] G. Bergeret and P. Gallezot, “Particle Size and Dispersion Measurements,” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008, pp. 738–765.
- [154] D. E. Mears, “Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 10, no. 4, pp. 541–547, 1971, doi: 10.1021/i260040a020.
- [155] R. J. Madon and M. Boudart, “Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurement of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 21, pp. 438–447, 1982, doi: 10.1021/i100008a022.
- [156] R. M. Koros and E. J. Nowak, “A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 3, p. 470, 1967, doi: 10.1016/0009-2509(67)80134-9.

## ANEXO A: Tratamiento de resultados

Para evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de metanación de  $\text{CO}_2$ , se calcularon los valores de conversión de  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ) y selectividad a metano ( $S_{\text{CH}_4}$ )

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{entrada}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{salida}}}{n_{\text{CO}_2}^{\text{entrada}}} 100$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}^{\text{salida}}}{n_{\text{CH}_4}^{\text{salida}} - n_{\text{CO}}^{\text{salida}}} 100$$

Donde  $n_i$  es el número de moles de la especie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  o  $\text{CO}$ .

Para los ensayos cinéticos se trabajó en condiciones de baja conversión de  $\text{CO}_2$ , menor al 15%, con el fin simplificar el cálculo de la velocidad de reacción. Estas condiciones de reacción permiten de aproximar el sistema a un reactor de flujo pistón diferencial (PRF) el cual se encuentra perfectamente agitado y, por lo tanto, con una velocidad de reacción constante a lo largo del reactor [152]. La ecuación de diseño de un reactor PFR se presenta a continuación:

$$\frac{W}{\dot{n}_{\text{A}0}} = \int_0^X \frac{1}{r_{\text{neta}}(X)} dX$$

Donde:

W: masa de catalizador (g)

$\dot{n}_{\text{A}0}$ : flujo molar de entrada del reactivo A ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

X: conversión del reactivo A

Permitiendo finalmente calcular la velocidad de reacción como se presenta en la siguiente ecuación.

$$r_{\text{neta}} = \frac{X_{\text{CO}_2} \cdot \dot{n}_{\text{CO}_20}}{W_{\text{catalizador}}}$$

Una vez calculada la velocidad de reacción, se calculó la actividad catalítica intrínseca (TOF).

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{r_{\text{neta}} \cdot M_{\text{Ni}}}{\varphi_{\text{Ni}} \cdot D_{\text{Ni}}}$$

Donde:

$r_{\text{neta}}$ : velocidad neta de reacción ( $\text{mol CO}_2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$M_{\text{Ni}}$ : peso molecular del níquel ( $58.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\varphi_{\text{Ni}}$ : fracción másica de Ni en el catalizador

$D_{\text{Ni}}$ : dispersión de níquel

Para el cálculo de la dispersión de la fase metálica se pueden emplear diferentes técnicas. Una de las más empleadas es la quimisorción de  $\text{H}_2$  o  $\text{CO}$ , sin embargo, no puede ser usada en el caso de los catalizadores Ni/rGO, ya que los soportes de grafeno adsorben  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , haciendo que la técnica no sea selectiva a la fase metálica. Por esta razón, en este trabajo se calculó la dispersión del níquel determinado el diámetro medio de las nanopartículas mediante el conteo y medición de las partículas de níquel en las micrografías TEM con un mínimo de 500 partículas en cada catalizador.

Para partículas esféricas, se han establecido relaciones entre la dispersión de metales y el diámetro medio de las partículas. Estas relaciones hacen aproximaciones sobre los planos cristalográficos expuestos en la superficie del metal, teniendo en cuenta el número de átomos por unidad de área en los planos expuestos y el número medio de átomos en la partícula. A continuación se presenta la relación usada en este trabajo para el cálculo de la dispersión de níquel [153].

$$D_{\text{Ni}} = \frac{6 (V_{\text{Ni}}/a_{\text{Ni}})}{d_{\text{Ni}}}$$

Donde:

$a_{Ni} = 6.51 \text{ \AA}^2$  es el área ocupada por un átomo de níquel en la superficie

$V_{Ni} = 10.95 \text{ \AA}^3$  es el volumen ocupado por un átomo de níquel en el *bulk* de la partícula.

$d_{Ni}$ : es el tamaño medio de la partícula de níquel

## **ANEXO B: Criterios de limitación difusional**

Los experimentos realizados en catálisis heterogénea para obtener parámetros cinéticos pueden verse afectados por gradientes de temperatura y concentración. Para garantizar que el sistema se encuentra controlado cinéticamente, que no hay limitaciones intrapartícula, interfase o interpartícula, relacionadas a fenómenos de transporte, y que los datos obtenidos corresponden solo a la química de la reacción, se llevan a cabo experimentos para determinar las condiciones de operación [8], [154], [155].

Para estos experimentos se utilizó el catalizador 10Ni/N-brGO\_1, el cual presentó la mayor dispersión de la fase metálica y contenido de defectos, y en consecuencia una mayor conversión de CO<sub>2</sub> y selectividad a CH<sub>4</sub> esperada. Se evaluaron criterios experimentales para descartar limitación difusional interna y la prueba de Koros-Nowak para descartar influencia de fenómenos de transporte. No se realizaron pruebas para descartar limitación difusional interna, ya que los materiales de rGO son polvos de baja granulometría y de naturaleza bidimensional por lo que no se esperan gradientes internos.

### ***Criterio de limitación difusional externa***

Para determinar la influencia de fenómenos interfase y encontrar las condiciones de operación adecuadas para el desarrollo de los experimentos catalíticos, se realizaron experimentos en un amplio rango de flujo [20-160 ml/min] y conservando constante la velocidad espacial (ajustando la masa de catalizador). Los ensayos se realizaron a dos temperaturas 300 y 350°C, como es recomendado para reacciones exotérmicas [155].

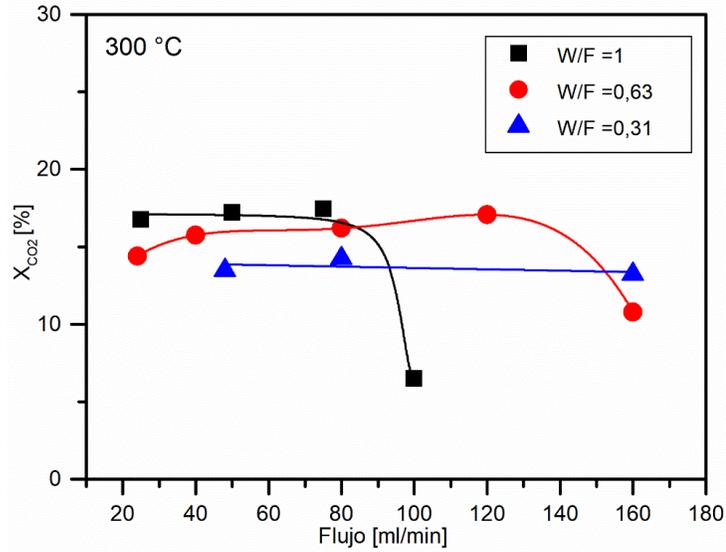


Figura B1. Criterio de difusión externa catalizador 10Ni/N-brGO\_1 en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> a 300 °C

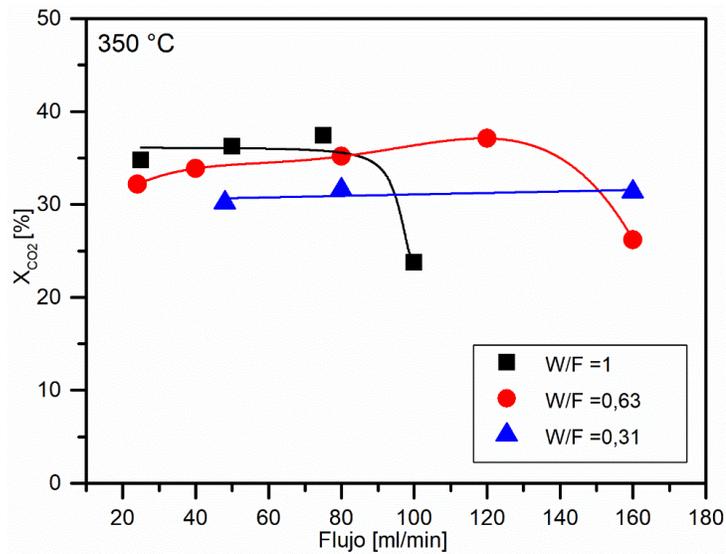


Figura B2. Criterio de difusión externa catalizador 10Ni/N-brGO\_1 en la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> a 350 °C

De acuerdo con el test de flujo realizado, si la conversión permanece constante ante la variación del flujo, no hay influencia de fenómenos de transferencia interfase en la velocidad de reacción [154]. Como se observa en las figuras B1 y B2, no existen variaciones considerables en la conversión de CO<sub>2</sub> en flujos bajo los 80 ml/min. Se presenta una disminución drástica al aumentar la masa del catalizador sobre los 80 mg, esto debido a la gran altura que alcanza el lecho de catalizador.

Dados estos resultados, en este trabajo se definieron como condiciones de reacción un flujo de mezcla de 80 mL/min y un tiempo de residencia (W/F) de  $0.63 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{mL}$ .

### ***Test de Koros-Nowak***

Finalmente, se empleó el criterio de Koros-Nowak [156] para verificar que los datos catalíticos obtenidos están libres de la influencia de fenómenos de transporte. El ensayo consiste en diluir el catalizador con un polvo inerte, cambiando la concentración del material activo, teniendo como resultado positivo que la velocidad de reacción en régimen cinético es directamente proporcional a la concentración de catalizador, definida como la fracción en peso de catalizador en la mezcla. Dado que en este experimento se mantuvo constante la masa de catalizador y se agregó la cantidad necesaria de material diluyente, los valores de actividad intrínseca (TOF) del catalizador diluido y sin diluir no deben presentar variaciones significativas.

Tabla B1. Pruebas de limitaciones de transferencia de calor y masa.  
Metanación de  $\text{CO}_2$  a  $275^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2= 1:4$ ,  $\text{GSHV}= 96\text{Lh}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Catalizador	$\text{XCO}_2$ (%)	Dilución Catalizador/Silica	TOF ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )
10Ni/N-brGO_1	8.2	Sin dilución	4.7
10Ni/N-brGO_1	8.6	1:15	4.9
10Ni/N-brGO_1	6.6	1:30	3.9

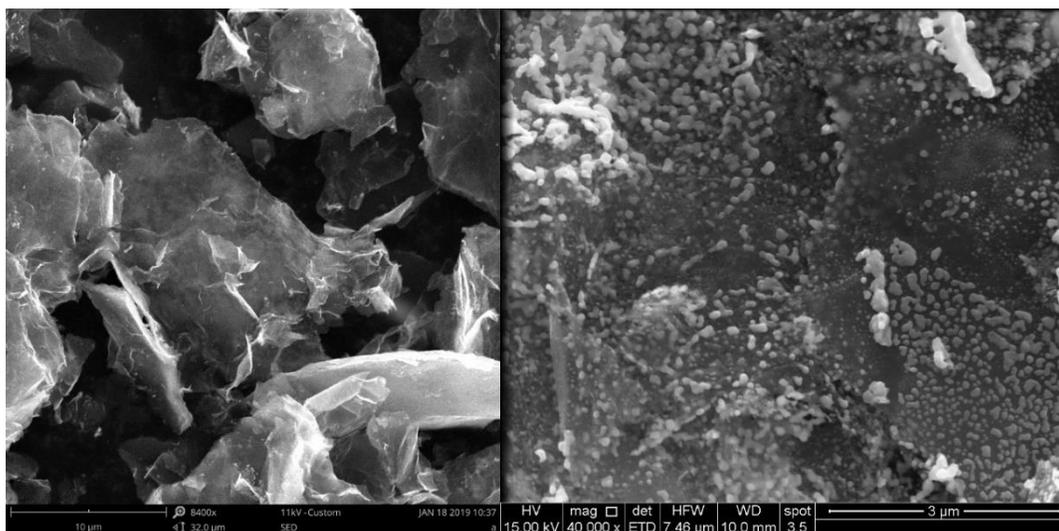
Para cada una de las diluciones de catalizador en inerte (sílice no-porosa) se calculó la actividad intrínseca del catalizador TOF como se presenta en la tabla B1. Se observa que no hay cambios significativos en la TOF hasta una dilución de 1:15 por lo cual, en estas condiciones experimentales, la actividad del catalizador depende solamente de la cantidad de material activo y las mediciones realizadas están libres de limitaciones relacionadas con fenómenos de transferencia. De esta forma, se ratifican las condiciones experimentales definidas en los ensayos de limitación difusional externa. En el caso de una dilución mayor, como es el caso de 1:30, se observó una disminución en la conversión de  $\text{CO}_2$  debida a una mayor altura del lecho catalítico y a una mayor segregación del catalizador en la mezcla. Esto es provocado por la diferencia de densidad en los materiales, que favorecen gradientes de temperatura en el lecho catalítico.

## ANEXO C: Caracterización de materiales no liofilizados

En la primera fase de desarrollo de este trabajo, se sintetizaron materiales de grafeno dopados con nitrógeno para ser usados como soporte en catalizadores de níquel. La principal diferencia en el método de síntesis de los materiales analizados en este anexo y los materiales reportados en el cuerpo principal de trabajo es el proceso de secado. Durante el análisis de los resultados presentados a continuación, se concluyó que la exfoliación lograda durante la síntesis de rGO no se conserva durante el secado realizado en estufa y se presenta re-agregación de todos los materiales sintetizados: rGO, brGO, N-rGO, N-brGO y sus correspondientes catalizadores de níquel.

### *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*

En la Figura C1. se presentan las imágenes SEM del catalizador 10Ni/N-brGO\_1 sin liofilizar. La muestra se observa como agregados, que, al aumentar la resolución de la imagen, se presentan como partículas gruesas y apiladas con bajo grado de exfoliación. En algunas zonas es posible observar partículas expandidas, donde se identifican láminas curvas y corrugadas de varios cientos de nanómetros de espesor que aún no pueden considerarse rGO. Es necesario tener en cuenta que la orientación de las partículas es un factor clave para observar efectivamente la exfoliación de los materiales de grafeno agregados.



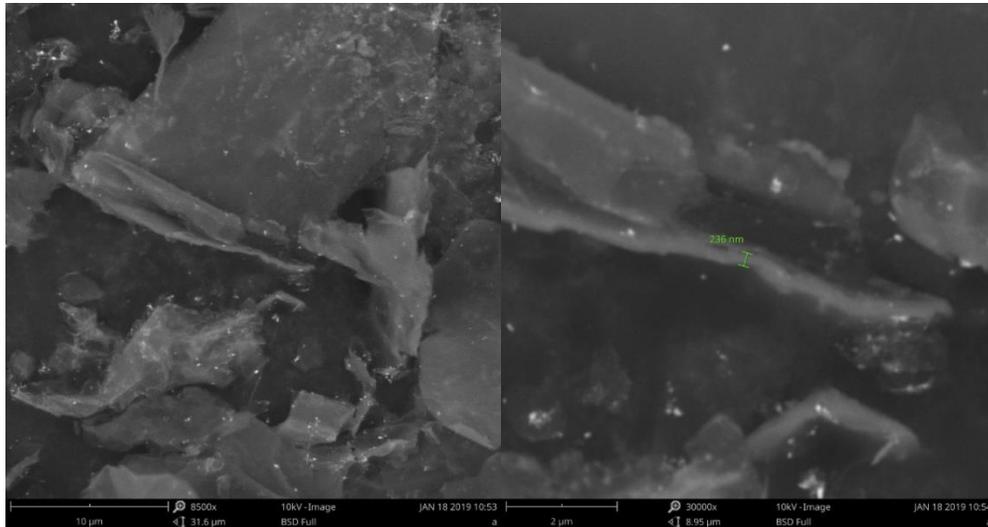


Figura C1. Imágenes SEM catalizador 10Ni/N-brGO\_1 sin liofilizar

Por otra parte, en las imágenes se observan grandes agregados de níquel sobre las partículas de carbono, comprobando que el níquel no se distribuyó uniformemente sobre la superficie del soporte, formando finalmente un catalizador con una baja dispersión de la fase metálica.

### ***Espectroscopia Raman***

El proceso de reducción de GO a rGO produce un aumento en  $I_D/I_G$ , ya que este proceso puede generar vacancias y bordes. Sin embargo, en las muestras sin liofilizar, el rGO al no tener gran cantidad de grupos oxigenados, que mantienen la distancia entre las láminas, se vuelven a apilar durante el secado asemejando la estructura del grafito por lo que se observan señales de mayor intensidad, incluyendo la señal 2D.

En la reducción también se observa un corrimiento de la banda G a menores números de onda, contrario al proceso de oxidación. El tratamiento de NaOH forma más defectos lo que se refleja en el aumento de  $I_D/I_G$  y en la disminución del dominio La.

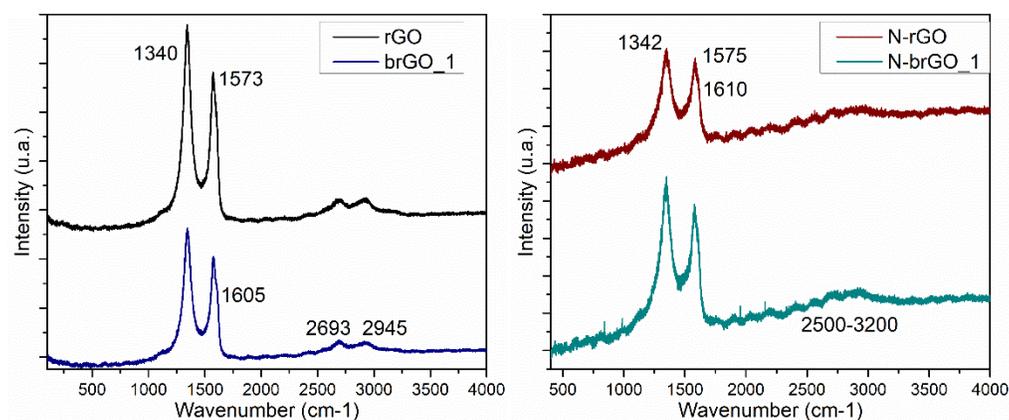


Figura C2. Imágenes SEM catalizador 10Ni/N-brGO\_1 sin liofilizar

Finalmente, la incorporación de heteroátomos como el nitrógeno contribuye a la aparición de la banda D por lo que se disminuyen los dominios  $sp^2$ ,  $L_a$ . Sin embargo, este efecto no se observa en las muestras no liofilizadas y se ve compensado por la capacidad del grafeno de soportar defectos en su estructura reconstruyendo el arreglo de los átomos en diferentes polígonos. Esto aumenta el grado de cristalinidad, aumentando la intensidad de las señales Raman y disminuyendo  $I_D/I_G$ .

Tabla C1. Análisis de los espectros Raman de los materiales sin liofilizar

	$I_D/I_G$	$\Delta_G$ (1580)	$L_a$ (nm)
rGO	1.30	-7	15
b-rGO(1)	1.32	-7	14
N-rGO	1.14	-5	17
N-brGO(1)	1.22	-2	16

### ***Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)***

En el análisis XPS de los materiales de rGO no liofilizados y dopados con nitrógeno se comprobó la presencia nitrógeno, además de carbono y oxígeno en la superficie.

Tabla C2. Análisis de los espectros XPS de los materiales sin liofilizar

	%C	%N	%O	N piridinico	N Grafítico
N-rGO	81.3	7.7	11.0	44.1	55.9
N-brGO(1)	80.0	11.3	8.7	48.9	51.1

El espectro de alta resolución en el rango de 395-406 eV muestra dos componentes de la señal N1s (~398 eV, azul y ~401 eV, verde) correspondientes a átomos de nitrógeno enlazados de forma diferente en la red gráfica. La señal alrededor de 398 eV es asignada en la literatura a nitrógeno piridínico, unido a dos átomos de carbono en un anillo hexagonal, reemplazando un átomo de carbono ubicado en el borde o adyacente a una vacancia (por lo que el nitrógeno queda con un par de electrones libres). La señal de 401 eV es atribuida a nitrógeno gráfico, el cual se enlaza a 3 átomos de carbono reemplazando un carbono del anillo hexagonal [11], [114]. También se observa que el tratamiento con NaOH incrementa la proporción de especies de nitrógeno piridínico, debido al mayor número de bordes o vacancias disponibles para este tipo de enlace.

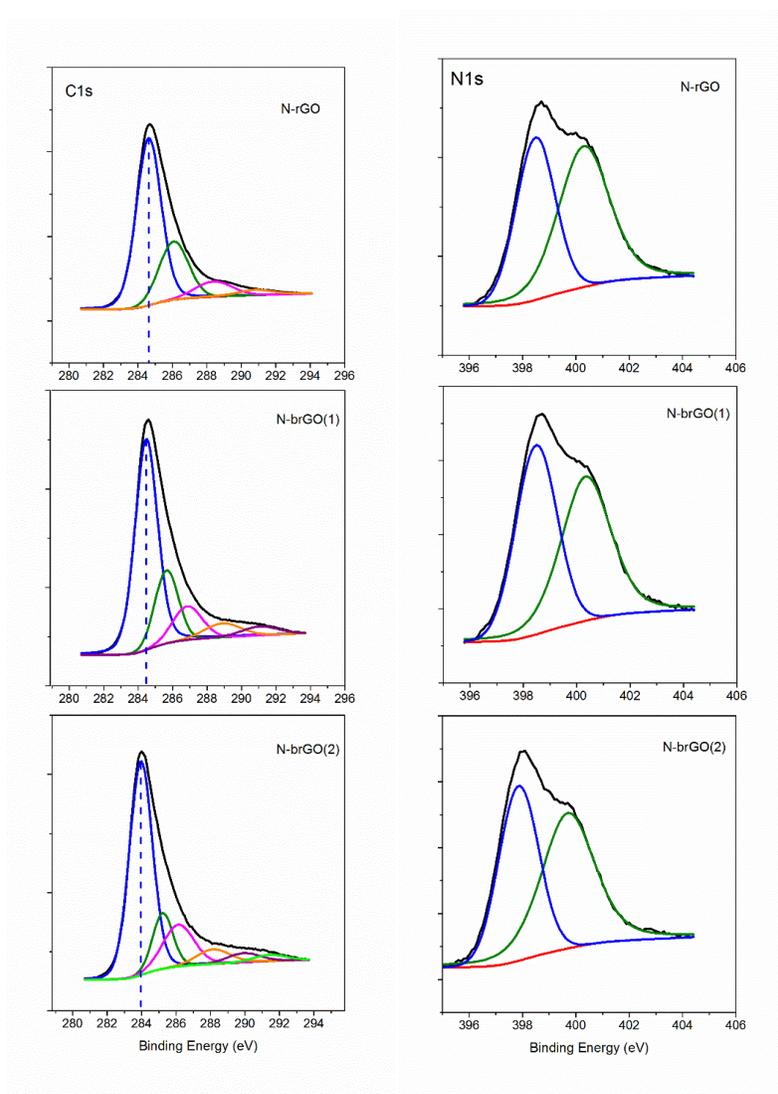


Figura C3. espectros XPS de los materiales sin liofilizar

La señal C1s observada en el espectro de alta resolución en el rango de 280 a 296 eV presenta un pico principal en  $\sim 284,5$  eV con un desplazamiento a menor energía de ligadura al aumentar el tiempo de tratamiento con NaOH y por lo tanto el número de defectos tipo borde o vacancia de carbono. Esta señal corresponde al enlace C-C de los átomos de carbono sp<sup>2</sup> [115] y el corrimiento de la señal a energías de ligadura ligeramente menores se ha asociado recientemente a defectos de la estructura gráfica tipo vacancia [116]. A mayor energía de ligadura, se encuentran señales asociadas a carbono unido a oxígeno y nitrógeno en diferentes configuraciones [115].

### ***Desorción a temperatura programada (TPD)***

La curva de desorción para el rGO muestra una interacción débil con el CO<sub>2</sub>, reflejada en la Figura C3 en una baja capacidad de quimisorción, lo que traduce finalmente en una actividad catalítica nula en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Para la muestra de b-rGO se obtiene una curva de desorción con una señal cercana a 100°C correspondiente a sitios de basicidad débil y a una señal de desorción amplia entre 300 y 500°C, comprobando un aumento en la reactividad de la hoja con la cantidad de defectos formados en el ataque con NaOH.

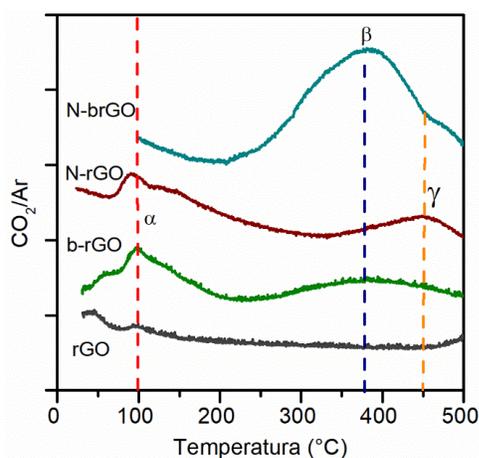


Figura C4. TPD de CO<sub>2</sub> de los soportes sintetizados.

Por otra parte, el perfil de desorción de CO<sub>2</sub> muestra una mayor capacidad de adsorción en los soportes dopados con nitrógeno, lo que concuerda con la hipótesis de que los defectos en el rGO son sitios de anclaje para el nitrógeno, por lo cual el soporte con mayor número de defectos (N-b-rGO) presenta mayor capacidad de adsorción.

## **ANEXO D: Publicaciones y Congresos**

Durante esta investigación, se realizaron publicaciones y se presentaron trabajos en eventos de carácter nacional e internacional, como se detalla a continuación.

### **PUBLICACIONES**

- L.A. Blanco, F. Gracia, 2D structures for CO<sub>2</sub> utilization, Editor(s): Mu. Naushad, R. Saravanan, Kumar Raju, In Materials Today, Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation, Elsevier, 2020, Pages 47-58, ISBN 9780128193556.

### **PRESENTACIONES EN EVENTOS CIENTÍFICOS NACIONALES E INTERNACIONALES**

- Carlos Navas-Cárdenas, Adriana Blanco-Leal, Manuel Romero-Sáez, Rajendran Saravanan, Francisco Gracia, ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADO EN ÓXIDOS DE TITANIO PARA LA METANACIÓN DE CO<sub>2</sub>, IX Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción, CHILE, Parral, 2016.
- Joseline Iribarra Araya, Luz Adriana Blanco Leal, Francisco Gracia Caroca, Mónica Soler Jaumá, Estudio de la actividad catalítica de catalizadores de Ni soportados sobre redes cristalinas de un compuesto metal-orgánico de Zr (UIO-66), I Seminario de Estudiantes de Ingeniería Química SEIQ 2018, CHILE, Santiago, 2018.
- Joseline Iribarra Araya, Luz Adriana Blanco Leal, Francisco Gracia Caroca, Mónica Soler Jaumá, Evaluación catalítica de un material formado por NPs de Ni soportadas sobre redes cristalinas Metal-Orgánicas de Zr, XVII Encuentro de Química Inorgánica EQI 2018, CHILE, Los Andes, 2018.
- Alessandro Taras, Carlos Navas-Cárdenas, Adriana Blanco-Leal, Gabriele Mulas, Francisco Gracia, CO<sub>2</sub> METHANATION OVER Ni-OLIVINE CATALYSTS, X JORNADAS CHILENAS DE CATÁLISIS Y ADSORCIÓN, CHILE, Linares, 2018.

- Adriana Blanco-Leal, Francisco Gracia, Functionalization of rGO support for Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation, NORTH AMERICAN CATALYSIS SOCIETY MEETING, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, Chicago, 2019.
- Adriana Blanco-Leal, Francisco Gracia, Functionalization of rGO support for Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation, Express Conference on the Physics of Materials and its application in Energy and Environment e-cpm, 2020

### **PASANTIAS DOCTORALES**

- International Research Center in Critical Raw Materials for Advanced Industrial Technologies (ICCRAM), Universidad de Burgos, Burgos, España. Investigador responsable: Dr. Sebastiano Garroni. Período: Febrero – Abril, 2018.