

Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de Ni y Mo depositados sobre bentonita

Beatriz Escobar^{a,*}, Sara Ibarra^b, Adriana Reyes^b, Ysmael Verde^a, Romeli Barbosa^c, Ana Valenzuela, José Melo^b

^aInstituto Tecnológico de Cancún, Av. Kabah Km. 3, 77500, Cancún, México.

^bDivisión de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Juventino Rosas esquina con Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, México.

^cUniversidad de Quintana Roo, Boulevard Bahía s/n, 77019, Chetumal, México.

* email: bem08@hotmail.com

Abstract

Recently, clay has been accepted as excellent adsorbents, catalysts, fillers in industry. The wide usefulness of bentonite is essentially as a result of its high specific surface area, high chemical and mechanical stabilities, and a variety of surface and structural properties. Nickel and molybdenum nanoparticles with particle size distribution ranging between 30-50 nm were synthesized by chemical reduction of ions using nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ammonium molybdate tetrahydrate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in methanol solution, respectively. The process for reducing Pt nanoparticles was carried out in presence of NaBH_4 . Poly(N-vinylpyrrolidone) was used as protecting agent of the obtained particles. The synthesis process was performed at room temperature. The colloidal dispersions of Ni and Mo were supported on bentonite by impregnation method, and then were dried at around 100°C until the solution was completely evaporated. The anchoring of Ni and Mo nanoparticles on the bentonite surface was carried out by a thermal process in a tubular furnace adapted with a quartz tube, where samples were annealed at 400°C under nitrogen atmosphere for 30 min with a flow rate of 50 ml min^{-1} . The obtained samples were characterized using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS). In X-rays analysis for Ni sample was possible to observe peaks of metallic Ni and formation of NiO_2 , whereas for molybdenum appeared diffraction peaks corresponding to the phases of Mo and MoO_3 . Through SEM was possible to observe the morphology of the sample and incorporation of the metal nanoparticles of Ni and Mo, impregnated on the support. The characterization also reveals the well disperse of these obtained Ni and Mo nanoparticles supported on the external surface of clay with roughly spherical morphology and mean diameter of 30 nm. Finally, using the EDS technique was possible to estimate the actual load on bentonite catalysts.

Keywords: nanoparticles, nickel, molybdenum, bentonite, chemical reduction.

1. Introducción

Los materiales nanoestructurados han trazado un esfuerzo interdisciplinario, sus propiedades físicas y químicas han sido encontradas fructíferas. Las nanopartículas metálicas coloidales son de gran interés debido a sus propiedades especiales, como catalizadores y a sus aplicaciones en dispositivos ópticos [1]. Además, poseen alta área superficial, mejorando notablemente el contacto entre los reactivos y el catalizador. Por lo general las técnicas que involucran el crecimiento de partículas nanométricas han sido sintetizadas a partir de la reducción de los correspondientes iones metálicos en presencia de diferentes solventes y materiales orgánicos como ligantes, surfactantes o polímeros. Varios parámetros han sido modificados para controlar el tamaño de las partículas como el estabilizador, el agente reductor y el solvente. En los últimos años, la preparación de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos como Ag, Au, Pd y Pt ha ganado mucha atención como catalizadores en química orgánica sintética [2] debido a

su amplia estabilidad y gran difusión en aplicaciones como catálisis industrial. Sin embargo, estos metales son caros, y el caso de las nanopartículas de Ag son sensibles a la luz y a la humedad. Las nanopartículas de Ni son consideradas una opción como catalizadores debido a su estabilidad, facilidad de preparación y bajo costo [3].

La reducción química de sales de níquel y molibdeno con borohidruros presenta varias ventajas como simplicidad, bajo costo, factibilidad y seguridad [4]. Además, el método es completamente reproducible, permitiendo controlar el tamaño y forma de las nanopartículas si las condiciones de preparación son las mismas. Algunas desventajas asociadas con las técnicas coloidales son el envejecimiento y el tiempo de reducción de las dispersiones sintetizadas, además de involucrar algunos solventes orgánicos en el proceso y la necesidad de remover los estabilizadores o el agente reductor al finalizar la síntesis. Nanopartículas de Ni y Mo bien dispersas, son considerados buenos catalizadores para una amplia gama de reacciones

orgánicas como hidrogenación, oxidación, reacciones de hidroformilación, etc. [5,6]. La arcilla de bentonita es uno de los soportes adecuados donde las nanopartículas metálicas pueden ser estabilizadas dentro del espacio de las intercapas o dentro de los poros sobre la superficie. Estos poros actúan como un nicho para las nanopartículas. Han sido muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Generalmente, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc.

2. Parte experimental

Síntesis de catalizadores

La preparación de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de níquel y molibdeno fueron sintetizadas mediante reducción química de las sales metálicas. En este proceso, el sistema reductor utilizado es el NaBH_4 , el cual es un agente muy fuerte para reducir a los iones metálicos. El alcohol utilizado es el etanol que participa únicamente como diluyente coloidal, como agente protector se utilizó el PVP (polivinilpirrolidona). Para las dispersiones coloidales de Ni se prepararon soluciones a partir del nitrato hexahidratado de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) disuelto en etanol en agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregó polivinilpirrolidona (99.9% Aldrich, PVP, K-30, MW 10,000, Aldrich) como polímero protector. Finalmente, una solución de NaBH_4 (Fermont) fue agregada a la solución resultante. Una dispersión coloidal estable, homogénea y de coloración café oscuro fue el resultado de la adición del NaBH_4 . Las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Mo se realizaron a partir de la sal de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), fueron sintetizadas siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente para la síntesis de las nanopartículas de Ni. Las dispersiones coloidales de Ni y Mo fueron soportadas sobre bentonita por la técnica de impregnación, posteriormente, se secaron a alrededor de 100°C hasta que la solución se evapora completamente. Por último, el anclaje de las nanopartículas de Ni y Mo en la superficie de la bentonita se llevó a cabo por un proceso térmico en un horno tubular adaptado con un tubo de cuarzo, donde las muestras fueron tratadas térmicamente a 400°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 30 min con un flujo de 50 ml min^{-1} . Las muestras fueron sintetizadas con un porcentaje teórico de 10, 15 y 20% en peso de catalizador sobre bentonita (metal/soporte).

Caracterización de los catalizadores

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker D8 Advance utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV y 40 mA, con una longitud de

onda de 1.54060 \AA y filtro de Ni. Las mediciones fueron realizadas de 10° a $80^\circ 2\theta$ con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ en la escala 2θ a temperatura ambiente. Se utilizaron la tarjetas de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) para la identificación de las fases presentes en las muestras. La microscopia electrónica de barrido se realizó con un equipo Tescan Vega 3. El análisis de Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se realizó con un detector de Bruker acoplado al microscopio. Finalmente, la fisorción de N_2 por el método BET se realizó con un equipo Autosorb iQ.

3. Resultados y discusión

Seis muestras con diferente carga de catalizador fueron preparadas. Los porcentajes en peso de catalizador soportados sobre bentonita y nombres de las muestras se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de nanopartículas de Ni y Mo soportadas sobre bentonita

Clave	Descripción
NiNP-10/B	Ni 10%
NiNP-15/B	Ni 15%
NiNP-20/B	Ni 20%
MoNP-10/B	Mo 10%
MoNP-15/B	Mo 15%
MoNP-20/B	Mo 20%

Análisis DRX

En la figura 1 se presenta el patrón de rayos X del soporte (bentonita). Los resultados exhiben la presencia de cuatro fases cristalinas que son: pirofilita ($\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})$), cristobalita, montmorillonita, cuarzo (SiO_2) y el silicato hidratado de hidrógeno potasio aluminio ($\text{H}_{7.25}\text{K}_{2.25}\text{Al}_{9.5}\text{Si}_{26.5}\text{O}_{72}(\text{H}_2\text{O})$).

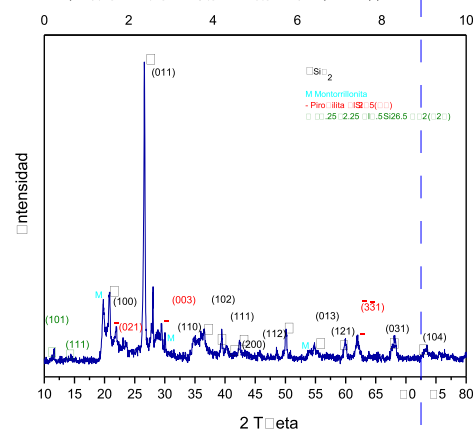


Figura 1 Patrón de difracción de rayos X de la bentonita.

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la serie de nanopartículas de Ni soportados en la bentonita, como se puede observar cuando son preparados estos materiales de 10 y 15% no se logra apreciar ninguna fase de Ni, solamente se presentan los picos característicos del soporte (bentonita) el cual está

formado principalmente de carbón y chaite los cuales ambos presentan una estructura hexagonal y son identificados con las tarjetas de JCPDS, 00-026-1080 y 00-022-1069 respectivamente. Sin embargo cuando el porcentaje teórico es del 20% se logran apreciar los picos característicos del Ni y óxido de níquel (NiO_2), que presenta una estructura monoclinica, identificados con la tarjeta 04-012-2212 cuyos picos característicos se encuentran localizados en: 19.60, 37.44, 45.78 en la escala 2θ . La presencia de óxidos es atribuida al método de síntesis.

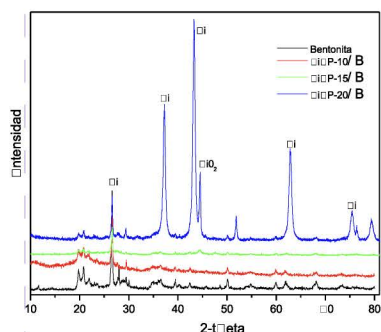


Figura 2 Patrón de difracción de rayos X de la serie de nanopartículas de Ni sobre bentonita.

La figura 3 presentan los patrones de difracción de rayos X de la serie de nanopartículas de Mo soportados en la bentonita, como se puede observar cuando son preparados estos materiales de 10 y 15% se logra apreciar las fase de Mo, se presentan los picos característicos del soporte (bentonita) el cual está formado principalmente de carbón y chaite los cuales ambos presentan una estructura hexagonal y son identificados con las tarjetas de la JCPDS 00-026-1080 y 00-022-1069 respectivamente. Sin embargo cuando el porcentaje es del 20% se logran apreciar los picos característicos del óxido de molibdeno ($\alpha \text{Mo}_4\text{O}_{11}$), que presenta una estructura ortorrómbica, identificados con la tarjeta 04-012-4450 cuyos picos característicos se encuentran localizados en: 22.54, 22.78, 24.02 en la escala 2θ . Como se logra observar en cuanto mayor sea el porcentaje de metal soportado en la bentonita mayor es la intensidad del pico característico de la fase de Mo y del MoO_3 .

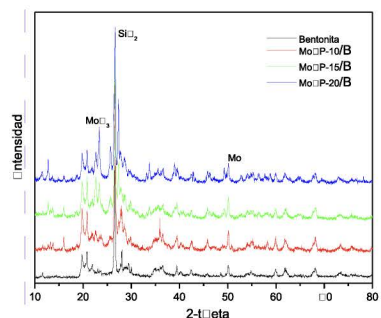


Figura 3 Patrón de difracción de rayos X de la serie de nanopartículas de Mo sobre bentonita.

Análisis SEM

Las muestras sintetizadas de las dos series de catalizadores de nanopartículas de Ni y Mo soportadas en bentonita correspondientes a los diferentes porcentajes en peso del catalizador al 10, 15 y 20% (porcentaje teórico), fueron analizadas mediante SEM con la finalidad de observar su morfología así como su composición elemental.

En la figura 4a) se muestra la micrografía obtenida del catalizador de NiNP-10/B soportado en bentonita, se observan tamaños de partícula en el intervalo de $0.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ de diámetro aproximadamente. También es posible observar partículas de bentonita (sustrato base) con una estructura triangular con un diámetro alrededor de $90 \mu\text{m}^2$, sobre estas macropartículas se encuentran incorporadas las nanopartículas de Ni. Esta afirmación es corroborada por el análisis EDS puntual realizado. En la figura 4b), se observan diferentes estructuras correspondientes a la muestra NiNP-15/B, una de las cuales es esférica (con bordes irregulares) correspondiente a la bentonita, la cual se observa que la síntesis del 15% en peso soportado. La muestra NiNP-20/B se observa en la figura 4c), esta micrografía fue tomada a 500 X y corresponde a la morfología general del observándose diferentes estructuras en una superficie rugosa y amorfa.

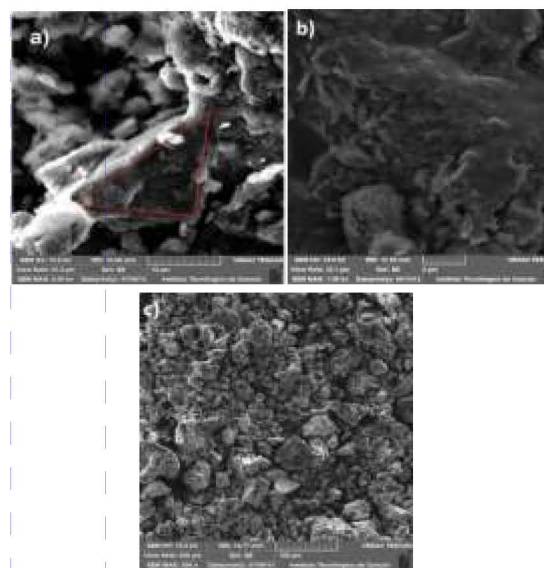


Figura 4 Micrografías de las muestras Ni/bentonita a) NiNP-10/B, b) NiNP-15/B y c) NiNP-20/B.

En la figura 5a), se observa la muestra MoNP-10/B con una buena distribución de las nanopartículas de Mo sobre la superficie de la bentonita, es decir no se presentó aglomeración debido al uso del PVP como agente surfactante. Se observa un contraste de colores donde las zonas más claras se presentan como puntos y están uniformemente distribuidos sobre el sustrato, los cuales se pueden atribuir a las partículas metálicas de Mo. La muestra MoNP-15/B y MoNP-20/B permite

observar la superficie con grandes estructuras atribuidas al soporte.

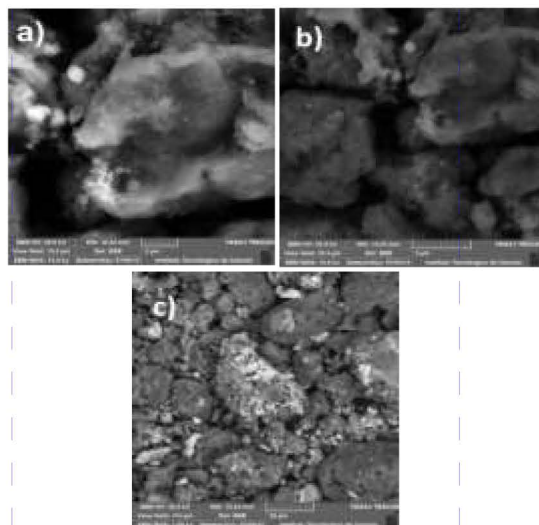


Figura 5 Micrografías de las muestras Mo/bentonita a) MoNP-10/B, b) MoNP-15/B y c) MoNP-20/B.

Sin embargo, en la figura 6 se observa la muestra MoNP-15/B con un acercamiento. En esta micrografía se observan nanopartículas de Mo dispersas homogéneamente en la superficie del sustrato con tamaños alrededor de 30 nm de diámetro.

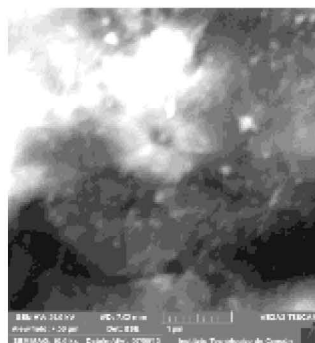


Figura 6 Micrografía de la muestra MoNP-15/B.

Análisis EDS

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes en peso de nanopartículas de Ni y Mo depositadas sobre la bentonita. Se observa que en las seis muestras se obtuvieron pérdidas significativas del material metálico probablemente debido al proceso de lavado de la muestra con el objetivo de eliminar restos del polímero protector o especies formadas durante el proceso de reducción química con NaBH_4 .

Tabla 2 Análisis elemental (% en peso) de las muestras de Ni y Mo sobre bentonita.

Muestras	Porcentaje en peso de Ni, Mo, respectivamente
NiNP-10/B	6.29
NiNP-15/B	10.29
NiNP-20/B	9.04
MoNP-10/B	7.93
MoNP-15/B	8.13
MoNP-20/B	13.41

Las muestras NiNP-10/B y NiNP-15/B son las que registraron mayor retención de contenido metálico alrededor del 69.2 y 68.6% en peso de Ni, respectivamente. En lo que respecta al Mo se observa que hubo una aproximación al porcentaje teórico. Las muestras MoNP-10/B y MoNP-20/B son las que registraron mayor retención de contenido metálico a un porcentaje de 79.3 y 69.8% en peso de Mo, respectivamente. Se considera para trabajos futuros establecer una metodología que permita absorber el porcentaje de pérdidas debido al proceso de lavado.

Análisis BET

El análisis textural se estudió mediante adsorción de N_2 . En la figura 7 se muestran las isotermas de adsorción y desorción de la síntesis de las nanopartículas de la muestra NiNP-20/B. La isoterma de adsorción y desorción de acuerdo a la I.U.P.A.C. corresponden al tipo III, que son convexas, no son común y las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Las isotermas de figura representa una histéresis tipo H3 en la cual no representa ninguna limitación de adsorción a alta presión, contiene también una región enderezada asociada con un cierre de lazo forzado debido al efecto de resistencia.

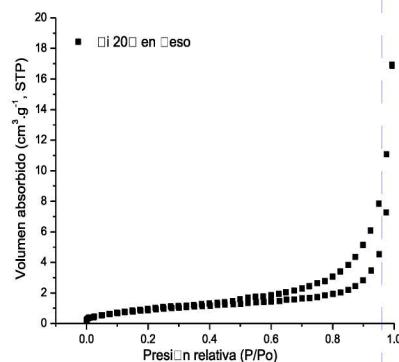


Figura 7 Isotermas de la síntesis del NiNP-20/B

La figura 8 muestra las isotermas de adsorción y desorción de la síntesis de MoNP-20/B, las isotermas corresponden al tipo V, eso caracteriza que es poco frecuente no muestra una adsorción inicial rápida de gas y aparece cuando las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas. De acuerdo con lo establecido en la I.U.P.A.C. esta muestra que es una

histéresis tipo H2 en que son a menudo desordenados y la distribución de tamaño y forma de los poros no está bien definida.

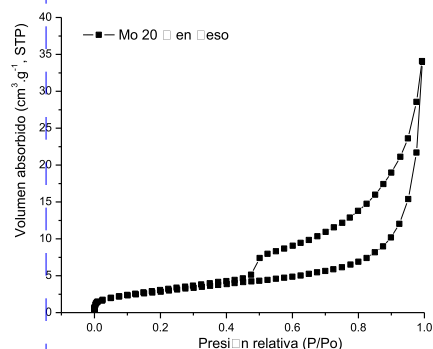


Figura 8 Isotermas de la síntesis del MoNP-20/B.

Finalmente, en la figura 9 se observa el análisis de fisisorción a la bentonita antes de soportar los metales de transición, con el objetivo de conocer su forma natural, la cual se obtuvieron isotermas tipo IV es decir se obtienen a partir de sólidos que contienen mesoporos. Tiene una condensación capilar, está compuesta por multicapas. De acuerdo con la I.U.P.A.C. se encontró que el análisis pertenece a la histéresis tipo H2 donde es menudo desordenados y la distribución de tamaño y forma de los poros no está bien definida.

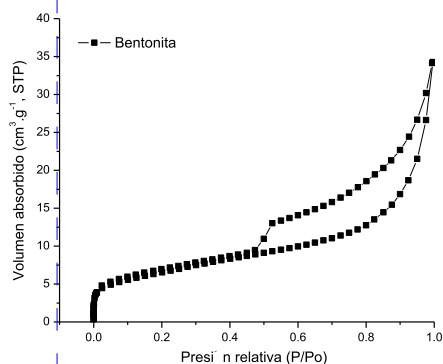


Figura 9 Isotermas de la bentonita.

En la Tabla 3 se presenta los resultados obtenidos mediante la técnica de caracterización de BET del área específica, volumen de poro y diámetro de poro del soporte original (bentonita) y de los catalizadores de nanopartículas de NiNP-20/B y MoNP-20/B. Es posible observar una disminución drástica del área hasta en un 85.5% cuando se impregna el Ni a la bentonita, y un 54.1% cuando es impregnado el Mo al soporte. Viéndose afectado su volumen de poro y diámetro de poro con respecto al soporte original, debido principalmente a un colapsamiento de poros en su estructura.

Tabla 3 Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Muestra	Área específica (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (Å)
bentonita	23.328	0.04119	405.2
NiNP-20/B	3.366	0.01125	374.7
MoNP-20/B	10.706	0.03354	414.3

4. Conclusiones

A partir del método de reducción química fue posible soportar en la bentonita nanopartículas metálicas de Ni en diferentes porcentaje en peso con respecto al peso teórico abarcando desde un 6.29% hasta un 10.29%, mientras que para el Mo se obtuvieron porcentajes en peso de 7.93% hasta el 13.41%. La pérdida de material metálico se atribuye al proceso de lavado de las muestras. Mediante XRD se confirmó la presencia de las fases de óxido de níquel, óxido de molibdeno así como la presencia de Ni y Mo metálico en los catalizadores soportados sobre bentonita. A través de SEM se observó la formación de nanopartículas de Ni dentro de la estructura porosa de la bentonita con tamaños de partícula alrededor de 0.2±0.1 μm de diámetro. También se observaron partículas de bentonita con estructuras triangulares con tamaños de 90 μm² aproximadamente. En el caso del Mo se observaron nanopartículas dispersas homogéneamente en la superficie del sustrato con tamaños alrededor de 30 nm de diámetro. De la prueba de BET se obtuvo una disminución en el tamaño de poro debido a la incorporación de las nanopartículas sobre la bentonita, obteniéndose un área específica menor para la muestra NiNP-20/B. Esto probablemente está relacionado con el tamaño de la partícula obtenida, en un trabajo a futuro se realizarán análisis de TEM.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo brindado a este trabajo con el proyecto No. 174689.

6. Referencias

- Barros, S. E.; Aparecido, S. F.; Odone M. I. *Mater Lett* **2013**, 108, 172–175.
- Alonso F.; Riente P.; Yus M. *Accounts Chem Res* **2011**, 44, 379–391.
- Subramanian T.; Pitchumani K. *Catal Commun* **2012**, 29, 109–113.
- Fan M.; Yuan P.; Zhu J.; Chen T.; Yuan A.; He H.; Chen K.; Liu D. *J Magn Mag. Mater* **2009**, 321, 3515–3519.
- Grass M. E.; Joo S.H.; Zhang Y.; Somorjai G.A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8616–8623.
- Jacinto M. J.; Kiyohara P.K.; Masunaga S. H.; Jardim R.F.; Rossi L.M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 338, 52–57.