

Capítulo 5

Estudio de la oxidación con agua de catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos basados en ceria

5.1 Introducción

En el capítulo 4, se evaluó el desempeño catalítico de los catalizadores de Au y Pt soportados sobre ceria, galia y óxidos mixtos de cerio-galio para la reacción de oxidación de CO y la de WGS. En el Capítulo 2 y 3 se mostró que tanto las propiedades redox como ácido-base de la ceria se mejoraron mediante el dopaje con Ga, sin embargo, una vez que los metales fueron soportados, estas mejoras no se vieron reflejados en un incremento de la actividad catalítica o de la estabilidad para aquellas reacciones siendo el orden de actividad: $M/CeO_2 > M/CeGaOx \gg M/Ga_2O_3$. En el caso de los catalizadores basados en Au, se sugirió que la sinterización de las partículas de metálicas y la formación de la fase GaO(OH) pueden ser responsables de la tendencia de actividad obtenida. Sin embargo, en los catalizadores de Pt, ambos factores han sido descartados.

Según se analizó en la Introducción General de la Tesis, uno de los mecanismos propuestos para la WGS en catalizadores basados en metales nobles soportados sobre óxidos reducibles es el mecanismo redox [1-6]. En ese mecanismo, se propone que el CO se adsorbe sobre un sitio metálico para reaccionar luego con un O del soporte produciendo CO₂ y generando una vacancia de oxígeno. A continuación, el agua se quimisorbe en la vacancia para producir H₂ y reoxidar el soporte. Así, la etapa de disociación del agua ha sido propuesta como energéticamente importante y, en algunos casos, como la etapa limitante [5-9]. Ribeiro y colaboradores estudiaron la reacción de WGS para un catalizador de Au/TiO₂ y Au/Al₂O₃, siendo el primero 20 veces más activo que el último [10]. Mientras que la energía de activación fue notablemente más baja en el catalizador Au/Al₂O₃, el orden de reacción para el agua fue menor en Au/TiO₂, mientras que el orden de reacción para el resto de los reactivos y productos no varió significativamente de un soporte a otro. Así, estos autores concluyen que el soporte participa directamente en la activación de la molécula de agua. Rodriguez y colaboradores mediante cálculos teóricos encontraron que la etapa más dificultosa de la reacción de WGS sobre clusters de Au₂₉ y Cu₂₉ es la disociación del agua y

sugirieron que la superficie $\text{CeO}_2(111)$ reducida puede facilitar este paso [8]. Resultados similares fueron obtenidos por Lin y colaboradores para un cluster de Au_{38} [11]. Asimismo, mediante cálculos teóricos Burch y colaboradores propusieron que la disociación del agua ocurre en la interface de clusters de Au y la superficie de la ceria en la cercanía de una vacancia de oxígeno [7]. Por otro lado, Davis et al. reportaron que existe un efecto isotópico cinético usando $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ en el sistema Pt/CeO_2 , sugiriendo que la ruptura del enlace H-COO de los formiatos es el paso limitante de la reacción de WGS [12, 13]. Sin embargo, Meunier et al. destacaron que este efecto isotópico puede deberse a la ruptura de cualquier enlace A-H, como por ejemplo O-H, es decir, la disociación del agua [14]. Fonseca y colaboradores estudiaron la reoxidación con agua mediante experimentos isotérmicos a 473 K sobre catalizadores de Au y de Pt soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr. Ellos atribuyeron la mayor actividad de los catalizadores de Au a una mayor capacidad de reoxidación por parte del agua respecto de los catalizadores de Pt [6]. Andreeva y colaboradores [15] estudiaron la reacción de WGS sobre catalizadores de Au soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Al, cuya reducibilidad fue superior respecto de la ceria pura. Sin embargo, la actividad para la WGS de estos últimos catalizadores fue menor. Las medidas de actividad antes y después de tratar sus catalizadores con agua, mostraron que mientras el catalizador Au/CeO_2 recupera su actividad, en los catalizadores de $\text{Au}/\text{Ce-Al}$ la actividad disminuye luego de la exposición al agua. Los autores atribuyeron la menor actividad de los catalizadores de Au soportados sobre un óxido mixtos Ce-Al a una incapacidad del agua por reoxidar el soporte. Sin embargo, hasta donde sabemos no se han realizados estudios detallados en la literatura de la etapa de oxidación con agua en los sistemas basados en metales nobles soportados en óxidos reducibles.

Así, si bien los catalizadores soportados sobre $\text{Ce}_8\text{O}_{10}\text{Ga}_2\text{O}$ presentan una reducibilidad mejorada frente a CeO_2 , esto no significa que se vea necesariamente acompañado de una mayor capacidad de reoxidación del soporte por parte del agua. De

hecho, los resultados de H₂O-TPO realizados mediante espectroscopia IR in situ sobre los soportes (Capítulo 2), mostraron que los óxidos mixtos tienen una menor capacidad de reoxidación por parte del agua, en comparación con la ceria pura. Sin embargo, esta característica puede verse modificada por la presencia de un metal en la superficie de los mismos.

También, la mejora de la reducibilidad de los catalizadores que contienen galio en su formulación fue estudiada en profundidad en el Capítulo 3 empleando como agente reductor hidrógeno molecular, y resulta más apropiado averiguar si frente a CO (reactivo) dicha cualidad se mantiene cuando además está el metal presente. No obstante, la presencia de CO gaseoso dificulta el empleo de algunas técnicas: (i) en MS debido a la elevada capacidad de adsorción de CO y CO₂ para parte de la ceria para formar carbonatos, y (ii) en IR in situ por el solapamiento de las señales de CO gaseoso y CO adsorbido sobre los cristalitos metálicos (Au y Pt) con la señal de Ce³⁺. Por ese motivo no parece ser lo más conveniente emplear estas últimas técnicas para conocer el grado de reducción que puedan alcanzar los catalizadores en presencia de CO en fase gas.

Por lo tanto, con la intención de encontrar respuestas a las tendencias de actividad obtenidas Capítulo 4 para la reacción de WGS en este capítulo se reportan los resultados del estudio de la oxidación con agua de los catalizadores de Au y Pt, utilizando un conjunto de técnicas experimentales complementarias, que nos permitan analizar distintos aspectos de los materiales como estructura, superficie y reactividad. Adicionalmente, se investigó el grado de reducción de la ceria en los catalizadores mediante XRD resuelto en el tiempo directamente bajo condiciones de reacción de WGS.

5.2 Experimental

5.2.1 Difracción de rayos X resuelto en el tiempo

La estructura de los catalizadores de Au y Pt fue evaluada durante la reacción de

WGS y experimentos isotérmicos de oxidación con H₂O a 523 K mediante XRD resuelto en el tiempo (Capítulo 1, sección 1.6.1). El valor de 523 K fue seleccionado porque a dicha temperatura los catalizadores mostraron ser activos y manifestaron importantes diferencias en su desempeño.

Previo a los estudios de WGS y de oxidación con agua, los catalizadores de Au y de Pt fueron pretratados bajo atmósfera oxidante [5%O₂, 523 K, 1h + He, 523 K, 1h] y reductora [5%H₂, 523 K, 30min + He, 523 K, 30min] como se ha detallado en los capítulos anteriores.

La reacción de WGS se llevó a cabo calentado desde temperatura ambiente hasta 623 K (2.5 K/min) bajo la mezcla de reacción M1, compuesta por 1%CO + 2% H₂O balanceada con He. Los experimentos isotérmicos de reoxidación con agua se realizaron a 523 K empleando una corriente de 2%H₂O/He sobre las muestras previamente reducidas durante 1h bajo una corriente de 5%H₂/He a la misma temperatura. Asimismo se estudiaron los cambios en la estructura de los materiales al reoxidar las muestras con una corriente de 5%O₂/He. En el catalizador de Pt/Ce₈₀Ga₂₀ se realizó una experiencia adicional a 523 K utilizando una corriente de 5%CO/He como agente reductor en vez de 5%H₂, y a continuación se realizó la reoxidación con agua como se detalló anteriormente. Finalmente se monitorearon los cambios a 523 K en esta muestra al introducir la mezcla de reacción M1. Tanto en las experiencias de WGS como en las de reoxidación con agua, los gases a la salida de la celda fueron analizados mediante MS. La cantidad de muestra cargada en la celda fue aproximadamente 5 mg, y el caudal de gases fue de 5 cm³/min. Como se detalló en el Capítulo 1, el sistema experimental empleando radiación de sincrotrón permitió adquirir un patrón de difracción cada XRD cada 1.395 min. El parámetro de red se obtuvo por refinamiento Rietveld de cada patrón de difracción.

5.2.2 Espectrometría de masas

La oxidación con agua también fue investigada mediante espectrometría de masas

monitoreando la evolución de los gases a la salida de un reactor tubular de acero inoxidable con paredes internas vidriadas (diam. interno = 4mm) cargado con 100 mg de catalizador diluido en 200 mg de cuarzo molido. El protocolo experimental fue el similar al utilizado en las experiencias realizadas con XRD resuelto en el tiempo. Las muestras previamente se redujeron con una corriente de 5% H_2 /Ar (523 K, 1h), se purgaron con He y luego se reoxidaron con una corriente de 2% H_2O /He a 523 K. El equipo experimental empleado para estas experiencias fue el mismo que se utilizó para la evaluación catalítica de la reacción de WGS (Capítulo 1, sección 1.8.2).

5.2.3 Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa

La reducción con hidrógeno y re-oxidación isotérmica con agua de los catalizadores se estudió mediante espectroscopia infrarroja en modo DRIFT (ver Capítulo 1, sección 1.7.2). El protocolo experimental fue el mismo que aquel empleado durante los estudios isotérmicos con MS antes descrito. El caudal de los gases empleados fue de 100 cm^3/min . Los espectros de IR fueron tomados de manera consecutiva con un promedio de 25 scans (tiempo de adquisición = 5 s) y una resolución de 4 cm^{-1} . Adicionalmente se estudió la oxidación de las muestras reducidas a 523 K bajo una corriente de 5% O_2 /He.

5.3 Resultados

5.3.1 Estudios de la reacción de WGS mediante XRD resuelto en el tiempo

Antes de presentar los estudios específicos sobre la capacidad de activar la molécula de agua por parte de los catalizadores, se detallan los resultados obtenidos mediante XRD resuelto en el tiempo durante la reacción de WGS. Durante estas medidas de XRD se monitoreó la evolución del parámetro de red de los soportes a través de curvas de *light-off* desde temperatura ambiente hasta 623 K (2.5 K/min) bajo una mezcla de reacción compuesta por 1%CO + 2% H_2O , con el objetivo de determinar el estado de reducción de los

mismos bajo condiciones reales de reacción.

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran, a modo de ejemplo, algunos patrones de XRD en función de la temperatura de reacción para las muestras Pt/CeO₂ y Pt/Ce₈₀Ga₂₀. Los patrones de difracción de aquellos catalizadores soportados sobre ceria dopada con galio presentan picos más anchos y desplazados hacia valores de 2θ mayores que la ceria pura. Asimismo, en el inserto de las Figuras 5.1 y 5.2, se observa que el pico correspondiente a la familia de planos (111) de la ceria, se desplaza durante el aumento de la temperatura de reacción. El mismo comportamiento se observó para los catalizadores de Au.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestra la evolución del parámetro de red junto con la evolución de las trazas de CO y CO₂ registradas por espectrometría de masas para los catalizadores de Au/CeO₂ y Au/Ce₉₅Ga₀₅, respectivamente. Observar que si bien la masa de catalizador empleada fue la misma, el caudal de gases reaccionantes fue la mitad para el caso del catalizador Au/CeO₂. Así, la aparente discrepancia respecto del orden de reactividad

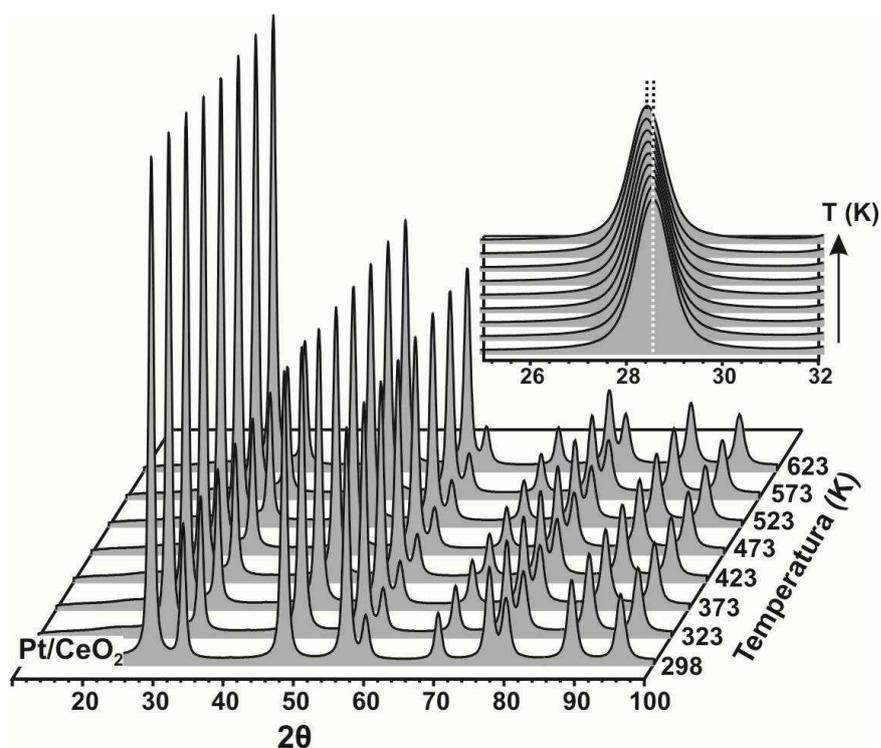


Figura 5.1. Patrones de XRD en función de la temperatura para el catalizador Pt/CeO₂ tomados durante la reacción de WGS. En el inserto se muestra el detalle de la evolución del pico de difracción correspondiente a la familia de planos (111) de la ceria.

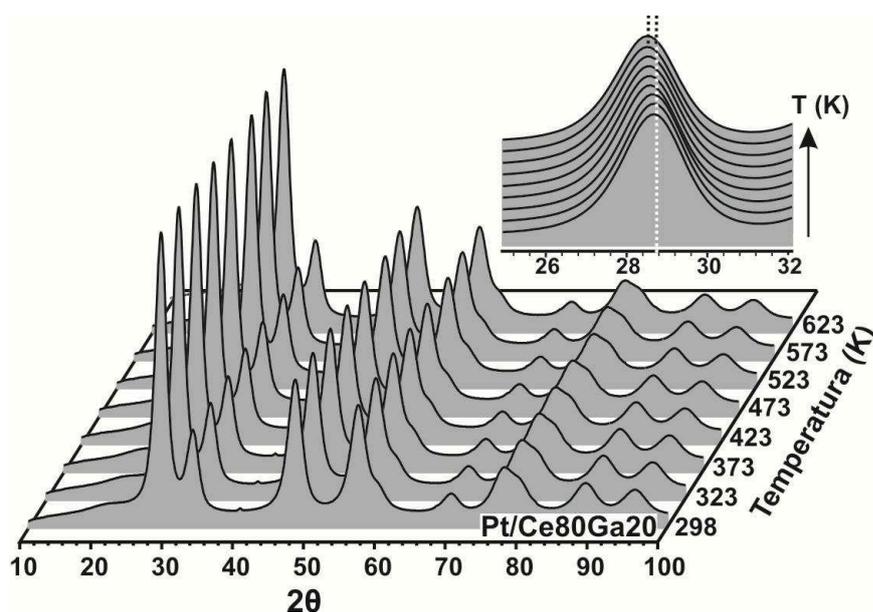


Figura 5.2. Patrones de XRD en función de la temperatura para el catalizador Pt/Ce80Ga20 tomados durante la reacción de WGS. En el inserto se muestra el detalle de la evolución del pico de difracción correspondiente a la familia de planos (111) de la ceria.

(la conversión de CO fue superior para Au/Ce95Ga05 respecto de Au/CeO₂ –ver trazas de CO y CO₂ en las Figuras 5.3 y 5.4) se puede explicar por los diferentes W/F utilizados. Cabe aclarar que esto se debió a una dificultad experimental ocurrida durante las medidas el sistema experimental de la línea X7B del BNL que, como se mostrará a continuación, no afecta las conclusiones obtenidas.

Antes de comenzar la reacción los catalizadores de Au fueron pretratados bajo atmósfera oxidante hasta 523 K, como se detalló en la parte experimental. Por lo tanto, la expansión del parámetro de red obtenida durante el pre-tratamiento (Δa_p) nos da información de la expansión del soporte debida al calentamiento de la muestra, o sea, la expansión térmica del soporte. Estos valores se resumen en la Tabla 5.1 junto con la variación del parámetro de red durante la reacción de WGS. Tanto para Au/CeO₂ como para Au/Ce95Ga05, la expansión térmica, es decir el valor de Δa_p , fue de 0.01 Å a 523 K. Este valor es muy cercano al que puede calcularse obtenido a partir del coeficiente de expansión térmica reportado en la bibliografía para la ceria ($0.86-1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [16-18]), cuyo valor es 0.014 Å a 523 K.

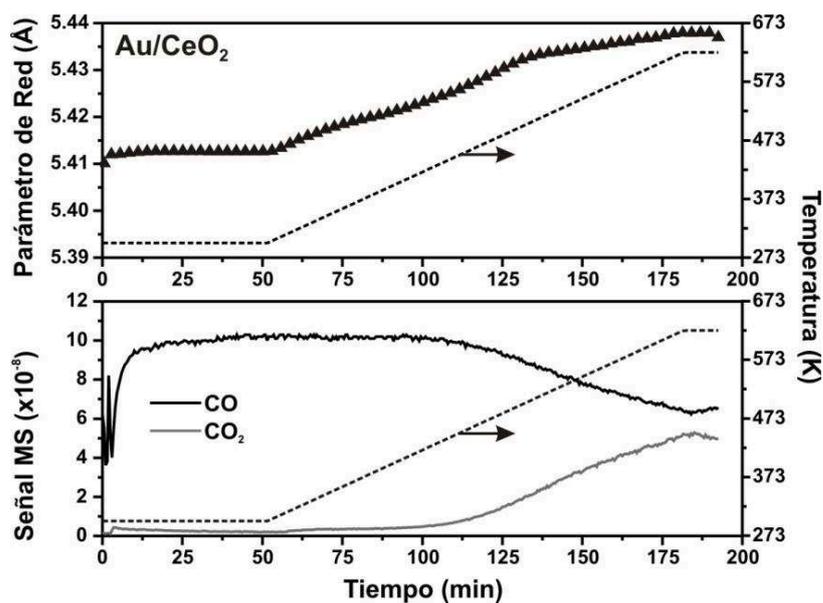


Figura 5.3. Evolución del parámetro de red y de las señales del MS correspondiente al CO y CO₂ en función del tiempo de reacción (WGS) del Au/CeO₂. Las líneas punteadas representan la rampa de temperatura. Condiciones: 5 mg catalizador, 1%CO + 2%H₂O, 10 cm³/min

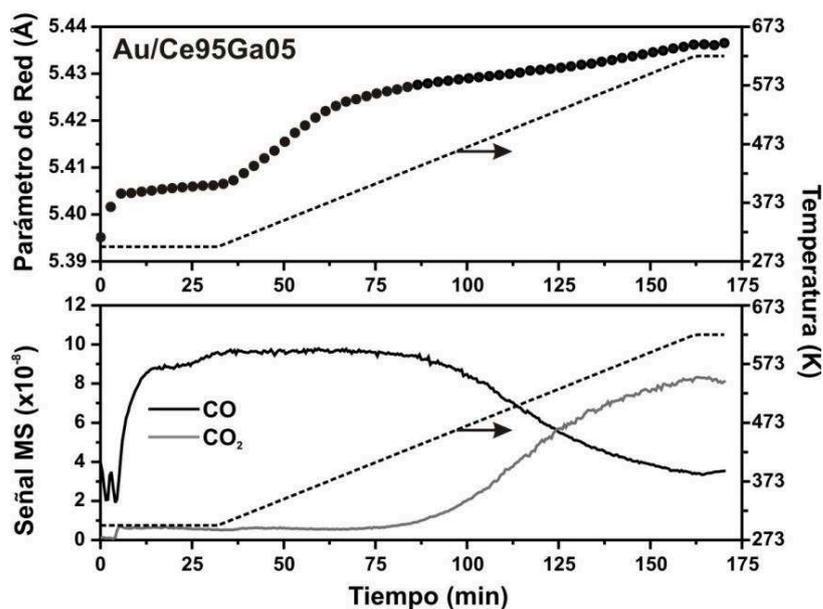


Figura 5.4. Evolución del parámetro de red y de las señales del MS correspondiente al CO y CO₂ en función del tiempo de reacción (WGS) del Au/Ce₉₅Ga₀₅. Las líneas punteadas representan la rampa de temperatura. Condiciones: 5 mg catalizador, 1%CO + 2%H₂O, 5 cm³/min

Tabla 5.1. Valores del parámetro de red (a) y sus diferencias (Δa), obtenidos durante los pretratamientos y la reacción de WGS sobre los diferentes catalizadores.

Catalizador	a (Å)		$\Delta a_R^{(a)}$	$\Delta a_P^{(b)}$	$T_{50}^{(c)}$ (K)
	298 K	523 K	(Å)	(Å)	
Au/CeO ₂	5.4394	5.435	0.025	0.01	-
Au/Ce95Ga05	5.410	5.431	0.037	0.01	523
Pt/CeO ₂	5.414	5.436	0.022	0.022 ^(d)	556
Pt/Ce95Ga05	5.411	5.441	0.030	0.031 ^(d)	556
Pt/Ce80Ga20	5.416	5.448	0.033	0.040 ^(d)	580

(a) Diferencia entre los valores del parámetro de red durante la reacción de WGS a 523 y 298 K [$\Delta a_R = a(523 \text{ K}) - a(298 \text{ K})$].

(b) Diferencia entre los valores del parámetro de red durante los pretratamientos oxidante y reductor a 523 y 298 K sobre los catalizadores de Au y Pt, respectivamente [$\Delta a_P = a(523 \text{ K}) - a(298 \text{ K})$].

(c) Temperatura para el 50% de conversión de CO.

(d) Estos valores solo contienen la contribución de la expansión del parámetro de red debido a la reducción de catalizador, ya que se ha sustraído la expansión térmica del material reducido (0.01).

En las Figuras 5.3 y 5.4 se observa que durante el periodo de estabilización de la mezcla reaccionante a 298 K, existe una expansión del parámetro de red particularmente en el caso de Au/Ce95Ga05 (0.012Å). Esto indica cierto grado de reducción bajo flujo de la mezcla de reacción, aún a temperatura ambiente. Posterior al calentamiento hasta 523 K, bajo condiciones de reacción, la expansión del parámetro fue de 0.025 y 0.037 Å para Au/CeO₂ y Au/Ce95Ga05, respectivamente (Tabla 5.1). En otras palabras, la expansión del parámetro de red de los soportes de los catalizadores de Au bajo condiciones de reacción fue aproximadamente 2.5 y 4 veces superior a la expansión térmica a esa temperatura para CeO₂ y Ce95Ga05, respectivamente.

Asimismo, el máximo valor de expansión del parámetro de red obtenido a 623 K, fue de 0.03 y 0.042 Å para Au/CeO₂ y Au/Ce95Ga05 correspondiente a una expansión 1.5 y 2 veces superior a la expansión térmica calculada a la misma temperatura, respectivamente. Estos resultados indican claramente que durante la reacción de WGS los soportes de los

catalizadores de Au se encuentran parcialmente reducidos, y que el grado de reducción es más notablemente en el óxido de cerio dopado con galio.

Igualmente se realizaron medidas de XRD in situ durante la reacción de WGS sobre los catalizadores de platino. Las Figuras 5.5-5.7 y la Tabla 5.1 resumen los resultados obtenidos. Las señales de CO y CO₂ seguidas por MS muestran que la reacción de WGS comienza por encima de 437 K, y en particular, que las trazas de dichas señales se desplazan a mayores tiempos (temperaturas) con la incorporación e incremento de galio en la formulación del soporte. Así, los valores de T₅₀ reportados en la Tabla 5.1 dan cuenta de la última observación y muestran la misma tendencia de actividad que aquella reportada en el Capítulo 4, i. e. Pt/CeO₂ ~ Pt/Ce95Ga05 > Pt/Ce80Ga20.

Para analizar el estado redox de los soportes durante la reacción se debe tener en cuenta que los catalizadores de platino fueron pretratados in situ en hidrógeno hasta 523 K, purgados con helio y enfriados hasta 298 K. Por lo tanto, al ser expuestos a la mezcla de reacción todos estos catalizadores ya se encuentran reducidos como ya se reportó en el

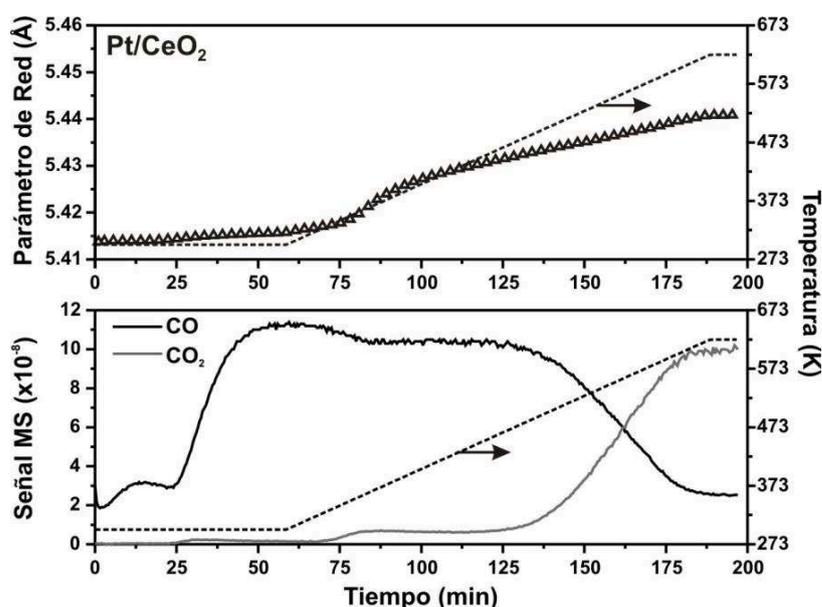


Figura 5.5. Evolución del parámetro de red y de las señales del MS correspondiente al CO y CO₂ en función del tiempo de reacción (WGS) del Pt/CeO₂. Las líneas punteadas representan la rampa de temperatura. Condiciones: 5 mg catalizador, 1%CO + 2%H₂O, 5 cm³/min.

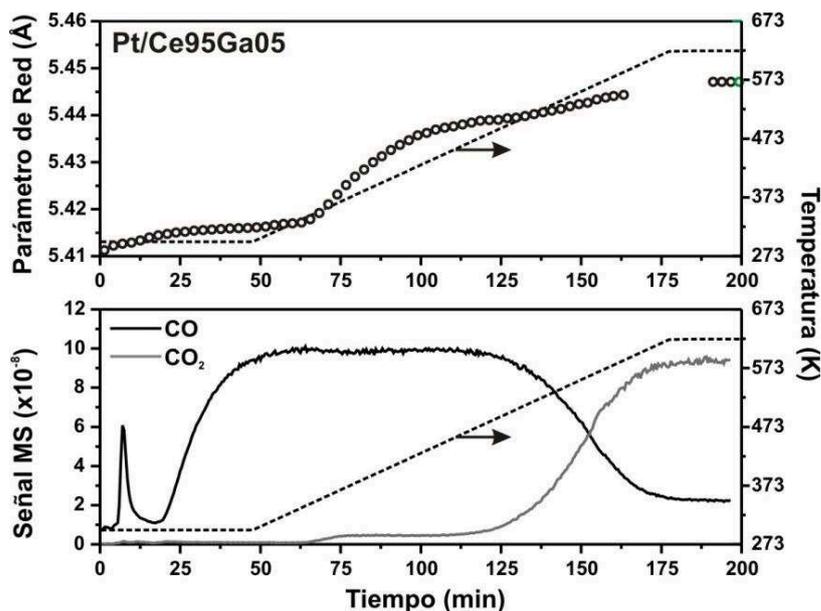


Figura 5.6. Evolución del parámetro de red y de las señales del MS correspondiente al CO y CO₂ en función del tiempo de reacción (WGS) del Pt/Ce95Ga05. Las líneas punteadas representan la rampa de temperatura. Condiciones: 5 mg catalizador, 1%CO + 2%H₂O, 5 cm³/min.

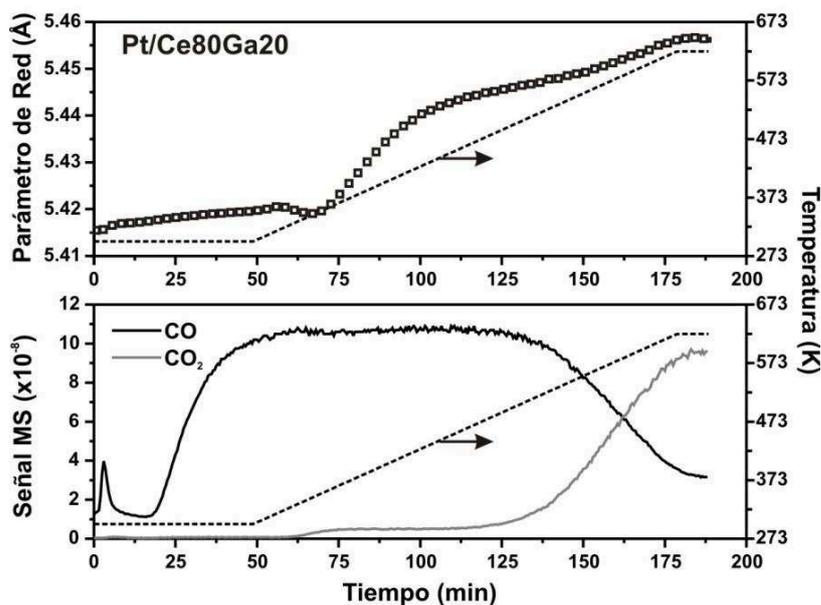


Figura 5.7. Evolución del parámetro de red y de las señales del MS correspondiente al CO y CO₂ en función del tiempo de reacción (WGS) del Pt/Ce80Ga20. Las líneas punteadas representan la rampa de temperatura. Condiciones: 5 mg catalizador, 1%CO + 2%H₂O, 5 cm³/min.

Capítulo 3. En consecuencia, la expansión del parámetro de red incluye el efecto del calentamiento y el de la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} y resulta claro que la expansión térmica del parámetro de red sigue el orden: $\Delta a_p(\text{Pt/CeO}_2) < \Delta a_p(\text{Pt/Ce95Ga05}) < \Delta a_p(\text{Pt/Ce80Ga20})$ ($0.022 < 0.030 < 0.05 \text{ \AA}$, respectivamente), confirmando la mayor reducibilidad de los catalizadores con el aumento de la concentración de galio en el soporte. Además, y como se espera, esta expansión del parámetro de red fue superior a la expansión por calentamiento, registrada en los catalizadores de Au (0.01 \AA).

En el caso de los catalizadores de Pt/CeO₂ y Pt/Ce95Ga05 la expansión del parámetro de red a 523 K bajo reacción de WGS fue prácticamente idéntico al obtenido durante el pretratamiento bajo flujo de hidrógeno a la misma temperatura (ver Tabla 5.1, $\Delta a_R \sim \Delta a_p$). Esto sugiere que, en ambos casos, los soportes de los catalizadores están parcialmente reducidos bajo condiciones de reacción de WGS, y que el grado de reducción del soporte en dichas condiciones fue similar a aquel obtenido por reducción con H₂ a esa misma temperatura. Ahora bien, la expansión del parámetro de red para el catalizador Pt/Ce80Ga20 durante la reacción de WGS fue inferior a la expansión medida durante el pretratamiento ($0.033 < 0.04 \text{ \AA}$), lo que está indicando que si bien el soporte se encuentra parcialmente reducido bajo reacción, incluso a un nivel superior que el de los otros dos catalizadores de platino, el grado de reducción fue inferior al obtenido bajo atmósfera netamente reductora.

Al igual que en el caso de los catalizadores de Au, nuevamente es posible concluir que desde un punto de vista masivo, los soportes de los catalizadores de Pt se hallan parcialmente reducidos bajo condiciones de reacción de WGS, intensificándose la extensión de la reducción con el contenido de galio.

5.3.2 Estudio de la oxidación isotérmica con agua mediante XRD resuelto en el tiempo

Para investigar la reoxidación por parte del agua de los catalizadores de Au y de Pt,

se llevaron a cabo una serie de experimentos isotérmicos a 523 K. La ventaja de los experimentos isotérmicos es que se puede monitorear los cambios del parámetro de red únicamente debido al cambio de la composición de la atmósfera gaseosa sin tener en cuenta la contribución térmica.

La Figuras 5.8 y 5.9 muestran la evolución del parámetro de red de los catalizadores

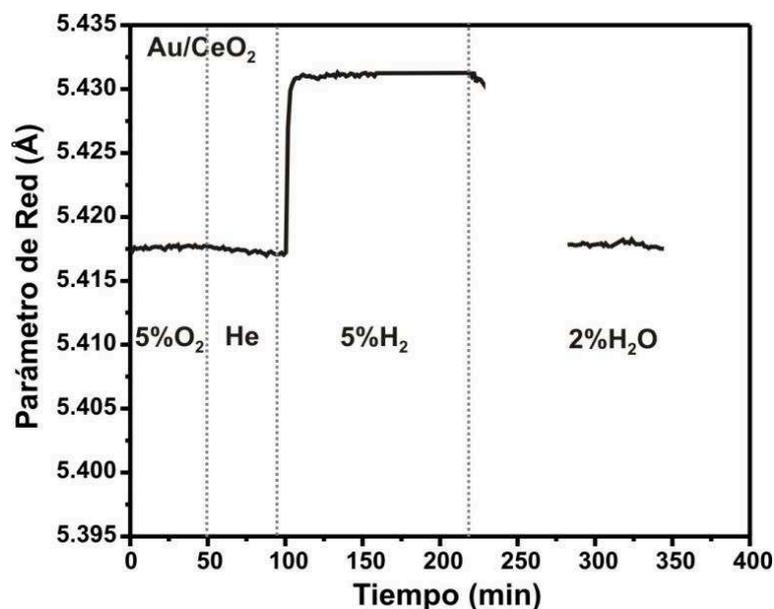


Figura 5.8. Evolución del parámetro de red del Au/CeO₂ durante los experimentos isotérmicos de reoxidación con H₂O a 523 K.

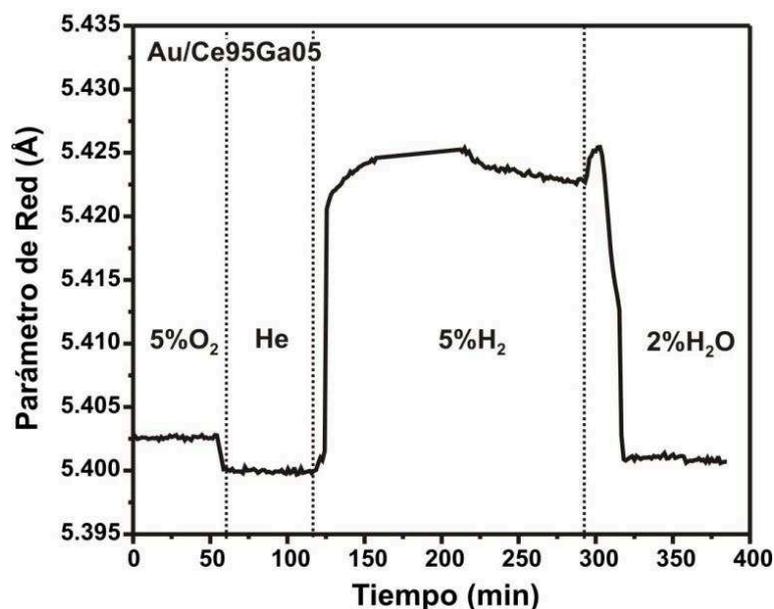


Figura 5.9. Evolución del parámetro de red del Au/Ce₉₅Ga₀₅ durante los experimentos isotérmicos de reoxidación con H₂O a 523 K.

Au/CeO₂ y Au/Ce₉₅Ga₀₅ durante los experimentos isotérmicos de reoxidación a 523 K.

Previo a los estudios de oxidación con agua, las muestras fueron pretratadas con el protocolo estándar para los catalizadores de Au, bajo atmósfera oxidante a 523 K, obteniéndose la expansión térmica esperada (0.01Å). A continuación se introdujo una corriente de 5%H₂/He, lo cual provocó un incremento del parámetro de red de ambos catalizadores, siendo este incremento superior en el óxido mixto (0.014 Å vs. 0.025 Å para Au/CeO₂ y Au/Ce₉₅Ga₀₅, respectivamente). Finalmente, al pasar la corriente de 2%H₂O/He, siempre a 523 K, se observó una disminución del parámetro de red de ambos materiales hasta los mismos niveles de los catalizadores oxidados. En el caso del Au/Ce₉₅Ga₀₅, la reoxidación fue completa luego de aproximadamente 15 min de la exposición a la corriente gaseosa de agua. Si bien, para el catalizador de Au/CeO₂ no se pudo registrar el tiempo de reoxidación debido a una caída del haz de radiación del sincrotrón que no permitió el registro de los patrones de XRD durante 50 min, el soporte se encontraba completamente oxidado al cabo de dicho intervalo de tiempo.

Los resultados sobre los catalizadores de Pt se presentan en las Figuras 5.10-5.12. En este caso, las muestras fueron pretratadas bajo atmósfera reductora hasta 523 K y luego fueron reoxidadas con 5%O₂/He para tener un registro del sistema completamente oxidado. A continuación, las muestras se expusieron nuevamente a una corriente de 5%H₂/He y finalmente a la corriente con vapor de agua. Así, las Figuras 5.10-5.12 evidencian que luego de la reoxidación con agua, los valores de los parámetros de red se equipararon a los respectivos de las muestras oxidadas en un tiempo aproximado de 15min para cualquiera de los casos.

En conclusión, los resultados de reoxidación isotérmica con H₂O de los catalizadores de Au y Pt pre-reducidos con H₂, indican que ese proceso de oxidación másica se lleva a cabo en idéntico lapso de tiempo tanto cuando el soporte es ceria pura como ceria dopada con galio. Es decir, la reoxidación de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ no es sensible a la inclusión de galio en la matriz

de ceria del soporte. Con el objeto de comprender en mayor profundidad el comportamiento redox de estos sistemas, se llevó a cabo un experimento adicional utilizando el catalizador Pt/Ce₈₀Ga₂₀. El mismo fue secuencialmente reducido con CO, reoxidando con agua y, finalmente, puesto en contacto con la mezcla reaccionante de WGS (1%CO + 2%H₂O, balanceada con He), siempre a 523 K (Figura 5.13). La reducción con

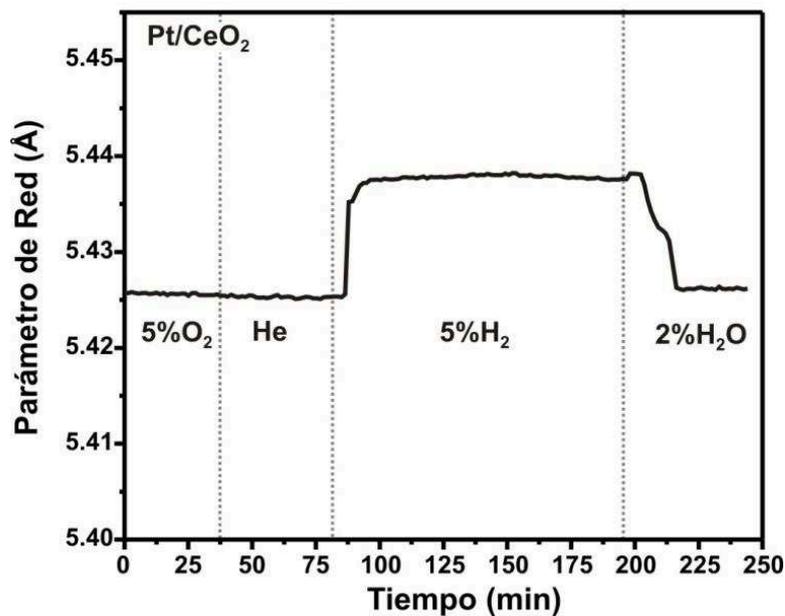


Figura 5.10. Evolución del parámetro de red del Pt/CeO₂ durante los experimentos isotérmicos de reoxidación con H₂O a 523 K.

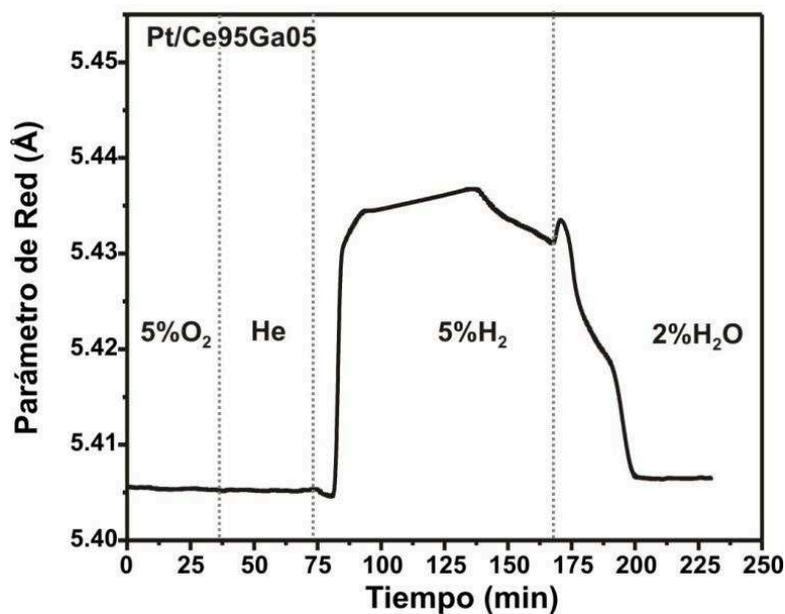


Figura 5.11. Evolución del parámetro de red del Pt/Ce₉₅Ga₀₅ durante los experimentos isotérmicos de reoxidación con H₂O a 523 K.

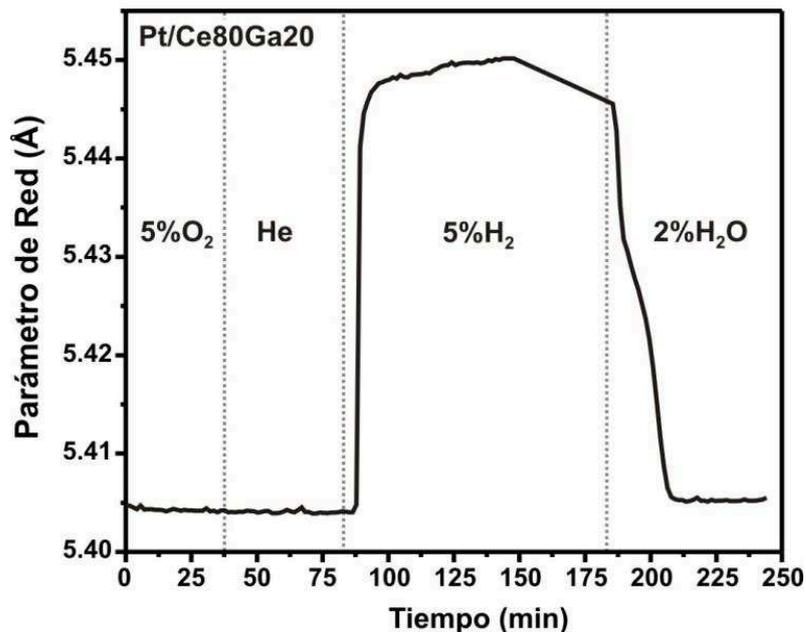


Figura 5.12. Evolución del parámetro de red del Pt/Ce80Ga20 durante los experimentos isotérmicos de reoxidación con H₂O a 523 K.

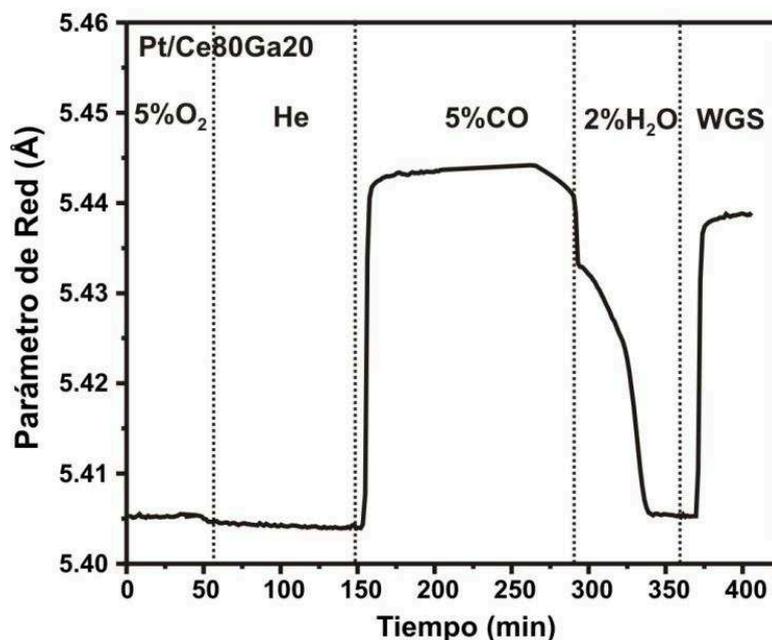


Figura 5.13. Evolución del Parámetro de red del Pt/Ce80Ga20 durante los experimentos isotérmicos de reducción con CO y reoxidación con H₂O a 523 K.

5%CO/He produjo un aumento del parámetro de red similar al registrado con el empleo hidrógeno (0.046 y 0.041 Å, respectivamente), y nuevamente, al exponer a la corriente con agua, el material se reoxidó a un nivel similar al obtenido bajo flujo de 5%O₂/He a la misma temperatura. Al introducir la corriente de WGS en la celda, el parámetro de red aumentó

hasta niveles levemente inferiores a los obtenidos en presencia de solamente CO (5.439 vs. 5.444 Å).

5.3.3. Estudio de la oxidación isotérmica con agua mediante espectrometría de masas

La Figura 5.14 muestra la evolución de la señal $m/e=2$ (H_2) durante el paso de una corriente de 2% H_2O/He a 523 K sobre los catalizadores previamente reducidos con H_2 (1 h) a la misma temperatura. En primer lugar, se distingue que la cantidad de hidrógeno producida fue notablemente superior en los catalizadores de metales soportados sobre $Ce_{80}Ga_{20}$ que sobre CeO_2 puro. A su vez, los catalizadores conteniendo platino mostraron mayores evoluciones de hidrógeno que sus congéneres de oro. Experiencias similares pero utilizando solo los soportes (sin metal noble), CeO_2 y $Ce_{80}Ga_{20}$, reducidos en hidrógeno hasta 673 K para lograr un nivel de reducción más próximo al de los catalizadores reducidos a 523 K, mostraron que los mismos se reoxidan con vapor de agua a 523 K en menor medida que ante la presencia de metal.

La cuantificación de la cantidad de H_2 liberada por los catalizadores de Au y de Pt se muestra en la Tabla 5.2. A modo de comparación en la misma tabla se incluyen los valores máximos de O liberado obtenidos en las medidas de reducción termogravimétricas a 523 K para los catalizadores de oro (OSC, ver Capítulo 3). Como se puede observar, en ambos catalizadores de Au la reoxidación con agua no alcanzó a cubrir el grado de reducción, es

Tabla 5.2. Cantidad de H_2 liberado durante los experimentos isotérmicos (523 K) de oxidación con agua mediante espectrometría de masas.

Catalizador	Cantidad de H_2 liberado ($\mu\text{mol/g}$)	Cantidad de O liberado ($\mu\text{mol/g}$) ^(a)
Au/CeO_2	42.3	287
Au/$Ce_{80}Ga_{20}$	151.8	748
Pt/CeO_2	131.9	n.d.
Pt/$Ce_{80}Ga_{20}$	313.7	n.d.

(a) determinado mediante OSC a 523 K (ver Capítulo 3).

n.d.: no determinado

decir, fue incompleta. Estos datos muestran que el agua solo logró reoxidar el 14 y 20% de la fracción reducida en Au/CeO₂ y Au/Ce80Ga20, respectivamente.

Por otro lado podemos observar que la concentración de H₂ crece y decrece más rápidamente en Au/Ce80Ga20 y Pt/Ce80Ga20 comparado con sus los catalizadores soportados sobre CeO₂ puro.

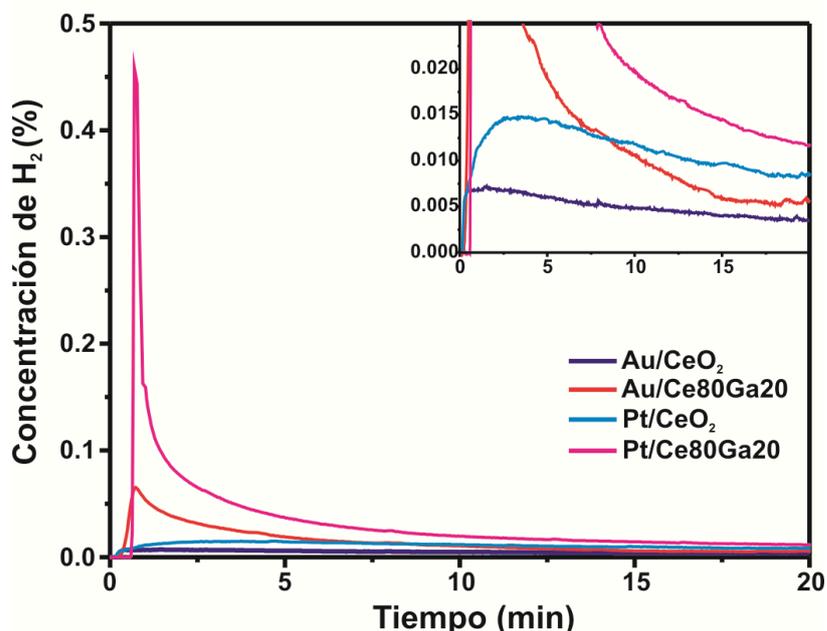


Figura 5.14. Evolución de la concentración de H₂ durante la oxidación isotérmica con H₂O a 523 K.

5.3.4 Estudio de la oxidación isotérmica con agua mediante DRIFTS

Durante estas experiencias se efectuó el seguimiento de la señal de IR de Ce³⁺ reducido a 2130 cm⁻¹ que, como se explicó en el Capítulo 2, ha sido asignada a la transición electrónica prohibida $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. La Figura 5.15 exhibe, a modo de ejemplo, algunos espectros de IR isotérmicos en función del tiempo durante la exposición de las muestras Au/CeO₂ y Au/Ce80Ga20, previamente reducidas, a una corriente de 2% H₂O a 523 K, mientras que la Figura 5.16 reproduce los espectros colectados antes y después de 5 min de exposición a la corriente de vapor para ambos materiales. El detalle de las evoluciones temporales de la banda IR de Ce³⁺ durante el proceso de pre-reducción y el de reoxidación sobre dichos catalizadores, se muestra en las Figuras 5.17 y 5.18.

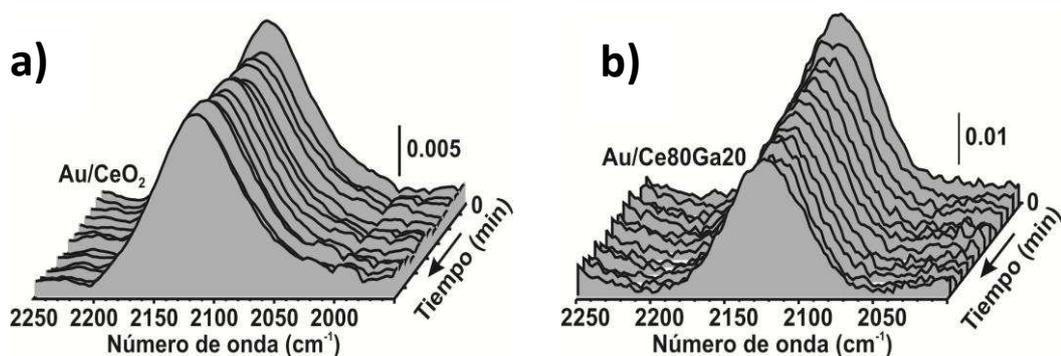


Figura 5.15. Evolución temporal de los espectros IR en la región de 2250-2000 cm^{-1} , colectados en modo DRIFT sobre las muestras Au/CeO₂ (a) y AuCe80Ga20 (b) a 523 K, durante la exposición isotérmica (523 K) a una corriente de 2% $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$. Pretratamiento: reducción con H_2 (1h) a 523 K.

En ambos catalizadores previamente oxidados, la exposición a flujo de H_2 produce un rápido aumento de la señal IR de Ce^{3+} , alcanzando el estado estacionario en aproximadamente 30 segundos (Figuras 5.17 y 5.18). Como ya se discutió, el valor de reducción alcanzado en el catalizador Au/Ce80Ga20 (área integrada de la banda IR de Ce^{3+}) fue superior al registrado en Au/CeO₂. Seguidamente a la etapa de reducción, la celda se purgó con Ar, luego de lo cual se introdujo la corriente con vapor de agua lo cual ocasionó una caída de la señal de Ce^{3+} en ambos materiales, la cual fue mayor en el caso del

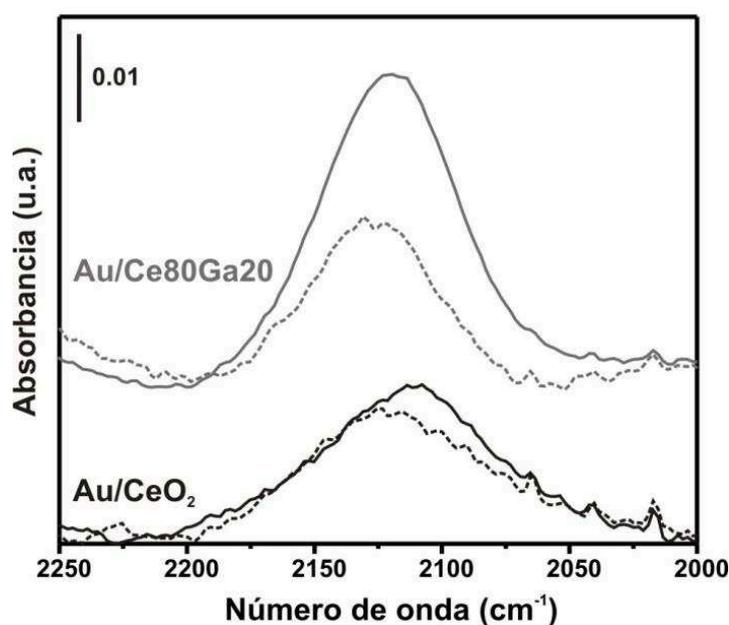


Figura 5.16. Señal IR de Ce^{3+} en los catalizadores de Au reducidos (línea llena) y luego de 5min de la oxidación con H_2O (línea de trazos) a 523 K.

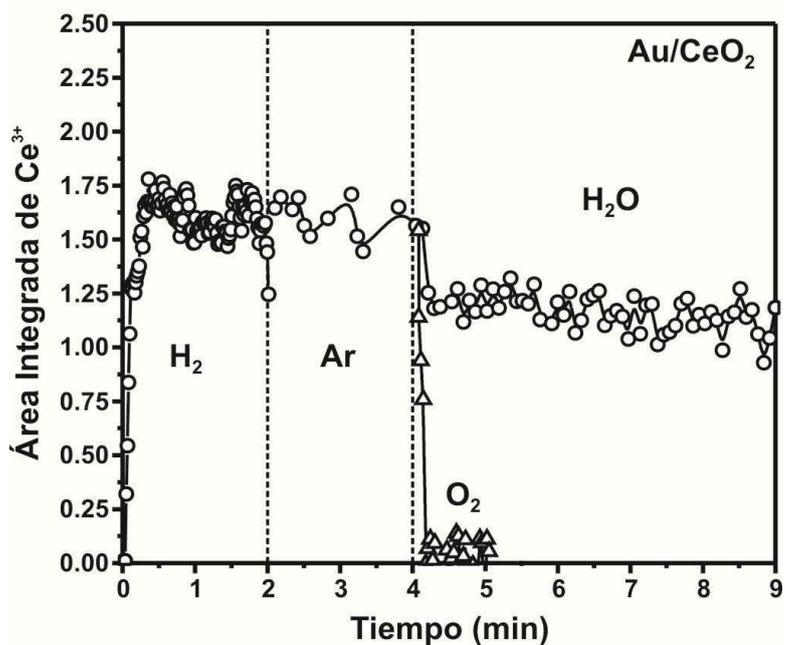


Figura 5.17. Evolución temporal de la señal IR de Ce^{3+} para el Au/CeO_2 durante los experimentos isotérmicos de oxidación con agua a 523 K.

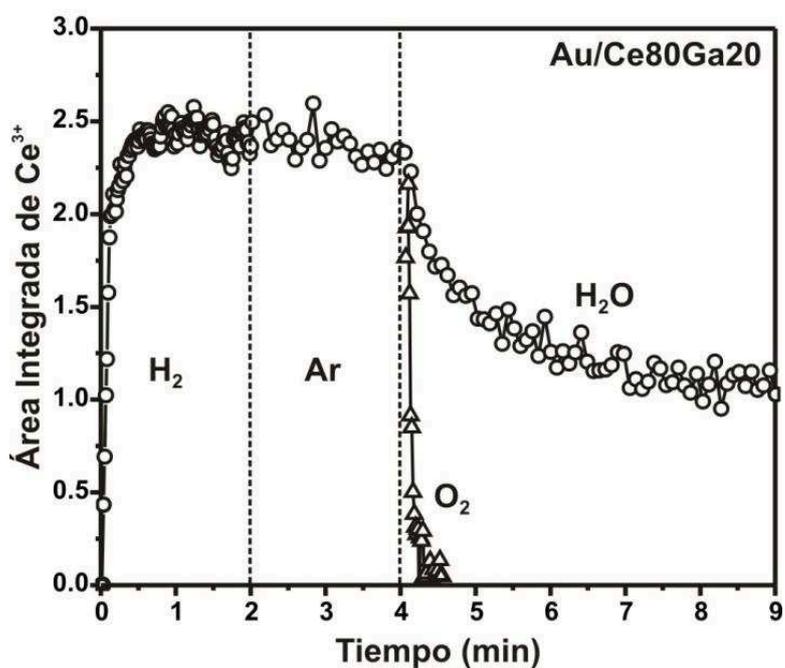


Figura 5.18. Evolución temporal de la señal IR de Ce^{3+} para el Au/Ce80Ga20 durante los experimentos isotérmicos de oxidación con agua a 523 K.

Au/Ce80Ga20. En ninguno de los catalizadores la señal desapareció completamente en el lapso de tiempo estudiado. Los porcentajes de reoxidación obtenidos en presencia de agua fueron 30 y 50% para el Au/CeO₂ y Au/Ce80Ga20, respectivamente, a 523 K. A modo de comparación, en las mismas figuras se muestra la evolución de la señal de Ce³⁺ al exponer la muestra a oxígeno. Claramente, la reoxidación fue total en la presencia de O₂ para cualquiera de los catalizadores.

Los mismos experimentos se realizaron sobre los catalizadores de Pt, obteniéndose resultados similares. La Figura 5.19 presenta los espectros de IR en la región de 2250 y 2000 cm⁻¹ correspondientes a las muestras reducidas y posteriormente oxidadas con agua a 523 K. Al igual que en el caso de los catalizadores de Au, vemos que la señal de la muestra reducida es mucho más intensa en el caso del catalizador de Pt soportado sobre el óxido mixto. Asimismo, la caída de esta señal en presencia de agua es mayor en este último material. Las Figuras 5.20 y 5.21 muestran las evoluciones temporales del área integrada de la señal de Ce³⁺ al exponer las muestras a distintas corrientes gaseosas. Como en el caso de los catalizadores de Au, se aprecia el crecimiento rápido de la señal de Ce³⁺ al reducir las

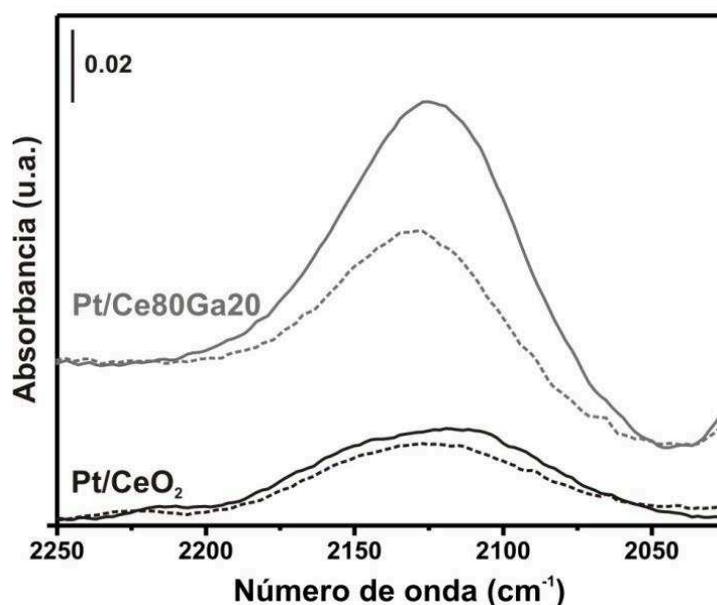


Figura 5.19. Señal IR de Ce³⁺ de los catalizadores de Pt reducidos (línea llena) y luego de la oxidación con H₂O (línea de trazos) a 523 K.

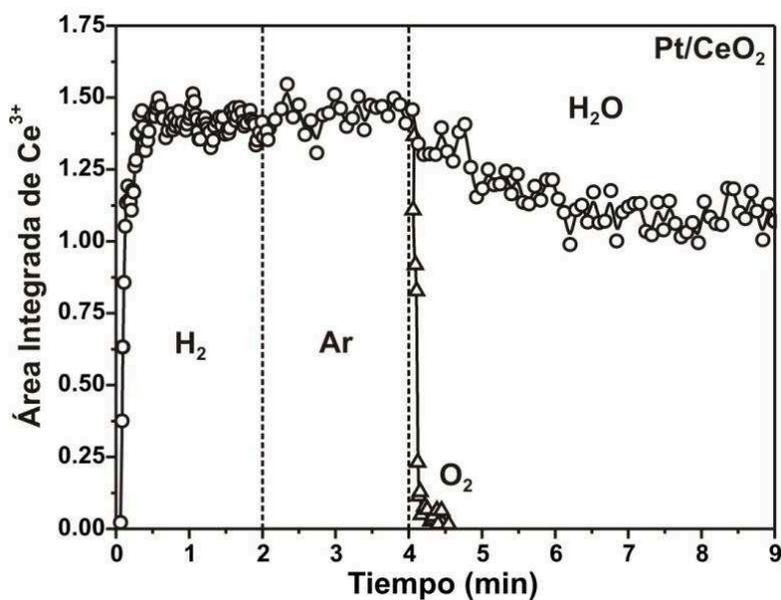


Figura 5.20. Evolución temporal de la señal IR de Ce^{3+} para el Pt/CeO_2 durante los experimentos isotérmicos de oxidación con agua a 523 K.

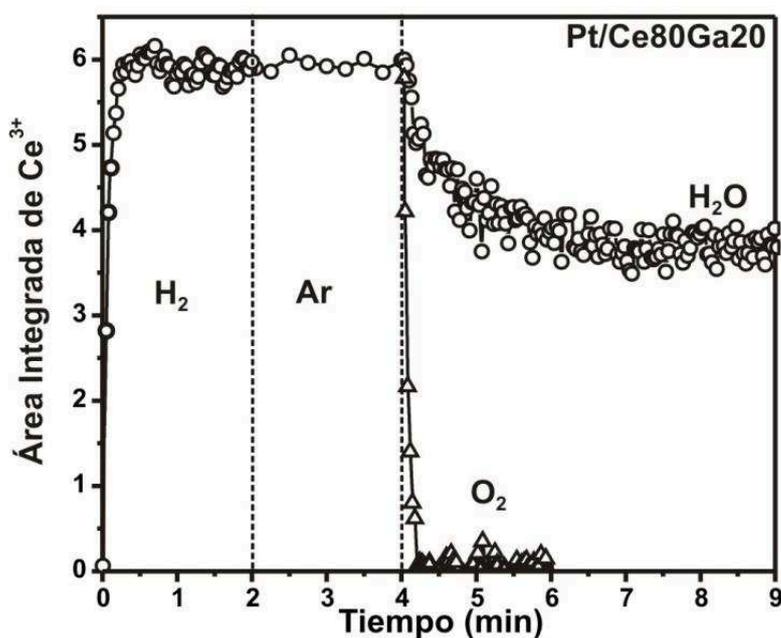


Figura 5.21. Evolución temporal de la señal IR de Ce^{3+} para el Pt/Ce80Ga20 durante los experimentos isotérmicos de oxidación con agua a 523 K.

muestras con una corriente de H_2 alcanzado valores mayores en el caso de los óxidos mixtos, debido a su mayor reducibilidad. Por otro lado, podemos observar que mientras el área alcanzada entre el Au/CeO_2 y el Pt/CeO_2 es similar en ambos casos, el Pt/Ce80Ga20 alcanza áreas notablemente superiores respecto del Au/Ce80Ga20 , indicando una mayor reducción

del Pt/Ce₈₀Ga₂₀. Los porcentajes de re-oxidación fueron de 23 y 40% para el Pt soportados sobre CeO₂ y Ce₈₀Ga₂₀, respectivamente, es decir al igual que en el caso de los catalizadores de Au, la reoxidación fue superior en el caso del óxido mixto.

5.4 Discusión

En la sección de Resultados se concluyó, a partir de la evaluación del nivel de reducción másico por XRD in situ, que en ambos grupos de catalizadores, es decir, los de Au y de Pt, el soporte se encuentra parcialmente reducido bajo condiciones de la reacción de WGS. Además, y como anticiparon los resultados de reducibilidad del Capítulo 3, el grado de reducción del cerio en los soportes de óxidos mixtos de cerio-galio es superior al del cerio en el soporte de ceria pura. Ahora bien, una de las cuestiones pendientes planteadas en la Introducción del presente Capítulo, ha sido avanzar en el entendimiento de la capacidad de reoxidación de los catalizadores por parte del agua, con el fin de dilucidar la relevancia de esta etapa y su posible relación con las menores actividades obtenidas sobre los catalizadores con galio en su formulación y que fueron reportadas en el Capítulo 4. Por esta razón, se presenta a continuación una revisión bibliográfica más detallada respecto de la activación del agua en este tipo de catalizadores basados en ceria seguido de un planteo de los principales resultados aquí obtenidos cotejados con un modelo para esta etapa.

Los trabajos publicados que abarcan el estudio de la etapa de activación del agua en catalizadores basados en ceria son, hasta donde sabemos, pocos y contradictorios. Si embargo, muchos autores usualmente reportan que esta etapa del mecanismo es energéticamente importante, llegando a considerarse como la etapa limitante de la velocidad de reacción de WGS [5-9]. Del conjunto de trabajos de la bibliografía que subrayan la capacidad del agua para reoxidar los catalizadores prereducidos basados en ceria se destacan los que se mencionan a continuación.

Deng y colaboradores estudiaron la reoxidación por parte del agua de un catalizador

de 0.57%Au soportado sobre ceria dopada con La, preparado por DP y luego lixiviado con NaCN [19]. Medidas de TPR con H₂ antes y después de la reoxidación con 3% H₂O a RT evaluadas con un detector de conductividad térmica (TCD), mostraron que el catalizador es reoxidado parcialmente aún a estas bajas temperaturas. Así, los autores infieren que bajo condiciones de reacción, el agua podría actuar como un oxidante del soporte. Zhao y colaboradores estudiaron la interacción de agua con partículas de CeO₂ dispersadas sobre Au(111) mediante microscopía de efecto túnel (STM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y mostraron que el agua no interaccionaba con este material a 300 K o temperaturas mayores [20]. No obstante, encontraron que las superficies de Ce₂O₃/Au(111) y CeO_{2-x}/Au(111), o sea partículas de CeO₂ (parcialmente) reducidas, disociaban la molécula de agua rápidamente en el rango 300-500 K formando grupos OH sin oxidar completamente el Ce³⁺ a Ce⁴⁺.

Rodríguez et al. estudiaron la oxidación con agua de un catalizador reducido de oro/ceria dopada con 10%p/p de Gd y otro de CuOx soportado sobre ceria. A partir del monitoreo de la expansión del parámetro de red por XRD resuelto en el tiempo en presencia de CO, H₂O y la mezcla de WGS (a 673 K) dedujeron que ambos catalizadores se redujeron bajo CO y que también fueron parcialmente oxidados con agua, mientras que bajo la mezcla reaccionante el parámetro de red presentó un estado intermedio. Así, sugirieron que las vacancias de oxígeno participan en el proceso químico de la WGS. Además, mediante XANES in situ del borde Ce L_{III} corroboraron que el cerio en los catalizadores se encontraba reducido en condiciones de reacción de WGS [21,22].

Por otra parte, Fonseca y colaboradores realizaron experimentos isotérmicos de reducción con H₂ y reoxidación con agua a 473 K, sobre catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos mixtos de Ce-Zr. Ellos encontraron que el soporte pre-reducido en ausencia de metal fue difícil de reoxidar con agua, mostrando una baja liberación de H₂ aún a 773 K. Por otro lado, durante la reducción a 473 K el catalizador (1.7% p/p)Au/CeZrO₄ consumió 630

$\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ mientras que el (4% p/p)Pt/CeZrO₄ consumió 1700 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$. Sin embargo, durante la reoxidación el catalizador de Au liberó 380 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ correspondiendo a un 60% de reoxidación, en tanto que el catalizador de Pt solo liberó 130 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ lográndose tan solo el 8% de reoxidación en este último. Así, Fonseca et al. postularon que la menor actividad de su catalizador de Pt respecto del de Au se debía a la menor habilidad del primero de ser reoxidado por el agua. Sobre esta base sugirieron que la reacción de WGS está gobernada por un mecanismo del tipo redox, mientras que el mecanismo asociativo es una ruta menor [6].

Resultados contrarios a los anteriores fueron reportados por Jacobs y colaboradores mediante el estudio de la reoxidación con agua de catalizadores Pt/CeO₂ y Au/CeO₂ desde 473 a 623 K empleando XANES in situ. La aplicación de una combinación lineal sobre los espectros de XANES, les permitió afirmar que el agua no era capaz de reoxidar sus catalizadores en todo el rango de temperatura estudiado [23] y, por lo tanto, concluyeron que el mecanismo redox no era la ruta principal para la reacción de WGS en estos materiales.

Gorte y colaboradores estudiaron la reacción de WGS con una estrategia que incluyó pulsos 5%CO/He seguido de pulsos de 2%H₂O/He mediante MS sobre un catalizador de Pd/CeO₂ previamente oxidado en agua bajo condiciones isotérmicas (723 K) [4]. Durante los pulsos de CO registraron la liberación de 200 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ y 100 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$. La evolución de CO₂ fue atribuida a la reducción de la ceria, mientras que la liberación de H₂ fue asignada a la descomposición de especies OH que se vuelven inestables en presencia de ceria reducida. Luego, al exponer la muestra a pulsos de H₂O observaron liberación de 150 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ y 250 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ atribuidos a la reoxidación del material. En particular, la presencia de CO₂ fue interpretado, sobre la base de estudios de IR, como liberación de especies carbonatos que son estables únicamente en presencia de ceria reducida. Los autores proponen un mecanismo redox para estos materiales donde la reoxidación de la ceria es la

etapa limitante.

Como ya se mencionó, para comprender la etapa de activación de la molécula de agua bajo condiciones reales de operación es necesario aplicar una aproximación multitécnica para sumar evidencias desde distintos puntos de vista ya que el problema no es de fácil solución. Así, en esta tesis el estudio de la reoxidación con agua se realizó empleando un conjunto de técnicas que brindan información sobre la evolución del estado de oxidación másica (XRD), superficial/sub-superficial (DRIFT) y de ambos tipos (MS).

Los experimentos isotérmicos a 523 K monitorearon la estructura de los soportes reducidos bajo 5% H_2 mediante el empleo de XRD resuelto en el tiempo, y mostraron que luego de la reoxidación con una corriente de 2% H_2O , el parámetro de red alcanzaba un valor similar al registrado cuando los catalizadores estaban oxidados bajo 5% O_2 , es decir, estos resultados indicaron la oxidación másica completa de los catalizadores de Au y Pt con H_2O , independientemente de la presencia o no de galio en el soporte. En el caso particular del catalizador Pt/Ce80Ga20 se realizó un experimento adicional empleando CO como agente reductor, en lugar de H_2 , obteniéndose resultados similares. Asimismo, durante el mismo experimento isotérmico y posterior a la oxidación con agua la muestra se expuso a una corriente de WGS (a 523 K), observándose una expansión del parámetro de red, pero menor a la observada solamente en presencia de CO (Figura.5.13). Este resultado confirma nuevamente que el catalizador se encuentra parcialmente reducido durante la reacción de WGS.

Las evoluciones de $H_2(g)$ durante los experimentos isotérmicos de reoxidación con agua a 523 K obtenidos mediante MS fueron superiores sobre los catalizadores soportados en Ce80Ga20 tanto de oro como de platino respecto de los soportados en ceria pura (Figura. 5.14). No obstante, como ya se demostró en capítulos anteriores, los soportes y catalizadores mixtos son notablemente más reducibles que la ceria pura, y por lo tanto resulta lógico que se reoxidaran en mayor medida. Si se utiliza como base de comparación el

valor máximo de reducción alcanzado a 523 K para los catalizadores de oro determinado por gravimetría (OSC, Capítulo. 3), reproducidos en la Tabla 5.2, vemos que la reoxidación fue del 14 y 20% para el Au/CeO₂ y Au/Ce₈₀Ga₂₀, respectivamente, es decir levemente superior en el caso del óxido mixto.

Asimismo, podemos observar que la concentración de H₂ crece y decrece más rápidamente en los catalizadores de Au y de Pt soportados sobre Ce₈₀Ga₂₀, indicando que la velocidad de oxidación es mayor respecto de la ceria pura (ver Figura 5.14).

Finalmente, la reoxidación con agua se estudió mediante DRIFTS, siguiendo la evolución de la señal de Ce³⁺. Tanto en el caso de los catalizadores de Au como de Pt, la reoxidación fue superior en el caso de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos respecto de la ceria pura. Asimismo, se observa en todos los casos que la oxidación es parcial a nivel superficial/sub-superficial, siendo el agua incapaz de eliminar completamente la señal a 2130 cm⁻¹, mientras que en presencia de O₂ la señal desaparece en unos pocos segundos.

En conjunto, los resultados presentados en este capítulo mediante diferentes técnicas muestran que la reoxidación con agua es superior o igual en los catalizadores de Au y Pt soportados sobre Ce-Ga, respecto de aquellos soportados sobre ceria pura. Es decir que no sólo son más reducibles sino que a la vez estas vacancias son repuestas con mayor facilidad sobre los óxidos mixtos. En el Capítulo 4 se mostró que la actividad para la reacción de WGS disminuye conforme aumenta el contenido de Ga sobre los catalizadores de Au y Pt, lo que sumado a los resultados de reoxidación con agua en el presente Capítulo indican que la etapa limitante de la reacción, no puede estar asociada a la reoxidación por parte del agua.

Más aún, los catalizadores de platino parecen ser tanto o más activos que los equivalentes de oro para reoxidarse con agua, mientras que la actividad catalítica fue significativamente mayor en estos últimos.

Como se demostró en capítulos anteriores, la reducción de los soportes es

fuertemente promovida por la presencia de nanopartículas de metal, tanto de oro como de platino. La reacción inversa, es decir la reoxidación con agua, también es mejorada en presencia de las partículas metálicas, de hecho no fue posible observar reoxidación sobre los soportes sin metal a 523 K mediante MS. Generalmente se acepta que el proceso de reducción es promovido por el *spillover* del hidrógeno atómico previamente dissociado sobre las partículas de metal. En consecuencia, el proceso de reoxidación puede involucrar una etapa de *spillover* inverso previa a la liberación de H_2 . Pero dado que según los resultados de reoxidación empleando DRIFT y la cuantificación de H_2 por medio MS se ha visto que la reoxidación no es totalmente reversible (al menos en los tiempos empleados), también es posible pensar en una activación de la molécula de agua en las vacancias producidas en la cercanía o perímetro de las partículas metálicas. Este último modelo, representado en la Figura 5.22, fue determinado como el energéticamente favorable en cálculos de DFT realizados sobre de Au/CeO₂(111) [7]

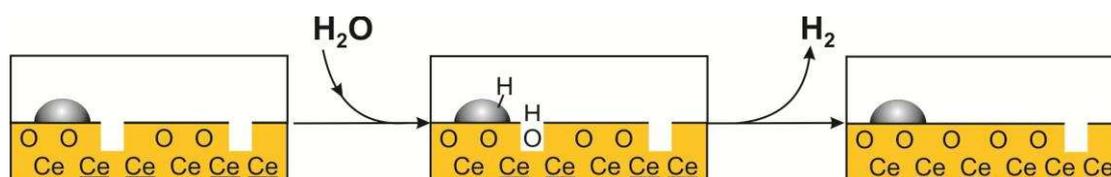


Figura 5.22. Modelo del mecanismo de la re-oxidación con agua de los catalizadores de Au y Pt soportados sobre óxidos basados en ceria.

De acuerdo a lo que sabemos, este es el primer estudio que se realiza sobre la etapa de activación de la molécula de agua en catalizadores altamente activos a baja temperatura para la reacción de WGS, donde se varía sistemáticamente las propiedades redox del soporte (sin cambiar su naturaleza) y la función metálica. Así, aunque con las evidencias obtenidas en este trabajo no es posible detallar aspectos mecanísticos sobre el proceso de activación de la molécula de agua sobre los catalizadores empleados, si es posible concluir que esta etapa es lo suficientemente rápida como para no constituir una limitante en la velocidad de reacción.

5.5 Conclusiones

Durante la curva de *light-off* correspondiente a la reacción de WGS empleando una mezcla 1%CO + 2%H₂O, la expansión del parámetro de red de la ceria permite concluir que, tanto en los catalizadores de Au como los de Pt, dicho óxido se encuentra parcialmente reducido, y que el nivel de reducción se acrecentó conforme se incorporó Ga³⁺ a la red del CeO₂. Incluso, en Pt/Ce80Ga20 el grado de reducción bajo WGS fue inferior al que se obtiene durante la etapa de pre-reducción con H₂, lo que sugiere que la exposición a la mezcla reactiva provoca la reoxidación parcial de Ce³⁺.

En particular, los estudios de la reoxidación isotérmica (523 K) con H₂O de los catalizadores prereducidos con H₂ empleando diferentes técnicas experimentales posibilitaron arribar a varias conclusiones, a saber:

- 1- Los resultados de la aplicación de XRD in situ indican que ese proceso de oxidación másica de Ce³⁺ se lleva a cabo en idéntico lapso de tiempo tanto cuando el metal, Au o Pt, está soportado sobre ceria pura como ceria dopada con galio. Es decir, la reoxidación de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ no es sensible a la inclusión de galio en la matriz de ceria del soporte.
- 2- Las trazas de liberación de H₂ evaluadas por MS sugirieron que la velocidad de reoxidación fue mayor en los catalizadores de M/Ce80Ga20 (M: Au o Pt) que en M/CeO₂.
- 3- La evolución temporal isotérmica (523 K) de la señal IR de Ce³⁺, sensible a estos cationes localizados preferentemente en la (sub)superficie, luego de exponer cualquiera de los catalizadores metálicos prereducidos a una corriente con H₂O mostró que se le logra un mayor nivel de reoxidación sobre los materiales cuyo soporte contiene galio en la formulación. O sea, las vacancias de O son mitigadas en mayor extensión sobre los óxidos mixtos de Ce-Ga.

- 4- El orden reoxidación valorado con el uso de las técnicas de MS y DRIFT (ítems 2 y 3) fue: $M/Ce_{80}Ga_{20} > M/CeO_2$ (M: Au o Pt), es decir, opuesto al de reactividad frente a la reacción de WGS presentado en el Capítulo 4.

La medida secuencial isotérmica de XRD in situ sobre Pt/Ce₈₀Ga₂₀ (preredución con CO, oxidados con H₂O y reacción de WGS) confirmó que la reoxidación con agua es independiente del gas reductor empleado y que, bajo condiciones de reacción, el soporte se encuentra parcialmente reducido incluso en a un nivel inferior al logrado con CO/He. En otras palabras, la inclusión de agua a la corriente de CO/He evita alcanzar el mismo grado de reducción de la ceria.

Finalmente, todo lo anterior conduce a: (i) excluir la reoxidación del soporte por parte del agua como etapa limitante de dicha reacción de WGS sobre los catalizadores de M/Ce(Ga)O_x si se asume que el mecanismo dominante es de tipo redox, o (ii) pensar en que un mecanismo diferente al redox opera sobre estos materiales.

5.6 Referencias

1. T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Appl. Catal. B-Env.*, 15 (1998) 107-114.
2. Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 87-95.
3. S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A-Gen.*, 215 (2001) 271-278.
4. R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today*, 104 (2005) 18–24.
5. C. M. Kalamaras, I. D. Gonzalez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 11595–11610.
6. A. A. Fonseca, J. M. Fisher, D. Ozkaya, M. D. Shannon, D. Thompsett, *Top. Catal.* 44 (2007) 223-235.
7. Y. Chen, H. Wang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, *Faraday Discuss.*, 152 (2011) 121–133.

8. J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1329–1332.
9. R. T. Kinch, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 9239–9250.
10. M., Shekhar, J. Wang, W. S. Lee, W. D. Williams, S. M. Kim, E. A. Stach, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012), 4700–4708.
11. R. Lin, H. Lung Chen, S. Ju, F. Y. Li, H. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 336–342.
12. G. Jacobs, S. Khalid, P. M. Patterson, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 268 (2004) 255–266.
13. G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 269 (2004) 63–73.
14. R. Burch, A. Goguet, F. C. Meunier, *Appl. Catal. A Gen.*, 409–410 (2011) 3–12.
15. D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A Gen.*, 302 (2006) 127–132.
16. H. W. Chiang, R.N. Blumenthal, R. A. Fournelle, *Solid State Ionics*, 66 (1993) 85–95.
17. A.K. Tyagi, B.R. Ambekar, M.D. Mathews, *J. Alloys Comp.*, 337 (2002) 277–281.
18. A. Kossoy, A.I. Frenkel, Y. Feldman, E. Wachtel, A. Milner, I. Lubomirsky, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1473–1477.
19. W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A-Gen.*, 291 (2005) 126–135.
20. X. Zhao, S. Ma, J. Hrbek, J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 2445–2452.
21. X. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, M. Pérez, J. Evans, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 221101–221105.
22. X. Wang, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *Top. Catal.*, 49 (2008) 81–88.
23. G. Jacobs, P. M. Patterson, L. Williams, E. Chenu, D. Sparks, G. Thomas, B. Davis, *Appl. Catal. A Gen.*, 262 (2004) 177–187.