

## El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis ambiental

Antonio de Lucas Martínez,\* José L. Valverde Palomino, Fernando Dorado Fernández y Antonio de Lucas Consuegra

**Resumen:** La promoción electroquímica de la catálisis o efecto NEMCA es un fenómeno de reciente descubrimiento, que permite mejorar el comportamiento de catalizadores heterogéneos, incrementando tanto su actividad como su selectividad por vía electroquímica. Nuestro grupo de investigación estudia desde hace algún tiempo la aplicación de este fenómeno a los procesos de reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$ . En este trabajo se presentan los aspectos más importantes de este fenómeno, su origen y mecanismo, la preparación del catalizador electroquímico, y el tipo de reactor. A modo ilustrativo se discuten algunos de los resultados experimentales obtenidos.

**Palabras clave:** Promoción electroquímica, efecto NEMCA, reducción catalítica selectiva, óxidos de n trgeno, catalizador electroquímico.

**Abstract:** The phenomenon of Electrochemical Promotion also called NEMCA effect is a recent discovered phenomenon that enables to improve electrochemically the catalytic behaviour of metal catalysts, increasing the catalytic activity and selectivity. Our research group studies the application of this phenomenon to improve the behaviour of several catalysts for the Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$ . This paper deals with some important aspects of this phenomenon such as the origin and mechanism of the NEMCA effect, the preparation of the electrochemical catalyst and the electrochemical cell reactor. In addition, some of the most representative obtained results are discussed.

**Keywords:** Electrochemical promotion, NEMCA effect, selective catalytic reduction, nitrogen oxides, electrochemical catalysts.

### Introducción

El fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis, también conocido como activación electroquímica o efecto NEMCA "Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", fue descubierto por el profesor Costas Vayenas<sup>[1,2]</sup> en 1988. Este fenómeno, que ha causado un fuerte impacto en los campos de la electroquímica, la catálisis y la ciencia de superficies, está basado en el hecho de que la electroquímica puede ser empleada para activar y sintetizar un catalizador heterogéneo.

El efecto NEMCA tiene lugar cuando se aplica una diferencia de potencial o una intensidad eléctrica entre una película metálica (electrodo de trabajo) depositado sobre un electrolito sólido (conductor iónico), y un segundo electrodo (contraelectrodo) también depositado sobre el sólido conductor. Si sobre el electrodo de trabajo está teniendo lugar una reacción catalítica heterogénea, la aplicación de una corriente eléctrica puede producir un incremento pronunciado de la velocidad de reacción ( $\Delta r$ ), que puede llegar a ser de hasta varios órdenes de magnitud superior al valor previsto por la ley de Faraday.

Aunque en principio este fenómeno se consideró una violación clara de dicha ley, actualmente se atribuye al movimiento de especies promotoras,<sup>[3]</sup> lo que lo diferencia de los procesos electrocatalíticos convencionales. Estas especies promotoras, que son generadas en la región conocida como tpb (interfase entre el electrolito sólido, catalizador-electrodo

de trabajo y la fase gas, Figura 1), se mueven en determinadas condiciones hacia la superficie del catalizador y se distribuyen a lo largo de él, modificando su capacidad de quimisorción con las moléculas de reactivo.

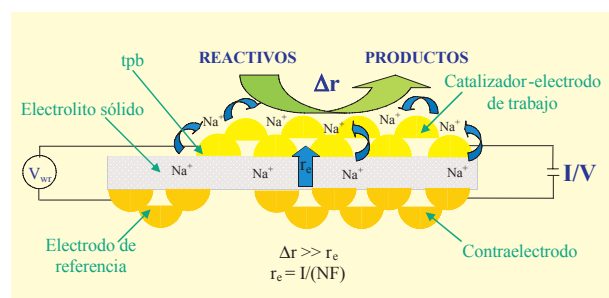
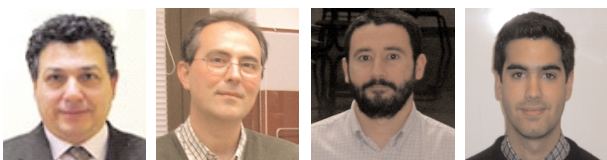


Figura 1. Representación esquemática del efecto NEMCA empleando  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  como sólido conductor.

Hasta la fecha, el efecto NEMCA ha sido ensayado en más de 70 sistemas catalíticos diferentes<sup>3</sup> y no parece estar limitado a ningún tipo de reacción catalítica heterogénea, catalizador met lico o electrolito sólido. A modo de ejemplo, en la Tabla 1, se muestran algunos de los sistemas catalíticos en los que se ha demostrado el potencial del efecto NEMCA.

El grupo de Tecnología Química y Medioambiental de la Universidad de Castilla La Mancha viene trabajando en Catálisis Ambiental desde el año 2000 y en particular en los procesos de Reducción Catalítica Selectiva de óxidos de N trgeno.<sup>[13-16]</sup> Aprovechando esta experiencia y la obtenida en el tratamiento electroquímico de aguas, se ha iniciado una colaboración con el grupo del investigador Vernoux del Laboratorio de Aplicación de la Química al Medioambiente (CNRS, Francia) desde el año 2004, para la aplicación del efecto NEMCA a estos procesos de gran interés medioambiental.<sup>[9]</sup> En este trabajo, se presentan a modo ilustrativo algunos de los aspectos más relevantes de estos estudios, como es el origen y el mecanismo del fenómeno, la preparación del catalizador electroquímico, el diseño del reactor y algunos de los resultados experimentales obtenidos.



A. de Lucas M. J. L. Valverde F. Dorado A. de Lucas C.

Departamento de Ingeniería Química,  
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla La Mancha. Campus Universitario s/n, 13071, Ciudad Real.  
C-e: [Antonio.LucasM@uclm.es](mailto:Antonio.LucasM@uclm.es)

Recibido: 20/12/2006. Aceptado: 08/02/2007.

El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis ambiental

Tabla 1. Ejemplos de sistemas catalíticos en los que el efecto NEMCA ha sido demostrado.

Reacción	Catalizador	Electrolito sólido	Referencia
$C_2H_4 + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	Pt	YSZ	[4]
$CH_3OH + O_2 \rightleftharpoons H_2 + CO + CO_2 + CH_4$	Pt	YSZ	[5]
$H_2 + CO \rightleftharpoons C_xH_y + C_xH_yO_z$	Pd	YSZ	[6]
$C_3H_6 + O_2 \rightleftharpoons C_3H_6O + CO_2$	Pt	Nasicon	[7]
$H_2 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_{12}$	Pt	$\beta-Al_2O_3$	[8]
$C_3H_6 + NO + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + N_2 + N_2O$	Pt	$\beta-Al_2O_3$	[9]
$H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O$	Pt	Nafion	[10]
$1-C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_{10} + 2-C_4H_8$	Pd	Nafion	[11]
$CH_4 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + C_2H_6 + CO_2$	Ag	YSZ	[12]

Origen y mecanismo del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis

Como es bien sabido, la quimisorción entre el catalizador y las moléculas de reactivo es una etapa previa a cualquier proceso catalítico. Este proceso de quimisorción entre el metal y el adsorbato conduce a la formación de un verdadero enlace químico, implicando, por tanto, la donación de electrones desde el adsorbato al metal (donación) o desde el metal al adsorbato (retrodonación). En el primer caso, al adsorbato se le denomina donador de electrones (D) (carácter electropositivo), mientras que en el segundo se le denomina aceptor de electrones (A) (carácter electronegativo). En este punto cabe señalar, que el concepto de "carácter electronegativo o electropositivo" es también válido para los iones promotores responsables del fenómeno, siendo éstos los cationes (promotores electropositivos) y los aniones (promotores electronegativos). El empleo de una gran variedad de técnicas de caracterización catalíticas, electroquímicas y de análisis de superficies ha puesto de manifiesto que el origen del fenómeno de activación electroquímica es análogo al de la promoción química convencional en catálisis heterogénea<sup>[17]</sup> y radica en la modificación de los anteriormente mencionados fenómenos de adsorción. Mientras que en la promoción química convencional los promotores suelen añadirse al catalizador en las etapas iniciales de preparación del mismo, en el caso de la promoción electroquímica las especies promotoras son iones que migran de forma controlada desde el soporte (electrolito sólido) al metal. Durante el proceso de migración, el movimiento de estos iones está acompañado por el correspondiente ion de compensación de carga, lo que forma dipolos neutros superficiales que se distribuyen a lo largo de toda la superficie metálica, constituyendo lo que se conoce como doble capa efectiva (figura 2).

La formación de la doble capa efectiva produce un cambio de la función trabajo del metal ( $\phi$ ), modificando así su capacidad de enlace con cada una de las moléculas de reactivo, lo que finalmente se traduce en una modificación del comportamiento catalítico del mismo<sup>[18]</sup>. Así, un incremento de la función trabajo del catalizador mediante la adición de un promotor electronegativo ( $O^{\delta-}$ ), como por ejemplo cuando se emplea YSZ ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) como electrolito sólido (Figura 2a), favorece la quimisorción de adsorbatos donadores de

electrones (electropositivos) y desfavorece la de aceptores de electrones (electronegativos).

Por otro lado, una disminución de la función trabajo mediante la adición de un promotor electropositivo ( $Na^+$ ), como por ejemplo cuando se emplea  $Na-\beta Al_2O_3$  como electrolito sólido (Figura 2b), desfavorece la quimisorción de especies donadoras de electrones (electropositivos), mientras que al mismo tiempo favorece la adsorción de especiesceptoras de electrones (electronegativos).

Estas reglas promocionales son intuitivas y derivan simplemente de las interacciones atractivas o repulsivas de los reactivos adsorbidos y de los promotores. De este modo, dependiendo del carácter electronegativo o electropositivo de los distintos adsorbatos que participan en la reacción, y del que se encuentra en exceso sobre la superficie del catalizador, el efecto de un tipo de polarización u otra tendrá un efecto positivo o negativo sobre la cinética global del proceso de reacción.

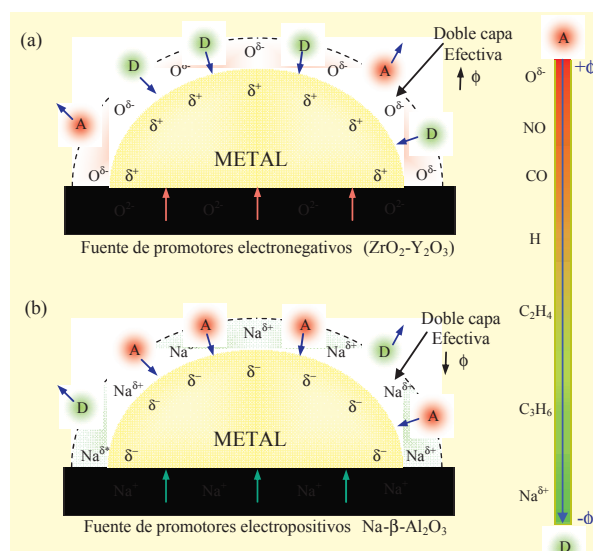


Figura 2. Formación de la doble capa efectiva en un metal depositado sobre un conductor aniónico (a) y sobre un conductor catiónico (b).

En resumen, el fenómeno de activación electroquímica de la catálisis, consiste en un proceso catalítico llevado a cabo sobre una doble capa eléctrica, controlada por la aplicación de una intensidad o potencial eléctrico<sup>[19]</sup>, que permite regular la adsorción de las diferentes especies que participan en la reacción.

Preparación del catalizador electroquímico

Los catalizadores empleados en estudios de promoción electroquímica constan de cuatro partes fundamentales: electrolito sólido, catalizador-electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia. En la Figura 3 se muestra, a modo de ejemplo, la configuración típica del catalizador electroquímico empleado por nuestro grupo de investigación.

Para la preparación del catalizador electroquímico se emplea una pastilla de electrolito sólido de  $Na-\beta Al_2O_3$  que presenta conductividad iónica por movimiento de  $Na^+$ . La selección de este material como electrolito sólido se basó en estudios anteriores<sup>[20]</sup> sobre catalizadores convencionales de  $Pt/Al_2O_3$ , en los que se demostró el extraordinario comportamiento del sodio como promotor en la reacción de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.

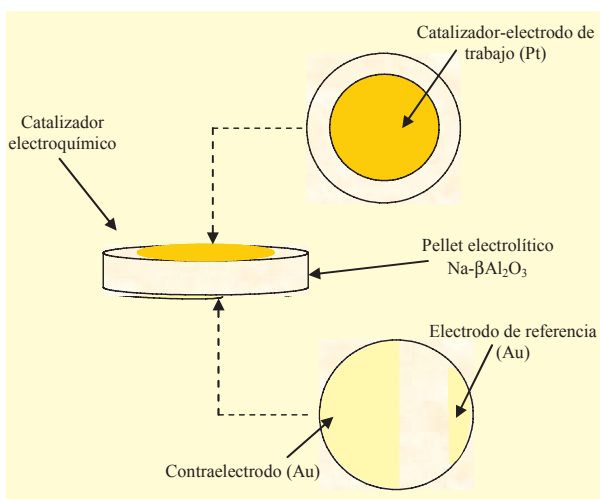


Figura 3. Configuración del catalizador electroquímico Pt/Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au.

La preparación del catalizador electroquímico comienza con la deposición del contraelectrodo y electrodo de referencia sobre una de las caras del electrolito sólido. Para ello, se esparce homogéneamente una pasta orgánica comercial de oro sobre la superficie deseada, para posteriormente llevar a cabo un tratamiento térmico programado a alta temperatura (800 °C) que permite la descomposición del compuesto orgánico depositado y la formación del electrodo de Au. La situación geométrica de estos electrodos debe ser la adecuada para realizar las conexiones dentro del reactor electroquímico. Una distancia mínima de 3 mm es suficiente para evitar el contacto eléctrico entre ellos. La selección de Au como contraelectrodo y electrodo de referencia se debe a su baja actividad catalítica en la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>, lo que permite atribuir las conversiones obtenidas exclusivamente al catalizador-electrodo de trabajo.

A continuación se deposita sobre la otra cara de la pastilla el catalizador-electrodo de trabajo. La preparación de éste se realiza mediante impregnaciones sucesivas de una disolución precursora del metal. Esta técnica empleada anteriormente para catalizadores basados en Rh, Ru e Ir, por el grupo del profesor Comninellis [21-25], permite formar una película metálica porosa mediante una técnica sencilla. En nuestro caso se empleó una disolución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O de concentración 0,1 M en una mezcla 1:1 en volumen de agua destilada y 2-propanol. Previamente a la deposición de la disolución precursora, la pastilla se precalienta hasta una temperatura de 70 °C con el objetivo de favorecer la evaporación inmediata de la disolución precursora. Entre las diferentes etapas de impregnación se realizan procesos de secado y calcinación con el objetivo de descomponer la disolución precursora y estabilizar y adherir adecuadamente el Pt depositado sobre el electrolito sólido. Las etapas de impregnación se repiten hasta conseguir la cantidad metálica deseada sobre el sólido. Finalmente, se verifica la conductividad eléctrica de la película metálica a lo largo de toda la superficie sobre la que ésta ha sido depositada. En la Figura 4 se representa de forma esquemática la secuencia de etapas empleadas en la preparación del catalizador-electroquímico.

La adecuada preparación del catalizador-electrodo de trabajo es determinante a la hora de observar experimentalmente el efecto NEMCA ya que éste debe cumplir unos requisitos

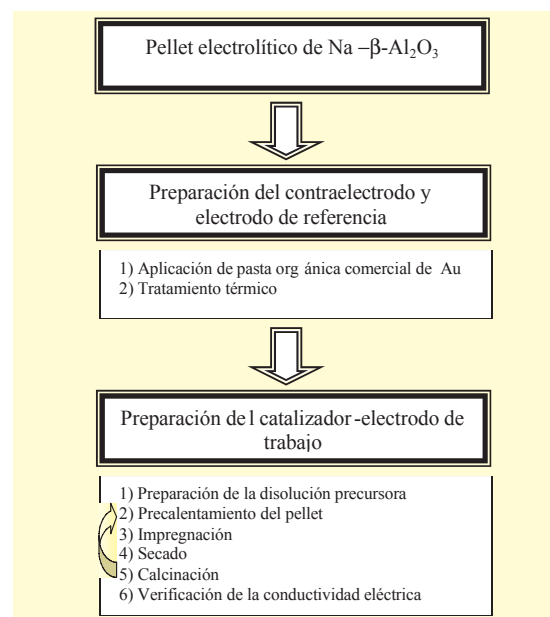


Figura 4. Preparación del catalizador electroquímico.

indispensables. En primer lugar, la película de metal que constituye el catalizador-electrodo de trabajo debe ser porosa, con objeto de permitir una buena accesibilidad de los reactivos a los centros activos del catalizador. Por otro lado, debe tener un espesor reducido, menor a 10µm, con el que se garantice la accesibilidad de las especies promotoras a todos los centros activos metálicos. Además, esta película debe ser superficial; es decir, no debe penetrar en el interior del electrolito sólido, ha de estar bien adherida al mismo y debe ser conductora eléctricamente a lo largo de toda su superficie.

Todos estos requisitos hacen que la caracterización del catalizador-electrodo de trabajo sea una importante etapa previa a los test catalíticos. A modo de ejemplo, en la Figura 5 se muestra la caracterización microscópica de la sección transversal y longitudinal de una película de Pt depositada sobre la pastilla de Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de impregnaciones sucesivas. Puede observarse como el Pt forma una capa de metal porosa, continua y superficial.

### Reactores electroquímicos

Se utilizan dos tipos de reactores para realizar estudios de promoción electroquímica: reactor tipo celda de combustible y reactor de cámara sencilla.

En el reactor tipo celda de combustible, el catalizador-electrodo de trabajo se encuentra en contacto con los gases de reacción, mientras que el contraelectrodo y el electrodo de referencia se encuentran en un compartimento separado, expuestos a un gas de referencia, principalmente aire.

En el reactor tipo cámara sencilla, los tres electrodos se encuentran en el mismo compartimento, por lo que están expuestos a los gases de reacción. En este caso, el contraelectrodo y electrodo de referencia deben ser metales catalíticamente inactivos en la reacción, ya que de otro modo, la actividad catalítica aportada por éstos ocultaría parcialmente la debida al catalizador-electrodo de trabajo, impidiendo por tanto el adecuado estudio de la influencia del promotor.

Ambos reactores conducen a resultados catalíticos análogos. Sin embargo, el reactor de cámara sencilla permite un

El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis ambiental

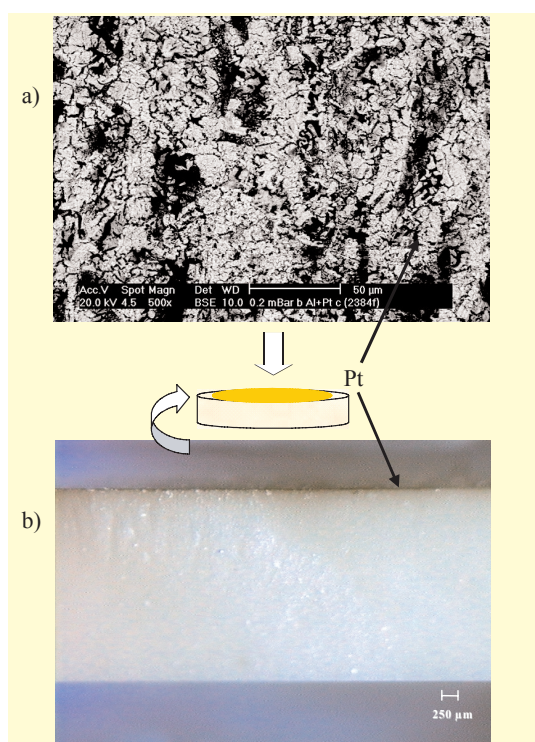


Figura 5. Micrografía de una película de Pt depositada en Na-βAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: transversal a) y longitudinal b).

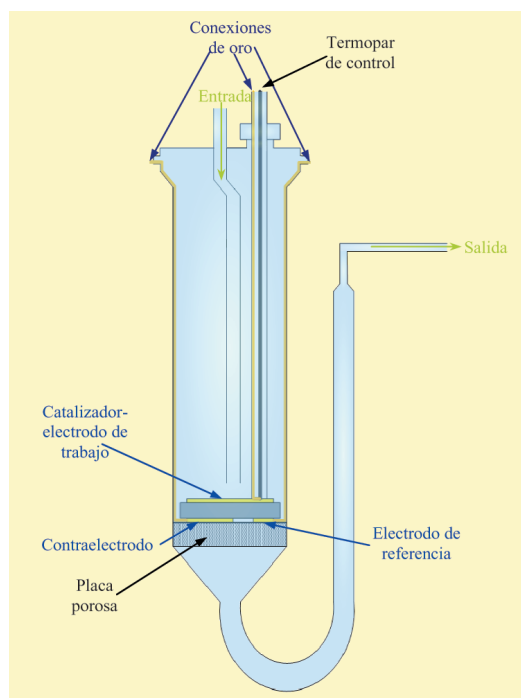


Figura 6. Reactor tubular de cámara sencilla para catalizadores electroquímicos.

escalado más fácil que el de tipo celda de combustible. No obstante, en el primer caso, al no encontrarse el contraelectrodo y el electrodo de referencia en un gas de referencia distinto al de reacción, se pueden producir errores del orden de 0,1 V en los valores de potencial medidos.

El reactor utilizado por nuestro grupo de investigación constituye un ejemplo de diseño de cámara sencilla en el que los tres electrodos se encuentran expuestos a los gases de

reacción. Consiste en un reactor tubular de flujo descendente construido en vidrio pirex y con forma de U (Figura 6). Dispone de una placa porosa en la que se sitúa el catalizador electroquímico; el catalizador electrodo de trabajo (Pt) se localizaría en la parte superior con objeto de asegurar un adecuado contacto con los gases de reacción. La conexión eléctrica de cada uno de los electrodos del catalizador electroquímico con el sistema de polarización se realiza mediante unos contactos de Au depositados sobre diferentes zonas del reactor. La selección de este metal como conector se debe a su adecuada estabilidad e inactividad en la reacción.

Con este diseño, además, se logra un adecuado contacto de los gases de reacción con la película de catalizador, minimizando el cortocircuito de los reactivos.

**Aplicación del efecto NEMCA a la reducción de óxidos de nitrógeno**

Entre los diferentes métodos de tratamiento para la eliminación de óxidos de nitrógeno, los procesos de *Reducción Catalítica Selectiva* (SCR) empleando hidrocarburos como agentes reductores son hoy en día uno de los más prometedores desde el punto de vista industrial. Estos procesos permiten eliminar eficaz, selectiva y económicamente estos contaminantes, presentes tanto en fuentes fijas (efluentes industriales) como en fuentes móviles (vehículos de motor).<sup>[26]</sup>

Hasta la fecha, se han propuesto distintos tipos de catalizadores, como por ejemplo, zeolitas intercambiadas, óxidos metálicos simples o mixtos, metales nobles soportados y las arcillas pilareadas. Cabe destacar los basados en Pt debido a su elevada actividad a bajas temperaturas (200–350 °C), típicas de los motores diesel en ciclos urbanos, así como por su extraordinaria resistencia al envenenamiento por SO<sub>2</sub> y vapor de agua presentes en los gases de combustión, y su elevada estabilidad térmica. Sin embargo, el gran inconveniente de estos catalizadores radica en el reducido intervalo de temperatura en los que son activos y, sobre todo, en su baja selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>, lo que favorece que una gran parte de los NO<sub>x</sub> se transformen en N<sub>2</sub>O, un gas de efecto invernadero que también participa en la destrucción de la capa de ozono.<sup>[27]</sup>

Desde hace tres años, nuestro grupo de investigación viene estudiando la aplicación del efecto NEMCA con el fin último de mejorar la actividad y la selectividad de catalizadores de Pt en estos procesos de enorme interés medioambiental. A modo de ejemplo, en la Figura 7 se muestran algunos resultados obtenidos en dos tipos diferentes de experimentos.

El primero de ellos (Figura 7a), muestra la influencia del potencial eléctrico sobre la selectividad del catalizador hacia la formación de N<sub>2</sub>, a una temperatura constante y a diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> en la atmósfera de reacción. Puede observarse como al disminuir el potencial eléctrico aplicado y, por tanto, al incrementar el contenido de promotor electroquímico en el catalizador ( $\theta_{Na}$ ), lo hace la selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>, incluso en condiciones fuertemente oxidantes (5% O<sub>2</sub>). Un potencial fuertemente positivo ( $V_{wr} = 1000$  mV) provoca que no exista promotor electroquímico en el catalizador ( $\theta_{Na} = 0$ ). Esto implica que para las condiciones óptimas del mismo la selectividad del proceso puede llegar a duplicarse. Cabe señalar que la existencia de un máximo en estas curvas, previamente observado por otros investi-

gadores,<sup>[28,29]</sup> se debe a que un exceso de promotor en el catalizador conduce a un envenenamiento debido a la excesiva presencia de compuestos de sodio que bloquean los centros activos del mismo.

En la Figura 7b se muestran los resultados obtenidos en un experimento realizado a temperatura programada (1 °C/min) en condiciones fuertemente oxidantes (5% O<sub>2</sub>). Al comparar el comportamiento del catalizador en condiciones en las que no existe promotor electroquímico (V<sub>wr</sub> = 1500 mV) con otras en las que sí existe (V<sub>wr</sub> < 1500 mV), puede observarse que, en este caso, se produce un incremento del máximo de actividad catalítica, que éste se desplaza a menores temperaturas y que, además, se observa un ensanchamiento del intervalo de temperatura de actividad.

Estos resultados ponen de manifiesto la extraordinaria influencia del fenómeno de activación electroquímica en el comportamiento del catalizador de Pt, ya que no sólo mejora su actividad catalítica, sino también su selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>.

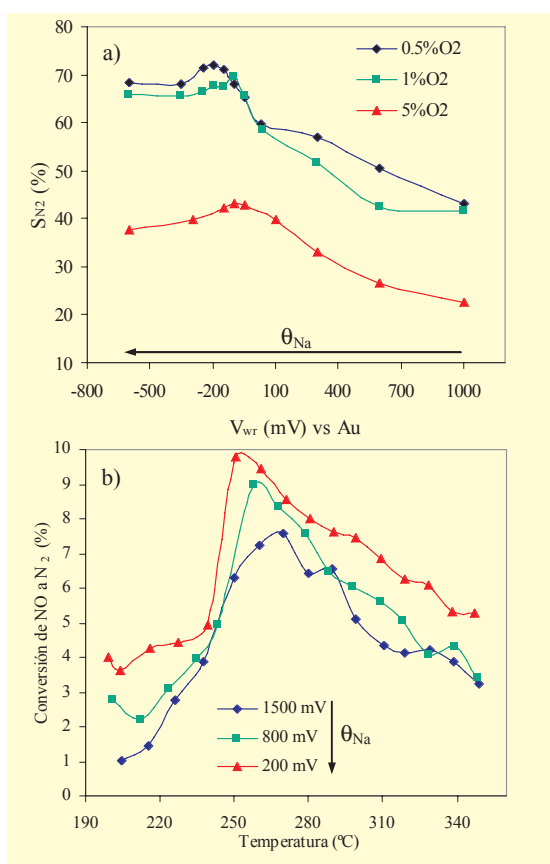


Figura 7. Experimentos de SCR de NO<sub>x</sub> mediante promoción electroquímica: a) temperatura constante de 240 °C y b) temperatura programada (5%O<sub>2</sub>). Condiciones: [NO]=[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=2000 ppm y caudal total = 12 l/h, balance He.

Estos resultados pueden explicarse tomando como referencia al mecanismo clásico de reacción propuesto por Burch y col.<sup>[30]</sup> (Figura 8), para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub>. Como bien es sabido, cuando se emplea Pt como catalizador y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> como agente reductor, el hidrocarburo se encuentra fuertemente adsorbido sobre el catalizador, siendo la adsorción del NO la etapa limitante de dicho mecanismo.<sup>[31]</sup>

Sin embargo, al introducir el promotor electroquímico (Na<sup>+</sup>) en el catalizador y ser éste una especie electropositiva, se favorece la adsorción de especies electronegativas (NO) y se dificulta la adsorción de especies de naturaleza electropositiva (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Teniendo en cuenta que el sistema se encontraba inicialmente envenenado por el hidrocarburo y limitado por la adsorción del NO, el resultado de disminuir el potencial eléctrico aplicado y, por tanto, incrementar el contenido de promotor electroquímico, conduce a un incremento de la actividad catalítica. Por su parte, el incremento de la fortaleza del enlace NO-metal inducida por el promotor es tan pronunciado que debilita el enlace N-O,<sup>[32]</sup> favoreciéndose la disociación de dicha molécula y, como consecuencia, la selectividad hacia la formación de N<sub>2</sub>.

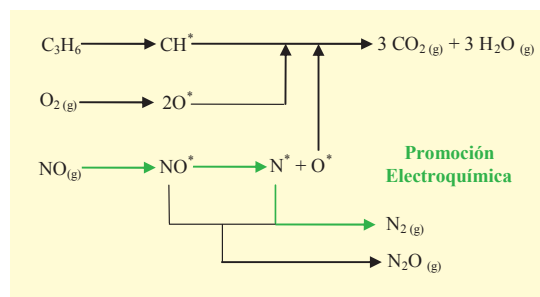


Figura 8. Mecanismo de reacción de la SCR de NO<sub>x</sub>.<sup>[30]</sup>

La caracterización mediante voltamperometría cíclica realizada bajo diferentes condiciones de reacción (Figura 9) muestra siempre la aparición de dos picos: un pico catódico y un pico anódico. La aparición de estos picos demuestra la reversibilidad del proceso de migración del promotor electroquímico al cambiar el signo de la polaridad aplicada, dando lugar a una reacción electroquímica entre éste y los adsorbatos presentes sobre el catalizador.<sup>[7,9]</sup> Conforme el potencial aplicado se desplaza hacia valores más negativos se produce la migración del promotor electroquímico al catalizador y, por consiguiente, la formación de algún compuesto químicamente estable con los adsorbatos presentes en la superficie del Pt, lo que da lugar a la reacción electroquímica que origina el pico catódico. Sin embargo, conforme el potencial aplicado se desplaza hacia valores más positivos se produce la descomposición del compuesto formado anteriormente, pico anódico, como consecuencia de la migración del promotor del catalizador al electrolito sólido.

Estos resultados ponen de manifiesto cómo el promotor, en condiciones de reacción, no se encuentra como Na<sup>+</sup>, sino formando parte de algún compuesto superficial sobre el Pt. El diferente comportamiento voltamperométrico obtenido a diferentes temperaturas de reacción, revela cómo la naturaleza de estos compuestos depende de las especies que se encuentran mayoritariamente adsorbidas sobre el catalizador en las diferentes condiciones de reacción.<sup>[9]</sup>

La excesiva formación de estos compuestos es la responsable de la desactivación del catalizador observada cuando el potencial aplicado al sistema es muy negativo, lo que conduce a la existencia de un contenido óptimo promotor electroquímico en el catalizador (Figura 7a). Además, el contenido de promotor que optimiza el comportamiento del catalizador en la reacción, depende de las condiciones de la misma, lo que supone una de las principales ventajas de la promoción elec-

## El fenómeno de promoción electroquímica y su aplicación a la catálisis ambiental

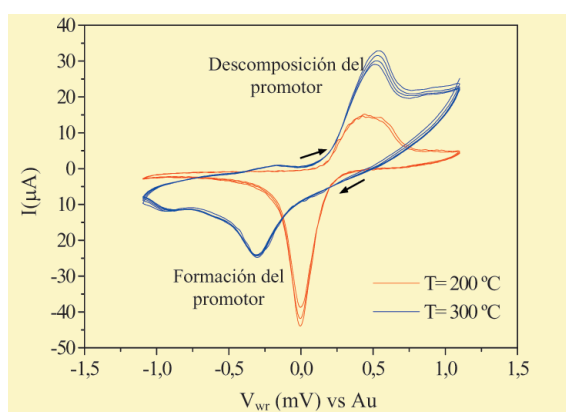


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos (10 mV/s) en condiciones de reacción.  $[\text{NO}] = [\text{C}_3\text{H}_6] = 2000$  ppm,  $[\text{O}_2] = 5\%$ , caudal total =  $12 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ , balance He.

troqu mica frente a la promoción clásica, ya que es posible controlar de forma precisa y reversible durante el propio proceso de reacción el contenido óptimo de promotor. Este hecho es de trascendental importancia en procesos dinámicos, como son los que se producen en el interior de los motores de los automóviles. En estos casos tanto la temperatura como la proporción entre hidrocarburos, óxidos de n trgeno y oxígeno varía continuamente dependiendo del régimen de funcionamiento del mismo, condicionando la composición y la temperatura de los gases que han de ser tratados. La promoción electroquímica permitiría optimizar en cada momento el comportamiento del catalizador, minimizando así la emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

## Conclusiones

En este trabajo se han analizado algunos de los aspectos más importantes del fenómeno de promoción electroquímica de la catálisis, así como su aplicación a procesos de reducción catalítica selectiva de óxidos de n trgeno.

Este fenómeno permite activar y sintonizar catalizadores heterogéneos en cualquier tipo de reacción química. El origen del mismo radica en la modificación de los procesos de adsorción de las diferentes especies que participan en la reacción, dependiendo de su naturaleza electropositiva o electronegativa. Prueba de ello, son los resultados presentados en la Reducción Catalítica Selectiva de  $\text{NO}_x$  obtenidos por nuestro grupo de investigación. Así, el incremento en la quimisorción disociativa del NO en detrimento de la del  $\text{C}_3\text{H}_6$ , inducida por el promotor, produce una extraordinaria mejora en el comportamiento catalítico del Pt en reacción, tanto desde el punto de vista de la actividad como de la selectividad.

## Agradecimientos

Los investigadores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación del proyecto CTQ2004-07350-C02-01/PQ que ha permitido la realización de este trabajo.

## Referencias

[1] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. G. Neophytides, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5083-5085.

- [2] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. G. Neophytides, I. V. Yentekakis, *Nature* **1990**, *343*, 625-627.
- [3] S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, G. Foti, C. h. Comninellis, C. G. Vayenas, *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, *52*, 181-196.
- [4] S. Bebelis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **1989**, *118*, 125-146.
- [5] C. G. Vayenas, M. M. Jaksic, S. Bebelis, S. G. Neophytides, *The Electrochemical Activation of Catalysis in Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **1996** pp. 57-202.
- [6] C. G. Vayenas, S. G. Neophytides, *Catalysis special periodic report*, Cambridge, **1996**.
- [7] P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 609-613.
- [8] C. A. Cavalca, G. L. Haller, *J. Catal.* **1998**, *177*, 389-395.
- [9] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J. L. Valverde, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, en prensa.
- [10] D. Tsiplakides, S. G. Neophytides, O. Enea, M. M. Jaksic, C. G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2072-2078.
- [11] L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau, E. S. Smotkin, *JACS* **1997**, *119*, 11550-11551.
- [12] P. Tsiakaras, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **1993**, *144*, 333-347.
- [13] J. L. Valverde, A. de Lucas, P. Sánchez, F. Dorado, A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 723-730.
- [14] C. Menini, C. Park, J. L. Valverde, M. A. Keane, *J. Catal.* **2002**, *211*, 451-463.
- [15] A. de Lucas Consuegra, P. Patterson, M. A. Keane, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *65*, 227-239.
- [16] F. Dorado, A. de Lucas, P. B. García, J. L. Valverde, A. Romero, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *65*, 175-184.
- [17] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers **2001**, New York, pp. 111-188.
- [18] A. Palermo, M. S. Tikhov, N. C. Filkin, R. M. Lambert, C. G. Vayenas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 513-522.
- [19] I. Bolzonella, Tesis doctoral. Laussane, EPFL, 2003.
- [20] I. V. Yentekakis, M. Konsolakis, R. M. Lambert, N. Macleod, L. Nalbantian, *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, *22*, 123-133.
- [21] G. F ti, I. V. Stankovic, I. Bolzonella, Ch. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 191-199.
- [22] G. F ti, I. Bolzonella, D. Bachelin, Ch. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 9-17.
- [23] S. Wodiunig, F. Bokeloh, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 357-363.
- [24] G. F ti, S. Wodiunig, Ch. Comninellis, *Curr. Top. Electrochem.* **2000**, *7*, 1-22.
- [25] G. F ti, I. Bolzonella, J. Eaves, Ch. Comninellis, *Chimia* **2002**, *56*, 137-142.
- [26] P. Forzatti, L. Lietti, *Heterogeneous Chem. Rev.* **1996**, *3*, 33-51.
- [27] T. Nobukawa, M. Yoshida, K. Okumura, K. Tomishige, K. Kunimori, *J. Catal.* **2005**, *229*, 374-388.
- [28] F. J. Williams, M. S. Tikhov, A. Palermo, N. Macleod, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 2800-2808.
- [29] I. V. Yentekakis, A. Palermo, N. C. Filkin, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 3759-3768.
- [30] R. Burch, P. J. Millington, *Catal. Tod.* **1996**, *29*, 37-42.
- [31] R. Burch, T. C. Watling, *Appl. Catal. B: Environ.* **1997**, *11*, 207-216.
- [32] R. M. Lambert, F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, *Topics in catalysis* **2000**, *13*, 91-98.