

Nanofibras de carbono dopadas con ceria: una plataforma avanzada para la producción de hidrógeno a partir de amoníaco

Ceria-doped carbon nanofibers: an advanced platform for hydrogen production from ammonia

Christian Di Stasi, José Luis Pinilla, Isabel Suelves

Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4. 50018 Zaragoza, España

Resumen

Este trabajo estudia el uso de nanofibras de carbono dopadas con óxido de cerio como soporte catalítico para la producción de hidrógeno mediante la descomposición de amoníaco. Las nanofibras de carbono, obtenidas a partir de la valorización de biogás, ofrecen una elevada superficie accesible y favorecen la dispersión de nanopartículas metálicas y promotores. Se prepararon materiales con diferentes contenidos de CeO₂ y posteriormente se incorporaron fases activas de níquel y hierro.

Los resultados mostraron que la incorporación de ceria incrementa significativamente la basicidad superficial del soporte y favorece la formación de especies Ce³⁺ y vacantes de oxígeno. Estas características mejoran la transferencia electrónica hacia las partículas metálicas y facilitan la etapa limitante de recombinación del nitrógeno adsorbido. Entre los catalizadores estudiados, Ni-Ce40/CNF presentó el mejor comportamiento, alcanzando conversiones cercanas al 90 % a 600 °C.

Los análisis estructurales revelaron la formación de nanoagregados de Ni y CeO₂ altamente dispersos sobre las nanofibras de carbono, generando interfaces activas metal-promotor responsables de la elevada actividad observada. El estudio demuestra que la combinación CNF-CeO₂-Ni constituye una estrategia prometedora para el desarrollo de catalizadores eficientes y de bajo coste para la producción sostenible de hidrógeno a partir de amoníaco.

Abstract

This work investigates ceria-doped carbon nanofibers as advanced catalyst supports for hydrogen production through ammonia decomposition. Carbon nanofibers obtained from biogas valorization provide a highly accessible surface that promotes the dispersion of both metallic nanoparticles and promoter species. Supports containing different CeO₂ loadings were synthesized and subsequently impregnated with nickel and iron active phases.

The results demonstrated that ceria incorporation significantly increases the surface basicity of the support and promotes the formation of Ce³⁺ species and oxygen vacancies. These features enhance electron transfer to the metallic particles and facilitate the recombination and desorption of adsorbed nitrogen species, which is widely considered the rate-limiting step of ammonia decomposition. Among the catalysts evaluated, Ni-Ce40/CNF exhibited the

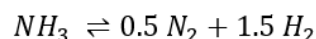
highest activity, achieving ammonia conversions close to 90% at 600 °C.

Structural characterization revealed the formation of highly dispersed Ni-CeO₂ nanoclusters distributed along the carbon nanofibers, generating a high density of metal-promoter interfaces responsible for the enhanced catalytic performance. The study demonstrates that the CNF-CeO₂-Ni architecture is a promising route for developing efficient, stable, and cost-effective catalysts for sustainable hydrogen production from ammonia.

1. Introducción

La transición hacia sistemas energéticos descarbonizados exige el desarrollo de tecnologías capaces de producir, transportar y almacenar hidrógeno de forma eficiente. Aunque el hidrógeno posee una elevada densidad energética gravimétrica, su baja densidad volumétrica dificulta considerablemente su almacenamiento y distribución, especialmente cuando se piensa en aplicaciones a gran escala. En este contexto, el amoníaco (NH₃) se ha consolidado como uno de los vectores energéticos más prometedores para el transporte de hidrógeno debido a su elevado contenido de hidrógeno, alta densidad energética volumétrica y a la existencia de infraestructuras industriales ya implantadas para su producción, almacenamiento y distribución [1].

Sin embargo, la utilización del amoníaco como portador de hidrógeno requiere del desarrollo de tecnologías eficientes capaces de liberar el hidrógeno contenido en su molécula. Entre las distintas alternativas propuestas, la descomposición catalítica de amoníaco destaca por tratarse de un proceso libre de carbono que permite obtener directamente una corriente gaseosa compuesta por hidrógeno y nitrógeno según la reacción:



A pesar de tratarse de una reacción relativamente sencilla desde el punto de vista estequiométrico, su aplicación práctica continúa presentando importantes desafíos. La reacción es moderadamente endotérmica y requiere temperaturas elevadas para alcanzar conversiones significativas. Además, la velocidad global del proceso está fuertemente condicionada por la naturaleza del catalizador empleado, siendo ampliamente aceptado que la recombinación y posterior desorción de especies nitrogenadas adsorbidas constituye la etapa limitante de la reacción [2].

Si bien el rutenio es el metal más activo para la descomposición catalítica de amoníaco, su elevado coste y escasa abundancia limitan su implementación industrial. Como resultado, los catalizadores basados en hierro, cobalto y níquel, considerablemente más abundantes y económicos, son los más empleados. En este contexto, el desarrollo de estrategias que incrementen la actividad catalítica de estos metales constituye una prioridad para la obtención de catalizadores eficientes y económicamente viables. En este sentido, la optimización del soporte catalítico ha adquirido una importancia creciente, ya que las propiedades superficiales del soporte pueden modificar significativamente la actividad de la fase metálica.

Los soportes convencionales más utilizados incluyen óxidos metálicos como Al_2O_3 , MgO o CeO_2 [3]. No obstante, durante los últimos años los materiales de carbono han despertado un interés creciente debido a sus características estructurales únicas. Entre ellos, las nanofibras de carbono (CNF) destacan por combinar una elevada estabilidad térmica con una gran superficie externa accesible, alta conductividad térmica y una notable resistencia mecánica [4]. Además, la naturaleza abierta de su estructura facilita el acceso de los reactivos a los centros activos, minimizando fenómenos difusionales habitualmente observados en soportes porosos convencionales.

Desde el punto de vista de la ingeniería de catalizadores, las nanofibras de carbono ofrecen una ventaja adicional de gran relevancia: actúan como una plataforma ideal para la dispersión de nanopartículas metálicas y óxidos promotores. A diferencia de los soportes tradicionales, donde una parte significativa de la superficie activa puede quedar confinada en el interior de la red porosa, las CNF presentan una superficie externa prácticamente accesible en su totalidad. Esta característica favorece la formación de contactos íntimos entre las fases activas y promotoras, maximizando el aprovechamiento de los sitios catalíticos disponibles.

Paralelamente, numerosos estudios han demostrado que los soportes con elevada basicidad superficial favorecen la descomposición de amoníaco. Los

sitios básicos de fuerza media y elevada son capaces de actuar como donadores electrónicos hacia las partículas metálicas, facilitando la recombinación de nitrógeno adsorbido y disminuyendo la energía requerida para la desorción de los productos de reacción. Entre los materiales más estudiados destaca el óxido de cerio (CeO_2), cuya capacidad para generar vacantes de oxígeno y especies Ce^{3+} le confiere propiedades electrónicas particularmente favorables para este proceso [5,6].

La combinación de nanofibras de carbono y ceria representa, por tanto, una estrategia especialmente atractiva para el diseño de catalizadores avanzados. Mientras que las CNF proporcionan una elevada superficie accesible para la dispersión de nanopartículas, la ceria aporta centros básicos y capacidad de transferencia electrónica. La interacción entre ambos materiales puede dar lugar a estructuras híbridas en las que pequeñas nanopartículas de CeO_2 queden altamente dispersas sobre la superficie carbonosa, generando nuevas interfaces catalíticamente activas.

La Figura 1 muestra esquemáticamente el concepto desarrollado en este trabajo. A diferencia de los soportes convencionales, donde el óxido de cerio forma estructuras compactas con una superficie accesible limitada, las nanofibras de carbono actúan como una plataforma abierta sobre la que se dispersan nanopartículas de ceria y níquel. Esta configuración maximiza el contacto entre ambas fases y favorece la formación de regiones altamente activas para la descomposición de amoníaco.

2. Materiales y métodos

En este trabajo se emplearon nanofibras de carbono obtenidas mediante descomposición catalítica de una mezcla equimolar de CH_4 y CO_2 , lo que permitió simultáneamente la valorización de biogás y la producción de un material carbonoso de elevado valor añadido. Posteriormente, las CNF fueron sometidas a tratamientos ácidos destinados a eliminar restos metálicos procedentes de su síntesis e introducir grupos oxigenados superficiales que favorecen la dispersión de las fases activas.

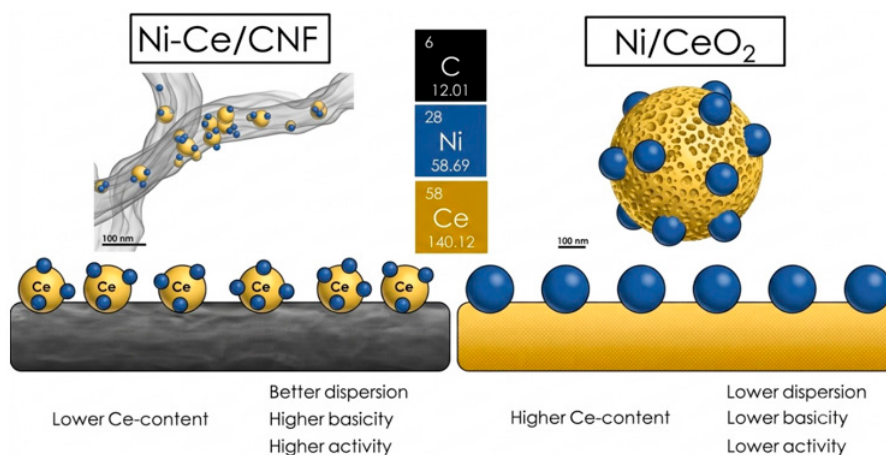


Figura 1. Representación esquemática del trabajo presentado.

Figure 1. Schematic representation of the presented work.

Posteriormente, se prepararon soportes CeO_2/CNF con distintos contenidos nominales de Ce (20, 30 y 40 % en peso) mediante impregnación a humedad incipiente, seguidos de secado y calcinación. Sobre estos soportes, así como sobre CNFs sin modificar, se depositaron Ni o Fe (10 % en peso) mediante el mismo procedimiento de impregnación. Los catalizadores se sometieron a un tratamiento combinado de calcinación y reducción bajo H_2/N_2 , seguido de pasivación controlada. Como referencia, también se preparó un catalizador Ni/ CeO_2 utilizando CeO_2 comercial.

Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), fisiorción de N_2 , espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), desorción programada de CO_2 (CO_2 -TPD) y microscopía electrónica de transmisión (STEM-HAADF), con el fin de determinar sus propiedades estructurales, texturales, superficiales y morfológicas.

La actividad catalítica se evaluó en la descomposición de NH_3 entre 400 y 600 °C en un reactor de lecho fijo de cuarzo. Los ensayos se realizaron con 300 $\text{NL}_{\text{NH}_3} \text{ h}^{-1} \text{ gMe}^{-1}$ y ajustando el caudal de alimentación al contenido metálico determinado por ICP-OES para garantizar una comparación homogénea entre catalizadores. Antes de cada experimento, las muestras se reactivaron in situ bajo una corriente de H_2/N_2 y, posteriormente, se alimentó una mezcla de NH_3/Ar . La composición de los productos se analizó mediante cromatografía de gases y la conversión de NH_3 se calculó a partir de la producción de H_2 .

3. Resultados

3.1. Caracterización de los materiales

Los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales se resumen en la Tabla 1.

Los análisis por ICP confirman que la carga metálica obtenida es cercana a la nominal (10 wt.%) para los catalizadores monometálicos sin CeO_2 . En los materiales promovidos con cerio, el contenido de

Ce aumenta progresivamente desde 16.0 hasta 52.7 wt.% para Fe-Ce20/CNF, Ni-Ce20/CNF, Ni-Ce30/CNF y Ni-Ce40/CNF, en concordancia con la carga nominal introducida y con una pequeña gasificación del soporte carbonoso detectado en presencia de Ce y Ni.

Los difractogramas de rayos X evidencian que la incorporación de CeO_2 conduce a cristalitas de pequeño tamaño, entre 5.4 y 8.2 nm, independientemente de la carga de cerio. Por el contrario, el tamaño de cristal de la fase metálica es significativamente mayor para Fe/CNF (38.7 nm), mientras que disminuye hasta 23.7 nm tras incorporar CeO_2 , indicando que la ceria mejora la dispersión del hierro. En los catalizadores de Ni, el tamaño de cristal aumenta ligeramente al incorporar CeO_2 respecto a Ni/CNF (14.1 frente a 16.4-19.3 nm), aunque permanece muy inferior al observado para el Fe. El catalizador Ni/ CeO_2 presenta los cristalitas metálicos más pequeños (3.6 nm), reflejando la fuerte interacción entre Ni y el soporte de ceria.

Las propiedades texturales muestran que las CNFs poseen una superficie específica alrededor de 87 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de poro de 0.364 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$. La deposición de CeO_2 reduce el área superficial debido al recubrimiento parcial de la superficie del carbono y al bloqueo de parte de la porosidad. Tras la incorporación del metal, la superficie específica permanece prácticamente constante, entre 72 y 89 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que indica que el proceso de impregnación no altera significativamente la textura del soporte. En cambio, los catalizadores Ni-Ce30/CNF y Ni-Ce40/CNF presentan el mayor volumen total de poro (0.426 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), superior incluso al de las CNFs originales, lo que sugiere que el tratamiento térmico y la elevada carga de ceria favorecen la generación de porosidad. Finalmente, todos los materiales presentan un volumen de microporo muy reducido (<0.005 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), indicando que la estructura está dominada por mesoporos y macroporos, característica habitual de las nanofibras de carbono y favorable para minimizar limitaciones difusionales durante la descomposición de amoníaco.

Tabla 1. Resultados de ICP, XRD y isothermas de N_2 de los materiales en examen.

Table 1. Results of the ICP, XRD and N_2 adsorption of the studied catalysts.

Catalyst	ICP				XRD		N_2 isotherm		
	Ni	Fe	Co wt. %	Ce (CeO_2)	Me* nm	Ce nm	S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	V_t $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{\mu\text{p}}$
Ni/ CeO_2	9.8	-	-	73.4 (90.2)	3.6	12.9	115	0.142	0.000
CNF	0.9	-	-	-	-	-	87	0.364	0.003
Ce20/CNF	0.4	-	-	18.4 (22.6)	-	6.6	73	0.246	0.003
Ce30/CNF	0.4	-	-	27.7 (34.0)	-	5.6	83	0.267	0.005
Ce40/CNF	0.3	-	-	36.2 (44.5)	-	6.8	73	0.268	0.004
Fe/CNF	-	9.0	-	-	38.7	-	86	0.300	0.003
Fe-Ce20/CNF	-	12.0	-	16.0 (19.7)	23.7	8.2	72	0.278	0.002
Ni/CNF	11.8	-	-	-	14.1	-	89	0.311	0.003
Ni-Ce20/CNF	14.6	-	-	22.3 (27.4)	19.3	8.2	73	0.274	0.002
Ni-Ce30/CNF	16.6	-	-	46.2 (56.8)	18.4	7.8	76	0.426	0.001
Ni-Ce40/CNF	17.0	-	-	52.7 (64.7)	16.4	5.4	74	0.426	0.002

La caracterización mediante STEM (Figura 2) mostró que la combinación de CNF, CeO_2 y Ni conduce a la formación de nanoagregados homogéneamente distribuidos sobre la superficie carbonosa, con tamaños inferiores a 10 nm. Estas nanoestructuras generan una elevada densidad de interfaces Ni- CeO_2 , donde las interacciones electrónicas entre el metal, la ceria y el soporte alcanzan su máxima eficiencia.

Tabla 2. Cuantificación elemental obtenida por XPS de las muestras sintetizadas en este trabajo y cuantificación de las especies de Ce a partir de la región Ce3d.

Table 2. Elemental quantification obtained from the XPS survey spectra of all the synthesized materials and the from the Ce3d HR region of doped catalysts.

	C1s	O1s	Ni2p	Fe2p	Co2p	Ce3d	Ce ³⁺ /Ce
	at. %						area%
Fe/CNF	91.51	6.99	-	0.35	-	-	-
Fe-Ce20/CNF	78.74	18.15	-	2.54	-	0.57	30.53
Ni/CNF	95.90	3.84	0.36	-	-	-	-
Ni-Ce20/CNF	78.14	19.71	1.35	-	-	0.80	26.11
Ni-Ce30/CNF	70.43	25.60	2.09	-	-	1.89	26.77
Ni-Ce40/CNF	60.23	33.64	3.73	-	-	2.40	31.08
Ni/ CeO_2	26.89	60.26	7.60	-	-	5.25	37.88

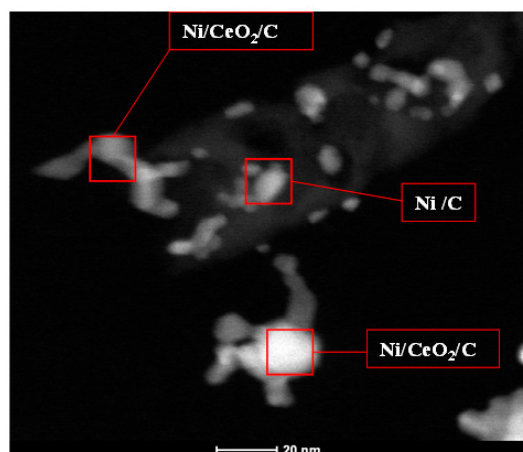


Figura 2. Imagen STEM del Ni-Ce40/CNF.

Figure 2. STEM image of the Ni-Ce40/CNF.

La basicidad superficial fue evaluada mediante CO_2 -TPD y los resultados se muestran en la Figura 3. Los resultados revelan un aumento progresivo de los centros básicos conforme se incrementó el contenido de ceria. El catalizador Ni-Ce40/CNF presentó la mayor cantidad de sitios básicos, multiplicando varias veces los valores observados para el catalizador sin dopar. Esta evolución constituye una evidencia clara de que la ceria se encuentra altamente dispersa sobre las nanofibras de carbono y de que la estructura CNF- CeO_2 favorece una utilización mucho más eficiente de la superficie de la ceria que la observada en soportes masivos convencionales.

3.2. Influencia de la ceria sobre la actividad catalítica

La Figura 4a muestra las conversiones de amoníaco obtenidas con los diferentes catalizadores sintetizados. Los ensayos realizados con las

Los resultados de caracterización por XPS (Tabla 2) indicaron además una elevada concentración de especies Ce^{3+} y vacantes de oxígeno. Estas especies son especialmente relevantes porque incrementan la capacidad de transferencia electrónica del sistema. La interacción entre las nanopartículas de níquel, la ceria y la superficie carbonosa favorece la recombinación de nitrógeno adsorbido, considerada la etapa limitante de la descomposición de amoníaco.

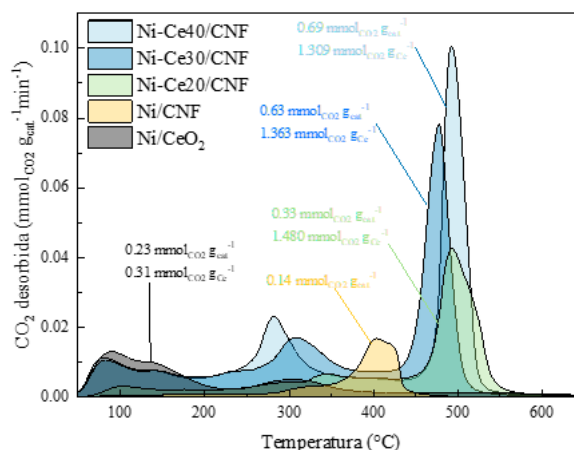


Figura 3. CO_2 -TPD de los catalizadores de níquel sintetizados en este trabajo.

Figure 3. CO_2 -TPD of the nickel catalysts synthesized in this work.

nanofibras de carbono sin fase activa confirmaron que el soporte presenta una contribución limitada a la reacción, alcanzándose conversiones inferiores al 20 % incluso a 600 °C. Estos resultados indican que la producción significativa de hidrógeno requiere la presencia de una fase metálica activa.

La incorporación de níquel o hierro sobre las CNF permitió aumentar de forma notable la conversión de amoníaco y reducir la temperatura de inicio de reacción. Entre los dos metales estudiados, el níquel presentó el comportamiento más favorable, especialmente cuando el soporte fue previamente dopado con ceria.

La adición de un 20 % en peso de CeO_2 (Figura 4b) produjo un incremento sustancial de la actividad catalítica para las tres formulaciones estudiadas. Este efecto promotor fue particularmente intenso en el caso del níquel, donde la conversión aumentó desde aproximadamente un 30 % para Ni/CNF

hasta valores cercanos al 70 % para Ni-Ce20/CNF a 600 °C. Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la interacción entre la fase metálica y los centros básicos aportados por la ceria.

Una vez identificado el níquel como la fase activa más prometedora, se evaluó el efecto del contenido de CeO₂. El aumento progresivo de la carga de ceria desde el 20 hasta el 40 % en peso generó una mejora continua del rendimiento catalítico. El catalizador Ni-Ce40/CNF alcanzó conversiones cercanas al 90 % a 600 °C, siendo el mejor resultado obtenido en este estudio.

El efecto positivo de la ceria fue especialmente evidente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 550 °C, donde las diferencias entre las distintas formulaciones fueron más acusadas. Este comportamiento sugiere que la presencia de centros básicos favorece principalmente los pasos cinéticamente limitantes de la reacción.

Uno de los aspectos más relevantes de este trabajo es que la mejora catalítica observada no puede atribuirse exclusivamente a la presencia de ceria. De hecho, el catalizador Ni/CeO₂ preparado utilizando

ceria comercial mostró una actividad inferior a la obtenida con los sistemas Ni-Ce30/CNF y Ni-Ce40/CNF, a pesar de contener una cantidad comparable de fase promotora.

Este resultado demuestra que el soporte carbonoso desempeña un papel crucial en el comportamiento del sistema. Las nanofibras de carbono proporcionan una superficie externa totalmente accesible sobre la que pueden dispersarse simultáneamente las nanopartículas de níquel y las partículas de ceria. Esto contrasta con los soportes convencionales, donde una fracción importante de la superficie activa queda confinada en el interior de la red porosa.

Gracias a esta arquitectura abierta, las CNF favorecen la formación de interfaces Ni-CeO₂ altamente accesibles para las moléculas de amoníaco. Como consecuencia, aumenta la eficiencia de utilización tanto de la fase metálica como de los centros básicos asociados a la ceria.

Además, el soporte carbonoso contribuye a mantener tamaños de partícula reducidos y distribuciones homogéneas, evitando fenómenos de sinterización durante las etapas de síntesis y reacción.

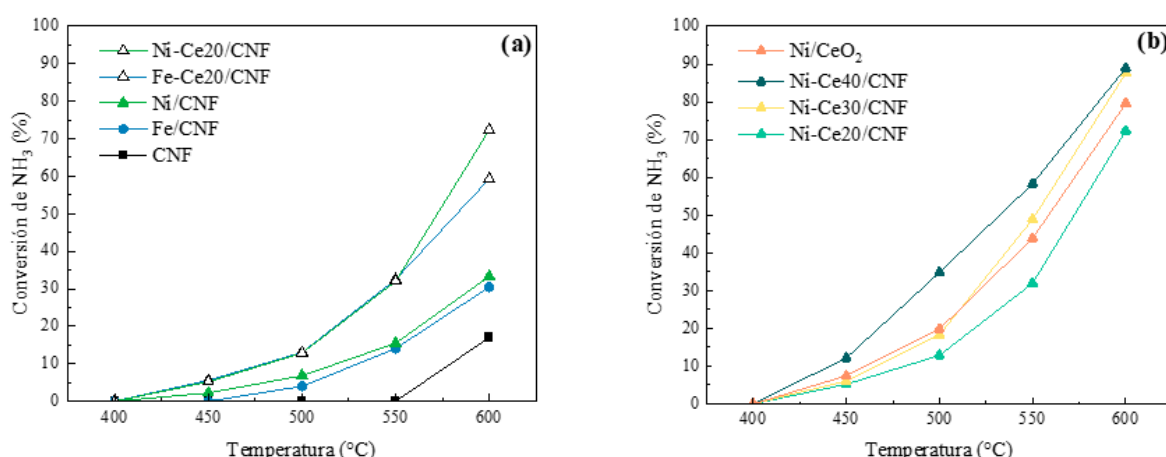


Figura 4. Evolución de la conversión de amoníaco con catalizadores de Ni y Fe a distintas temperaturas (a) y de Ni a distintas temperaturas y con distintas cargas de CeO₂ (b).

Figure 4. Evolution of the ammonia conversion obtained with Fe and Ni catalysts at different temperatures (a) and with Ni at different temperatures and with increasing CeO₂ loadings (b).

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que las nanofibras de carbono constituyen un soporte altamente adecuado para catalizadores de níquel destinados a la descomposición de amoníaco. La estructura abierta y la elevada área accesible de este material favorecen una dispersión eficiente de las fases activas y promotoras, permitiendo maximizar las interacciones entre níquel, ceria y soporte. Como consecuencia, los catalizadores Ni-CeO₂/CNF mostraron una actividad significativamente superior a la observada tanto para el catalizador Ni/CNF como para el sistema Ni/CeO₂ preparado con ceria masiva como soporte.

El aumento simultáneo de la basicidad superficial, la concentración de especies Ce³⁺ y la densidad de interfaces Ni-CeO₂ se tradujo en una mejora continua de la conversión de amoníaco al incrementar el contenido de ceria, alcanzándose conversiones

cercanas al 90 % a 600 °C para el catalizador Ni-Ce40/CNF. Estos resultados ponen de manifiesto que la mejora catalítica no depende exclusivamente de la presencia de ceria, sino de la arquitectura híbrida generada mediante su dispersión sobre nanofibras de carbono.

Desde una perspectiva tecnológica, este trabajo demuestra que las nanofibras de carbono obtenidas mediante valorización de biogás pueden actuar simultáneamente como materiales carbonosos de alto valor añadido y como soportes catalíticos avanzados capaces de potenciar el rendimiento de metales no nobles. La estrategia basada en la combinación CNF-CeO₂-Ni emerge así como una alternativa prometedora para el desarrollo de catalizadores eficientes, estables y económicamente competitivos orientados a la producción sostenible de hidrógeno a partir de amoníaco.

Referencias

[1] Sun S, Jiang Q, Zhao D, Cao T, Sha H, Zhang C, et al. Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022;169:112918.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112918>

[2] Yin SF, Xu BQ, Zhou XP, Au CT. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. *Appl Catal A Gen* 2004;277:1–9.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.020>

[3] Lucentini I, Garcia X, Vendrell X, Llorca J. Review of the Decomposition of Ammonia to Generate Hydrogen. *Ind Eng Chem Res* 2021;60:18560–611.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00843>

[4] Di Stasi C, López-de los Ríos J, Ayala-Cortés A, Ferrer P, Grinter D, Pinilla JL, et al. Highly basic ceria-doped carbon nanofibers for H₂ production via catalytic NH₃ decomposition. *Chemical Engineering Journal* 2025;523:168479.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.168479>

[5] Ju Y, Byun SW, Song Y, Kim B, Kang KY, Kim H, et al. Modulated electronic environment of Ru on CeO₂ for superior NH₃ decomposition catalysis. *Sep Purif Technol* 2025;374:133723.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.133723>

[6] Zhou C, Wu K, Huang H, Cao C-F, Luo Y, Chen C-Q, et al. Spatial Confinement of Electron-Rich Ni Nanoparticles for Efficient Ammonia Decomposition to Hydrogen Production. *ACS Catal* 2021;11:10345–50.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02420>