# ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES DEL AZUFRE SOBRE LAS SUPERFICIES CeO<sub>2</sub>(111) Y Rh-CeO<sub>2</sub>(111)

# THEORETICAL STUDY OF SULFUR INTERACTIONS ON CeO<sub>2</sub>(111) AND Rh-CeO<sub>2</sub>(111) SURFACES

# Juan E. Russmann<sup>1</sup>, Alfredo Juan<sup>2</sup>, Gloria González<sup>3</sup> y Beatriz Irigoyen<sup>1</sup>

 Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, (1428) Capital Federal - Argentina
Universidad Nacional del Sur, Departamento de Física, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca - Argentina
Universidad Nacional de La Plata, CINDECA-CONICET, Calle 47 N° 257, La Plata - Argentina (e-mail: beatriz@di.fcen.uba.ar)

Recibido: 29/12/2010 - Evaluado: 31/01/2011 - Aceptado: 21/02/2011

#### RESUMEN

Se estudió la deposición de azufre sobre  $CeO_2(111)$  y Rh- $CeO_2(111)$ , empleando cálculos periódicos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Inicialmente, se exploraron diferentes sitios de adsorción del Rh sobre  $CeO_2(111)$  para encontrar la estructura más estable. Los cálculos muestran que el Rh se adsorbe preferentemente sobre un oxígeno subsuperficial (O<sub>d</sub>). Además, se encontró que se agrupa formando clusters. La densidad de estados (DOS) del sistema Rh- $CeO_2(111)$  muestra picos localizados en el gap, resultantes de la interacción enlazante Rh-O, que modifican el carácter aislante del  $CeO_2$ . Luego se estudió la deposición de azufre sobre las superficies  $CeO_2(111)$  y Rh(O<sub>d</sub>)- $CeO_2(111)$ . La interacción del azufre sobre la superficie Rh(O<sub>d</sub>)- $CeO_2(111)$  es más favorable que sobre la  $CeO_2(111)$ . Además, el S se deposita preferentemente sobre un oxígeno de la superficie Rh(O<sub>d</sub>)- $CeO_2(111)$ .

#### ABSTRACT

Sulfur deposition over CeO<sub>2</sub> (111) and Rh-CeO<sub>2</sub> (111) has been studied using periodic calculations based on the density functional theory (DFT). Interactions of Rh were examined to locate the most favorable adsorption site. The calculations show that Rh adsorbs preferentially onto a subsuperficial oxygen (O<sub>d</sub>). Rh also forms cluster-like structures. The density of states (DOS) of the Rh-CeO<sub>2</sub> (111) system shows the presence of gap states, which correspond to the Rh-O bonding interaction, modifying the insulator character of CeO<sub>2</sub>. Sulfur adsorption on the CeO<sub>2</sub>(111) and Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111) surfaces has also been studied. Sulfur interaction on Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111) surface is more favorable than on CeO<sub>2</sub>(111). Besides, Sulfur prefers to adsorb onto an oxygen atom of the Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111) surface.

Palabras clave: interacciones del S; CeO<sub>2</sub>; Rh-CeO<sub>2</sub>; cálculos DFT Keywords: S interactions; CeO<sub>2</sub>; Rh-CeO<sub>2</sub>; DFT calculations

#### INTRODUCCIÓN

La mayoría de los combustibles disponibles comercialmente presentan impurezas que pueden afectar el desempeño de los catalizadores empleados para su procesamiento. Muchas de esas impurezas son compuestos que contienen azufre en diferentes formas y proporciones.

Los compuestos de azufre son convertidos usualmente bajo condiciones de reacción a  $H_2S$ , que posteriormente es quimisorbido sobre la superficie catalítica. El azufre es consecuentemente considerado como un contaminante severo, ya que aún en muy pequeñas concentraciones, puede envenenar los catalizadores y provocar su desactivación (Lakhapatri y Abraham, 2009).

Los procesos que concitan gran atención para la producción industrial de hidrógeno, un importante vector de energía alternativa, son los de reformado de gas natural, hidrocarburos líquidos y alcoholes (Holladay et al., 2009; Schädel et al., 2009). Si bien estos combustibles son sometidos a procesos de desulfurización previo a su procesamiento, las trazas de azufre remanentes pueden adsorberse fuertemente sobre la superficie catalítica, acumularse y finalmente desactivar el catalizador (Inoglu y Kitchin, 2009).

Dentro de los materiales catalíticos más empleados para los procesos de reformado se destacan los basados en Ni y Rh soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Strohm et al., 2006; Wang et al., 2009; Azad y Duran, 2007; González-De la Cruz et al., 2008; Wang y Lu, 1998). Los catalizadores basados en Ni son elegidos preferentemente por la alta disponibilidad del Ni y su bajo costo. Sin embargo, y aunque muestran una elevada actividad inicial, se desactivan rápidamente ante la presencia de bajas concentraciones de azufre; por lo que en los últimos años se ha intensificado el estudio de materiales basados en metales nobles. Experimentalmente se han evaluado los rendimientos del Rh, Pt, Ru y Ni en las reacciones de reformado de hidrocarburos con vapor, encontrándose que el Rh presentaba mejor tolerancia al azufre (Hennings y Reimert, 2005).

Estudios recientes han reportado que el agregado de Rh a la fase metálica de Ni resulta en procesos de bajo costo con gran actividad y alta selectividad (Li et al., 2009; Lee et al., 2010) También se ha reportado que la adición de metales nobles, álcalis y/u óxidos de tierras raras a los catalizadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la actividad y resistencia al envenenamiento por deposición de azufre y carbono (Rostrup-Nielsen y Hansen, 1993; Mross, 1993; Goula et al., 1996; Tomishige et al., 1999). Particularmente en las reacciones de reformado de CH<sub>4</sub> con  $CO_2$ , se han encontrado indicaciones experimentales que muestran que el agregado de bajos contenidos de Rh a la fase metálica de Ni y la modificación del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CeO<sub>2</sub> provocan un aumento en la vida útil de estos sólidos; lo que fue atribuido a una mejora en la tolerancia al azufre (Ocsachoque et al., 2009).

El envenenamiento con azufre resulta mayormente por la quimisorción de S atómico o por la formación de sulfuros metálicos; procesos que ocurren a través de la descomposición del H<sub>2</sub>S en la superficie del catalizador (Sehested, 2006). Sin embargo el conocimiento a nivel fundamental de los mecanismos involucrados en las interacciones del azufre sobre la superficie de los materiales basados en CeO<sub>2</sub>, empleados como catalizadores másicos o como soportes del Rh, es aún incompleto. Surge así la importancia del estudio mecano-cuántico de estos sistemas, ya que permitirá obtener útiles claves teóricas, que sumadas a las mediciones experimentales, ayudarán a dar una respuesta más acabada a esos interrogantes físico-químicos y estructurales. En este sentido, los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), constituyen una herramienta establecida y confiable para el estudio de las estructuras cristalina y electrónica de materiales sólidos. Asimismo, se aplican extensamente para el estudio de las modificaciones resultantes en dichas estructuras por la presencia de aditivos y por la interacción de diferentes moléculas y adsorbatos.

En este trabajo se efectuaron cálculos periódicos DFT implementados con el código VASP, para encontrar la configuración más favorable del sistema Rh-CeO<sub>2</sub>(111). Luego se estudió la deposición de azufre sobre distintos sitios superficiales del mismo y las modificaciones resultantes en las estructuras atómica y electrónica. Estos resultados se compararon con los obtenidos para el sistema CeO<sub>2</sub>(111).

#### MODELO COMPUTACIONAL

La estructura cristalina del CeO<sub>2</sub>, de tipo fluorita con un valor experimental del parámetro de red de 5.41 Å (Eyring, 1979), consiste en una red cúbica centrada en las caras (FCC) con los cationes metálicos ocupando los sitios de la red FCC y los aniones oxígeno ubicados en los agujeros tetraédricos, y se puede observar en la Figura 1.

Para representar el catalizador de  $CeO_2$  se eligió la superficie (111) terminada con una capa extra de átomos de oxígeno, ya que este plano es el más estable (Conesa, 1995; Skorodumova et al., 2004; Nolan et al., 2005a). La superficie  $CeO_2(111)$  resultante se modeló con una supercelda formada por 12 capas de átomos (cerios y oxígenos). Se incluyó además un vacío de aproximadamente 12 Å para evitar las interacciones entre imágenes. La geometría se optimizó hasta alcanzar un valor menor o igual a 0,01 eV/Å para las fuerzas actuantes sobre los iones ubicados en las primeras seis capas. Las posiciones de los átomos de las capas restantes se dejaron congeladas, para representar el seno del sólido.

Los cálculos de energía se realizaron aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT), implementada con el código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (Kresse y Furthmüller, 1996; Kresse y Hafner, 1993). Las ecuaciones de Kohn–Sham se resolvieron con la aproximación de gradiente generalizada (GGA) usando el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996). Los electrones de carozo se trataron con la aproximación de ondas aumentadas proyectadas PAW (Kresse y Joubert, 1999; Blöchl, 1994). Se tomaron como electrones de valencia: Ce (5s), (5p), (5d), (4f) y (6s), y O (2s) y (2p). Los orbitales de Kohn–Sham fueron expandidos en ondas planas con un valor de corte para la energía cinética de 410 eV. Además, para la integración en la zona de Brillouin se empleó una grilla de 4x4x1 puntos k, según el esquema de Monkhorst–Pack (Monkhorst y Pack, 1976). En los cálculos de las densidades electrónicas de estados se utilizó una grilla de 9x9x1 puntos k, según el mismo esquema. El valor del parámetro de red del CeO<sub>2</sub> encontrado en este trabajo, es de 5,49 Å.



Fig.1: Estructura fluorita del CeO<sub>2</sub>, donde con sombreado se indica el plano (111). Los iones cerio aparecen en celeste; los oxígenos, en rojo.

Es conocido que la formulación DFT estándar falla usualmente en la descripción de los electrones fuertemente correlacionados. Esta limitación se corrige empleando el método DFT+U, que introduce el parámetro de Hubbard "U" para describir la interacción on-site de esos electrones (Dudarev et al., 1998; Anisimov et al., 1991). En este trabajo se empleó la metodología DFT+U para describir la interacción de los electrones Ce (4f), adoptándose el valor U = 5.0 eV de acuerdo con lo reportado en la literatura (Nolan et al., 2005a; Nolan et al., 2005b). En el cálculo de la energía se incluyó además la polarización de espín.

(1)

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## Adsorción de Rh sobre CeO<sub>2</sub>(111)

Las interacciones del Rh con la superficie  $CeO_2(111)$  se estudiaron calculando los valores de la energía de adsorción correspondiente a: i) la deposición de un átomo de Rh en diferentes sitios superficiales, sobre cerio (on-top Ce), sobre oxígenos superficiales ( $O_u$ ) y sobre oxígenos subsuperficiales ( $O_d$ ); ii) la deposición de varios átomos de Rh formando una estructura tipo cluster.

El valor de la energía de adsorción del Rh ( $\Delta E_{ads, Rh}$ ) se calculó de acuerdo con la ecuación 1:

 $\Delta E_{ads, Rh} = E[Rh/CeO_2(111)] - E[CeO_2(111)] - E[Rh]$ 

Con esta expresión, un valor de energía de adsorción negativa del Rh indica una interacción favorable. Los términos  $E[Rh/CeO_2(111)]$  y  $E[CeO_2(111)]$  representan los valores de energía de ambos sistemas optimizados. El valor de la energía de referencia para el Rh en el vacío, se indica como E[Rh]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Del análisis de los valores de energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de un sólo átomo de Rh energía calculados para la adsorción de Rh energía cal

Rh, surge que éste interacciona favorablemente tanto sobre los cationes Ce como sobre los aniones oxígeno. Se encuentra que la interacción más estable ocurre sobre un oxígeno subsuperficial (sitio  $O_d$ :  $\Delta E_{ads, Rh} = -2,52 \text{ eV}$ ). Los cálculos también muestran que la adsorción de Rh formando estructuras tipo cluster es la alternativa más favorable (cluster Rh<sub>4</sub>:  $\Delta E_{ads, Rh} = -3,56 \text{ eV/Rh}$ ), pues de este modo se estabiliza en 1,04 eV/Rh adicionales.

Como resultado de la adsorción de Rh en el sistema  $CeO_2(111)$ , se producen variaciones en las posiciones geométricas de los átomos cercanos. En la Tabla 2 se muestran las distancias Ce-O, Rh-O y Rh-Ce resultantes para los distintos sitios estudiados.

Sitio de adsorción de Rh	Eads [eV/Rh]
Sobre oxígeno subsuperficial (O <sub>d</sub> )	-2,52
Sobre oxígeno superficial (O <sub>u</sub> )	-1,84
On-top Ce	-1,64
Estructura Rh <sub>4</sub>	-3,56

Tabla 1: Energías de adsorción del Rh en diferentes sitios de la superficie CeO<sub>2</sub>(111)

Tabla 2: Adsorción de Rh sobre la superficie CeO <sub>2</sub> (111). Distancias Ce-O, Rh-O y R	<b>≀h-Ce</b>
--	--------------

Sitio de adsorción de Rh	Distancias [Å]			
	Ce-O	Rh-O superficial	Rh-O subsuperficial	Rh-Ce
Sobre oxígeno subsuperficial (O <sub>d</sub> )	2,26	2,20	2,85	2,94
Sobre oxígeno superficial (O <sub>u</sub> )	2,34	1,92	4,17	3,57
On-top Ce	2,33	2,56	3,80	2,40
Estructura Rh <sub>4</sub>	2,19	2,00	3,54	3,05

Cuando el Rh se adsorbe en el sitio  $O_d$  se rodea de tres oxígenos superficiales, ubicados a una distancia de 2,20 Å, según se muestra en la Figura 2 (a). En cambio, en la estructura tipo cluster (Rh<sub>4</sub>) los Rh se ubican en dos planos horizontales, en los que las distancias Rh-Rh varían entre 2,36 y 2,47 Å, según se muestra en la Figura 2 (b).



Fig.2: Adsorción de Rh sobre la superficie CeO<sub>2</sub>(111). a) Sitio O<sub>d</sub>; b) Estructura tipo cluster Rh<sub>4</sub>.

Las modificaciones producidas en la estructura electrónica del sistema  $CeO_2(111)$  por la deposición de Rh se estudiaron a través del análisis de las correspondientes curvas de densidad total de estado (DOS). La curva DOS del sistema  $CeO_2(111)$  presenta una banda de valencia, de un ancho de 3,5 eV, que consiste principalmente de estados O (2p). Se observan también algunas contribuciones Ce (4f) y Ce (5d). La banda de conducción está formada por estados Ce (4f). Entre ambas bandas, aparece un gap de energía de 2,1 eV, que es consistente con el carácter aislante del CeO<sub>2</sub>. En cambio, la curva DOS del sistema Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111), que se muestra en la Figura 3, presenta picos Rh (4d) – O (2p) ubicados en el gap entre la banda de valencia y la de conducción. Estos resultan de la interacción enlazante Rh-O.



Fig. 3: Curva DOS (spin up) del sistema Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111)

Adsorción de S sobre  $CeO_2(111)$  y  $Rh(O_d)$ - $CeO_2(111)$ 

Por otra parte, se estudió la adsorción de S sobre la superficie  $CeO_2(111)$  limpia y con Rh adsorbido en la posición más favorable (O<sub>d</sub>). Para analizar las interacciones del S se exploraron distintos sitios: sobre oxígenos superficiales (O<sub>u</sub>), sobre oxígenos subsuperficiales (O<sub>d</sub>), sobre Ce (on-top Ce), en puente Ce-O y sobre Rh (on-top Rh).

Las energías de adsorción del S ( $\Delta E_{ads, S}$ ) en los diferentes sitios se calcularon de acuerdo a la ecuación 2:

(2)

 $\Delta E_{ads, S} = E[S/Rh(O_d)-CeO_2(111)] - E[Rh(O_d)-CeO_2(111)] - E[S]$ 

En este caso, E[S] representa la energía de un átomo de S en el vacío.

En la superficie CeO<sub>2</sub>(111), el azufre se deposita preferentemente sobre un puente Ce-O ( $\Delta E_{ads, S} = -2,38 \text{ eV}$ ). Para esta interacción se encontró una distancia S-O de 1,70 Å. Debido a la quimisorción de azufre en este puente Ce-O, se alargan todos los enlaces de los cationes cerio superficiales con el oxígeno enlazado al S; hasta 0,26 Å.

Para la superficie Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111) los cálculos muestran que las interacciones del S sobre O, Rh y Ce son exotérmicas y de tipo quimisortivo, como se desprende de los valores de energía de adsorción que se indican en la Tabla 3. El S se adsorbe preferentemente sobre un oxígeno superficial (sitio O<sub>u</sub>:  $\Delta E_{ads, S} = -3,73$  eV) coordinado con el Rh, que conforma junto a otros dos iones oxígeno el sitio O<sub>d</sub> en el que se encuentra adsorbido el Rh. Este resultado muestra que la adsorción de S sobre la superficie Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111) es 1,35 eV más estable que sobre la superficie CeO<sub>2</sub>(111) limpia.

Como resultado de la adsorción de S en el sistema  $Rh(O_d)$ -CeO<sub>2</sub>(111), se modifican las posiciones geométricas de los átomos con los que interacciona y también las de algunos vecinos. En la Tabla 4 se muestran las distancias Ce-O, Rh-O, S-O y S-Rh resultantes de las interacciones del S en los distintos sitios estudiados.

Tabla 3: Energías de adsorción del S en diferentes sitios de la superficie Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111)

Sitio de adsorción de S	Eads [eV]	
Sobre oxígeno superficial (Ou)	-3,73	
Sobre Rh	-3,38	
Sobre Ce	-2,75	
Sobre oxígeno subsuperficial (Od)	-2,50	

Tabla 4: Adsorción de S sobre la superficie Rh(O<sub>d</sub>)- CeO<sub>2</sub>(111). Distancias Ce-O, Rh-O, S-O y S-Rh

Sitio de adsorción de S	Distancias [Å]			
	Ce-O	Rh-O superficial	S-O superficial	S-Rh
Sobre oxígeno superficial (Ou)	2,30	2,02	1,63	2,10
Sobre Rh	2,30	2,10	3,91	2,09
Sobre Ce	2,21	2,20	3,14	2,16
Sobre oxígeno subsuperficial (Od)	2,28	2,62	2,73	3,91

Como resultado de la adsorción de S en el sistema  $Rh(O_d)$ -CeO<sub>2</sub>(111), se modifican las posiciones geométricas de los átomos con los que interacciona y también las de algunos vecinos. En la Tabla 4 se muestran las distancias Ce-O, Rh-O, S-O y S-Rh resultantes de las interacciones del S en los distintos sitios estudiados.

La deposición de S en el sitio  $O_d$  produce una serie de modificaciones en la estructura geométrica del sistema  $Rh(O_d)$ -  $CeO_2(111)$ , tal como se muestra en la Figura 4. El S se ubica a una distancia de 2,10 Å del Rh. Este último se eleva 0,20 Å y se mueve 0,33 Å en el plano, acercándose a dos oxígenos vecinos. El oxígeno con el que interactúa el S se aleja 0,74 Å del Rh, resultando una distancia S-O de 1,62 Å. Esto representa una disminución de 0,08 Å en la longitud del enlace S-O respecto del valor calculado para el sistema S/CeO<sub>2</sub>(111).



Fig. 4: Adsorción de S sobre un oxígeno superficial del sistema Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111). Distancias S-O, S-Rh y Rh-O.

Las modificaciones en las estructuras electrónicas de los sistemas  $CeO_2(111)$  y  $Rh(O_d)$ - $CeO_2(111)$  resultantes de la deposición de S, se analizaron a través de las curvas DOS. Para ello, se graficaron las curvas correspondientes a esos sistemas con el S adsorbido en los sitios más favorables previamente discutidos (S sobre puente Ce-O en la superficie limpia y S sobre O<sub>d</sub> en la superficie con Rh). Estas curvas se muestran superpuestas en la Figura 5.

La curva DOS correspondiente al sistema  $CeO_2(111)$  con S depositado en el puente Ce-O muestra un aumento de 0,1 eV en el ancho del gap entre las bandas de conducción y de valencia, respecto al observado en la superficie limpia. Además, aparecen picos localizados S-O de carácter enlazante. Estos picos se observan tanto en la zona del gap, donde aparecen los correspondientes a contribuciones S (3p) – O (2p), como en -10,7 eV, donde se ubican los provenientes de contribuciones S (3s) – O (2s).



Fig. 5: Comparación de la curva DOS (spin up) de los sistemas S/Rh(O<sub>d</sub>)-CeO<sub>2</sub>(111) (en negro) y S/CeO<sub>2</sub>(111) (en gris).

Avances en Ciencias e Ingeniería (ISSN: 0718-8706)

El análisis de la curva DOS para el sistema  $Rh(O_d)$ -CeO<sub>2</sub>(111) con S depositado en el sitio O<sub>u</sub> permite observar que se produce un desplazamiento de los picos propios de interacciones enlazantes S-O hacia zonas de menor energía, respecto a la ubicación de los mismos en el sistema S<sub>puente Ce-O</sub>/CeO<sub>2</sub>(111).

Este desplazamiento se correlaciona con la deposición preferencial del S sobre un oxígeno superficial de la superficie  $Rh/CeO_2(111)$ , en comparación con la adsorción de S sobre  $CeO_2(111)$  (Figura 5).

#### CONCLUSIONES

Los cálculos de primeros principios DFT muestran que el Rh se deposita preferentemente en la superficie  $CeO_2(111)$  ubicándose sobre un oxigeno subsuperficial. Además puede ocupar posiciones directamente on-top de oxígenos superficiales, agrupándose en clusters. Esto indicaría una tendencia del Rh a estabilizarse sobre la superficie del óxido de cerio, formando partículas. La estructura electrónica de la superficie Rh-CeO<sub>2</sub>(111), evaluada a través de la densidad de estados (DOS), muestra los picos resultantes de la interacción enlazante Rh-O. Estos picos se ubican en el gap entre la banda de valencia y la de conducción.

En cuanto a las interacciones del azufre, se encontró que se deposita preferentemente en la superficie Rh-CeO<sub>2</sub>(111) donde interacciona con átomos de oxígeno del soporte ubicados en la interfase alrededor del Rh. Este resultado está directamente relacionado con el desplazamiento de los picos provenientes de las contribuciones enlazantes S (3p) – O (2p) hacia zonas de menor energía en la curva DOS del sistema Rh-CeO<sub>2</sub>(111).

# AGRADECIMIENTOS

Al apoyo económico recibido de Universidad de Buenos Aires a través del proyecto UBACyT 20020090200157, Universidad Nacional del Sur, CONICET y ANPCyT-PICT 560 y PICTR 656.

#### REFERENCIAS

Anisimov, V.; Zaanen, J.; Andersen, O. (1991); *Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I.* Physical Review B: Condensed Matter and Material Physics: 44, 943-954.

Azad, A.; Duran, M. (2007); *Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Rh-based formulations*. Applied Catalysis A: General: 330, 77-88.

Blöchl, P.E. (1994); *Projector augmented-wave method*. Physical Review B: Condensed Matter and Material Physics: 50, 17953-17979.

Conesa, J.C.(1995); *Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide*. Surface Science: 339, 337-352.

Dudarev, S.L.; Botton, G.A.; Savrasov, S.Y.; Humphreys, C.J.; Sutton, A.P. (1998); *Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U stury.* Physical Review B: Condensed Matter and Material Physics: 57, 1505-1509.

Eyring, L. (1979); The binary rare earth oxides. En Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, (K.A. Gschneider and L. Eyring, eds.) 337-399, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.

Gonzalez-De la Cruz, V.; Holgado, J.; Pereniguez, R.; Caballero, A. (2008); *Morphology changes induced by strong metal–support interaction on a Ni–ceria catalytic system*. Journal of Catalysis: 257(2), 307-314.

Goula, M.; Lemonidou, A.; Efstathiou, A. (1996); *Characterization of Carbonaceous Species Formed During Reforming of CH*<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over Ni/CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Studied by Various Trandient Technique. Journal of Catalysis: 161, 626-640.

Hennings, U.; Reimert, R. (2005); *Noble metal catalysts supported on gadolinium doped ceria used for natural gas reforming in fuel cell applications*. Applied Catalysis B: Environmental: 70, 498-508.

Holladay, J.; Hu, J.; King, D.; Wang, Y. (2009); *An overview of hydrogen production technologies*. Catalysis Today: 130 (4), 244-260.

Inoglu, N.; Kitchin, J. (2009); *Atomistic thermodynamics study of the adsorption and the effects of water-gas shift reactants on Cu catalysts under reaction conditions.* Journal of Catalysis: 261(2), 188-194.

Kresse, G.; Furthmüller, J. (1996); *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.* Computational Material Science: 6, 15-50.

Kresse, G.; Hafner, J. (1993); *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B: Condensed Matter and Material Physics: 47, 558-561.

Kresse, G.; Joubert, D. (1999); *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.* Physical Review B: Condensed Matter and Material Physics: 59, 1758-1774.

Lakhapatri, S.; Abraham, M. (2009); *Deactivation due to sulphur poisoning and carbon deposition on Rh-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during steam reforming of sulphur-doped n-hexadecane*. Applied Catalysis A: General: 364, 113-121.

Lee, K.; Song, Ch.; Janik, M. (2010); *Density functional theory study of sulphur tolerance of CO adsorption and dissociation on Rh-Ni binary metals*. Applied Catalysis A: General: 389, 122-130.

Li, Y.; Wang, X.; Xie, C.; Song, C. (2009); *Spectroscopic study and catalytic evaluation of mesostructured Al-MCM-41 and Pt/H*<sub>3</sub>*PW*<sub>12</sub>*O*<sub>40</sub>*/Al-MCM-41 catalysts.* Applied Catalysis A: General: 357, 223-235.

Monkhorst, H.J.; Pack, J.D. (1976); *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B: 13, 5188-5192.

Mross, W-D. (1993); *Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis*. Catalysis Review: Science and Engeenering: 25, 591-637.

Nolan, M.; Grigoleit, S.; Sayle, D. C.; Parker, S. C.; Watson, G. W. (2005a); *Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria.* Surface Science: 576, 217-229.

Nolan, M.; Parker, S. C.; Watson, G. W. (2005b); *The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria.* Surface Science: 595, 223-232.

Ocsachoque, M.; Quincoces, C.; González, M.G. (2009); *Efecto del agregado de CeO<sub>2</sub> sobre los catalizadores de Rh/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el reformado de metano con CO<sub>2</sub>. 15° Congresso Brasileiro de Catálise, 13-17 de Septiembre, Armaç<i>ã*o de Buzios, Rio de Janeiro, 1-5 (CD).

Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. (1996); *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters: 77 (18), 3865-3868.

Rostrup-Nielsen, J.R.; Hansen, J.H.B. (1993); *CO*<sub>2</sub>-*Reforming of Methane over Transition Metals*. Journal of Catalysis: 144, 38-49.

Schädel, B.; Duisberg, M.; Deutschmann, O. (2009); *Steam-reforming of methane, ethane, propane, butane and natural gas over a rhodium-based catalyst*. Catalysis Today: 142, 42-51.

Sehested, J. (2006); Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. Catalysis Today: 111, 103-110.

Skorodumova, N.V.; Baudin, M.; Hermansson, K. (2004); *Surface properties of CeO<sub>2</sub> from first principles*. Physical Review B: 69(7), 075401.1- 075401.8.

Strohm, J.; Zheng, J.; Song, C. (2006); *Low-temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulphur over Rh and Rh-Ni catalyst for fuel cells.* Journal of Catalysis: 238, 309-320.

Tomishige, K.; Chen, Y-G.; Fujimoto, K. (1999); *Studies on Carbon Deposition in CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Nickel–Magnesia Solid Solution Catalysts*. Journal of Catalysis: 181, 91-103.

Wang, S.; Lu, G. (1998); *Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Applied Catalysis B: Environmental: 19, 267-277.

Wang, L.; Murata, K.; Inaba, M. (2009); *Highly efficient conversion of gasoline into hydrogen on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni-based catalysts: Catalyst stability enhancement by modification with W.* Applied Catalysis A: General: 358, 264-268.