

SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NÍQUEL POR DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADO
PARA METANACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

Sergio Andrés Rincón Ortiz

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magister en Ingeniería Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Doctor en Ingeniería Química

Asesora

Julieth Tatiana García Sánchez

Ingeniera Química candidata a Doctora

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga, Colombia

2025

Dedicatoria

Eres mi Dios y en ti confiaré; tu amor por mí es más grande que el Universo.

A Hernando, Janeth, Karina y Sarah, gracias familia, por su apoyo incondicional y por ser la base de cada uno de mis logros. Este triunfo también es de ustedes, pues sin su cariño, paciencia y confianza no habría sido posible. Como dijo Gabo en Cien años de Soledad “las cosas tienen vida propia, es cuestión de despertarlas”; gracias por despertar en mí la fuerza, la fe y el amor

que me han sostenido en este camino.

Los amo con cada célula de mi cuerpo.

Agradecimientos

A Lizeth Vargas, por su paciencia, amor y por brindarme su apoyo justo cuando más lo necesitaba. Gracias por cada almuerzo y cena especial, que hicieron posible la escritura de este libro.

A Julieth García, por su amistad verdadera y por todo el aporte intelectual que brindó a este trabajo.

Al profesor Víctor Baldovino, por su apoyo incondicional y por acompañarme en la culminación de este trabajo.

A los laboratorios CICAT y SurfLab, por ser mi segunda familia y por todo el crecimiento personal y profesional que he alcanzado gracias al trabajo diario en ellos.

A Felipe Daza, por su amistad y por el apoyo brindado en algunos experimentos.

A mi vieja amiga y colega Yaquelin Quintero, gracias por tanto cariño y por todos los 10 años de amistad que espero sean muchos más.

A Manuela por su amistad y por el aporte que hizo en los momentos más difíciles del trabajo.

A mis viejos amigos del CICAT, María, Henry, Lizeth, Mery, Mayra, Andrés, Jonathan y Angélica, gracias por tantos años de amistad.

A los Laboratorios de Difracción de Rayos-X, Microscopía de Barrido Electrónico, CIMBIOS y GIMBA, por los ensayos realizados y por facilitarme los equipos para la realización de los ensayos.

A Liliana Pabón, por su apoyo en los momentos personales más difíciles y por tantos años de amistad.

Resumen

Título: Síntesis de catalizadores de níquel por deposición de láser pulsado para metanación de dióxido de carbono*

Autor: Sergio Andrés Rincón Ortiz**

Palabras Clave: Metanación, dióxido de carbono, deposición por láser pulsado (PLD), níquel, métodos físicos.

Descripción:

La hidrogenación de dióxido de carbono (CO₂) constituye una alternativa prometedora para disminuir su impacto ambiental, al transformarlo en productos de mayor valor agregado. Entre las rutas propuestas, la metanación del CO₂ destaca por permitir la conversión de este gas en metano (CH₄), un combustible de interés energético. Tradicionalmente, los catalizadores empleados en esta reacción son sistemas Ni/Al₂O₃ preparados mediante métodos húmedos convencionales; sin embargo, estas técnicas generan residuos peligrosos y requieren múltiples etapas de síntesis. Como alternativa sostenible, este trabajo propone el uso de deposición por láser pulsado (PLD) para la preparación de catalizadores de níquel soportados en γ -Al₂O₃, evaluando cómo la energía del láser y el tiempo de ablación influyen en la cantidad de metal depositado, su distribución superficial y su comportamiento catalítico. Se sintetizaron seis materiales variando la energía (200 y 300 mJ) y el tiempo de deposición (5, 7 y 9 min). Los catalizadores fueron caracterizados mediante absorción atómica (AA) para determinar el contenido metálico, microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía EDS para estudiar la morfología y la distribución del níquel, fisisorción de N₂, para analizar las propiedades texturales, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman para identificar las fases presentes, reducción a temperatura programada (TPR) para evaluar la reducibilidad y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar el estado químico superficial. Los resultados mostraron que tanto la energía como el tiempo de deposición influyen directamente en la cantidad y el estado superficial del níquel. Solo el catalizador sintetizado a 300 mJ y 9 minutos presentó suficiente contenido metálico detectable por SEM-EDS y XPS, así como un mayor porcentaje de Ni⁰ tras la reducción. Este material fue el único que exhibió actividad catalítica apreciable en la hidrogenación de CO₂, mostrando un comportamiento comparable al catalizador de referencia preparado por impregnación húmeda, pero requiriendo menor consumo de hidrógeno durante la etapa de activación.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería química. Director: Víctor Gabriel Baldovino. Doctor en Ingeniería química. Asesora: Julieth Tatiana García Sánchez. Ingeniera Química.

Abstract

Title: Synthesis of Nickel Catalysts by Pulsed Laser Deposition for Carbon Dioxide Methanation*

Author: Sergio Andrés Rincón Ortiz**

Keywords: Methanation, carbon dioxide, pulsed laser deposition (PLD), nickel, physical synthesis methods.

Description:

The hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) is a promising alternative for mitigating its environmental impact by transforming it into higher value-added products. Among the proposed routes, CO₂ methanation stands out as it enables the conversion of this gas into methane (CH₄), a fuel of energetic relevance. Traditionally, catalysts employed in this reaction are Ni/Al₂O₃ systems prepared through conventional wet-chemical methods; however, such techniques generate hazardous residues and require multiple synthesis steps. As a sustainable alternative, this work explores the use of Pulsed Laser Deposition (PLD) for the preparation of nickel catalysts supported on γ -Al₂O₃, evaluating how laser energy and ablation time influence the amount of metal deposited, its surface distribution, and its catalytic performance. Six materials were synthesized by varying the laser energy (200 and 300 mJ) and deposition time (5, 7 and 9 min). The catalysts were characterized by atomic absorption spectroscopy (AA) to determine metal loading, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to analyze morphology and nickel distribution, nitrogen physisorption to evaluate textural properties, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy to identify the phases present, temperature-programmed reduction (TPR) to assess reducibility, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine the surface chemical state. The results showed that both laser energy and deposition time directly influence the amount and surface state of nickel. Only the catalyst synthesized at 300 mJ for 9 minutes exhibited sufficient metallic content detectable by SEM-EDS and XPS, as well as a higher percentage of metallic Ni⁰ after reduction. This material was the only one that displayed appreciable catalytic activity in CO₂ hydrogenation, showing behavior comparable to the reference catalyst prepared by wet impregnation, but requiring lower hydrogen consumption during the activation stage.

*Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. . Master's Program in Chemical Engineering. Advisor: Víctor Gabriel Baldovino, Ph.D. in Chemical Engineering. Co-Advisor: Julieth Tatiana García Sánchez, Chemical Engineer.

Tabla de contenido

	Pág.
<i>Introducción</i>	<i>11</i>
<i>1. Objetivos</i>	<i>18</i>
1.1. Objetivo General	18
1.2. Objetivos Específicos	18
<i>2. Sección experimental</i>	<i>18</i>
2.2. Preparación de los materiales	20
2.2.1. Catalizadores Ni/ γ -Al ₂ O ₃ en polvo	20
2.2.3. Catalizadores Ni/ γ -Al ₂ O ₃ en pastilla	22
2.2.4. Catalizador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ por impregnación húmeda.....	22
2.3. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	23
2.3.1. Morfología y composición de los catalizadores.....	23
2.3.2. Propiedades texturales	23
2.3.3. Propiedades estructurales.....	24
2.3.4. Reducibilidad de los materiales.....	25
2.3.5. Estado químico de la superficie.....	25
2.4. Evaluación Catalítica	26
<i>3. Resultados y discusión</i>	<i>28</i>
3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores	28

3.1.1. Morfología y composición de los catalizadores	28
3.1.2. Propiedades texturales	35
3.1.3. Propiedades estructurales	37
3.1.4. Reducibilidad	39
3.1.5. Estado químico de la superficie	41
3.1.6. Evaluación catalítica	51
3.1.6.1. Evaluación catalítica de los catalizadores en polvo	51
3.1.6.2. Evaluación catalítica de los catalizadores en pastilla	54
<i>4. Conclusiones</i>	56
<i>Referencias bibliográficas</i>	58

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Identificación de los materiales Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ en polvo.	22
Tabla 2. Cuantificación elemental de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^D	42
Tabla 3. Cuantificación elemental de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^P	44
Tabla 4. Porcentajes de Ni ⁰ y NiO en los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^P sintetizados a 200 y 300 mJ a diferentes tiempos de ablación.	47

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Cámara de preparación de materiales por deposición por láser pulsado (PLD).	14
Figura 2. Representación esquemática del proceso de deposición por láser pulsado (PLD).....	15
Figura 3. Montaje y adecuación del sistema para deposición por láser pulsado.	19
Figura 4. Pretratamiento del soporte antes de la impregnación de Ni mediante PLD.....	20
Figura 5. Preparación de materiales Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^D	21
Figura 6. Porcentaje de Ni impregnado en los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^D preparados por PLD.	28
Figura 7. Micrografías MEB de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^D sintetizados por PLD.	31
Figura 8. Espectros EDS de la muestra Ni(300)(9)/Al ₂ O ₃ ^D	32
Figura 9. Micrografías MEB de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^P sintetizados por PLD.....	33
Figura 10. Espectros EDS de la muestra Ni(300)(9)/Al ₂ O ₃ ^P	34
Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores Ni(X)(Y) /Al ₂ O ₃ ^D	36
Figura 12. Patrones de difracción de alúmina y del catalizador Ni(300)(9)/Al ₂ O ₃ ^P	38
Figura 13. Espectros RAMAN muestra Ni(300)(9)/Al ₂ O ₃ ^P en estado fresco y reducido.....	38
Figura 14. Perfiles TPR de los catalizadores Ni(X)(Y)Al ₂ O ₃ ^D preparados por PLD a diferentes tiempos de deposición usando a) 300 mJ y b) 200 mJ.....	40
Figura 15. Espectros generales de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^D	42
Figura 16. Espectro de alta resolución Ni2p del catalizador Ni(300)(9)Al ₂ O ₃ ^D	43
Figura 17. Espectros de alta resolución de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ ^P sintetizados a 300mJ a diferentes tiempos de ablación.	46

Figura 18. Espectros de alta resolución de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al ₂ O ₃ P sintetizados a 300mJ posterior al tratamiento de reducción en la HPC.....	49
Figura 19. Conversión de H ₂ y CO ₂ a 260 °C, 320 °C y 380 °C.	52
Figura 20. Mediciones de masas a 260, 320 y 380°C para el catalizador en pastilla Ni(300)(9)/Al ₂ O ₃ P.	55

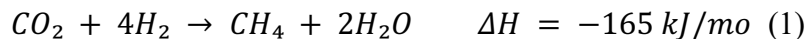
Introducción

Uno de los problemas ambientales más graves que enfrenta actualmente el planeta es la elevada concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, producto de diversas actividades humanas (Global Carbon Atlas, s.f.). Entre las principales fuentes de emisión se encuentran los procesos industriales, petroquímicos, la ganadería extensiva, la calcinación de materiales, la quema de residuos y, especialmente, el uso de combustibles fósiles, que representa más del 70 % de las emisiones globales de CO₂ (Von der Assen et al., 2016; Yoro & Daramola, 2020). En 2023, las emisiones globales de dióxido de carbono (CO₂) provenientes de combustibles fósiles alcanzaron un récord histórico de 36.8 mil millones de toneladas, lo que representa un aumento del 1.1 % respecto al año anterior (Global Carbon Budget, 2023). Además, se proyecta que la concentración atmosférica de CO₂ alcance las 419.3 partes por millón (ppm), aproximadamente un 51 % por encima de los niveles preindustriales, marcando el nivel más alto en los últimos 2 millones de años (Li et al., 2024).

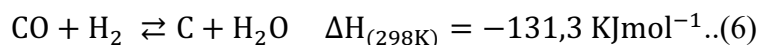
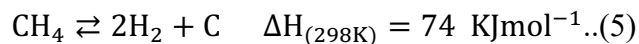
Dada la abundante presencia de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera, se ha planteado su aprovechamiento como materia prima en la producción de compuestos de mayor valor agregado. Se estima que cada año la industria química utiliza aproximadamente 500 millones de toneladas de CO₂ en la fabricación de diversos productos químicos, entre los que se incluyen carbonatos, formiatos, alcoholes y combustibles gaseosos (Abas et al., 2018; Ibram, 2015; Mercedes, 2010). En este sentido, la problemática de las emisiones de CO₂ podría transformarse, paradójicamente, en una oportunidad de una fuente prácticamente inagotable de materia prima para las industrias orientadas a la síntesis de productos químicos a partir dióxido de carbono capturado (CO₂) (Perry & O'Brien, 2011; Wang et al., 2011; Songolzadeh et al., 2012; Yu et al., 2012; Creamer & Gao, 2016). Dentro de las múltiples alternativas para la reutilización del dióxido

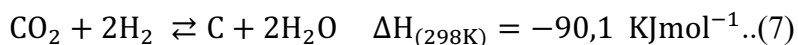
de carbono, la reacción de metanación se destaca como una opción viable y prometedora (Peters et al., 2019; Chauvy et al., 2021). Esta reacción permite transformar un gas residual en una fuente de energía renovable en forma de metano (CH₄), ayudando a satisfacer la creciente demanda energética y a mitigar el impacto ambiental del exceso de emisiones de CO₂ (Supaokit et al., 2025).

La metanación es una reacción altamente exotérmica y selectiva, que puede llevarse a cabo en un amplio rango de condiciones operativas, típicamente entre 150 °C y 400 °C y presiones que oscilan desde atmosférica hasta 100 bar (Schiebahn et al., 2015; Götz et al., 2016). Estas condiciones favorecen la conversión de CO₂ en metano mediante la reacción de Sabatier:



Sin embargo, junto con la reacción principal de metanación, pueden producirse diversas reacciones secundarias no deseadas que afectan la selectividad y estabilidad del proceso. Entre ellas se incluyen la formación de carbono o deposición de coque (Ecuación 2), la reacción inversa de desplazamiento gas-agua (reverse water-gas shift) (Ecuación 3), las reacciones inversas de Boudouard (Ecuación 4), el craqueo del metano (Ecuación 5), así como la reducción del monóxido de carbono (Ecuación 6) y la reducción directa del dióxido de carbono (Ecuación 7) (Gao et al., 2012; Götz et al., 2016; Tada et al., 2017; Varandas et al., 2024).





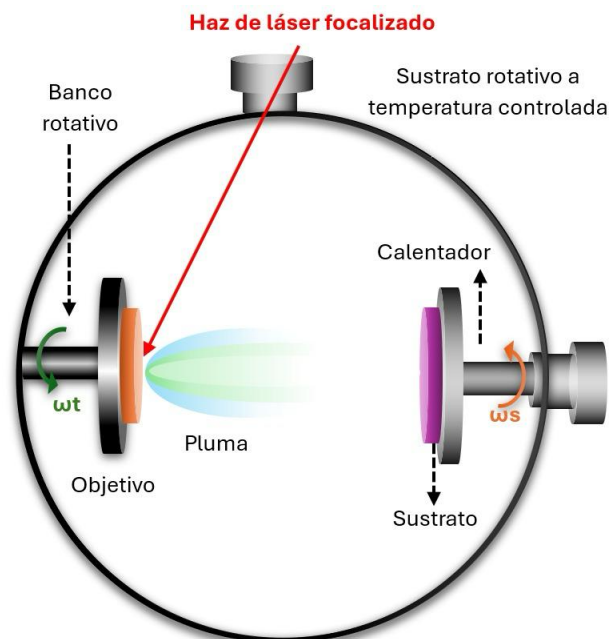
En la reacción de metanación se emplean catalizadores con fases activas compuestas por metales nobles de los grupos 6, 7 y 8, como rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd) y platino (Pt), reconocidos por su alta actividad y selectividad hacia la formación de metano (CH₄) (Rönsch et al., 2016; Younas et al., 2016; Ashok et al., 2020). Sin embargo, si bien estos metales muestran un comportamiento prometedor, con baja formación de coque, sus elevados costos, especialmente los asociados a sus sales precursoras, limitan su viabilidad para aplicaciones a escala industrial (Ashok et al., 2020). En respuesta a esta limitación, el níquel (Ni) ha surgido como una alternativa promisoriosa para la metanación, debido a su alta conversión y selectividad hacia metano (Cao et al., 2016; Darouhegi et al., 2017; Zhang et al., 2017; Fatah et al., 2020; Karam et al., 2020). Además de su buen desempeño catalítico, el níquel es significativamente más económico y abundante que los metales nobles, lo que lo convierte en una opción más adecuada para procesos industriales a gran escala. Diversos estudios han demostrado que los catalizadores de níquel soportados en alúmina presentan altas conversiones y elevadas selectividades en la metanación de CO₂, lo que los posiciona como una opción eficiente y prometedora para esta reacción (Darouhegi et al., 2017; Song et al., 2017; Karam et al., 2020; Yin et al., 2024).

A pesar de contar con catalizadores eficientes, los métodos convencionales de síntesis de estos materiales, como la impregnación, coprecipitación, precipitación homogénea y sol-gel, entre otros (Matatov-Meytal et al., 2000; Haas-Santo et al., 2001; Lin et al., 2009; Qian et al., 2010; Ray & Deo, 2017), implican alto consumo energético, uso de solventes peligrosos y múltiples etapas que generan un impacto ambiental significativo (Haas-Santo et al., 2001). Por ello, es necesario explorar métodos de síntesis más sostenibles que reduzcan la generación de residuos durante la preparación de estos materiales. Dentro de las alternativas sostenibles para la síntesis de materiales

catalíticos, los métodos físicos se presentan como opciones viables gracias a su bajo consumo energético y su reducida o incluso nula generación de residuos (Ertl et al., 1997; Haas-Santo et al., 2001; Mu et al., 2003; Mougenot et al., 2011; Lu et al., 2017). Una técnica destacada en este grupo es la deposición por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), la cual consiste en una deposición directa de un metal (blanco) sobre diferentes sustratos con un uso mínimo de metal, lo que permite obtener recubrimientos con alta pureza, morfología controlada y una excelente uniformidad (Senkan et al., 2006; Jiang et al., 2009; Karakhanov et al., 2013).

La deposición por láser pulsado (PLD) consiste en la ablación de un blanco sólido mediante pulsos láser de alta fluencia, lo que genera la vaporización de una pequeña porción del material y la formación de una pluma de plasma. Este material ablacionado es posteriormente depositado sobre un sustrato, usualmente de geometría plana, tal como se muestra en la Figura 1 (Dietsch et al., 1995).

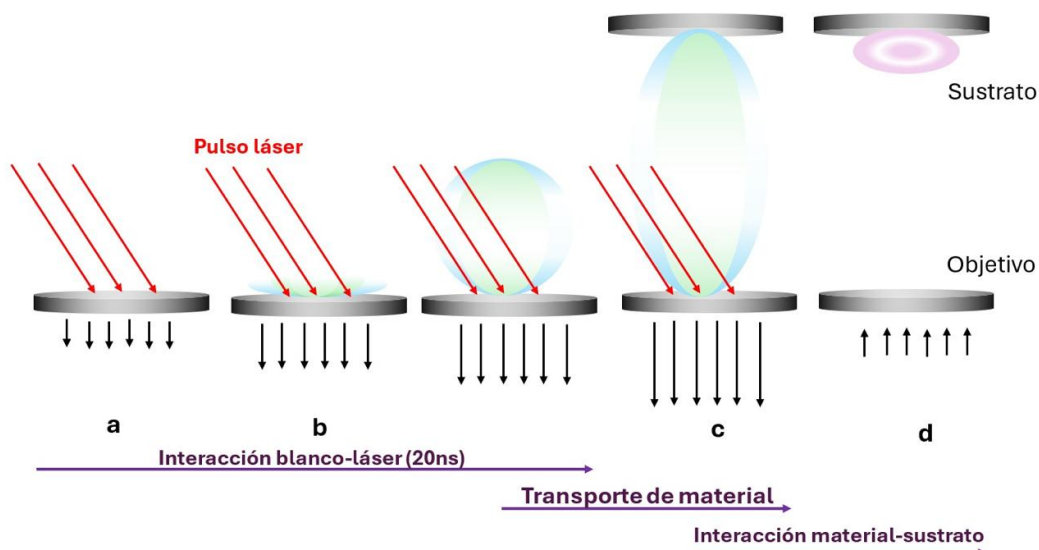
Figura 1. Cámara de preparación de materiales por deposición por láser pulsado (PLD).



Representación de un sistema PLD para fabricar películas delgadas

La Figura 2 ilustra esquemáticamente las etapas del proceso de PLD, el cual se puede dividir en 4 etapas. En la primera etapa (a), un haz láser de alta energía incide sobre la superficie del blanco u objetivo generalmente metálico, iniciando la interacción con el material sólido. Posterior a esto ocurre una interacción blanco-láser (b), en un intervalo de aproximadamente 20 ns. Durante este intervalo, la alta densidad de energía del pulso láser provoca la absorción de energía en la superficie del blanco, generando un calentamiento rápido, fusión y vaporización del material superficial. Este proceso da origen a la formación de una pluma de plasma. Después de esta etapa, se produce el transporte de material (c). La pluma de plasma se expande de manera adiabática desde la superficie del blanco hacia el sustrato. Finalmente, ocurre la interacción material-ablacionado-sustrato (d). Las especies que conforman la pluma impactan la superficie del sustrato y se condensan, formando progresivamente la película delgada. Este proceso puede incluir fenómenos de nucleación, difusión superficial y crecimiento de capas (Bachi, 2017).

Figura 2. Representación esquemática del proceso de deposición por láser pulsado (PLD).



En cuanto al uso del PLD para aplicaciones catalíticas, diversos autores han reportado un alto rendimiento de materiales sintetizados por esta técnica. Patel et al. (2007a, 2007b) observaron que catalizadores Pd/C y nanopartículas de Co soportadas en una película de B superaron a sus equivalentes comerciales en la hidrólisis de NaBH₄, gracias a una mejor dispersión metálica.

Karakhanov et al. (2013) reportaron nanopartículas de Pd de ~4 nm uniformemente dispersas sobre fibras de carbono, manteniendo alta área superficial y mostrando excelente rendimiento en la semihidrogenación de fenilacetileno. Jiang et al. (2009) demostraron que soportes como nanotubos de carbono favorecen una menor dispersión y mayor actividad de Pd y Pt en la hidrogenación de o-CNC, alcanzando conversiones >70 % y selectividad del 96 %. Senkan et al. (2006) evaluaron catalizadores bimetálicos y trimetálicos preparados por PLD para oxidación selectiva, donde Rh/TiO₂ con partículas de 3 nm mostró el mejor rendimiento, incluso superior a muestras preparadas por impregnación. Rousset et al. (2001) también obtuvieron Pd, Pt y Pd-Pt soportados en Al₂O₃ con alta dispersión y rendimientos catalíticos comparables a métodos químicos, destacando la uniformidad y eficiencia de PLD.

A pesar de los estudios existentes sobre la síntesis de catalizadores mediante PLD, los reportes sobre el desarrollo de catalizadores basados en níquel preparados por esta técnica para la metanación de CO₂ son aún escasos. Esta limitación deja abierta una oportunidad de investigación orientada a explorar cómo los parámetros de deposición influyen en la dispersión del Ni, su estado de oxidación y el desempeño catalítico en términos de actividad, selectividad y estabilidad.

Partiendo de lo anteriormente expuesto, en la presente investigación se estudió la influencia de las condiciones de ablación láser, específicamente la variación de la energía del láser y el tiempo de ablación, en la síntesis de catalizadores a base de níquel mediante la técnica de deposición por láser pulsado. El objetivo fue evaluar cómo estas variables afectan la dispersión, morfología y

tamaño de partícula de la fase activa depositada sobre un soporte de alúmina, así como su desempeño catalítico en la reacción de metanación de CO₂. En este sentido, se compararon diferentes combinaciones de fluencia láser y tiempos de exposición, buscando establecer una correlación directa entre las condiciones de síntesis y las propiedades estructurales y catalíticas de los materiales sintetizados.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Estudiar la influencia de la síntesis de catalizadores de níquel preparados mediante la técnica de plasma por láser pulsado en la reacción de metanación de dióxido de carbono.

1.2. Objetivos Específicos

Sintetizar catalizadores de níquel por medio de la técnica de plasma por láser pulsado con la finalidad de obtener materiales activos en la reacción de metanación de dióxido de carbono.

Analizar el efecto de las variables de la síntesis a través de las características morfológicas y fisicoquímicas del catalizador a fin de establecer el comportamiento catalítico del material.

Determinar si la síntesis de catalizadores de níquel obtenidas con la técnica de plasma por láser pulsado es una alternativa viable para la metanación de dióxido de carbono.

2. Sección experimental

En esta sección se describe el protocolo de preparación de los materiales y se presentan las técnicas de caracterización utilizadas. Además, se hace una descripción del procedimiento y las condiciones de operación empleadas durante la evaluación catalítica y las métricas utilizadas para presentar los resultados.

2.1. Calibración y ajuste del sistema para deposición por láser pulsado

Para el desarrollo de este proyecto, la primera etapa consistió en la implementación y puesta a punto del sistema de deposición por láser pulsado (PLD). Esto implicó el ensamblaje y calibración de los componentes principales, como lo son la cámara de deposición de alto vacío, donde se realiza el proceso de ablación y deposición, el sistema de vacío con estaciones de bombeo

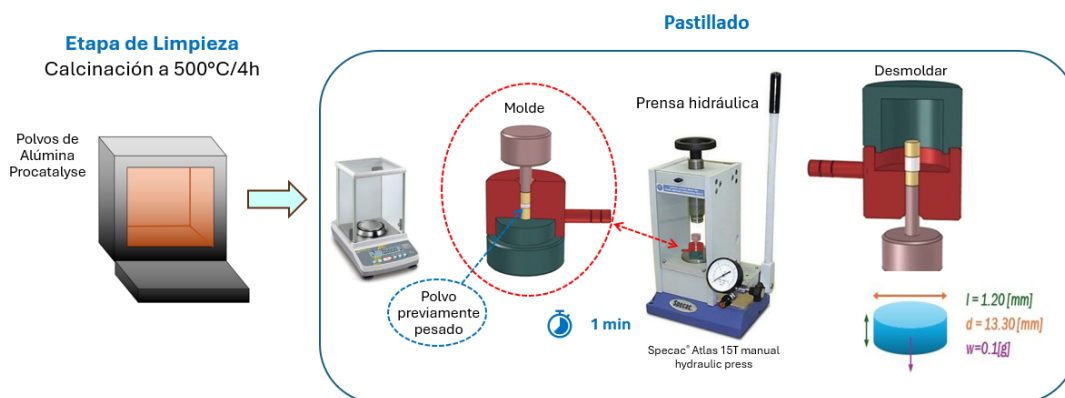
Debido a esta limitación, fue necesario replantear la estrategia de síntesis, optando compactar el polvo de alúmina en forma de pastillas, para evitar daños en el sistema de bombeo.

2.2. Preparación de los materiales

2.2.1. Catalizadores Ni/ γ -Al₂O₃ en polvo

Para la preparación de los catalizadores se empleó alúmina en polvo (Procatalyse, grado comercial) y un blanco de níquel con una pureza del 99,9%. Previamente, el polvo de alúmina fue calcinado a 500 °C durante 4 horas y, posteriormente, se conformaron pastillas de 13.3 mm de diámetro y 1.2 mm de espesor mediante la aplicación de una presión de 2 toneladas en una prensa hidráulica SPECAC (Figura 4).

Figura 4. Pretratamiento del soporte antes de la impregnación de Ni mediante PLD.

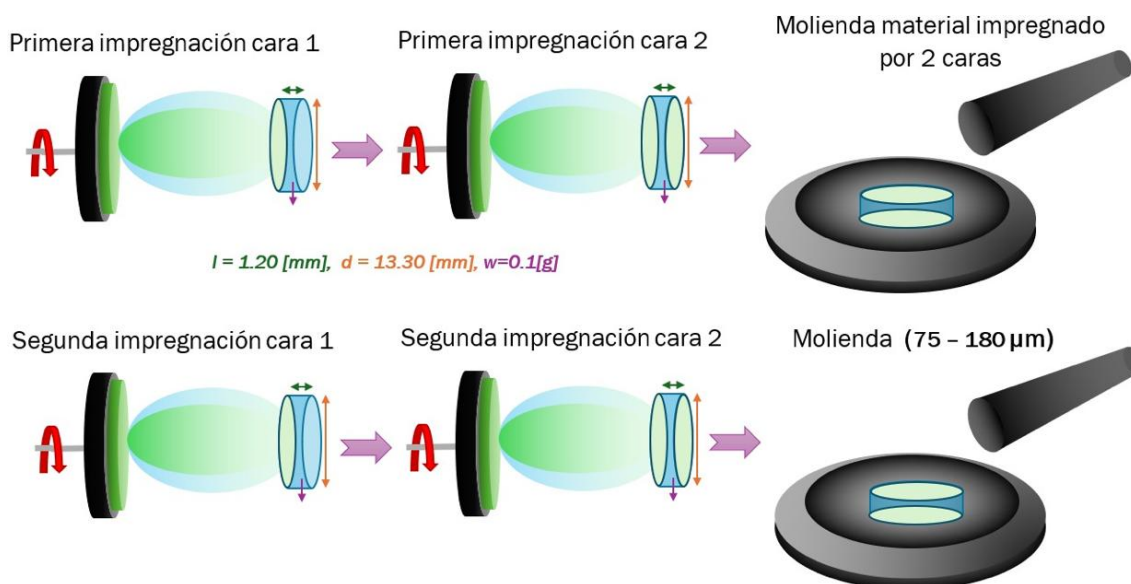


Para la deposición del metal se realizó la ablación de un blanco de Ni metálico giratorio (a 14 rpm) utilizando el tercer armónico de un láser Nd: YAG (Q-smart 850, Quantel), 355 nm. La muestra se encontraba ubicada en una cámara de acero inoxidable a temperatura ambiente y una presión de vacío del orden de 7×10^{-6} Pa, alcanzada con la ayuda de una bomba turbomolecular. El haz láser se enfocó a 45° sobre el blanco de Ni. La frecuencia de repetición del láser pulsado

fue de 10 Hz con un ancho de pulso de 20 ns. Con el fin de tener materiales con alta carga metálica, se implementó una estrategia de impregnación secuencial mediante PLD. En una primera etapa, la pastilla de soporte fue impregnada por ambas caras, asegurando exposición homogénea al flujo de partículas metálicas. Posteriormente, el material fue triturado o molido para exponer nuevas superficies activas y permitir una segunda impregnación, nuevamente por ambas caras, logrando así una mayor incorporación de níquel.

Una vez finalizado este proceso, el material fue macerado y tamizado, obteniendo un tamaño de partícula en un rango entre 75 y 180 μm , adecuado para las etapas posteriores de caracterización y evaluación catalítica. El procedimiento se esquematiza en la Figura 5.

Figura 5. Preparación de materiales Ni(X)(Y)/Al₂O₃ ^D.



Los materiales se nombraron como Ni(X)(Y)/Al₂O₃ donde X hace referencia a la energía utilizada para la impregnación del Ni y Y al tiempo de ablación del blanco de Ni. Adicionalmente, se les incorporó la letra D para indicar que el material se encontraba el polvo tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Identificación de los materiales Ni(X)(Y)/Al₂O₃ en polvo.

Catalizador en Polvo	Tiempo [min]	Energía [mJ]
Ni(300)(9)Al ₂ O ₃ ^P	9	300
Ni(300)(7)Al ₂ O ₃ ^P	7	300
Ni(300)(5)Al ₂ O ₃ ^P	5	300
Ni(200)(9)Al ₂ O ₃ ^P	9	200
Ni(200)(7)Al ₂ O ₃ ^P	7	200
Ni(200)(5)Al ₂ O ₃ ^P	5	200

2.2.3. Catalizadores Ni/γ-Al₂O₃ en pastilla

Se prepararon catalizadores de Ni (X)(Y)/Al₂O₃ en forma de pastilla. El procedimiento de síntesis fue el mismo descrito en la sección 2.1.1, diferenciándose únicamente en que, tras la deposición por PLD, las pastillas de alúmina no fueron trituradas ni tamizadas, sino empleadas directamente, con el fin de determinar con mayor precisión las propiedades estructurales y el estado químico superficial, ya que se aseguraba la presencia de níquel en la superficie del soporte.

Haciendo uso de la nomenclatura previamente descrita en la sección 2.2.1 se incorporó la letra P para indicar que el material se encontraba en forma de pastilla.

2.2.4. Catalizador Ni/γ-Al₂O₃ por impregnación húmeda

Se sintetizó un catalizador de referencia usando impregnación húmeda. Para tal fin, se usó nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich 99.9%) para impregnar una cantidad de Ni teórica de 5 %p/p sobre alúmina. El volumen de solución usado se calculó usando 6 veces el volumen de poro del soporte (0,67 cm³/g). Posterior a la impregnación, el catalizador se calcinó en flujo de aire a 100 mL/min de aire cero (Messer, 99.99%) durante 4 h. El material

preparado se nombró como Ni(H)/Al₂O₃, donde la H hace referencia al método de impregnación utilizado para su preparación.

2.3. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

2.3.1. Morfología y composición de los catalizadores

El contenido total de Ni en el catalizador se determinó mediante absorción atómica (AA), llevada a cabo en el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales (GIMBA) de la Universidad Industrial de Santander. Se usó un equipo Agilent SPECTRA 240 S operando en modo llama. Para el análisis se digitaron ~ 0,1000 g de cada muestra usando 3 mL de agua tipo I, 2 mL de ácido nítrico (HNO₃, Merck 99,5 %) y 2 mL de ácido fluorhídrico (HF, Merck 40 %) a 60 °C.

La morfología de los materiales se evaluó mediante la toma de imágenes con un microscopio electrónico de barrido (MEB). Las mediciones de MEB se realizaron en un instrumento FEI Quanta 650 FEG operado a un voltaje de aceleración de 15 kV. Las muestras analizadas se colocaron sobre cinta adhesiva de carbono y se recubrieron con oro para mitigar los efectos de carga diferencial durante las pruebas. Además, se realizó espectroscopía de energía dispersiva (EDS) sobre algunas partículas de los materiales analizados por MEB con un detector EDAX APOLO X, cuya resolución fue de 126,1 eV (línea Mn K α).

2.3.2. Propiedades texturales

La porosidad de los materiales se evaluó tras medir las isothermas de adsorción-desorción del N₂ a -196 °C. Para estas mediciones, se pesaron muestras de aproximadamente 0,1500 g de cada material en celdas de 9,00 mm de diámetro fabricadas con vidrio de borosilicato

(Micromeritics). Tras el pesaje, las celdas se colocaron en una unidad de desgasificación (Vac Prep 061, Micromeritics) y se calentaron durante 2 h a 300 °C para eliminar los gases adsorbidos. La duración del proceso de desgasificación se definió tras comprobar que el vacío en las celdas alcanzaba aproximadamente 0,05 mbar. El peso de las muestras desgasificadas se registró y se utilizó como dato de entrada para el registro de las isotermas de adsorción-desorción. Las isotermas de cada muestra se midieron en un instrumento 3FLEX™ (Micromeritics). Los datos se registraron en el rango de presión relativa (P/P₀) entre 0,0025 y ~0,9900, utilizando un tiempo de equilibrio de 10 s. El volumen poroso total y la distribución del tamaño de poro se calcularon mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951) utilizando el software MicroActive® incluido con el instrumento. Sin embargo, la distribución obtenida solo puede considerarse con fines comparativos, ya que el software se limita a poros con geometría cilíndrica. Además, la superficie específica total (SSA BET) de los sólidos se estimó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). La selección de los puntos experimentales utilizados para los cálculos de SSA BET se realizó tras aplicar la transformada de Rouquerol (Rouquerol, Llewellyn, & Rouquerol, 2007).

2.3.3. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de los materiales se evaluaron mediante difracción de rayos X (DRX). Las mediciones se realizaron en un difractómetro BrukerD8 Advanced - Davinci equipado con una fuente de radiación Cu-K_α y un detector Lineal LynxEye. Los patrones de difracción se registraron entre $2\theta = 2,0$ y 70° , con un tiempo de paso de 0,6 s, lo que corresponde a un paso de 2θ de $0,02035^\circ$.

Los materiales también fueron caracterizados mediante espectroscopía RAMAN para estudiar la estructura de la fase metálica. Los espectros se registraron mediante 40 barridos en un

rango de 30 a 1700 cm², con un paso de 1,85 cm², con un espectrómetro confocal Raman LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific). La potencia del láser del instrumento se fijó en 80 mW. El tiempo total de adquisición para el registro de los espectros dependió de la intensidad de la radiación dispersa y osciló entre 10 y 500 s. La resolución del instrumento fue de 1 cm², el tamaño del orificio de apertura de 50 μm y el tamaño de la rejilla de 600 ranuras/mm. Las muestras se caracterizaron en estado fresco, después del tratamiento de reducción.

2.3.4. Reducibilidad de los materiales

La reducibilidad de los materiales se determinó mediante perfiles de reducción a temperatura programada (TPR). Las pruebas se realizaron en un sistema CATLAB acoplado a un espectrómetro de masas QGA (MS) (Hiden Analytical). El MS estaba equipado con un detector interno de doble multiplicador de electrones (SEM) y un detector Faraday, así como con una interfaz de muestreo de precisión con capilar calentado de entrada de cuarzo (QIC). Se cargaron muestras de aprox. 0,1000 g en un tubo de cuarzo (1,0 cm de diámetro interior) y se pretrataron con un flujo de Ar de 50 mL/min a 120 °C durante 1 h y, posteriormente, a 300 °C durante 2 h. Tras enfriar a 50 °C, el reactor se alimentó con una mezcla de H₂ al 2 % vol. en Ar (50 mL/min) mientras se aumentaba la temperatura a 5 °C/min hasta 850 °C. El consumo de hidrógeno y la producción de agua se monitorizaron en línea con el MS. Para la cuantificación se utilizaron los factores de sensibilidad proporcionados por la biblioteca Hiden QMS.

2.3.5. Estado químico de la superficie

El estado químico de las especies en superficie se evaluó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los experimentos XPS se grabaron usando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS marca SPECS. La plataforma está provista de un

analizador de energía PHOIBOS 150 y un detector 2-CMOS. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución.

Los catalizadores en polvo se montaron sobre cinta conductora de cobre en portamuestras metálicos de acero inoxidable para el análisis y provistos por el fabricante SPECS. Estos portamuestras están conectados eléctricamente al espectrómetro. Para los catalizadores en pastilla se caracterizaron en estado fresco tras la síntesis y luego, después de un tratamiento de reducción con hidrógeno (50 mL/min) a 400 °C durante 3 h en una celda de tratamientos anexa a la plataforma.

En cada análisis se grabaron los espectros de C1s, O1s, Al2p, Al2s, Ni2p. Al final de los análisis se grabó la región de C1s para verificar la ausencia de carga superficial.

En cuanto a los espectros de alta resolución se realizó la deconvolución mediante el programa CasaXPS (Casa Software Ltd.) (Fairley, 2013) utilizando la biblioteca SPECS Prodigy-Acenteno provista con valores R.S.F. (Response Sensitivity Factor) determinados por el fabricante. Se empleó una línea base Shirley para la sustracción del background. La escala de energía de enlace (BE) se corrigió tomando como referencia el componente C-(C,H) del pico C 1s a 284,8 eV.

2.4. Evaluación Catalítica

La evaluación del comportamiento catalítico de los materiales se dividió entre las pruebas realizadas a los catalizadores en polvo y aquellas hechas con los materiales en pastilla. Los ensayos

catalíticos de las muestras en polvo se realizaron en un microreactor de lecho fijo flujo continuo CATLAB acoplado a un espectrómetro de masas (QGA Gas Analyzer, Hiden Analytical). Para cada reacción se usó un lecho de 0.9 cm³ compuesto de ~0.1000 g catalizador y ~0.2280 g de cuarzo, ambos con una granulometría de 75-180 μm. Antes de cada reacción, el catalizador se secó con 50 mL/min de Ar por 90 min a 150 °C. Posteriormente, se redujeron in situ a 400 °C en 50 mL/min Ar (30 %v/v H₂) por 3 h. Finalmente, la reacción se llevó a cabo a 260, 320 y 360 °C. El sistema se mantuvo por 2 h en cada temperatura y el aumento de la temperatura se llevó a cabo a 5 °C/min en 50 mL/min Ar. El alimento de la reacción consistió en una mezcla 4:1 de H₂:CO₂, He como estándar interno y Ar como gas de arrastre, manteniendo presiones parciales de CO₂ = 12.7 mbar, H₂ = 50.7 mbar, He = 66.7 mbar y Ar = 870 mbar. La conversión de los reactivos se estimó mediante la ecuación 8, de acuerdo con lo reportado por Velasco-Rozo et al. (2021). Las reacciones se llevaron a cabo a conversiones bajas (<15 %) para disminuir el posible efecto de limitaciones de transferencia de masa y energía (Garcia-Sanchez et al., 2023).

$$X_r = \frac{\frac{I_r^0}{I_{He}^0} - \frac{I_r}{I_{He}}}{\frac{I_r^0}{I_{He}^0}} \quad (8)$$

Donde, I_r^0 y I_{He}^0 son las intensidades de señal en el alimento para el reactivo y el estándar interno, respectivamente. I_r y I_{He} son las intensidades de señal para los reactivos y el estándar interno durante la reacción, respectivamente.

Para el análisis de las muestras en pastilla, se empleó una celda acoplada a la plataforma XPS/ISS/UPS de la marca SPECS. Cada pastilla, con un peso de 0,1 g, fue montada sobre un portamuestras equipado con una termocupla, lo que permitió monitorear la temperatura de la muestra durante el experimento. Previo al experimento, las pastillas fueron secadas bajo un flujo de argón (Ar) durante 90 minutos, y posteriormente reducidas a 400 °C bajo un flujo de hidrogeno

(H₂) de 50 mL/min durante una hora. Las condiciones de reacción en este sistema fueron similares a las utilizadas en el reactor de lecho fijo de flujo continuo, empleando una alimentación compuesta por una mezcla de H₂:CO₂ en proporción 4:1, similar al procedimiento aplicado en el reactor de lecho fijo utilizado para las muestras en polvo, El seguimiento de los productos de reacción se hizo haciendo uso de un espectrómetro de masas de cuadrupolo e-Vision MKS.

3. Resultados y discusión

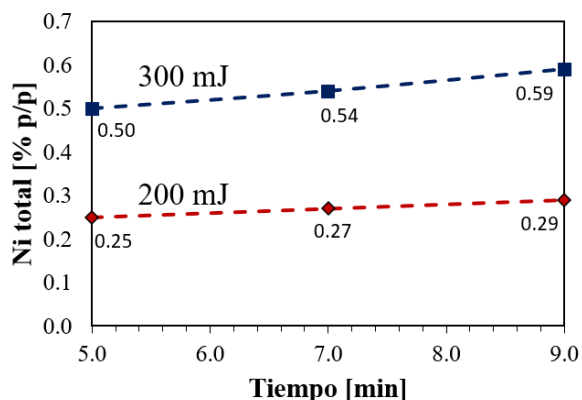
En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización y evaluación de los catalizadores sintetizados, y se discute cómo sus características fisicoquímicas incluyendo morfología, composición, propiedades texturales, estructurales, reducibilidad y estado químico superficial influyen en la actividad catalítica en la reacción de metanación de CO₂.

3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

3.1.1. Morfología y composición de los catalizadores

En la Figura 5 se presentan los porcentajes de níquel (Ni) impregnados sobre las muestras en polvo mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) usando las diferentes condiciones de síntesis: energía del láser (200 y 300 mJ) y el tiempo de depósito (5, 7 y 9 min).

Figura 6. Porcentaje de Ni impregnado en los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D preparados por PLD.



Los resultados evidencian una clara correlación entre las variables de deposición y el contenido metálico. En primer lugar, una mayor energía de ablación favorece la transferencia de Ni desde el blanco hacia el soporte, aumentando su concentración para un mismo tiempo de deposición; por ejemplo, a 5 min el contenido de Ni pasó de 0.25 % p/p (200 mJ) a 0.50 % p/p (300 mJ). En segundo lugar, al mantener constante la energía, un mayor tiempo de deposición también incrementa el contenido metálico; a 200 mJ el Ni aumentó de 0.25 % p/p a 0.29 % p/p entre 5 y 9 min, mientras que a 300 mJ pasó de 0.50 % p/p a 0.59 % p/p en el mismo intervalo de energía. En consecuencia, el catalizador Ni(300)(9)/Al₂O₃ presentó el mayor contenido de níquel depositado, lo que refleja la relación directa entre la energía de ablación, el tiempo de deposición y la cantidad de Ni incorporado al soporte.

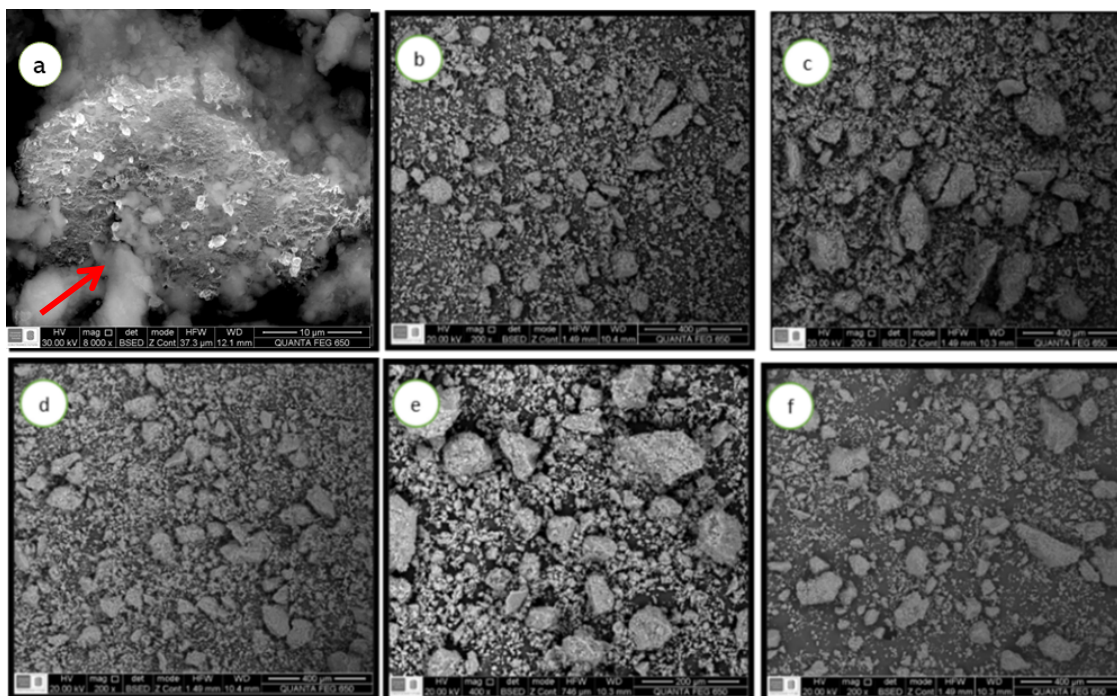
Koda et al. (2019) demostraron que un incremento en la energía de deposición de níquel mediante PLD genera cambios significativos en el espesor y la densidad de las estructuras columnares, lo que confirma que la variación de la fluencia láser permite un control directo sobre la cantidad de material depositado. Asimismo, Rizwan et al. (2021) observaron que la potencia del láser influye en la microestructura cristalina y favorece el incremento del contenido metálico a medida que se prolonga el tiempo de exposición. Finalmente, Ci et al. (2023) reportaron que la optimización de los parámetros de deposición láser se traduce en una mayor eficiencia del proceso, destacando que energías de pulso más elevadas incrementan la cantidad de material transferido al sustrato. Estos resultados, que evidencian un aumento gradual en el porcentaje de níquel impregnado al incrementar la energía de ablación y la duración del depósito, son consistentes con los mostrados en la impregnación de Ni en polvos de alúmina realizada en este trabajo.

Por su parte, el catalizador preparado mediante impregnación húmeda presentó una concentración de 3 % p/p, determinada mediante absorción atómica. Aunque esta carga metálica

es relativamente baja, diversos estudios han reportado que incluso a bajas concentraciones es posible observar la metanación del dióxido de carbono, con una gran cantidad de productos intermediarios como CO (Daroughegi et al., 2017; Song et al., 2017).

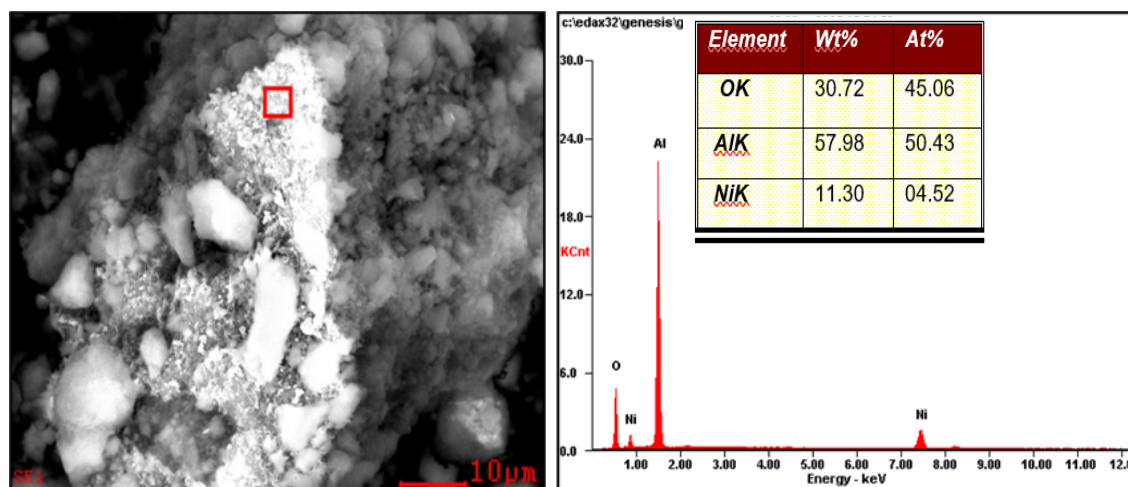
En cuanto a las características morfológicas de los materiales, la Figura 7 muestra las micrografías MEB de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃D sintetizados mediante deposición láser pulsada (PLD). En la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃D (Figura 7a) se identifica de forma clara la presencia de partículas metálicas de níquel de gran tamaño depositadas sobre la superficie del soporte. En contraste, en los demás materiales (Figuras 7b–f) no se evidenció de manera directa la presencia de partículas de Ni, lo que puede atribuirse a la baja carga metálica obtenida bajo condiciones de menor energía (200 mJ) y tiempos de deposición más cortos.

Este comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura, donde se ha documentado que un incremento en la fluencia y energía láser favorece el desprendimiento de mayor cantidad de material desde el blanco, incrementando tanto la concentración como el tamaño de las nanopartículas depositadas (Mahmoud, 2013; Mansoureh & Parisa, 2018). Por el contrario, valores reducidos de energía o tiempos de deposición limitan la cantidad de Ni transferido, dificultando su detección en micrografías (Gondal et al., 2011; Chen et al., 2024).

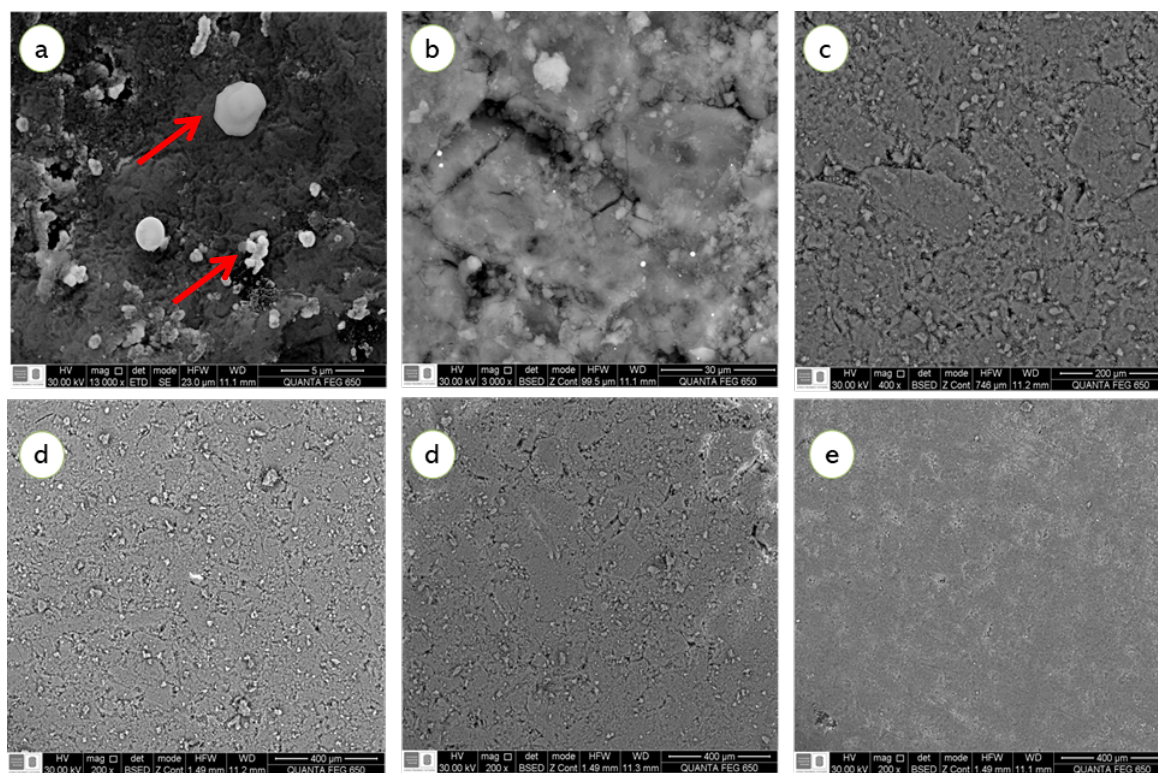
Figura 7. Micrografías MEB de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D sintetizados por PLD.

a) Ni(300)(9)/Al₂O₃^D, **b)** Ni(300)(7)/Al₂O₃^D, **c)** Ni(300)(5)/Al₂O₃^D, **d)** Ni(200)(9)/Al₂O₃^D,
e) Ni(200)(7)/Al₂O₃^D, **f)** Ni(200)(5)/Al₂O₃^D

Complementando estos resultados morfológicos observados en las micrografías MEB, se realizó un análisis elemental EDS tal como se muestra en la Figura 8. Mediante este análisis se pudo confirmar de manera cuantitativa la presencia de níquel para la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^D, confirmando los resultados obtenidos mediante absorción atómica. El espectro EDS muestra señales intensas correspondientes al aluminio y oxígeno característicos del soporte de Al₂O₃, mientras que los picos identificados de Ni evidencian una impregnación efectiva del metal en la superficie. La proporción en peso detectada (11.30% de Ni) es consistente con las condiciones de alta energía y tiempo prolongado de deposición empleadas, que, como se discutió previamente, favorecen tanto la generación de partículas metálicas más abundantes como su presencia en la superficie (Mahmoud, 2013; Sadrolhosseini et al., 2018).

Figura 8. Espectros EDS de la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^D.

Adicionalmente, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) los catalizadores en forma de pastilla Ni(X)(Y)/Al₂O₃^P, con el objetivo de evaluar la presencia de partículas de níquel en la superficie antes de que las muestras fueran maceradas. En la Figura 9 se muestran las micrografías MEB de estas pastillas, preparadas bajo diferentes condiciones de energía de ablación y tiempos de depósito. Los resultados evidencian que las muestras Ni(300)(9)/Al₂O₃^P y Ni(300)(7)/Al₂O₃^P presentan claramente agregados y estructuras prominentes sobre la superficie, que pueden asociarse a la formación de macrogotas de níquel generadas durante el proceso de deposición láser pulsada. Este fenómeno ocurre debido a la eyección de grandes cantidades de material fundidas desde el blanco metálico cuando se utilizan altas energías de ablación y tiempos prolongados, lo que favorece la generación de partículas de mayor tamaño que posteriormente se solidifican sobre el soporte. Este comportamiento ha sido previamente reportado en la literatura, donde se menciona que el aumento de la fluencia láser incrementa la probabilidad de formación de agregados superficiales (Craciun et al., 1998; Bao et al., 2006; Mahmoud, 2013; Chen et al., 2024).

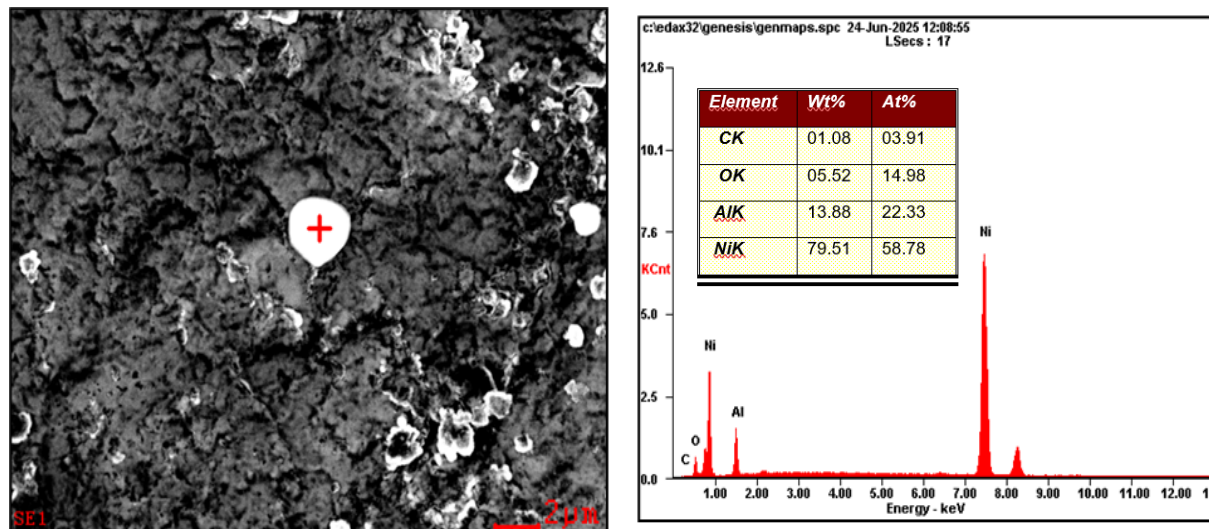
Figura 9. Micrografías MEB de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^P sintetizados por PLD.**a)** Ni(300)(9)/Al₂O₃^P, **b)** Ni(300)(7)/Al₂O₃^P, **c)** Ni(300)(5)/Al₂O₃^P, **d)** Ni(200)(9)/Al₂O₃^P
e) Ni(200)(7)/Al₂O₃^P, **f)** Ni(200)(5)/Al₂O₃^P

Por otro lado, en las muestras preparadas con tiempos de deposición más cortos o energías menores, la superficie se observa notablemente más homogénea y con menor presencia de agregados visibles. Este aspecto sugiere que, bajo estas condiciones, el material depositado se encuentra en cantidades más bajas y con un tamaño de partícula reducido, probablemente en forma de nanopartículas dispersas que no alcanzan a formar macrogotas evidentes a la escala de observación.

El análisis EDS realizado sobre una de las partículas prominentes presentes en la superficie de la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^P (Figura 10) confirmó de manera clara la presencia de níquel aglomerado. El espectro muestra picos intensos correspondientes a este elemento, lo que indica que las estructuras observadas en la micrografía MEB están compuestas principalmente por níquel

depositado durante el proceso de ablación láser pulsada. Este resultado respalda la interpretación de que las condiciones de alta energía y tiempo prolongado de deposición favorecen la formación de macrogotas y agregados metálicos sobre el soporte, tal como se evidenció en las imágenes de la superficie.

Figura 10. Espectros EDS de la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^P.



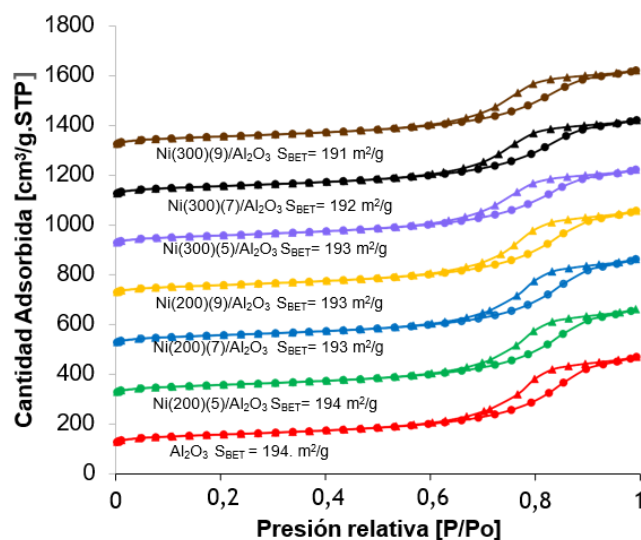
Comparando estos resultados con las micrografías MEB obtenidas de las muestras Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D, se observa un contraste significativo en la morfología y la distribución superficial de las partículas de níquel. En las muestras en polvo, la fragmentación del soporte durante la preparación facilita una dispersión más homogénea de las partículas metálicas, y en algunos casos (como Ni(300)(9)/Al₂O₃^D) se evidenció una alta densidad de nanopartículas bien distribuidas sobre la superficie. Esta dispersión favorece la exposición de los sitios activos, lo cual podría promover la reacción de metanación de CO₂.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que el contenido metálico y la morfología de los catalizadores dependen directamente de las condiciones de deposición. A mayor energía y

tiempo de ablación, se alcanza una mayor carga de Ni, lo que favorece la formación de partículas metálicas visibles en la superficie del soporte. Estos hallazgos son relevantes porque evidencian que, bajo condiciones de deposición de baja energía, el níquel permanece por debajo del umbral de detección, mientras que en condiciones de altas energías se logra una cobertura metálica suficiente para impactar en las propiedades superficiales del material.

3.1.2. Propiedades texturales

La Figura 11 muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los materiales en polvo obtenidos mediante deposición por láser pulsado (PLD), sintetizados a distintas energías y tiempos de deposición. Las curvas obtenidas corresponden a isothermas de tipo IV con histéresis tipo H2, características típicas de materiales mesoporosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015). La presencia del lazo de histéresis tipo H2 sugiere una compleja geometría de poros, posiblemente relacionada con constricciones en la estructura porosa o con cuellos de botella entre los poros (Kruk & Jaroniec, 2001; Rouquerol et al., 2013; Thommes et al., 2015).

Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores Ni(X)(Y) /Al₂O₃^D

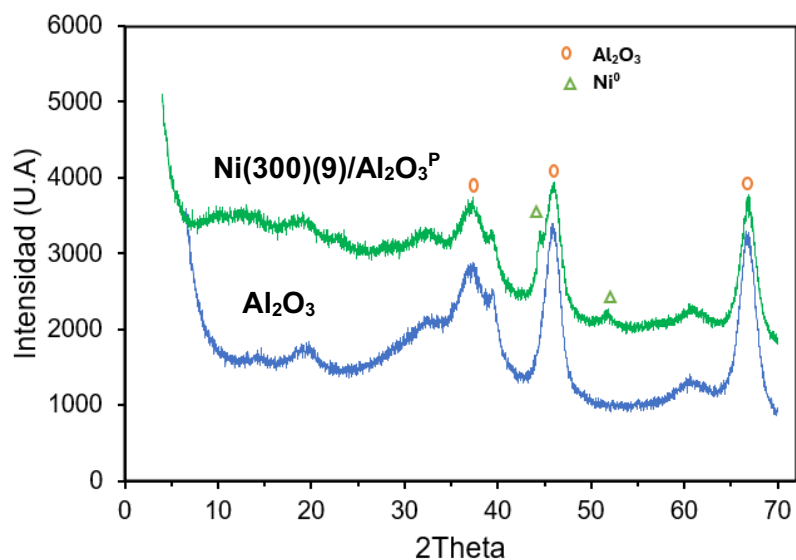
Al comparar las diferentes muestras, se observa que las áreas superficiales BET se mantienen relativamente constantes, dentro del rango de 190 a 194 m²/g. Estas ligeras variaciones pueden atribuirse a la distribución homogénea y baja carga del níquel depositado en el soporte, lo cual es coherente con una alta dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte. Por su parte, la muestra de Al₂O₃, aunque presenta una isoterma con forma similar, muestra un mayor volumen adsorbido a altas presiones relativas. Esta diferencia puede asociarse con variaciones estructurales respecto a los materiales modificados con níquel (Zhang et al., 2005; Rouquerol et al., 2013).

En resumen, los resultados de fisisorción de N₂ indicaron que la incorporación de níquel mediante PLD no produjo cambios significativos en el área superficial, manteniéndose valores similares a los del soporte original. Esto sugiere que las diferencias en el desempeño catalítico se deben principalmente a la distribución y el estado del níquel depositado, más que a alteraciones en las propiedades texturales de la alúmina.

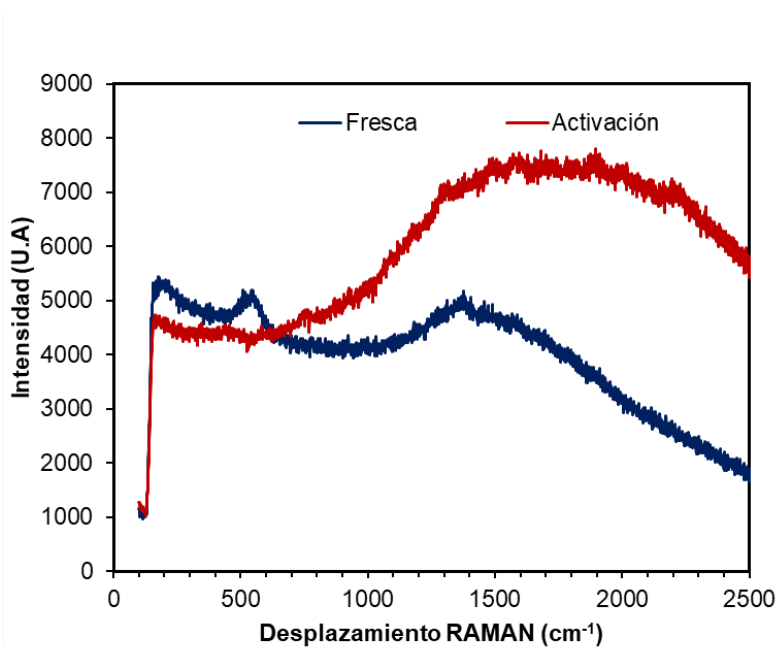
3.1.3. Propiedades estructurales

La Figura 12 presentan los patrones de difracción de rayos X del soporte (Al₂O₃) y del catalizador Ni(300)(9)/Al₂O₃^P. En las muestras en polvo únicamente se identificaron fases correspondientes a la γ -Al₂O₃, sin señales atribuibles al níquel, lo que puede asociarse a un alto grado de dispersión o a tamaños de cristalito demasiado pequeños para ser detectados por DRX (Levin & Brandon, 1998). Este comportamiento es coherente con las micrografías MEB (Figura 6), en las que tampoco se observaron partículas metálicas evidentes en la mayoría de los catalizadores, lo que confirma que la baja carga metálica obtenida dificulta su detección tanto estructural como morfológica.

En contraste, en el caso de los catalizadores en pastilla, solo se logró obtener el difractograma de la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^P, ya que en las demás muestras el espesor de la película depositada resultó insuficiente para la caracterización con la configuración instrumental disponible. El patrón mostró las señales características de la γ -Al₂O₃ en $2\theta \approx 37^\circ$, 46° y 67° (Levin & Brandon, 1998; Yuan et al., 2024), junto con reflexiones adicionales en $2\theta \approx 44.5^\circ$ y 51.8° , correspondientes a los planos (111) y (200) del níquel metálico (Ni⁰) (He et al., 2021), lo cual resulta relevante, ya que el Ni⁰ se asocia con los sitios activos responsables de la hidrogenación del CO₂, paso clave en la reacción de metanación (Daroughegi et al., 2017; Song et al., 2017; Karam et al., 2020; Yin et al., 2024).

Figura 12. Patrones de difracción de alúmina y del catalizador Ni(300)(9)/Al₂O₃^P.

Adicionalmente a los resultados de difracción de rayos X, la Figura 13 muestra los espectros Raman de la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^P, tanto en su estado fresco como después de haber sido sometida a un tratamiento de reducción con H₂ a 400 °C durante 4 horas, realizado in situ en una celda acoplada al espectrofotómetro Raman.

Figura 13. Espectros RAMAN muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^P en estado fresco y reducido.

En el estado fresco, el espectro revela señales en la región inferior a 500 cm⁻¹, atribuibles a las vibraciones del enlace Ni–O, características de la fase NiO (Vuurman et al., 1996). No obstante, en el análisis por difracción de rayos X, no se observaron reflexiones atribuibles a dicha fase. Esta diferencia entre ambas técnicas puede explicarse por la presencia del NiO en forma de nanopartículas altamente dispersas o con tamaño cristalino pequeños, lo cual dificultan su detección por DRX pero que permiten observar sus modos vibracionales mediante espectroscopía Raman (Omarov et al., 2022; Liu et al., 2023).

Posteriormente, tras la etapa de reducción a 400 °C, se observó una disminución significativa en la intensidad de la banda en torno a 500 cm⁻¹, lo que evidencia la conversión de NiO a Ni⁰ (Faid et al., 2020). Esta transformación es deseable, ya que una mayor proporción de Ni⁰ expuesto incrementa la disponibilidad de sitios activos para la hidrogenación de moléculas de CO₂.

En síntesis, tanto los resultados de DRX y Raman permitieron identificar de forma complementaria la presencia de fases de óxido de níquel poco cristalinas o altamente dispersas y evidenciar su transformación a Ni⁰ tras la reducción. Esta información resulta clave para correlacionar la estructura del catalizador con su desempeño catalítico.

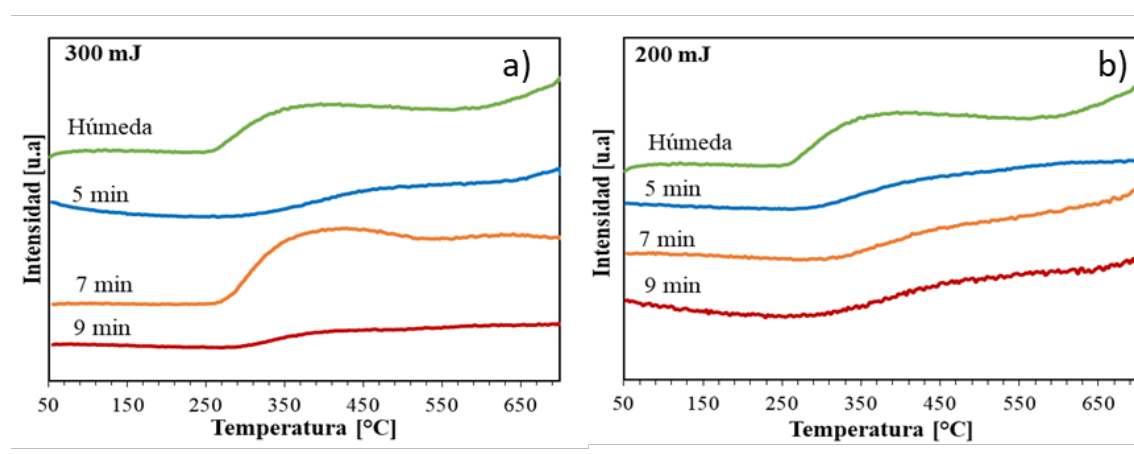
En cuanto a los demás materiales, no fue posible obtener espectros Raman. Esta limitación se atribuye a que no se obtuvieron señales Raman con una relación señal/ruido adecuado para su interpretación.

3.1.4. Reducibilidad

En la Figura 14 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) correspondientes a los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D, sintetizados mediante deposición por láser

pulsado a dos energías de ablación, 300 mJ (a) y 200 mJ (b), con diferentes tiempos de deposición (5, 7 y 9 min), así como para una muestra obtenida por impregnación húmeda utilizada como referencia.

Figura 14. Perfiles TPR de los catalizadores Ni(X)(Y)Al₂O₃^D preparados por PLD a diferentes tiempos de deposición usando a) 300 mJ y b) 200 mJ.



Los resultados muestran que todos los materiales sintetizados por PLD presentan un pico principal de reducción ubicado aproximadamente en 250 °C, asociado a la reducción de NiO a Ni⁰. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura para nanopartículas de NiO bien dispersas sobre soportes de alúmina, lo que indica una interacción relativamente débil entre la fase activa y el soporte y explica la facilidad de reducción a bajas temperaturas (Singh et al., 2015). Estos resultados confirman además la presencia de especies de NiO en todos los catalizadores, aun cuando no fueron detectadas por DRX, lo que sugiere que se encuentran altamente dispersas o en tamaños de cristalito demasiado pequeño tal como se discutió en la sección 3.1.3. Adicionalmente, se observa que la intensidad de la señal disminuye conforme aumenta el tiempo de deposición, lo que sugiere que el incremento en el tiempo de ablación conduce a una mayor aglomeración de las partículas de Ni, reduciendo su área superficial específica y, por tanto, la cantidad de especies

accesibles al agente reductor (Pérez-Hernández et al., 2014). Este efecto es más notorio en las muestras obtenidas a 300 mJ, donde la mayor energía de ablación favorece la formación de una mayor cantidad de Ni depositado, pero también potencia la coalescencia de partículas a tiempos prolongados (Kumar et al., 2012).

Por otra parte, las muestras obtenidas con 200 mJ muestran perfiles de reducción de menor intensidad, lo que puede atribuirse a una menor cantidad de NiO generado sobre el soporte, asociado a la menor energía de ablación utilizada durante la síntesis. Sin embargo, en estas muestras se conserva la presencia del pico característico alrededor de 250 °C, confirmando que, aun con menor energía, la técnica PLD permite depositar especies de NiO susceptibles de reducción (Zhu et al., 2018). Finalmente, la muestra obtenida por impregnación húmeda muestra la mayor intensidad de reducción en ambos casos, lo que indica una mayor cantidad y mejor dispersión de NiO sobre la superficie de la alúmina, en comparación con las muestras sintetizadas por PLD (Boudart, 1995).

3.1.5. Estado químico de la superficie

La Figura 15 muestra los espectros generales obtenidos mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D, y la Tabla 2 presenta la cuantificación elemental de los materiales en polvo preparados por deposición láser pulsada bajo diferentes condiciones de energía (200 y 300 mJ) y tiempos de depósito (5, 7 y 9 min). El análisis superficial revela que la composición está dominada por O (45–49 %) y Al (46–50 %), junto con un pequeño porcentaje de C atribuible a contaminantes adventicios.

Figura 15. Espectros generales de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D.

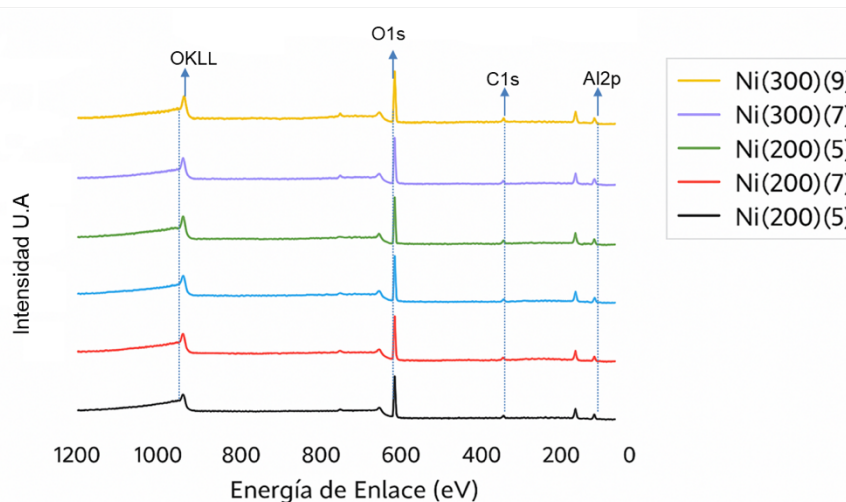


Tabla 2. Cuantificación elemental de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^D.

Catalizador	% Concentración Másica			
	C	O	Al	Ni
Ni(300)(9)/Al ₂ O ₃ ^D	4.61	46.04	48.88	0.47
Ni(300)(7)/Al ₂ O ₃ ^D	5.02	48.03	46.95	ND+
Ni(300)(5)/Al ₂ O ₃ ^D	4.86	45,02	50.12	ND+
Ni(200)(9)/Al ₂ O ₃ ^D	4.32	46.47	49.21	ND+
Ni(200)(7)/Al ₂ O ₃ ^D	5.21	45.26	49.53	ND+
Ni(200)(5)/Al ₂ O ₃ ^D	4.23	47.23	48.54	ND+

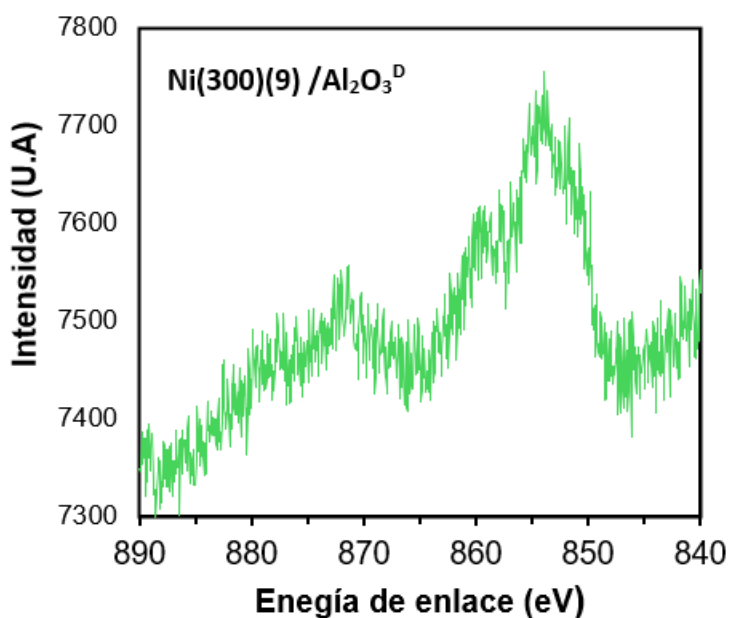
ND+ hace referencia a elemento no detectado por XPS

Respecto a la presencia de Ni en la superficie, únicamente el catalizador Ni(300)(9)/Al₂O₃^D mostró una señal detectable de Ni en forma de NiO mediante XPS (ver Figura 16), con un contenido superficial de 0.47 % p/p. En contraste, en las demás muestras incluyendo aquellas preparadas a 300 mJ con tiempos de 5 y 7 min y todas las sintetizadas a 200 mJ no se detectó Ni por XPS, lo que indica que el contenido superficial se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica o bien que el metal está distribuido en capas internas, no accesibles a la sensibilidad superficial de XPS (~10 nm) (Oswald, 2006). Estos resultados concuerdan con la cuantificación por absorción atómica, donde también se observó que el contenido de Ni aumenta al incrementar

la energía de ablación y el tiempo de depósito, alcanzando un máximo de 0.59 % p/p precisamente en la muestra Ni(300)(9)/Al₂O₃^D.

Adicional a esto, los resultados de MEB-EDS (Figuras 7 y 9) mostraron que únicamente fue posible identificar partículas metálicas de Ni en la superficie del material en Ni(300)(9)/Al₂O₃^D. En conjunto, todas las técnicas convergen en señalar que la combinación de alta energía de ablación (300 mJ) y mayor tiempo de depósito (9 min) no solo incrementa la carga metálica total, sino que también asegura una mayor concentración superficial de Ni, condición crítica para aplicaciones catalíticas en las que la accesibilidad del metal activo es determinante (Koda et al., 2019; Mahmoud, 2013; Sadrolhosseini et al., 2018; Rizwan et al., 2021; Ci et al., 2023).

Figura 16. Espectro de alta resolución Ni2p del catalizador Ni(300)(9)Al₂O₃^D.



Con respecto a la caracterización XPS de los catalizadores en pastilla, la Tabla 3 muestra la cuantificación elemental de los materiales posterior al proceso de síntesis. En ella se puede

apreciar una correlación directa entre el contenido de níquel y las condiciones de deposición empleadas. También se puede observar que los catalizadores preparados con mayor energía de PLD y mayor tiempo de depósito (por ejemplo, Ni(300)(9)/Al₂O₃) exhiben un porcentaje más alto de níquel superficial (62.96%) y un menor contenido relativo de oxígeno y aluminio. A medida que disminuyen la energía y el tiempo de deposición, el contenido superficial de níquel tiende a reducirse, alcanzando valores mínimos en el caso de Ni(200)(5)/Al₂O₃, donde el níquel representa el 58.2% de la composición superficial. Este comportamiento sugiere que mayores energías y tiempos de PLD favorecen la cobertura y dispersión de níquel sobre la superficie del soporte, mientras que en muestras con menores parámetros de deposición se incrementa la cantidad relativa de oxígeno y aluminio detectados (Mazzi et al., 2019). Asimismo, se observa cierta variación en el contenido superficial de carbono, posiblemente atribuible a contaminantes adventicios adsorbidos tras la síntesis.

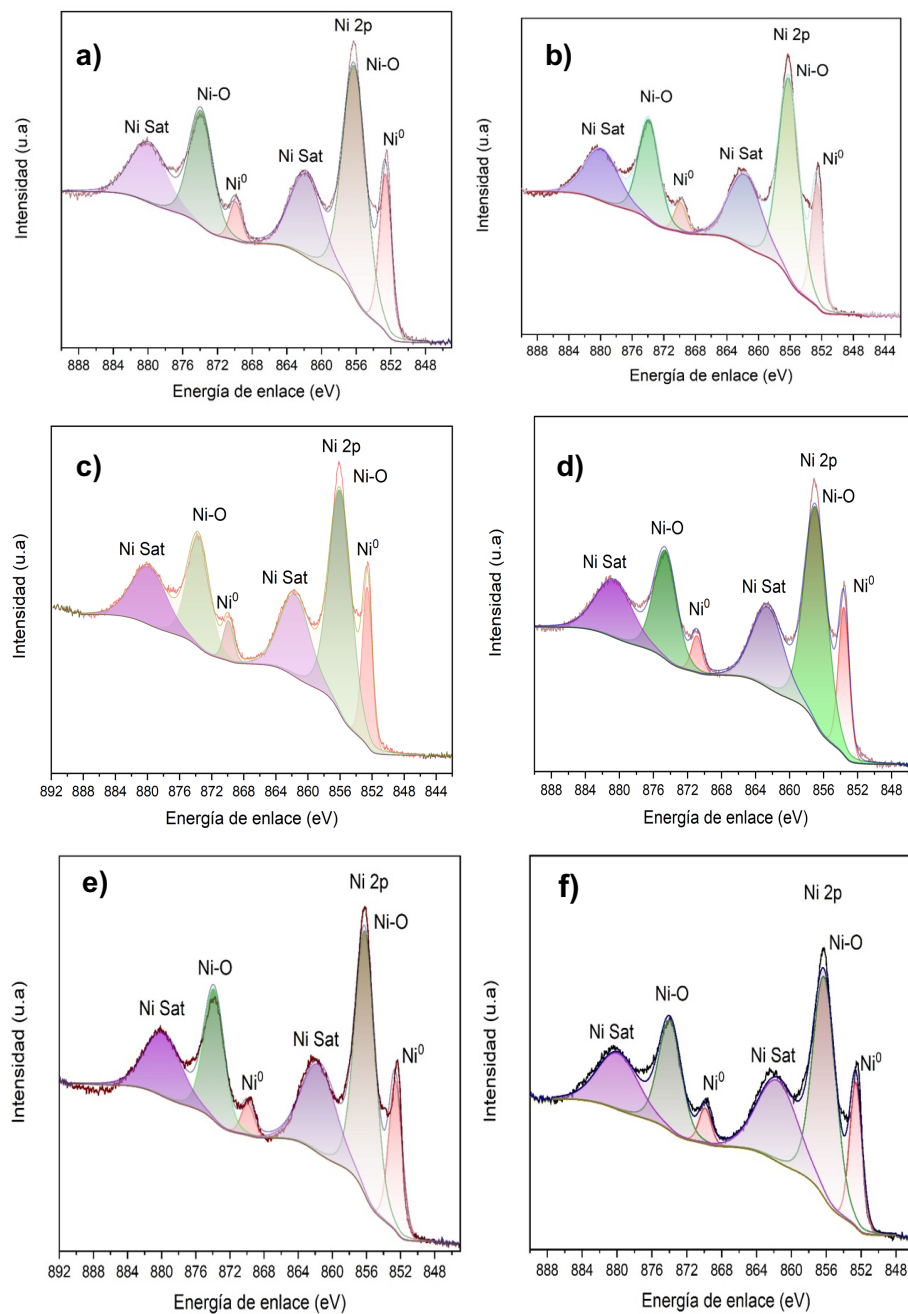
Tabla 3. Cuantificación elemental de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^P

Catalizador	% Concentración Másica			
	C	O	Al	Ni
Ni(300)(9) /Al ₂ O ₃ ^P	3.77	30.15	3.12	62.96
Ni(300)(7) /Al ₂ O ₃ ^P	3.70	30.26	4.12	61.92
Ni(300)(5) /Al ₂ O ₃ ^P	4.89	30.99	4.88	59.24
Ni(200)(9) /Al ₂ O ₃ ^P	4.93	30.87	4.89	59.31
Ni(200)(7) /Al ₂ O ₃ ^P	4.31	31.67	5.66	58.37
Ni(200)(5) /Al ₂ O ₃ ^P	2.93	32.88	5.99	58.20

La Figura 17 muestra los espectros de alta resolución de Ni2p de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^P sintetizados por PLD, y la Tabla 4 presenta la cuantificación de las especies superficiales. En todos los materiales se identificaron señales atribuibles tanto a níquel metálico (Ni⁰) como a especies oxidadas (Ni–O), junto con los picos satélite característicos de Ni²⁺ (Kaichev et al., 2013; Smith et al., 2013). El análisis cuantitativo reveló que el porcentaje de Ni⁰ disminuye

al reducir el tiempo de deposición: de 22.11 % en Ni(300)(9) a 20.46 % en Ni(300)(5). De forma inversa, la proporción de NiO aumenta hasta un máximo de 79.54 % en la muestra con menor tiempo de ablación, lo que sugiere que una mayor duración del proceso no sólo incrementa la masa depositada, sino que también puede limitar parcialmente la oxidación superficial del níquel al generar películas de mayor espesor que reducen la exposición directa al oxígeno (Smith et al., 2013; Chen et al., 2020).

Figura 17. Espectros de alta resolución de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^P sintetizados a 300mJ a diferentes tiempos de ablación.



a) Ni(300)(9)/Al₂O₃^P, **b)** Ni(300)(7)/Al₂O₃^P, **c)** Ni(300)(5)/Al₂O₃^P, **d)** Ni(200)(9)/Al₂O₃^P,
e) Ni(200)(7)/Al₂O₃^P, **f)** Ni(200)(5)/Al₂O₃^P

En el caso de los catalizadores sintetizados a 200 mJ, la fracción de Ni⁰ fue sistemáticamente menor que en sus equivalentes preparados a 300 mJ, alcanzando valores de 20.42 % en Ni(200)(9) y descendiendo hasta 19.67 % en Ni(200)(5), mientras que la proporción de NiO aumentó de manera proporcional. Estos resultados evidencian que una menor energía de ablación favorece la formación de especies oxidadas en superficie, en concordancia con lo descrito en la literatura, donde se ha señalado que condiciones de baja fluencia promueven la generación de películas más delgadas y con mayor susceptibilidad a la oxidación (Jacobs et al., 1994).

Tabla 4. Porcentajes de Ni⁰ y NiO en los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃^P sintetizados a 200 y 300 mJ a diferentes tiempos de ablación.

Catalizador	Atómico %	
	Ni ⁰	NiO
Ni(300)(9) /Al ₂ O ₃ ^P	22.11	77.89
Ni(300)(7) /Al ₂ O ₃ ^P	21.10	78.90
Ni(300)(5) /Al ₂ O ₃ ^P	20.46	79.54
Ni(200)(9) /Al ₂ O ₃ ^P	20.42	79.58
Ni(200)(7) /Al ₂ O ₃ ^P	20.17	79.83
Ni(200)(5) /Al ₂ O ₃ ^P	19.67	79.7

Por otro lado, la presencia constante de señales atribuibles a óxidos de níquel en todas las muestras indica que, independientemente de las condiciones de deposición, ocurre una interacción significativa entre el metal y el oxígeno del soporte Al₂O₃. Esta interacción puede generar especies Ni–O en la interfase, lo cual se ha reportado por diversos autores en materiales soportados y puede desempeñar un papel relevante en la estabilidad y actividad catalítica (Jacobs et al., 1994; Chang et al., 2003; Guo et al., 2018).

En conjunto, los resultados demuestran que tanto la energía como el tiempo de ablación influyen directamente en la proporción relativa de especies metálicas y oxidadas: mayores valores

favorecen una mayor fracción de Ni⁰, mientras que condiciones más bajas incrementan la presencia de Ni–O (Jacobs et al., 1994). Esta tendencia es consistente con lo observado en las secciones 3.1.3 y 3.1.4, donde las propiedades estructurales y de reducibilidad confirmaron que el níquel depositado a altas energías se encuentra en formas metálicas más accesibles, mientras que en condiciones suaves predomina en estados oxidados altamente dispersos.

Las Figuras 18 presentan los espectros de alta resolución de Ni 2p correspondientes a los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃ sintetizados a 300 mJ y 200 mJ, respectivamente, luego del tratamiento de reducción en la *Hight Pressure Cell* (HPC) La comparación de estos espectros con los de las muestras frescas permite evaluar el efecto de la reducción y el estado de oxidación del níquel superficial.

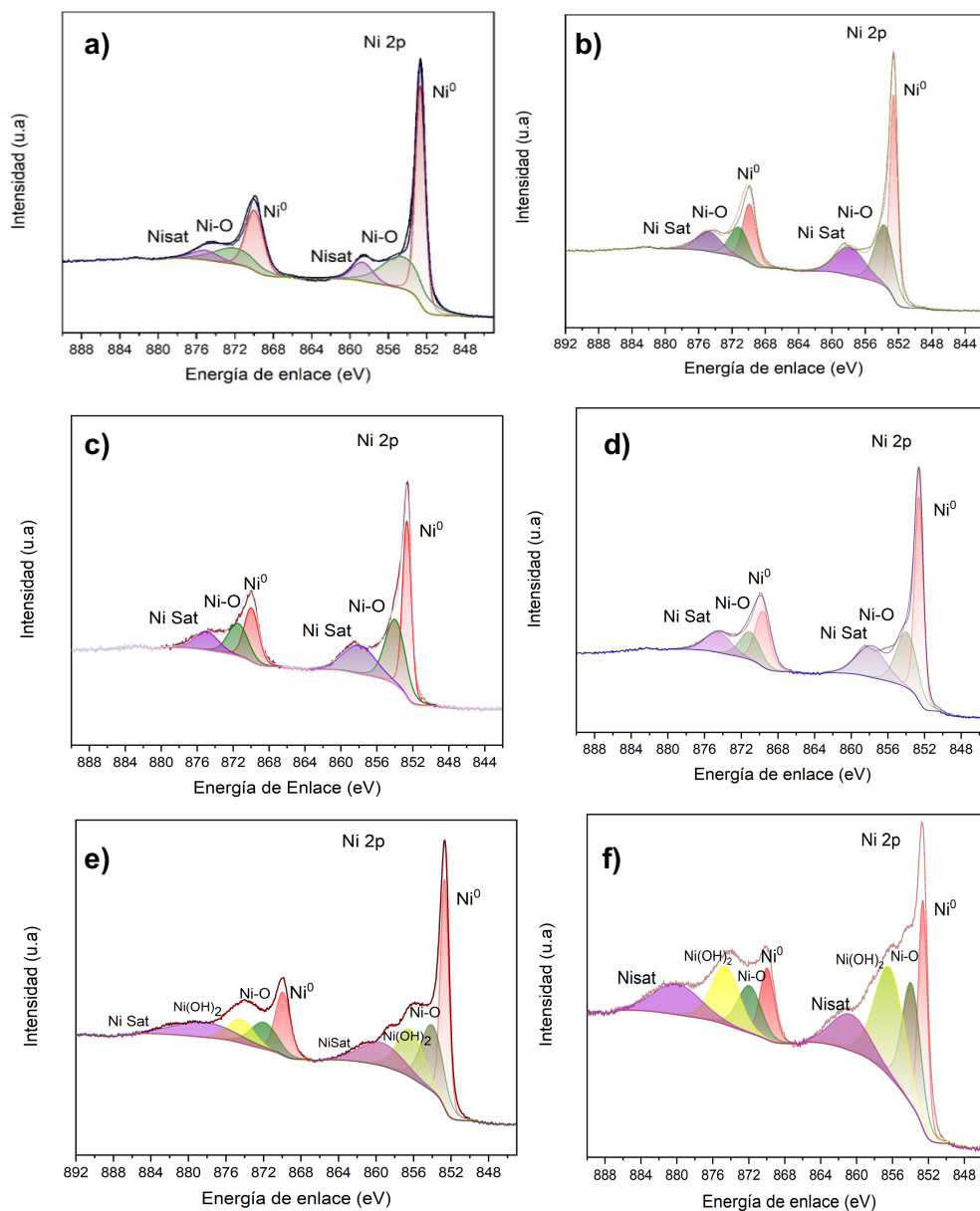
En general, en todas las muestras se observa un aumento claro de la intensidad de los picos atribuibles a Ni⁰ (~852 eV), lo que indica la eficacia del tratamiento de reducción para convertir parcialmente las especies oxidadas en níquel metálico. Además, se pudo observar una correlación directa entre la energía de síntesis y la formación de especies e Ni⁰ tras el tratamiento de reducción.

Es así como en los catalizadores preparados a 300 mJ, se observó un incremento notable de la señal de Ni⁰, junto con una disminución proporcional de los picos de Ni-O y los satélites característicos de Ni²⁺ en comparación con las muestras frescas (Figura 14). Sin embargo, la presencia residual de señales de Ni-O sugiere que no toda la fase oxidada fue eliminada, lo que coincide con estudios que describen la fuerte interacción entre níquel y la superficie de alúmina, que dificulta una reducción completa (Kaichev et al., 2013).

En cuanto a los catalizadores sintetizados a 200 mJ se pudo observar un incremento menos pronunciado de la fracción metálica (Ni⁰) tras la reducción respecto a las muestras frescas en

comparación con las muestras sintetizadas a 300mJ y además persistió un contenido elevado de especies oxidadas, como se evidencia en los picos prominentes de Ni-O y Ni Sat.

Figura 18. Espectros de alta resolución de los catalizadores Ni(X)(Y)/Al₂O₃P sintetizados a 300mJ posterior al tratamiento de reducción en la HPC.



a) Ni(300)(9)/Al₂O₃^P, **b)** Ni(300)(7)/Al₂O₃^P, **c)** Ni(300)(5)/Al₂O₃^P, **d)** Ni(200)(9)/Al₂O₃^P,
e) Ni(200)(7)/Al₂O₃^P, **f)** Ni(200)(5)/Al₂O₃^P

Además, se observó la aparición de señales correspondientes a Ni(OH)₂, particularmente en las muestras con menor tiempo de deposición. Este comportamiento sugiere que parte del óxido superficial se reoxidó después del tratamiento de reducción, lo cual podría indicar que el espesor de la película es demasiado bajo y favorece la transferencia de oxígeno desde el soporte hacia la fase metálica. Este comportamiento es coherente con lo reportado por Jackson et al. (1999) quienes observaron que superficies con menor espesor y de baja continuidad, características de bajas energías de deposición, presentan mayor afinidad por la reoxidación e hidrólisis superficial

En conjunto, los resultados de XPS demuestran que la energía y el tiempo de ablación determinan no solo la cantidad de níquel depositado, sino también su estado de oxidación superficial. En condiciones de alta energía (300 mJ) y mayor tiempo de deposición (9 min), se obtiene una fracción más elevada de Ni⁰, mientras que a energías más bajas (200 mJ) y tiempos reducidos predomina Ni–O. Estos hallazgos coinciden con lo observado en las secciones 3.1.3 y 3.1.4, donde las propiedades estructurales y de reducibilidad confirmaron la presencia de especies oxidadas altamente dispersas que se reducen fácilmente a bajas temperaturas. Asimismo, la concordancia con los resultados de MEB-EDS y absorción atómica refuerza que solo bajo condiciones de mayor energía y tiempo de ablación se logra acumular suficiente níquel en superficie para ser detectado de manera clara. Finalmente, tras el tratamiento de reducción, se observó un aumento de la fracción metálica en todas las muestras, aunque con mayor intensidad en los catalizadores preparados a 300 mJ, confirmando que el control de los parámetros de PLD es crucial para optimizar la accesibilidad y el estado químico del Ni superficial, condición determinante para su desempeño en la reacción de metanación de CO₂

3.1.6. Evaluación catalítica

3.1.6.1. Evaluación catalítica de los catalizadores en polvo

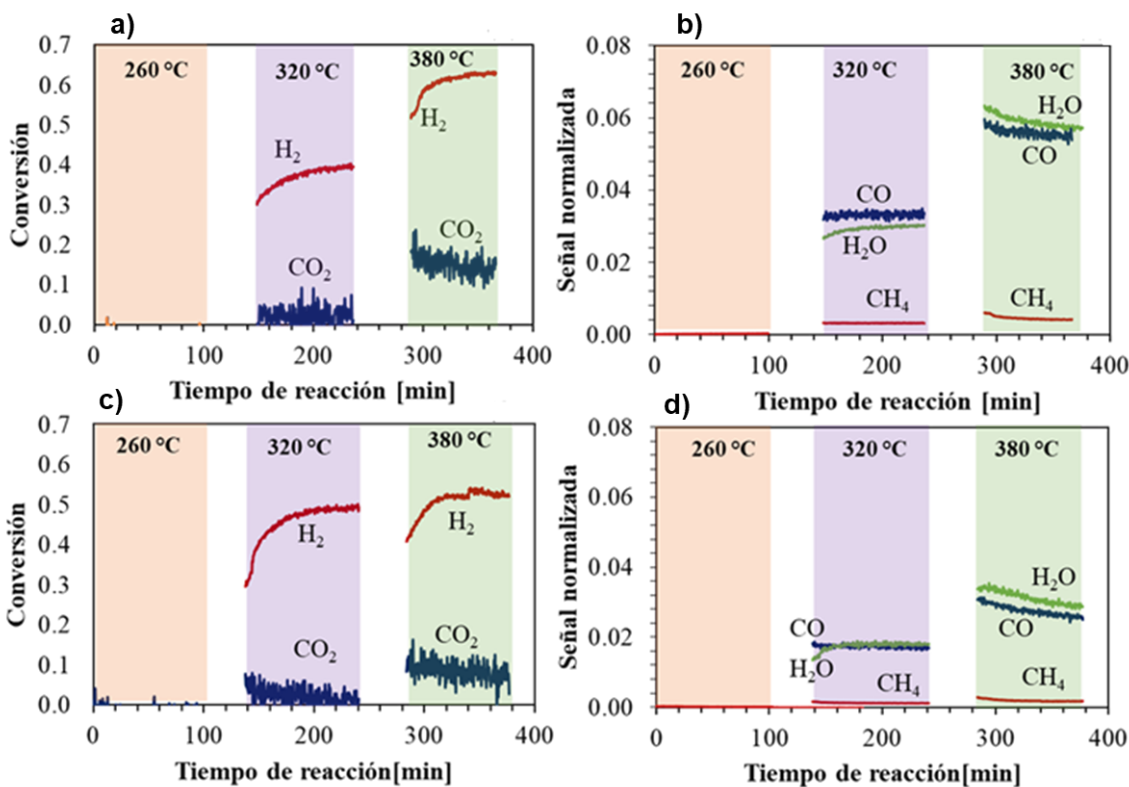
La evaluación catalítica de los materiales en polvo se realizó teniendo como referencia un material preparado mediante impregnación húmeda incipiente, un método de impregnación convencional ampliamente utilizado para impregnar la fase activa a los catalizadores, aunque en este caso se empleó una baja carga metálica (3% p/p). Los resultados catalíticos únicamente mostraron actividad para el catalizador Ni(300)(9)/Al₂O₃. Para los demás materiales en polvo sintetizados por PLD, no se observó actividad significativa en la reacción de hidrogenación de CO₂. Esta falta de actividad puede atribuirse principalmente al contenido extremadamente bajo de níquel depositado sobre el soporte. Tanto los análisis de XPS como las micrografías MEB confirmaron que la cantidad de Ni en superficie era muy reducida y, en algunos casos, cercana al límite de detección.

Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura, donde se ha demostrado que, para que la reacción de hidrogenación de CO₂ ocurra de manera eficiente, se requiere una cantidad mínima de sitios activos de níquel metálico capaces de disociar la molécula de CO₂ y activar el hidrógeno (Cárdenas-Arenas et al., 2020; Riani et al., 2023). Cuando la carga metálica es muy baja, los centros activos disponibles no son suficientes para sostener un ciclo catalítico continuo, lo que resulta en conversiones despreciables.

La Figura 19 muestra los resultados de conversión y selectividad en la reacción de hidrogenación de CO₂ utilizando tanto el catalizador de referencia (NH/Al₂O₃) como el catalizador Ni(300)(9)/Al₂O₃^D. Los resultados obtenidos muestran comportamientos comparables entre ambos materiales. El catalizador convencional presentó una conversión máxima de CO₂ cercana al 16% (Figura 19a), mientras que el catalizador preparado por PLD alcanzó un valor de 9% (Figura 19c).

Esta diferencia probablemente se atribuye al mayor contenido de níquel en el catalizador convencional (3% p/p) en comparación con el material obtenido por PLD (0.6% p/p), dado que la carga metálica es un factor crítico que controla tanto la actividad como la selectividad en estos sistemas catalíticos (Gao et al., 2012; Tada et al., 2017; Varandas et al., 2024)

Figura 19. Conversión de H₂ y CO₂ a 260 °C, 320 °C y 380 °C



a) NH/Al₂O₃ y **b)** NH/Al₂O₃ normalizada con la señal de He para los diferentes productos de reacción, **c)** Ni (300)(9)/Al₂O₃^D, **d)** Ni (300)(9)/Al₂O₃^D normalizada con la señal de He para los diferentes productos de reacción.

En ambos casos, se observó alta selectividad hacia la formación de CO, que se incrementa la selectividad hacia CH₄ al aumentar la temperatura de reacción (Figuras 19b y 19d). Este comportamiento es consistente con la literatura, que indica que contenidos de Ni superiores al 10% son necesarios para favorecer la metanación de CO₂ con alta selectividad hacia CH₄ (Garbarino et

al., 2014). En contraste, cuando el contenido de Ni es menor a 5% p/p, predomina la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS), conduciendo principalmente a CO (Riani et al., 2023).

Este comportamiento puede explicarse considerando que en catalizadores Ni/Al₂O₃ la disociación de CO₂ y la formación de H₂O ocurren en el mismo sitio activo (la partícula metálica). La desorción lenta del agua formada reduce la disponibilidad de sitios para la quimisorción de nuevas moléculas de CO₂. Aquellas que logran activarse pueden transformarse en formiatos intermedios, los cuales pueden hidrogenarse hasta CH₄ y H₂O o descomponerse en CO y H₂O (Garbarino et al., 2014). En este caso, la baja cantidad de Ni en ambos catalizadores probablemente limita la capacidad de hidrogenar todos los formiatos, favoreciendo la vía de descomposición hacia CO. A pesar de estas limitaciones, los resultados demuestran que el catalizador sintetizado mediante PLD es activo en la hidrogenación de CO₂ y presenta tendencias catalíticas comparables a las de un catalizador convencional con baja carga metálica, lo que sugiere que este método puede ser una estrategia viable para obtener materiales activos en reacciones donde se requieran bajas cargas metálicas.

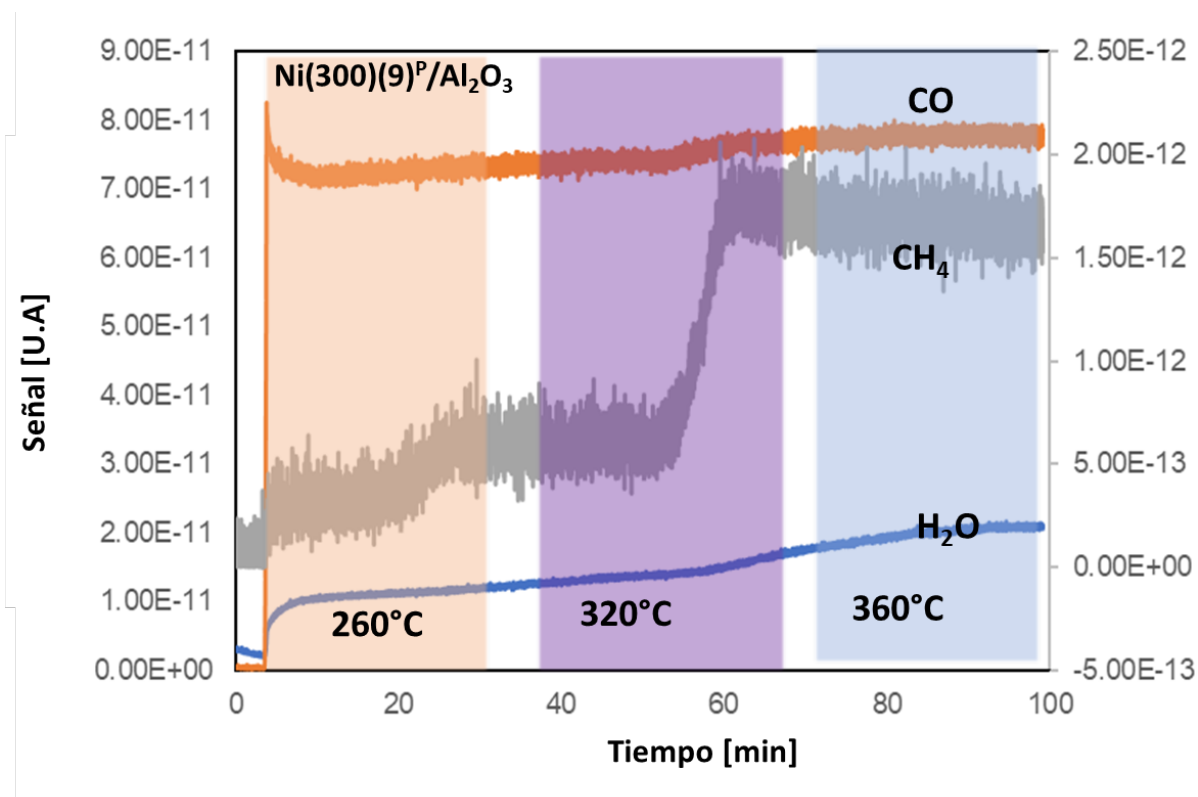
Por otro lado, se ha señalado que el tamaño de partícula de Ni y su grado de dispersión sobre el soporte son factores críticos que definen la reactividad. A cargas muy bajas, es frecuente que los núcleos metálicos se encuentren demasiado aislados, impidiendo la coadsorción simultánea de CO₂ y H₂, requisito esencial para la formación de intermedios como formiatos o carbonilos de níquel (Cárdenas-Arenas et al., 2020). Esta situación limita severamente tanto la activación de CO₂ como la ruta de hidrogenación a metano o CO.

3.1.6.2. Evaluación catalítica de los catalizadores en pastilla

Para los materiales en forma de pastilla, al igual que en los catalizadores en polvo, únicamente el Ni(300)(9)/Al₂O₃^P presentó actividad catalítica apreciable, mientras que el resto no mostró conversión significativa. Esta tendencia se explica por las diferencias en el contenido metálico y en el estado de oxidación del níquel depositado, lo que evidencia que la temperatura por sí sola no es suficiente para inducir actividad si la carga metálica y la fracción de Ni⁰ son insuficientes, en concordancia con lo reportado por Ridzuan et al. (2020).

La Figura 20 muestra las señales de masa obtenidas por espectrometría de cuadrupolo durante la hidrogenación de CO₂ a 260 °C, 320°C y 380 °C. A 260 °C se observa una conversión parcial: la señal de CO₂ disminuye de forma progresiva, mientras que las señales de CH₄ y H₂O aumentan lentamente, reflejando una actividad moderada y la producción incipiente de productos de reacción. Al aumentar la temperatura a 380 °C, el comportamiento catalítico cambia drásticamente: la señal de CO₂ cae de manera más marcada y, en paralelo, las señales de CH₄ y H₂O se incrementan de forma pronunciada, alcanzando niveles máximos y estables hacia el final del ensayo (Cárdenas-Arenas et al., 2020).

Figura 20. Mediciones de masas a 260, 320 y 380°C para el catalizador en pastilla Ni(300)(9)^P/Al₂O₃.



En síntesis, la evaluación catalítica corroboró las tendencias observadas en las caracterizaciones fisicoquímicas en las secciones anteriores: únicamente el catalizador preparado con alta energía (300 mJ) y mayor tiempo de deposición (9min) alcanzó actividad apreciable en la metanación de CO₂. Estos resultados evidencian que el control de los parámetros de síntesis por PLD es determinante para obtener materiales con la cantidad y el estado superficial de níquel adecuados, aspectos directamente vinculados con su desempeño catalítico.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que es posible sintetizar catalizadores activos en la hidrogenación de CO₂ mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD). El aumento de la energía de ablación y del tiempo de deposición permitió incrementar significativamente la cantidad de níquel impregnado sobre el soporte. Esta fase metálica se depositó tanto en forma de óxidos como de níquel metálico, hecho que fue corroborado mediante análisis de XPS y difracción de rayos X (DRX). La presencia de especies parcialmente reducidas podría disminuir el consumo de hidrógeno necesario para la activación del catalizador en la etapa de reacción, aspecto que se confirmó con los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR), los cuales evidenciaron que los catalizadores sintetizados por PLD presentan una reducción más sencilla de las especies de NiO en comparación con los materiales preparados por impregnación húmeda.

La caracterización mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) confirmó que, además de incrementar la carga metálica, las condiciones de mayor energía y tiempo de ablación favorecen la formación de macrogotas y agregados de níquel sobre el soporte. En contraste, tiempos y energías menores producen una dispersión más homogénea y nanopartículas de menor tamaño. Estos agregados de níquel contribuyen positivamente a la reacción de metanación de CO₂, ya que proporcionan una mayor cantidad de sitios activos accesibles y una mayor estabilidad de las especies metálicas durante la reacción, aspectos clave para mantener la actividad catalítica y facilitar la conversión eficiente del CO₂ en metano.

Se determinó que, entre todos los materiales sintetizados, únicamente el catalizador con mayor contenido de níquel, identificado como Ni(300)(9)/Al₂O₃ en sus formas de polvo y pastilla,

mostró una conversión apreciable de CO₂, mientras que el resto de los materiales no presentó actividad catalítica significativa bajo las condiciones de reacción evaluadas. Este comportamiento evidencia que la técnica de deposición por láser pulsado es una vía prometedora para desarrollar materiales activos en procesos que requieren bajas cantidades de metal, siempre que se optimicen cuidadosamente los parámetros de síntesis para garantizar una cantidad suficiente de sitios metálicos expuestos y una adecuada estabilidad superficial.

5. Recomendaciones

Como recomendaciones para futuros trabajos, se sugiere lo siguiente:

Explorar un rango más amplio de energías y tiempos de ablación, con el objetivo de incrementar la carga de Ni en el catalizador, aspecto crítico para mejorar el desempeño en la metanación de dióxido de carbono. Asimismo, se recomienda evaluar el uso de otras longitudes de onda del láser, incluyendo el modo fundamental, con el fin de favorecer un mayor desprendimiento de partículas metálicas y mejorar su depósito sobre el sustrato.

Comparar la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) con otros métodos físicos, como el *sputtering*, a fin de evaluar la eficiencia de estos procedimientos en la síntesis de catalizadores. Esta comparación debe considerar tanto la generación de residuos durante el proceso de preparación como la capacidad de obtener materiales catalíticamente activos para la metanación de dióxido de carbono.

Explorar la aplicación de PLD en sistemas catalíticos donde la carga metálica no sea un factor determinante, es decir, en reacciones que requieran contenidos metálicos bajos y en las cuales el método pueda ofrecer ventajas en control de deposición, pureza y uniformidad de la fase activa.

Referencias bibliográficas

- Abas, N., Khan, N., Haider, A., Iqbal, S., & Shahbaz, M. (2018). CO₂ utilization drivers, opportunities and conversion challenges. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* Elsevier, (pp. 160–171).
- Ashok, J., Pati, S., Hongmanorom, P., Zhou, T., Chen, J., & Kawi, S. (2020). A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. *Catalysis Today*, 356, 471–489. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.023>
- Bachi, N. (2017). *Propiedades fotoconductoras de monocristales y láminas delgadas de SrTiO₃* Universidad Nacional de Tucumán, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380.
- Bao, Q., Chen, C., Wang, D., Lei, T., & Liu, J. (2006). Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films under Ar atmosphere. *Materials Science and Engineering A*, 429, 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.003>
- Boudart, M. (1995). Catalysis by supported metals. *Chemical Reviews*, 95(3), 661–666. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Cao, Y., Li, H., Zhang, J., Shi, L., & Zhang, D. (2016). Promotional effects of rare earth elements (Sc, Y, Ce, and Pr) on NiMgAl catalysts for dry reforming of methane. *RSC Advances*, 6(113), 112215–112225. <https://doi.org/10.1039/C6RA19139H>
- Cárdenas-Arenas, A., Quiñonero, A., Cuesta, A., Fernández, A., Rodríguez, S., Lozano-Castelló, D., & Bueno-López, A. (2020). Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118538>
- Chang, F., Kuo, M.-S., Tsay, M., & Hsieh, M.-C. (2003). Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash–alumina prepared by incipient wetness impregnation. *Applied Catalysis A: General*, 247, 309–320. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00181-9)
- Chauvy, R., Dubois, L., Thomas, D., & De Weireld, G. (2021). Techno-economic and environmental assessment of carbon capture at a cement plant and CO₂ utilization in production of synthetic natural gas. *SSRN*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3811432>
- Chen, L., Matsuda, K., Ito, Y., Sun, H., Sugita, N., Nakao, M., & Nagato, K. (2024). Mechanism of laser-induced self-deposition of nanoparticles identified by in situ observation. *Laser & Photonics Reviews*, 19. <https://doi.org/10.1002/lpor.202400388>

- Chen, Y., Qiu, B., Liu, Y., & Zhang, Y. (2020). An active and stable nickel-based catalyst with embedment structure for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 269, 118801. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118801>
- Ci, S., Liang, J., Li, J., Zhou, Y., Sun, X., & Cheng, Z. (2023). Optimizing process for pulsed laser additive manufacturing of nickel-based single crystal superalloy. *Materials Research Express*. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf7ad>
- Creamer, A. E., & Gao, B. (2016). Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7276–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00627>
- Craciun, V., Craciun, D., Bunescu, M., Vasile, E., Ionca, A., Dabu, R., & Boyd, I. (1998). Mechanisms of droplet formation in pulsed laser growth of thin oxide films. *Proceedings of SPIE*, 3405. <https://doi.org/10.1117/12.312756>
- Daroughegi, R., Meshkani, F., & Rezaei, M. (2017). Enhanced activity of CO₂ methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(22), 15115–15125. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.244>
- Dietsch, R., Holz, T., Mai, H., Panzner, M., & Völlmar, S. (1995). Pulsed laser deposition (PLD)—An advanced state for technical applications. *Optical and Quantum Electronics*, 27, 1385–1396. <https://doi.org/10.1007/BF00326490>
- Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis* (Vol. 2). VCH.
- Faid, A. Y., Khalil, A., Mekheimer, T., & Ali, A. (2020). Ni/NiO nanosheets for alkaline hydrogen evolution reaction: In situ electrochemical-Raman study. *Electrochimica Acta*, 361, 137040. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137040>
- Fairley, N. (2013). CasaXPS. *Casa Software Ltd.*, 2(16), 1999–2011.
- Fatah, N. A. A., Jalil, A. A., Salleh, N. F. M., Hamid, M. Y. S., Hassan, Z. H., & Nawawi, M. G. M. (2020). Elucidation of cobalt disturbance on Ni/Al₂O₃ in dissociating hydrogen towards improved CO₂ methanation and optimization by response surface methodology (RSM). *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(36), 18562–18573. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.119>
- Garbarino, G., Russo, N., Riani, P., Falco, M., Finocchio, E., Vignoli, C., Ferrari, A. M., Ricchiardi, G., & Bordiga, S. (2014). A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(22), 11557–11565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.111>
- Garcia-Sanchez, J. T., et al. (2023). Calculation of mass transfer limitations for a gas-phase reaction in an isothermal fixed bed reactor: Tutorial and sensitivity analysis. *ACS Catalysis*, 13(10), 6905–6918.
- Global Carbon Atlas. (s.f.). *Global Carbon Atlas*. Recuperado el 8 de julio de 2025, de <https://globalcarbonatlas.org>
- Global Carbon Budget. (2023). *Fossil CO₂ emissions at record high in 2023*. Recuperado el 8 de julio de 2025, de <https://globalcarbonbudget.org/fossil-co2-emissions-at-record-high-in-2023>

- Gondal, M. A., Drmosh, Q., Saleh, T., & Yamani, Z. (2011). Growth of metal oxide nanoparticles using pulsed laser ablation technique. *Proceedings of SPIE*, 7940. <https://doi.org/10.1117/12.878596>
- Götz, M., Levine, D., Auktör, H., et al. (2016). Renewable power-to-gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371–1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- Guo, Z., Zheng, J., Liu, Y., & Chu, W. (2018). Insight into the role of metal/oxide interaction and Ni availabilities on NiAl mixed metal oxide catalysts for methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.031>
- Haas-Santo, K., Fichtner, M., & Schubert, K. (2001). Preparation of microstructure compatible porous supports by sol–gel synthesis for catalyst coatings. *Applied Catalysis A: General*, 220(1–2), 79–92. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00714-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00714-1)
- He, L., Chen, Q., Liu, J., Zhang, X., Zhao, Z., Yin, S., & Tang, Y. (2021). Tuning metal–support interactions on Ni/Al₂O₃ catalysts to improve catalytic activity and stability for dry reforming of methane. *Processes*, 9(4), 706. <https://doi.org/10.3390/pr9040706>
- Ibram, G. (2015). Solar fuels vis-à-vis electricity generation from sunlight: The current state-of-the-art (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 904–932. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.019>
- Jackson, S., Willis, J., Kelly, G., McLellan, G., Webb, G., Mather, S., Moyes, R., Simpson, S., Wells, P., & Whyman, R. (1999). Supported nickel catalysts: Preparation and characterisation of alumina-, molybdena-, and silica-supported nickel, and the identification of reactive oxygen on these catalysts by exchange with isotopically labelled carbon dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 2573–2580. <https://doi.org/10.1039/A809293A>
- Jiang, L., Gu, H., Xu, X., & Yan, X. (2009). Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene (o-CNB) over supported Pt and Pd catalysts obtained by laser vaporization deposition of bulk metals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 310(1–2), 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.009>
- Karakanov, E., Aksenov, I., Kardashev, S., Maksimov, A., Putilin, F., Shatokhin, A., & Savilov, S. (2013). Ultra-low palladium catalysts for phenylacetylene semihydrogenation: Synthesis by modified pulsed laser ablation–deposition. *Applied Catalysis A: General*, 464, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.045>
- Karam, L., Bacariza, M. C., Lopes, J. M., Henriques, C., & El Hassan, N. (2020). Assessing the potential of xNi–yMg–Al₂O₃ catalysts prepared by EISA-one-pot synthesis towards CO₂ methanation: An overall study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 28626–28639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.170>
- Koda, K., Takenaka, K., & Tsukamoto, M. (2019). Laser-fluence dependence of microstructure formed on nickel by backward pulse laser deposition. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.274>
- Kruk, M., & Jaroniec, M. (2001). Gas adsorption characterization of ordered organic–inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3169–3183. <https://doi.org/10.1021/cm0101069>

- Kumar, R., Munoz, M., & Llorca, J. (2012). Effect of particle size on reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts for methane reforming. *Journal of Catalysis*, 295, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.04.008>
- Levin, I., & Brandon, D. (1998). Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 1995–2012. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>
- Li, J., Zhang, X., Guo, L., Zhong, J., Wang, D., Wu, C., & Jiang, L. (2024). If some critical regions achieve carbon neutrality, how will the global atmospheric CO₂ concentration change? *Remote Sensing*, 16, 1486. <https://doi.org/10.3390/rs16091486>
- Lin, S. S. Y., Daimon, H., & Ha, S. Y. (2009). Co/CeO₂–ZrO₂ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.010>
- Liu, S., et al. (2023). Design of a nanoscale Ni catalyst for debenzylolation reactions via hydrogenative C–N bond cleavage. *Catalysis Letters*, 153(10), 3031–3043.
- Lu, M., Fatah, N., & Khodakov, A. Y. (2017). Optimization of solvent-free mechanochemical synthesis of Co/Al₂O₃ catalysts using low- and high-energy processes. *Journal of Materials Science*, 52, 12031–12043. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1299-8>
- Mahmoud, A. (2013). Production of alumina nanoparticles (Al₂O₃) using pulsed laser ablation technique in distilled water solution. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2, 314–316. <https://doi.org/10.14741/IJCET/SPL.2.2014.57>
- Mansoureh, G., & Parisa, V. (2018). Synthesis of metal nanoparticles using laser ablation technique. In *Nanomaterials for CO₂ Capture, Storage, Conversion and Utilization* (pp. 575–596). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00019-1>
- Matatov-Meytal, Y., Barelko, V., Yuranov, I., & Sheintuch, M. (2000). Cloth catalysts in water denitrification: I. Pd on glass fibers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27(2), 127–135. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00141-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00141-7)
- Mazzi, A., Orlandi, M., Bazzanella, N., Popat, Y., Minati, L., Speranza, G., & Miotello, A. (2019). Pulsed laser deposition of nickel oxide films with improved optical properties to functionalize solar light absorbing photoanodes and very low overpotential for water oxidation catalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.02.036>
- Mercedes, M. V. (2010). *Developments and innovation in carbon dioxide (CO₂) capture and storage technology*. Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845699574>
- Mohd Ridzuan, N. D., Jalil, A. R. A., Salleh, N. F. M., Yusof, N., & Amin, N. A. S. (2020). Influence of nickel loading on reduced graphene oxide-based nickel catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methane. *Catalysts*, 10(5), 471. <https://doi.org/10.3390/catal10050471>
- Mougenot, M., Caillard, A., Simoes, M., Baranton, S., Coutanceau, C., & Brault, P. (2011). PdAu/C catalysts prepared by plasma sputtering for the electro-oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3–4), 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.039>

- Mu, X., Wang, J., Yang, Z., Tian, H., & Lu, G. (2003). The preparation of Pd/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, 248(1–2), 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00127-3)
- Omarov, S. O., et al. (2022). Renewable hydrogen production via glycerol steam reforming over Ni/CeO₂ catalysts obtained by solution combustion method: The effect of Ni loading. *Fuel Processing Technology*, 236, 107429.
- Oswald, S. (2006). X-ray photoelectron spectroscopy in analysis of surfaces. En *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517.pub2>
- Patel, N., Dubey, A., Saini, R., Mandal, S., & Mehta, B. R. (2007). Pulsed-laser deposition of nanostructured Pd/C thin films: A new entry into metal-supported catalysts for hydrogen producing reactions. *Applied Surface Science*, 254(4), 1307–1311. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.003>
- Patel, N., Saini, R., Mandal, S., & Mehta, B. R. (2007). Thin films of Co–B prepared by pulsed laser deposition as efficient catalysts in hydrogen producing reactions. *Applied Catalysis A: General*, 323, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.053>
- Pérez-Hernández, R., López-Cartes, C., García, R., & Odriozola, J. A. (2014). Influence of preparation method on Ni/Al₂O₃ catalyst properties. *Applied Surface Science*, 314, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.058>
- Perry, R. J., & O'Brien, M. J. (2011). Amino disiloxanes for CO₂ capture. *Energy & Fuels*, 25(4), 1906–1918. <https://doi.org/10.1021/ef101564h>
- Peters, R., Baltruweit, M., Grube, T., Samsun, R. C., & Stolten, D. (2019). A techno-economic analysis of the power to gas route. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 616–634. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.009>
- Qian, K., Wu, H., Li, D., Song, H., & Tang, Z. (2010). Understanding the deposition–precipitation process for the preparation of supported Au catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 320(1–2), 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.01.010>
- Ray, K., & Deo, G. (2017). A potential descriptor for the CO₂ hydrogenation to CH₄ over Al₂O₃-supported Ni and Ni-based alloy catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 525–537. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.009>
- Riani, P., Garbarino, G., Finocchio, E., Vignoli, C., Ferrari, A. M., Ricchiardi, G., & Bordiga, S. (2023). Ni/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methanation: Effect of silica and nickel loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(64), 24976–24995. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.002>
- Rizwan, M., Bell, C., Kalyar, M. A., Makhdoom, A., Anwar-ul-Haq, M., & Gilroy, E. (2021). Structural, magnetic and electrical properties of nickel thin films deposited on Si (100) substrates by pulsed laser deposition. *Journal of Ovonic Research*. <https://doi.org/10.15251/jor.2021.173.225>
- Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? En *Studies in Surface Science and Catalysis* (pp. 49–56). Elsevier.

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications* (2.^a ed.). Academic Press.
- Rousset, J. L., Stievano, L., Cadete Santos Aires, F. J., Geantet, C., Renouprez, A. J., & Pellarin, M. (2001). Hydrogenation of toluene over γ -Al₂O₃-supported Pt, Pd, and Pd–Pt model catalysts obtained by laser vaporization of bulk metals. *Journal of Catalysis*, 197(2), 335–343. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3083>
- Rönsch, S., Kaltschmitt, M., Dworak, D., et al. (2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- Sadrolhosseini, A., Mahdi, M., Alizadeh, F., & Rashid, S. (2018). Laser ablation technique for synthesis of metal nanoparticle in liquid. En *Laser Technology and Its Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80374>
- Schiebahn, S., Grube, T., Robinius, M., Tietze, V., Kumar, B., & Stolten, D. (2015). Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(12), 4285–4294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.123>
- Senkan, S., Kahn, M., Duan, S., Ly, A., & Leidholm, C. (2006). High-throughput metal nanoparticle catalysis by pulsed laser ablation. *Catalysis Today*, 117(1–3), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.051>
- Singh, J., Mandlekar, N., & Jha, M. K. (2015). Ni-based catalysts for hydrogen production: Influence of preparation parameters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 495–505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.009>
- Smith, R., Prévot, M., Fagan, R., Trudel, S., & Berlinguette, C. (2013). Water oxidation catalysis: Electrocatalytic response to metal stoichiometry in amorphous metal oxide films containing iron, cobalt, and nickel. *Journal of the American Chemical Society*, 135(31), 11580–11586. <https://doi.org/10.1021/ja403102j>
- Song, F., Wang, J., Xu, H., Zhang, L., Yuan, D., Yang, C., Tian, H., Yang, Y., & Lu, G. (2017). Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 4174–4183. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.141>
- Songolzadeh, M., Ravanchi, M. T., & Soleimani, M. (2012). Carbon dioxide capture and storage: A general review on adsorbents. [Manuscrito no publicado].
- Supaokit, A., Verma, V., Wang, W.-C., Chen, C.-L., Wang, S.-M., Nugroho, R. A., Duong, V., & Hsu, H.-W. (2025). Turning CO₂ into an alternative energy source: Study on methanation reaction optimization. *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120073>
- Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, M., & Kikuchi, R. (2017). Sponge Ni catalyst with high activity in CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30126–30134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.138>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area

and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Varandas, B., Oliveira, M., Andrade, C., & Borges, A. D. S. (2024). Thermodynamic equilibrium analysis of CO₂ methanation through equilibrium constants: A comparative simulation study. *Physchem*, 4(3), 18. <https://doi.org/10.3390/physchem4030018>
- Velasco-Rozo, E. A., Ballesteros-Rueda, L. M., & Baldovino-Medrano, V. G. (2021). A method for the accurate quantification of gas streams by online mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 32(8), 2135–2143. <https://doi.org/10.1021/jasms.1c00090>
- Von der Assen, N., Müller, L. J., Steinhauser, G., Tschuleni, A., & Bardow, A. (2016). Selecting CO₂ sources for CO₂ utilization by environmental-merit-order curves. *Environmental Science & Technology*, 50(3), 1093–1101. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03474>
- Vuurman, M. A., Haas, C., Jongsma, T., de Jong, K. P., & Peters, J. A. (1996). Combined Raman and IR study of MO_x-V₂O₅/Al₂O₃ (MO_x = MoO₃, WO₃, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(17), 3259–3265.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., & Borgnia, A. (2011). CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, 4(42). <https://doi.org/10.1039/c0ee00064g>
- Yin, S., Zhao, J., Wu, S., Han, X., & Ren, J. (2024). Fabrication of highly efficient Ni/Al₂O₃ catalysts for the CO₂ methanation reaction using atomic layer deposition technology. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158723>
- Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. En *Advances in carbon capture* (pp. 3–28). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>
- Younas, M., Kuan, W. S., Kamaruddin, M. J., Abdullah, B., Kashif, M., Alhoot, S., Said, M., & Shafiq, I. (2016). Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂. *Energy & Fuels*, 30, 8815–8831. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723>
- Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Yuan, X., Huang, Z., Zhang, Z., Wang, Y., Xie, P., Jiang, T., Zhu, G., Wang, Y., & Li, H. (2024). Effect of Ca²⁺/Cr³⁺ doping ratio on the infrared radiation performance and Cr⁶⁺ formation in LaAlO₃ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 44(4), 2651–2661. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.052>
- Zhang, J., Xu, H., Jin, X., Ge, Q., & Li, W. (2005). Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La–Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 290, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.020>
- Zhang, L., Wang, J., Yuan, D., Guo, X., Yang, C., Tian, H., Yang, Y., & Lu, G. (2017). Investigation of mesoporous NiAl₂O₄/MO_x (M = La, Ce, Ca, Mg)-γ-Al₂O₃ nanocomposites for dry reforming of methane. *RSC Advances*, 7(53), 33143–33154. <https://doi.org/10.1039/C7RA04497F>

Zhu, J., Holmen, A., & Chen, D. (2018). Ni-based catalysts for CO₂ reforming of methane: From particle size to support effects. *Applied Surface Science*, 449, 475–486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.047>