

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de soportes
basados en óxido de cerio dopado con galio

2.1 Introducción

Resumiendo lo detallado en la Introducción General de esta Tesis, en el presente capítulo cabe desatacar los siguientes puntos:

(i) Los catalizadores que contienen oro y platino altamente disperso soportados en CeO_2 han mostrado las mejores propiedades catalíticas con respecto a las reacciones de oxidación de CO y WGS [1]. Adicionalmente, la literatura escrutada en la Introducción, mostró que se han preparado una gran variedad de formulaciones de óxidos de cerio dopados con el objetivo de mejorar las propiedades redox, para ser utilizados como soportes para catalizadores de Au y Pt para la reacción de WGS [2-7].

(ii) Por otra parte, un problema reportado en la bibliografía sobre los catalizadores basados en ceria para la reacción de WGS, es la desactivación atribuida en varias oportunidades a la presencia de carbonatos fuertemente adsorbidos en la superficie de la ceria. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado en la caracterización fisicoquímica de polimorfos de óxidos de galio [8,9]. Los estudios FTIR de adsorción de CO_2 sobre polimorfos de galia mostraron la formación de especies carbonato que poseen una baja estabilidad: la mayoría de ellos se eliminan fácilmente mediante simple desgasificación a temperatura ambiente [9]. Por otra parte, el óxido de galio es capaz de quimisorber disociativamente hidrógeno a temperaturas superiores a 523K produciendo especies superficiales $\text{Ga}^{\delta+}\text{-H}$ [8].

(iii) Consecuentemente, se realizaron estudios preliminares de preparación y caracterización de óxidos mixtos de Ce-Ga [10,11], donde se mostró que la incorporación del Ga en la estructura fluorita de la ceria condujo a la formación de especies carbonato más lábiles [11] y a una reducibilidad mejorada con respecto a la ceria pura [10]. Esto indica que el sistema Ce-Ga-O posee características que han sido reportadas como relevantes para obtener catalizadores de metales nobles soportados activos para la reacción de WGS.

Por lo tanto, el objetivo de este Capítulo se centra en la caracterización exhaustiva

de los óxidos mixtos de Ce dopados con Ga, para ser usados como soportes de catalizadores de Au y de Pt para la reacción de WGS. Para ganar información sobre el origen de las propiedades redox mejoradas en los materiales mixtos, la reducción de los materiales fue estudiada mediante distintas técnicas in situ, como FT-IR, XRD resuelto en el tiempo y XANES, además de medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y reducción a temperatura programada con MS. Para la caracterización estructural y de composición a nivel nanoscópico, se utilizó la microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y espectroscopia dispersiva en energía (EDS).

2.2 Experimental

2.2.1 Síntesis de óxidos mixtos de Ce-Ga

Se prepararon óxidos de cerio, de galio y mixto de cerio/galio. Para la obtención del óxido mixto se fijó una relación molar de Ce/Ga = 95/5, 80/20, y 75/25 at/at (de aquí en adelante, Ce95Ga05, Ce80Ga20 y Ce75Ga25, respectivamente). Estos porcentajes fueron fijados mediante un estudio previo realizado en nuestro grupo de investigación [10].

Los reactivos utilizados fueron $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99% Ce, Sigma-Aldrich), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.999% Ga, Sigma-Aldrich), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 49\%$ Au, Sigma-Aldrich), urea (99.5%, Merck), y $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{aq}}$ (25%p/v, Merck). En todos los casos se empleó agua deionizada de 18 ΩM .

Para la preparación del óxido de cerio puro y de los óxidos mixtos de Ce-Ga se emplearon soluciones acuosas de los respectivos nitratos metálicos [0.17 M de Ce, y (0.15 M de Ce + 0.04 M de Ga), respectivamente]. Las soluciones de cada catión se adicionaron a temperatura ambiente mediante una bomba peristáltica (caudal = 4 ml/min) sobre 400 ml de una solución acuosa de NH_4OH con pH inicial 10, con el objetivo de obtener lotes de 10 g de cada soporte. Durante la adición de los cationes, la agitación fue vigorosa y el pH se mantuvo constante e igual a 8.5 mediante el agregado complementario de NH_4OH 12 %p/v.

Finalizada la adición de los cationes, cada suspensión se dejó envejecer 30 min manteniendo la agitación. Los sólidos suspendidos se separaron mediante centrifugación y se lavaron 5 veces con agua en una relación igual a 15 ml agua/g soporte seco. Finalmente, los precipitados se secaron en una estufa a 393 K durante toda la noche.

El γ -Ga₂O₃ se preparó mediante precipitación en medio etanólico [8]. Una solución de NH₄OH 12 %p/v en etanol (50 %v/v) se agregó gota a gota a una solución 0.3 M de nitrato de galio en etanol. La suspensión obtenida se dejó reposar durante 4 h, posteriormente el sólido se separó mediante centrifugado, y se lavó 5 veces con etanol en una relación igual a 15 ml etanol/g soporte seco. Finalmente, el precipitado se secó en una estufa de vacío a 333 K durante 12 h.

Todos los soportes se calcinaron a 623 K (2 K/min, 5 h) en un reactor tubular de vidrio con flujo de aire sintético pasante (20%O₂/N₂, 100 ml/min, 20 g soporte).

2.2.2 Caracterización

2.2.2.1 Determinación de la superficie específica y porosidad

El área superficial de los óxidos obtenidos, el volumen de poro y la distribución de tamaños de los poros se determinaron utilizando isothermas de adsorción-desorción de N₂, a la temperatura del nitrógeno líquido (77K).

2.2.2.2 Microscopía electrónica

El soporte Ce₈₀Ga₂₀ fue investigado mediante microscopia electrónica en modo de alta resolución (HREM) y de campo oscuro en modo de barrido (STEM-HAADF). Se empleó un espectrómetro de energía dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) en modo STEM para estudiar la homogeneidad nanoestructural del óxido mixto de cerio –galio.

2.2.2.3 Reducción a temperatura programada con H₂ y CO

Se llevaron a cabo análisis de reducción a temperatura programada con hidrógeno

(5% H_2 /He, 50 cm^3 /min, 10 K/min) y con monóxido de carbono (5%CO/He, 50 cm^3 /min, 10 K/min), TPR- H_2 y TPR-CO, respectivamente.

2.2.2.4 Reducción y oxidación a temperatura programada mediante XRD in situ

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron en la beamline X7B ($\lambda=0.3196$ Å) del National Synchrotron Light Source (NSLS) en el Brookhaven National Laboratory (BNL).

Asimismo, los cambios estructurales de los óxidos mixtos de Ce-Ga durante tratamientos termoquímicos fueron evaluados mediante experiencias in situ. Los detalles de la técnica, equipamiento y procesamiento de datos se pueden encontrar en el Capítulo 1, sección 1.6.2. Se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno (5% H_2 /He, 10 cm^3 /min), TPR- H_2 , y de oxidación a temperatura programada con oxígeno (5% O_2 /He, 10 cm^3 /min) y agua (2% H_2O /He, 10 cm^3 /min), TPO- O_2 y TPO- H_2O , respectivamente, desde temperatura ambiente hasta 773 K (10 K/min).

2.2.2.5 Espectroscopia de adsorción de rayos X

Se colectaron espectros de XANES (estructura cercana al borde de la absorción de rayos X - *X-ray Absorption Near Edge Structure*) de los bordes K del Ga y L_{III} del Ce durante tratamientos de reducción in situ bajo flujo de 5% H_2 /He (20 cm^3 /min) a 298, 423, 523 y 623 K en la *beamline* X19A del NSLS-BNL. Nuevamente, los detalles de la técnica se pueden encontrar en el Capítulo 1, sección 1.6.2.

2.2.2.6 Capacidad de almacenamiento de oxígeno

2.2.2.6.1 Medidas termogravimétricas

Las medidas de capacidad de almacenamiento de oxígeno total (OSC) se efectuaron mediante análisis termogravimétrico (Capítulo 1, sección 1.5.1). Típicamente, 100 mg de

muestra fueron sometidas al siguiente pretratamiento de limpieza: (i) reducción bajo flujo de H₂ puro hasta 773 K (10 K/min) durante 15 min, (ii) purga bajo flujo de He a 773 K (15 min), (iii) oxidación bajo flujo de O₂ (60 cm³/min) a 773 K (15 min), (iv) enfriamiento bajo flujo de O₂ hasta 473 K, y (v) purga con He a 473 K (15 min). Mediante este pretratamiento de limpieza, se aseguró la eliminación la mayor cantidad de impurezas, principalmente carbonatos, que puedan contribuir a la pérdida de peso durante la medida con la termobalanza. Una vez terminado el pretratamiento ingresó la corriente de 5%H₂/Ar y se midió la pérdida de peso a 473, 573, 673 y 773 K, manteniendo la temperatura constante durante 60 min en cada etapa. El caudal de cada uno de los gases empleados fue de 60 cm³/min.

2.2.2.6.2 Adsorción volumétrica de O₂

La capacidad de almacenamiento de oxígeno de la muestra Ce₈₀Ga₂₀ se midió mediante adsorción volumétrica de O₂ (Capítulo 1, sección 1.5.2). Previo a la medidas de OSC, la muestra fue pretratada de la misma manera que en el caso de las medidas con la termobalanza, con la diferencia de que en vez de purgar con He (pasos ii y v) los gases de los tratamientos se eliminaron mediante evacuación. Los detalles experimentales se pueden encontrar en el Capítulo 1, sección 1.5.2.

2.2.2.7 Reducción y oxidación a temperatura programada mediante espectroscopia infrarroja (IR) de transmisión

Se realizaron experimentos de reducción (con H₂) y oxidación (con O₂ y H₂O) a temperatura programada mediante espectroscopia infrarroja in situ en modo de transmisión (Capítulo 1, sección 1.7.1). Se utilizaron pastillas autosoportadas de cada uno de los sólidos prensando (aproximadamente 30 mg/cm²) a 5 ton/cm². Las pastillas se colocaron dentro de la celda de vidrio con ventanas de CaF₂, la cual se conectó a un sistema de evacuación y

distribución de gases (la descripción detallada del sistema se encuentra en el Capítulo 1, sección 1.7.1). Cada muestra fue pretratada empleando un protocolo de limpieza similar al descrito anteriormente para las medidas gravimétricas de OSC, pero empleando evacuación en lugar de purga con He y enfriando bajo vacío hasta temperatura ambiente. Luego, se realizó la medida de TPR-H₂ bajo flujo de H₂ (50 cm³/min) calentando desde 298 K hasta 723 K (10 K/min). A continuación y luego de evacuar la celda, se efectuaron las medidas de TPO-O₂ o TPO-H₂O: (a) bajo flujo de O₂ (50 cm³/min), o (b) admitiendo un pulso de agua gaseosa (550 μmol), y calentando la celda sellada hasta 723 K (10 K/min).

Los espectros de IR se tomaron consecutivamente con un promedio de 25 scans y una resolución de 4 cm⁻¹.

2.2.2.8 Reducción isotérmica con H₂ mediante DRIFTS

Se estudió la reducción isotérmica con H₂ (30 cm³/min) a 523 K y 623 K sobre las muestras previamente oxidadas mediante espectroscopia infrarroja resuelta en el tiempo en modo reflectancia difusa (DRIFTS). Se utilizó una celda de alta temperatura Harrick con ventanas de KBr, la cual se conectó a un sistema de distribución de gases y una válvula electrónica que permitió el rápido intercambio de gases (ver sección 1.7.2, Capítulo 1).

La secuencia experimental de pretratamiento fue la siguiente: calentamiento bajo H₂ desde temperatura ambiente hasta 623 K (10 K/min), seguido secuencialmente de tratamiento isotérmico a 623 K con H₂-He-H₂-He-O₂-He (10 min bajo corriente de cada gas). El caudal de cada gas fue de 30 cm³/min. A continuación se efectuó la medida de reducción isotérmica a 623 K, cambiando rápidamente desde una corriente de He a H₂ y colectando los espectros IR en forma sincrónica con el cambio de posición de la válvula.

Seguidamente, la muestra fue re-oxidada con O₂ y la celda se purgo con He a 623 K. Finalmente, se enfrió la muestra hasta 523 K y se realizó la medida de reducción isotérmica a esta última temperatura.

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} .

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Caracterización estructural y morfológica

Las características morfológicas de los soportes se presentan en la Tabla 2.1. Se observa que en todos los casos los materiales poseen S_{BET} moderadas entre aproximadamente 60 y $100 \text{ m}^2/\text{g}$, con estructuras mesoporosas (diámetros de poros $\geq 4 \text{ nm}$). La incorporación del ion Ga en la estructura de la ceria induce un incremento en el área superficial de la ceria.

Tabla 2.1 Características morfológicas y estructurales de los soportes.

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	S_{BET} ($\times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	Estructura XRD
CeO₂	62	1.07	0.16	9.6	fluorita (Fm3m)
Ce95Ga05	94	1.58	0.17	5.5	fluorita (Fm3m)
Ce80Ga20	100	1.56	0.13	4.8	fluorita (Fm3m)
Ce75Ga25	102	1.56	0.15	4.5	fluorita (Fm3m)
Ga₂O₃	77	1.44	0.10	3.8	Gama (Fd3m)

S_{BET} : área superficial BET.

V_p : volumen de poro.

D_p : diámetro de poro.

Los patrones de XRD para el CeO₂, Ga₂O₃ y para los óxidos mixtos de Ce-Ga se muestran en la Figura 2.1. La ceria pura muestra los picos característicos de la estructura cubica tipo fluorita (JCPDS 34-0394). Con respecto a la galia pura, presenta el patrón típico del polimorfo gama con estructura cubica tipo espinela de baja cristalinidad [8]. En el caso de los óxidos mixtos de Ce-Ga sólo se identificaron los picos de difracción debidos a la estructura fluorita. Además, los picos en los patrones de ceria-galia son significativamente más anchos en comparación con la ceria pura, indicando un tamaño de cristal medio más pequeño en los óxidos. Cuando se compara la posición de los picos de difracción de los

óxidos mixtos con los de la ceria pura, se observa un leve desplazamiento hacia valores de 2θ mayores (ver recuadro, Figura 2.1). Este corrimiento está de acuerdo con una reducción de la celda cristalográfica debido a la sustitución de cationes Ce^{4+} ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.097 \text{ nm}$) por Ga^{3+} cuyo radio iónico es menor ($r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.062 \text{ nm}$) y a la pérdida de aniones oxígeno para el mantener el balance de carga [12]. Por lo tanto, este resultado indica que efectivamente se han incorporado cationes Ga^{3+} en la estructura tipo fluorita de la ceria.

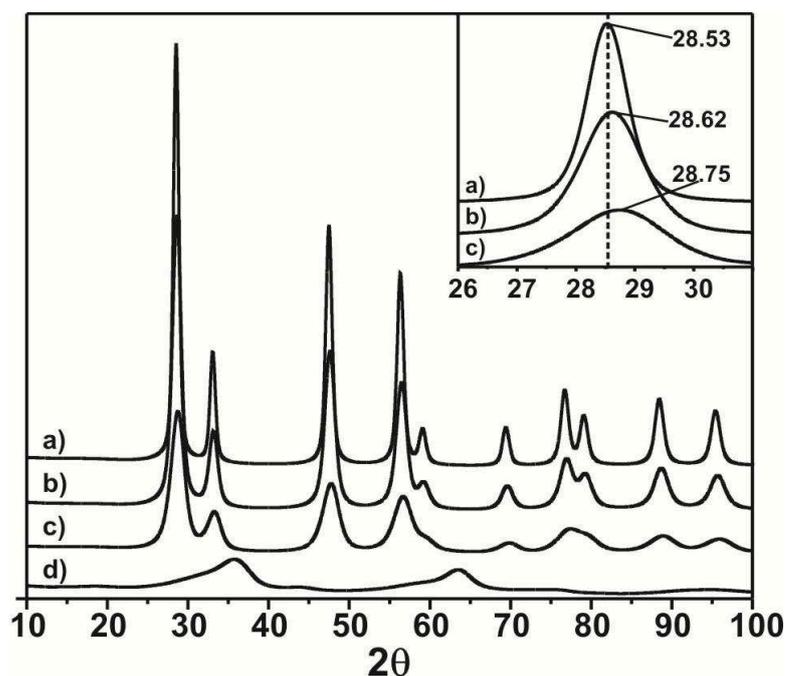


Figura 2.1. Patrón de XRD para a) CeO_2 , b) $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$, c) $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, d) $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Adicionalmente se realizó un análisis nanoestructural y nanoanalítico mediante microscopía electrónica de transmisión del óxido mixto $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ con el fin de evaluar la homogeneidad de esta muestra a nivel nanométrico. En la Figura 2.2a representa, a modo de ejemplo, una micrografía en modo de STEM-HAADF del soporte $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ y en los recuadros la composición porcentual elemental del Ga y Ce para las diferentes zonas determinadas a partir de la cuantificación de las señales de EDS. Asimismo en la Figura 2.2b. se muestra la distribución del porcentaje de Ga en la muestra. Se observa que la distribución del porcentaje de Ga es unimodal, variando entre el 10 y 40% at/at de Ga, siendo el valor

medio aproximadamente el 20%. Podemos concluir que este soporte posee una buena homogeneidad con una composición media cercana a la nominal, Ce/Ga=80/20 at/at. Cabe destacar que no se detectaron fases segregadas de Ga₂O₃. La Figura 2.3a muestra una imagen de HREM del mismo soporte, en la cual se indica la presencia de la superficie (111) de la ceria. Asimismo, el análisis de los patrones de difracción digitales (DDP) en las áreas seleccionadas (recuadros A-D, Figura 2.3b) muestra nanocristales con espaciamiento de 3.1 Å [1 1 1]F, 2.7 Å [2 0 0]F y 1.9 Å [2 2 0]F, característicos de la estructura tipo fluorita del CeO₂, lo que confirma lo observado por XRD.

2.3.2 Estudio de las propiedades redox de los óxidos mixtos de Ce-Ga

2.3.2.1 Reducción a temperatura programada con espectrometría de masa

El comportamiento redox de los óxidos mixtos de ceria-galia se evaluó mediante TPR con 5%H₂/Ar y 5%CO/He siguiendo la evolución de los gases por espectrometría de masas. En la Figura 2.4 se presenta la evolución de la señal de agua (m/e = 18) durante el TPR con hidrógeno para el conjunto de soportes preparados (la traza del consumo de H₂, m/e=2, fue una imagen especular de la del agua). En el caso del óxido de galio puro, la reducción con hidrógeno está caracterizada por un pico ancho, de baja intensidad que comienza a aproximadamente 603 K, aumentando progresivamente hasta los 873 K y decreciendo a mayores temperaturas. La traza de reducción para el óxido de cerio puro muestra un inicio de reducción a partir de 623 K con dos picos a 693 K y 813 K, seguido por un incremento de la reducción a mayor temperatura que no alcanzó a develar un pico bajo las condiciones experimentales aplicadas aquí. Aunque todavía no se ha llegado a un consenso en la literatura [13,14], es generalmente aceptado que los picos que aparecen a temperaturas más bajas, pueden ser asignados a la reducción superficial de la ceria, mientras que aquellos a mayores temperaturas son atribuidos a la reducción másica del óxido [15]. En el caso de Ga₂O₃ puro, el perfil de reducción indica la posible reducción (superficial) de cationes Ga³⁺ a

estados de $\text{Ga}^{\delta+}$ ($\delta \sim +1$) [16].

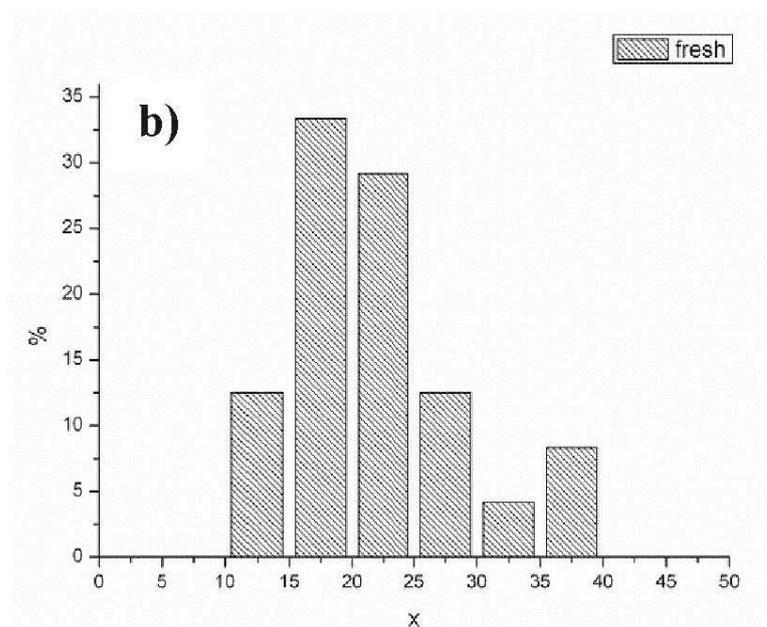
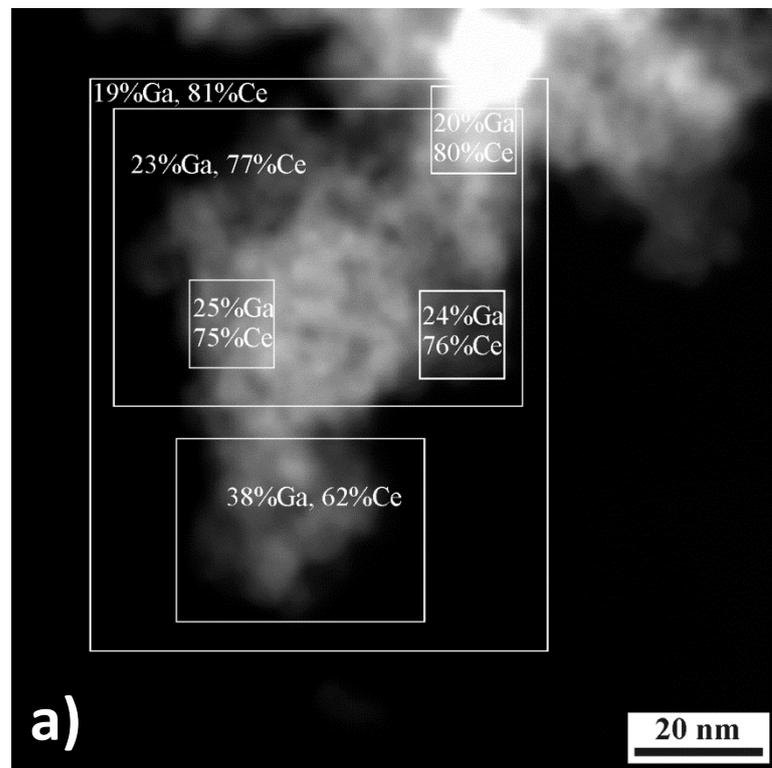


Figura 2.2. a) Imagen de STEM-HAADF del soporte $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$; b) Distribución del porcentaje de Ga.

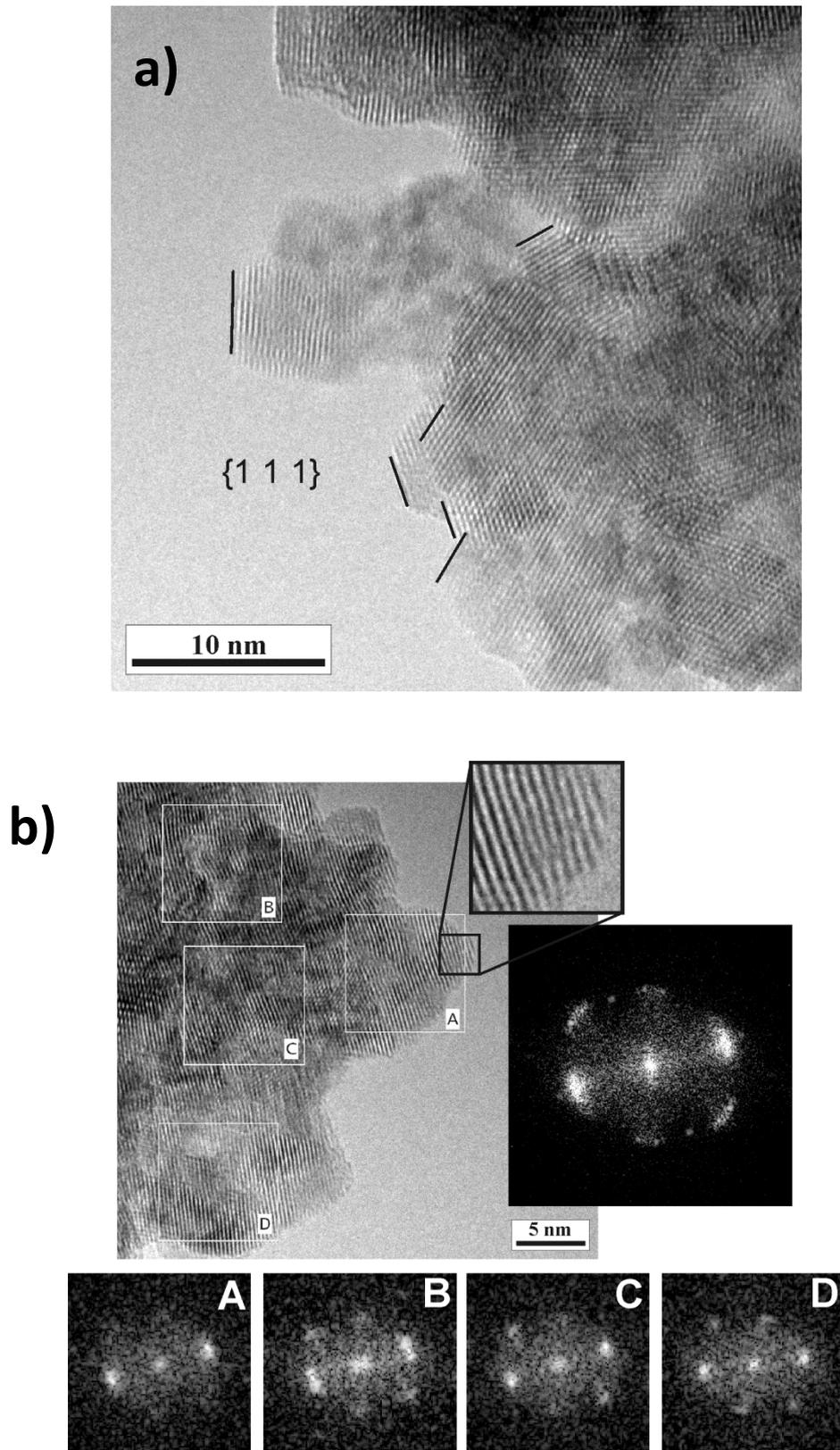


Figura 2.3. Imagen de HREM del soporte Ce₈₀Ga₂₀ y patrones de difracción digitales (DDPs).

En el caso de los óxidos mixtos de cerio-galio, la reducción con hidrógeno comienza antes que en los compuestos puros, aproximadamente a 588 K y 543 K para $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ respectivamente. Además, ambos óxidos presentan una banda ancha con un máximo a aproximadamente 703 K en el caso del $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y a 678 K en el caso del $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$. A su vez, el consumo de H_2 fue notablemente superior en las muestras dopadas con galio en comparación al CeO_2 puro, aun considerando las diferentes áreas superficiales de cada muestra, tal como fuera reportado recientemente [10]. Podemos concluir que la incorporación de Ga en la red de la ceria, mejora notoriamente la reducibilidad a bajas temperaturas en comparación con el óxido puro.

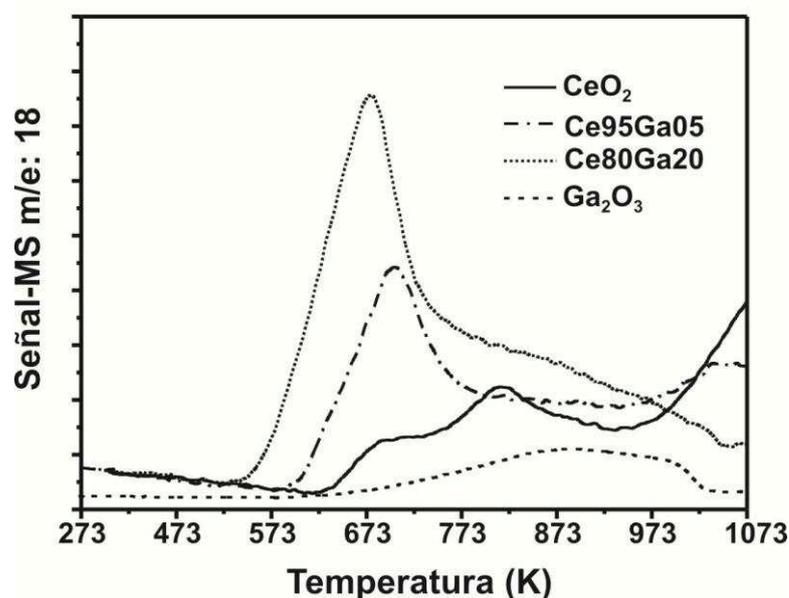


Figura 2.4. Perfiles de TPR- H_2 de los óxidos de cerio, galio y cerio-galio.

Los resultados de los TPR-CO se muestran en la Figura 2.5. La reducción con CO del óxido de galio puro, a diferencia del TPR- H_2 , presenta un pico de reducción bien definido, que se inicia a aproximadamente 573 K con un máximo localizado a 693 K. En el caso de los óxidos basados en ceria, se observa que, en comparación con los TPR- H_2 , la reducción con monóxido de carbono comienza a temperaturas significativamente menores. Así, para el CeO_2 se observa el inicio de la reducción a temperaturas cercanas a los 443 K mientras que

los máximos de los picos a bajas temperaturas se encuentran a 538 y 613 K. Por otro lado, en la muestra $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ la reducción comienza a 403 K, es decir, a una temperatura inferior a la de ceria, y a diferencia de la traza de TPR- H_2 se distinguen dos picos a 538 y 633 K, similares al caso del óxido de cerio puro. Otra vez, es notable la extensión de la reducción en el caso del óxido de cerio dopado con Ga.

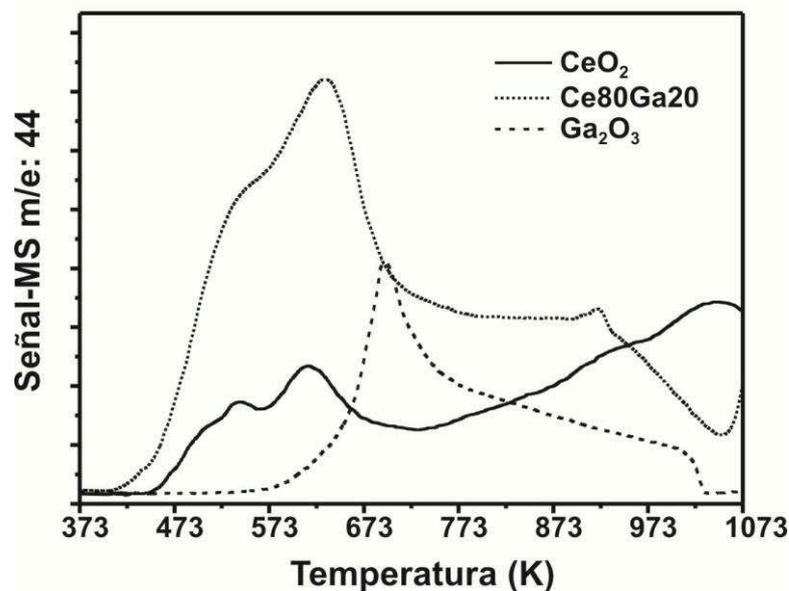


Figura 2.5. Perfiles de TPR-CO de los óxidos de cerio, galio y cerio-galio.

El uso de ambos agentes reductores proporciona información complementaria. De acuerdo con el estudio comparativo de la reducibilidad con H_2 y CO realizado sobre dos muestras de ceria-zirconia llevado a cabo por el grupo de Bernal y colaboradores [17,18], se pueden observar dos diferencias importantes en las respuestas de los óxidos frente a los dos agentes reductores: i) por un lado, una diferencia termodinámica intrínseca del poder reductor que existe entre el H_2 y el CO , siendo el del CO mayor a menor temperatura y ii) por otro una diferencia relacionada con el mecanismo del proceso de reducción. En el caso del H_2 , la etapa limitante del proceso de reducción consiste en la adsorción disociativa de H_2 . Como resultado, la traza de TPR- H_2 correspondiente, al menos hasta 823 K, es controlada cinéticamente por la activación de la molécula de H_2 en la superficie del óxido mixto de cerio-zirconio [17]. En el caso del CO , el mecanismo de reducción es claramente diferente. El

control cinético, si bien aún existe, es significativamente más relajado que en el caso del proceso paralelo con H_2 . Por lo tanto, las diferencias encontradas entre los TPR-CO y TPR- H_2 de las distintas muestras, pueden ser atribuidas a las diferencias cinéticas existentes entre ambos procesos de reducción, el cual es más rápido en el caso del CO. Si asumimos que, como en el caso de los óxidos de ceria-zirconia [17], la reducción a bajas temperaturas está gobernada por la etapa de activación de H_2 , podemos concluir que la quimisorción disociativa de H_2 es más rápida en el caso de los óxidos mixtos de ceria-galia. Así, la disminución en la temperatura de reducción con hidrógeno en los materiales dopados con galio puede ser explicada por la activación del hidrógeno, i.e. se quimisorbe disociativamente, sobre sitios galio a partir de los 523 K [8], para luego reducir los cationes Ce^{4+} . Más adelante se analizará el estudio de la reducción con H_2 de los óxidos mixtos de Ce-Ga mediante IR en modo transmitancia y DRIFT donde se propone un mecanismo que explica el inicio de la reducción de estos óxidos mixtos.

2.3.2.2 Reducción con hidrógeno evaluada por XANES

El estado de reducción de los cationes cerio y galio en los distintos óxidos durante los estadios iniciales de reducción con hidrógeno fue investigado mediante XANES in situ. El estado de oxidación del cerio en las muestras CeO_2 y $Ce_{80}Ga_{20}$ se estudió mediante el análisis de los cambios del borde de absorción L_{III} del Ce en los espectros de XANES durante el proceso de reducción (Figura 2.6). A temperaturas por debajo de los 623 K bajo una corriente de 5% H_2 /He, el CeO_2 puro y el $Ce_{80}Ga_{20}$ presentan picos de absorción gemelos, rotulados como B_1 y C (a 5731 y 5738 eV respectivamente), los cuales han sido asignado a la preponderancia de especies Ce^{4+} [15, 19, 20]. Dichos picos han sido atribuidos una transferencia de carga del estado de valencia O 2p al estado localizado Ce 4f en el estado final [15]. El pico rotulado como C, ha sido asignado a la absorción en el nivel 5d, con el nivel 4f sin ocupar tanto en el estado inicial o final ($Ce [2p^5 4f^0 5d^{*1}] O 2p^6$), y por lo tanto este pico

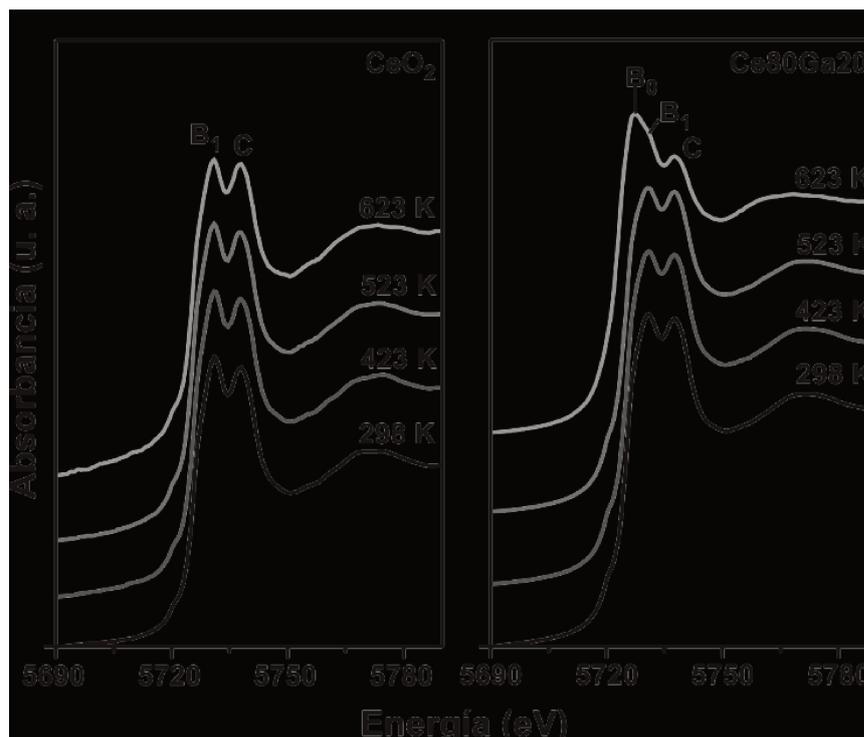


Figura 2.6. Espectros de XANES del borde Ce L_{III} de CeO_2 y $Ce_{80}Ga_{20}$, bajo flujo de 5% H_2/He ($20\text{ cm}^3/\text{min}$) a diferentes temperaturas.

se espera solamente en presencia del Ce^{4+} [15, 19]. El pico denominado B_1 está asociado con la ocupación del nivel 4f en el estado final. Por otro lado, en el espectro del soporte $Ce_{80}Ga_{20}$ reducido a 623 K, se observa el desarrollo de un nuevo pico a aproximadamente 5728 eV, denominado B_0 , que se encuentra fuertemente solapado con el pico B_1 . Este pico, fue asociado a la ocupación del nivel 4f en el estado inicial, y por lo tanto es indicativo de la presencia de Ce^{3+} en la muestra [15, 19]. Por lo tanto, el desarrollo de B_0 , junto con la caída de la intensidad del pico C es indicativo del proceso de reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Esta particularidad, es decir, la aparición de B_0 y la caída en intensidad del pico C, no se observó en el óxido de cerio puro, lo cual concuerda con la mayor reducibilidad detectada para los óxidos mixtos durante el experimento de TPR- H_2 por espectrometría de masas.

Por otro lado, la Figura 2.7 muestra los espectros de XANES del borde de absorción K del Ga a las distintas temperaturas de reducción, para los óxidos mixtos (es decir, $Ce_{95}Ga_{05}$ y $Ce_{80}Ga_{20}$). La comparación de los espectros de XANES de las muestras de ceria dopadas

con Ga con la de los compuestos de referencia, galio metálico (Ga^0) y $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, revela que, hasta 623 K y bajo una corriente de H_2 , el galio está presente principalmente como Ga^{3+} . En otras palabras, el Ga^{3+} no se reduce hasta los 623 K, al menos significativamente como para ser detectado por XANES.

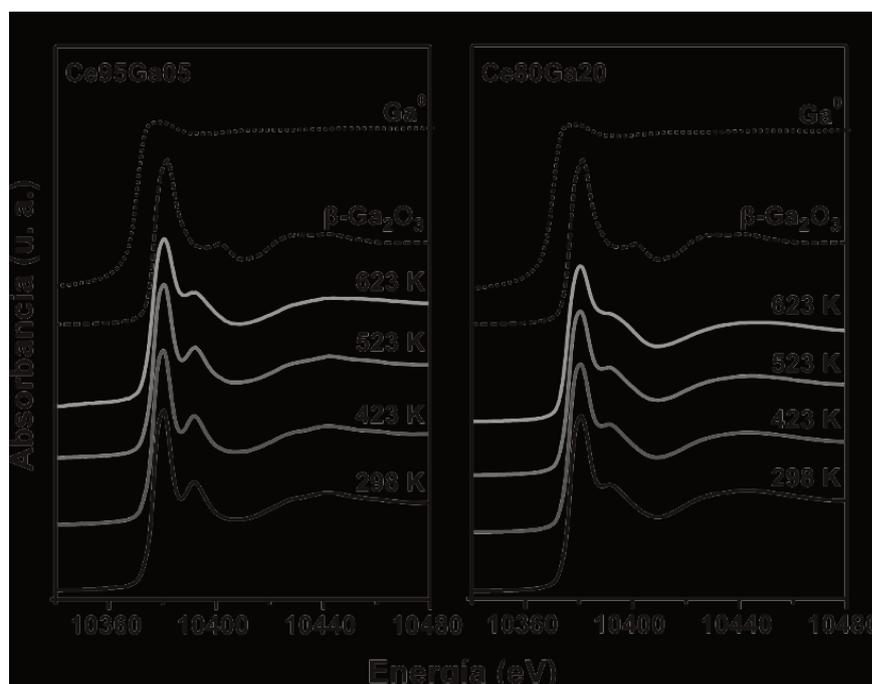


Figura 2.7. Espectros de XANES del borde K del Ga de los óxidos $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, bajo flujo de 5% H_2/He a diferentes temperaturas. Para su comparación, se incluyen los espectros de las muestras de referencia $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (línea de trazos), y Ga metálico (línea punteada).

2.3.2.3 Reducción a temperatura programada con XRD resuelto en el tiempo

El impacto de la reducción sobre la estructura de los soportes fue estudiado mediante XRD resuelto en el tiempo. En la Figura 2.8 se muestra, la variación del parámetro de red para el óxido de CeO_2 puro donde se puede observar una expansión de 0.021 Å a 673 K, la cual es prácticamente igual a la expansión térmica estimada (el coeficiente de expansión térmico para la ceria en aire es $0.86\text{-}1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [21-23]). Por otro lado, la expansión del parámetro de red para el $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$ a 673 K fue 3 veces mayor (0.063 vs 0.021 Å) a la que se genera por el simple calentamiento de la muestra a idéntica temperatura pero en ausencia de H_2 (ver cuadrados llenos vs vacíos en la Figura 2.9), mientras que en el caso

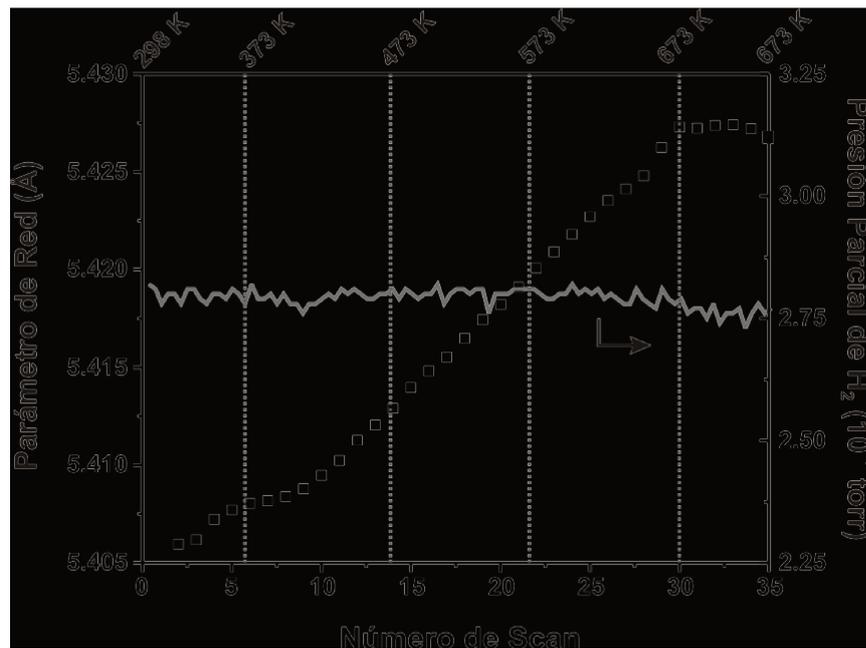


Figura 2.8. Evolución del parámetro de red durante el TPR-H₂ medido por XRD in situ de la muestra CeO₂.

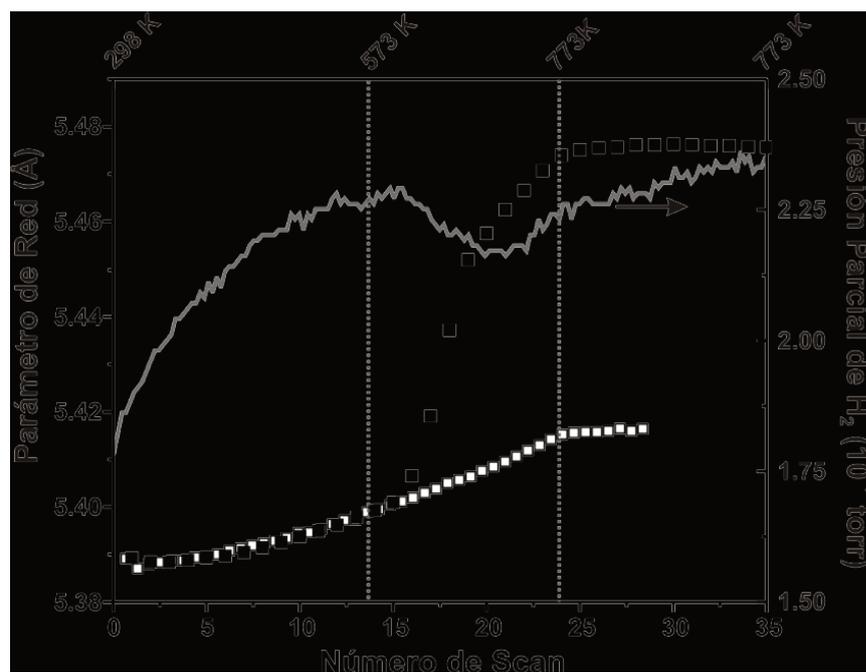


Figura 2.9. Evolución del parámetro de red durante el TPR-H₂ (símbolos llenos) y el TPO-O₂ (símbolos vacíos) medido por XRD in situ de la muestra Ce₇₅Ga₂₅.

del Ce₉₅Ga₀₅ la expansión fue 2 veces superior a la térmica (0.045 Å). Este incremento adicional del parámetro de red se ha demostrado que está relacionado con la reducción de la ceria, y se ha sugerido que se debe al mayor tamaño de los cationes Ce³⁺, respecto de los

cationes Ce^{4+} [24]. A su vez, en el caso del $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$, se puede observar que el incremento en el parámetro de red está acompañado por una disminución en la presión parcial de H_2 . Todo lo anterior confirma la reducción másica (bulk) del óxido mixto de cerio-galio a temperaturas elevadas, es decir, por encima de 673 K (ver Figura 2.9). Por lo tanto, la mayor reducibilidad del óxido mixto de cerio-galio, comparado con el CeO_2 puro, es verificada una vez más, para la muestra dopada con la mayor carga de galio.

2.3.2.4 Capacidad de almacenamiento de oxígeno

Ahora bien, para obtener información cuantitativa sobre las propiedades redox de los materiales se midió la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de los soportes sintetizados mediante termogravimetría. La Figura 2.10 muestra, a modo de ejemplo, la curva típica de evolución del peso porcentual con el tiempo para la muestra $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, durante la reducción con 5% H_2 . Al ingresar el H_2 a 473 K, se observa un pequeño incremento en el peso de la muestra. Esto puede ser atribuido: (i) a trazas de impurezas que pueden permanecer presentes en la corriente de 5% H_2 aún luego de la purificación de los gases, y que se pueden adsorber en el material, y/o (ii) a una adsorción inicial del H_2 en la superficie del material [25]. Para cada incremento de temperatura bajo corriente de H_2 , se puede observar una notoria caída del peso de la muestra, la cual es atribuida a la eliminación de O_2 por reducción del óxido. A partir de los valores de pérdida de peso en cada escalón de temperatura, se puede calcular la cantidad de oxígeno liberada.

La Figura 2.11 muestra los resultados obtenidos expresados como la cantidad de oxígeno perdido por masa de CeO_2 con el incremento de la temperatura (eje izquierdo) y como porcentaje de reducción de Ce^{4+} (eje derecho). Se puede observar que la reducibilidad de la ceria pura, aumenta desde el 1.6% al 10% al aumentar la temperatura desde 573 a 773 K. Debido a que los resultados de XANES in situ no mostraron reducción másica del CeO_2 , esto sugiere que por debajo de 673 K la reducción en la ceria pura es principalmente

superficial.

El dopaje del CeO_2 con 5 y 20% de Ga, produce un notable aumento en los porcentajes de reducción a 573 K, los cuales son 4 y 10 veces mayor que el óxido de cerio puro (6.3% y 16% para el $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, respectivamente). El porcentaje de

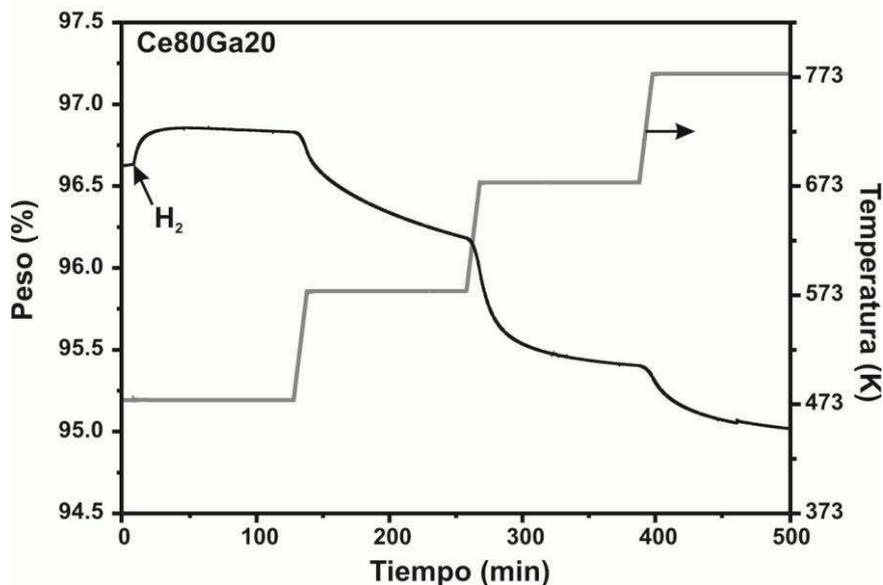


Figura 2.10. Evolución temporal del peso de la muestra $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$ medido por termogravimetría durante las medidas de OSC con H_2 .

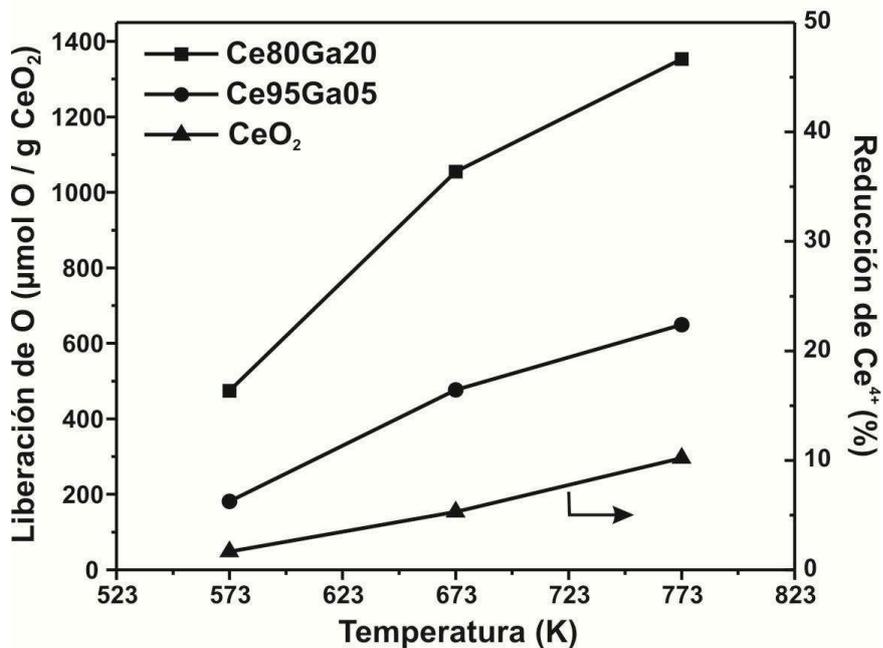


Figura 2.11. Evolución con la temperatura del H_2 -OSC expresado como pérdida de oxígeno y % reducción de $\text{Ce}(\text{IV})$ a $\text{Ce}(\text{III})$.

reducción de Ce^{4+} por debajo de los 673 K se obtuvo calculando la máxima pérdida de peso asumiendo que todo el Ce^{4+} pasa a Ce^{3+} , y que el Ga^{3+} no se reduce significativamente, como mostraron los experimentos de XANES hasta 623 K.

Los valores de OSC expresados como $\mu\text{mol O/g}_{\text{CeO}_2}$ se reportan además en la Tabla 2.2. Al aumentar la temperatura por encima de los 673 K, la extensión de la reducción de las muestras aumenta, alcanzando valores de 649 y 1353 $\mu\text{mol O/g}_{\text{CeO}_2}$ para el $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, respectivamente. Así, los óxidos mixtos de cerio-galio son aproximadamente 2 y 4 veces más reducibles (para el $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$, respectivamente) con respecto al CeO_2 puro a la temperatura más alta empleada en estos experimentos (297 $\mu\text{mol O/g}_{\text{CeO}_2}$).

Para saber si la extensión de la reducción en los óxidos es superficial, o involucra el bulk, se estimó la cantidad de O superficial en cada muestra (Tabla 2.2). Este valor se obtuvo a partir de los datos de átomos de oxígeno por unidad de área, el cual puede ser calculado a partir de los parámetros cristalográficos de los óxidos, asumiendo una cristalografía en particular para las superficies expuestas de los materiales. Dado que la cara (111) del óxido de cerio es la más estable termodinámicamente, por simplicidad se asumió que es la única contribución. Para Ce (111), la densidad de oxígenos superficiales es 7.69 at O/nm². En el caso de los óxidos mixtos, es necesario tener en cuenta que por cada átomo de Ga^{3+} que agregamos a la estructura, es necesario eliminar un átomo de oxígeno de la red para mantener el balance de cargas. Asimismo, teniendo en cuenta que por cada átomo de O que se elimina se reducen dos cationes Ce^{4+} a Ce^{3+} , se asumió que sólo se puede liberar la mitad de los oxígenos superficiales. Podemos observar que en el caso del óxido de cerio puro, la cantidad de oxígeno liberada a 773 K (297 $\mu\text{mol O/g}$), es inferior a la cantidad de oxígeno superficial calculada (396 $\mu\text{mol O}_{\text{sup}}/\text{g}$) indicando que este material no superó la reducción superficial durante las medidas de OSC, en concordancia con lo observado mediante XANES in situ. Por otro lado el óxido mixto $\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ liberó 649 $\mu\text{mol O/g}$, a 773 K superando el valor de O superficial en un 10% (593 $\mu\text{mol O}_{\text{sup}}/\text{g}$). Finalmente, el óxido de cerio dopado

con 20% at/at de Ga, logró liberar una cantidad de O notablemente mayor a la superficial (1055 $\mu\text{mol O/g}$ a 673 K vs 606 $\mu\text{mol O}_{\text{sup}}/\text{g}$) aún a 673 K indicando que la reducción másica es importante en este material.

Tabla 2.2. Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno de los materiales

Temperatura (K)	OSC ($\mu\text{mol O/g}_{\text{CeO}_2}$)		
	CeO ₂	Ce95Ga05	Ce80Ga20 ^(a)
475	-	-	- (71)
573	48	181	475 (617)
673	154	477	1055 (821)
773	297	649	1353 (1147)
Oxígeno Superficial	396	593	606

(a) Los valores entre paréntesis fueron obtenidos por adsorción volumétrica de O₂.

El resultado de OSC sobre CeO₂ es consistente con lo ya reportado para TPR-H₂, donde se observaron dos picos a 693 y 813 K que fueron atribuidos a la reducción superficial. Se requieren $T > 1073$ K para que ocurra la reducción másica de este óxido puro [15]. Por otro parte, los óxidos mixtos presentaron un pico de reducción más intenso, y a menores temperaturas que la ceria pura y las medidas de OSC indicaron que a 773 K ya se ha removido parte del O másico. Esto último sugiere que el pico de TPR-H₂ hasta esta última temperatura incluye la reducción parcial másica de los óxidos mixtos Ce-Ga.

Una medida adicional de OSC se realizó sobre la muestra Ce80Ga20, utilizando el método volumétrico, para corroborar que las pérdidas de peso obtenidas mediante la termobalanza sean realmente atribuidas a la pérdida de oxígeno, es decir, a la reducción de la muestra. En la Figura 2.12 se muestran las isotermas de oxígeno adquiridas a 523 K para la muestra Ce80Ga20 previamente reducida entre 473-773 K. Sin importar cuál es la temperatura de reducción, la forma de las isotermas a 523 K nos da un indicio de que la quimisorción de oxígeno es rápida, obteniéndose la reoxidación completa de la muestra en el primer punto de la isoterma, es decir a la presión de O₂ más baja estudiada. Resultados similares fueron

obtenidos por Bernal y colaboradores para una muestra de ceria-zirconia, donde las isotermas se realizaron a 473 K [17]. Ellos probaron que al aumentar la temperatura de reoxidación a 573 y 673 K no se observaba un aumento en el consumo de oxígeno bajo una presión de 300 Torr.

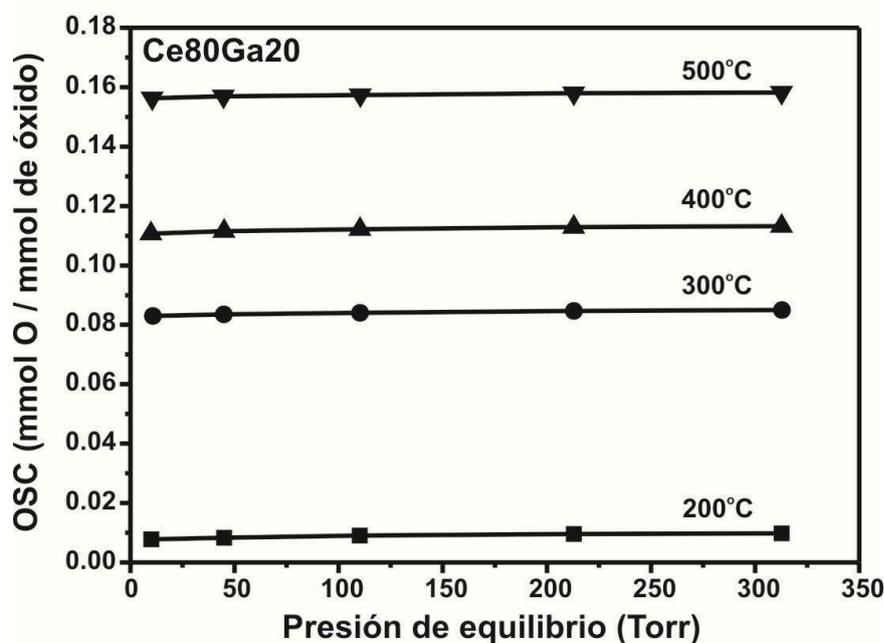


Figura 2.12. Isotermas volumétricas de O₂ adquiridas a 523 K para la muestra Ce80Ga20 reducida a 473, 573, 673 y 773 K.

Los datos de OSC obtenidos por adsorción volumétrica de O₂ para la muestra Ce80Ga20 se presentan entre paréntesis en la Tabla 2.2. Se puede observar que los valores obtenidos por adsorción de O₂, son levemente mayores a 473 y 573 K, y menores a 673 y 773 K con respecto a los obtenidos en la termobalanza. Es posible que los datos de OSC obtenidos por termogravimetría estén un poco sobreestimados a las mayores temperaturas debido a una contribución en la pérdida de peso por parte de la descomposición de especies superficiales que puedan quedar adsorbidas, como por ejemplo carbonatos. Mientras que a las menores temperaturas, es decir 473 y 573 K, es posible que los datos de adsorción volumétrica estén sobreestimados debido a que durante la etapa de evacuación a 773 K posterior a la reducción en H₂, ocurra una reducción adicional de la muestra [26]. Sin embargo, y más allá de estas diferencias, se puede considerar en términos generales que los

resultados obtenidos por ambos métodos son concordantes, confirmando que la mayor parte de la pérdida de peso se debe a la reducción del material.

2.3.2.5 Reducción con hidrógeno evaluada por espectroscopia IR

Durante las medidas de TPR, TPO y reducción isotérmica se realizó el seguimiento de dos bandas de IR características:

(i) Por un lado, la reducción del CeO_2 se puede analizar a partir de una banda situada a 2127 cm^{-1} que tiene su origen en la reducción de los cationes Ce^{4+} a Ce^{3+} [27-30]. Lavalley y colaboradores [27] han realizado un estudio detallado para determinar el origen de la banda a 2127 cm^{-1} observada al reducir óxido de cerio. Mediante intercambio isotópico $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ descartaron la posibilidad de que esta banda se deba a la vibración de especies carbonilo. Asimismo, la señal a 2127 cm^{-1} fue evidenciada en una muestra de sulfato ceroso [$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$]. Dicho grupo observó que esta banda aparece al reducir la ceria a temperaturas menores a 700 K (reducción superficial), no es afectada por la adsorción de especies superficiales tales como los metoxi, y desaparece inmediatamente al contacto con O_2 a temperatura ambiente. Por lo tanto estos autores concluyeron que la señal a 2130 cm^{-1} corresponde a la transición prohibida $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de cationes Ce^{3+} , levemente permitida por efecto del campo cristalino, en sitios con vacancias de oxígeno en posición sub-superficiales. De hecho, Gennari y colaboradores han utilizado esta señal para estudiar la reducción con D_2 de los óxidos mixtos de Ce-Zr, y Ce-Zr dopados con Cl [31]. Mediante un seguimiento de la evolución de la señal a $\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ con la temperatura, estos autores concluyeron que las muestras dopadas con Cl se reducen a menor temperatura y en mayor extensión que respecto de las muestras libres de cloruros [31]. Por consiguiente, es posible asumir que esta señal puede ser utilizada para evaluar el estado de reducción de la ceria.

(ii) Por otro lado, la formación de especies superficiales Ga-H producidas a partir de la quimisorción disociativa de H_2 sobre Ga_2O_3 es responsable de la aparición de un pico a

aproximadamente 2000 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del dicho enlace Ga-H [$\nu(\text{Ga-H})$] [8].

De esta manera, a partir de la evolución de las bandas mencionadas, fue posible el seguimiento in situ de las etapas del proceso redox para los óxidos puro y mixtos, como se describe más abajo.

La Figura 2.13 presenta, a modo de ejemplo, algunos espectros la zona entre $2300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ colectados a diferentes temperaturas durante el TPR- H_2 para CeO_2 , $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$ y Ga_2O_3 . Dada la baja relación señal ruido para la señal correspondiente al estiramiento de Ga-H, se mostrarán sólo los resultados correspondiente al óxido mixto como más alta carga de galio (i.e., $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$), si bien se obtuvieron idénticas tendencias para los otros dos materiales ($\text{Ce}_{95}\text{Ga}_{05}$ y $\text{Ce}_{80}\text{Ga}_{20}$).

Es claro que sobre la ceria sólo se observa la señal atribuida a Ce^{3+} y sobre la galia, aquella correspondiente a Ga-H. En este último caso, el $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ desarrolla dos bandas solapadas a 2003 y 1980 cm^{-1} asignadas a la quimisorción disociativa de H_2 sobre sitios galio superficiales en coordinación tetraédrica [$\nu(\text{Ga}^{\text{IV}}\text{-H})$] y octaédrica [$\nu(\text{Ga}^{\text{VI}}\text{-H})$], respectivamente [8].

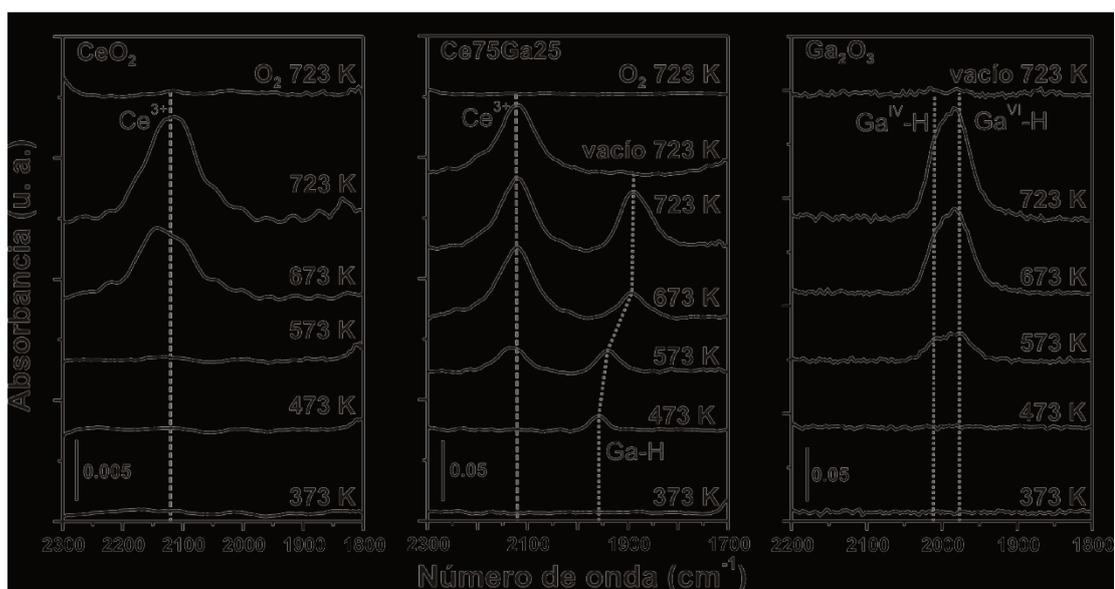


Figura 2.13. Espectros IR registrados durante el TPR- H_2 para CeO_2 , $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$ y Ga_2O_3 .

Sin embargo, en el caso del óxido mixto se registraron dos bandas durante la reducción bajo atmósfera de hidrógeno: la banda correspondiente a Ce^{3+} y una única banda que se desplaza de 1960 a 1890 cm^{-1} con el incremento de la temperatura de 523 a 673 K . La asignación de esta última banda al $\nu(\text{Ga-H})$ en el óxido mixto fue corroborada llevando a cabo la quimisorción de D_2 a 723 K . Así, la banda a 1890 cm^{-1} no se observó en presencia de D_2 , mientras que se registró una nueva banda a 1350 cm^{-1} (Figura 2.14). El cociente entre los valores experimentales de las frecuencias $\nu(\text{Ga-H})/\nu(\text{Ga-D})$ es igual a 1.4 , y este valor está de acuerdo con el cociente teórico esperado para el intercambio isotópico de las especies Ga-H a Ga-D, el cual es proporcional a la raíz cuadrada de las masas reducidas de Ga-D y Ga-H [$\nu(\text{Ga-H})/\nu(\text{Ga-D}) = (\mu_{\text{Ga-D}}/\mu_{\text{Ga-H}})^{1/2} = 1.4$, donde $\mu_{\text{Ga-D}}$ y $\mu_{\text{Ga-H}}$ son las masas reducidas de Ga-D y Ga-H, respectivamente]. Este resultado corrobora que la señal registrada entre 1960 y 1890 cm^{-1} durante el TPR- H_2 de la muestra $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$ corresponde a la quimisorción de hidrógeno sobre sitios Ga superficiales. El notorio desplazamiento observado para esta banda con respecto a la posición observada en la galia pura (1960 vs. 2000 cm^{-1}), puede ser

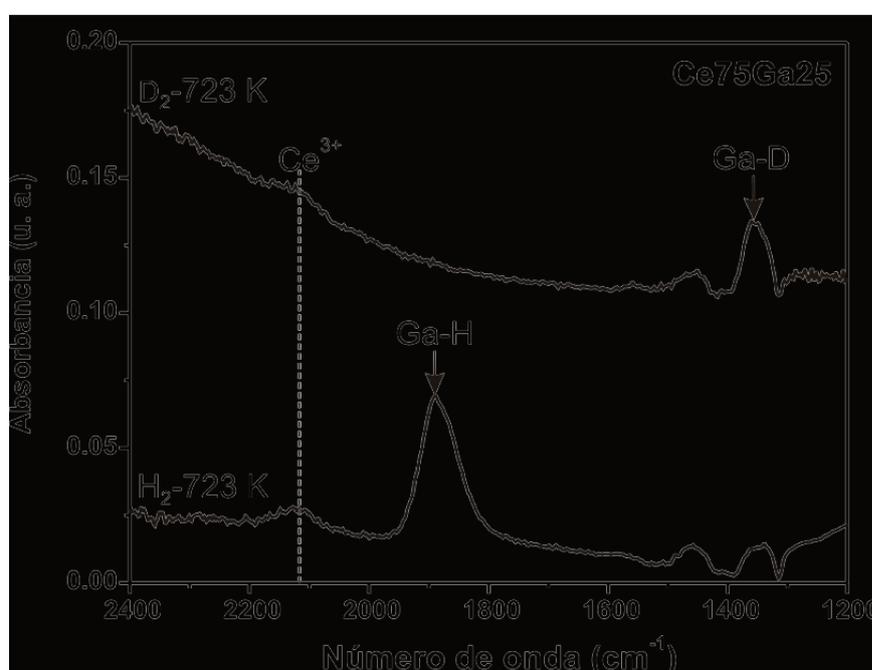


Figura 2.14. Espectros IR registrados durante la adsorción de D_2 sobre la muestra $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$ a 723 K .

interpretado como una clara evidencia de que el entorno químico de los sitios Ga ha sido modificado en el óxido mixto. Esto, a su vez, es un indicio (indirecto) de la incorporación de galio en la estructura de la superficie de ceria.

La Figura 2.15 muestra en forma comparativa la evolución térmica de la intensidad de las principales bandas de IR mencionadas, las cuales presentan algunas características muy particulares a destacar. En primer lugar, se puede observar que la señal atribuida a la presencia de Ce^{3+} se detecta a menor temperatura sobre el óxido mixto de Ce-Ga que sobre la ceria pura (523 vs. 573 K, respectivamente). Además, la intensidad de esta banda en la muestra Ce75Ga25 es significativamente superior comparada con el CeO_2 puro, a cualquier temperatura, lo que indica que no solo la reducción comienza a menores temperaturas, sino que además existe un mayor grado de reducción del Ce^{4+} en el soporte dopado con cationes galio, en concordancia con los resultados XANES, OSC y XRD in situ.

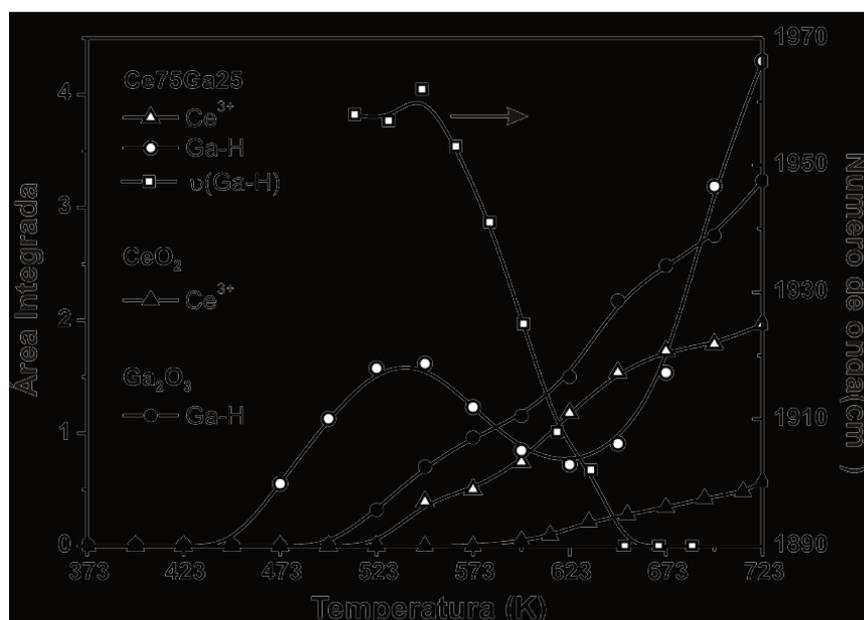


Figura 2.15. Evolución térmica de las áreas IR normalizadas por área y peso de la pastilla de las señales de las especies Ce^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) y Ga-H [$\nu(\text{Ga-H})$] durante los TPR- H_2 (modo transmitancia).

En segundo lugar, para el caso del óxido de galio puro se observa que la concentración de las especies Ga-H superficiales crece con el incremento de la temperatura (Figura 2.15) mientras que la posición de las bandas $\nu(\text{Ga-H})$ a 2003 y 1980 cm^{-1} se mantiene

constante (Figura. 2.13). En contraste, la evolución de la señal de Ga-H en el óxido mixto, presenta un comportamiento completamente diferente. Por un lado, la frecuencia de vibración de la banda de Ga-H sobre el óxido mixto de Ce-Ga se mantiene constante a 1960 cm^{-1} entre 473 y 523 K, para luego desplazarse a 1890 cm^{-1} cuando la temperatura se incrementa hasta 723 K. Al mismo tiempo la Figura 2.15 muestra que el área integrada de la señal de $\nu(\text{Ga-H})$ en el óxido mixto de Ce-Ga aumenta con el incremento de la temperatura hasta 523 K, lo cual coincide con la temperatura a la cual comienza a formarse el Ce^{3+} sobre dicho material. Luego la concentración de Ga-H superficial cae presentando un mínimo alrededor de 623 K, para finalmente incrementarse nuevamente a temperaturas más elevadas, es decir, al mismo tiempo que la banda de Ce^{3+} se nivela a $T > 648\text{ K}$. Por lo tanto, el corrimiento de la señal de Ga-H de 1960 a 1890 cm^{-1} entre 523 K y 673 K, destacado anteriormente, sugiere nuevamente que el entorno químico de los sitios Ga-H ha sido modificado por la presencia de Ce^{3+} produciéndose un cambio en la fuerza del enlace Ga-H y/o que el Ga^{3+} se está reduciendo superficialmente y progresivamente a un estado de oxidación menor y estable. Esta última posibilidad puede ser excluida parcialmente, al menos a temperaturas menores que 623 K, debido a que los resultados XANES no mostraron reducción detectable de cationes Ga^{3+} . Es claro entonces que la singular variación de la concentración de especies Ga-H sobre el óxido mixto de cerio-galio, junto con el corrimiento de la posición del pico $\nu(\text{Ga-H})$ y la reducción mejorada del Ce^{4+} comparada con la ceria pura, dan un indicio de que las especies Ga-H pueden estar involucradas en la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Con el afán de comprender cuál es el mecanismo involucrado en la reducción del óxido mixto de cerio-galio, se realizaron experiencias de reducción isotérmica con H_2 por DRIFTS in situ sobre la muestra Ce75Ga25 previamente oxidada, como se detalló en la parte experimental. Las temperaturas seleccionadas para los experimentos isotérmicos fueron aquellas correspondientes al máximo y mínimo de la concentración de Ga-H detectadas

durante los experimentos de IR no isotérmicos, es decir, 523 y 623 K (ver Figura 2.15). Los espectros se colectaron cada 5 s consecutivos.

La Figura 2.16 muestra algunos espectros representativos de IR tomados durante las experiencias isotérmicas a 523 y 623 K. Se puede observar que luego de 30 s de exposición de la muestra oxidada a una corriente de H₂ a 623 K, la señal de Ce³⁺ alcanza a tener una intensidad relativamente elevada, mientras que la señal correspondiente a Ga-H (a aprox. 1900 cm⁻¹) aún no es detectada. El desarrollo de esta última señal comenzó a detectarse

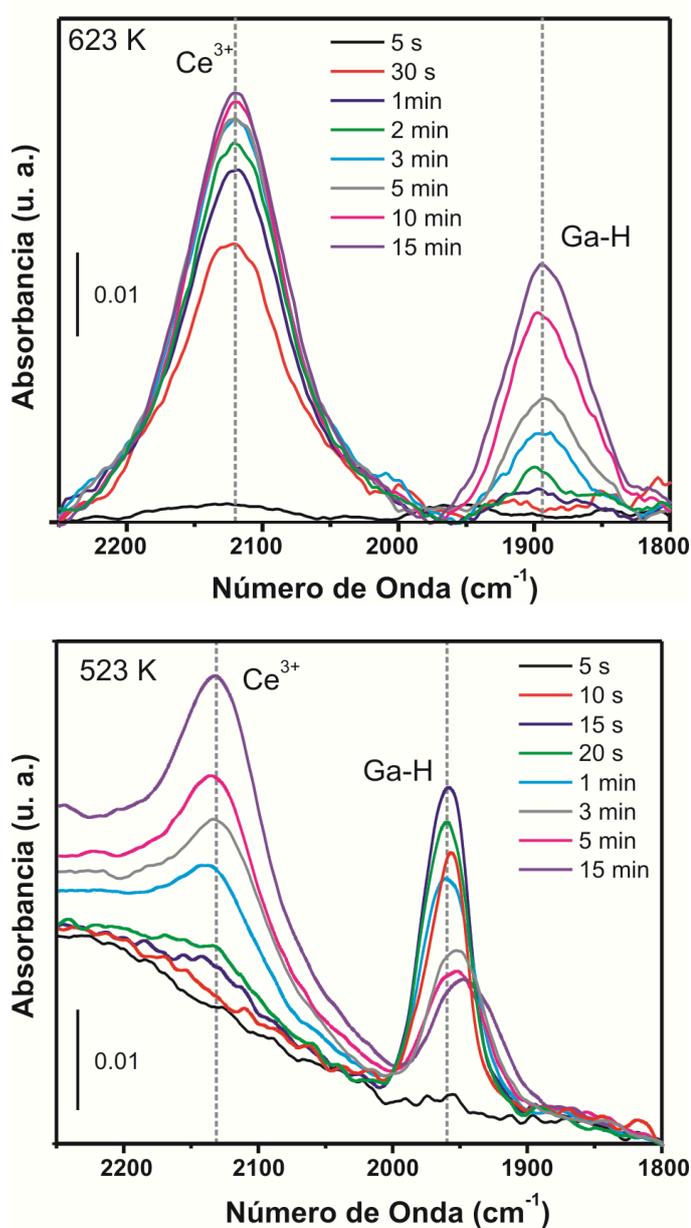


Figura 2.16. Espectros IR registrados durante los experimentos de reducción isotérmica con H₂ a 623 y 523 K para el soporte Ce₇₅Ga₂₅ (modo reflectancia difusa).

luego de aproximadamente 2 min bajo corriente de H_2 , es decir, cuando la señal de Ce^{3+} se encontró prácticamente estabilizada (ver Figura 2.16, 623 K).

Por su parte, a 523 K se observó un comportamiento completamente diferente: la banda correspondiente a las especies Ga-H crece casi instantáneamente, detectándose a los 10 s en presencia de H_2 . Sin embargo, la intensidad de esta señal comienza a disminuir a los 20 s, o sea, al mismo tiempo que la señal de Ce^{3+} comienza a crecer (ver Figura 2.16, 523 K). Adicionalmente, se percibe que el pico de $\nu(Ga-H)$ sufre un corrimiento de aproximadamente 20 cm^{-1} hacia menores números de onda a medida que aumenta la concentración de Ce^{3+} , tendencia que se encuentra en concordancia con lo observado en los experimentos no isotérmicos.

Así, las evoluciones temporales de las señales IR durante estos experimentos de reducción isotérmicos sobre la muestra Ce75Ga25 oxidada a 523 K y 623 K (resumidas en la Figura 2.17) junto con las evoluciones no isotérmicas antes detalladas (Figura 2.15) permiten postular el mecanismo para la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} en óxidos mixtos de Ce-Ga mostrado en la Figura 2.18.

Las variaciones de las velocidades de reacción de las etapas 1 y 2 (r_1 y r_2 , respectivamente) pueden explicar las trazas de Ga-H en la Figura 2.15. Por debajo de una dada temperatura $r_1 > r_2$, es decir, predomina la formación de enlaces Ga-H sobre la superficie del óxido mixto de Ce-Ga. Por encima de 523 K el consumo de hidrógeno atómico pasa a estar gobernado por la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} ($r_2 > r_1$) y en consecuencia disminuye la concentración superficial de Ga-H. Una vez que se estabiliza la concentración de Ce^{3+} en el material, por encima de 623 K, la concentración de Ga-H se incrementa nuevamente con la temperatura. De esta manera, se asume que la energía de activación del paso 1 es menor que la del paso 2 (Figura 2.18).

Los resultados de DRIFTS mostrados en la Figura 2.17, concuerdan con este mecanismo propuesto. Al introducir una corriente de H_2 sobre la muestra Ce75Ga25 oxidada

a 623 K, se observa el rápido crecimiento de la señal de Ce^{3+} . Una vez que se estabiliza la concentración de Ce^{3+} , comienza la formación de las especies Ga-H. En otras palabras, a esta

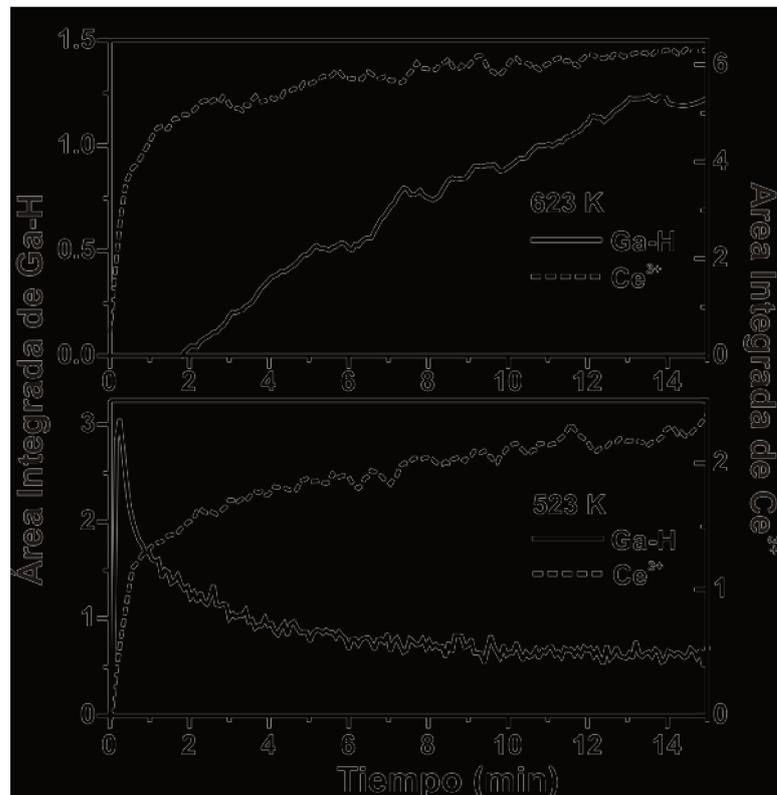


Figura 2.17. Evolución isotérmica de las señales IR integradas de Ce^{3+} y Ga-H durante la reducción en H_2 de $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$ (modo reflectancia difusa).

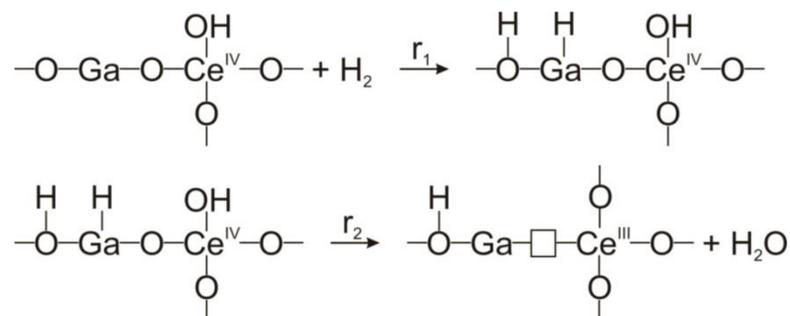


Figura 2.18. Mecanismo de reducción superficial de Ce^{4+} a Ce^{3+} para la muestra $\text{Ce}_{75}\text{Ga}_{25}$.

□: vacancia de oxígeno.

temperatura, la velocidad de reducción de Ce^{4+} , es decir, la velocidad de consumo de Ga-H (r_2), es más rápida que la velocidad de formación de especies Ga-H. Por lo tanto, solo se observa la formación de Ce^{3+} al comienzo del experimento a 623 K. Sin embargo, cuando la

concentración de Ce^{3+} alcanza un cuasi estado estacionario, las especies Ga-H pueden ser detectadas y su concentración aumenta con el tiempo. En la experiencia isotérmica a 523 K, la señal de Ga-H aumenta instantáneamente hasta alcanzar un valor máximo, y luego cae a medida que se incrementa la concentración de especies Ce^{3+} , es decir las especies Ga-H son consumidas en el proceso de reducción de Ce^{3+} y su concentración se estabiliza a medida que lo hace la de Ce^{3+} (Figura 2.17). Además, la menor concentración de Ga-H alcanzada durante el pseudo estado estacionario a 523 K, luego del máximo, puede explicarse si se contempla que durante el proceso reductivo la superficie del óxido se modifica de tal manera que disminuye el número de sitios superficiales capaces de quimisorber disociativamente la molécula de hidrógeno, en otras palabras, se sugiere que se produce la saturación de oxígeno superficial por la formación de grupos OH bloqueándose el par Ga-O, sitio necesario para la disociación de H_2 . Por lo tanto, resulta lógico esperar que a temperaturas más elevadas, los sitios se puedan desbloquear mediante la desorción de H_2O , y más especies Ga-H pueden ser generadas (ver Figura 2.15 a $T > 623$ K).

Con el fin de confirmar el mecanismo propuesto y el rol del Ga se realizaron dos experiencias isotérmicas adicionales exponiendo a una corriente de H_2 una muestra de Ce75Ga25 que contuviera especies Ce^{3+} en el estado pseudo estacionario pero en ausencia de especies Ga-H. Para obtener un material con esas características, la muestra Ce75Ga25 fue previamente reducida bajo flujo de H_2 puro y luego purgada con He puro. De esta manera, se obtuvo la muestra Ce75Ga25 reducida, a 573 K o 623 K, donde solo se detectó la señal de Ce^{3+} mediante IR bajo flujo de He, mientras que las especies Ga-H estuvieron ausentes (similar a la traza superior donde se indica "vacío" en la Figura 2.13 para la muestra Ce75Ga25). De esta forma, cuando la muestra previamente reducida y purgada se expuso a una corriente de H_2 , se observó el incremento rápido de la concentración de Ga-H a ambas temperaturas (Figura 2.19). La concentración de las especies Ga-H alcanzaron valores similares a los obtenidos bajo la condición de pseudo estado estacionario (14 min) en el

experimento de DRIFTS explicado anteriormente, llevados a cabo sobre la muestra Ce75Ga25 oxidada a cada temperatura (Figura 2.17). Simultáneamente, la concentración de Ce^{3+} permaneció constante, también a niveles equivalentes a los que muestra la Figura 2.17. Por lo tanto, una vez que la concentración de Ce^{3+} alcanzó la condición de pseudo-estado estacionario, la disociación de hidrógeno molecular ocurre en los sitios galio, y su rápida regeneración es el único fenómeno que se puede esperar, ya que se asumió que la energía de activación de la disociación del H_2 en los sitios Ga es menor que la de la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} .

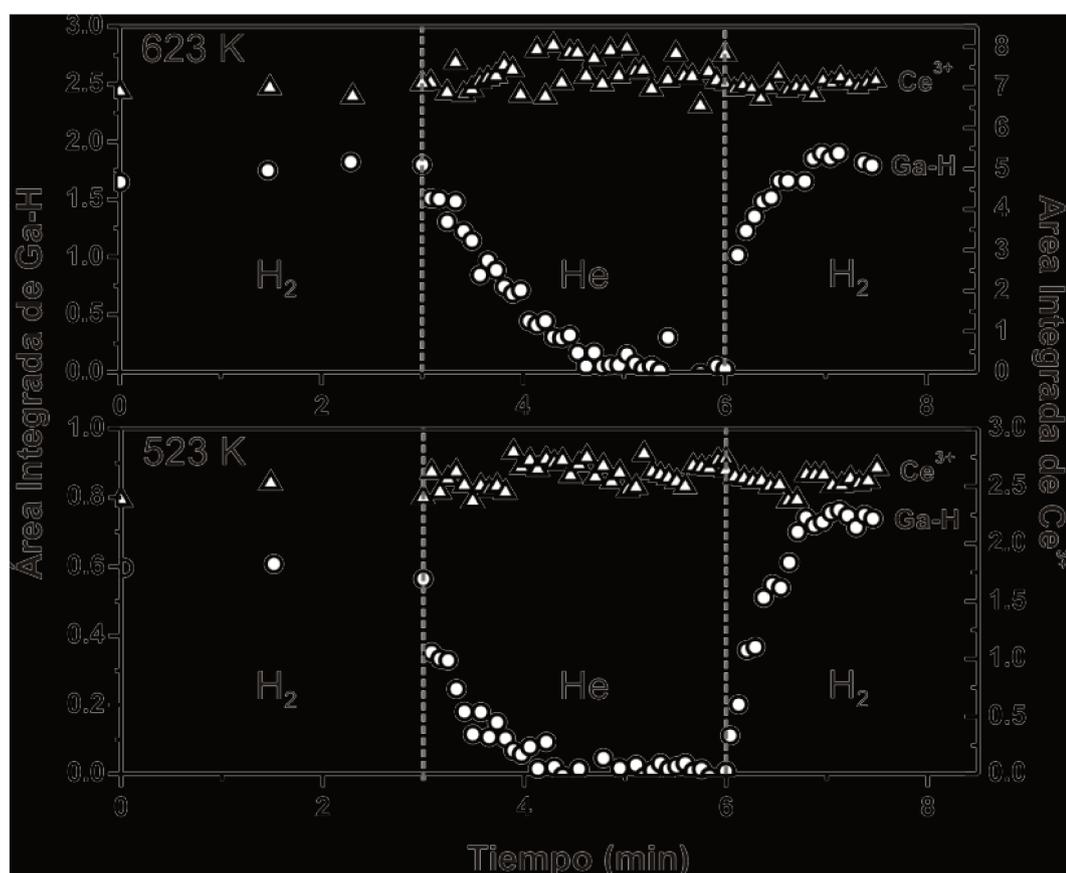


Figura 2.19. Evolución isotérmica de las señales IR integradas de Ce^{3+} y Ga-H durante la exposición a una corriente de H_2 de una muestra de Ce75Ga25 previamente reducida a 523 K y 623 K (modo reflectancia difusa).

Los experimentos de reducción isotérmica con H_2 sobre las muestras previamente reducidas y oxidadas mediante DRIFTS también se realizaron sobre el óxido de cerio puro. En este caso, a 523 K no se observó la formación de la señal de Ce^{3+} , en concordancia con los

resultados de TPR-H₂ llevado a cabo en modo transmitancia (Figura 2.15), que indicaron que la reducción del Ce⁴⁺ en la ceria pura, es decir, la aparición de la señal de Ce³⁺, ocurre por encima de los 573 K. Por otro lado, la Figura 2.20 presenta los resultados de reducción isotérmica para el CeO₂ previamente oxidado a 623 K. En esta figura se ve que la concentración de especies Ce³⁺ aumenta rápidamente, alcanzando el pseudo estado estacionario en aproximadamente 10 segundos. Además, se observa que el máximo valor de la señal de Ce³⁺ en CeO₂ puro es aproximadamente la mitad de aquella alcanzada en Ce75Ga25 a la misma temperatura, lo que resulta congruente con la mayor reducibilidad observada para este óxido mixto en los experimentos previos de TPR-H₂ en modo transmitancia y XRD resuelto en el tiempo. Finalmente, al exponer a una corriente de H₂ el CeO₂ previamente reducido y evacuado a 623 K, es decir, una muestra cuya superficie contiene Ce³⁺ (en las mismas concentraciones alcanzadas en la Figura 2.20) simplemente se observó que la concentración de Ce³⁺ permanece constante como era de esperar.

Resumiendo, el mecanismo de reducción global para la reducción superficial de los

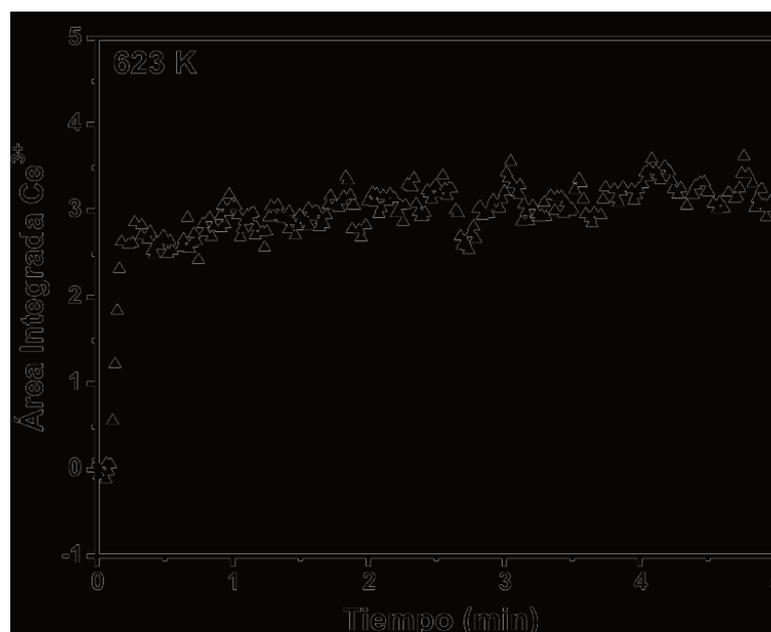


Figura 2.20. Evolución isotérmica de la señal de IR integrada de Ce³⁺ durante la exposición a una corriente de H₂ de una muestra de CeO₂ previamente oxidada a 623 K (modo reflectancia difusa).

óxidos mixtos de Ce-Ga presentado en la Figura 2.14 puede explicar los diferentes resultados experimentales mostrados más arriba. Se sugiere que el rol de los cationes galio es el de facilitar la disociación de la molécula de hidrógeno para dar hidrógeno atómico, el cual luego reacciona con los oxígenos enlazados al Ce^{4+} para finalmente liberar agua y formar Ce^{3+} . En otras palabras, este es un mecanismo de reducción superficial asistido por galio, en el cual los cationes galio se comportan de manera similar a los metales nobles que son capaces de disociar la molécula de H_2 , que, en definitiva, es el paso limitante del proceso de reducción por hidrógeno molecular en la ceria pura.

Algunos comentarios sobre el mecanismo de reducción de ceria y óxidos basados en ceria.

Si bien el objetivo de este capítulo no ha sido determinar el mecanismo de reducción sobre el óxido de cerio puro, a continuación se presentan las conclusiones bibliográficas más relevantes respecto a este último tema y algunos ejemplos significativos sobre óxidos mixtos de ceria. Aunque la discusión aún no está cerrada, los resultados reportados en la literatura, parecen indicar que la reducción de la ceria pura es un proceso que se inicia en la superficie y está limitado por la disociación de la molécula de hidrógeno.

Bernal y colaboradores cuantificaron la cantidad de H quimisorbido sobre el óxido de cerio mediante estudios de desorción a temperatura programada seguidos por conductividad térmica de los óxidos previamente expuestos a H_2 a una determinada temperatura, y luego enfriados a 298 K bajo flujo de H_2 [26]. La cantidad de átomos de H/nm^2 obtenidos a 873 K fue menor al valor de oxígeno superficial estimado para el plano (110) de la ceria ($7.1 \text{ at H}/\text{nm}^2$ vs $9.6 \text{ O}^2/\text{nm}^2$) por lo cual sugirieron que el proceso de reducción fue superficial. Laachir y colaboradores llegaron a conclusiones similares mediante estudios de la reducción de la ceria empleando una amplia variedad de técnicas como TPR, UV-Vis, XPS (espectrometría de fotoelectrones por rayos X), IR y susceptibilidad magnética [32]. Ellos observaron mediante XPS que entre 473 y 673 K, la reducción permanece limitada a la

superficie. Asimismo, utilizando un modelo teórico ellos estimaron que la reducción superficial de la ceria conduciría a un 20% de reducción de los Ce^{4+} a Ce^{3+} en una muestra con alta área superficial ($115 \text{ m}^2/\text{g}$). El porcentaje de reducción obtenido mediante susceptibilidad magnética bajo flujo de H_2 a 650 K fue de un 25%, indicando que a esta temperatura la reducción fue superficial. Entre 750-850 K, los resultados de XPS indican que la reducción puede extenderse al seno del sólido.

Los experimentos de reducción mediante XANES y OSC sobre ceria pura presentados anteriormente, mostraron que la reducción con H_2 hasta 773 K está limitada a la superficie, en acuerdo con estos resultados, mientras que la presencia de Ga induce la reducción másica de los óxidos mixtos entre 573 y 673 K.

Para determinar cuál es el mecanismo de reducción que opera sobre el óxido de cerio, Lavalley y colaboradores estudiaron la reducción mediante el seguimiento de las bandas de IR $\nu(\text{OH})$ [33]. Ellos proponen que la reducción superficial a aproximadamente 473 K opera primero a través de la desorción de las especies $\text{OH}(\text{I})$ (monocoordinadas) con la creación de vacancias de O. Las especies OH puenteadas [$\text{OH}(\text{II})$] en la vecindad de esas vacancias se sugirieron como los sitios reactivos para la disociación de H_2 y, por lo tanto, estas especies OH doblemente coordinadas son convertidas a especies $\text{OH}(\text{I})$ inestables. Ellos proponen un proceso de reconstrucción superficial/subsuperficial a 673 K como paso preliminar antes de que la reducción progrese hacia el seno del óxido, a través de la migración de especies O desde dicho seno a la subsuperficie a $T > 873 \text{ K}$

El Fallah y colaboradores [26] estudiaron la reducción de la ceria mediante XAFS arribando a conclusiones similares a las propuestas por el grupo de Lavalley. Ellos propusieron un mecanismo con los siguientes pasos: (i) quimisorción del hidrógeno para formar especies OH superficiales, (ii) formación de vacancias aniónicas con la consecuente reducción de los cationes vecinos, (iii) desorción de agua, y (iv) difusión de las vacancias de oxígeno en el seno del sólido. Asimismo plantearon un modelo cinético en el cual el paso

limitante es la disociación del H_2 [15]. En concordancia con ello, a partir de cálculos teóricos sobre las superficies $CeO_2(111)$ y $CeO_2(110)$, Chen et al. propusieron un mecanismo de reducción donde también la barrera energética más alta predicha fue la etapa de la disociación de la molécula de H_2 [35]. Así, Bernal y colaboradores estudiaron la quimisorción volumétrica del H_2 sobre el óxido cerio puro y observaron que la quimisorción fue insignificante a 298 K, necesitando temperaturas mayores a 473 K para activar el proceso [34].

Como un detalle adicional del mecanismo de reducción, Bernal y colaboradores [35] proponen, de acuerdo con los estudios de TPD-MS sobre muestras de ceria de diferentes valores de superficie específica (previamente tratadas bajo flujo de H_2 a una determinada temperatura), que el hidrógeno puede ser desorbido como H_2 (adsorción reversible) y como H_2O (adsorción irreversible) siendo la contribución relativa de cada una dependiente la temperatura. Así, para temperaturas de reducción mayores a 773 K, observaron únicamente la desorción de H_2 durante el TPD, mientras que a una temperatura de reducción de 623 K, los TPD mostraron evolución tanto de H_2 como de H_2O . La presencia de agua fue atribuida a la reducción de la ceria inducida por el H_2 quimisorbido.

Respecto del mecanismo de reducción sobre óxidos mixtos, es oportuno citar algunos ejemplos relevantes. El óxido mixto de Ce-Zr ha sido ampliamente estudiado en la literatura debido a la elevada reducibilidad de este material con respecto de la ceria pura. Daturi y colaboradores estudiaron el mecanismo de reducción sobre óxidos mixtos de Ce-Zr mediante medidas de TPR, OSC y adsorción de metanol seguida por FTIR [25]. El origen de la superior reducibilidad de los óxidos mixtos de Ce-Zr en comparación con ceria pura, fue atribuido a la creación y estabilización de vacancias aniónicas superficiales y subsuperficiales. Se propuso que al eliminar un oxígeno superficial se genera un centro F_s^+ (vacancias aniónicas con un electrón), y un catión Ce^{3+} , a diferencia del CeO_2 que por cada O eliminado genera 2 cationes Ce^{3+} . A continuación, ocurre la migración a la superficie de un

oxígeno subsuperficial cercano, conduciendo a un centro F subsuperficial (F_s , vacancias aniónicas con dos electrones) y, cuyos electrones son posteriormente estabilizados como Ce^{3+} . Tanto en la ceria pura como en la ceria-zirconia, la reducción total ocurre a través de la superficie seguida por una reorganización por migración de O másico. Sin embargo, en el caso de la ceria pura, por debajo de los 1000 K, la movilidad de O másico es baja en comparación con la velocidad del proceso de reducción superficial, mientras que en el caso de los óxidos mixtos, la movilidad es elevada aún a 600 K y por lo tanto, la reducción superficial y másica son prácticamente simultáneas. Esto fue atribuido a la formación de una vacancia cargada en la subsuperficie (F_s) la cual permite la reducción de los Ce^{4+} subsuperficiales.

Wrobel y colaboradores propusieron un mecanismo de reducción para los óxidos mixtos de Ce dopados con Cu y Ni mediante estudios XRD in situ, XPS, termogravimetría y EPR [36]. Tanto el Cu como el Ni fueron incorporados en la estructura de la ceria. Los autores propusieron que en presencia de esos metales de transición, los sólidos actúan como reservorios de H_2 . Sugirieron así, un mecanismo basado en la formación de vacancias en la ceria facilitada por: la incorporación del metal de transición, la disociación heterolítica del H_2 y la reacción redox entre la ceria y el metal de transición. En este caso, el papel del metal de transición en la reducción de la ceria, es similar al propuesto aquí para el Ga.

2.3.2.6. Oxidación a temperatura programada

Los resultados de TPO- O_2 obtenidos mediante IR indican que el Ce^{3+} se oxida inmediatamente a Ce^{4+} tanto en el óxido de cerio puro como en el óxido mixto cuando las muestras reducidas y evacuadas se exponen a O_2 a temperatura ambiente. Como se puede observar en la Figura 2.21, la señal de IR correspondiente a Ce^{3+} desaparece instantáneamente al exponer las muestras a una corriente de oxígeno. Por su parte, los resultados de XRD resuelto en el tiempo muestran que luego de exponer a O_2 la muestra

Ce75Ga25 previamente reducida y subsecuentemente barrida bajo corriente de He, la expansión el parámetro de red recupera su valor original. Durante el TPO-O₂ la expansión obtenida de dicho parámetro es la esperada por simple calentamiento (símbolos vacíos, Figura 2.9). Los resultados obtenidos por ambas técnicas son congruentes e indican que tanto para el CeO₂ como para Ce75Ga25 la reoxidación con O₂ es prácticamente completa, aún a temperatura ambiente.

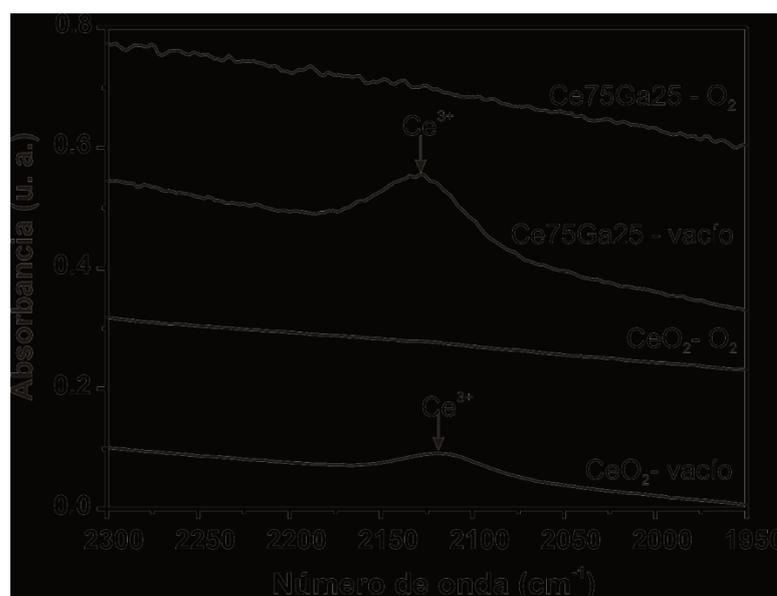


Figura 2.21. Espectros IR registrados a temperatura ambiente de las muestras CeO₂ y Ce75Ga25 reducidas y luego de exponerlas a una corriente de O₂ a temperatura ambiente.

En cambio, los experimentos de TPO-H₂O muestran un comportamiento diferente para ambos materiales. La Figura 2.22 muestra la variación de la intensidad integrada de la señal IR correspondiente a Ce³⁺ para el CeO₂ y Ce75Ga25 durante los experimentos de TPO-H₂O. Se observa que la reoxidación de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ es parcial en ambos materiales, ya que aún a 673 K todavía persiste la banda a 2127 cm⁻¹. Sin embargo, la fracción oxidada de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ es aproximadamente 50% mayor en la ceria pura que en la muestra dopada con galio (0.70 y 0.45, respectivamente). En otras palabras, es más completa la reoxidación de la ceria pura que la de los óxidos mixtos.

Para verificar que la reoxidación del óxido mixto resultaba incompleta al ser

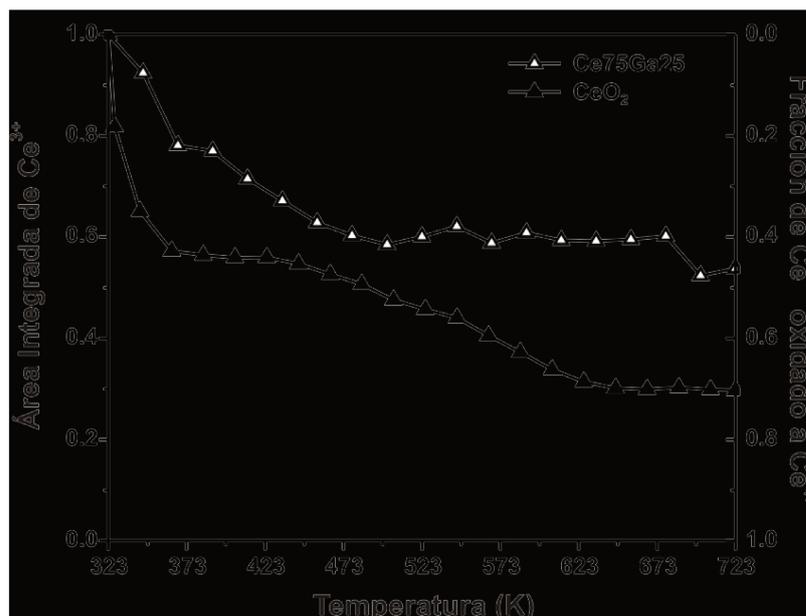


Figura 2.22. Evolución de las áreas IR integradas y normalizadas de la señal de Ce^{3+} (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) durante TPR- H_2O .

expuesto a H_2O , se realizó un experimento adicional sobre las muestras Ce75Ga25. La Figura 2.23 muestra la expansión del parámetro de red durante el TPO- H_2O medido por XRD in situ sobre Ce75Ga25 junto con la liberación de H_2 simultánea esperada para este proceso. El parámetro de red observado durante la oxidación con agua a 773 K es igual a 5.452 Å, es decir, alcanza un valor de parámetro de red ~ 0.02 Å más bajo que el incremento mostrado para la muestra altamente reducida en H_2 o ~ 0.04 Å más alto que el esperado para una muestra completamente oxidada en O_2 (ver 5.475 o 5.412 Å –símbolos llenos y vacíos–, en la Figura 2.9, respectivamente), confirmando la oxidación del Ce^{3+} es incompleta en el caso de Ce75Ga25.

Finalmente, cabe aclarar que el proceso de reoxidación con agua del soporte ha sido propuesto como una parte fundamental del mecanismo de la reacción de WGS sobre los catalizadores tradicionales de hierro-cromita [37], planteándose como la etapa limitante de dicha reacción tanto sobre los mismos como los catalizadores que emplean óxido de cerio como soporte [38]. Sin embargo, es importante notar que los resultados aquí obtenidos no involucran la participación de las partículas metálicas (Au o Pt). Por ende, en el Capítulo 5 se

retomará este punto sobre nuestros catalizadores, es decir los materiales conteniendo los metales soportados.

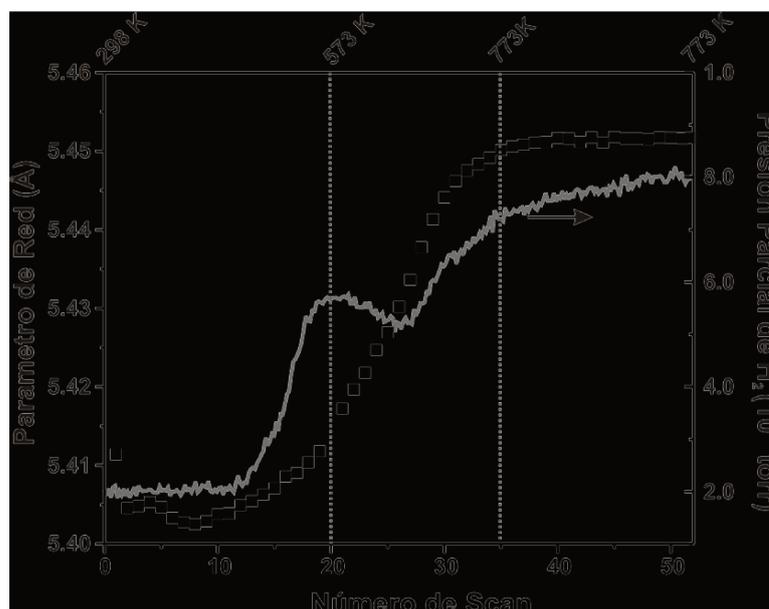


Figura 2.23. Evolución del parámetro de red y de H₂ liberado durante TPO-H₂O medido por XRD y MS in situ de la muestra Ce₇₅Ga₂₅.

2.4 Conclusiones

Se prepararon óxidos de cerio, galio y óxidos mixtos de cerio dopados con Ga. Los resultados de XRD y HREM mostraron que los cationes Ga³⁺ se incorporan en la estructura fluorita de la ceria, obteniéndose óxidos mixtos con buena homogeneidad.

Las medidas de TPR-H₂ y TPR-CO mediante espectrometría de masas, XANES in situ, XRD resuelto en el tiempo y OSC mostraron que al dopar el CeO₂ con Ga se incrementa notoriamente la reducibilidad con respecto a la ceria pura.

La reducción no isotérmica e isotérmica por H₂ seguida por espectroscopia infrarroja, y la evolución de las señales de Ce³⁺ y Ga-H, permitieron postular un mecanismo de reducción superficial que incluye la participación de los cationes Ga³⁺ en el óxido mixto. El H₂ se quimisorbe disociativamente para dar lugar a especies Ga-H superficiales, las cuales facilitan la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺.

Los resultados de TPO-O₂ obtenidos mediante IR y XRD in situ indican que el Ce³⁺ se oxida inmediatamente a Ce⁴⁺, tanto en el CeO₂ como en el óxido mixto de Ce-Ga, cuando se exponen a O₂ a temperatura ambiente. Los experimentos de TPO-H₂O mostraron que la fracción reoxidada de Ce³⁺ es más alta en la ceria pura respecto del óxido mixto de cerio-galio.

2.5 Referencias

1. R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 5483-5500.
2. P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D. I. Kondarides, *Chem. Eng. Journal*, 134 (1–2) (2007) 16-22.
3. A. M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, M. A. Fraga, *Appl. Catal. B Env.*, 93 (2010) 250-258.
4. K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.*, 251 (2007) 163-171.
5. D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A Gen.*, 302 (2006) 127-132.
6. D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Kantcheva, G. Avdeev, K. Petrov, *Appl. Catal. A Gen.*, 357 (2009) 159-169.
7. Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Env.*, 56 (2005) 57-68.
8. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Langmuir*, 21 (2005) 962–970.
9. S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5498-5507.
10. S. Collins, G. Finos, R. Alcántara, E. del Rio, S. Bernal, A. Bonivardi, *Appl. Catal. A Gen.*, 388 (2010) 202-210.
11. G. Finos, S. Collins, G. Blanco, E. del Rio, J. M. Cies, S. Bernal, A. Bonivardi, *Catal. Today*, 180 (2012) 9-18.

12. A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series, Vol. 2, Imperial College Press, London, 2002.
13. S. Bernal, J.J. Calvino, J.M. Gatica, C. López-Cartes, J.M. Pintado, in: A. Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002, pp. 85–168 (Chapter 4).
14. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona, *J. Catal.*, 193 (2000) 273–282.
15. J. El Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret, F. Villain, F. Le Normand, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5522–5533.
16. S.E. Collins, M.A. Baltanás, J.L. Garcia Fierro, A.L. Bonivardi, *J. Catal.*, 211 (2002) 252–264.
17. M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2750–2757.
18. M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today*, 141 (2009) 409–414.
19. S.H. Overbury, D. R. Huntley, D.R. Mullins, G.N. Glavee, *Catal. Lett.*, 51 (1998) 133–138.
20. J.A. Rodriguez, X. Wang, J.C. Hanson, G.J. Liu, *Chem. Phys.*, 119 (2003) 5659–5669.
21. H.W. Chiang, R.N. Blumenthal, R.A. Fournelle, *Solid State Ionics*, 66 (1993) 85–95.
22. A.K. Tyagi, B.R. Ambekar, M.D. Mathews, *J. Alloys Comp.*, 337 (2002) 277–281.
23. A. Kossoy, A.I. Frenkel, Y. Feldman, E. Wachtel, A. Milner, I. Lubomirsky, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 1473–1477.
24. L. Barrio, G. Zhou, I.D. González, M. Estrella, J. Hanson, J.A. Rodriguez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 2192–2202.
25. M. Daturi, E. Finocchio, C. Binet, J. C. Lavalley, F.Fally, V.Perrichon, H. Vidal, N. Hickey, J.Kašpar, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9186–9194.
26. S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. M. Gatica, J. A. Perez Omil, J.M. Pintado, J.

- Chem. Soc. Faraday Trans., 89(18) (1993) 3499-3505.
27. C. Binet, A. Badri, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6392-6398.
 28. C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 50 (1999) 207-225.
 29. T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: Gen.*, 252 (2003) 385-397.
 30. F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R.Burch, *Appl. Catal. A Gen.*, 289 (2005) 104-112.
 31. F.C. Gennari, T. Montini, N. Hickey, P. Fornasiero, M. Graziani, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8456–8465.
 32. A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C.Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Qukmkrk, G. N. Sauvion and O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 87 (1991) 1601-1609.
 33. A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 92 (23) (1996) 4669-4673.
 34. S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. M. Rodriguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, *J. Catal.*, 137 (1992) 1-11.
 35. H. Chen, Y. Man Choi, M. Liu, M. C. Lin, *Chem. Phys. Chem. Phys.*, 8 (2007) 849 – 855.
 36. G. Wrobe, C. Lamonier, A. Bennani, A. D'Huysser, A.A Boukaïs, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 92(1) (1996) 2001-2009.
 37. C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev.*, 51(3) (2009) 325-440.
 38. J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1329 –1332.