

Estudio de la actividad en la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido del catalizador de Pd-M/C para el cátodo de un celda de combustible de metanol directo.

M.A. García, F. Ginez, S.A. Gamboa*

Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco, Centro, C.P. 62580, Temixco Morelos, México. *E-mail: sags@cie.uam.mx

Recibido 10 de Febrero de 2012, aceptado 9 de Marzo de 2012

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se desarrollaron catalizadores de Pd-M soportados para el cátodo de una DMFC. Los catalizadores soportados en carbón Pd-Sn/C, Pd-Sn-ZrO₂/C y el catalizador Pd-Sn soportado en ZrO₂ fueron sintetizados a partir de la reducción química de sus sales precursoras empleando carbón Vulcan como material de soporte. El precursor de óxido metálico de Zr se obtuvo a partir del método de sol-gel a temperatura ambiente. El estudio de la actividad catalítica de los materiales bajo investigación fue caracterizada electroquímicamente mediante la técnica analítica de voltamperometría y la técnica de electrodo de disco rotatorio en la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido y en presencia de metanol 1M. Los resultados experimentales revelan que la reducción del oxígeno se lleva a cabo por la transferencia de 4 electrones con alta tolerancia al envenenamiento por especies intermediarias en la adsorción del alcohol primario.

Palabras clave: catalizador, reducción de oxígeno, DMFC.

1. Introducción

Debido al agotamiento de las fuentes de energía basadas en el petróleo, la demanda energética y el grave problema del cambio climático, es necesario la búsqueda de tecnologías alternativas para la producción de energía, las celdas de combustible ha recibido atención en los últimos años por su alta eficiencia y bajas emisiones. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química en energía eléctrica a partir de la reacción entre un combustible y un oxidante. Su eficiencia puede llegar alcanzar el 60% en la conversión de energía eléctrica y del 80% global en relación a la cogeneración de energías eléctrica y térmica con una disminución del 90% en emisiones contaminantes y gases de efecto invernadero tales como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxidos de azufre y dióxido de carbono [1]. Las celdas de combustible tipo PEM se destacan por tres características principales; baja temperatura de operación, alta densidad de energía y fácil manejo, este tipo de celdas utilizan una membrana polimérica como electrolito, una variante es la celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) y ofrecen una variedad de aplicaciones al alimentarse con combustible líquido tales como el metanol [2]. El problema principal durante la operación de la celda de combustible es el cruce del combustible a través de la membrana, esto no solo disminuye el potencial de la celda también contamina el catalizador del cátodo. El combustible al llegar al cátodo pueden ser oxidado generalmente por las partículas de platino utilizadas como catalizador, afectando su actividad catalítica

hacia la reducción del oxígeno, por lo que, es necesario el desarrollo de catalizadores con alta tolerancia a la contaminación por la presencia de alcoholes utilizados como combustible en el ánodo [3,4].

El desarrollo de catalizadores se ha enfocado a que éstos sean de bajo costo y tolerantes al envenenamiento por especies de CO con selectividad para la reducción de oxígeno en un ambiente mixto de oxígeno-alcohol, disminuyendo el riesgo de una despolarización seguida de una pérdida del potencial en el cátodo de la celda de combustible [5,6]. Los principales tópicos en la investigación de catalizadores para el cátodo de una celda de combustible de metanol directo busca garantizar una alta selectividad hacia la reducción electroquímica del oxígeno, y la actividad catalítica requerida para mantener la densidad de corriente en exceso de 0.1 A/cm² a un potencial preferente de la celda mayor a 0.4 V. El catalizador debe mostrar buena estabilidad durante el tiempo de vida útil del sistema de celdas de combustible [7].

Encontrar catalizadores efectivos para el cátodo ha sido un gran reto debido a la cinética lenta del proceso de reducción del oxígeno molecular a baja temperatura. A pesar de que el Pt es identificado como el mejor material catalítico para esta reacción, varios trabajos se han enfocado a estudiar una gama de materiales tales como, aleaciones de Pt-M (M= Fe, W, Ni, V, Ir, Co) [8,9], aleaciones bimetálicas de Pd [10,11], carburos, y catalizadores nanoestructurados basados en Ru, los cuales han mostrado buena actividad para la reacción de reducción de oxígeno comparado con Pt puro en solución ácida.

En los últimos años, se han llevado a cabo estudios para desarrollar materiales catalíticos con mejor actividad, estabilidad y durabilidad para disminuir el costo en relación a la eficiencia y con leve a la comercialización de las celdas de combustible [12,13]. Particularmente, los catalizadores bimetalicos y de aleaciones basados en paladio en relación a costo-eficiencia, han mostrado propiedades prometedoras en la reacción de reducción de oxígeno respecto a la actividad y estabilidad en una superficie multi-metálica comparado con el paladio solo, especialmente, en estudios realizados en medio básico [14]. El incremento de la actividad de la superficie de la aleación Pd-M se atribuye al efecto del mecanismo bifuncional, en los cuales las propiedades de cada elemento se combinan de manera sinérgica para producir una superficie más activa [15].

El interés puesto en el paladio se debe a que es un elemento más abundante y económico que el Pt. Con buenas propiedades catalíticas en la oxidación de combustibles orgánicos, en términos de estabilidad en medio ácido, su actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno es varias veces más lenta que en Pt y sus aleaciones. Reportes recientes indican que la actividad de catalizadores basados en Pd pueden mejorar significativamente con la adición de metales de transición (MT) o de óxidos metálicos, tales como Co, Ni, Cr, Fe, Sn, CeO₂, NiO, etc., considerándose buenos candidatos como catalizadores para la reducción de oxígeno al mostrar tolerancia al metanol en el caso de una DMFC, ya que el Pd puro es inactivo a la adsorción y oxidación de metanol [16,17]. Aunque, en la oxidación de hidrógeno el Pd ha demostrado ser un buen catalizador.

Respecto a los óxidos metálicos soportados se demostró que exhiben un desempeño catalítico interesante dependiendo del tipo de soporte, contenido del componente activo y el método de preparación. Es conocido que la dispersión, el estado de oxidación y las características estructurales de las especies soportadas son dependientes del soporte. Las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los óxidos metálicos soportados son diferentes comparadas con óxidos metálicos en bulto debido a su interacción con el soporte [18]. Especialmente, el ZrO₂ conocido comúnmente como zirconia, ha sido un material extensamente estudiado para una variedad de aplicaciones relacionadas a sus propiedades químicas, ópticas, dieléctricas y mecánicas, incluyendo buena estabilidad química, baja conductividad eléctrica, alta constante dieléctrica, y resistencia al desgaste [19,20], y tiene la característica de ser un óxido anfótero, es decir, que coexiste en medios ácidos y básicos. Además, tiene la propiedad de ser un excelente conductor iónico (aniones de oxígeno), por lo que se espera que mejore la difusión del oxígeno en el

mecanismo de la reacción catódica.

En este trabajo, se presenta la preparación de catalizadores basados en Pd con la adición de un segundo metal como el estaño y un óxido de zirconio para el estudio de la reducción electroquímica del oxígeno en medio ácido, y en presencia de metanol, determinando su actividad y tolerancia al envenenamiento por metanol. El uso de ZrO₂ en este trabajo para el estudio de la reacción catódica se debe a su gran afinidad y capacidad de transportar el oxígeno, el cual es un requisito importante de un catalizador catódico.

2. Parte experimental

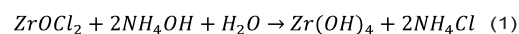
Los catalizadores de Pd-Sn y Pd-Sn-ZrO₂ soportados se sintetizaron a partir de la reducción química de los precursores metálicos correspondientes. El procedimiento de preparación se basó en varios pasos: *i*) tratamiento químico al soporte de carbón Vulcan para funcionalizar su superficie, *ii*) preparación del óxido metálico de Zr por sol-gel, *iii*) síntesis de los catalizadores Pd-M (M=Sn, ZrO₂).

Tratamiento de funcionalización del carbón

El método de oxidación del material de soporte, se llevó a cabo con 2 g de carbón Vulcan mezclados en una solución al 65 % v/v de ácido nítrico (HNO₃, 98% de pureza, Fermont), la mezcla se mantuvo a reflujo a 85°C durante 12 horas con agitación constante. El sólido de carbón tratado se recuperó por filtración y se lavó repetidamente con agua desionizada, y finalmente se secó en atmósfera de aire a 200°C.

2.1.2 Preparación del precursor de ZrO₂

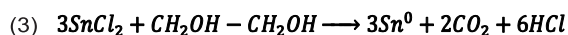
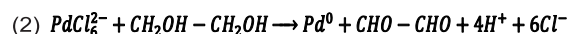
La síntesis del óxido metálico basado en Zr se realizó mediante el método de sol-gel, el cual consistió en preparar una solución acuosa 0.2 M de oxicloruro de zirconio (ZrOCl₂·8H₂O, 98%, Sigma-Aldrich). Para realizar la hidrólisis, se adicionó gota a gota agua amoniacal (NH₄OH, al 30% Fermont) para ajustar el pH a 10 manteniéndolo durante toda la reacción, con agitación constante, hasta obtener un gel, formándose un precipitado blanco. La reacción química del proceso de sol-gel para la obtención del ZrO₂ es la siguiente:



El sólido blanco que corresponde a Zr(OH)₄ se recuperó por medio de filtración, y se enjuagó repetidamente con agua desionizada para eliminar los iones Cl⁻, el sólido se llevó a secado a vacío a 110°C durante 12 horas, y finalmente se sometió a un tratamiento térmico a 600°C durante 2 horas en atmósfera de aire para obtener el óxido metálico de ZrO₂.

Síntesis del catalizador de Pd-M/C al 10% en peso

Se sintetizaron los catalizadores de Pd-Sn y Pd-Sn-ZrO₂ soportados en carbón y Pd-Sn soportado en ZrO₂. El método de reducción química de las sales precursoras de Pd y Sn, se llevó a cabo mezclando 23 mg de hexacloropaladato de amonio (Pd(NH₄)₂Cl₆ 99.99%, Fermont) en una solución de etilenglicol durante 12 horas a temperatura ambiente, después se adicionaron 20 mg de cloruro de estaño (SnCl₂·2H₂O 99.8%, Fermont), observándose un vire de naranja pálido a café. Las reacciones correspondientes a la reducción química de las sales son:



Posteriormente, se agregó agua amoniacal, para alcanzar un pH de 10. Finalmente se agregó el material de soporte funcionalizado y el sistema se llevó a un proceso de reflujo a 180°C por 3 horas en atmósfera de N₂ durante todo el proceso. El precipitado formado se filtró y se lavó repetidamente con agua desionizada y se sometió finalmente a tratamiento térmico en vacío a 110°C durante 12 horas, para proporcionar las propiedades finales del catalizador. Respecto a la obtención del catalizador soportado de Pd-Sn-ZrO₂/C, se agregó el ZrO₂ durante el proceso de preparación del material de Pd-Sn/C para obtener un catalizador con una relación en peso (0.5:0.5:1) entre Pd:Sn:ZrO₂. Por otra parte el catalizador de Pd-Sn soportado en zirconia se preparó al 10% en peso de carga metálica respecto al ZrO₂.

3. Discusión de resultados

Estudio de la reducción de oxígeno del catalizador Pd-M/C (M=Sn,ZrO₂).

La caracterización electroquímica de los catalizadores basados en Pd, se realizó en un potenciostato-galvanostato (Solartron 1287/1260) utilizando las técnicas de voltamperometría lineal y cíclica, además de la técnica de disco rotatorio en medio ácido y en presencia de metanol 1M a temperatura ambiente. El estudio de los catalizadores se llevó a cabo con la preparación de una tinta catalítica mezclando cada uno de los catalizadores con una solución de Nafion[®] y 2-propanol (99.8%, Fermont) en una relación 1:1 en volumen. Esta tinta fue depositada en un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 3 mm de diámetro empleado como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Hg/HgSO₄, una barra de grafito como contra-electrodo, y una solución 0.5M de ácido sulfúrico (99%, J.T. Baker) como electrolito.

En la figura 1a) se presenta la actividad del catalizador bimetalico de Pd-Sn/C en la reducción de

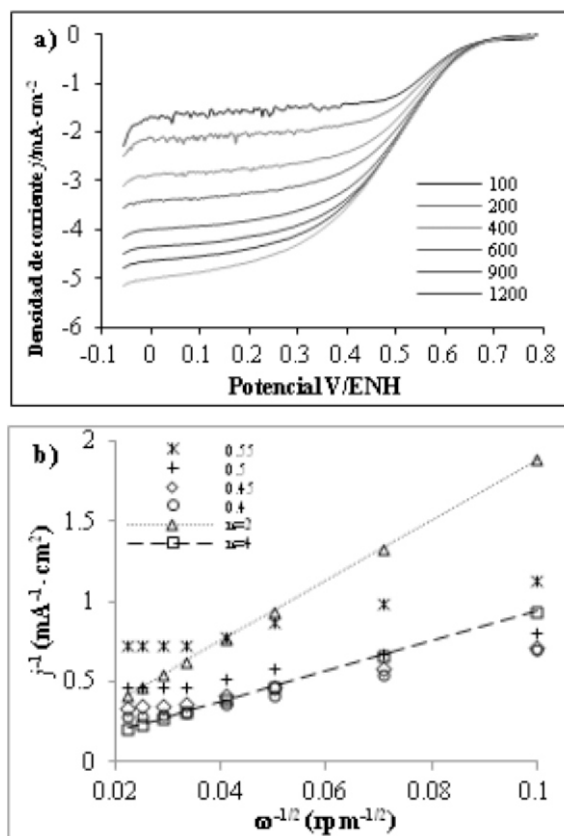


Figura 1. a) Curvas de polarización de la reducción de oxígeno del catalizador de Pd-Sn soportado en medio ácido 0.5M de H₂SO₄. b) gráficas de Koutecky-Levich correspondiente al estudio electroquímico en la figura 1b).

oxígeno en 0.5 M de H₂SO₄, a diferentes velocidades de rotación y las graficas de Koutecky-Levich correspondiente al estudio electroquímico en la figura 1b).

El catalizador bimetalico de Pd-Sn/C muestra buena actividad en la reducción de oxígeno en medio ácido, la respuesta de corriente incrementa a mayor velocidad de rotación, observándose las regiones de control, tales como: cinético (> 0.7 V), mixto (cinético-difusional) de 0.7–0.4 V y difusional por transporte de masa (<0.4V), como se espera en materiales catalíticos con buena actividad en la reducción de oxígeno. Las pendientes de Koutecky-Levich obtenidas en función de los potenciales 0.4 a 0.55 V, indican que el proceso de reducción del oxígeno se lleva a cabo por la transferencia de 4 electrones.

Las curvas de polarización de la figura 2 muestran que la actividad catalítica del Pd-Sn/C en presencia de metanol 1M es afectada de forma significativa, por la adsorción del metanol ya que la densidad de corriente disminuye con el incremento de la velocidad de rotación, esto puede atribuirse a efectos superficiales de la capa catalítica y su interacción con el metanol. Es claro que el catalizador bimetalico de Pd-Sn/C es mas activo hacia la reducción de oxígeno en medio ácido y en ausencia del alcohol.

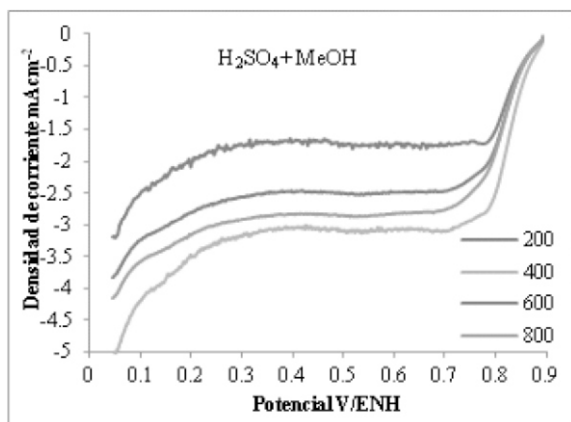


Figura 2. Curvas de polarización del catalizador Pd-Sn/C en medio ácido en presencia de metanol 1M.

Por otra parte, se caracterizó el catalizador catódico Pd-Sn- ZrO_2/C para identificar la contribución catalítica del óxido metálico de Zr sobre las partículas bimetálicas de Pd-Sn, en medio ácido y conteniendo metanol 1M, como se muestra en la figura 3.

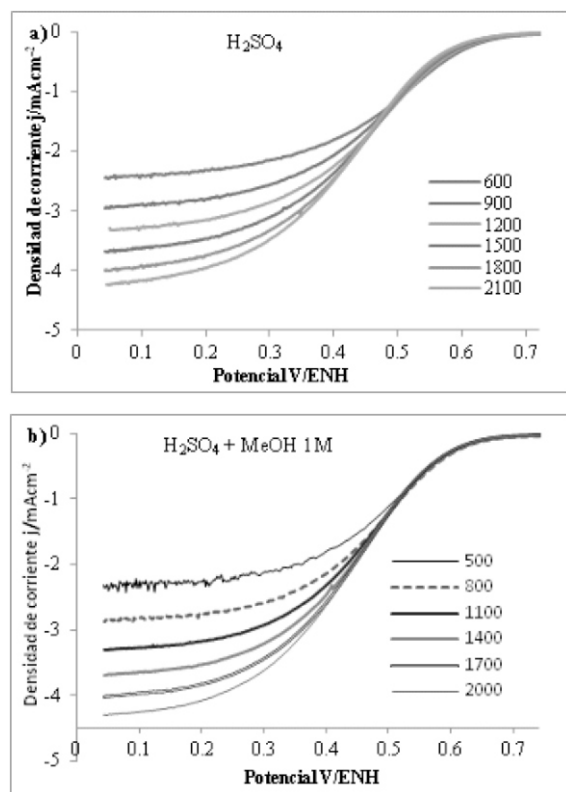


Figura 3. Curvas de polarización del catalizador Pd-Sn- ZrO_2/C a diferentes velocidades para la reducción de oxígeno en a) 0.5M de H_2SO_4 y b) 0.5M de H_2SO_4 + metanol 1M.

La evaluación de la actividad catalítica del catalizador compuesto de Pd-Sn- ZrO_2/C para la reducción de oxígeno es muy similar en ausencia y presencia de metanol 1M. La respuesta en la densidad de corriente obtenida no se inhibe con la presencia de metanol, sin embargo, ambos casos requieren de altos sobrepotenciales para llevar a cabo la reacción catódica, es evidente que el sobrepotencial para la reducción del oxígeno no incrementa de forma significativa en presencia del alcohol, indicando que no existe competencia de reacciones entre la reducción de oxígeno y la oxidación de metanol, como ocurre en catalizadores basados en platino.

Mediante voltamperometría cíclica se observó el efecto del ZrO_2 utilizado como material de soporte y/o co-catalizador para su aplicación en la electro-reducción de oxígeno a temperatura ambiente. Las curvas de polarización de los catalizadores de la forma Pd-Sn/ ZrO_2 y Pd-Sn- ZrO_2/C de la figura 4 muestran la respuesta electroactiva de las partículas metálicas de Pd-Sn soportadas en zirconia y en carbón Vulcan. Es evidente que las propiedades semiconductoras propias del ZrO_2 cuando se emplea como soporte impiden registrar la respuesta cinética de las partículas de Pd-Sn como se muestra en la figura 4a), asimismo, en el voltamperograma lineal de la figura 4b) para la reducción de oxígeno, el catalizador Pd-Sn/ ZrO_2 mostró un comportamiento muy resistivo y por tanto éste no exhibió actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno en medio ácido. Esto se debe a la naturaleza cerámica de la zirconia cuya conductividad electrónica depende del efecto de la temperatura, es decir, a mayor temperatura la conductividad incrementa, por tanto la actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno es nula al no existir una transferencia electrónica adecuada durante la reacción de reducción. La conductividad electrónica en los sistemas electrolíticos juega un papel importante para determinar el comportamiento cinético de materiales catalíticos.

En las figuras 4c) y 4d) se muestran las curvas de polarización del catalizador soportado en carbón Pd-Sn- ZrO_2/C y con la contribución de la zirconia como co-catalizador. La respuesta de la densidad de corriente en la figura 4c) muestra un pico de corriente que corresponde a la adsorción de especies OH^- en la superficie del electrodo en dirección catódica en 0.61 V. Al invertir la dirección del barrido se observa un pico mínimo en 0.5 V que está asociado al desorción de la especie OH^- , además se observa un comportamiento capacitivo por efecto del carbón utilizado como soporte de las partículas metálicas. La respuesta cinética del catalizador en la reducción de oxígeno de la figura 4d) presentó mejor actividad con la aportación del carbón que es un excelente

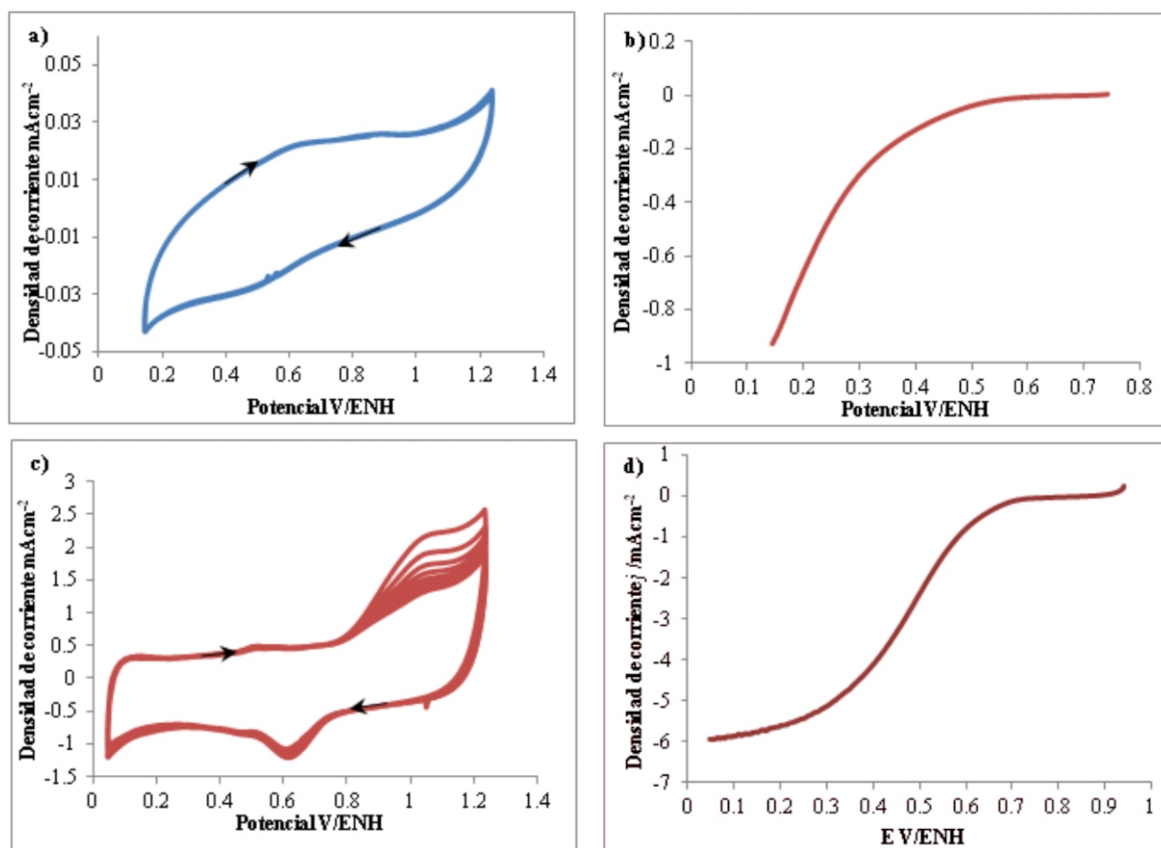


Figura 4. Efecto de la zirconia: a) como soporte de las partículas de Pd-Sn en la voltamperometría cíclica, b) respuesta de la reducción de oxígeno del catalizador Pd-Sn/ZrO₂; c) respuesta voltamperométrica como co-catalizador Pd-Sn-ZrO₂/C, y d) respuesta catalítica en la reducción de oxígeno.

conductor electrónico, al presentar un incremento de densidad de corriente en función del potencial aplicado, con la aparición de una meseta a potenciales más negativos, observándose contribuciones cinéticas el cual indica la transferencia de electrones durante la reducción del oxígeno.

De los datos experimentales obtenidos del estudio electroquímico, se identificó la selectividad de los materiales catalíticos para la reducción de oxígeno con la transferencia de 4 electrones para la formación de agua, o la formación de peróxido de hidrógeno como especie intermediaria con 2 electrones transferidos, el cual afecta el rendimiento catalítico de los materiales.

En la Tabla 1 se muestra los parámetros cinéticos involucrados en el proceso de reducción de oxígeno en medio ácido y en presencia de metanol 1M.

La tabla muestra los potenciales a circuito abierto, las pendientes de Tafel (-b) y coeficientes de transferencia de carga (α). La pendiente de Tafel proporciona información de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno, y un valor de pendiente de -115mV/dec corresponde a la transferencia del primer electrón del catalizador a la molécula de oxígeno que ha sido adsorbida en la superficie del electrodo, el cual es la etapa determinante de la velocidad de reacción.

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos para la RRO en H₂SO₄ 0.5 M y en presencia de metanol a temperatura ambiente.

| Catalizador | Medio electrolítico | E _{CA} (V/NHE) | -b (mV/Dec) | j _o mA·cm ⁻² | α | n | η (V) | A _{EQA} cm ² |
|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------|------------------------------------|----------|---|------------|----------------------------------|
| Pd-Sn/C | H ₂ SO ₄ | 0.77 | 115 | 2.74*10 ⁻⁶ | 0.51 | 4 | 0.46 | 1.8 |
| Pd-Sn-ZrO ₂ /C | H ₂ SO ₄ | 0.74 | 213 | 7.22*10 ⁻⁴ | 0.27 | 2 | 0.49 | 1.1 |
| Pd-Sn-ZrO ₂ /C | H ₂ SO ₄ +MeOH | 0.75 | 181 | 1.63*10 ⁻⁴ | 0.32 | 4 | 0.48 | 1.2 |

Para valores de pendientes de Tafel mayores de -213 mv/dec como el obtenido en el catalizador Pd-Sn-ZrO₂/C en medio ácido indica que la reacción de reducción requiere de mayor sobrepotencial para llevarse a cabo, el cual se asocia que la cinética de reacción es más lenta, con la formación de intermediarios como el peróxido de hidrógeno el cual afecta la actividad y selectividad del catalizador.

El catalizador con mejor perspectiva a ser utilizado en el cátodo de una celda de combustible de metanol directo es el Pd-Sn-ZrO₂/C al presentar mayor tolerancia al envenenamiento en la presencia de metanol 1M. Los datos cinéticos obtenidos indican que el mecanismo de la reducción de oxígeno se lleva a cabo con una transferencia multielectrónica de ($n=4e^-$), favoreciendo la formación de agua a partir de la reducción del oxígeno, excepto en el caso del catalizador de Pt-Sn-ZrO₂/C en H₂SO₄ 0.5M con la transferencia de $2e^-$.

4. Conclusiones

En este trabajo fueron sintetizados por reducción química los catalizadores de Pd-Sn/C, Pd-Sn-ZrO₂/C y Pd-Sn/ZrO₂, para el estudio de la actividad y selectividad catalítica hacia la reducción de oxígeno en medio ácido y en presencia de metanol. Los materiales basados en Pd presentaron buena actividad catalítica en la reducción de oxígeno, sin embargo, el material trimetálico de Pd-Sn-ZrO₂/C exhibió mejor desempeño cinético en presencia de metanol durante el proceso de reducción con la transferencia de $4e^-$. La contribución de las propiedades catalíticas del ZrO₂ mejoró la actividad catalítica de las nanopartículas de Pd-Sn al incrementar la tolerancia al envenenamiento por especies intermediarias por la adsorción de un alcohol de bajo peso molecular actuando como co-catalizador. Sin embargo, el uso de ZrO₂ como soporte de las partículas de Pd-Sn no mostró propiedades conductoras a temperatura ambiente, ya que es un semiconductor que requiere de altas temperaturas para favorecer la transferencia electrónica en sistemas electroquímicos.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al proyecto CONACYT 128545, por el apoyo parcial para la adquisición de materiales y equipos de laboratorio necesarios para el desarrollo del proyecto.

Los autores desean agradecer al proyecto PAPIIT IN111011, por el apoyo parcial para la adquisición de materiales y caracterización de materiales, necesarios para el proyecto.

6. Bibliografía

1. Papageorgopoulos D. DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 fuel cell pre-solicitation workshop in DOE fuel cell pre-solicitation workshop. Department of Energy, Lakewood, Colorado; 2010
2. V. Livshits, M. Philosoph, E. Peled *J. of Power Sources* 178 (2008) 687
3. D.S. Geng, G.X. Lu, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 11897.
4. M.E.P. Markiewicz, D.M. Hebert, S.H. Bergens *J. Power Sources*, 161 (2006) 761.
5. S.C. Barton, T. Patterson, E. Wang, T.F. Fuller, A.C. West, *J. Power Sources* 96 (2001) 329.
6. M.A. Priestnall, V.P. Kotzeva, D.J. Fish, E.M. Nilsson, *J. Power Sources*, 106 (2002) 21.
7. S.K. Kamarudina, F. Achmada, W.R.W. Dauda, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 6902
8. V. Di Noto, E. Negro, R. Glinbizzi, S. Lavina, G. Pace, S. Gross, C. Maccato, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3626.
9. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 5605
10. V. Di Noto, E. Negro, S. Lavina, S. Gross, G. Pace, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1604
11. L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3088
12. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkson, H. Wang, *J. Power Sources* 156 (2006) 171.
13. A. Guha, W. Lu, T.A. Zawodzinski, D.A. Schiraldi, *Carbon*, 45 (2007) 1506.
14. Fernández JL, Walsh DA, Bard AJ, *J. American Chemical Society*, 127 (2005) 357
15. Jiin-Jiang J, Shih-Wei Y, Ho-Rei C, Mao-Sung W, Tzong-Rong L, T-Song-Yang W, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 665
16. Savadogo O., Lee K., Oishi K., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K. I., *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 105
17. Shao M. H., Sasaki K., Adzic R.R., *J. American Chemical Society*, 128 (2006) 3526
18. Jong Rack Sohn, Man Young Park, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, 4 (1998) 84.
19. Park S., Vohs J. M., Gorte R. J., *Nature*, 404 (2000) 265.
20. Li Y. W., He D. H., Cheng Z. X., Su C. L., Li J. R., Zhu M., *J. Molecular Catalysis A*, 175 (2001) 267