

Preparación y caracterización catalizadores de Ni/CeO₂ y Co/CeO₂ y modificados con lantano para uso en catalizadores TWC

Preparation and characterization of Ni/CeO₂ and Co/CeO₂ catalysts and modified with lanthanum for use in TWC catalysts

María Emilia Da Costa Romero

Universidad Rafael Urdaneta, Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Maracaibo, Venezuela.

 <https://orcid.org/0009-0002-0364-949X> | Correo electrónico: maria.da.8060@uru.edu

Recibido: 12/01/2022

Aceptado: 11/06/2022

Resumen

Se prepararon catalizadores de Co/CeO₂, Co-0.1La / CeO₂, Ni/CeO₂ y Ni-0.1La/ CeO₂, utilizando la técnica de impregnación a partir de soluciones acuosas de nitratos. Los catalizadores fueron caracterizados usando fluorescencia de rayos X (XRF), área superficial BET, y Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC). La introducción de La₂O₃ aumenta el área superficial de las muestras preparadas, mas no afecta significativamente el volumen de poro. La fluorescencia de rayos X demostró que los catalizadores preparados contenían 7% de Co, 2% de La y 9 % de Ni. Los estudios de capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) indican que el catalizador Co/CeO₂ es el mejor y que la presencia de lantano mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Palabras clave: Catalizadores de tres vías, XRF, BET, OSC, lantano.

Abstract

The Co/CeO₂, Co-0.1La / CeO₂, Ni/CeO₂ y Ni-0.1La/ CeO₂, catalysts were prepared by impregnation technique from aqueous solutions of nitrates. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), BET surface area, and oxygen storage capacity (OSC). The introduction of La₂O₃ increases the surface area of the prepared samples, but does not significantly affect the pore volume. X-ray fluorescence showed that the prepared catalysts contained 7% Co, 2% La and 9% Ni. Oxygen storage capacity (OSC) studies indicate that the Co/CeO₂ catalyst is the best and that the presence of lanthanum increases the oxygen storage capacity

Keywords: Three way catalysts, XRF, BET, OSC, lanthanum

Introducción

En la actualidad los automóviles son parte esencial de nuestra sociedad y para muchos es casi una necesidad básica. Sin embargo, ellos junto con las plantas industriales aportan una gran cantidad de sustancias contaminantes, contribuyendo a que nuestra atmósfera se convierta en un gran depósito de sustancias nocivas para la salud como son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógenos (NO_x) y los hidrocarburos no quemados (HC).

La introducción de los convertidores catalíticos desde hace casi tres décadas han resultado ser altamente efectivos para el control de las emisiones de los motores de combustión interna, lo cual es considerado como uno de los mejores logros ambientales del siglo XX, por lo que desde entonces se han estado desarrollando nuevas tecnologías de control de emisiones para cumplir con los más exigentes estándares de emisiones según Heck y Farrauto [1].

Las especificaciones de los TWC de última generación son cada vez más exigentes, lo cual obliga a la búsqueda de promotores redox alternativos con el propósito de obtener un catalizador que mejore los sistemas clásicos basados en CeO_2 , especialmente en las condiciones denominadas de arranque en frío del automóvil según Fornasiero *et al.*, [2]; instante en el cual se produce más del 90% de las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera. El buen funcionamiento del CeO_2 como promotor se ve afectado por la baja temperatura del catalizador antes de que se alcancen las condiciones estacionarias según Finol [3].

En los últimos años, la importancia económica y tecnológica alcanzada por los catalizadores tipo TWC, sistema utilizados en la depuración de las emisiones contaminantes generadas por los automóviles según Deobert [4] es un hecho evidente. La combustión catalítica de hidrocarburos está creciendo en importancia para el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, ya que esta puede reducir drásticamente la temperatura requerida para una combustión completa en comparación con los procesos térmicos de combustión sin catalizador según Reyes *et al.*, [5]. Estudiar la combustión catalítica de metano tiene una particular importancia, debido a que es el hidrocarburo más estable según Ribeiro *et al.*, [6], pero principalmente porque existe un consenso mundial en utilizar el gas natural como fuente de energía, considerando las grandes reservas que existen según De Groote y Froment [7].

Por todas las razones anteriormente expuestas, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores alternativos que eliminen o mejoren los efectos indeseables que presenta el CeO_2 . En este sentido en la presente investigación se planteó preparar y caracterizar un catalizador a base de cerio, para ser utilizado como TWC.

Fundamentos teóricos

En los últimos años, se ha alcanzado un importante avance tecnológico en el desarrollo de los catalizadores de tres vías (TWC). Buena prueba de ello es el amplio número de referencias existentes en el tema resumidas en una serie de revisiones bibliográficas [8]

La contaminación atmosférica se ha convertido en un problema de importancia mundial. Gran parte de esta contaminación es producida por las emisiones generadas por los vehículos automotores, dada la combustión interna, en donde la gasolina (que contiene parafinas e hidrocarburos aromáticos) se quema con el aire.



Dada la combustión incompleta, se producen una gran variedad de compuestos, considerando algunos de ellos contaminantes a la atmósfera. En la Tabla 1, se muestran los gases emitidos por la combustión interna de un motor en condiciones normales de operación con su respectiva composición, donde los principales gases contaminantes son CO, Hidrocarburos no quemados (HC) y NO_x según Kaspar *et al.*, [9]

Tabla 1. Composición de los gases de escape de la combustión interna de un motor [1]

GAS	COMPOSICIÓN
Monóxido de Carbono (CO)	0.5 %
Hidrocarburos no quemados (HC)	350 ppm
Óxidos de Nitrógeno (NO_x)	900 ppm
Hidrógeno (H_2)	0.17 %
Agua (H_2O)	10 %
Dióxido de Carbono (CO_2)	10 %
Oxígeno (O_2)	0.5 %

Los catalizadores de tres vías utilizados para convertir los principales gases contaminantes generados por los automóviles (CO, NO_x y HC), son colocados en el tubo de escape bajo el chasis del automóvil. En la Figura 1, se representa en forma esquemática la configuración física del sistema catalítico usualmente utilizado en los automóviles.

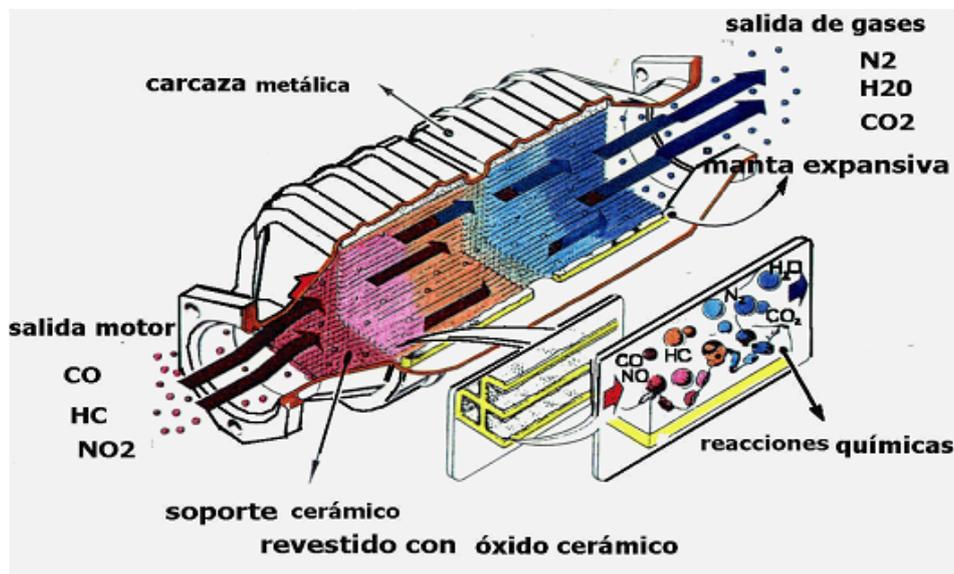


Figura 1. Corte de un convertidor catalítico [1]

La comunidad científica ha estudiado diferentes mecanismos que conlleven a una disminución en las emisiones contaminantes producidas por los automóviles, lo cual se ha visto también influenciado por las estrictas disposiciones que ha implementado la Agencia de Protección de Ambiente (EPA) en cuanto a la cantidad de emisiones permitidas para cada poluyente, con el propósito final de obtener cero emisiones al ambiente, según Bertelsen [10]

El óxido de cerio es el componente principal de los TWC y cumple varias funciones:

Regular la presión de oxígeno en el medio según Miki *et al.*, [11] almacenando oxígeno en la etapa oxidante del ciclo de funcionamiento del motor y liberando cuando la composición de los gases de escape se hace netamente reductora según Yao y Yao [12]



- Promueve la reacción de desplazamiento del gas de agua (water gas shift reaction) [13].
- Estabiliza la dispersión de la fase metálica [2].

No obstante, el CeO₂ presenta una pobre estabilidad textural [14] frente a los tratamientos térmicos bajo condiciones reductoras, lo cual trae como consecuencias:

- Empeoramiento de sus propiedades redox principalmente a temperaturas bajas o moderadas (T < 500 °C).
- Se favorecen los fenómenos de sinterización y encapsulamiento del metal soportado, con la consiguiente pérdida de la superficie metálica y por tanto disminución de la actividad catalítica.

Tomando en consideración estas desventajas y los regímenes de control de las emisiones de contaminación a la atmósfera, se hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales alternativos al CeO₂. El desarrollo de nuevos catalizadores debe estar enmarcado en tres aspectos fundamentales:

1.- Su respuesta bajo las condiciones de arranque en frío del automóvil.

La mayoría de los catalizadores presentan una baja eficiencia en la conversión de CO, HC y NO_x durante los primeros instantes, aproximadamente 1 minuto de funcionamiento del motor, después de su encendido, debido a la baja temperatura del catalizador según Gruy y Pijolat [15]. Es en este período cuando se produce más del 90 % de las emisiones de agentes contaminantes a la atmósfera. Antes de que se alcancen condiciones estacionarias, en efecto, la temperatura del catalizador es demasiado baja, lo que impide un funcionamiento efectivo del óxido de cerio como promotor redox. En la Tabla 2, se muestra una relación de porcentajes en volumen de los diferentes hidrocarburos emitidos segundos después del arranque en frío.

Tabla 2. Hidrocarburos presentes en el arranque en frío y su respectiva composición (% en volumen) a los 3s y 30s del arranque [15]

Hidrocarburos	TIEMPO DE MUESTREO (Tiempo después del arranque en frío)	
	3s	30s
Parafinas	20 %	35 %
Olefinas	45 %	20 %
Aromáticos (C ₆ y C ₇)	20 %	20 %
Aromáticos (>C ₈)	15 %	25 %

Es por ello, que la tendencia actual es la búsqueda de un TWC con buena respuesta a temperaturas bajas/moderadas, esto es; temperaturas menores a 500°C.

2.- Ampliar la ventana de operación efectiva Aire/Combustible (A/F="air/fuel").

La composición del gas de escape se caracteriza por variar entre condiciones pobres en combustibles (oxidantes) y condiciones ricas en combustibles (reductoras). Es aquí donde el promotor redox juega un papel vital, gracias a que puede atenuar estos cambios en la composición de los gases de escape, evitando así grandes desviaciones respecto a la denominada relación aire combustible estequiométrica, es decir, de las condiciones en las que estos catalizadores muestran su máxima eficiencia para la conversión simultánea de los tres contaminantes fundamentales de los gases de escape: óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados. En la Figura 2 se muestra el efecto de la relación A/F en la conversión de los contaminantes CO, HC y NO_x. El funcionamiento óptimo del catalizador ocurre para relaciones A/F cercanas al valor estequiométrico según Kaspar *et al.*, [16].

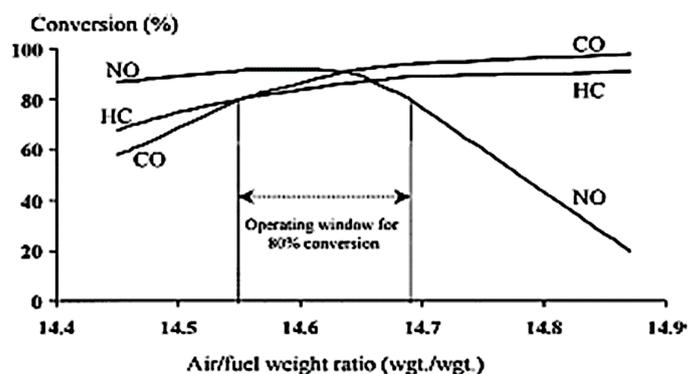


Figura 2. Efecto de la relación A/F en la conversión de NO, HC y CO [16]

La capacidad de amortiguamiento de un óxido se relaciona con la cantidad de oxígeno (gramo o mol) que el componente redox del TWC puede intercambiar con la atmósfera. De aquí surge el término “Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno” (OSC: “Oxygen Storage Capacity”). Así, a mayor OSC, mayor será la ventana de operación A/F dentro del cual los TWC serán efectivos. Por lo tanto, los nuevos catalizadores deben poseer una alta OSC.

3.- Mejorar la resistencia del catalizador frente a la desactivación.

El catalizador debe poseer buenas propiedades tanto texturales como estructurales, ya que las condiciones en las cuales trabaja suelen ser bastante severas: altas temperaturas, variación de la relación A/F, entre otras. Para mejorar las condiciones de arranque en frío, estos catalizadores se colocan próximos al colector de los gases de escape, por lo que son llamados convertidores de acoplamiento cercano, donde la temperatura puede alcanzar los 900 °C según Finol [3] Es por ello que en la preparación del catalizador se desea que el soporte, presente buenas propiedades de expansión térmica.

Por otro lado, Fornasiero *et al.*, [2] demostraron que la incorporación de iones lantánidos (La⁺³, Y⁺³, Tb^{+3,+4}, o Zr⁺⁴) a la red tipo fluorita del CeO₂ mejora significativamente el comportamiento redox del dióxido de cerio. Dicha mejora ha resultado ser significativa en el caso de los óxidos mixtos Ce/Tb, y más concretamente, en los sistemas CeTbO_x según Blanco [17].

Miki *et al.*, [18] en su investigación realizada en catalizadores TWC a base de CeO₂ demuestran que, a elevadas temperaturas, en un ambiente reductor, conducen a la formación de fases mixtas tipo perovskita, CeAlO₃. La formación de esta fase estabiliza el ion Ce⁺³ provocando una pérdida prácticamente irreversible de CeO₂ y por consiguiente una desactivación progresiva del catalizador. Graham *et al.*, [19] en la investigación indican que para prevenir este efecto se debe modificar el soporte mediante la incorporación de óxido de lantano. Es conocido por Sysio [20] que el La₂O₃ presenta características estructurales análogas a Ce₂O₃ y, por consiguiente, que el pretratamiento de la alúmina con este óxido podría permitir la formación de una fase superficial LaAlO₃, cristalográficamente muy parecida al CeAlO₃. La fase LaAlO₃ podría actuar de barrera limitando así la estabilización de Ce⁺³ (Tb⁺³) y, por lo tanto, la desactivación del óxido mixto CeTbO_x.

Parte experimental

Esta investigación es de campo, ya que el objetivo es caracterizar catalizadores, obtener datos directamente de la realidad, tal y como lo plantea Arias [21] al recalcar que la investigación de campo consiste en la recolección de datos directamente de los sujetos investigados, o de la realidad donde ocurren los hechos.

Por otra parte, es necesario señalar que esta investigación es del tipo explicativa, ya que de acuerdo a Hernández [22] la investigación explicativa va más allá de la descripción de conceptos o fenómenos. Es importante recalcar que en esta investigación se caracteriza los catalizadores para poder determinar su comportamiento.

Debido a la naturaleza de la investigación puede que el diseño de la misma es de tipo experimental. De acuerdo a Hernández [22] un experimento se refiere a elegir o realizar una acción y después observar las consecuencias.

Además, Arias [21] define la investigación experimental como un proceso que consiste en someter a un grupo u objetos a determinadas condiciones o estímulos para observar los efectos que se producen. De acuerdo con las ideas expuestas anteriormente, cabe resaltar que en esta investigación se preparó y caracterizó catalizadores.

Para lograr el desarrollo de los objetivos de la investigación, se establecieron las fases necesarias para poder alcanzar el objetivo general de la investigación, de manera específica para cada uno.

Preparar catalizadores de Co/CeO₂ y Ni/CeO₂ y modificados con lantana.

Se utilizaron sales precursoras: Co(NO₃)₂*6H₂O, Ni(NO₃)₂*6H₂O, La(NO₃)₃*6H₂O, Ce(NO₃)₃*6H₂O. Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación y fueron preparados para obtener una carga de 10g de metal por cada 100g de soporte y 10g de La. Los soportes fueron impregnados luego secado a 80 °C en aire, calcinados en una mufla a 700 °C por 4 h, almacenándose en forma oxidada hasta su uso como catalizadores. Durante el desarrollo del trabajo los catalizadores serán denotados como Co/CeO₂, Co-0.1La/CeO₂, Ni/CeO₂ y Ni-0.1La/CeO₂

Determinación el Área superficial de los catalizadores preparados mediante la ecuación de Brunauer - Emmett y Teller (BET).

Se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010 para determinar el área superficial de las muestras preparadas. 100mg de muestra fueron previamente secadas a 150 °C por 3 horas en alto vacío antes del análisis. La prueba consistió en inyectar nitrógeno a diferentes presiones, en un rango de presión relativa de $3.7 \times 10^{-6} < P/P_0 < 0.994$, a una temperatura constante de -196 °C (baño de nitrógeno líquido). El equipo conectado a un computador registra el volumen de nitrógeno adsorbido para cada presión relativa en el momento de alcanzar el equilibrio. Se obtuvieron las isotermas de adsorción, y utilizando la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller) se determinó el área superficial (S_{BET}) y el volumen de poro (V_p)

Determinación de la composición química de los catalizadores mediante la Fluorescencia de Rayos X (XRF).

La composición química de todas las muestras fueron determinadas por Fluorescencia de rayos X empleando el espectrómetro SHIMADZU EDX-700HS, trabajando en base seca y a alto vacío, con 100mg de muestra.

Propiedades químicas mediante medidas de capacidad de almacenamiento de Oxígeno (OSC).

Las medidas de Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC) se han llevado a cabo en condiciones muy próximas a las condiciones de operación de los TWC. Se utilizó una atmósfera reductora de H₂ (5.225%)/Ar (30 mL/min) y oxidante O₂(5.09%)/He (30 mL/min) muy suaves. El procedimiento seguido consiste en someter la muestra (100 mg) al tratamiento estándar de limpieza de O₂ (5.09%)/He (30 mL/min), a continuación se calienta a una velocidad de 10 °C / min hasta la temperatura de reducción (600 °C) y se mantiene 30 minutos hasta lograr una completa estabilización. Seguidamente se introduce la mezcla reductora a 30 mL/min durante un minuto y se evacua durante 15 minutos a la temperatura de reducción. Posteriormente se enfría la muestra en flujo de gas inerte hasta 150 °C, temperatura de referencia fijada para introducir los pulsos de 25 µL de mezcla de oxígeno los cuales se inyectaron al flujo de gas de arrastre (30 mL/min) cada 30 segundos.

Resultados y discusión

Preparar catalizadores de Co/CeO₂ y Ni/CeO₂ y modificados con lantana.

Después de la aplicación del método de impregnación se logró obtener cuatro muestras de catalizadores Co/CeO₂, Co-0.1La/CeO₂, Ni/CeO₂, Ni-0.1La/CeO₂

Determinación el Área superficial de los catalizadores preparados mediante la ecuación de Brunauer - Emmett y Teller (BET)

Los valores de superficie BET y de porosidad de los catalizadores a base de cobalto y de níquel se muestran en la Tabla 3.

La introducción de La₂O₃ cambia de forma insignificante el área superficial BET de las muestras preparadas dado que se observa un ligero aumento en presencia de La₂O₃. También, el volumen de poros y el tamaño de los poros no se ven afectados significativamente por la adición del óxido de tierras raras al catalizador.

Tabla 3. Superficie BET y Volumen de poro para todas las muestras preparadas.

Muestras	Superficie BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Co / CeO ₂	34.5	0.16
Co-0.1La / CeO ₂	38.7	0.18
Ni / CeO ₂	39.4	0.17
Ni-0.1La/ CeO ₂	42.2	0.19

Determinación de la composición química de los catalizadores mediante la Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Los resultados obtenidos a partir del análisis de Fluorescencia de Rayos X aparecen registrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química (% m/m) de las diferentes muestras preparadas.

Muestras	Co	La	Ni	CeO ₂
Co / CeO ₂	7	-	-	93
Co-0.1La / CeO ₂	7	2.0	-	91
Ni / CeO ₂	-	-	9	91
Ni-0.1La/ CeO ₂	-	2.0	9	89

El contenido de cobalto de los catalizadores preparados a base de cobalto es inferior al valor nominal de 10 % en peso ya que es de 7 % en peso para ambas muestras. Mientras que la carga de níquel está muy cerca del valor nominal y en el caso de ambos catalizadores basados en níquel es de 9 % en peso, ambos catalizadores promovidos con La₂O₃ contienen 2 % en peso de lantano.

Propiedades químicas mediante medidas de capacidad de almacenamiento de Oxígeno (OSC).

Uno de los requerimientos básicos para un buen catalizador TWC es tener alta capacidad para intercambiar oxígeno con el medio que lo rodea. En este sentido el óxido de cerio ha sido ampliamente utilizado por su gran capacidad para almacenar y liberar oxígeno cuando la atmósfera que lo rodea es oxidante o reductora respectivamente. En estudios realizados se ha mostrado que el cerio incrementa su OSC introduciendo cationes diferentes a la red, lo cual ha sido asociado con una mayor movilidad del oxígeno en la estructura de la fluorita según McCabe *et al.*, [23]

Para evaluar la capacidad de almacenamiento de oxígeno de los catalizadores los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (mmol/g) de las diferentes muestras preparadas.

Muestras	mmol/g
Co / CeO ₂	0.95
Co-0.1La / CeO ₂	0.80
Ni / CeO ₂	0.75
Ni-0.1La/ CeO ₂	0.65

Se observó en la Tabla 5, que la capacidad de almacenamiento de oxígeno es ligeramente más alta para los catalizadores basados en cobalto y níquel sin la adición de La_2O_3 . Esto puede deberse a la falta de capacidad de almacenamiento de oxígeno por parte del componente La_2O_3 . El promotor La_2O_3 podría haberse depositado en las vacantes de oxígeno (regiones donde el CeO_x está en contacto con el metal) en el catalizador y, por tanto, inhibió parcialmente los procesos de almacenamiento o liberación de oxígeno.

Conclusiones

- La introducción de La_2O_3 aumenta el área superficial de las muestras preparadas
- El volumen de poros no se ven afectados significativamente por la adición del óxido de tierras raras al catalizador.
- la fluorescencia de rayos X demostró que los catalizadores preparados contenían 7% de Co, 2% de La y 9 % de Ni
- El catalizador Co/ CeO_2 es el que presenta la mejor capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) con respecto al resto de los catalizadores preparados
- La introducción del lantano disminuye la capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Referencias bibliográficas

- [1] Heck, R., Farrauto, R., **Automobile exhaust catalysts**. Applied Catalysis A: General. 221, (2001), 443-457
- [2] Fornasiero, P., Di Monte, R., Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., Graziani, M., **Rh-Loaded CeO_2 - ZrO_2 Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties.**, Journal of Catalysis. 151, (1995), 168-177
- [3] Finol, D., **Investigación de un óxido mixto de Ce/Tb como promotor alternativo al dióxido de cerio en catalizadores tipo TWC**. Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz. (1999).
- [4] Deobert, P., **Automobiles and Pollution**, Society of Automotive Engineers, INC., Warrendal, PA, USA. (1995)
- [5] Reyes, P., Figueroa, A., Pecchi, G., Fierro, J. L. G., **Catalysts Combustion of methane on Pd-Cu/ SiO_2 Catalysts**, Catalysis Today 62, (2000), 209- 217.
- [6] Ribeiro. F. H., Chow, M., Dalla Beta, R.A., **Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts.**, Journal of Catalysis. 146, (1994), 537-544
- [7] De Groote, A.M., Froment, G.F., **Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas**. Applied Catalysis. A.General 138, (1996), 245 - 264
- [8] Cooper, B. J.; Evans, W. D. J.; Harrison, B., **Catalysis and Automotive Pollution Control**. Catalysis and Automotive Pollution Control, A. (1987), 117-141
- [9] Kaspar, J., Fornasiero, P., Graziani, M., **Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis**. Catalysis., Today, 50, (1999), 285-298
- [10] Bertelsen, B., **Future US motor vehicle emission standards and the role of advanced emission control technology in meeting those standards.**, Topics in Catalysis, 16/17, (2001), 15-22
- [11] Miki, T., Ogama, T., Haneda, M., Kakuta, N., Ueno, A., **Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ containing precious metals.**, J. Phys. Chem., 94 (1990), 6464-6467
- [12] Yao, H. C. Yao, Y.F., **Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage.**, Journal of Catalysis. 86, (1984), 254-265

- [13] Balducci, G., Kaspar, J., Fornasiero, P., Graziani, M., **Surface and Reduction Energetics of the CeO₂-ZrO₂ Catalysts.**, J. Phys. Chem. B. 102, (1998), 557-561.
- [14] Laachir, A., Perrichon, V., Badri, A., Lamotte, J., Chaterine, E., Lavalley, J.C., El Fallah, J., Hilaire, L., Normand, F., Quéméré, E., Sauvion, G.N., Touret, O., **Reduction of CeO₂ by hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements.**, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87,(1991), 1601-1609
- [15] Gruy, F., Pijolat, M. J., **Kinetics of CeO₂ surface area reduction in a mixture of HCl, H₂O and O₂**, Journal Am. Ceram. Soc., 77, (1994), 1537-1544.
- [16] Kaspar, J., Di Monte, R., Fornasiero, P., Graziani, M., Bradshaw, H., Norman, C., **Dependency of the oxygen storage capacity in Zirconio – Ceria solid solutions upon textural properties.** Topics in Catalysis., 16/17, (2001), 83-87
- [17] Blanco, G., **Alternativas al CeO₂ como componente de catalizadores de tres vías: Óxidos mixtos de La/Ce, Y/Ce y Tb/Ce.**, Tesis Doctoral, Universidad de Cadiz., (1997)
- [18] Miki, T., Ogawa T., Ueno, A., Matsuura, S., Sato, M., **Reversible Change in the Structure of Cerium Oxide in Alumina-Supported.**, Catalyst Chem. Letters., (1988), 565-568
- [19] Graham, G. W., Schmitz, P. J., Usmen, R. K., McCabe, R. W., **Investigation of La⁺³ modified Al₂O₃ supported CeO₂.**, Catalysis Letters 17, (1993), 175-184
- [20] Sysio, P. A., **On the additivity of crystal radii in alkali halides**, Acta Crystallogr. B25, (1969), 2374-2378
- [21] Arias, F. **El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica.** Ediciones Episteme. Caracas. Venezuela., (2004).
- [22] Hernandez, S., **Metodología de la investigación.**, Mc Graw Hill Interamericans Editores, S.A. Mexico, D.F., (2006)
- [23] McCabe, R. W., Kisenyi, J. M. **Advances in automotive catalyst technology**, Chem. Ind. London 8, (1995), 605-608.