



ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA DRIFTS DE LA OXIDACION DE CO SOBRE EL SISTEMA Au/Mn-Ce. ANALISIS DEL ROL DEL SOPORTE.

D'Alessandro Oriana^{ab}, Peluso Miguel^{ab}, Hernandez Williton^c, Centeno Miguel A^c, Thomas Horacio^{abd}, Odriozola José A.^c, Torres Sánchez Rosa^c, Sambeth Jorge E.^{ab*}

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA- UNLP CCT CONICET LA PLATA – 47 Nro 257 (1900) La Plata Argentina

^bFac. Ciencias Exactas UNLP 47 y 115 (1900) La Plata.

^cInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Avda Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España.

^dPlanta Piloto Multipropósito PLAPIMU CICPBA-UNLP 508 y Camino Centenario Gonnet, Argentina

^eCETMIC Camino Centenario y 506, (1897), Gonnet, Argentina

* FAX: +54 221 5211353 (int 125) email: sambeth@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves/Key words: Mn-Ce, Au, DRIFTS, oxidación CO

Resumen

Una serie de sólidos Mn-Ce en relaciones atómicas 0:100, 50:50 y 100:0 fueron preparados a partir de la precipitación alcalina con Na(OH) a pH=11. El estudio por DRX muestra la formación de distintas fases cristalinas Mn₂O₃, α-MnO₂ y CeO₂ dependiendo de la composición del sistema. Los sólidos secos y calcinados fueron impregnados con Au por el método de precipitación-depósito utilizando como precursor HAuCl₄.4H₂O. Por FRX se determinó que el contenido en peso promedio de Au% alcanzaba un valor de 1.14. El estudio de la oxidación de CO señala que los sólidos de composición 50:50 son los más activos, lo cual es atribuido a una mayor labilidad de los oxígenos de red y por la presencia de pares redox Mn⁺⁴/Mn³⁺, Ce⁺⁴/Ce⁺³. Los resultados permiten sugerir que la dispersión del Au y su tamaño de partícula es función de la técnica de preparación y del catión Ce. Finalmente, por el estudio DRIFTS se propone un mecanismo de reacción para cada uno de los Au/Mn-Ce y cuyos resultados sugieren que la formación de la especie bicarbonato es la más favorable para la oxidación del CO a CO₂.

Abstract

A series of Mn-Ce solids with 0:100, 50:50 and 100:0 atomic ratios were prepared from alkaline precipitation with Na(OH) at pH=11. The XRD test showed the formation of different crystalline phases Mn₂O₃, α-MnO₂ and CeO₂ depending on the system composition. By means of XPS spectroscopy it was determined the presence of Mn⁴⁺/Mn³⁺ and that the Ce³⁺ surface concentration increased with Ce content. The dried and calcined solids were impregnated with Au by the precipitation-deposit method using as precursor HAuCl₄.4H₂O. By XRF it was determined that the content in average weight of Au% reached a value of 1.14. The CO oxidation test showed that the solids of composition 50:50 were the most active, fact assigned to the formation of structural defects that allowed a higher lability of the lattice oxygens due to Mn⁺⁴/Mn³⁺, Ce⁺⁴/Ce⁺³ redox pairs. The results allowed inferring that the dispersion of Au and its particle size are function of the preparation technique. Finally, by DRIFTS test it was proposed a reaction mechanism for each Au/Mn-Ce. These results suggested that the bicarbonate species was the most favorable for oxidation from CO to CO₂.

INTRODUCCIÓN

La oxidación catalítica de CO es ampliamente estudiada dado el gran número de actividades donde debe ser eliminado para lograr eficiencia en el proceso como en el caso de la purificación de corrientes de H₂ o bien por normas ambientales como en procesos de combustión y purificación del aire interior. Los sistemas catalíticos desarrollados comprenden tanto óxidos de metales de transición (CuO, MnO₂, Mn₂O₃, Co₃O₄) como metales nobles Pt, Pd, Au soportados sobre Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, ZnO, SiO₂ (1-7). Del análisis de la bibliografía puede decirse que el mecanismo de oxidación de CO sobre catalizadores de Au soportado depende del tamaño de partícula, del estado de oxidación del Au, de la morfología y de la interacción Au-soporte (8-10). Tal como ha señalado distintos autores (11-14) el mecanismo de oxidación de CO implica la formación y descomposición de especies carbonaceas tales como formiatos, carbonatos mono y bidentados y bicarbonatos donde tanto las especies Au como el soporte tienen un rol en el proceso.

El presente trabajo tiene como objetivo analizar por medio de la espectroscopia DRIFTS la formación de especies durante la oxidación de CO sobre el sistema Au/Mn-Ce y correlacionar la actividad catalítica con las especies adsorbidas y las propiedades fisicoquímicas de los sólidos.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores: Los catalizadores Mn-Ce fueron preparados a partir de la precipitación alcalina con Na(OH) de Mn(NO₃)₂ y Ce(NO₃)₃, preparándose en relaciones Mn-Ce 100:0, 50:50 y 0:100. Una vez obtenidos los precipitados, estos fueron secados a 100 °C y calcinados a 350 °C, 3 horas. El Au fue colocado por la técnica de depósito-precipitación, a partir de ácido cloroaurico (HAuCl₄·4H₂O con pureza 99.5%) disuelto en agua a pH 10 (ajustado con NaOH). Luego se agregó a la suspensión (1g/30ml) de los distintos catalizadores, con igual pH previamente ajustado y se mantuvo la misma en agitación, a 80°C durante 1 hr. El sólido se lavó por centrifugación repetidas veces con agua destilada, se seco en vacío y se calcinó a 300°C durante 3 hs. La nomenclatura utilizada será Au/Mn-Ce 100:0, 50:50 y 0:100.

Caracterización:

Difracción de Rayos X (DRX), en un equipo Philips X'Pert Pro con radiación correspondiente a CuK α a ($\lambda= 1.5404 \text{ \AA}$). El intervalo de 2θ fue entre 10 y 90° con una velocidad de 0.05° por segundo. El tamaño de partícula fue analizado por medio de la ecuación de Scherrer. *Espectroscopia DRIFT:* Se utilizó un espectrómetro Nicolet Avatar 360, acumulándose 64 scans con una resolución de 2 cm⁻¹. La composición bulk de los soportes fue analizada por medio de EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy). *Superficie específica BET* fue medida en un Sorbómetro Micromeritics Accusorb 2100D. El diámetro de poro fue calculado usando la isoterma de adsorción/desorción de N₂ mediante la fórmula de BJH.

Los sólidos impregnados Au se analizaron por las técnicas de Superficie Específica, DRX y Fluorescencia de RX (FRX). La técnica FRX fue llevada a cabo en un equipo Siemens SRS 3000 equipado con un tubo de Rh.

Actividad Catalítica:

El equipamiento y las condiciones experimentales del estudio de actividad han sido descriptas en (15).

Estudio DRIFTS de la adsorción de CO: El estudio por espectroscopia DRIFTS se realizó en una celda Spectra Tech 0030-103 colocada en un espectrómetro Nicolet Avatar 360. Los catalizadores fueron pretratados con aire sintético con un caudal de 30 ml min⁻¹ a 300 °C durante 1 hora. Posteriormente el sistema fue enfriado a 60 °C y se admitió una corriente reactiva de CO de composición similar a la descripta para la actividad catalítica analizándose el proceso de adsorción-oxidación del CO en función de la temperatura. En todos los espectros se ha restado la fase gaseosa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización por medio de la espectroscopia IR de las muestras Mn-Ce señalan la presencia de bandas a 435, 520 y 620 cm⁻¹ asignadas a las tensiones O-Mn-O y a las tensiones del octaedro MnO₆ de Mn³⁺ y Mn⁴⁺ respectivamente. Asimismo en la muestra 50:50 como en el sólido Mn-Ce 0:100 se detecta la presencia de dos bandas una de ellas a 830 cm⁻¹ y

otra a 1050 cm^{-1} las cuales son asignadas a O-Ce-O y a una vibración O-Ce-OH respectivamente (16). En la zona de $3000\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ se destacan una banda ancha entre $3300\text{ y }3550\text{ cm}^{-1}$ centrada en 3410 cm^{-1} en el sólido Mn-Ce 100:0, mientras que en las otras dos muestras se aprecia además de la banda mencionada, una cercana a 3630 cm^{-1} , la cual es asignada a un grupo OH tipo B en el CeO₂ de acuerdo con Pozdnyakova et al (17).

El estudio por DRX en los soportes señala en las muestras Mn-Ce 100:0 y 50:50 la presencia de Mn₂O₃ y α -MnO₂. Asimismo en los soportes con contenido de Ce de 50:50 y en 0:100 se observa la formación de CeO₂ (con estructura tipo fluorita). En estos sólidos el tamaño de las partículas (D_p) de Ce son de 9.8 nm y 8.4 nm respectivamente. Sobre los sólidos impregnados se observa en la muestra Au/Mn-Ce 100:0 los óxidos de Mn ya mencionados y la formación de cristales de oro de un tamaño algo mayor a 40 nm. En el sólido Au/Mn-Ce 0:100 no se aprecian picos de Au, lo cual indica la presencia de cristales de Au de pequeño tamaño. En este catalizador el tamaño de cristal del CeO₂ aumenta su tamaño de 8.4 a 9.5 nm. Este fenómeno es coincidente con lo reportado por Tu y col. (18) quienes muestran que la impregnación con Au origina un aumento en el tamaño de los cristales de CeO₂. En el catalizador Au/Mn-Ce.50:50, se detecta la formación de Mn₂O₃, MnO₂ y CeO₂ observándose picos de Au metálico, con tamaños de cristal cercano a los 60 nm y con un tamaño de cristal de CeO₂ de 7.4 nm. Como se aprecia en los sólidos de Au/Mn-Ce 100:0 y Au/Mn-Ce 50:50 el tamaño de las partículas de Au son superiores a los 50nm. Estos resultados son coincidentes con lo expresado por Tu, Chang y Shimada (18-20). Estos autores demuestran que el tamaño de partícula de Au esta íntimamente relacionado a la técnica de preparación, sea la misma coprecipitación o tratamiento térmico respectivamente, de los sólidos Mn-Ce. Esta dependencia entre método de obtención y tamaño de Au estimamos que podría ser debido a la formación de sólidos con pocos defectos estructurales, los cuales podrían favorecer la dispersión del Au

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización estructural, la composición de los sólidos por sonda EDS y fluorescencia de RX. Como se aprecia la introducción de Au origina una ligera disminución en la superficie BET como en el volumen de poro debido al tamaño del Au, siendo coincidente a los resultados observados por Martínez y col (21).

TABLA 1: Propiedades estructurales y composición de los soportes y de los Au/Mn-Ce

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	T _P (Å)	Mn-Ce (%)	Au (%)	Fases Cristalinas	D _p (nm)
Mn:Ce 100:0	21	0.14	148			Mn ₂ O ₃ α -MnO ₂	
Mn-Ce 50:50	87	0.46	182	48 – 52		Mn ₂ O ₃ α -MnO ₂ CeO ₂	9.8 (Ce)
Mn:Ce 0:100	137	0.24	68			CeO ₂	8.4 (Ce)
Au/Mn:Ce 100:0	19	0.06	127		1.19		40 (Au)
Au/Mn-Ce 50:50	79	0.33	170		1.15		7.4 (Ce) 56 (Au)
Au/Mn-Ce 0:100	125	0.22	72		1.08		9.5(Ce)

En la figura 1 se observa la actividad catalítica de los soportes Mn-Ce y las muestras Au/Mn-Ce. Como puede verse la relación 50:50 con y sin Au es la más activa, alcanzando una conversión del 50% a las temperaturas de 74 y 67 °C (T₅₀) y del 100% a 120 y 119 °C (T₁₀₀) respectivamente. Respecto del Mn-Ce 0:100 se aprecia un notable efecto del Au disminuyendo tanto la T₅₀ y T₁₀₀ en algo más de 100 °C. Esta importante disminución en las temperaturas de conversión de CO al ser impregnado con Au el CeO₂ es atribuido al tamaño de partículas de Au sobre la superficie de acuerdo a los resultados de DRX comentados más arriba y concuerda con lo descrito por diferentes autores respecto que el CeO₂ facilitaría la dispersión del Au.(20, 21). En las muestras Mn-Ce 100:0 se observa que el efecto del Au no es significativo por debajo de una conversión del 70%. Este fenómeno es debido probablemente al tamaño de los cristales de Au (40 nm) los cuales

son muy grandes de acuerdo a autores tales como Haruta (8) y Wang (22), quienes señalan que el tamaño debe ser del orden de los 5 nm para ser más activos en la oxidación catalítica de CO a CO₂.

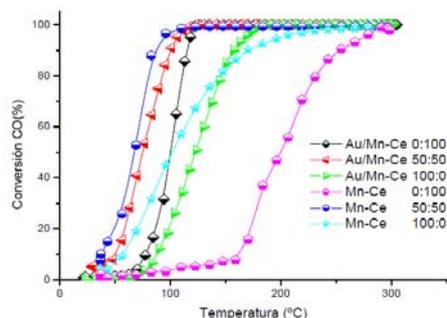


Figura 1 Actividad de los soportes y Au/Mn-Ce en la oxidación de CO.

La mejor actividad catalítica en el proceso de oxidación de CO se registra en los sólidos 50:50, este fenómeno es atribuido a la formación de una solución sólida Mn-Ce que incrementa la movilidad de los oxígenos de red de acuerdo con lo señalado por diferentes autores (25, 26) y a los resultados obtenidos en el estudio de TPR un trabajo previo (15). Sin embargo al comparar el soporte Mn-Ce 50:50 frente al Au/Mn-Ce 50:50 no se registra una mejora lo cual podría ser atribuido al tamaño de los cristales de Au, de acuerdo con lo reportado por Wang (27) respecto del tamaño de partícula y la actividad de catalizadores Au/ α Mn₂O₃. En la figura 2 se muestra la temperatura y los valores de T₁₀, T₅₀ y T₁₀₀ de cada uno de los catalizadores con y sin Au. En líneas generales se puede decir que la actividad es independiente de la superficie específica con el aumento de la temperatura. Sin embargo, como se ve en las figs.1 y 2, en el sólido Au/Mn-Ce 100:0 luego de la T₅₀ se observa un salto cuantitativo respecto de la muestra Mn-Ce 100:0. Como se aprecia la T₅₀ de catalizador sin Au es de 100 °C mientras que sólido con Au la T₅₀ es de 123 °C, mientras que la T₁₀₀ del primer sólido es de 263 °C y del segundo 189 °C. Este fenómeno, que se registra a 145 °C, puede ser asociado a un cambio en el mecanismo de conducción electrónica favorecida por la temperatura y la presencia del Au junto a las especies Mn⁴⁺/Mn³⁺ tal como reporta Srinivasan y col. (28)

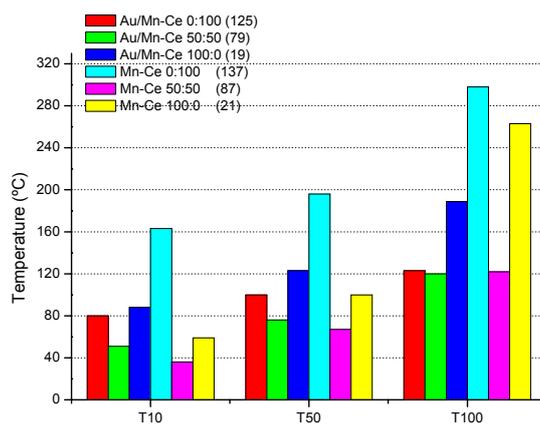


Figura 2: Análisis de la T₁₀, T₅₀ y T₁₀₀ para los Mn-Ce y Au/Mn-Ce (entre paréntesis la superficie específica)

En las figuras 3-5 se observan los espectros DRIFT de los catalizadores Au/Mn-Ce en la oxidación de CO. La figura 3 muestra el espectro DRIFTS correspondiente a la adsorción-oxidación del CO sobre el catalizador Au/Mn-Ce 0:100. A las temperaturas de 100 y 150 °C se observan una serie de bandas correspondientes a diferentes especies carboxilatos. Tres de ellas se

detectan a 1027 , 1202 y 1592 cm^{-1} , las cuales son asignadas a especies carbonato hidrogenado. Asimismo se aprecia desarrollo de dos bandas anchas una de ellas entre 1280 y 1380 y la otra ubicada entre 1440 y 1530 cm^{-1} las cuales de acuerdo a Wang y col. (30) son asignadas al stretching de especies carbonato mono y bidentado respectivamente. Finalmente entre los 100 y 150 $^{\circ}\text{C}$ se detecta la aparición de una banda a 1286 cm^{-1} junto a otra en 1372 cm^{-1} asignadas a grupos carboxilatos bidentados de acuerdo con lo reportado por Binet y col. (31). A 200 $^{\circ}\text{C}$ se observa la desaparición de las bandas ubicadas a 1202 , 1286 y 1372 y 1592 cm^{-1} , detectándose sólo dos bandas anchas a 1280 - 1380 y 1440 - 1530 cm^{-1} asignadas a carbonatos.

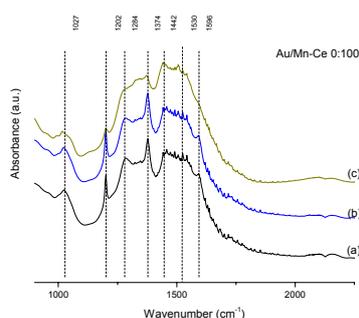


Figura 3: Espectro DRIFT de la muestra Au/Mn-Ce 0:100: (a) 100 $^{\circ}\text{C}$; (b) 150 $^{\circ}\text{C}$; (c) 200 $^{\circ}\text{C}$

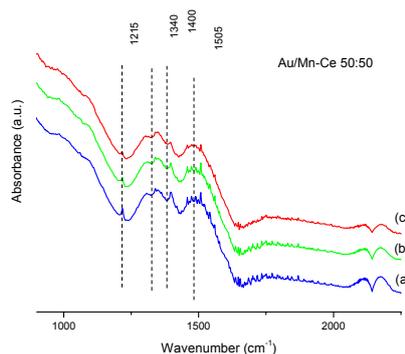


Figura 4: Espectro DRIFT de la muestra Au/Mn-Ce 50:50: (a) 100 $^{\circ}\text{C}$; (b) 150 $^{\circ}\text{C}$; (c) 200 $^{\circ}\text{C}$

En la zona de 2000 a 2200 cm^{-1} se detecta la presencia de dos bandas centradas en 2104 y 2160 cm^{-1} . La primera de las bandas puede ser asociada a CO adsorbido sobre Au^0 en defectos cristalinos como kink y step de los óxidos soporte, mientras que la banda a mayor número de onda es asignada por Binet y col. (31) a la adsorción de CO sobre Ce^{4+} con defectos de coordinación.

El estudio por espectroscopía DRIFT del catalizador Au/Mn-Ce 50:50 (fig. 4) señala la formación de dos bandas anchas asignadas a carboxilatos centradas en 1340 y 1480 cm^{-1} detectándose también una pequeña banda a 1213 cm^{-1} . Con el aumento de la temperatura por encima de los 150 $^{\circ}\text{C}$ no se observan la desaparición de bandas, aunque disminuye la intensidad la señal de 1213 cm^{-1} . A números de onda mayores de 2000 cm^{-1} se pueden apreciar dos bandas una centrada en 2115 cm^{-1} y la otra en 2178 cm^{-1} . La primera de las dos bandas, es asignada a la adsorción de CO sobre Au^0 ubicado en defectos cristalinos, mientras que la segunda banda que aparece a un mayor número de onda que la muestra Au/Mn-Ce 0:100, podría ser atribuida a la adsorción de CO sobre Ce^{4+} con una coordinación no saturada de acuerdo con Tabakova y col. (32). Por otro lado Centeno y col. (33) asignan en esta región dos bandas una ubicada a 2173 cm^{-1} a la adsorción de CO sobre Ce^{4+} y una a 2180 cm^{-1} la cual asignan a CO adsorbido sobre un grupo superficial $\text{Au}^{\delta+}$ cercano a un O que denominan $\text{Au}^+(\text{O})$.

En la muestra Au/Mn-Ce100:0 (fig. 5) se observa que no hay grandes diferencias entre los espectros a cada una de las temperaturas analizadas. Se desarrollan bandas a 1081 , 1300 cm^{-1} y una

banda ancha entre 1465 y 1650 centrada en 1520 cm^{-1} . Asimismo se detecta la presencia de hombro a 1390 cm^{-1} .

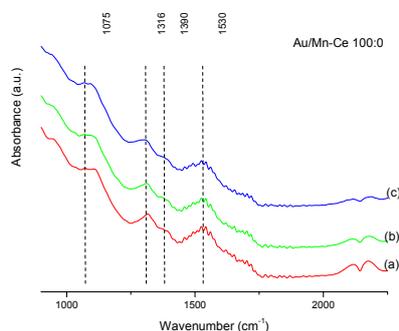


Figura 5: Espectro DRIFT de la muestra Au/Mn-Ce 100: 0: (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 200°C

En la zona de 2000 a 2250 cm^{-1} se observan dos bandas centradas en 2116 y 2174 cm^{-1} . La primera de esta banda es similar a las descritas en los otros dos catalizadores. Es de destacar la aparición de la segunda banda ubicada a 2174 cm^{-1} en este sólido donde el soporte es un óxido mixto de manganeso. La detección de esta banda en este sólido es cercana a la observada en el catalizador Au/Mn-Ce 50:50. Dado que la banda a 2174 cm^{-1} aparece en dos sólidos diferentes consideramos que la misma pueda ser asignada más correctamente a una especie $\text{M}^{\text{n+}}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ o Ce) con una coordinación no saturada.

Como diferentes autores han expresado (31-33) el análisis entre los 2000 y 2250 cm^{-1} permite determinar los estados de oxidación de las especies superficiales. Tomando como referencia la banda ubicada a 2145 cm^{-1} que indica el carácter donador de la molécula de CO por medio de un enlace σ^* , sobre un sitio ácido de Lewis, por debajo de este número de onda se detectan las especies reducidas y por encima las oxidadas. Del estudio de las bandas en la zona de 2145 cm^{-1} halladas en la deconvolución puede observarse que la superficie presenta distintas especies activas tales como Au^0 , $\text{Au}^{\delta+}$, Au^+ y al aumentar la temperatura se observa un aumento del estado de oxidación dado que aparecen bandas entre los 2185 y 2194 cm^{-1} asignadas a la interacción CO sobre Au con estado de oxidación 3+.

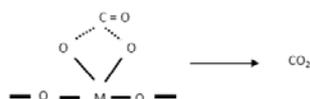
De acuerdo con los resultados obtenidos puede señalarse que sobre cada uno de los sólidos Au/Mn-Ce se forman diferentes especies, tal como se muestran en la figura 6 proponiéndose que la formación de especies bicarbonato son las más favorables para la oxidación a CO_2 coincidiendo con los resultados de Zou y col.(14). Por otro lado los resultados señalan que la adsorción vía carbonatos unidentados o polidentados es la menos favorable para la oxidación del CO, siendo coincidente con las conclusiones de Karpenki y col.(34) quienes señalan que la desactivación ocurre cuando en el proceso de adsorción hay especies carbonato unidentado debido a su gran estabilidad. Asimismo como se propone que el proceso de adsorción-oxidación del CO ocurre sobre los oxígenos lábiles de la red los cuales están íntimamente relacionados al soporte, dado que su reactividad está asociada a las especies redox de los cationes Mn y Ce de acuerdo a diferentes autores que han estudiado los sistemas puros o formando soluciones sólidas (36–38). Por su parte la mejora en la actividad catalítica debido a la incorporación de Au, la cual depende del tamaño de partícula del mismo, es atribuida tal como proponen distintos autores (20, 29, 37, 38) a una modificación en las propiedades eléctricas del sólido, como por ejemplo la movilidad electrónica y vacancias de oxígenos fenómenos que facilitan los procesos de oxidación. Los resultados obtenidos en este trabajo, y coincidiendo con los de Tu (18), Chang (19) y Shimada (20), nos permiten decir que la técnica de preparación del soporte es la llave para obtener una alta dispersión de Au y un tamaño de partícula de Au inferior a 5 nm.

CONCLUSIONES

Se prepararon una serie de sólidos Mn-Ce mediante la precipitación con $\text{Na}(\text{OH})$ los cuales muestran la presencia de Mn_2O_3 , $\alpha\text{-MnO}_2$ y CeO_2 dependiendo de la composición del sistema. Los

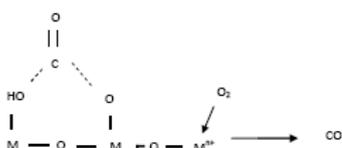
sólidos fueron impregnados por el método de precipitación-depósito con una sal de Au, con una concentración promedio de Au% en los sólidos de 1.14.

Au/Mn:Ce 0:100 Carbonato Unidentado - Polidentado \rightarrow CO₂



Au/Mn-Ce 0:100

Carbonato Bidentado + Bicarbonato



Au/Mn:Ce 50:50 Bicarbonato \rightarrow CO₂

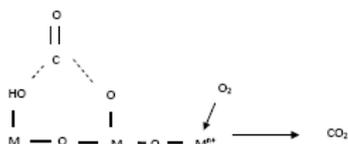


Figura 6: Mecanismo de reacción propuesto para cada uno de los Au/Mn-Ce

El estudio de la actividad catalítica señala que los sólidos de composición 50:50 son los más activos, fenómeno que es atribuido a la presencia de pares redox Mn^{+4}/Mn^{3+} , Ce^{+4}/Ce^{+3} que originan defectos estructurales que permiten una mayor labilidad de los oxígenos de red. Los resultados indican que la técnica de preparación del soporte es la llave para obtener una alta dispersión de Au y un tamaño de partícula de Au inferior a 5 nm. Por otro lado se evidencia un efecto relacionado a la temperatura y a la presencia de Au lo que es atribuido a un cambio en las propiedades fisicoquímicas de los MnOx mejorando su actividad catalítica. Finalmente, el estudio por espectroscopia DRIFTS señala: (i) que existen diferentes especies adsorbidas sobre cada uno de los Au/Mn-Ce y que la formación de bicarbonato sería favorable para la oxidación del CO a CO₂, (ii) que el Au se encuentra con diferentes estados de oxidación sobre la superficie

REFERENCIAS

- [1] M. Bollinger, M. Vannice, Applied Catal B: Environ. 8 (1996) 417.
- [2] M. Skoglundh, E. Fridell Top. Catal. 28 (2004) 79.
- [3] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. Hanson, J. Rodriguez Chem. Rev. 104 (2004) 4063.

- [4] F. Meeunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardcare, R. Burch., W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos *J. Catal.* 247 (2007) 269.
- [5] K. Ramesh, L. Chen., F. Chen, Y. Lui, Z. Wang, Y. Han *Catal. Today* 131 (2008) 477
- [6] Z. Wu, S. Zhou, H. Zhu, S. Dai, S. Overbury *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3726.
- [7] X. Xie, Y. Li, M. Haruta, W. Shen *Nature* 458 (2009) 746
- [8] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [9] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov., H. Freund *Angew. Chem.* 43 (2003) 118.
- [10] M. Kung, R. Davis, H. Kung, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11767.
- [11] M. Chem, D. Goodman, *Catal. Today* 306 (2004) 252.
- [12] M. Haruta., S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kayeyama, M. Genet, B. Delmon *J. Catal.* 144 (1993) 175.
- [13] K. Costello, M. Kung, H. Oh., Y. Wang, H. Kung *Applied Catal. A: General* 232 (2002) 159.
- [14] Z. Zou, M. Meng., Y. Zha., *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 468
- [15] O. D'Alessandro, M. Peluso, W. Hernandez, M. Centeno., H. Thomas, J. Odriozola, R. Torres Sánchez, J. Sambeth. *Proc. XXVII Cong. Arg. Química Tucumán Septiembre de 2008.*
- [16] Butterworths in "Infrared spectra of minerals related compounds" London (1975)
- [17] O. Pozdnyakova, D. Teschner., A. Wootsch, J. Kröhnert., B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth., F. Jentoff, A. Knop-Gericke., Z. Paal, R. Schlögl, *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- [18] Y. Tu, J. Lu, M. Meng, G. Wang, J. He *Internacional J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3743-3754
- [19] L. Chang, N. Sasirekha, Y. Chen, W. Wang *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4927-4935.
- [20] S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta en "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts" *Proc. 10th Inter. Symp. Louvain Belgica, 2010 p. 843-847.* Edited by: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens and P. Ruiz
- [21] L. Martinez, D. Frias, M. Centeno, A. Paul, M. Montes, J. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 136 (2008), 390.
- [22] X. Wang, J. Rodríguez, J. Hanson, M. Pérez, J. Evans *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 221101.
- [23] Y. Shen, X. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, L. Gao, M. Jia, *Applied Catal. B: Environmental* 79 (2008) 142
- [24] L. Wang, Q. Lui, X. Huang., Y. Liu, Y. Cao, K. Fan *Applied Catal. B: Environmental* 88 (2009) 204
- [25] X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen *Applied Catal. B: Environmental* 81 (2008) 115.
- [26] X. Liu, J. Lu, K. Qian, W. Huang, M. Luo, *J. Rare Earths* 27 (2009) 418.
- [27] L. Wang, X. Huabg, Q. Liu, Y. Liu, Y. Cao, H. He, K. Fan, J. Zhuang *J. Catal.* 259 (2008) 66.
- [28] B. Srinivasan, S. Gardner *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 103.
- [29] L. Wang, L. He, Y. Liu, Y. Cao, H. He, K. Fan, J. Zhuang *J. Catal.* 264 (2009) 145-153
- [30] C. Binet, M. Daturi, J. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207
- [31] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 385
- [32] M. Centeno, K. Hadjiivanov, T. Venkov, H. Klimev, J. Odriozola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 142
- [33] T. Venkov, H. Klimev, M. Centeno, J. Odriozola, K. Hadjiivanov, *Catal. Commun.* 7 (2006) 308
- [34] A. Karpenko, R. Leppelt, J. Cai, V. Plazk, A. Chuvilin, U. Kaiser, R. Behm *J. Catal.* 250 (2007) 139.
- [35] K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y. Han *Catal. Today* 131 (2008) 477.
- [36] L. Lamaita, M. Peluso, H. Thomas, J. Sambeth, G. Minelli, P. Porta *Catal. Today* 107 – 108, (2005) 133.
- [37] A. Longo, L. Liotta, G. Di Carlo, F. Giannici, A. Venezia, A. Martorana *Chem. Materials* 22 (2010) 3952.
- [38] A. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, N. Suzuki, N. Takahashi *J. Phys. Chem. C* 11, (2008) 16028.