



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO
DE CERIO MULTIPARED DOPADOS CON NÍQUEL**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES**

PRESENTA:

JORGE VÁZQUEZ LUJANO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

Ciudad de México, Noviembre 2016

T-082-16

Ciudad de México, 8 de junio del 2016.

Al C. Pasante:
JORGE VÁZQUEZ LUJANOBoleta:
2011320646Carrera:
IMMGeneración:
2011-2015

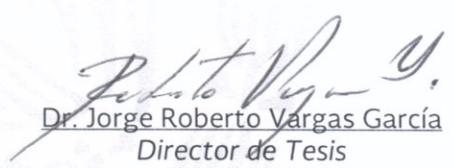
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. Jorge Roberto Vargas García**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

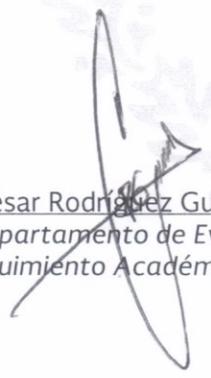
“Síntesis y caracterización de nanotubos de óxido de cerio multipared dopados con níquel”.

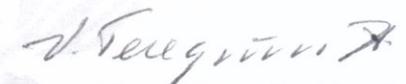
Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Resultados y discusión.
Conclusiones.
Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

Dra. Lucia Téllez Jurado
Presidente de la Academia de
Metalurgia Física.


Dr. Jorge Roberto Vargas García
Director de Tesis
Ced. Prof. 1411430


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

T-082-16

Ciudad de México, a 9 de agosto de 2016

Al C. Pasante:

**JORGE VÁZQUEZ LUJANO
PRESENTE**

Boleta:
2011320646

Carrera:
IMM

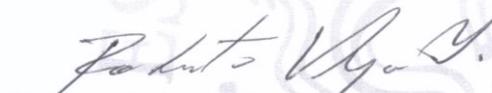
Generación:
2011-2015

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Síntesis y caracterización de nanotubos de óxido de cerio multipared dopados con níquel”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO



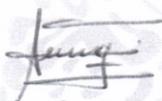
Dr. Jorge Roberto Vargas García
Presidente



Dra. Lucia Téllez Jurado
Secretaria



Dr. José Federico Chávez Alcalá
1er. Vocal



Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez
2do. Vocal



Dr. José Ortiz Landeros
3er. Vocal

“Rara vez se incurre en una sola precipitación.
En la primera precipitación se hace siempre más de lo debido.
Precisamente por eso se incurre en una segunda, y entonces se hace
menos de lo suficiente...”

-El crepúsculo de los ídolos.
F. Nietzsche.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis padres Alfonso y Domitila, a ellos a quienes les debo quien soy y en donde estoy, a ellos que me enseñaron que vivir la vida es una batalla en donde hay altibajos, y en donde en algún momento se acaban las fuerzas, pero sé que desde allá arriba están muy orgullosos por lo que he logrado, gracias por su ejemplo y educación hasta donde quiera que estén. Los amo y los extrañare siempre.

Después a ella, la herencia en vida más grande que me dejaron, uno de los pilares de mi vida, mi hermana Lulú, sin tu compañía y apoyo nada de esto habría sido posible, fueron tiempos muy difíciles, pero solo unidos pudimos seguir adelante como nuestros papás nos enseñaron, que a pesar de todo hay que seguir siempre adelante y que jamás caminaremos solos, siempre juntos y que desde donde estén observan cada paso que damos. Una mención especial a mi familia que siempre han estado y estarán ahí, gracias por su apoyo.

Al Dr. J. Roberto Vargas por brindarme la oportunidad, la confianza y todo su apoyo incondicional para la realización de este trabajo, sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible de corazón gracias.

A la Dra. Lucia Téllez Jurado, al Dr. Federico Chávez Alcalá y al Dr. José Ortiz Landeros por sus aportaciones como sinodales de este trabajo. En especial a la Dra. María de Ángeles por su apoyo en la técnica de FT-IR y como sinodal.

A los laboratorios de Microscopia Electrónica de Transmisión y de Espectroscopia Raman del Centro de Nanotecnología y Nanociencias del Instituto Politécnico Nacional por las facilidades prestadas para este trabajo.

Por último, pero menos importante, a ellos, la familia que la vida nos escoge, mis amigos, hemos pasado muchos y muy buenos momentos en este tiempo, sin su compañía todo hubiera sido muy diferente gracias a todos. Dicen que los amigos se cuentan con los dedos de una mano, pero o a mí me faltan dedos o cada dedo vale por tres. De todos he aprendido algo y cada día llegan más personas que dejan huella.

A todos gracias.

RESUMEN

Las nanoestructuras de óxido de cerio han atraído considerable atención científica debido a su capacidad intrínseca de almacenamiento de oxígeno, estabilidad química a altas temperaturas y su actividad catalítica. Este estudio reporta la síntesis de nanotubos de óxido de cerio multipared (CeO_2 -NTs) y la incorporación de níquel en su estructura cristalina. Los CeO_2 -NTs se sinterizaron mediante el método de deposición en fase líquida utilizando como templete nanotubos de carbono funcionalizados (*f*-NTC) y nitrato de cerio como precursor, así como un subsecuente tratamiento térmico en aire a 400 °C y 500 °C. El níquel fue incorporado a la red cristalina de los CeO_2 -NTs por el método de descomposición térmica en fase vapor usando acetilacetonato de níquel como precursor. Los resultados indican que los CeO_2 -NTs tratados a 500 °C son de naturaleza multipared con un espaciamento entre paredes de 0.31 nm que corresponde al espaciamento interplanar (111) de la estructura cubica del CeO_2 , mientras que los obtenidos a 400 °C contienen carbono remanente del material templete. La incorporación de níquel resulta en la formación de una solución solida $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$. Independientemente del tratamiento térmico, los nanotubos de CeO_2 son continuos con longitudes de 6 a 20 μm y diámetros entre 50 y 160 nm. La evaluación electroquímica indica que los C/ CeO_2 -NTs tratados a 400 °C presentan un mejor desempeño como soportes catalíticos que los CeO_2 -NTs tratados a 500 °C. Los resultados indican que los materiales $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ -NTs son atractivos para su uso como electrodos en reacciones a potenciales anódicos.

INTRODUCCIÓN

Las nanoestructuras unidimensionales (1-D) han atraído mucha atención desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) [1]. Los nanotubos son materiales de gran interés tecnológico y científico debido a su gran potencial de aplicación en dispositivos electrónicos, magnéticos, ópticos, catálisis y sensores químicos y biológicos [1,2]. Los materiales nanotubulares inorgánicos tienen un gran atractivo por sus interesantes propiedades intrínsecas y su alta relación superficie-volumen [2].

El óxido de cerio (CeO_2) ha ganado gran atención debido a su capacidad intrínseca de almacenamiento de oxígeno, su estabilidad química a altas temperaturas y su actividad promotora que permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad [2,3]. Las nanoestructuras de óxido de cerio han recibido gran atención como resultado de su rol fundamental en celdas de combustible, sensores químicos y biológicos y materiales luminiscentes [3]. El rendimiento catalítico y óptico del CeO_2 depende en gran medida de su morfología, tamaño, dispersión y orientación. Los métodos más comúnmente utilizados para la obtención de nanoestructuras de CeO_2 son los que se conocen como "Wet-Chemistry", reacciones en "fase líquida" los cuales permiten controlar aceptablemente el tamaño y la forma de los productos [2,3].

La síntesis de nanotubos de óxido de cerio (CeO_2 -NTs) ha sido poco explorada, sin embargo, estas nanoestructuras guardan gran expectativa debido a su alta capacidad de intercambio de oxígeno, estabilidad estructural y a las ventajas propias que ofrecen las formas tubulares en dimensiones nanométricas como su elevada relación superficie-volumen y el confinamiento electrónico en el interior del tubo [2].

En particular, los métodos reportados para la síntesis de nanotubos de óxido de cerio (CeO_2 -NTs) incluyen método hidrotérmal, deposición electroquímica, anodización cíclica, método sol-gel, y el método de deposición en fase líquida [1-7].

En general, los nanotubos obtenidos por estos métodos reportan naturaleza policristalina y diámetros entre 30 a 1000 nm. Por el método hidrotermal se han obtenido nanotubos entre 30 y 60 nm de diámetro y longitudes entre 20 y 500 nm. [3,6]. Los nanotubos de CeO₂ obtenidos por el método de deposición electroquímica tienen diámetros entre 500 y 1000 nm y longitudes alrededor de 1 μm [4,7]. El método sol-gel reporta diámetros entre 20 y 100 nm y longitudes alrededor de 50 nm [5].

Los nanotubos de carbono y los nanotubos de calcogenuros metálicos tienen una morfología hexagonal pseudográfica y sus propiedades electrónicas dependen del diámetro y la quiralidad de los tubos [8]. El plano (111) de algunos óxidos metálicos como el CeO₂ con estructura cubica centrada en las caras tiene una morfología hexagonal y por lo tanto podría favorecer el crecimiento de estructuras tubulares estables. Sin embargo, los nanotubos de CeO₂ crecidos hasta la fecha tienen naturaleza policristalina; esto es, las paredes de los nanotubos están constituidas por cristales de CeO₂ con orientación aleatoria. No existen reportes de nanotubos monocristalinos de CeO₂ donde las paredes estén constituidas por el plano (111) de su estructura cubica.

La propiedad promotora del CeO₂ puede ser aprovechada por la adición de una fase metálica con actividad catalítica. Se ha encontrado que la interacción entre el CeO₂ con la fase metálica y las interacciones interfaciales dan al sistema comportamientos inusuales [14]. El sistema Ni-CeO₂ ha sido estudiado recientemente para varias reacciones como combustión de metano [18].

La literatura reporta la síntesis de estructuras del sistema Ni-CeO₂ principalmente en forma de nano-cubos y nano-alambres; ambos sintetizados por el método hidrotermal. Los resultados indican la formación de una solución sólida entre el CeO₂ y el Ni [13-18]. Esta solución sólida favorece la formación de más vacancias de oxígeno lo que genera que la capacidad intrínseca de almacenamiento de oxígeno del CeO₂ se vea mejorada generando una mayor cantidad de sitios activos.

Se han hecho esfuerzos para crecer nanoestructuras de CeO_2 con diferentes orientaciones cristalográficas para favorecer su propiedad promotora. Por ejemplo, se han crecido nano-alambres que presentan caras de los planos $\{110\}$ y nanocubos con caras de la familia $\{100\}$. Se ha reportado que la formación de vacancias de oxígeno en estas caras cristalográficas sigue la secuencia $\{110\} < \{100\} < \{111\}$, mientras que la actividad química de éstas sigue la secuencia inversa [13].

Tomando en consideración lo anterior, este estudio tiene los siguientes objetivos:

- Obtener nanotubos multipared de CeO_2 donde las paredes están constituidas por el plano (111) de su estructura cubica centra en las caras
- Incorporar Ni en los CeO_2 -NTs
- Investigar el desempeño electroquímico de los CeO_2 -NTs con y sin la incorporación de Ni.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

	Página
Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 Nanomateriales	1
1.2. Nanoestructuras de óxido de cerio	1
1.3 Síntesis de nanotubos de óxido de cerio	2
1.3.1 Método hidrotérmal	3
1.3.2 Deposición electroquímica	4
1.3.3 Método de anodización cíclica	6
1.3.4 Método sol gel	7
1.3.5 Deposición en fase líquida	9
1.4 Incorporación de níquel al óxido de cerio	10
1.5 Métodos de incorporación de la fase activa en CeO ₂	12
1.5.1 Descomposición térmica en fase vapor	12
Capítulo 2. Desarrollo experimental	14
2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono.	15
2.2 Síntesis de nanotubos de óxido de cerio.	15
2.3 Incorporación de níquel al óxido de cerio (Ni-CeO ₂ -NTs)	16
2.4 Caracterización estructural y morfológica	18
2.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	18
2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	18
2.4.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	18
2.4.4 Espectroscopía Raman	18
2.4.5 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	18
2.5 Evaluación electroquímica	19
Capítulo 3. Resultados y Discusión	20
3.1 Síntesis de CeO ₂ -NTs	20
3.1.1 Evolución estructural y morfológica del óxido de cerio	20

3.2	Incorporación de níquel en los nanotubos de óxido de cerio	25
3.3	Grupos funcionales en los nanotubos	30
3.4	Calidad y pureza de los nanotubos	32
3.5	Evaluación electroquímica del sistema $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs	31
	CONCLUSIONES	35
	REFERENCIAS	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pagina
1.1	Esquema del método de síntesis hidrotermal.	3
1.2	Imágenes de MEB (a) y MET (b y c) de nanotubos de CeO ₂ obtenidos por el método hidrotermal.	4
1.3	Representación esquemática de una celda electrolítica y sus componentes.	5
1.4	Imagen de MEB de nanotubos de CeO ₂ obtenidos por el método de posición electroquímica.	6
1.5	Esquema del método de anodización cíclica.	6
1.6	Imagen de MEB de nanotubos de CeO ₂ obtenidos por el método de anodización cíclica.	7
1.7	Representación del método de síntesis por sol-gel.	8
1.8	Imagen de MET de nanotubos de CeO ₂ obtenidos por el método de sol-gel.	9
1.9	Representación del método de deposición en fase líquida.	10
1.10	Imágenes de MET de nanoalambres (a, b, c, d) y nano-cubos Ni/CeO ₂ (e, f, g, h).	11
1.11	Diagrama del proceso de descomposición térmica en fase vapor en un reactor CVD.	12
2.1	Esquema del desarrollo experimental.	14
2.2	Esquema de proceso de síntesis de CeO ₂ -NTs.	16
2.3	Diagrama del reactor horizontal donde se llevó a cabo el proceso de descomposición térmica en fase vapor.	17
2.4	Representación de la celda de tres electrodos utilizados en la evaluación electroquímica.	19

3.1	Imágenes MEB de (a) NTC en su estado original (b) nanotubos de carbono funcionalizados (<i>f</i> -NTC) y (b) producto resultante del método del método de deposición en fase líquida.	20
3.2	Patrones de difracción de nanotubos de carbono funcionalizados (<i>f</i> -NTC), producto de la síntesis por deposición en fase líquida secados a 80 °C, nanotubos de óxido de cerio (CeO ₂ -NTs) tratados a 400 °C y 500 °C.	21
3.3	Imágenes de MEB de los productos obtenidos de la síntesis de deposición en fase líquida a diferentes tratamientos térmicos a) 400 °C y b) 500 °C.	22
3.4	Imágenes de MET de CeO ₂ -NTs a 500 °C, donde se muestra el diámetro del nanotubo (a) y el espaciamiento entre paredes del CeO ₂ (b).	24
3.5	Imágenes de MEB del sistema a Ce _{1-x} Ni _x O _{2-d} 400 °C (a) y Ce _{1-x} Ni _x O _{2-δ} -NTs 500 °C (b).	26
3.6	Patrones de Difracción de Rayos X de los soportes (a, c) y los productos del dopaje con el Ni (b, d).	27
3.7	Imágenes MET del sistema Ce _{1-x} Ni _x O _{2-δ} -NTs calcinado a 500 °C.	29
3.8	Espectros FT-IR de los (a) <i>f</i> -NTC, (b) C/CeO ₂ -NTs tratados a 400 °C (c) CeO ₂ -NTs tratados a 500 °C (d) el sistema Ce _{1-x} Ni _x O _{2-δ} -NTs.	31
3.9	Espectros Raman de los a) CeO ₂ -NTs y b) Ce _{1-x} Ni _x O _{2-δ} -NTs.	32
3.10	Ciclos redox de los nanotubos.	33
3.11	Ciclos redox para los sistemas Ce _{1-x} Ni _x O _{2-δ} -NTs con templetos calcinados a 400 °C y 500 °C.	34

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Condiciones de trabajo para el dopaje con Ni.	17
3.1	Contenido de Ni en los CeO ₂ -NTs.	25

1. ANTECEDENTES

1.1. Nanomateriales

Una de las clasificaciones propuestas más acertadas para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes [1]. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Estos materiales presentan áreas específicas y energías superficiales muy grandes, lo que incrementa su reactividad y fomenta la aparición de propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que no se encuentran en sus contrapartes macroscópicas [1].

La fabricación de material de tamaño nanométrico ha ganado atención debido a sus usos potenciales en la investigación y el desarrollo de nanodispositivos. El rápido avance de la ciencia de los materiales ha ofrecido ahora una mayor viabilidad de adaptar la forma de las nanopartículas sólidas, además de ajustar sus tamaños a nivel nanométrico.

El desarrollo de nuevas nanoestructuras va dirigido a promover la reactividad, además de favorecer la relación intrínseca estructura-reactividad [2]. Las estructuras a nivel nanométrico exhiben propiedades ópticas, mecánicas, catalíticas y eléctricas únicas. Actualmente las nanoestructuras más sobresalientes son los nanotubos debido a su alta relación superficie-volumen, un ejemplo de este tipo de nanoestructuras son los nanotubos de carbono.

1.2. Nanoestructuras de óxido de cerio

El óxido de cerio (CeO_2) o también llamado ceria es usado como un prometedor componente estructural y electrónico en catálisis homogéneas, ya que actúa como regulador de oxígeno, esta única propiedad del CeO_2 se origina principalmente en el ciclo redox entre Ce^{4+} y Ce^{3+} en la estructura fluorita, a través de la cual el oxígeno en fase gas puede fácilmente transferirse dentro de la superficie sólida donde la reacción química ocurre. Por lo tanto, el CeO_2 ha sido considerado un excelente regulador de oxígeno, comúnmente definido por el término de capacidad de

almacenamiento de oxígeno (CAO u OSC por sus siglas en ingles). Además del tamaño de partícula, la CAO de la ceria es dependiente en gran medida de la forma de las nanopartículas [2].

El CeO₂ es uno de los materiales que mayor interés ha generado por su amplio rango de aplicación en catálisis, celdas de combustible, luminiscencia y vidrios/cerámicos. Actualmente existen diversas estructuras nanométricas del CeO₂ como son: nano-cubos, nano-placas, nano-hojas, nano-alambres y nanotubos. Estos últimos tiene gran interés debido a su expectativa de alta estabilidad térmica y química, además de su alta superficie. Una simulación teórica ha pronosticado que los nanotubos de CeO₂ tienen una estructura multicapa, lo que crearía más vacancias de oxígeno y límites de grano, debido a que su estructura estaría compuesta de partículas y no una fase continua. Estos defectos son posibles sitios activos y por lo tanto fomentarían su actividad catalítica [2].

1.3. Síntesis de nanotubos de óxido de cerio

Los métodos de síntesis más utilizados son los que se basan en lo que se conoce como “wet-chemistry”, reacciones en fase líquida, ya que permiten obtener nanoestructuras de CeO₂ estables en agua y también en medios orgánicos, así como controlar el tamaño y forma. Los métodos reportados para la síntesis de nanotubos de CeO₂ son; método hidrotermal, deposición electroquímica, anodización cíclica, síntesis por sol-gel, y deposición en fase líquida [3-7].

El método “deposición en fase líquida” es atractivo para la síntesis de nanoestructuras de CeO₂ ya que ha reportado la posibilidad de obtener estructuras monocristalinas con orientaciones cristalográficas deseadas. En algunos casos este método permite la utilización de templetas como nanotubos o nanofibras para el crecimiento del CeO₂ [1].

1.3.1. Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Incluye varias técnicas de cristalización desde sustancias de soluciones acuosas a altas temperaturas hasta vapores presurizados. La síntesis hidrotermal se puede definir como método de síntesis de monocristales que dependen de la solubilidad de los minerales en agua caliente bajo alta presión [2].

La Figura 1.1 muestra un diagrama de un reactor de síntesis hidrotermal en donde se observan las etapas de la síntesis en donde se forman cristales de para después con la presión y la temperatura formar una solución acuosa del óxido metálico.

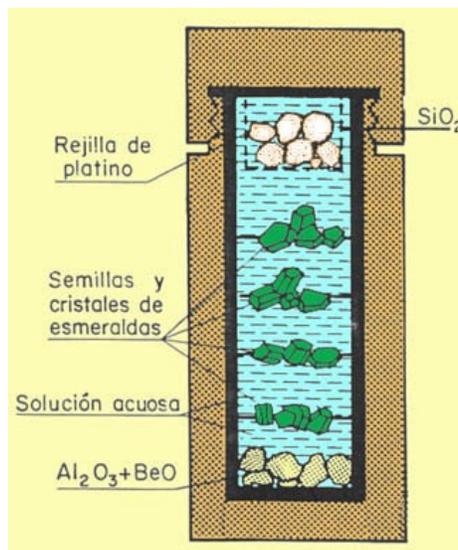


Fig. 1.1. Esquema del método de síntesis hidrotermal.

La Figura 1.2 muestra los resultados de MEB (a) y MET (b y c) de nanotubos de CeO₂ obtenidos por el método hidrotermal. La Figura 1.2 (a) y 1.2 (b) muestra los nanotubos que se obtuvieron con un precursor de CeCl₃ diluido con NaOH en una autoclave a 120°C durante 72 h, el producto fue lavado con HCl y agua desionizada, el proceso fue realizado en presencia de nitrógeno para evitar la oxidación del Ce, el producto final fue calcinado a 450 °C durante 2 h [3]. La Figura 1.2(c) muestra el producto fue sinterizado con un precursor de Ce(OH)CO₃ en una solución de NaOH, el producto final fue obtenido por calcinación en aire a 400°C durante 2 h [6].

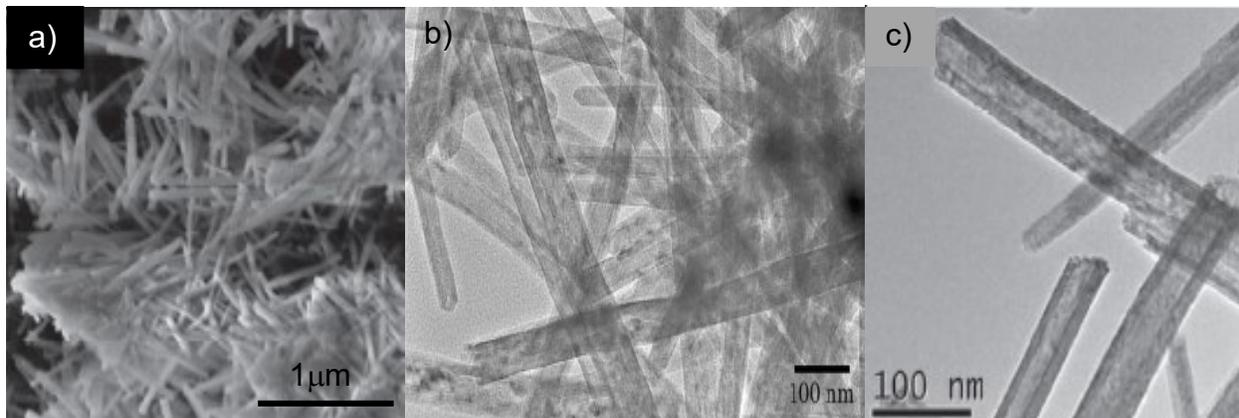


Fig. 1.2. Imágenes de MEB (a) y MET (b y c) de nanotubos de CeO_2 obtenidos por el método hidrotermal [3, 6].

1.3.2. Deposición electroquímica

La deposición electroquímica es un proceso por el cual una capa fina y fuertemente adherente del metal, óxido ó aleación se puede depositar sobre la superficie de un sustrato conductor por simple electrólisis de una solución que contiene el ion metálico deseado o su complejo químico.

Para depositar una capa fina (metal u óxido) por deposición electroquímica es necesario el uso de una celda electrolítica, la que se muestra en la Fig. 1.3.

La celda electrolítica es un dispositivo que consiste en dos conductores electrónicos (electrodos) separado uno de otro, ambos se sumergen en un electrolito, normalmente un compuesto iónico disuelto. Los electrodos van conectados a una fuente de corriente eléctrica que hace que uno de ellos se cargue con carga negativa y el otro con carga positiva. En la celda electrolítica una sustancia del electrolito se transforma químicamente y forma un recubrimiento adherente sobre la superficie del electrodo [9].

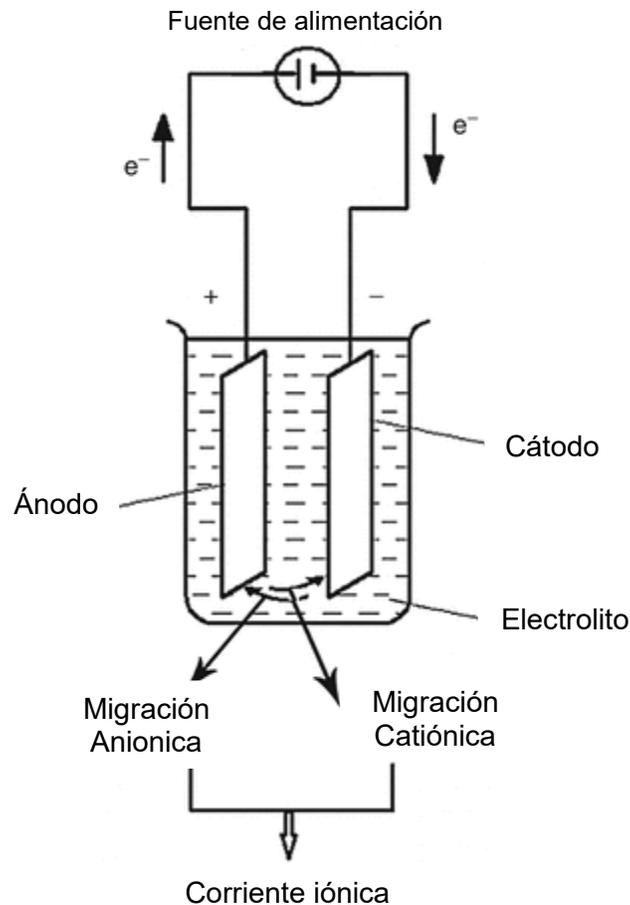


Fig. 1.3. Representación esquemática de una celda electrolítica y sus componentes [9].

La Figura 1.4 muestra el producto de los nanotubos de CeO_2 obtenidos por el método de deposición electroquímica. Para este método se utiliza como template alambre de policarbonato con espesores entre 3 y 6 μm , el método consiste en 3 etapas; la etapa de sensibilización, la etapa de activación y por último el depósito electroquímico. Se utilizan como agentes sensibilizantes $SnCl_2$, como agentes activantes $AgNO_3$ y $Co(NO_3)_2$, y como precursor del Ce se utiliza $Ce(NO_3)_3$. En este método el tiempo de deposición influye directamente en el espesor de las paredes que se están formando [4].

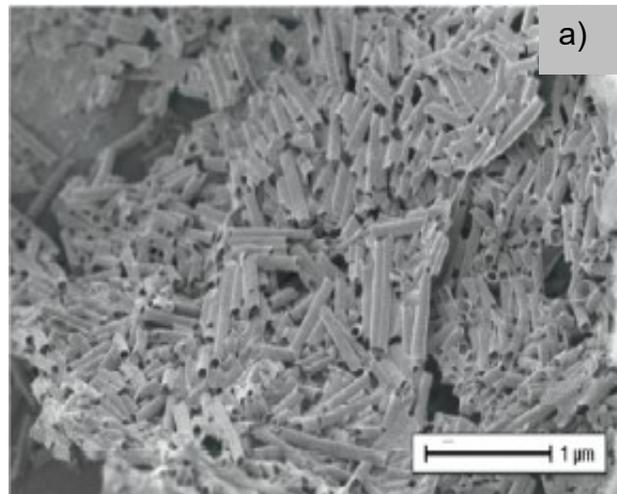


Fig. 1.4. Imagen de MEB de nanotubos de CeO_2 obtenidos por el método de deposición electroquímica [4].

1.3.3. Método de anodización cíclica

Es un método novedoso que permite controlar la porosidad en membranas de alúmina originando estructuras con formas geométricas complejas mediante la aplicación de señales de corriente oscilatorias periódicas con diferentes perfiles, amplitudes y periodos, para combinar anodización suave y fuerte. También es posible controlar la geometría de los poros [10].

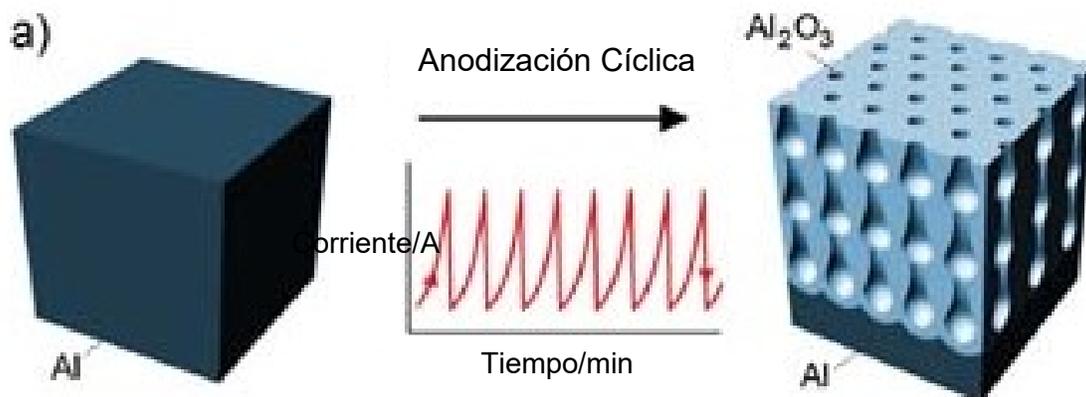


Fig. 1.5. Esquema del método de anodización cíclica [10].

La Figura 1.6 muestra los nanotubos de CeO_2 obtenidos por el método de anodización cíclica, en el cual utilizan como templete membranas de alúmina anódicas con un diámetro de poro de 200 nm y 43% de porosidad, una capa de oro es depositada en uno de los extremos de la membrana para servir como capa conductora. La membrana es mantenida durante 1 h en electrolito hasta antes de comenzar la deposición. La deposición se lleva a cabo a temperatura ambiente y se utiliza como precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución acuosa. Se adiciona NaOH para ajustar el pH hasta llegar a un valor de 7.5. El cambio de estado de oxidación en el Ce de $3+$ a $4+$ se debe principalmente al alto potencial que se alcanza en este método y a los valores de pH que se alcanzan [7].

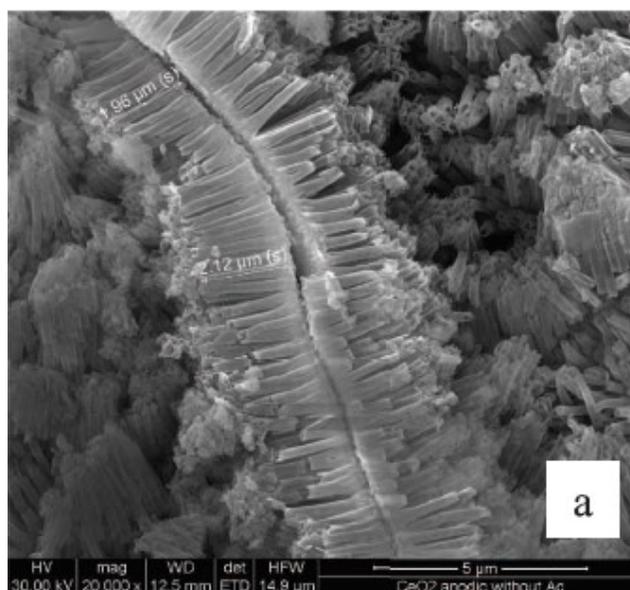


Fig. 1.6. Imagen de MEB de nanotubos de CeO_2 obtenidos por el método de anodización cíclica [7].

1.3.4. Método sol gel

El proceso sol gel es una ruta química que permite fabricar materiales amorfos y policristalinos de forma relativamente sencilla. Se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), además de poder doparlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden obtenerse con el proceso sol-

gel (Figura 1.7) abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas se tiene la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc.

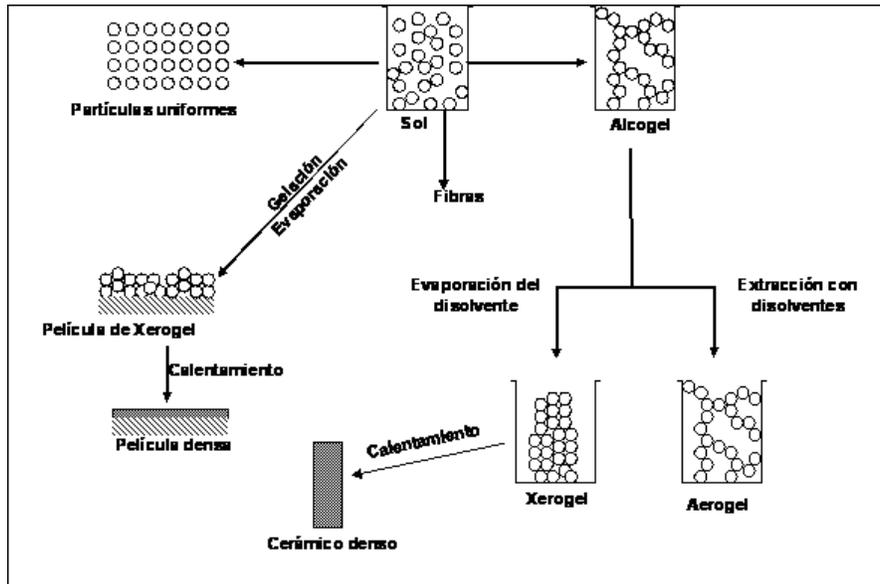


Fig. 1.7. Representación del método de síntesis por sol-gel [2].

La Figura 1.8 muestra los resultados de la síntesis de nanotubos de CeO_2 por el método de sol-gel en donde se utiliza como templete alúmina con diámetros de poro de 200 nm y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como precursor. El método consiste en la inmersión del templete de alúmina en la solución del nitrato de cerio a 80°C durante 12 h, subsecuentemente para eliminar el templete se somete a un calentamiento a 600°C durante 3 h [5].

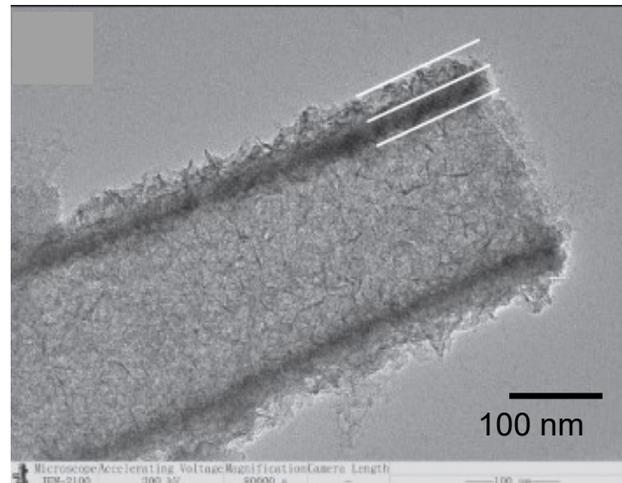


Fig. 1.8. Imagen de MET de nanotubos de CeO₂ obtenidos por el método de sol-gel [5].

1.3.5. Deposición en fase líquida

La técnica de deposición en fase líquida (LPD), también es conocida como deposición en baño químico de películas de óxido, se utiliza comúnmente para preparar recubrimientos de SiO₂ en obleas de silicio. El proceso ya se ha extendido a la formación de otros óxidos, incluyendo los de Ti, Sn, Zr, V, Fe, Ni, Zn y Cd. El método implica la inmersión de un sustrato en una solución acuosa que contiene una especie precursora (comúnmente un anión) que se hidroliza lentamente para producir una solución sobresaturada del óxido deseado, que luego se precipita preferentemente en la superficie del sustrato, produciendo un revestimiento.

El método de deposición en fase líquida se ha utilizado escasamente para la elaboración de nanotubos de CeO₂. El esquema del método se observa en la Figura 1.9.

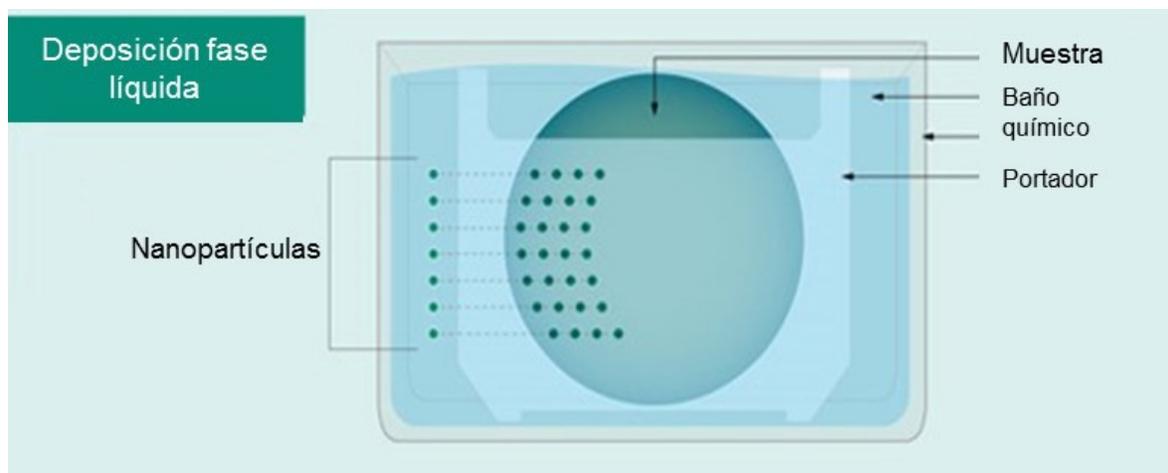


Fig. 1.9. Representación del método de deposición en fase líquida [2].

La ventaja de utilizar como soporte NTC es que, al tener la misma estructura cristalina en la superficie, la posibilidad de obtener un producto de la misma naturaleza multipared con espaciamiento similar es altamente factible.

1.4. Incorporación de níquel al óxido de cerio

Los catalizadores de níquel base CeO_2 se han estudiado en muchas reacciones como desplazamiento de agua en gas [12], combustión de metano [13], reformación de metano con dióxido de carbono y oxígeno [14] debido a las ventajas de sus propiedades en el ciclo redox [15]. El CeO_2 se ha utilizado fundamentalmente como soporte de la fase activa, aunque también puede mostrar actividad catalítica en algunos casos. El soporte juega un papel muy importante en la mejora de la actividad catalítica del níquel.

La actividad catalítica del CeO_2 puede ser modificada por dopaje utilizando Ga, La, Zr, Sn, Pr, Cu, Ni [13]. El níquel presenta alta actividad para la reformación de hidrocarburos, similar a la de los metales preciosos, pero a mucho menor costo. El dopaje con Ni en el CeO_2 ha generado mucho interés debido a que mostraría propiedades únicas. Sin embargo, se ha reportado cierta dificultad del dopaje de Ni en la red del CeO_2 debido a la diferencia de radios iónicos entre el Ce y el Ni ($\text{Ce}^{4+} = 0.092 \text{ nm}$; $\text{Ce}^{3+} = 0.103 \text{ nm}$, $\text{Ni}^{2+} = 0.069 \text{ nm}$) [13].

La literatura solo reporta dos nanoestructuras del sistema Ni-CeO₂, las cuales son nanoalambres y nanocubos. (Figura 1.10).

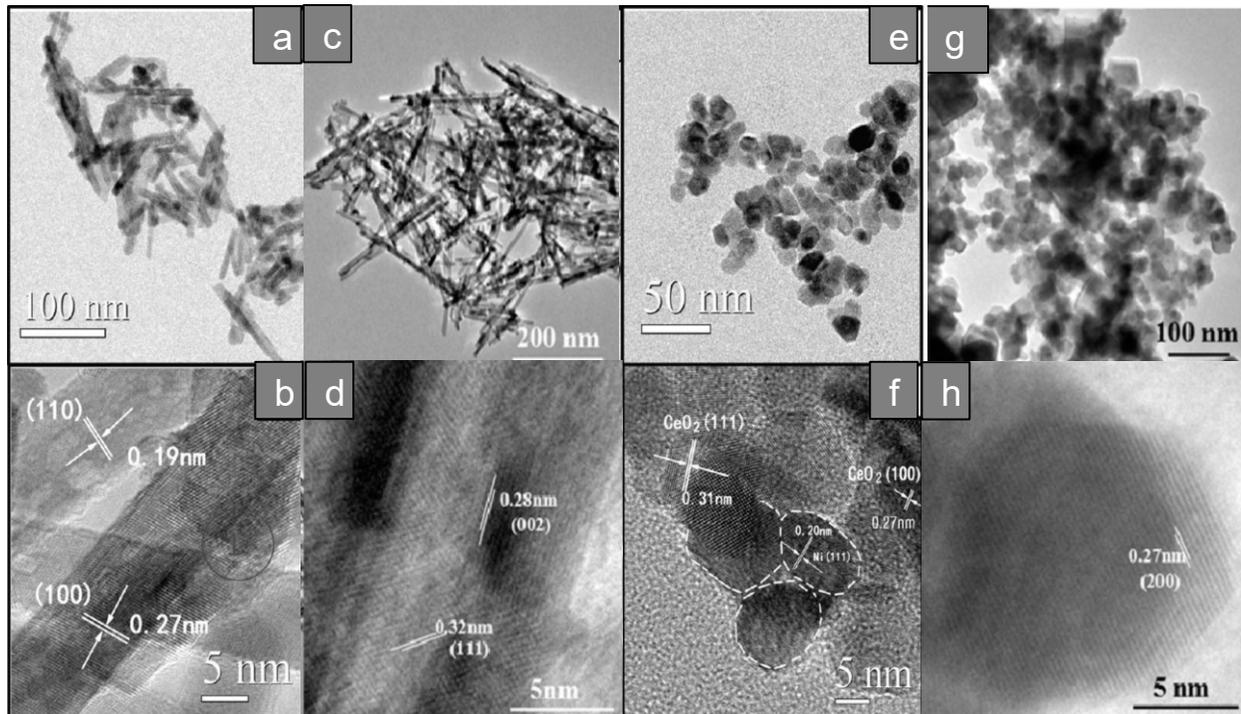


Fig. 1.10. Imágenes de MET de nanoalambres Ni-CeO₂ (a, b, c, d) y nano-cubos Ni-CeO₂ (e, f, g, h) [13,16].

Las diversas nanoestructuras del CeO₂ presentan diferentes superficies de su estructura cristalina. Por ejemplo, los nano-alambres preferencialmente tienden a presentar la familia de planos {110}; mientras que los nano-cubos presentan las familias de planos {100}. Estudios de estas estructuras reportan que la formación de vacancias de oxígeno en los diferentes planos que presenta el CeO₂ sigue la siguiente relación: {110} < {100} < {111}, mientras que la actividad catalítica de estos planos sigue la secuencia inversa teniendo mejor actividad el CeO₂ que presenta los planos {110} [13]. Por lo tanto, cuando el CeO₂ se utiliza como soporte las diferentes morfologías pueden presentar diferente capacidad de generación de vacancias de oxígeno y diferente interacción con partículas de metales activos [13 - 16].

1.5 Métodos de incorporación de la fase activa en CeO₂

La literatura reporta que la incorporación de la fase metálica en estructuras de CeO₂ se realizan in situ, utilizando principalmente el método hidrotermal para la síntesis del sistema Ni/CeO₂ [12-17]. No existen reportes en donde se utilice algún otro método para la incorporación de la fase activa sobre la superficie de las diferentes nanoestructuras de CeO₂.

1.5.1 Descomposición térmica en fase vapor

El proceso de descomposición térmica en fase vapor consiste básicamente en dos etapas, la primera donde el soporte es mezclado con el precursor metalorgánico y es llevado a una temperatura donde la molécula del precursor se evapora para separar al orgánico del metal de interés. En la segunda etapa la temperatura se incrementa buscando que el metal cristalice sobre la superficie del soporte, en esta etapa se introduce un flujo de argón para limpiar los vapores del orgánico que se separó del precursor. Este método ha reportado una alta dispersión de las partículas metálicas y tamaños de partícula menores a 2.5 nm [17].

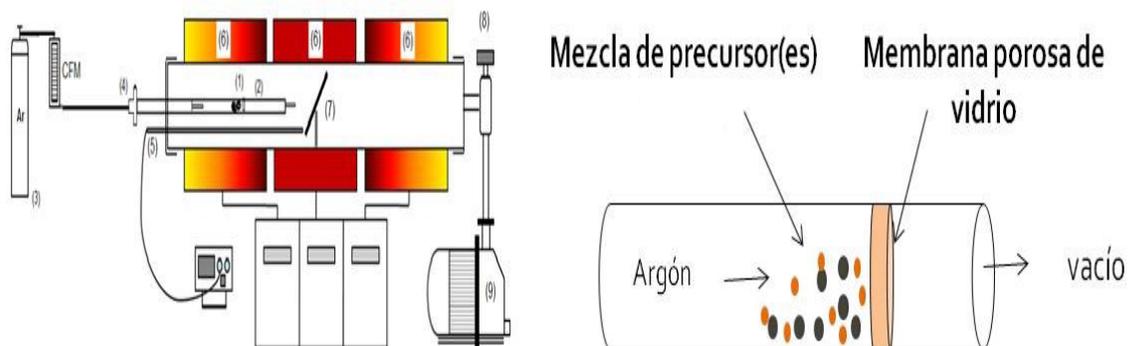


Fig. 1.11. Diagrama del proceso de descomposición térmica en fase vapor en un reactor CVD [2].

Este método se ha reportado para la incorporación de partículas de Pt, Ir, Ag y Au con tamaños entre 2 y 5 nm sobre materiales como NTC, grafeno, TiO₂-NTs [21].

No existen reportes que indiquen que se haya utilizado este método para la incorporación de Ni sobre nanotubos de óxido de cerio.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se esquematiza en la siguiente Figura.

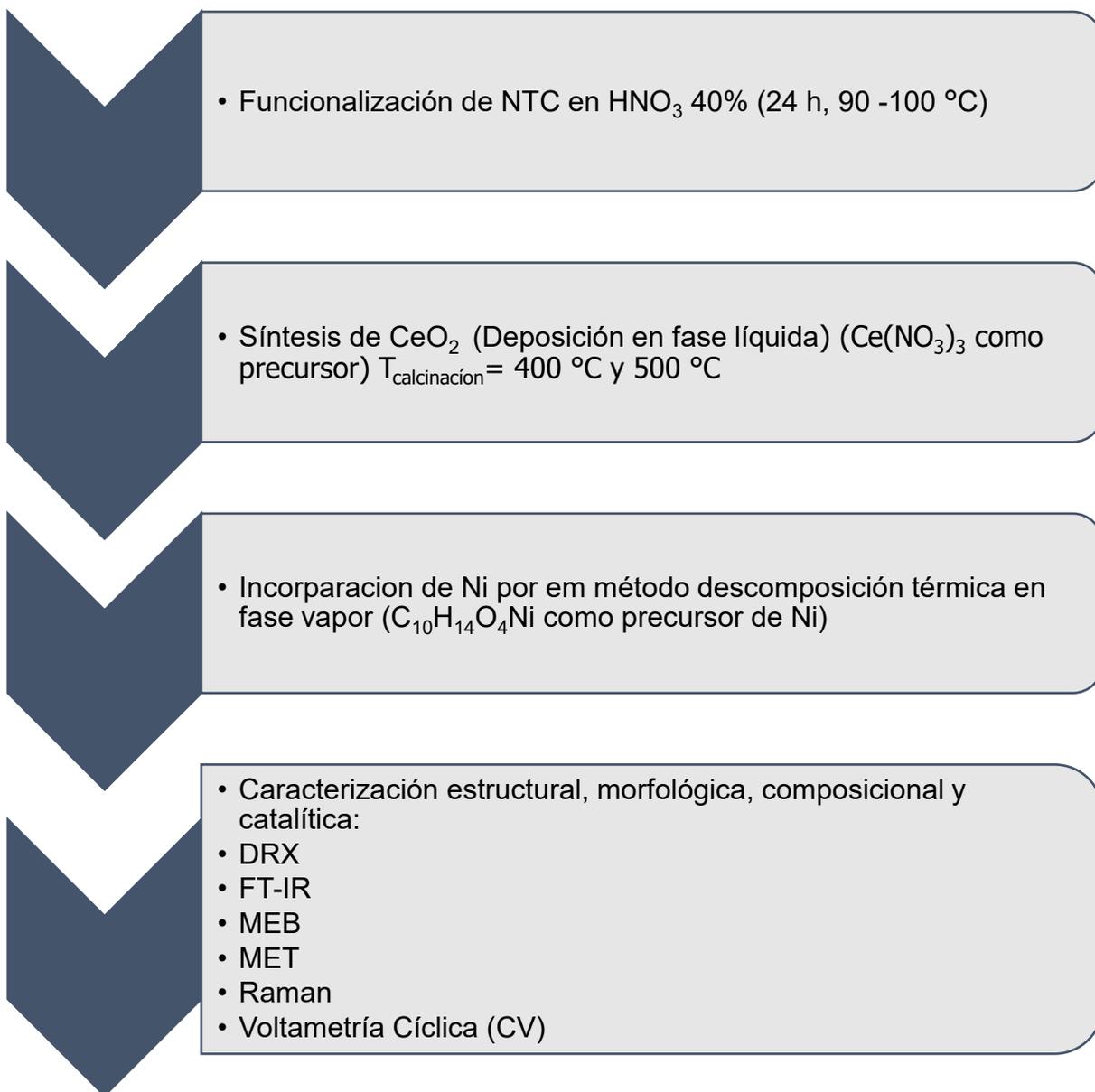


Fig. 2.1. Esquema del desarrollo experimental.

2.1. Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono que se utilizaron como templete en este trabajo fueron sintetizados por el método de descomposición térmica de tolueno y ferroceno utilizando una mezcla de ambos precursores con una concentración de 1.34 g/30 mL, la cual fue alimentada a un reactor CVD con la ayuda de un flujo de Ar de 855 mL/min.

La funcionalización de los nanotubos de carbono (NTC) consistió en un tratamiento ácido. Primero se colocaron los NTC en un matraz balón de fondo plano y se agregó HNO₃ al 40% vol. (agua destilada) en una relación inicial de 0.0025 g/mL. Enseguida se conectó el matraz a un sistema de reflujo con enfriamiento de agua. El matraz con los NTC y el HNO₃ conectado al reflujo se mantuvo en un intervalo de temperatura de 90-100 °C durante 24 h. Después de transcurrido el tiempo de funcionalización el matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente, al producto resultante se le denominó *f*-NTC.

2.2 Síntesis de nanotubos de óxido de cerio

La síntesis de nanotubos de óxido de cerio (CeO₂-NTs) se llevó a cabo por el método “deposición en fase líquida” utilizando como templete a los nanotubos de carbono funcionalizados (*f*-NTC).

El primer paso fue adicionar solución 0.05 g/mL de nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃) al matraz proveniente del tratamiento de funcionalización que contenía a los *f*-NTC y al HNO₃. La mezcla se mantuvo durante 1 h a temperatura ambiente en un baño ultrasónico. La solución resultante y los sólidos se sometieron a una agitación vigorosa adicionando una solución de NaOH 0.005 g/mL hasta llegar a un pH de 10. La fase sólida se separó por filtración y se lavó con agua destilada hasta eliminar por completo el gel formado en el ajuste de pH, el producto obtenido de los sólidos se secó a 80°C.

El producto final se obtuvo por calcinación en aire a una velocidad de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C y 500 °C respectivamente. La última etapa de calcinación se llevó a cabo durante 0.5 h.

A continuación, se presenta de forma esquemática el proceso de síntesis de los nanotubos de CeO₂ en la Figura 2.2.

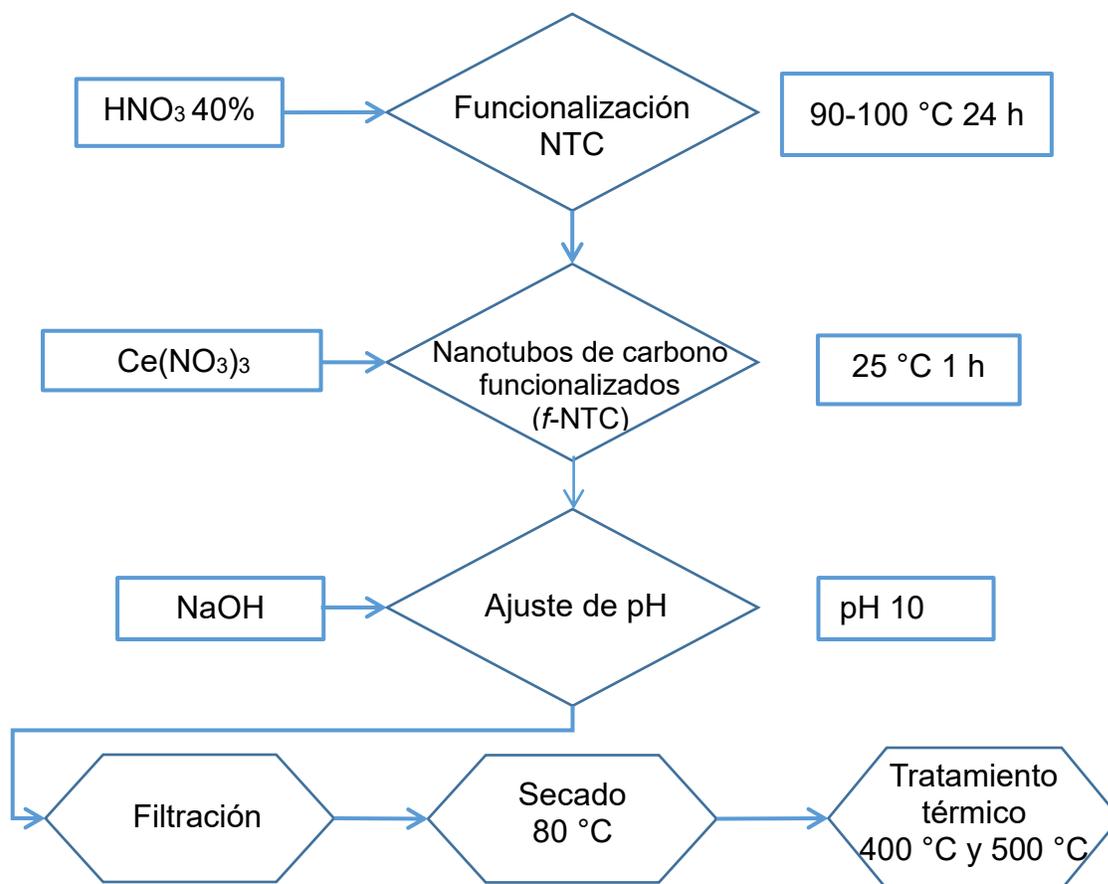


Fig. 2.2. Esquema de proceso de síntesis de CeO₂-NTs.

2.3. Incorporación de níquel al óxido de cerio (Ni-CeO₂-NTs)

La incorporación del Ni sobre la superficie de los nanotubos de CeO₂ se llevó a cabo mediante el proceso de descomposición térmica en fase vapor. El método consiste en la descomposición de un reactivo metalorgánico utilizado como precursor de la fase metálica. En este caso se utilizó como precursor acetilacetonato de níquel (C₁₀H₁₄O₄Ni), argón como gas de arrastre y el proceso se llevó a cabo en un horno tubular como se muestra en la Figura 2.3.

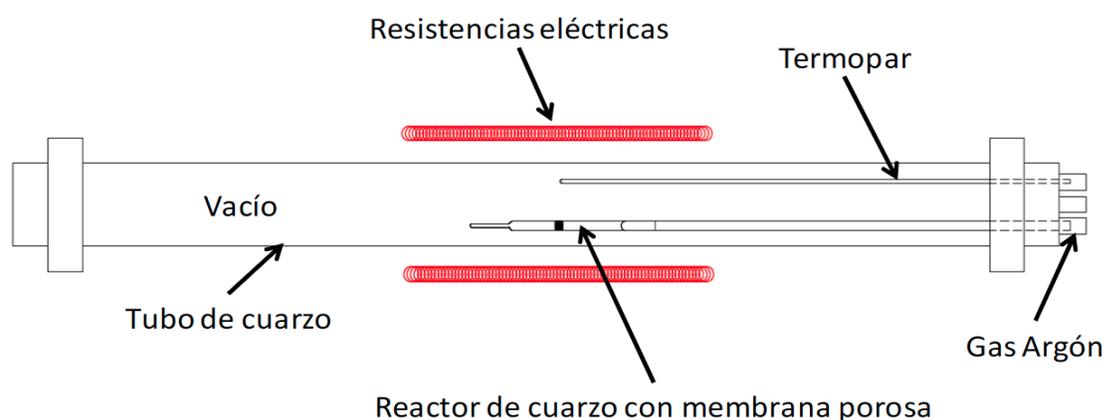


Fig. 2.3. Diagrama del reactor horizontal donde se llevó a cabo el proceso de descomposición térmica en fase vapor.

El proceso de descomposición térmica en fase vapor consistió en dos etapas. En la primera etapa, una mezcla del precursor metalorgánico (acetilacetonato de níquel) y los CeO₂-NTs se colocaron dentro de un reactor de borosilicato con una membrana porosa a una presión de 1 – 4 Torr a una temperatura de 180 °C durante 10 min. En la segunda etapa, el reactor de borosilicato con la membrana porosa, es reubicado en una zona donde la temperatura de trabajo es de 400 °C. En esta etapa se introdujo gas argón con un flujo de 100 cm³/min. Las condiciones de trabajo para el dopaje de Ni en los CeO₂-NTs se resume en la Tabla 1.

Tabla 1.1. Condiciones de trabajo para el dopaje con Ni.

1 ^a Etapa	Condiciones
Temperatura de descomposición del precursor / T _{evaporación}	180 °C
Tiempo/ t	10 min
Presión Total / P _{total}	1 – 4 Torr
2 ^a Etapa	Condiciones
Temperatura de cristalización de las partículas / T _{cristalización}	400 °C
Tiempo / t	10 min
Flujo de argón / F _{Ar}	100 cm ³ /min
Presión / P	5 – 8 Torr

2.4. Caracterización estructural y morfológica

Para la caracterización de los materiales sintetizados se utilizaron diversas técnicas como son Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia Electrónica de Transmisión, Espectroscopia Raman y Espectroscopia Infrarroja.

2.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Se empleó un difractómetro marca Bruker D8 Focus con una fuente de Cu $K\alpha$ monocromada, utilizando las siguientes condiciones 35 kV y 25 mA, una velocidad de barrido de 5 °/min en un intervalo de $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$.

2.4.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología superficial se investigó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido de la marca JEOL Field Emission SEM-6701F, acoplado con un detector para microanálisis, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

2.4.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La estructura del material a nivel atómico se investigó por medio de un microscopio Electrónico de Transmisión JEM ARM 200CF. La preparación de las muestras para el análisis consistió en su dispersión en alcohol isopropílico, utilizando un baño ultrasónico durante 30 min. Con la ayuda de una pipeta Pasteur se tomó una alícuota y se depositó sobre una rejilla de cobre para MET. Por último, la rejilla se dejó secar a temperatura ambiente.

2.4.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica utilizada para el estudio de los modos vibracionales y rotacionales de baja frecuencia de un sistema. Los espectros raman fueron obtenidos usando un espectómetro Jobin Yvon Horiba 800 con un láser de 532 nm en el intervalo de 100 a 3500 cm^{-1} .

2.4.5. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Para investigar la naturaleza de los grupos funcionales generados en la superficie de los *f*-NTC y los CeO₂-NTs se utilizó la técnica FT-IR. Estas mediciones se

realizaron en un equipo Perkin Elmer System 2000 FT-IR en un rango de 370 a 4000 cm^{-1} .

2.5. Evaluación electroquímica

La actividad electrocatalítica de los productos de los CeO_2 -NTs y del sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ -NTs fueron evaluados por el método de voltametría cíclica. Se utilizaron como electrolitos H_2SO_4 0.5 M para el soporte de los CeO_2 -NTs y NaOH 0.5 M para el sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ -NTs. Se utilizó una celda electroquímica de 3 electrodos, un cilindro de grafito como contra-electrodo, un electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo se utilizó una barra de carbón vítreo sobre el cual se colocó la tinta que se preparó con los materiales sintetizados. Las tintas se prepararon en un vial de 5 mL y se pesaron 15 mg de muestra, 115 μL de isopropanol, 20 μL de Nafión y 458 μL de agua desionizada, posteriormente se pusieron en un baño ultrasónico por 30 min para la dispersión de las partículas. Finalmente se depositaron 9 μL de la tinta en la sección transversal de carbón vítreo para formar el electrodo de trabajo.

La respuesta de la técnica de voltametría cíclica fue procesada con el software General Purpose Electrochemical (GPS).

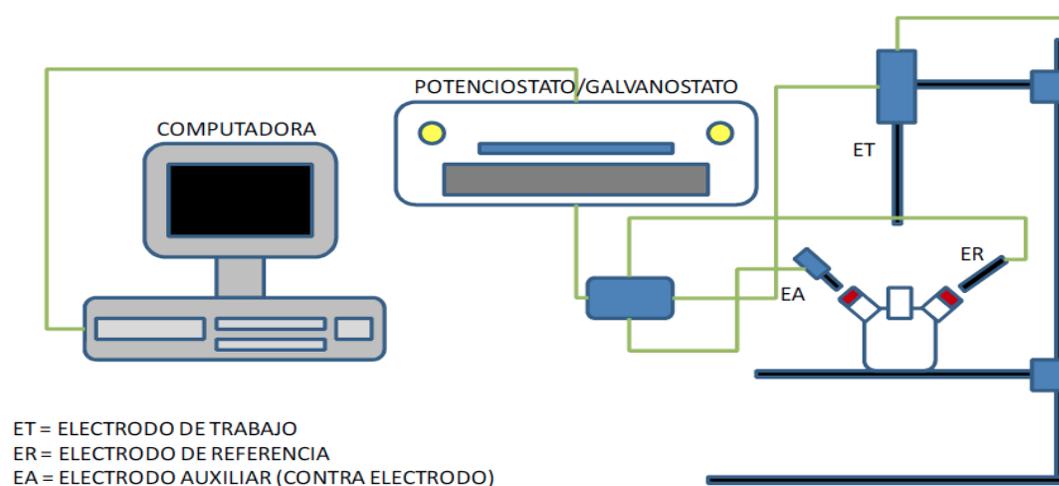


Figura 2.4. Representación de la celda de tres electrodos utilizados en la evaluación electroquímica.

3. Resultados y Discusión

3.1. Síntesis de CeO₂-NTs

3.1.1. Evolución estructural y morfológica del óxido de cerio

La Figura 3.1 (a) muestra una imagen de MEB de los NTC utilizados como templete antes del tratamiento de funcionalización. La Figura 3.1 (b) muestra una imagen de los nanotubos funcionalizados (f-NTC). El diámetro de los nanotubos que servirán como templete (f-NTC) está entre 60 y 100 nm y se puede observar que los nanotubos presentan algunas imperfecciones superficiales resultado del tratamiento de funcionalización. En la Figura 3.1 (c) se observa el resultado del método de deposición en fase líquida hasta la etapa del secado a 80°C, para la síntesis de CeO₂. Se observa que se forman aglomerados sobre la superficie de los nanotubos de carbono, los cuales pueden ser un producto del CeO₂.

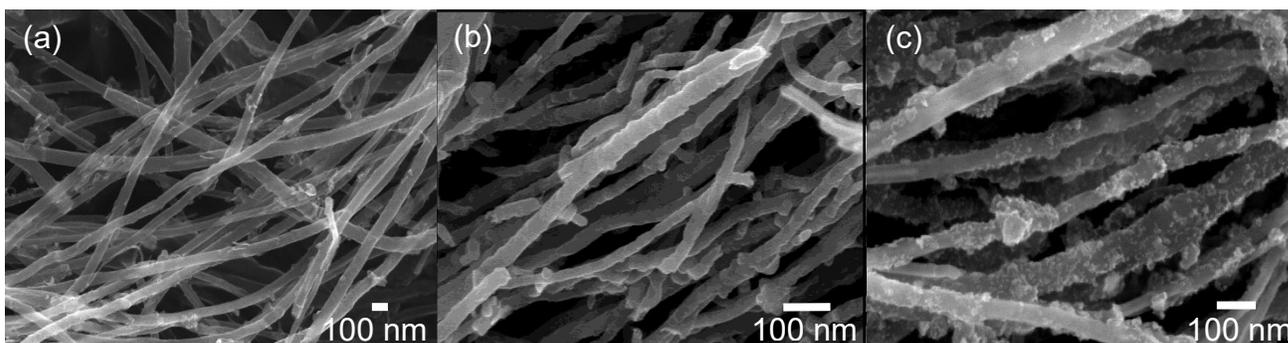


Fig. 3.1. Imágenes MEB de (a) NTC en su estado original (b) nanotubos de carbono funcionalizados (f-NTC) y (c) producto resultante del método de deposición en fase líquida.

La Figura 3.2 muestra los patrones de DRX de los f-NTC, el producto resultante del método de deposición en fase líquida secado a 80 °C y tratado térmicamente a 400 °C y 500 °C. Los f-NTC muestran la reflexión característica del grafito en $2\theta=26.02^\circ$. Todos los productos resultantes de la deposición en fase líquida muestran reflexiones características del CeO₂ con estructura fcc tipo florita (JCPDS 34-0394). Esto indica que a partir del tratamiento de secado a 80 °C se da la formación de la fase cristalina CeO₂ y que los aglomerados sobre la superficie de

los *f*-NTC corresponde a ésta fase cristalina. De acuerdo a la literatura, al agregar NaOH durante la síntesis, el ion Ce^{3+} (proveniente del precursor $Ce(NO_3)_3$) se oxida a Ce^{4+} , el cual ya no es soluble en agua y se enlaza a otro ion Ce^{4+} y oxígeno para formar CeO_2 [24]. Con el incremento de la temperatura se puede observar que la señal del carbono va desapareciendo, y en $500\text{ }^\circ\text{C}$ solo se observa la reflexión CeO_2 en 28.72° correspondiente al plano (111) de su estructura cubica.

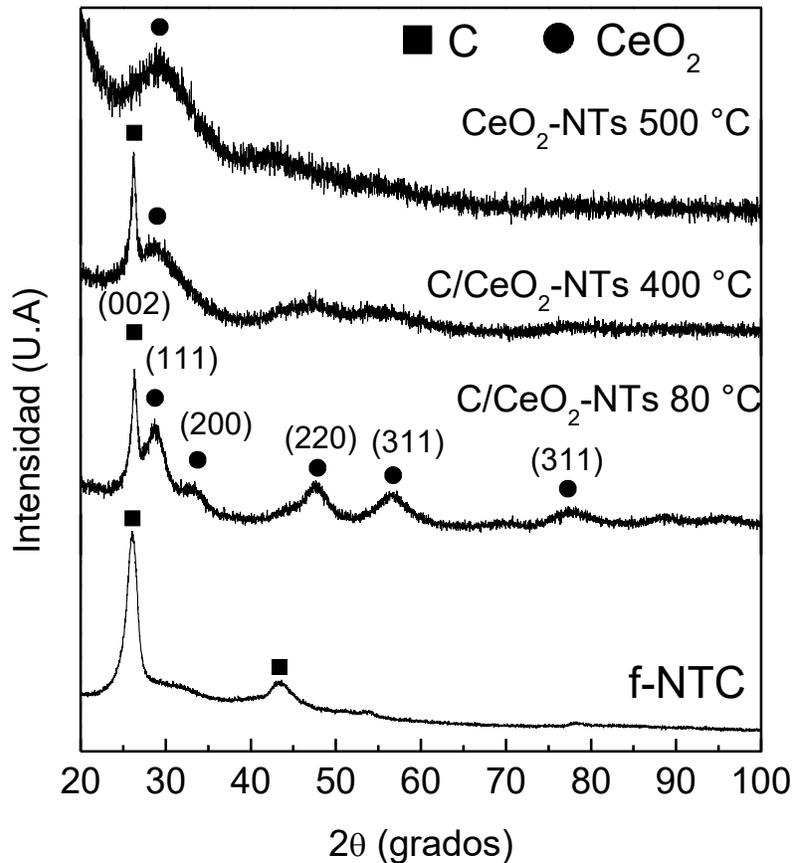


Fig. 3.2. Patrones de difracción de nanotubos de carbono funcionalizados (*f*-NTC), producto de la síntesis por deposición en fase líquida secados a $80\text{ }^\circ\text{C}$, nanotubos de óxido de cerio (CeO_2 -NTs) tratados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 3.3 muestra imágenes de MEB a diferente amplificación de los nanotubos de CeO_2 productos de la deposición en fase líquida y su posterior tratamiento en aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$. Todas las imágenes muestran que los productos de la síntesis tienen una morfología y dimensiones similares a los *f*-NTC utilizados como template, con longitudes entre los $6\text{ }\mu\text{m}$ y $12\text{ }\mu\text{m}$ y un diámetro externo entre 50 nm y 160 nm . Los

resultados indican que se tiene mayor proporción de nanotubos con diámetros por arriba de los 90 nm.

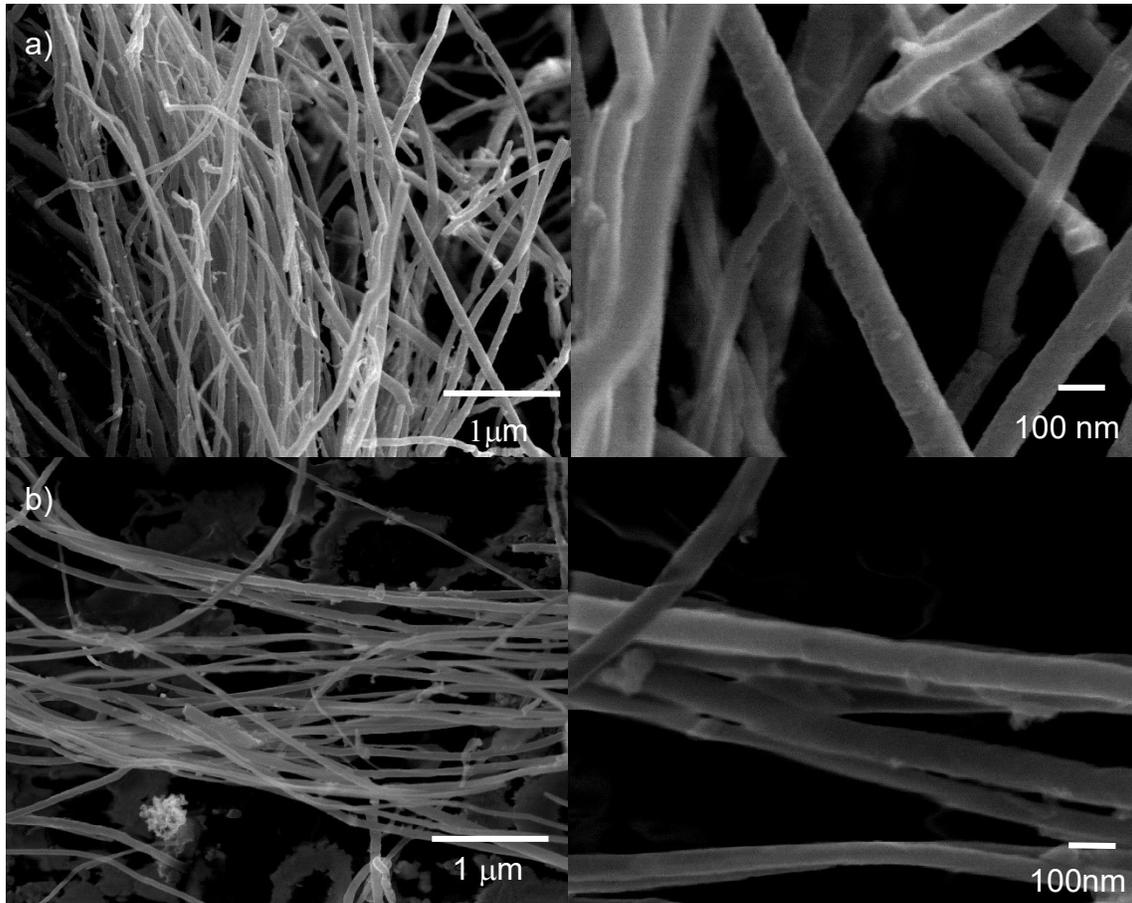


Fig. 3.3. Imágenes de MEB de los productos obtenidos de la síntesis de deposición en fase líquida a diferentes tratamientos térmicos a) 400 °C y b) 500 °C.

La Figura 3.4 muestra imágenes obtenidas de MET del producto tratado a 500 °C. Las imágenes revelan la naturaleza tubular multipared del producto tratado a 500 °C. El diámetro externo del nanotubo es de aproximadamente 50 nm. Se encontró que el valor para el espaciamiento entre paredes de los CeO₂-NTs es de 0.31 nm (Fig. 3.4(b)), el cual coincide apropiadamente con el espaciamiento entre planos (111) de la estructura cúbica tipo fluorita del CeO₂. El papel que juega el templete de nanotubos de carbono es muy importante debido a que su naturaleza multipared y el espaciamiento entre sus paredes de 0.34 nm promueve la formación y el crecimiento monocristalino multipared de los CeO₂-NTs con espaciamiento de 0.31 nm, similar al del templete de nanotubos de carbono.

Los resultados de MET y DRX sugieren que los nanotubos obtenidos después del tratamiento de secado a 80 °C y aquellos tratados hasta 400 °C son esencialmente una mezcla de fases C/CeO₂. Lo anterior derivado de que los nanotubos tratados a 500 °C están constituidos básicamente de CeO₂ de acuerdo al espaciamiento interplanar 0.31 nm que corresponde adecuadamente al plano (111) de la estructura del CeO₂.

Por lo tanto, el producto de síntesis del método por deposición en fase líquida y su posterior tratamiento a 400 °C y 500 °C es una mezcla fundamentalmente de tubos de CeO₂ y algunas partículas de aglomerados de CeO₂ policristalino. Consistentemente, los resultados de difracción de rayos X no muestran todas las reflexiones del CeO₂, lo cual quiere decir que los productos obtenidos a 400 °C y 500 °C son CeO₂-NTs con naturaleza principalmente monocristalina con orientación preferencial en el plano (111).

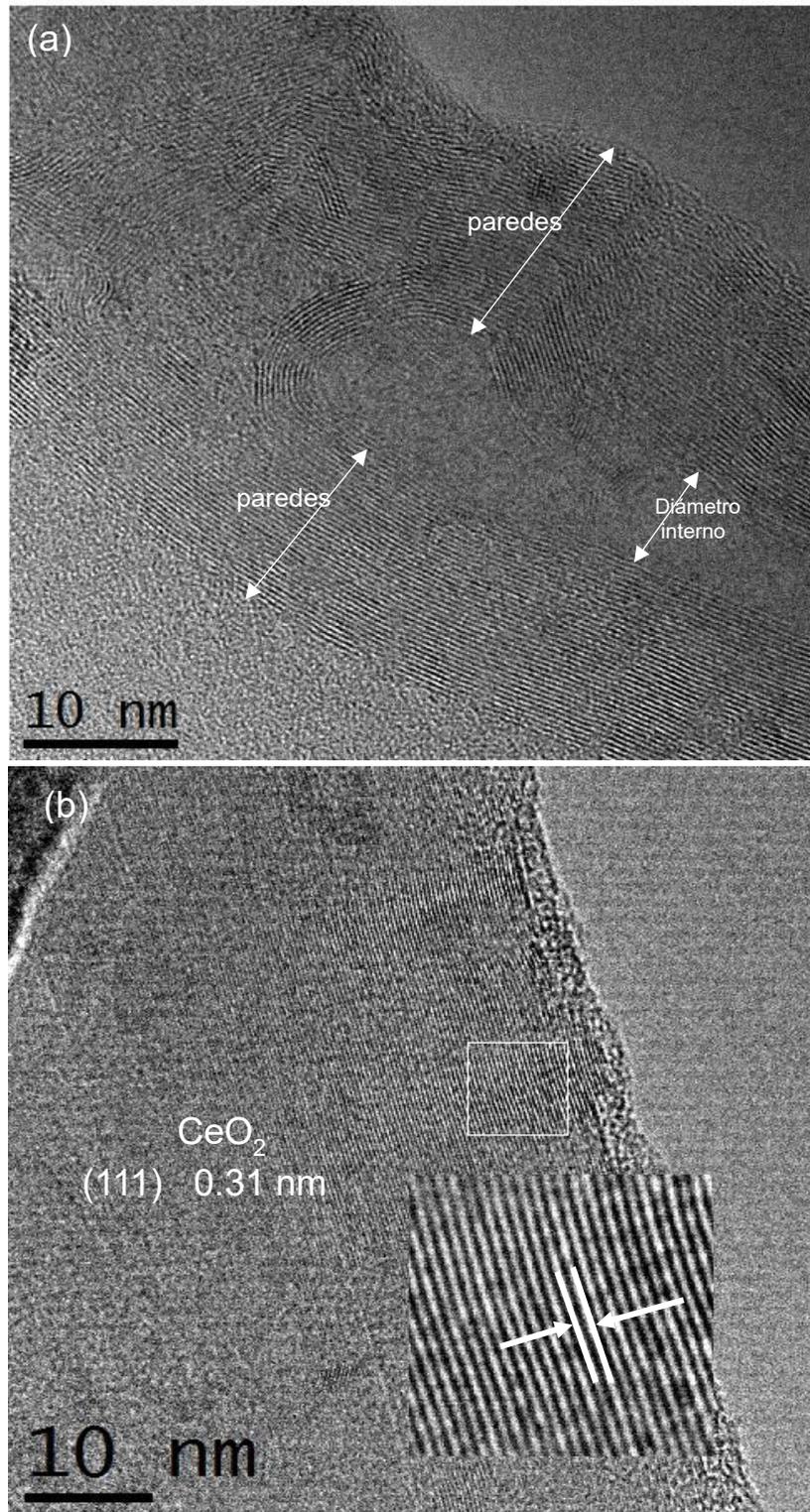


Fig. 3.4. Imágenes de MET de CeO₂-NTs a 500 °C, donde se muestra el diámetro del nanotubo (a) y el espaciamiento entre paredes del CeO₂ (b).

3.2. Incorporación de níquel en los nanotubos de óxido de cerio

La Figura 3.5 muestra imágenes de MEB de los productos de la síntesis por descomposición en fase vapor para incorporar Ni sobre los nanotubos de óxido de cerio tratados a (a) 400 °C y (b) 500 °C. El contenido nominal de Ni fue del 10% y 15%. Se pueden observar pequeñas manchas blancas sobre la superficie de los CeO₂-NTs las cuales pueden corresponder a regiones ricas en Ni. La Tabla 3.1 muestra el resultado de los análisis EDS para ambas muestras. Los resultados indican que los nanotubos tratados a 500 °C tienen mayor cantidad de Ni. La presencia de carbono en los nanotubos tratados a 400 °C pudiera ser una barrera para la incorporación de Ni.

Tabla 3.1. Contenido de Ni en los nanotubos de óxido de cerio

Soporte	Contenido nominal (% peso)	Contenido en peso (% peso)
C/CeO ₂ -NTs	10	2
	15	6
CeO ₂ -NTs	10	3
	15	9

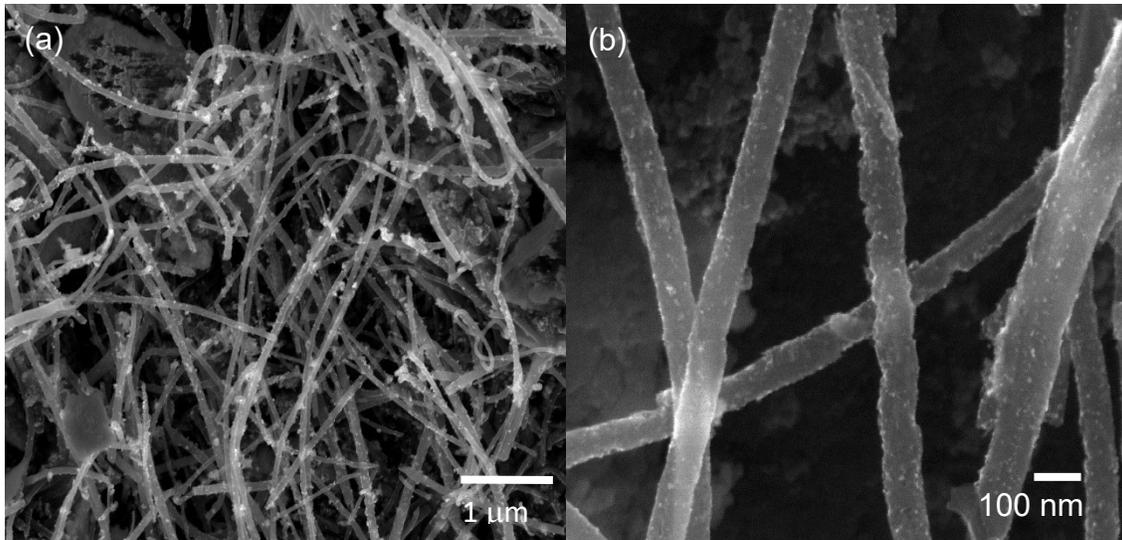


Fig. 3.5. Imágenes de MEB del sistema a $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ a 400 °C (a) y $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs a 500 °C (b).

La Figura 3.6 muestra los patrones de difracción de rayos X de a) C/CeO₂-NTs tratados a 400 °C, b) $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs con soporte tratados a 400 °C, c) CeO₂-NTs tratados a 500 °C, d) $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs con soporte tratado a 500 °C. Se puede observar la presencia de un pequeño pico de difracción en $2\theta=41.67^\circ$ el cual corresponde al plano (111) de la estructura fcc del Ni. Después de la incorporación de Ni se puede observar que la reflexión del plano (111) del CeO₂ se desplaza ligeramente a la derecha lo cual sugiere la formación de una solución sólida entre el níquel y el CeO₂. Esto es, el Ni entra a la estructura cúbica centrada en las caras del CeO₂. Los resultados sugieren que el CeO₂ es dopado con Ni manteniendo su naturaleza monocristalina.

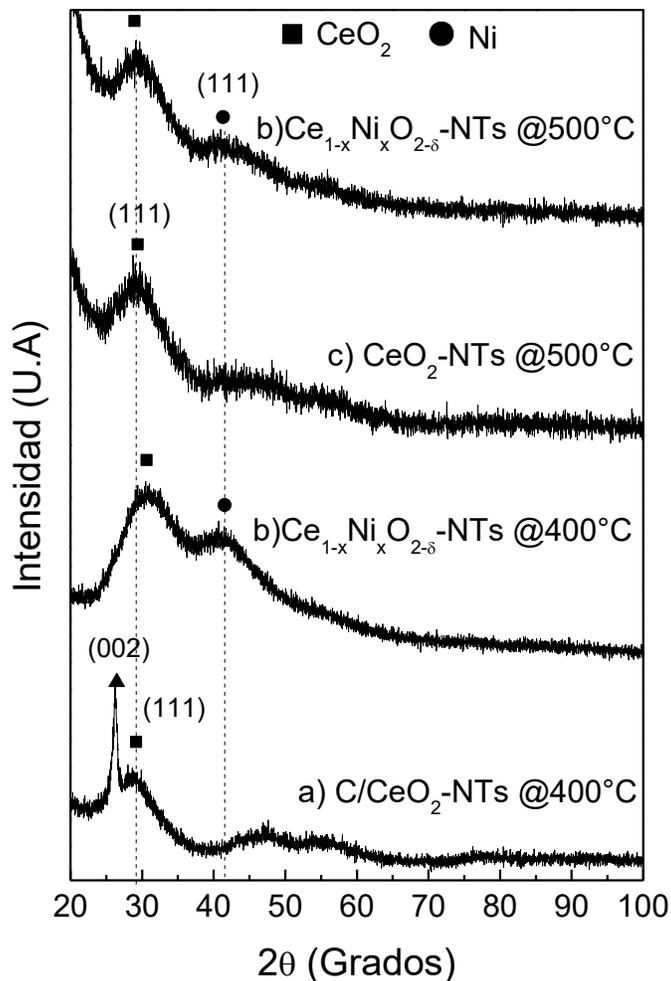


Fig. 3.6. Patrones de Difracción de Rayos X de los soportes (a, c) y los productos del dopaje con el Ni (b, d).

La Figura 3.7 muestra las imágenes de MET del material $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs utilizando CeO_2 -NTs tratados a 500 °C. Se puede apreciar que las distancias interplanares del CeO_2 fueron alteradas de 0.31 nm a 0.33 nm, lo cual sugiere fuertemente la formación de la solución sólida $Ce_xNi_{x-1}O_{2-\delta}$. La variación de la distancia interplanar del CeO_2 (0.31 nm) puede deberse a la diferencia entre radios iónicos del Ce y Ni ($Ce^{4+} = 0.092$ nm, $Ni^{2+} = 0.069$ nm). De acuerdo a la literatura al entrar el Ni en la red del CeO_2 , el Ce^{4+} que es el ion presente en el CeO_2 se reduce a Ce^{3+} [16]. el radio ionico del Ce^{3+} es 0.103 nm. Los resultados son consistentes y confirman la información revelada en DRX y MEB donde se observa la formación y crecimiento de la solución sólida $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$. Las imágenes también muestran partículas

aisladas en escasa proporción. Las mediciones indican que la distancia interplanar en éstas partículas es de 0.22 nm, la cual coincide con el plano (111) del Ni. Esto indica que el Ni además de incorporarse a la red cristalina del CeO₂ para formar una solución sólida, también formó partículas de Ni metálico sobre la superficie de los nanotubos. La formación de la solución sólida es favorecida gracias a que tanto el CeO₂ como el Ni presentan la misma estructura cristalina cúbica centrada en las caras y que el parámetro reticular es cercano [12 – 15].

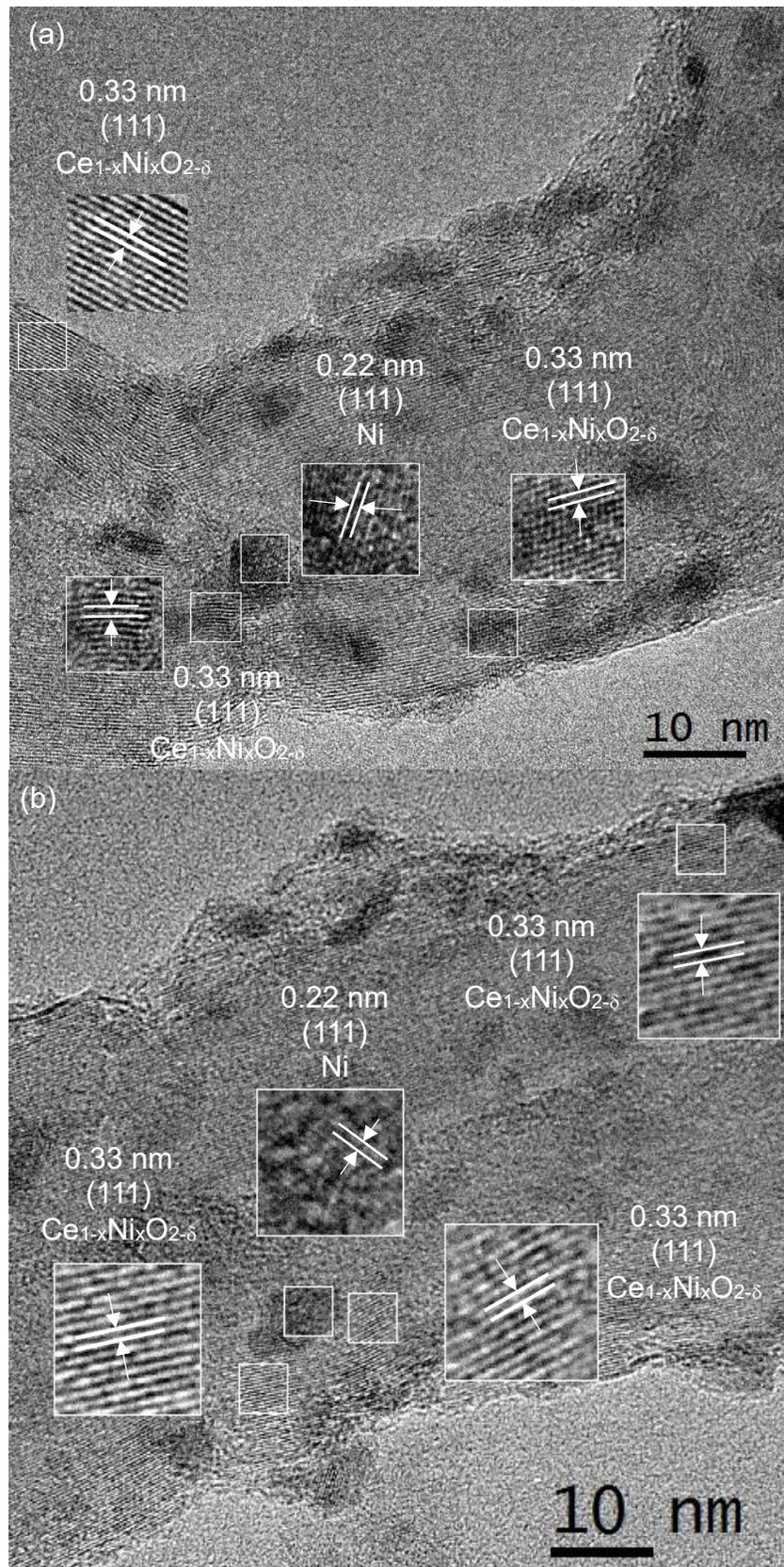


Fig. 3.7. Imágenes MET del sistema $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs tratado a 500 °C.

3.3. Grupos funcionales en los nanotubos

La Figura 3.8 muestra los espectros FT-IR de los (a) *f*-NTC con tratamiento de funcionalización al 40% con HNO₃, (b) C/CeO₂-NTs tratados a 400 °C (c) CeO₂-NTs tratados a 500 °C (d) y del sistema Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ}-NTs en un intervalo de 370 a 4000 cm⁻¹. Todos los materiales muestran bandas entre 1620, 1500 y 980 cm⁻¹ las cuales están asociadas a grupos funcionales carboxilo (C=O y C-O). Lo anterior indica que estos grupos funcionales originalmente son formados en el tratamiento de funcionalización de los NTC y permanecen aún después de la formación CeO₂ y de la incorporación de Ni [2]. La formación del CeO₂ está reportada a altas temperaturas sin embargo con el método de deposición en fase líquida se encontró la formación de esta fase a temperaturas relativamente bajas (80 °C). Ello pudo deberse a la fuerte interacción de los enlaces carboxilos los cuales actúan como un fuerte catalizador para la formación de CeO₂ en la superficie de los *f*-NTC. Por otro lado, se encuentra la presencia de bandas asociadas a nitratos (N-O) ubicados en 1390 cm⁻¹ y en bandas de mayor intensidad entre 2850 y 2920 cm⁻¹ los cuales pueden provenir del tratamiento ácido de funcionalización de los NTC. Por último, la banda ubicada en 485 cm⁻¹ está asociada al enlace Ce-O.

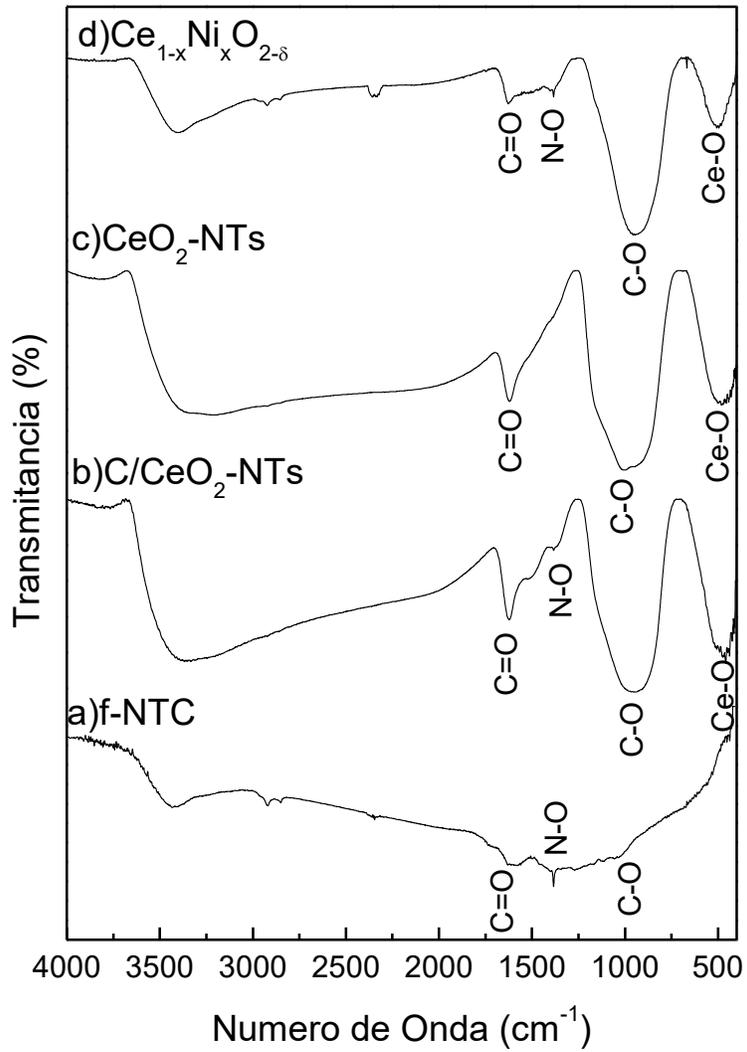


Fig. 3.8. Espectros FT-IR de los (a) *f*-NTC, (b) C/CeO₂-NTs tratados a 400 °C (c) CeO₂-NTs tratados a 500 °C (d) el sistema Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ}-NTs.

3.4. Calidad y pureza de los nanotubos

La Figura 3.9 muestra los espectros Raman de los nanotubos (a) CeO_2 -NTs tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, así como el espectro de los nanotubos después de la incorporación de Ni (b) $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ -NTs. La banda en 453 cm^{-1} está asociada al modo de estiramiento de átomos de O alrededor de cada átomo de Ce^{4+} (modo Raman en dióxidos metálicos con estructura tipo fluorita, F_{2g}). La banda en 594 cm^{-1} ha sido relacionada a vacancias de oxígeno presentes en el CeO_2 . Las señales de baja intensidad en 1348 , 1580 y 2700 cm^{-1} son atribuidas a las bandas D, G y G' del grafito sugiriendo que los CeO_2 -NTs tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ pueden contener aún pequeñas cantidades de los f-NTC utilizados como templete. De acuerdo al espectro Raman para $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ -NTs, la incorporación de Ni eliminó el remanente de los f-NTC probablemente debido al oxígeno resultante de la descomposición del precursor de Ni (Ni-acac).

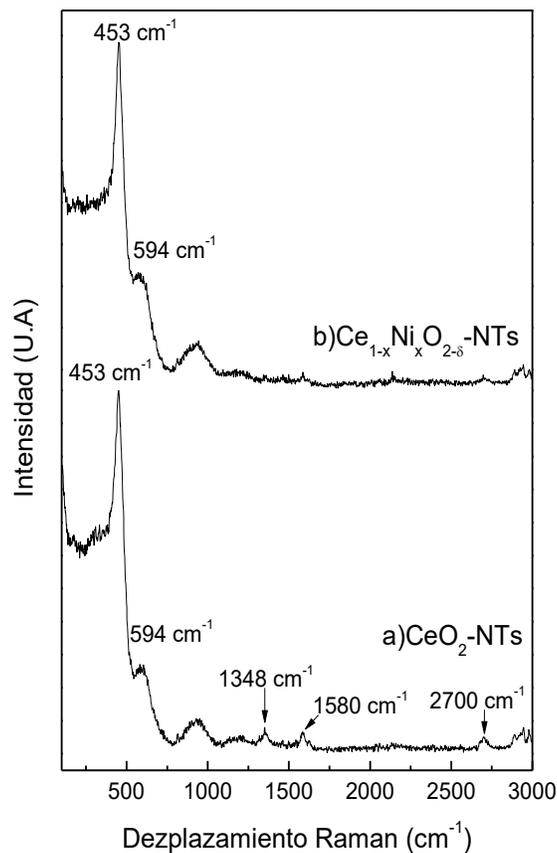


Fig. 3.9. Espectros Raman de los a) CeO_2 -NTs y b) $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ -NTs.

3.5. Evaluación electroquímica del sistema $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs

La Figura 3.10 muestra los ciclos redox de los nanotubos C/CeO₂-NTs tratados a 400 °C y los nanotubos CeO₂-NTs tratados a 500 °C. Las mediciones se realizaron en un medio ácido con H₂SO₄ al 0.5 M con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en un intervalo de potencial de -0.22 a 0.8 V. Las muestras se sometieron a 20 ciclos después de los cuales no se observó cambio significativo en la respuesta. Se puede observar que los nanotubos tratados a 400 °C presentan mayor intensidad de corriente y una señal de óxido-reducción en el intervalo de 0.3 a 0.4 V, lo cual podría estar asociado a la presencia de carbono en este material.

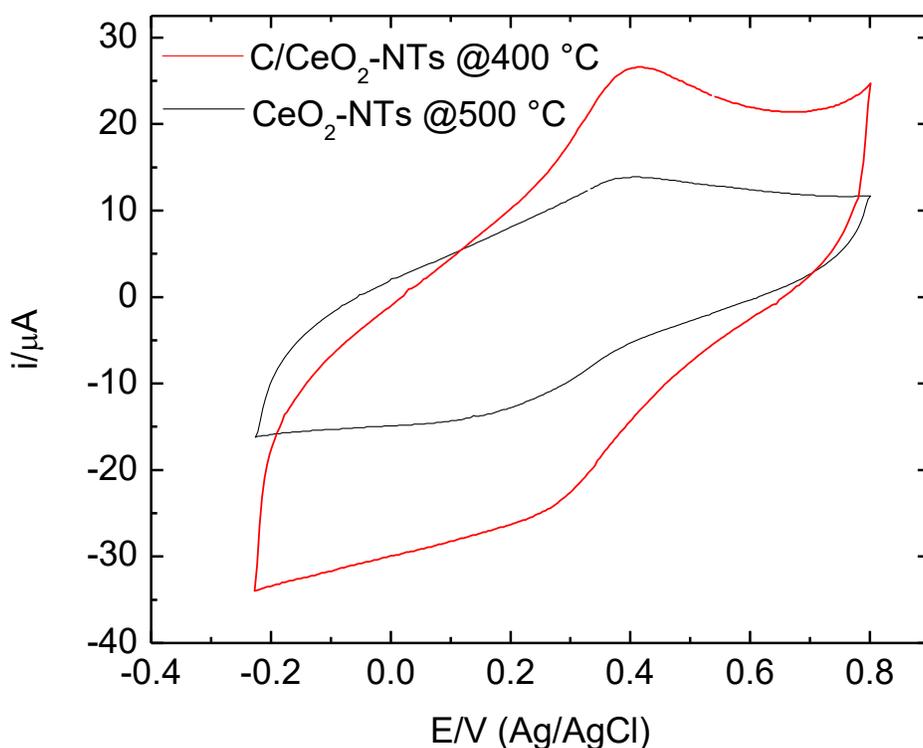


Fig. 3.10. Ciclos redox de los nanotubos.

La Figura 3.11 muestra los ciclos redox para los sistemas $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs con 10%Ni utilizando CeO₂-NTs tratados a (a) 400 °C y (b) 500 °C, respectivamente. Debido a la disolución de Ni en medio ácido, en este caso las mediciones se realizaron en un medio básico con NaOH al 0.5 M con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en un intervalo de potencial de -0.1 a 0.5 V. Las muestras se sometieron

a 20 ciclos después de los cuales no se observó cambios significativos en su respuesta. El contenido de Ni estimado por EDS se reporta en la Tabla 3.1 para ambos materiales. Para la muestra con nanotubos tratados a 400 °C se puede observar la respuesta de óxido-reducción característica de Ni con un proceso anódico en 0.48 V c.a. y el proceso catódico en 0.32 V c.a. La respuesta obtenida en los productos con nanotubos tratados a 500 °C se caracteriza por un proceso anódico en 0.47 V c.a. y un proceso catódico en 0.31 V c.a. El sistema $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs con CeO_2 -NTs tratados a 400 °C exhibe mayor densidad de corriente anódica que el sistema con CeO_2 -NTs tratados a 500 °C. La diferencia en corriente pudiera ser debida a la presencia de carbono.

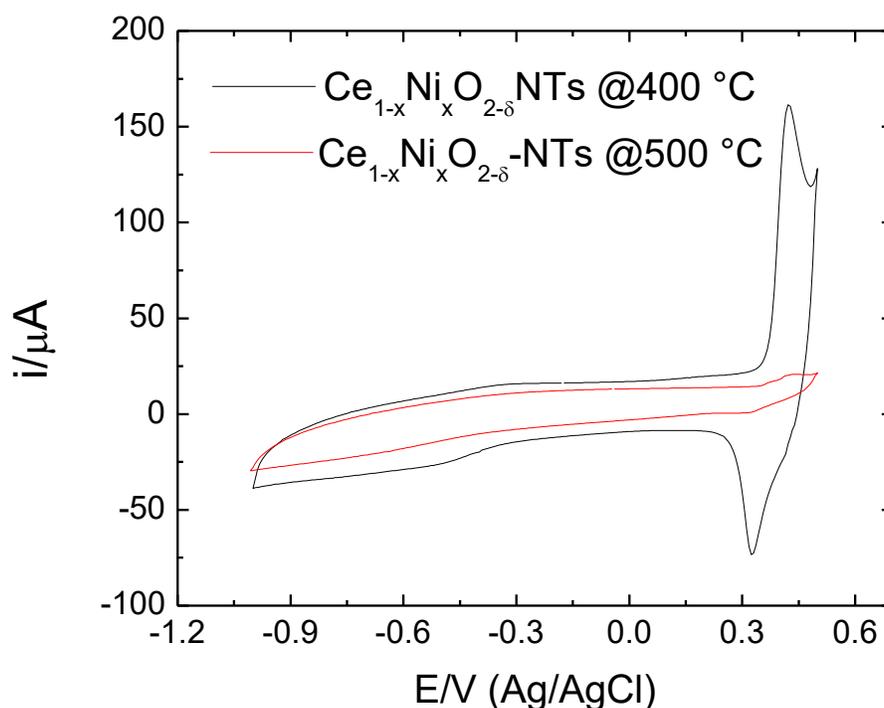


Fig. 3.11. Ciclos redox para los sistemas $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-\delta}$ -NTs con templates calcinados a 400 °C y 500 °C.

CONCLUSIONES

La síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de los materiales C/CeO₂-NTs, CeO₂-NTs y Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ}-NTs realizadas en este estudio llevan a las siguientes conclusiones:

- ❖ Los CeO₂-NTs sintetizados por el método deposición en fase líquida utilizando como templete nanotubos de carbono funcionalizados (*f*-NTC) presentan una naturaleza multipared con diámetros externos entre 50 y 160 nm y longitudes de 6 a 12 μm.
- ❖ Los nanotubos obtenidos entre 80 °C y 400 °C son esencialmente una mezcla de fases C/CeO₂ mientras que los tratados a 500 °C son básicamente nanotubos de CeO₂.
- ❖ La incorporación de Ni por el método de descomposición térmica en fase vapor sobre la superficie de los CeO₂-NTs resultó en la formación de la solución sólida Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ}.
- ❖ La evaluación electroquímica indica que los Ce_{1-x}Ni_xO_{2-δ}-NTs que utilizan C/CeO₂-NTs tratados a 400 °C son materiales atractivos para su uso como electrodos en reacciones a potenciales anódicos.

REFERENCIAS

1. Deng Zhang, Hongxia Fu, Liying Shi, Jianhui Fang, Qiang Li, "Carbon nanotube assisted synthesis of CeO₂ nanotubes" *J. Sol. Ste. Chem.* (2007).
2. Pacheco Espinoza Sarahi "Síntesis, caracterización y propiedades electroquímicas de nanotubos de Óxido de Cerio" Tesis de maestría ESIQIE DIMM (2014).
3. Chengchun Tang, Yoshio Bando, Baodan Liu and Dmitri Golberg "Cerium Oxide Nanotubes Prepared from Cerium Hydroxide Nanotubes." *Advanced Materials* (2005).
4. M Boehme, G Fu, E Ionescu, W Ensinger, "Cerium (IV) oxide nanotubes prepared by low temperature deposition at normal pressure" IOP Publishing (2010).
5. Xiaofei Qu, Dandan Xie, Lei Gao, Fangjin Du, "Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/CeO₂ core-shell nanotubes" *Mat. Sci. In Semicon. Pro.* (2014).
6. TANG Zirong, YIN Xia, ZHANG Yanhui, ZHANG Nan, XU Yijun, "Inhibiting Pd nanoparticle aggregation and improving catalytic performance using one-dimensional CeO₂ nanotubes as support" *Chi. J. of Cat.* (2013).
7. M. Santamaria, L. Asaro, P. Bocchetta, B. Megna, F. Di Quarto "Electrodeposition of CeO₂ and Co-Doped CeO₂ Nanotubes by Cyclic Anodization in Porous Alumina Membranes" *ECS Electrochemistry Letters* (2013).
8. E.P.A.M. Bakkers. L.F. Feiner, M.A. Verheijen, J.A. van Dam, S. De Franceshi, L. Kouwenhoven, "Monocrystalline InP nanotubes" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2004)
9. Fanming Meng, Jinfeng Gong, Zhenghua Fan, Huijie Li, Jiangtao Yuan "Hydrothermal synthesis and mechanism of triangular prism-like monocrystalline CeO₂ nanotubes via a facile template-free hydrothermal" *Ceramics International* (2015).
10. Duarte Rodriguez Cesar Augusto, Tremiliosi-Filho "Electrochemical Deposition" *Encyclopedia of Tribology* (2006).
11. Dusan Losic, Mickael Lillo and Dusan Losic Jr. "Porous Alumina with Shaped Pore Geometries and Complex Pore Architectures Fabricated by Cyclic Anodization" *Small Journal* (2009).
12. Hai-Ting Lu, Zi-Juan Yang, Xin Yang, Yang Fan, "CeO₂ Nanotubes supported Pd electrocatalyst for formic acid oxidation" *Electrocatalyst* (2015).
13. Xianjun Du, Dengsong Zhang, Liyi Shi, Ruihua Gao, Jianping Zhang "Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/CeO₂ nanostructure for carbon dioxide reforming of methane." *Journal of Physical Chemistry* (2012).

14. Xian Cunni, Wang Shaofei, Sun Chunwen, Li Hong, Chan Suiwai, Chehn Liqun, "Effect of Ni doping on the catalytic properties of nanostructured peony-like CeO₂" *Chi. J. of Cat.* (2013).
15. Mohammad Peymani, Seyed Mehdi Alavi, Mehran Rezaei, "Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO₂ catalysts for syngas production by partial oxidation of methane" *Int. J. of Hydrogen Energy* (2016).
16. B. Roy, C.A. Leclerc "Study of preparation method and oxidization/reduction effect on the performance of nickel-cerium oxide catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol" *J. of Pow. Sou.* (2015)
17. Ke Tang, Wei Liu, Jing Li, Jinxin Guo, Jingcai, Zhang, Shuping wang, Shengli Niu and Yanzhao Yang "The effect of exposed facets of Ceria to the Nickel species in Nickel-Ceria catalyst and their performance in a NO + CO reaction" *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015).
18. Victor M. Gonzalez-Delacruz, Fatima Ternero, Rosa Pereñíguez, Alfonso Caballero, Juan P. Holgado, "Study of nanostructured Ni/CeO catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane" *Applied Catalysis* (2010).
19. Sujie Chang, Mo Li, Qing Hua, Lijuan Zhang, Yunsheng Ma, Bangjiao Ye, Weixin Huang, "Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag-CeO₂ Interaction in AG/CeO₂ catalyst and their influence on the catalytic activity" *Journal of Catalysis* (2012).
20. N.M Deraz "Effects of heat treatment on physicochemical properties of cerium based nickel system" *Jour. Of Analytical and Applied Pyrolysis.* (2012).
21. C. Mervado-Zuñiga, J.R Vargas-Garcia, M.A. Hernández-Pérez, M.Z. Figueroa-Torres, F. Cervantes-Sodi, L.M. Torres-Martínez. "Synthesis of highly dispersed platinum particles on carbon nanotubes by an insitu vapor-phase method" *Journal of Alloys and Compounds* (2014).
22. Arturo Manzo Robledo, "Reduction, *Electrichimie de Composés Azotés à l'interface Diamant Dopé au Bore (DDB) – électrolyte: couplage avec la spectrométrie de masse*". Tesis de Doctorado, Université de Poitiers, Francia, (2004).
23. Xiaofei Qu, Dandan Xie, Lei Gao, Fangin Du, "Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/CeO₂ core-shell nanotubes" *Mat. Sci. In Semicon. Pro.* (2014).
24. Sayle D. C., Maicaneanu S. A., Watson G. W. "Atomistic models for CeO₂(111), (110), and (100) nanoparticles, supported on yttrium-stabilized Zirconia" *J. Am. Chem. Soc.* (2002).
25. Yang Z., Zhou K., Liu X., Tian Q., Lu D., Yang S. "Single-crystalline ceria nanocubes: Sizecontrolled synthesis, characterization and redox property" *Nanotechnology* (2007).
26. Chen H., Zhu H., Wang H., Dong L., Zhu J. "Sonochemical fabrication and characterization of ceria (CeO₂) nanowires" *J. Nanosci. Nanotechno.* (2006).

27. Cheng zhigang, Chen Feng, Li Xiazhang, Lu Xiaowang, Ni Chaoying, Zhao Xiaobing, "Facile synthesis of CeO₂ nanotubes template by modified attapulgite" J. Rare Earths (2010)
28. P. Bocchetta, M. Santamaria, F. Di Quarto. "From ceria nanotubes to nanowires through electrogeneration of base". J Appl Electrochem (2009).