



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

MODELADO COMPUTACIONAL DEL CATALIZADOR Cu-Au/TiO₂ PARA LA
OXIDACIÓN DE CO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
LUIS ALBERTO LARES RANGEL

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. ANA ELIZABETH TORRES HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JULIO, 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rodolfo Zanella Specia

Secretaria: Dra. Laura Michelle Jiménez Díaz

1^{era.} Vocal: Dra. Ana Elizabeth Torres Hernández

2^{da.} Vocal: Dra. Martha Magdalena Flores Leonar

3^{er.} Vocal: Dr. Huziel Enoc Saucedo Félix

Este proyecto se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

TUTORA DE TESIS:

Dra. Ana Elizabeth Torres Hernández

FIRMA

Agradecimientos

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formar profesionalmente.

A la Dra. Ana Elizabeth Torres Hernández por haberme brindado todo su apoyo desde mi llegada a la Ciudad de México. Gracias por darme el tiempo de guiarme en el ámbito de la química teórica, la cual fue nueva y difícil para mí.

Al jurado conformado por el Dr. Rodolfo Zanella Specia, la Dra. Laura Michelle Jiménez Díaz, la Dra. Ana Elizabeth Torres Hernández, la Dra. Martha Magdalena Flores Leonar y el Dr. Huziel Enoc Saucedo Félix por el tiempo otorgado en la revisión y retroalimentación de la tesis.

Al Dr. Rodolfo Zanella, al Dr. Daniel Araiza y a la M. en C. Viridiana Maturano por su asesoría en cuanto a aspectos experimentales de este tipo de estudios.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) (1226906).

Al proyecto LANCAD-UNAM DGTIC-401 por los recursos de supercómputo proporcionados.

El autor agradece el apoyo otorgado a esta investigación por parte del Centro Nacional de Supercómputo del IPICYT, A.C., mediante el tiempo de cómputo otorgado al proyecto TKII-E-0424-I-080424-7/PR-10.

Al Posgrado en Ingeniería a través del PAEP por el apoyo otorgado para asistir a la XXI Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica como ponente en la modalidad de cartel.

Los resultados del trabajo fueron presentados en el Congreso Estudiantil Interdisciplinario ICAT 2023.

Dedicatoria

A mis padres, Luis Alberto Lares Ponce y Diana Karina Rangel Dautt, por haberme apoyado en mis deseos de estudiar un posgrado y por darme mucha hospitalidad siempre que regreso a Obregón.

A mis compañeros de la maestría, Vite, Meli, Santiago, Moni y todos los que me hagan falta mencionar, gracias por hacer que las clases siempre fueran amenas y divertidas. Aún sigue pendiente otra salida a las pizzas de Copilco, plebes.

A mi novia, Liat Colmenares Villagarcia, por haber sido mi apoyo más importante en CDMX. Gracias por impulsarme en todos los momentos en los que me sentía decaído y sin ganas de seguir; en serio no sabes lo mucho que me has ayudado a crecer y sentirme mejor conmigo mismo. Te amo.

Y a todos mis amigos en Sonora que siempre me reciben cálidamente cuando voy de vacaciones para allá. Un abrazo.

Índice General

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tablas	vi
Resumen	vii
1 Introducción	1
1.1 Impacto ambiental y en la salud de los gases de combustión	1
1.2 Convertidores catalíticos.....	1
1.3 Oxidación catalítica de CO con nanopartículas de oro soportadas.....	2
1.3.1 TiO ₂ como soporte catalítico.....	5
1.3.2 Actividad catalítica de las nanopartículas de oro soportadas	8
1.4 Catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas Au-Cu	9
2 Hipótesis y Objetivos	13
2.1 Hipótesis	13
2.2 Objetivo general.....	13
2.3 Objetivos específicos	13
3 Metodología.....	15
4 Resultados y Discusión.....	19
4.1 Análisis de la estabilidad de modelos de nanopartículas bimetálicas Au-Cu	19
4.2 Estudio de las posibles trayectorias de la reacción de oxidación de CO sobre los cúmulos de Au-Cu y Cu.....	23
4.3 Análisis del efecto del soporte TiO ₂	28
4.4 Análisis de cargas de Bader	39
4.5 Efecto de la oxidación del cobre del cúmulo bimetálico en la adsorción de CO	42
5 Conclusiones	45
6 Apéndice.....	48
7 Referencias Bibliográficas	49

Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema de la reacción de oxidación catalítica de CO vía el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Las etapas (1) y (2) representan la adsorción de los reactivos, (3) la formación del primer producto, y (4) la formación del producto final. El asterisco sobre las moléculas indica especies adsorbidas, y el asterisco individual representa un sitio de adsorción.	3
Figura 1.2. Esquema de la reacción de oxidación catalítica de CO a través del mecanismo de Mars-van Krevelen. (1) Formación del primer producto mediante la reacción del CO con el oxígeno del soporte, (2) adsorción de una molécula de O ₂ sobre el soporte y la partícula, y (3) formación de un nuevo producto a partir de un nuevo CO adsorbido. El cuadrado representa al sitio vacante y M es el metal que conforma al óxido.	4
Figura 1.3. Celdas unitarias de TiO ₂ en sus distintas fases cristalinas. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, mientras que las azules representan a los átomos de titanio [23].	6
Figura 1.4. Representación esquemática de las morfologías (a) núcleo-coraza, (b) janus y (c) aleación [44].	10
Figura 3.1. (a) Modelo genérico y no optimizado de un cúmulo metálico compuesto por 13 átomos con geometría de cuboctaedro truncado, y (b) modelo de la superficie de titania de 12 capas (192 átomos).	16
Figura 4.1. Geometría optimizada de los cúmulos metálicos cuboctaedros con diferentes composiciones relativas en masa Au:Cu.	20
Figura 4.2. Geometría optimizada del cúmulo (a) bimetalico y (b) monometálico.	22
Figura 4.3. Esquema de reacción de oxidación de CO en cúmulos Au-Cu.	23
Figura 4.4. Adsorción de la molécula de oxígeno en los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometálico: Comparación de las distancias O=O y cúmulo-O.	24
Figura 4.5. Coadsorción de CO en el cúmulo (a) bimetalico y (b) monometálico: Comparación de las distancias O=O, C≡O, cúmulo-O y cúmulo-C.	25
Figura 4.6. Trayectorias de reacción calculadas para la oxidación de CO catalizada por modelos de cúmulos de (a) Au-Cu y (b) Cu. E _b corresponde con las energías correspondientes a las alturas de la barrera de reacción.	26
Figura 4.7. Estado de transición de la primera etapa de oxidación de los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometálico: Comparación de las distancias O-O, C-O, C=O, cúmulo-O y cúmulo-C.	27
Figura 4.8. (a) Supercelda del modelo de la superficie de titania y (b) sitio de la vacancia de oxígeno.	29
Figura 4.9. Energía del cúmulo de cobre soportado en función de la distancia cúmulo-soporte.	30
Figura 4.10. (a) Cúmulo monometálico de cobre adsorbido sobre la titania reducida y (b) los posibles complejos Cu-O-Cu formados.	31

Figura 4.11. Cúmulo bimetálico adsorbido en la titania reducida con interacciones (a) Cu-soporte y (b) Au-soporte.....	32
Figura 4.12. Sitios óptimos de adsorción de O ₂ en los cúmulos (a) bimetálico y (b) monometálico identificados mediante análisis de cargas de Bader.....	33
Figura 4.13. Adsorción de la molécula de oxígeno en los cúmulos (a) bimetálico y (b) monometálico soportados en titania reducida: Comparación de las distancias O=O y cúmulo-O.	34
Figura 4.14. Sitios óptimos de adsorción de CO en los cúmulos (a) bimetálico y (b) monometálico identificados mediante análisis de cargas de Bader.....	35
Figura 4.15. Coadsorción de CO en los cúmulos (a) bimetálico y (b) monometálico soportados en titania reducida: Comparación de las distancias O=O, C≡O, cúmulo-O y cúmulo-C.	37
Figura 4.16. Diagramas de energía de los intermediarios de reacción para la primera etapa de oxidación en los cúmulos: (a) bimetálico y (b) cobre soportado en titania reducida.....	38
Figura 4.17. Cargas de Bader en unidades atómicas de los intermediarios de reacción para la primera etapa de oxidación en (a) el cúmulo de Au ₃ Cu ₁₀ y (b) el cúmulo de Cu ₁₃ adsorbidos sobre la superficie de titania reducida.	39
Figura 4.18. Transferencia de carga entre los átomos de la interfase metal-soporte del cúmulo bimetálico.	41
Figura 4.19. (a) Cúmulo bimetálico oxidado soportado en titania reducida y su (b) adsorción de CO.	43

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Velocidades de reacción para catalizadores de nanopartículas de oro soportadas [17].....	5
Tabla 4.1. Composición relativa en masa de los cúmulos bimetalícos de oro y cobre.	19
Tabla 4.2. Entalpías de mezclado (ΔH_f) en eV de modelos de cúmulos Au-Cu. ..	21
Tabla 4.3. Energías relativas al estado doblete en eV para los cúmulos bimetalíco (Au_3Cu_{10}) y monometalíco (Cu_{13}) con multiplicidades de doblete (1 electrón desapareado) y cuadruplete (3 electrones desapareados).	22
Tabla 4.4. Energía de adsorción de todos los sitios explorados en la reacción de oxidación de CO para los sistemas bimetalíco y monometalíco.	36

Resumen

En el presente trabajo de investigación computacional se analizó la estabilidad de modelos de nanopartículas de cobre y bimetalicas de oro y cobre. Se determinaron las trayectorias de reacción para la oxidación de CO catalizadas por estas estructuras, tanto libres como soportadas en titania mediante cálculos a primeros principios. Se determinó que el modelo de nanopartícula bimetalica más estable es el cúmulo $\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$, con una morfología tipo núcleo-coraza. Los sitios preferentes para la adsorción de O_2 y CO en los cúmulos libres son los sitios de cobre superficiales o en la interfase Cu-Au, debido al carácter oxofílico del cobre. Por su parte, la trayectoria de reacción más favorable implica la formación de un intermediario tipo peréster. Se encontró que el cúmulo bimetalico presenta barreras de reacción más bajas para la oxidación de CO en comparación con el cúmulo de monometálico. En el caso de los sistemas soportados, la oxidación de CO en el cúmulo de cobre sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood en la superficie de cobre, mientras que en el bimetalico la adsorción de O_2 se favorece en la interfase cobre-soporte y la de CO en un sitio de oro, facilitando la oxidación. La estructura bimetalica mejora la activación del enlace O-O del O_2 mediante la transferencia de carga desde el soporte y el cobre. Estos efectos de transferencia de carga podrían explicar el efecto sinérgico en la actividad catalítica del material bimetalico cuando el óxido de cobre es la fase activa, sugiriendo que la transferencia de carga metal-CO podría ser un descriptor de la reactividad química para estos materiales catalíticos. Se continuará la colaboración con el grupo experimental para analizar la relación de este descriptor con la actividad catalítica y se dará continuidad a los cálculos computacionales de las estructuras de transición.

1 Introducción

1.1 Impacto ambiental y en la salud de los gases de combustión

En la actualidad, la gran mayoría de las actividades humanas se sustentan en el uso de combustibles fósiles, tales como derivados del petróleo, el carbón y el gas natural [1]. Aunque se ha comenzado a adoptar el uso de energías renovables para reducir esta dependencia [1], todavía el 95% de los sistemas de transporte dependen de ellos [2]. Estos vehículos generan una notable emisión de gases como el dióxido de carbono (CO_2) y el monóxido de carbono (CO), resultado de la combustión completa e incompleta de la materia prima, respectivamente. En el contexto ambiental, el CO_2 es reconocido, después del vapor de agua, como el gas de efecto invernadero más significativo en el calentamiento global [3]. Por otro lado, la presencia de CO agota los reservorios de OH , los cuales regulan la formación de otros gases de efecto invernadero como el metano [4]. También se han investigado las repercusiones en la salud debido a la exposición a ambos gases, y se ha observado que, mientras que el CO_2 no supone una amenaza toxicológica, el CO puede formar enlaces con la hemoglobina de la sangre, resultando en muerte por hipoxia [5]. De hecho, se estima que a nivel mundial hay alrededor de 137 casos por millón de personas de intoxicación por CO [6].

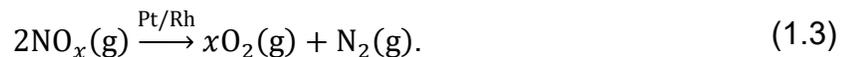
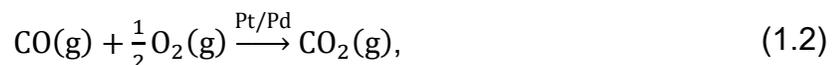
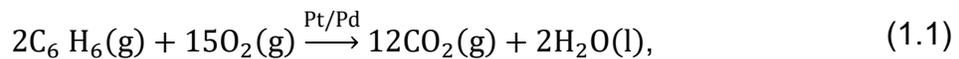
Se han realizado esfuerzos para mitigar esta situación mediante el desarrollo de motores que funcionan con celdas de combustible o por medio de la combustión de hidrógeno, sin embargo, los costos de manufactura complican su aplicación [7]. Por lo tanto, vale la pena explorar otras alternativas, como los convertidores catalíticos.

1.2 Convertidores catalíticos

Los convertidores catalíticos son dispositivos que convierten los gases emitidos por los motores de combustión interna, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos (HC) no quemados y partículas en suspensión,

en compuestos menos nocivos como el dióxido de carbono (CO₂), el dióxido de nitrógeno (NO₂) y el agua [8]. La catálisis en el convertidor catalítico ocurre en dos etapas:

1. Reacciones de oxidación: En esta fase, los HC y el CO son convertidos en CO₂ mediante la acción de catalizadores de platino y paladio, como se muestra en las ecuaciones (1.1) y (1.2).
2. Reacción de reducción: En esta fase, los NO_x se ponen en contacto con un catalizador de platino y rodio, transformándose en O₂ y N₂, según la ecuación (1.3).



Los dos primeros metales son catalizadores eficientes para las reacciones de oxidación de CO e hidrocarburos, mientras que el rodio facilita la reducción de los óxidos de nitrógeno [8]. Dada la escasez relativa y el elevado costo de estos metales, se ha considerado la posibilidad de sustituirlos en el diseño de nuevos convertidores catalíticos por otros metales como el oro, el cual ha resultado ser activo catalíticamente en la oxidación del monóxido de carbono a temperatura ambiente [9].

1.3 Oxidación catalítica de CO con nanopartículas de oro soportadas

La oxidación del CO (ver ecuación (1.2)) puede seguir distintos mecanismos de reacción según sean las características del catalizador empleado [10], [11], [12]. Si la reacción ocurre en la superficie de un cúmulo o una nanopartícula, seguirá un mecanismo bimolecular de Langmuir-Hinshelwood. En el primer paso, el CO y el O₂

son adsorbidos en la superficie (ver (1) y (2) en la Figura 1.1). Luego, los átomos de oxígeno de ambas moléculas interactúan para formar CO₂, dejando un átomo de oxígeno adsorbido en la superficie (ver (3) en la Figura 1.1). Finalmente, este átomo de oxígeno reacciona con una nueva molécula de CO, previamente adsorbida, para formar una segunda molécula de CO₂ (ver (4) en la Figura 1.1)

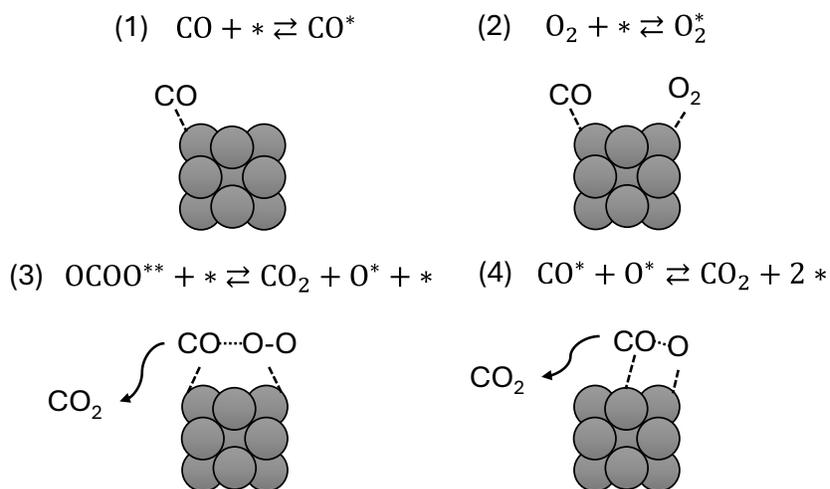


Figura 1.1. Esquema de la reacción de oxidación catalítica de CO vía el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Las etapas (1) y (2) representan la adsorción de los reactivos, (3) la formación del primer producto, y (4) la formación del producto final. El asterisco sobre las moléculas indica especies adsorbidas, y el asterisco individual representa un sitio de adsorción.

En cambio, si el catalizador está soportado sobre un óxido metálico opera un mecanismo de Mars-van Krevelen (MvK) en el que el oxígeno del soporte participa en la oxidación. En este caso, solamente el CO se adsorbe sobre la superficie de la nanopartícula o el cúmulo, donde interactúa con un átomo de oxígeno del soporte, formando CO₂ y dejando una vacancia en el mismo (ver (1) en la Figura 1.2). A continuación, una molécula de oxígeno externa es adsorbida y activada, de manera que uno de sus átomos llena la vacancia del soporte y el otro se adsorbe en la especie metálica (ver (2) en la Figura 1.2). Para finalizar el ciclo, otra molécula de CO se adsorbe en el metal y reacciona con el oxígeno adyacente, formando una nueva molécula de CO₂ (ver (3) en la Figura 1.2).

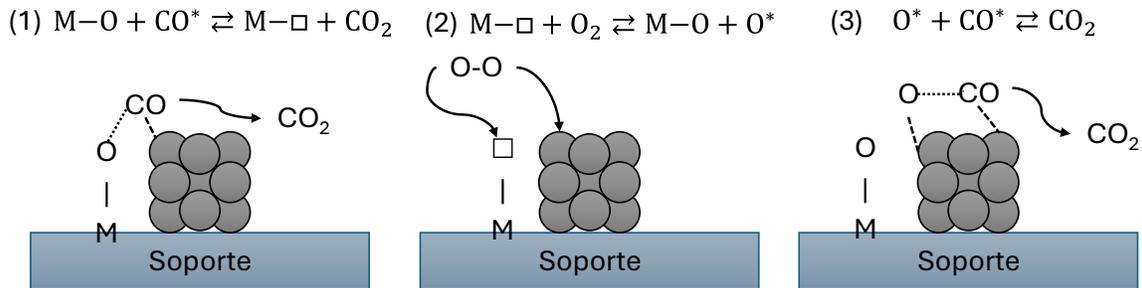


Figura 1.2. Esquema de la reacción de oxidación catalítica de CO a través del mecanismo de Mars-van Krevelen. (1) Formación del primer producto mediante la reacción del CO con el oxígeno del soporte, (2) adsorción de una molécula de O₂ sobre el soporte y la partícula, y (3) formación de un nuevo producto a partir de un nuevo CO adsorbido. El cuadrado representa al sitio vacante y M es el metal que conforma al óxido.

Durante mucho tiempo se pensó que el oro no presentaba actividad catalítica, incluso a temperaturas superiores a 200 °C [10]. Sin embargo, la situación cambió cuando Haruta et al. [11], [12] descubrieron que las nanopartículas (NPs) de oro soportadas en un óxido metálico exhiben una notable actividad catalítica en la oxidación del CO a baja temperatura. Haruta [13] también identificó que la actividad catalítica de las NPs de Au soportadas está determinada por el tamaño y la geometría de la partícula del oro, así como por la naturaleza química del soporte.

El tamaño y la geometría de las NPs están influenciados en cierta medida por el método de preparación utilizado [14], [15]. Entre los más conocidos se encuentran la impregnación, donde el soporte se añade a una disolución con la fase activa; la co-precipitación, donde diferentes especies se precipitan a un pH específico mediante la adición de un ácido o una base; y la de depósito-precipitación, en la que a una disolución acuosa con el precursor del metal se le añade el soporte y una disolución de urea, la cual, al calentarse, se hidroliza, permitiendo la precipitación homogénea del metal sobre la superficie [14]. Por otro lado, en diversos trabajos [15], [16] se han comparado las propiedades catalíticas de soportes de óxidos de metales de transición, óxidos cerámicos e hidróxidos de metales alcalinotérreos.

Probando diferentes métodos de preparación [17], se ha determinado que los óxidos metálicos presentan las mayores velocidades de reacción (ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Velocidades de reacción para catalizadores de nanopartículas de oro soportadas [17].

Catalizador	Método de preparación	Velocidad de reacción
		$\text{mol}_{\text{CO}} \text{g}_{\text{Au}}^{-1} \text{s}^{-1}$
Au/Fe ₂ O ₃	Depósito-precipitación	39
	Coprecipitación	43
Au/NiO	Coprecipitación	20
Au/Co ₃ O ₄	Impregnación	22
Au/TiO ₂	Impregnación	33
Au/Mg(OH) ₂	Coprecipitación	13
Au/MgO	Coprecipitación	2.8
Au/Al ₂ O ₃	Impregnación	6

1.3.1 TiO₂ como soporte catalítico

Se ha prestado especial atención en el dióxido de titanio (TiO₂) como soporte debido a sus propiedades, como la alta estabilidad química y térmica [18]. Este es un semiconductor que presenta un band gap (banda prohibida) de aproximadamente 3 eV [19]. Dada su naturaleza de óxido reducible, tiene la capacidad de perder un oxígeno de la red cristalina y formar una vacancia con relativa facilidad. De esta forma, se genera un exceso de electrones que se redistribuye y localiza en los orbitales d de los cationes metálicos vecinos a la vacancia de oxígeno, reduciéndolo de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ [20]. En la naturaleza la titania presenta tres posibles fases cristalinas: rutilo (ver Figura 1.3a), anatasa (ver Figura 1.3b) y brookita (ver Figura 1.3c), siendo la primera la de mayor abundancia en la Tierra. En las tres el catión Ti⁴⁺ presenta una geometría octaédrica y se encuentra unido a seis aniones O²⁻ [21]. Mientras que el rutilo y la anatasa poseen una geometría tetragonal, la brookita tiene un arreglo ortorrómbico. Además, en las dos primeras sus unidades octaédricas TiO₆ se

encuentran distorsionadas, lo cual produce que cada uno de los octaedros estén rodeados de 10 y 8 vecinos, respectivamente [22].

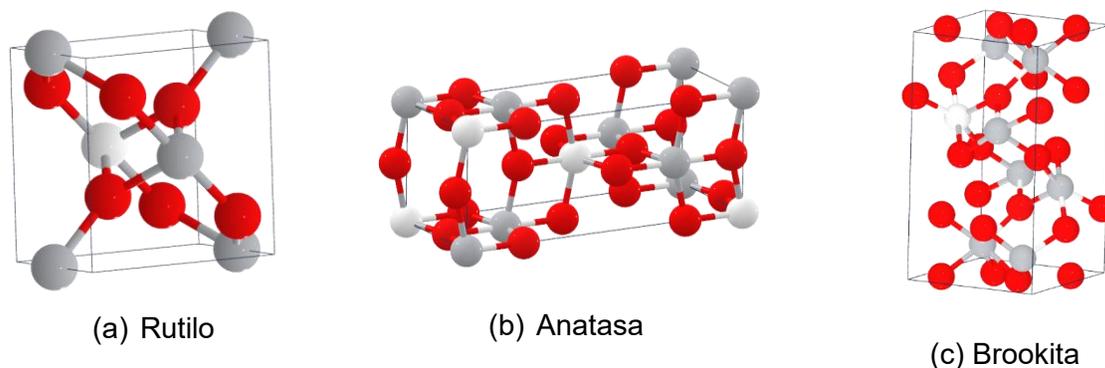


Figura 1.3. Celdas unitarias de TiO_2 en sus distintas fases cristalinas. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, mientras que las grises representan a los átomos de titanio [23].

En la estructura en bulto de titania, el rutilo es la fase con mayor estabilidad termodinámica, ya que la anatasa se transforma irreversiblemente en la primera a partir de los $600\text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Sin embargo, en nanocristales menores a 14 nm , se observa una inversión en la estabilidad de las fases [25]. Aunado a esto, la fase anatasa muestra una alta área superficial específica y una fuerte interacción con nanopartículas metálicas [26], siendo el plano cristalográfico 001 el más reactivo para reacciones de oxidación [27]. Para aplicaciones en catálisis heterogénea, es común encontrar el uso de la titania Degussa P25, la cual está compuesta por 70% de anatasa y 30% de rutilo [14], [28].

En lo que respecta a estudios teóricos, Torres et al. [29] determinaron que para lograr una descripción correcta de la geometría, la estructura electrónica y las propiedades redox de la anatasa prístina y con defectos se recomienda la realización de cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad con la corrección de Hubbard U (para los electrones d de titanio) y la corrección de dispersión de Grimme D3 (BJ), bajo condiciones periódicas.

Se menciona que los funcionales GGA estándar fallan en la descripción física de sistemas que poseen estados electrónicos con una correlación electrónica importante como aquellos que contienen átomos de transición. Dichos funcionales aproximados de intercambio y correlación presentan la tendencia a deslocalizar en exceso los electrones de valencia y a sobre estabilizar estados basales metálicos. Lo cual es atribuido principalmente a la incapacidad de los funcionales aproximados de intercambio y correlación de eliminar al error de auto interacción electrón-electrón. El método DFT+U consiste en describir los estados altamente correlacionados de un átomo o molécula, en particular aquellos que contienen electrones de valencia en orbitales d o f localizados utilizando el modelo de Hubbard, mientras que el resto de los electrones se trata empleando funcionales estándar. El potencial de Hubbard es un término adicional que se incluye en el potencial de Kohn-Sham y es repulsivo para orbitales con ocupaciones electrónicas fraccionarias. De manera que la corrección de Hubbard penaliza las ocupaciones fraccionarias y favorece la localización de los electrones en estados atómicos específicos, lo cual como consecuencia promueve la formación de una brecha de energía [30].

Por otro lado, el tratamiento de campo medio efectivo implementado en la DFT no considera las interacciones de largo alcance o de dispersión, por lo que no reproduce correctamente los potenciales de interacción, especialmente aquellos que tienen un comportamiento asintótico con respecto a la inversa de la sexta potencia de la distancia de interacción entre fragmentos (R^{-6}). Es importante describir adecuadamente las fuerzas de dispersión al estudiar interacciones no covalentes, como aquellas que involucran la fisisorción en una superficie. La corrección de dispersión de Grimme D3(BJ) es un término que se suma a la energía obtenida por el método Kohn-Sham e incluye parámetros empíricos que incorporan información del entorno químico, a través de los números de coordinación [31].

Los autores optimizaron la celda unitaria de anatasa con un nivel de teoría PBEsol-D3(BJ)+U=3. Posteriormente, construyeron una supercelda 4x4x1 (a=15.21 Å, b=15.21 Å, c=29 Å) de 192 átomos para la superficie TiO₂ anatasa (001), incluyendo

un vacío mayor a 15 Å. Las posiciones de los iones en la superficie construida que contiene 12 capas de titania fueron optimizadas, manteniendo fijas únicamente las cuatro capas atómicas del fondo.

1.3.2 Actividad catalítica de las nanopartículas de oro soportadas

El sistema heterogéneo de nanopartículas de oro soportadas en titania, Au/TiO₂, constituye un referente para diseñar nuevos sistemas catalíticos. Uno de los catalizadores en fase heterogénea que ha mostrado una mayor actividad a temperatura ambiente en reacciones de oxidación de CO está constituido por nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos, como el dióxido de titanio. Es interesante notar que la oxidación de CO en los componentes por separado no muestra actividad catalítica, incluso a temperaturas relativamente altas (227°C). Sin embargo, cuando las NPs de oro están dispersas sobre el soporte de dióxido de titanio se tiene alta actividad catalítica aún a temperaturas moderadas (25°C). De estas observaciones se desprende que el tipo de soporte y su interacción con las NPs afectan la actividad catalítica y la selectividad en la reacción de oxidación de CO [32]. El papel del TiO₂ como soporte depende del tipo de interacción que tenga con la NP metálica. Por ejemplo, en las terrazas 110 de rutilo, los átomos de oro se enlazan con el Ti⁴⁺ mediante polarización y fuerzas de dispersión. Sin embargo, en presencia de vacancias de oxígeno, la superficie transfiere carga al oro, generando una carga negativa en este último y fortaleciendo el enlace [33].

Las nanopartículas de oro con tamaños menores a 5 nm son catalizadores efectivos para la oxidación de CO a baja temperatura. Además, se ha propuesto que la oxidación de CO en la superficie de una NP de oro procede mediante la adsorción disociativa de O₂ [34]. Además, se ha propuesto la formación de un intermediario adsorbido OCOO*, el cual puede ser responsable de la actividad catalítica a baja temperatura del oro debido a la reactividad de esta especie tipo peréster [35]. En un estudio teórico de la oxidación de CO catalizada por cúmulos de oro, se encontró que la ruptura del enlace O-O del intermediario OCOO* es el paso limitante de la reacción. Las energías reportadas para la altura de la barrera de reacción correspondiente a la ruptura enlace O-O para estructuras de modelos de NP

octaédricos tienen valores de alrededor de 0.2 eV [36]. El producto de este paso de reacción es una molécula libre de CO₂.

A pesar de lo prometedoras que son las nanopartículas de oro para la oxidación catalítica, presentan diversos retos que dificultan su aplicación práctica. Entre éstos, se encuentran la susceptibilidad de los sitios activos de reacción al envenenamiento por CO (CO en forma de carbonatos), así como la baja interacción nanopartícula-soporte, la cual puede derivar en la aglomeración y desorción de las nanopartículas de oro [37], [38]. Aunado a esto, las NPs de oro se caracterizan por adsorber débilmente a las moléculas de O₂, resultando en una pobre activación de esta [39].

Con el propósito de mejorar la estabilidad de las NPs de oro bajo las condiciones de reacción y evitar su sinterización, así como de lograr interacciones más fuertes con los reactivos, se ha propuesto combinar el oro con un segundo metal para diseñar partículas bimetálicas con actividad catalítica en reacciones de oxidación.

1.4 Catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas Au-Cu

Como se mencionó en la sección anterior, existe interés en utilizar nanopartículas bimetálicas (BNP) para la oxidación de CO, ya que en algunos casos cuando el oro se mezcla con otro metal en forma de nanopartícula y se deposita sobre óxidos reducibles, este material puede exhibir alta actividad catalítica incluso a baja temperatura. Este efecto se conoce como efecto sinérgico [40]. Los materiales Au-Cu/TiO₂ han mostrado ser estables y no sufren sinterización apreciable, lo cual es deseable en materiales que serán utilizados a altas temperaturas para el control de emisiones vehiculares [40], [41], [42]. Este comportamiento se atribuye a la formación de óxido de cobre en la superficie de las nanopartículas de oro, lo que las protege de sufrir agregación [46]. Esto sugiere que la molécula de oxígeno puede ser activada en los sitios de cobre, formando parches de óxido de cobre sobre las nanopartículas de oro sin bloquear completamente los sitios de adsorción del CO. En estos materiales catalíticos se ha encontrado que los sitios activos para la oxidación de CO son sitios de oro metálico Au⁰, ya que el sistema monometálico

(MNP) de cobre es inactivo. El tamaño de nanopartícula (2-3nm) le confiere resistencia a la sinterización, lo cual puede contribuir a una mayor actividad catalítica. De esta manera, el cobre facilita el anclaje de las NPs de oro al soporte y proporciona el oxígeno reactivo para la oxidación [40].

El papel de las BNPs está determinado por efectos del ligante y de ensamblaje [43]. En el primero, las interacciones electrónicas son responsables de la actividad catalítica, mientras que, en el segundo, la cantidad de sitios de adsorción disponible para los reactivos son las que la determinan.

Las BNPs pueden adoptar diversas morfologías dependiendo de la interacción entre los dos metales. A continuación, se mencionan algunas de ellas [44]:

- Núcleo-coraza (core-shell): Consisten en una coraza formada por átomos de una especie B, rodeando a un núcleo de átomos de A (ver Figura 1.4a).
- Janus: Es formada por dos subcúmulos de especies A y B, los cuales están separados por una interfase (ver Figura 1.4b).
- Aleación: En esta los átomos de A y B están acomodados de manera aleatoria (ver Figura 1.4c).

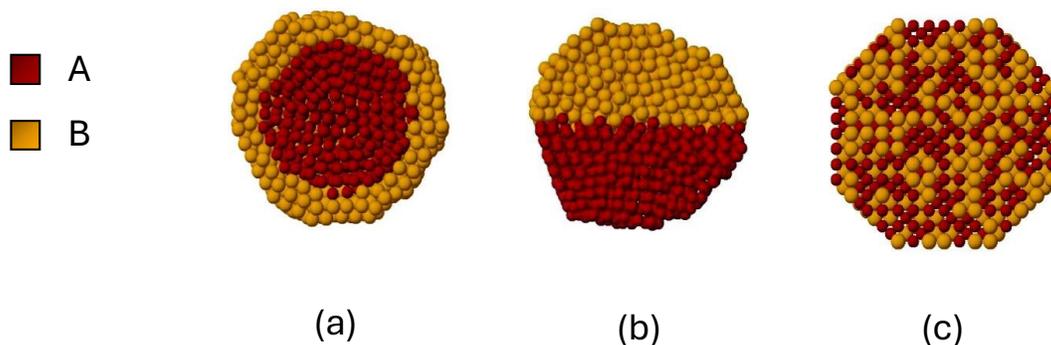


Figura 1.4. Representación esquemática de las morfologías (a) núcleo-coraza, (b) janus y (c) aleación [44].

En cuanto a la geometría y morfología de las BNPs de Au-Cu sin soportar, Guisbiers et al. [45] elaboraron diagramas de fase para NPs poliédricas utilizando cálculos termodinámicos, y descubrieron que las estructuras más estables eran el

dodecaedro, el octaedro truncado y el icosaedro. Además, observaron una tendencia a la segregación de la fase de oro hacia el exterior, lo que dio lugar a una nanopartícula bimetalica con una morfología de núcleo (Cu)-coraza (Au).

Por otra parte, se ha encontrado que al combinar el cobre con oro se inhibe la completa oxidación del cobre, debido a su aumento en la función trabajo y a la disminución de la transferencia de carga hacia el O_2 , lo que dificulta su quimisorción [46]. Aun así, al emplear estas BNPs soportadas en sílice, se han observado tamaños de partícula inferiores a los 3.6 nm [47], lo que representa nanopartículas más pequeñas que sus homólogas monometálicas, y se correlaciona con una mayor actividad catalítica [48]. Sandoval et al. [41] prepararon catalizadores Au-Cu soportados en titanía mediante el método de depósito-precipitación con urea y demostraron ser más activos catalíticamente que el oro para la oxidación de CO. Además, en la caracterización de las muestras calcinadas se apreció la aparición de bandas relacionadas con las especies Au^0-CO y Cu^+-CO en el espectro obtenido mediante espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa DRIFT; estas sugieren una transferencia de carga hacia los reactivos en fase gas. En el mismo estudio, se identificó el desplazamiento del pico de reducción de Au-Cu/ TiO_2 por debajo del de Cu/ TiO_2 en el perfil de reducción a temperatura programada (TPR). Esto sugiere que la reducción del cobre en presencia de oro se lleva a cabo de manera diferente en comparación con la nanopartícula monometálica de cobre. Además, se identificó la formación de óxido de cobre (CuO) en la nanopartícula bimetalica. Mediante estudios computacionales se ha determinado que en catalizadores Au-Cu/ CeO_2 , el cobre induce un mecanismo de oxidación del CO en la interfase con oro [42].

A pesar de que se ha obtenido información relevante sobre el sistema Au-Cu/TiO₂, los mecanismos de reacción y los factores subyacentes para ese efecto sinérgico encontrado en los estudios mencionados anteriormente permanecen desconocidos. Por lo tanto, para complementar las investigaciones experimentales que se llevan a cabo actualmente y alcanzar una mejor comprensión de este sistema catalítico, se realizó un análisis teórico de la estructura electrónica en la interfase metal-soporte, las propiedades de adsorción de las moléculas reaccionantes y el estudio del mecanismo de reacción.

2 Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

La estructura y propiedades electrónicas de la interfase soporte–nanopartícula bimetálica constituyen elementos importantes que determinan la reactividad en reacciones de oxidación catalítica. El estudio de la evolución de las propiedades electrónicas en un análisis componente a componente hasta construir el sistema compuesto permitirá establecer relaciones estructura-actividad que expliquen la sinergia que exhiben sistemas de nanopartículas Au-Cu bimetálicas soportadas sobre TiO₂ en reacciones de oxidación catalítica para descontaminación del aire.

2.2 Objetivo general

Analizar sistemáticamente las propiedades electrónicas y los sitios reactivos de catalizadores bimetálicos Au-Cu soportados sobre TiO₂ en su fase anatasa utilizados para la reacción de oxidación de CO, mediante cálculos computacionales, con el propósito de explicar la mayor actividad catalítica que presentan las nanopartículas Au-Cu en comparación con las monometálicas de oro.

2.3 Objetivos específicos

1. Analizar el efecto de la morfología y composición relativa en la estabilidad de modelos de nanopartículas bimetálicas.
2. Identificar los sitios de adsorción preferentes de las moléculas de O₂ y CO en un modelo de nanopartícula bimetálica Au-Cu.
3. Explorar posibles trayectorias de reacción de la oxidación del CO catalizada por un modelo de nanopartícula de Au-Cu no soportada.
4. Determinar el efecto del soporte TiO₂ sobre la estabilidad de los intermediarios de reacción y los productos formados en la reacción de oxidación total de las moléculas contaminantes investigadas.
5. Analizar las posibles relaciones estructura-propiedades y estructura-actividad en los sistemas considerados de nanopartículas bimetálicas libres o soportadas en TiO₂.

6. Realizar simulaciones computacionales que permitan analizar los fenómenos interfaciales y la estabilidad de las nanopartículas modelo soportadas bajo tratamiento térmico en condiciones oxidantes (en presencia de O_2), partiendo de los resultados obtenidos en las primeras etapas del proyecto.

3 Metodología

En este trabajo se realizó un estudio teórico de la reacción de oxidación de CO en sistemas conformados por modelos de nanopartículas de cobre soportadas sobre dióxido de titanio, así como en sistemas modelo de nanopartículas bimetálicas Au-Cu con morfologías tipo núcleo-coraza, janus o aleación. Para obtener una descripción adecuada de las propiedades electrónicas, como la transferencia de carga, y un análisis energético del modelo de nanopartícula, así como sus interacciones con las moléculas de oxígeno y monóxido de carbono es determinante considerar al modelo de soporte, tanto sus dimensiones como el nivel de teoría a utilizar. Se conoce que para obtener valores de energías relativas (energías de adsorción, energías de formación de vacancia de oxígeno, energías de cohesión, etc.) convergidas se debe considerar un espesor de capa para la superficie de titania de al menos 12 capas [49]. Asimismo, para describir adecuadamente la geometría, la estructura electrónica de la titania reducida y su energía redox $\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$, a un moderado costo computacional, se ha sugerido emplear la Teoría de Funcionales de la Densidad con la corrección de Hubbard (DFT+U) para los electrones 3d del titanio [50]. Por lo tanto, para el modelo de la supercelda de titania se utilizó una superficie (001) que contiene 192 átomos, la cual se construyó a partir de la repetición $4 \times 4 \times 1$ de la celda unitaria de la titania en la fase anatasa. Esta supercelda contiene un vacío mayor a 15 Å, la cual se obtuvo de la referencia [49] (véase Figura 3.1b). La geometría de la superficie se optimizó fijando las 4 capas del fondo, mientras que las capas superficiales se relajaron. Debido a las dimensiones de la supercelda de la superficie de TiO_2 , para el modelo de la nanopartícula metálica se utilizó un cúmulo metálico de 13 átomos (véase Figura 3.1a) con geometría de cuboctaedro truncado. Para construir los modelos de NP se empleó un entorno de simulación atómica (ASE, por sus siglas en inglés) basado en el lenguaje Python. Usando la función de octaedro como base, los datos de entrada necesarios son los símbolos de los elementos del modelo, el valor de corte que define el número de capas cortadas en cada vértice del octaedro y la longitud, que corresponde al número de átomos en los bordes del octaedro regular. En la referencia [51] se

discute en detalle la estrategia metodológica empleada. Para este estudio se utilizó el paquete de simulación de primeros principios Viena (VASP) 5.4.4, ya que permite simular sistemas bajo condiciones periódicas.

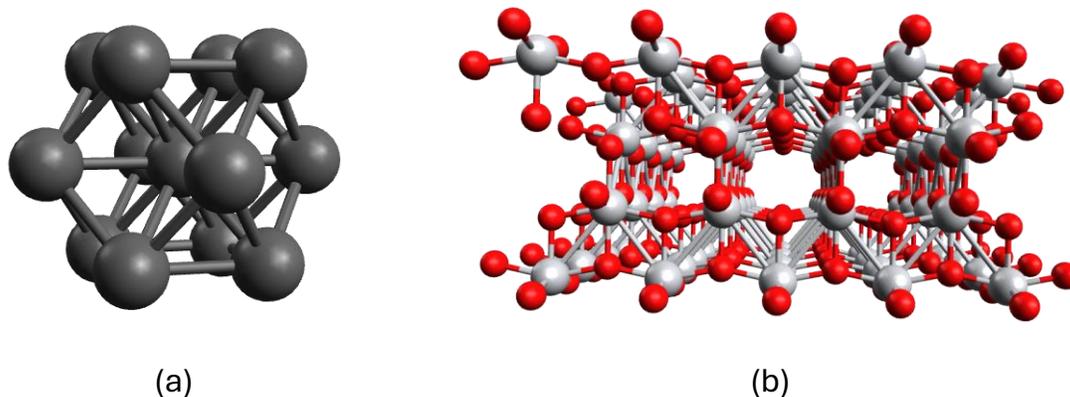


Figura 3.1. (a) Modelo genérico y no optimizado de un cúmulo metálico compuesto por 13 átomos con geometría de cuboctaedro truncado, y (b) modelo de la superficie de titania de 12 capas (192 átomos).

El modelado de la reacción de oxidación se abordó desde dos perspectivas. En primer lugar, se optimizaron los modelos de nanopartículas mono y bimetalicas sin el soporte para evaluar el efecto de ambos metales. Luego, se modelaron los sistemas de NPs soportadas sobre la superficie de TiO_2 para comprender el efecto del soporte. En ambos casos, se utilizaron los modelos de nanopartículas bimetalicas Au-Cu en las morfologías que resultaron tener la mayor estabilidad a nivel teórico, variando la composición másica Au:Cu y probando las morfologías núcleo-coraza, janus y aleación.

Como primer paso, se identificaron los posibles sitios de adsorción del monóxido de carbono y la molécula de oxígeno mediante un análisis de cargas de Bader, y se comparó la estructura electrónica y la estabilidad de los sistemas de NPs en ausencia de las moléculas reaccionantes. Además, con el fin de establecer posibles relaciones estructura-propiedades, se determinaron la energía de adsorción y la transferencia de carga en presencia de estas moléculas. En el caso del sistema soportado, la adsorción de CO y O_2 se evaluó en los distintos componentes del

sistema (cada uno de los metales, el soporte y la interfase soporte–nanopartícula bimetálica).

En una segunda etapa, se determinaron los perfiles de reacción más favorables para la oxidación de CO tanto por las MNPs como por las BNPs. Mediante este estudio se identificó, en cada caso, el paso limitante de reacción y los posibles descriptores de reactividad química, así como las posibles relaciones estructura-actividad. En los sistemas Au-Cu soportados sobre TiO₂, se exploraron las trayectorias vinculadas a los mecanismos de Langmuir-Hinshelwood y Mars-van Krevelen, y se consideraron los efectos en la reactividad debido a las vacancias en la superficie de TiO₂.

Finalmente, se analizaron los efectos de la temperatura y la presencia de otras moléculas en fase gas (O₂) sobre la morfología del modelo de nanopartícula soportada a través de simulaciones de dinámica molecular.

Debido al gran número de átomos que constituyen los sistemas a considerar y a la complejidad inherente de los mismos, para la descripción de estos sistemas se llevaron a cabo cálculos basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y de Dinámica Molecular a primeros principios (AIMD), utilizando un termostato Nosé-Hoover a volumen y temperatura constantes [52], [53], [54], [55], [56], [57]. Los sistemas soportados se modelaron a través del software VASP 5.4.4 empleando el funcional de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos (PBEsol) [58] bajo condiciones periódicas. Se utilizó la implementación de Dudarev [59] con la corrección de Hubbard U (DFT+U) y la corrección de dispersión de Grimme D3(bj) [60], [61]. Se empleó un valor de U=3 para los electrones 3d del titanio. Además, se incluyeron los pseudopotenciales PAW (Projector Augmented Wave), así como funciones de onda planas [62], [63] como conjunto base. Se utilizó una energía de corte de 600 eV para la expansión de ondas planas y se consideró como criterio en la convergencia de fuerza 0.01 eV/Å para cada átomo. Para la integración de la zona de Brillouin, se empleó un solo punto K que corresponde con el punto gamma centrado en la zona del Brillouin.

Por otra parte, los cálculos moleculares (NPs libres) se realizaron con el software Gaussian 16 a un nivel de teoría PBE-D3(BJ), esto debido a que involucraron un menor número de átomos y a que el análisis de la trayectoria de reacción requirió cálculos de coordenada intrínseca de reacción que se encuentran implementados en el programa mencionado. Para modelar los átomos de Au y Cu, se emplearon los pseudopotenciales y el conjunto base LANL2DZ, mientras que para C y O se usó el conjunto base Def2tzvp. Los estados de transición se determinaron mediante cálculos de frecuencias vibracionales y la conectividad con intermediarios de reacción se realizó utilizando el método de coordenada intrínseca de reacción.

Como interfaces gráficas se utilizaron los paquetes informáticos Quantum ATK [50], GaussView, Vesta [64] y Avogadro [65].

4 Resultados y Discusión

A continuación, se presentan los resultados de los cálculos computacionales realizados para los modelos de nanopartículas de cobre, así como para las nanopartículas bimetalicas de oro y cobre, tanto libres como soportadas.

4.1 Análisis de la estabilidad de modelos de nanopartículas bimetalicas Au-Cu

Con el propósito de explorar la estabilidad de los cúmulos bimetalicos, se construyeron modelos de cuboctaedros con diferentes morfologías, como núcleo-coraza, aleación y janus, con distintas composiciones relativas en masa de oro y cobre detalladas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición relativa en masa de los cúmulos bimetalicos de oro y cobre.

Au:Cu Teórica	Au:Cu Calculada	Átomos de Au n	Átomos de Cu m
1:1	1:1.08	3	10
1:0.5	1:0.52	5	8
1:0.4	1:0.38	6	7
1:0.25	1:0.28	7	6

Las geometrías optimizadas de dichos modelos se muestran en la Figura 4.1. Se aprecia que la geometría cuboctaédrica apenas experimentó distorsión con la relajación iónica en la mayoría de los modelos, a pesar de que el radio metálico del oro ($r_{Au} = 1.44 \text{ \AA}$) es más grande que el del cobre ($r_{Cu} = 1.28 \text{ \AA}$) [66]. Una situación similar fue presentada por Ghanty et al. [67], sugiriendo que la diferencia en los radios metálicos no es lo suficientemente significativa como para deformar el cúmulo. Sin embargo, el cúmulo Au_3Cu_{10} con morfología de núcleo-coraza mostró una notable distorsión, especialmente notable en la disposición triangular de los átomos de oro en la parte inferior del cúmulo. Esta geometría es comúnmente observada en estudios teóricos de cúmulos de Au_3 [68], [69].

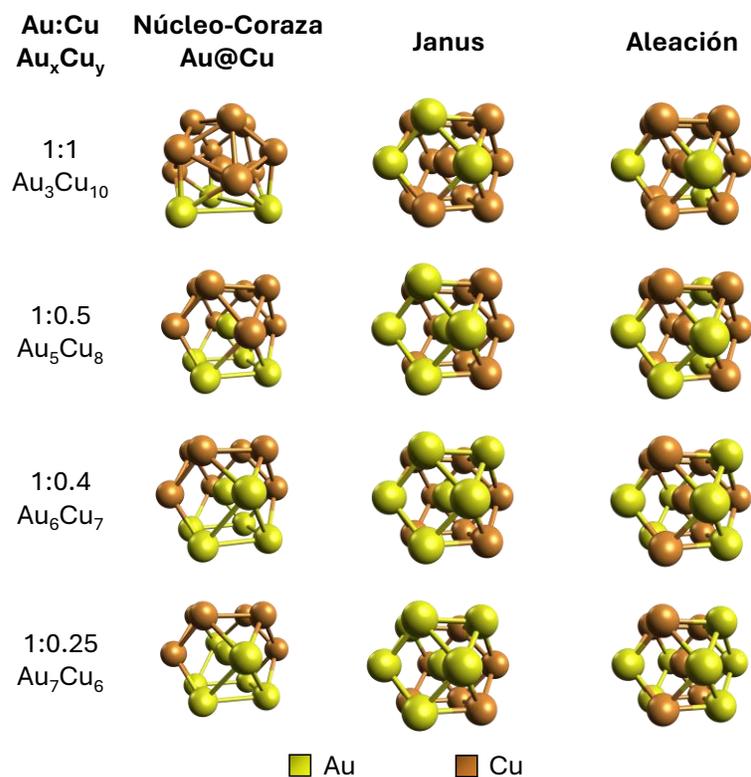


Figura 4.1. Geometría optimizada de los cúmulos metálicos cuboetaedros con diferentes composiciones relativas en masa Au:Cu.

Como criterio de estabilidad se calculó la entalpía de mezclado (ΔH_f) para cada modelo de cúmulo Au_nCu_m, utilizando la ecuación (4.1).

$$\Delta H_f = E_{x_n y_m} - n_i E_{x_{n+m}} - m_i E_{y_{n+m}} \quad (4.1)$$

donde a la energía del cúmulo bimetálico, $E_{x_n y_m}$ ($x = \text{Au}, y = \text{Cu}$), le son restadas las energías de sus contrapartes monometálicas de oro o cobre ($E_{x_{n+m}}, E_{y_{n+m}}$) multiplicadas por sus fracciones atómicas (n_i y m_i) en la BNP, las cuales son calculadas como

$$n_i = m_i = \frac{\text{Número de átomos de Au/Cu en el cúmulo}}{\text{Número de átomos totales en el cúmulo}} \quad (4.2)$$

Los resultados se presentan en la Tabla 4.2. De acuerdo con los valores de entalpías de mezclado, se determinó que las estructuras más estables son aquellas con una morfología tipo núcleo-coraza y una composición $\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$ y Au_7Cu_6 , en las cuales la mezcla de ambos metales resulta ser un proceso exotérmico. En el caso de las estructuras tipo janus y aleación, la estabilidad disminuye a medida que el contenido de cobre es menor, siendo más pronunciada la inestabilidad en la morfología tipo aleación. Dada la estabilidad del cúmulo $\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$, se le determinó mediante cálculos químico-cuánticos su estado electrónico y se estudió la adsorción de moléculas reactivas como O_2 y CO . Además, se analizaron sus propiedades electrónicas y las posibles trayectorias de la reacción de oxidación de CO . Estos aspectos se describen en las secciones siguientes.

Tabla 4.2. Entalpías de mezclado (ΔH_f) en eV de modelos de cúmulos Au-Cu.

Composición Au:Cu	Fórmula Au_nCu_m	ΔH_f (eV)		
		Núcleo-coraza	Janus	Aleación
1:1	$\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$	-1.73	7.28	8.01
1:0.5	Au_5Cu_8	0.17	10.52	20.00
1:0.4	Au_6Cu_7	0.02	13.52	24.29
1:0.25	Au_7Cu_6	-0.17	16.65	28.29

Se exploraron diferentes estados de espín electrónico para el cúmulo bimetalico de oro y cobre, así como para el monometálico de cobre. Los resultados se presentan en la Tabla 4.3 y se expresan en términos de energía relativa, utilizando al estado doblete como estado de referencia. Se detectó que la multiplicidad de espín de los estados basales es de doblete para el cúmulo bimetalico y de cuadruplete para el monometálico, respectivamente. En el caso de la especie bimetalica, la multiplicidad de espín coincide con la del estado basal de cobre, al ser la especie más abundante ($[\text{Ar}]4s^13d^{10}, ^2\text{S}$). En el apéndice (ver enlace de la página 48) se incluye un análisis de orbitales para los estados de alto y bajo espín de los cúmulos metálicos.

Tabla 4.3. Energías relativas al estado doblete en eV para los cúmulos bimetálico ($\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$) y monometálico (Cu_{13}) con multiplicidades de doblete (1 electrón desapareado) y cuadruplete (3 electrones desapareados).

Número de electrones desapareados	1	3	
Energía relativa (eV)	$\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$	0	0.46
	Cu_{13}	0	-0.03

La Figura 4.2 muestra las geometrías optimizadas tanto del cúmulo bimetálico como del monometálico. Se determinaron las distancias de enlace promedio entre átomos de oro (Au-Au), de cobre (Cu-Cu) y entre oro y cobre (Au-Cu) en los cúmulos, considerando únicamente las longitudes menores o iguales a 4 Å y 3 Å, respectivamente. Esto garantiza que se incluyan todos los enlaces con átomos adyacentes para un determinado átomo. En el primer caso (ver Figura 4.2a), las distancias de enlace promedio Au-Au, Cu-Cu y Au-Cu son de 3.82, 2.57 y 2.69 Å, respectivamente, mientras que en el segundo (ver Figura 4.2b), las distancias promedio entre átomos de cobre (Cu-Cu) fueron de 2.60 Å. Se observó que los cambios en las longitudes promedio Cu-Cu entre el cúmulo bimetálico y monometálico fueron del 1.17%.

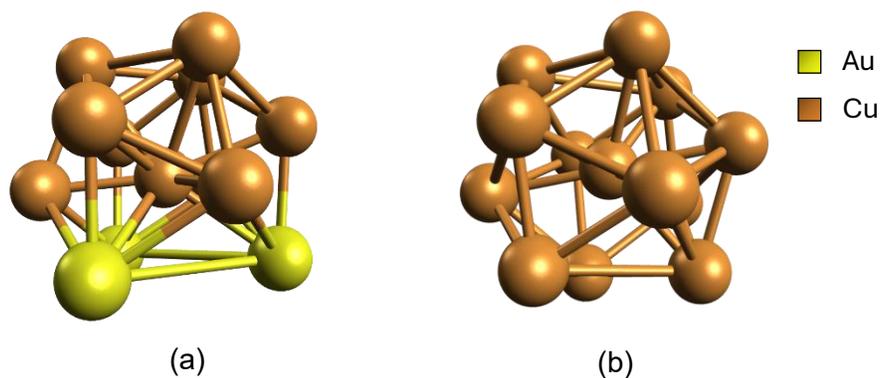


Figura 4.2. Geometría optimizada del cúmulo (a) bimetálico y (b) monometálico.

4.2 Estudio de las posibles trayectorias de la reacción de oxidación de CO sobre los cúmulos de Au-Cu y Cu

Se estudió la posible trayectoria de oxidación del CO sobre el cúmulo bimetálico y monometálico, siguiendo el esquema de reacción ilustrado en la Figura 4.3. Debajo de cada etapa de la reacción se muestra la etiqueta con la que fue nombrada, para identificar a cada una de las estructuras en la discusión de resultados.

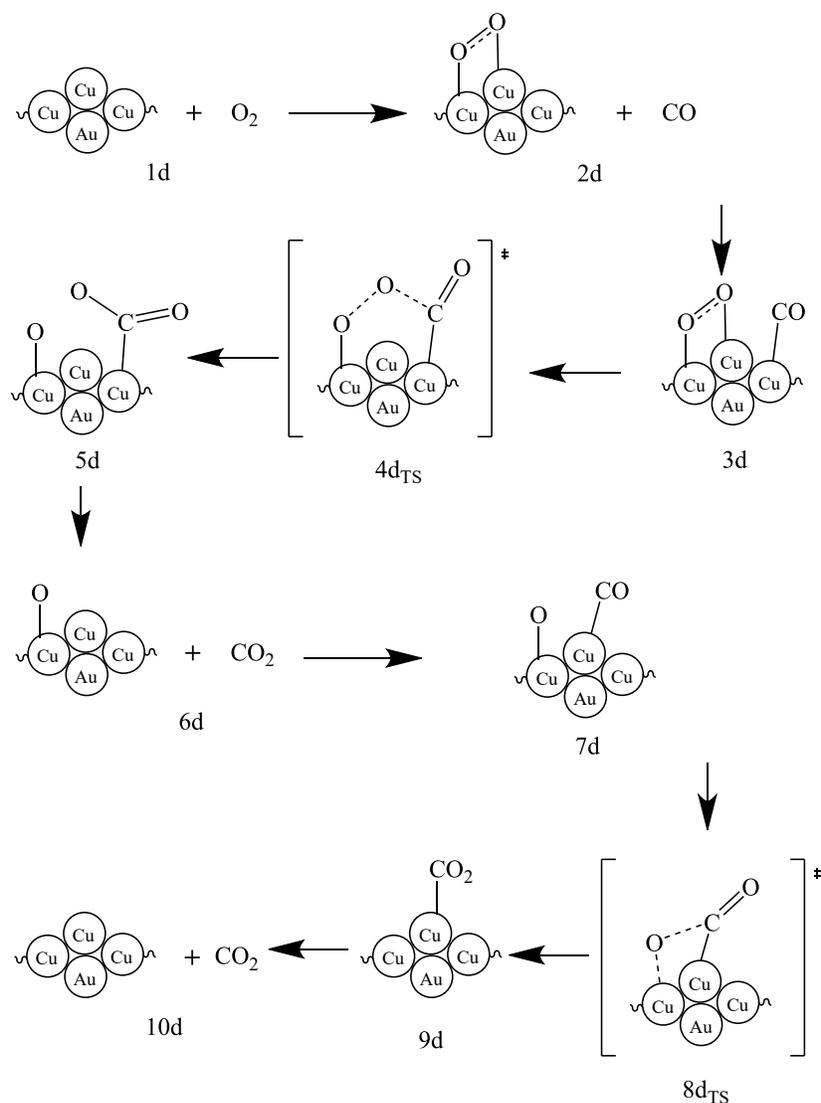


Figura 4.3. Esquema de reacción de oxidación de CO en cúmulos Au-Cu.

En primer lugar, se llevó a cabo un análisis de la adsorción de la molécula de oxígeno, evaluando diversos sitios potenciales mediante un criterio energético. Se

determinó que la quimisorción en ambos modelos es favorecida sobre sitios intersticiales de cobre (ver Figura 4.4). La longitud del enlace O=O se determinó como 1.45 Å y 1.48 Å en el cúmulo bimetalico y monometálico, respectivamente. Dado que ambas distancias superan la del enlace en la molécula libre (1.21 Å) [71], se infirió que el O₂ se adsorbió de forma asociativa, con una activación del enlace O=O mayor en el cúmulo monometálico. Por otra parte, se encontró que la distancia de enlace entre el cúmulo y los átomos de oxígeno fue de 1.97 Å, una medida que se mantuvo constante en ambos casos.

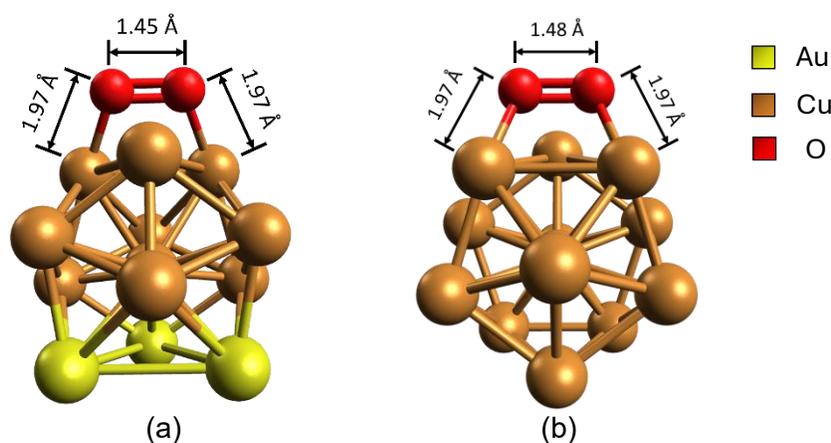


Figura 4.4. Adsorción de la molécula de oxígeno en los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometálico: Comparación de las distancias O=O y cúmulo-O.

Posteriormente se llevó a cabo la coadsorción de la molécula de CO en el cúmulo, revelando una preferencia por la adsorción sobre los átomos de cobre (ver Figura 4.5). En el cúmulo bimetalico, la modificación de la longitud del enlace C≡O no fue significativa, con un cambio del 1.74% en comparación con el valor de la molécula libre (1.13 Å) [72], mientras que en el cúmulo monometálico no hubo alteración. Asimismo, en la coadsorción la longitud de enlace O=O del oxígeno se vio alterada en un 0.69% en el cúmulo de Au-Cu. Por último, se encontró una diferencia del 3.29% en la distancia más cercana entre el cúmulo y el átomo de carbono entre ambos cúmulos, siendo mayor en el monometálico. Además, no se detectaron cambios en las distancias Cu-O de la molécula de oxígeno como resultado de la adsorción de CO.

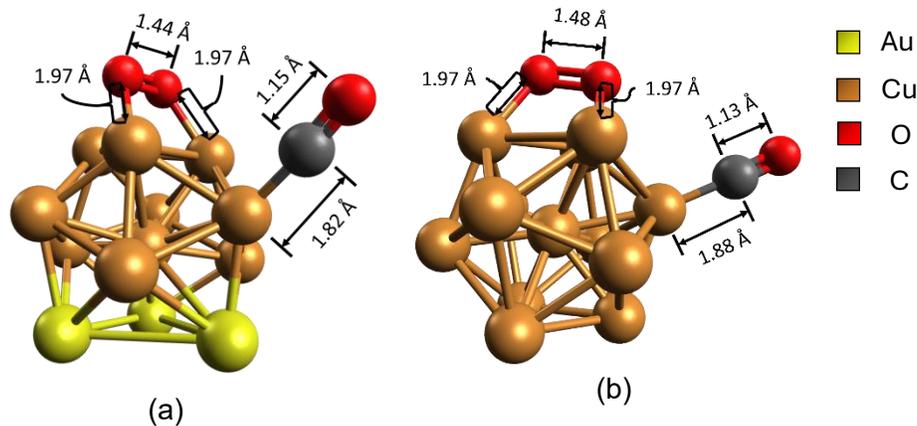


Figura 4.5. Coadsorción de CO en el cúmulo (a) bimetalico y (b) monometalico: Comparación de las distancias O=O, C≡O, cúmulo-O y cúmulo-C.

Las trayectorias de reacción calculadas utilizando el cúmulo monometalico y el bimetalico son mostradas en la Figura 4.6. Las energías en la figura se calcularon tomando como referencia el valor de la energía para la estructura 1d, a la cual se le sumaron las energías de los reactivos y productos libres que se añadieron en los intermediarios posteriores, para fines de mantener la estequiometría correcta a lo largo de cada etapa de reacción. A pesar de que las distancias cúmulo-O son idénticas en ambos tipos de cúmulos, como se ilustra en la Figura 4.4, la interacción de la molécula de oxígeno con el cúmulo de Cu es mayor que con el de Au-Cu (2d). Esto se evidencia por la diferencia en las energías de adsorción entre ambos, la cual asciende a 4 eV, ambas siendo favorables a nivel energético. De manera similar, la energía de adsorción del CO es mayor en el cúmulo de Cu, superando al de Au-Cu por 7.04 eV (3d). Esto coincide con los hallazgos experimentales de BNPs de Au-Cu soportadas sobre gel de sílice, indicando una fuerte interacción entre el CO y los catalizadores con un alto contenido de cobre [47]. Por otra parte, en el cúmulo de Au-Cu, el primer paso de oxidación (de 3d a 5d) se produce superando una barrera de solo 0.52 eV, mientras que el segundo paso de oxidación (de 7d a 9d) muestra una barrera de 0.58 eV, lo que sugiere que este último constituye el paso limitante de la reacción (ver Figura 4.6a). En contraste, las barreras de los estados de transición en el cúmulo de Cu resultan ser 19.4 y 13.3 veces más altas,

respectivamente, que las del cúmulo bimetalico (ver Figura 4.6b). Por lo tanto, a pesar de tener pasos de adsorción termodinámicamente más estables que el cúmulo bimetalico, la reacción sobre cobre enfrenta un alto impedimento cinético debido a las elevadas barreras de los estados de transición.

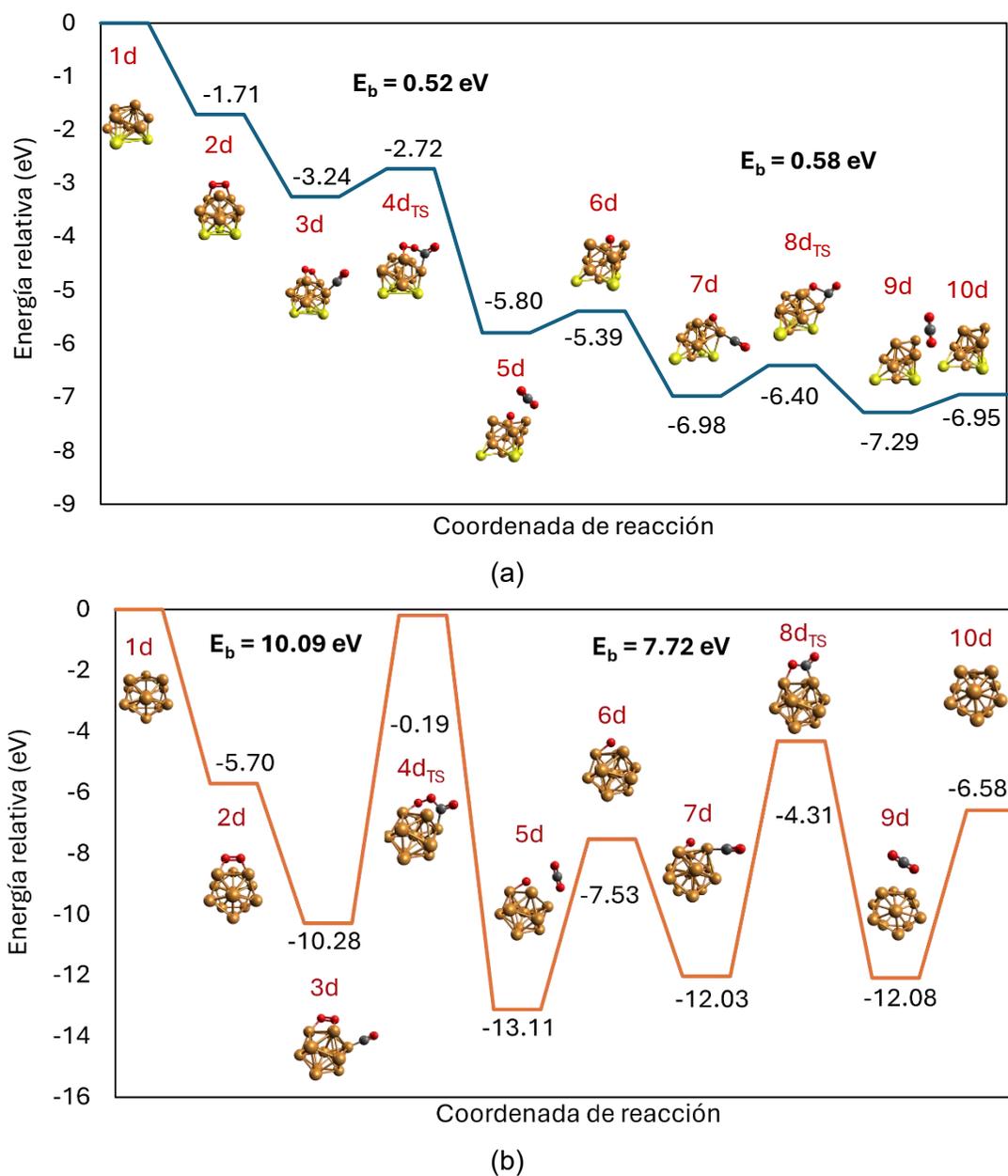


Figura 4.6. Trayectorias de reacción calculadas para la oxidación de CO catalizada por modelos de cúmulos de (a) Au-Cu y (b) Cu. E_b corresponde con las energías correspondientes a las alturas de la barrera de reacción.

A continuación, se muestran las estructuras de los estados de transición para la primera oxidación ($4d_{TS}$) de los cúmulos monometálicos y bimetalicos (ver Figura 4.7). En la sección 1.3.2 se mencionó que en la oxidación de CO catalizada por nanopartículas o cúmulos de oro se postula la formación de un intermediario adsorbido OCOO, del cual se induce la ruptura del enlace peróxido seguida de una oxidación posterior. Se ha analizado la estructura química y la geometría de este intermediario y se ha encontrado que corresponde a una estructura de tipo peréster [51]. Las longitudes de los enlaces O-O en los perésteres t-butilos varían entre 1.46 y 1.49 Å, mientras que las longitudes de los enlaces C=O son generalmente alrededor de 1.18 Å, más cortas en comparación con los ésteres [73]. En ambos cúmulos, la distancia O-O del intermediario cae dentro del rango de longitud mencionado, mientras que la distancia C=O es igual en el cúmulo bimetalico (ver Figura 4.7a) y superada en un 2.54% en el monometalico (ver Figura 4.7b). Por lo tanto, es razonable sugerir la existencia de un intermediario tipo peréster. Por su parte, las distancias entre los cúmulos y los átomos del intermediario experimentaron un aumento, posiblemente debido a la deformación de la geometría.

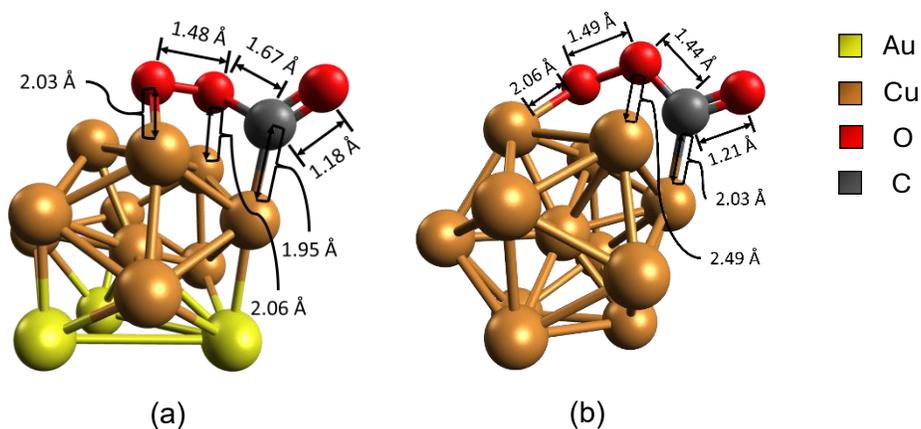


Figura 4.7. Estado de transición de la primera etapa de oxidación de los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometalico: Comparación de las distancias O-O, C-O, C=O, cúmulo-O y cúmulo-C.

Retomando la Figura 4.6, una vez que el peréster se oxida, se forma CO_2 adsorbido (5d) de manera exotérmica, liberando energía. En el cúmulo monometalico, la

energía de reacción ($E_{rxn} = -2.83$ eV) es ligeramente mayor que en el bimetalico ($E_{rxn} = -2.56$ eV). La desorción del producto (6d) requiere una aportación mínima de energía de 0.48 eV para el cúmulo de Au-Cu, mientras que para el de Cu se necesitan 5.58 eV, lo cual es altamente indeseable para el catalizador. Luego, se produce la adsorción de una nueva molécula de CO (7d), que reacciona con el átomo de oxígeno adsorbido, formando las estructuras de transición (8d_{TS}) que conducen a la formación del producto adsorbido (9d). Nuevamente podemos notar la misma tendencia del primer paso de oxidación, con las energías relativas más profundas en el cúmulo de Cu. Sin embargo, en 9d, el cúmulo es solo 0.05 eV más estable que en 8d (ver Figura 4.6b), una diferencia 6.2 veces menor que en su contraparte bimetalica (ver Figura 4.6a). Por último, la desorción del producto de la segunda oxidación (10d) es más endotérmica en el caso monometálico, lo que resulta en un cúmulo con mayor energía en comparación con el bimetalico.

4.3 Análisis del efecto del soporte TiO₂

Una vez analizados los perfiles de reacción de la oxidación en presencia de los cúmulos metálicos, se incorporó el modelo de superficie de titania en la fase anatasa reducida. La supercelda de anatasa reducida se muestra en la Figura 4.8a, y el sitio con una vacante de oxígeno se indica en la Figura 4.8b. La geometría de la superficie se optimizó según se describe en la sección de metodología, lo que incluyó la consideración de un sitio vacante de oxígeno superficial.

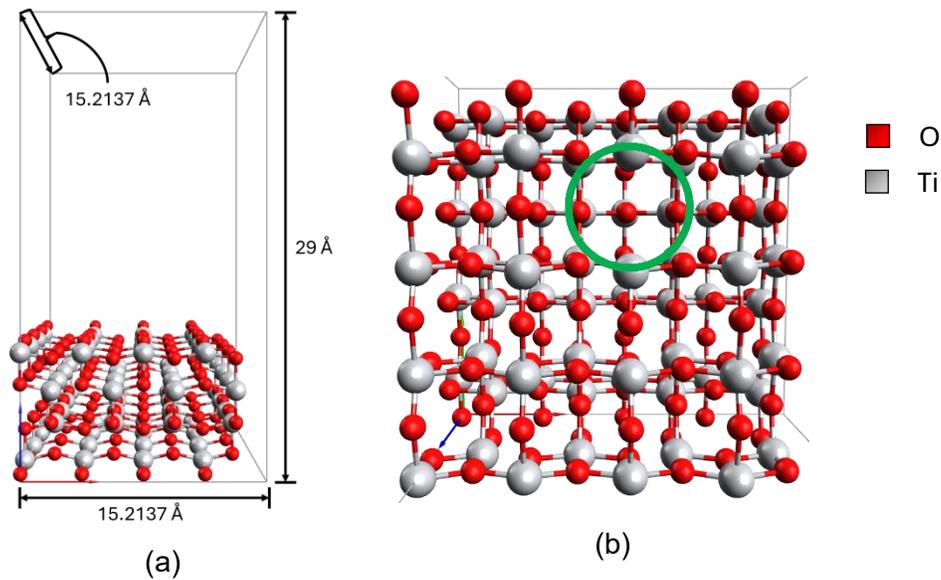


Figura 4.8. (a) Supercelda del modelo de la superficie de titania y (b) sitio de la vacancia de oxígeno.

Con el propósito de establecer la distancia de interacción entre los cúmulos metálicos y el soporte, se varió la distancia entre estos de 3.5 a 2.0 Å y se calculó la energía del sistema utilizando un nivel de teoría PAW-PBEsol/D3(BJ). En la Figura 4.9 se presenta la gráfica de los resultados obtenidos para determinar esta distancia de interacción para el cúmulo de cobre. Se encontró que la distancia de interacción que minimiza la energía del sistema es de 2.5 Å, la cual también se utilizó en los cálculos del modelo del cúmulo bimetálico. Estas estructuras de mínima energía se emplearon para estudiar la adsorción después de optimizar su geometría.

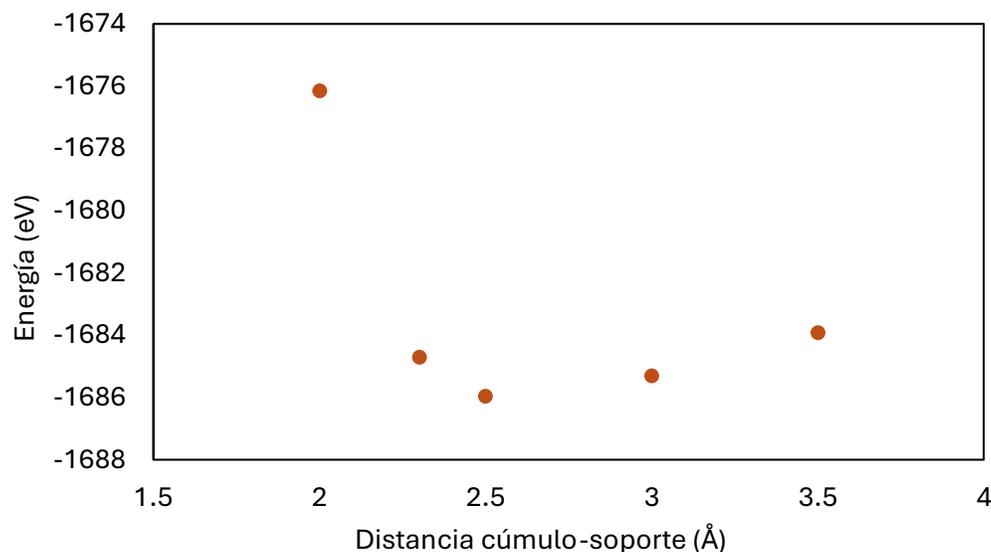


Figura 4.9. Energía del cúmulo de cobre soportado en función de la distancia cúmulo-soporte.

A partir de las estructuras optimizadas de los cúmulos soportados, tanto mono como bimetalicos, se calcularon las energías de adsorción utilizando la siguiente fórmula:

$$\Delta H_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - n_i E_{x_{n+m}} - m_i E_{y_{n+m}} - E_{\text{TiO}_2} - E_{\text{react/prod}}, \quad (4.3)$$

donde E_{total} representa la energía del sistema combinado de soporte-cúmulo-moléculas adsorbidas, los dos términos siguientes, al igual que en la ecuación (4.1), denotan la energía de los cúmulos monometálicos aislados. E_{TiO_2} es la energía de la titania reducida aislada y $E_{\text{react/prod}}$ es la suma de la energía de las moléculas adsorbidas aisladas.

En la Figura 4.10a se muestra el resultado de la adsorción del cúmulo de cobre sobre la superficie de titania, acompañado de la energía de adsorción correspondiente. Uno de los cambios más notables es la reducción en la longitud promedio del enlace Cu-Cu, la cual se establece en 2.34 Å, menor que la del cúmulo sin soportar (2.60 Å). Este fenómeno refleja la visible deformación experimentada por el cúmulo de cobre al interactuar con el soporte.

Para estudiar las consecuencias de las interacciones cúmulo-soporte, se analizaron las distancias promedio entre los átomos del cúmulo adyacentes a la superficie y los átomos de titanio y oxígeno de esta última. Se estableció como criterio considerar, para cada átomo del cúmulo cercano a la titania, únicamente la distancia al átomo de titanio y al de oxígeno más cercanos. De esta forma, se encontró que las distancias promedio Cu-Ti y Cu-O son de 3.00 y 2.34 Å, respectivamente. Además, se identificó la formación de tres posibles complejos Cu-O-Cu, con un ángulo promedio de 62.98° (ver Figura 4.10b). Sin embargo, solamente uno coincide con los datos de la literatura (distancia de enlace Cu-O = 1.90 Å y ángulo Cu-O-Cu = 87°) [74], presentando distancias de enlace Cu-O de 1.92 y 1.96 Å, y un ángulo Cu-O-Cu de 80.10° (ver triángulo azul de la Figura 4.10b).

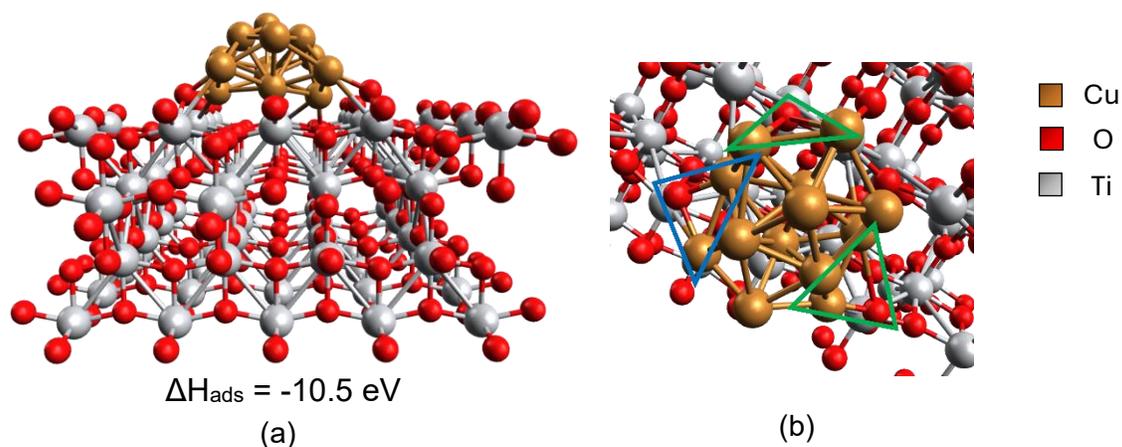


Figura 4.10. (a) Cúmulo monometálico de cobre adsorbido sobre la titania reducida y (b) los posibles complejos Cu-O-Cu formados.

Posteriormente, se evaluaron dos modos de interacción entre el cúmulo y la superficie para identificar el modo preferente de adsorción (ver Figura 4.11). Los cálculos de energía de adsorción revelaron una fuerte interacción del cobre con la superficie de titania reducida, con una energía de adsorción de -6.3 eV. Este hallazgo coincide con el mayor carácter oxofílico del cobre en comparación con el oro [75], lo que lo predispone a interactuar con la superficie de dióxido de titanio. En cúmulos con menor contenido de cobre soportados sobre ceria, se observó una

tendencia similar, evidenciando una interacción destacada entre el cobre y el soporte en lugar de con los átomos de oro [42].

Las distancias de enlace promedio Au-Au, Cu-Cu y Au-Cu del cúmulo en la Figura 4.11a fueron 3.63, 2.44 y 2.58 Å, respectivamente, mientras que en la Figura 4.11b fueron 3.11, 2.46 y 2.58 Å. Al comparar estos resultados con las distancias promedio Au-Au y Cu-Cu del cúmulo bimetalico sin soportar (3.82 y 2.57 Å, respectivamente), se observa que las interacciones Au-soporte deformaron más el cúmulo en la interfase (ver Figura 4.11b) que las interacciones Cu-soporte (ver Figura 4.11a). Por otro lado, en la Figura 4.11a, se observaron distancias promedio de 2.94 Å para Cu-Ti y 2.55 Å para Cu-O. En contraste, en la Figura 4.11b, las distancias promedio fueron de 2.70 Å para Au-Ti y 2.64 Å para Au-O. La disparidad en las distancias Cu-O y Au-O podría atribuirse a la energía de adsorción predominante del soporte en interacción con la fase de cobre del cúmulo bimetalico.

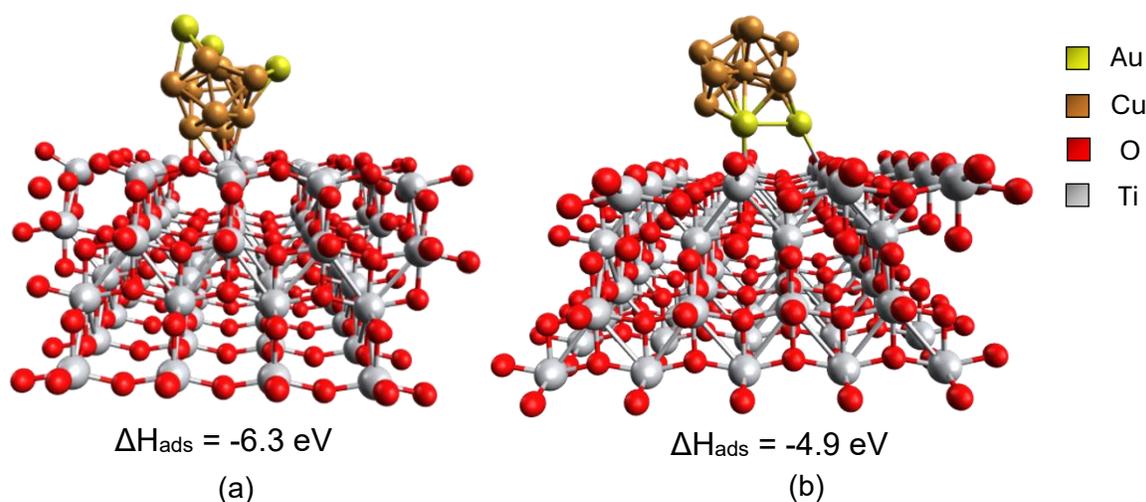


Figura 4.11. Cúmulo bimetalico adsorbido en la titania reducida con interacciones (a) Cu-soporte y (b) Au-soporte.

Posteriormente, se llevó a cabo un análisis de cargas de Bader para identificar los sitios potenciales de adsorción de la molécula de oxígeno para los sistemas bimetalico y monometalico. En el caso del primero, se optó por el sistema de la Figura 4.11a debido a su energía de adsorción más favorable. Dada la alta

electronegatividad y la presencia de pares de electrones libres en la molécula de oxígeno, se espera que tienda a interactuar con sitios deficientes de carga. Por lo tanto, para los sistemas de este trabajo, tales sitios corresponden a los átomos de cobre y titanio. La figura siguiente muestra los sitios evaluados, destacando los tres con la carga positiva más alta, junto con sus respectivos valores. En el sistema bimetalico (ver Figura 4.12a), se descartó la posibilidad de adsorción en los átomos etiquetados como Cu7 y Cu8, ya que se priorizó la proximidad a los átomos de titanio. Se seleccionó el átomo indicado como Cu6 ya que está cercano a la vacancia de oxígeno y está más expuesto a la superficie. Además, de manera comparativa se evaluó la adsorción en el átomo de oro etiquetado como Au1. En contraste, para el sistema monometálico (ver Figura 4.12b), se eligió el átomo Cu2 debido a que presenta la mayor carga positiva.

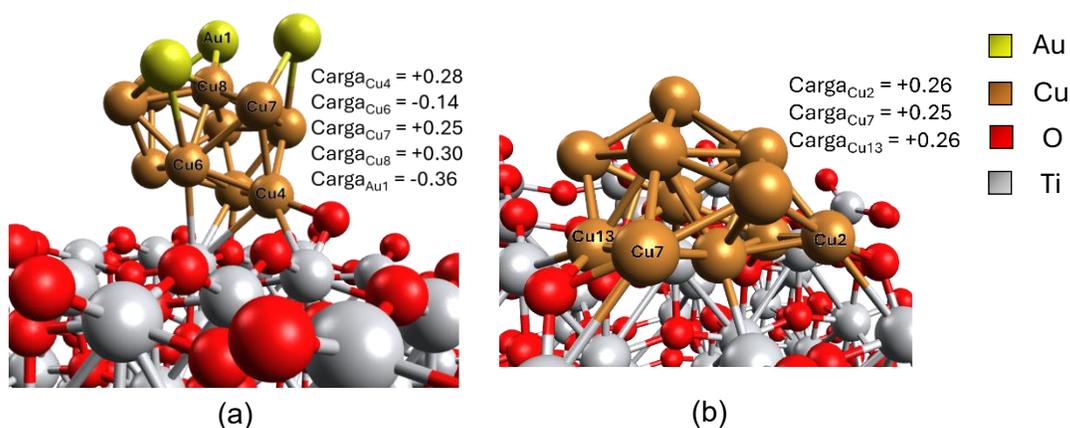


Figura 4.12. Sitios óptimos de adsorción de O₂ en los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometálico identificados mediante análisis de cargas de Bader.

Las tres geometrías generadas se optimizaron y se determinó que la adsorción de oxígeno fue favorecida en un sitio cercano a la interfase entre el cúmulo y la vacancia de oxígeno del soporte en el sistema bimetalico (ver Figura 4.13a), mientras que en el sistema monometálico se adsorbió en la superficie del cúmulo (ver Figura 4.13b). En ambos casos, el oxígeno mostró una preferencia a posicionarse de manera casi perpendicular sobre la superficie, en contraste con lo observado en los cúmulos no soportados, donde la molécula se adsorbió de manera

paralela a esta. Por otro lado, la adsorción en el sitio Au1 del sistema bimetalico resultó menos favorable que en el sitio de cobre, con una energía de adsorción de -8.4 eV. Esto confirmó lo esperado de los sitios de oro [39], por lo que se omitió su análisis posterior.

Es evidente que, aunque el sistema monometálico de la Figura 4.10a muestra una energía de adsorción 1.7 veces más alta que la del sistema bimetalico de la Figura 4.11a, la energía de adsorción de O₂ resulta comparablemente similar en ambos casos. Además, se consiguió una mayor elongación del enlace O=O y una mayor cercanía de la molécula de oxígeno al cúmulo en el sistema bimetalico, posiblemente como resultado del efecto sinérgico de ambos metales. Al comparar estos resultados con los de sus contrapartes no soportadas, se nota que, mientras que en el sistema bimetalico la longitud O=O se mantuvo similar a la del cúmulo no soportado (1.45 Å), en el sistema monometálico disminuyó (1.48 Å). Por otra parte, la distancia cúmulo-O disminuyó en ambos casos respecto a los cúmulos no soportados (1.97 Å), siendo esta disminución más pronunciada en el sistema bimetalico.

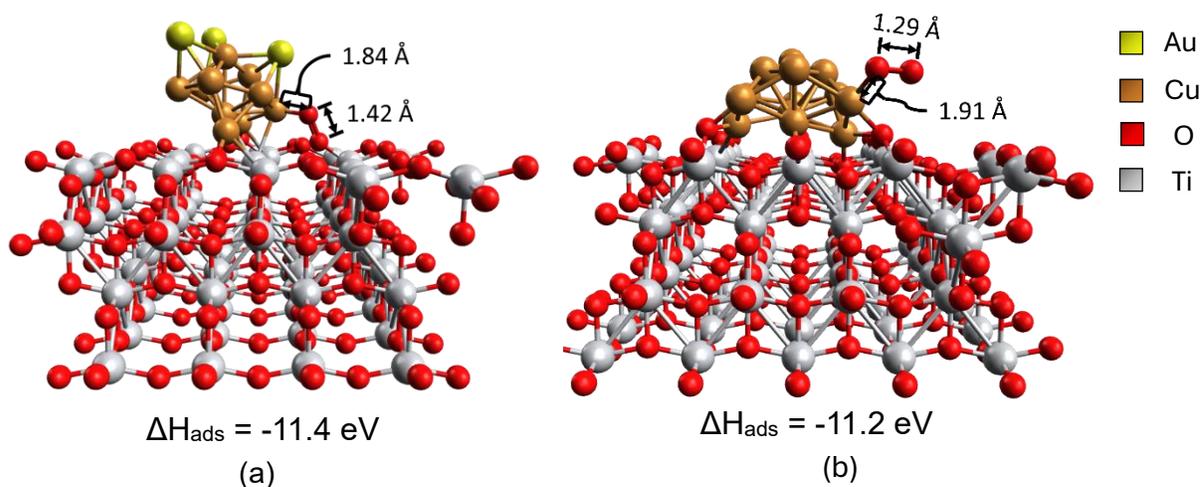


Figura 4.13. Adsorción de la molécula de oxígeno en los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometálico soportados en titanía reducida: Comparación de las distancias O=O y cúmulo-O.

Para determinar la adsorción del monóxido de carbono, se realizó una búsqueda de los sitios abundantes en carga, dado que el CO presenta una polarización hacia el oxígeno, confiriéndole un carácter electrófilo al carbono. Por lo tanto, en los sistemas estudiados, se favorece la adsorción en los átomos de oxígeno y oro. En la Figura 4.14 se muestran todos los sitios abordados para los sistemas soportados, incluidos aquellos tres que poseen la mayor carga negativa. En el caso bimetalico, se examinó la adsorción de CO en el átomo Au3, ya que, aunque no posee la carga más negativa, es el más cercano al O₂ adsorbido. También se consideraron los átomos de cobre Cu2 y Cu4 para evaluar si se favorece un mecanismo Mars-van Krevelen con un átomo de oxígeno del soporte. Por su parte, en el sistema monometálico se evaluaron los sitios Cu2 y Cu7.

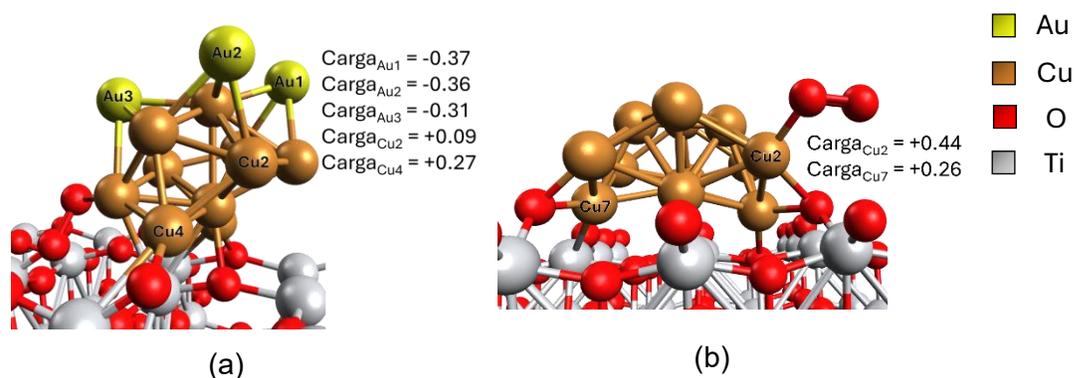


Figura 4.14. Sitios óptimos de adsorción de CO en los cúmulos (a) bimetalico y (b) monometálico identificados mediante análisis de cargas de Bader.

Al estudiar los sitios de adsorción, se debe considerar la energía de los productos, ya que, sin importar lo favorable que sea la adsorción de los reactivos, si los productos formados en la oxidación no son más estables, la reacción no se favorecerá energéticamente. Por lo tanto, se evaluó la energía del sistema con CO₂ adsorbido formado a partir de los distintos modos de adsorción de los reactivos. Para el análisis de cada sitio, se presentan en la siguiente tabla las energías de adsorción de todos los casos evaluados. En ella se resalta que, aunque la adsorción del CO (3d) en el átomo Cu2 es más favorable, la formación del CO₂ (5d) es más estable cuando el CO se adsorbe en el sitio Au3. En el sistema monometálico, la

adsorción de CO en los sitios Cu2 y Cu7 lleva a la formación de productos estables, siendo el primero más favorecido.

Tabla 4.4. Energía de adsorción de todos los sitios explorados en la reacción de oxidación de CO para los sistemas bimetálico y monometálico.

Cúmulo	Sitio de adsorción	Paso de reacción			
		1d	2d	3d	5d
Bimetálico	Cu-Soporte	-6.3			
	Au-Soporte	-4.9			
	Au1		-8.4		
	Cu6		-11.4		
	Au3			-14.3	-17.6
	Cu2			-14.5	-13.5
	Cu4			-13.6	-11.0
Monometálico	Cu-Soporte	-10.5			
	Cu2		-11.2	-13.2	-17.1
	Cu7			-12.5	-12.8

Con base a la explicación anterior, se prefirió la adsorción de CO en el sitio Au3 del cúmulo bimetálico (ver Figura 4.15a) y en el sitio Cu2 del cúmulo monometálico (ver Figura 4.15a). En comparación con sus contrapartes sin soporte, la elongación del enlace $C\equiv O$ no fue significativa en el primero, mientras que en el segundo aumentó un 3.45%. Lo mismo ocurrió con las distancias cúmulo-C, que aumentaron en relación con los casos sin soporte. El resultado más notable se observó en el cúmulo monometálico, donde se produjo la elongación del enlace del O_2 , posiblemente debido a su proximidad con el átomo de carbono electrofílico. De hecho, las longitudes $C=O$ y $O-O$ son muy similares a las de los perésteres, lo que sugiere la posible formación de un intermediario de ese tipo. Por otro lado, en el caso bimetálico, la adsorción de CO tuvo poco efecto en los enlaces cúmulo-O y $O=O$ del O_2 .

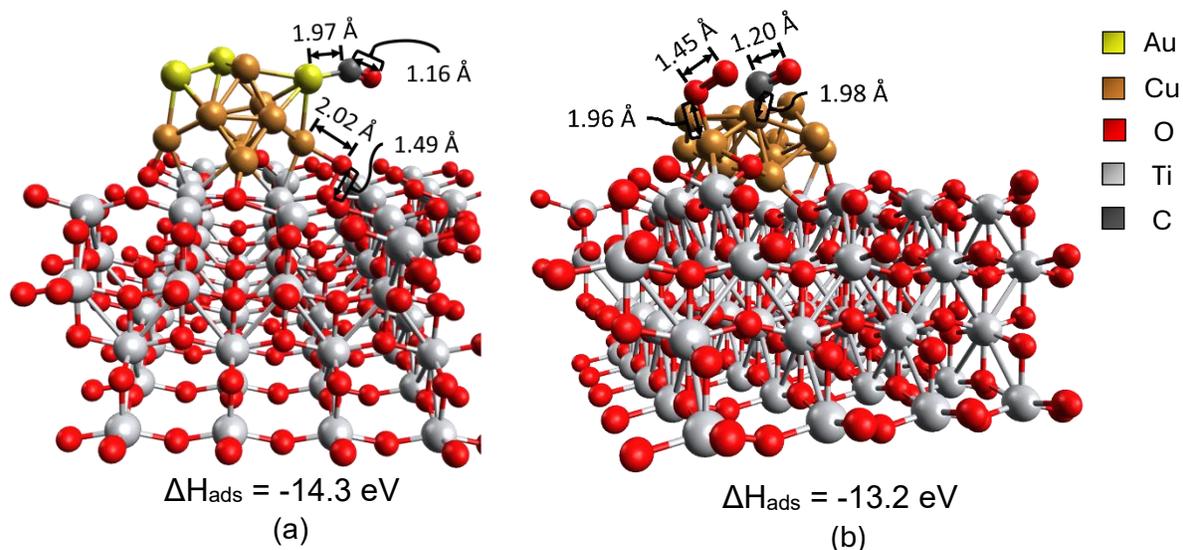


Figura 4.15. Coadsorción de CO en los cúmulos (a) bimetalítico y (b) monometalítico soportados en titania reducida: Comparación de las distancias O=O, C≡O, cúmulo-O y cúmulo-C.

A continuación, se estudiaron los intermediarios de reacción para el primer paso de oxidación, que implican la adsorción de las moléculas de O_2 y CO en los cúmulos soportados, como se muestra en la Figura 4.16. De los resultados obtenidos, en general se encontró una mayor estabilidad de los intermediarios de reacción para el material $\text{Au}_3\text{Cu}_{10}/\text{TiO}_2$. En el sistema monometalítico (ver Figura 4.16b) los resultados sugieren que la reacción sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, donde la oxidación de CO ocurre en la superficie de cobre. En contraste, en el caso bimetalítico (ver Figura 4.16a), la adsorción del O_2 y el CO se favorece en la interfase cobre-soporte y en un sitio de oro, respectivamente. Una vez que se adsorbe la molécula de oxígeno, la elongación del enlace O-O es más notable en el caso del cúmulo Au-Cu (distancia O-O de 1.43 Å) en comparación con el de Cu (distancia O-O de 1.29 Å), por lo que se propone que la activación de O_2 es más efectiva en la estructura bimetalítica.

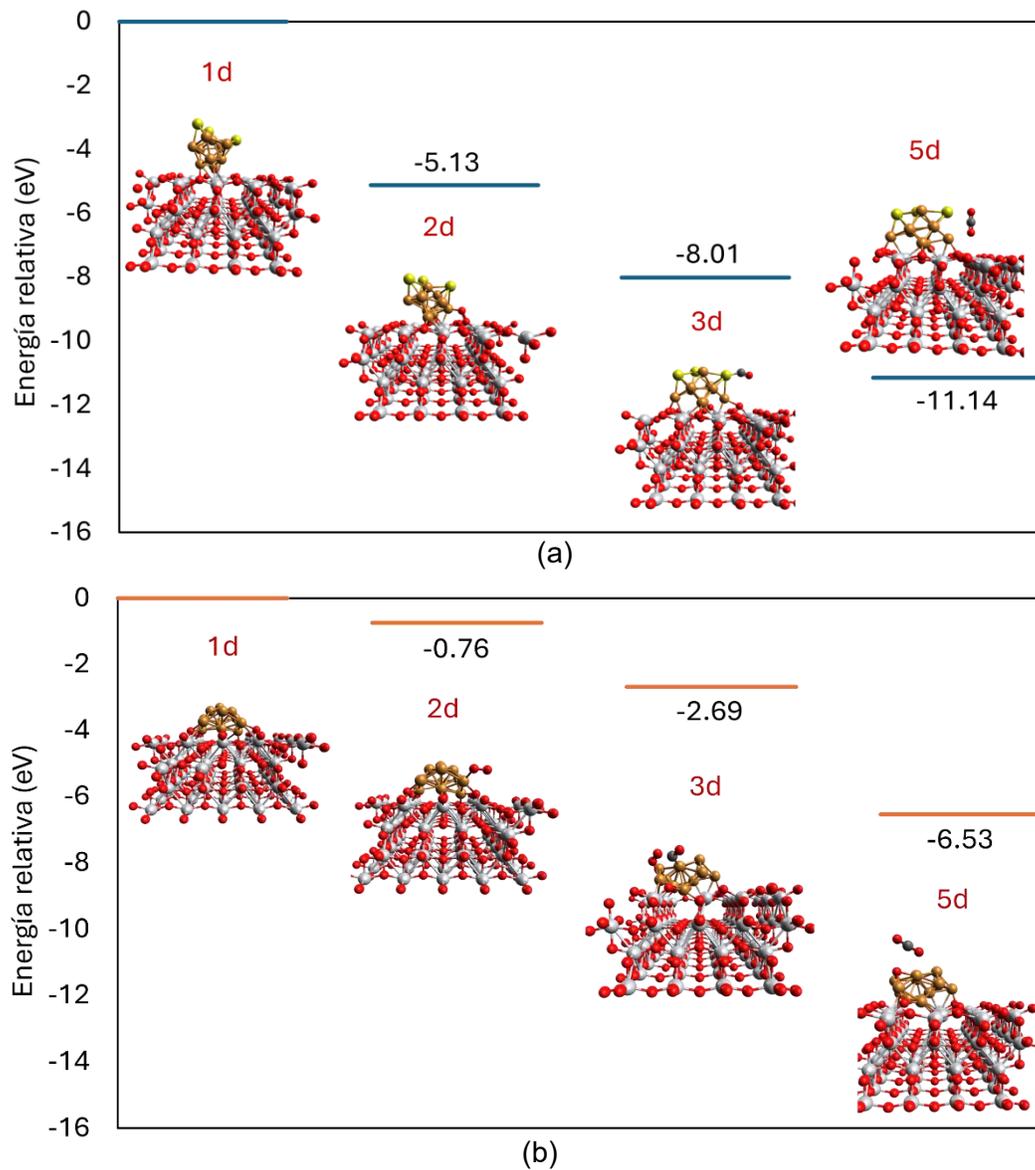
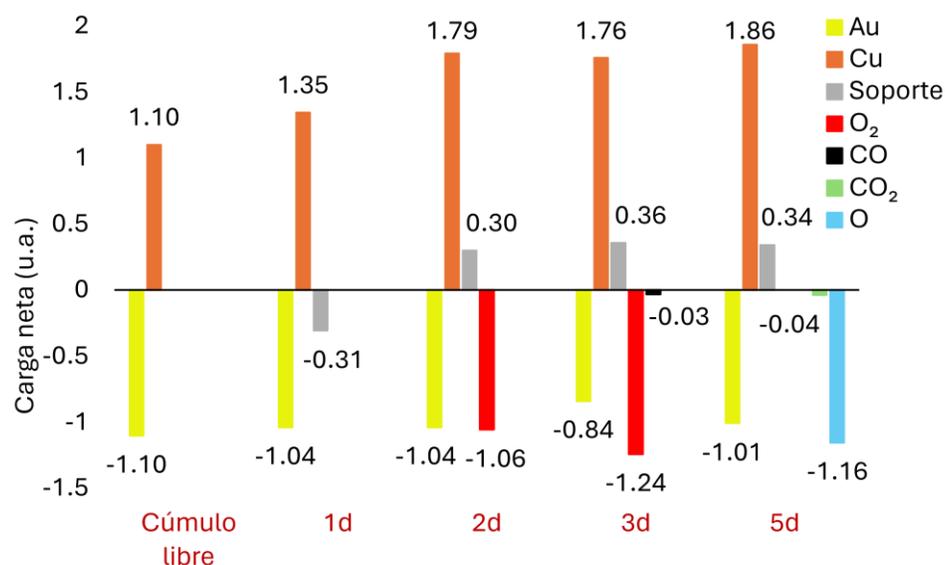


Figura 4.16. Diagramas de energía de los intermediarios de reacción para la primera etapa de oxidación en los cúmulos: (a) bimetalico y (b) cobre soportado en titania reducida.

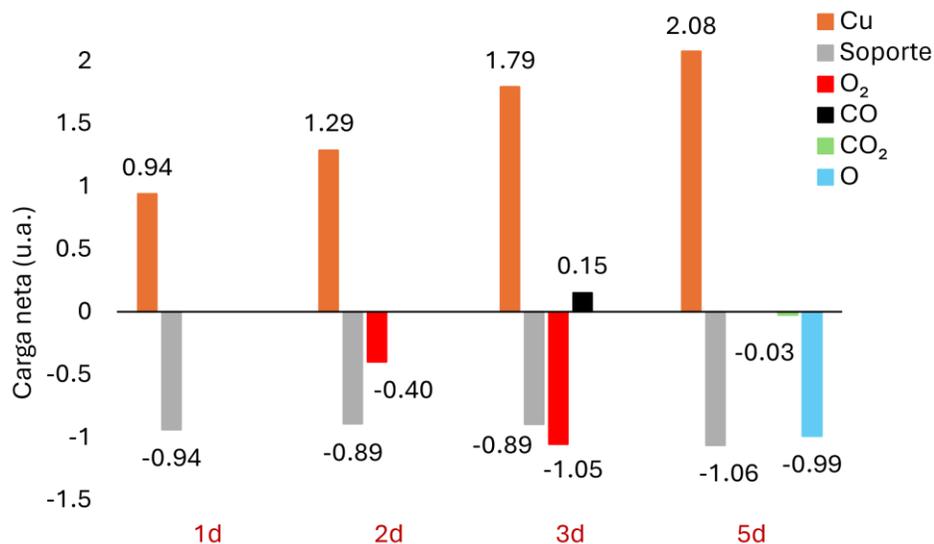
Con el propósito de analizar posibles efectos de transferencia de carga metal-soporte en los modelos de materiales catalíticos, se calcularon las cargas de Bader y los resultados se presentan a continuación.

4.4 Análisis de cargas de Bader

El análisis de las cargas de Bader para los sistemas cúmulo-soporte interactuando con las moléculas de O₂ y CO se muestran en la Figura 4.17.



(a)



(b)

Figura 4.17. Cargas de Bader en unidades atómicas de los intermediarios de reacción para la primera etapa de oxidación en (a) el cúmulo de Au₃Cu₁₀ y (b) el cúmulo de Cu₁₃ adsorbidos sobre la superficie de titania reducida.

Primeramente, se determinó que, al adsorber el cúmulo de cobre, la titania exhibió una acumulación de carga debido a la transferencia de carga desde el cobre (ver 1d en la Figura 4.17b) y a la presencia de la vacancia de oxígeno en la superficie. Esta acumulación de carga prácticamente no cambia a lo largo del proceso de oxidación de CO, lo que sugiere que el soporte no participa en la reacción. Por otro lado, dado que la reacción se da principalmente en sitios de cobre, este sostiene la activación del O₂.

Por comparación, en el sistema bimetálico no soportado el cobre dona carga (1.1) a los átomos de oro (-1.1) cuando se combinan en la morfología de núcleo-coraza. Este fenómeno persiste una vez que el cúmulo bimetálico está soportado (ver 1d en la Figura 4.17a), donde se encontró que el cobre dona carga tanto al oro como al soporte reducido. Un análisis más detallado revela que los átomos de cobre más cercanos a los oxígenos del soporte, que están cargados negativamente, son los responsables de esta transferencia de carga. Estos átomos facilitan la transferencia de carga entre titanio y cobre, favoreciendo las interacciones coulombicas entre el cobre y el oxígeno de la red cristalina del soporte [76].

Este fenómeno se determinó entre el átomo Cu1 y el sitio Ti11 de la superficie, donde el Cu1 reduce al titanio a través del oxígeno O90 (ver Figura 4.18). Un fenómeno similar se ha detectado con cúmulos de oro; sin embargo, la interacción metal-oxígeno es más débil en oro que con cobre [77].

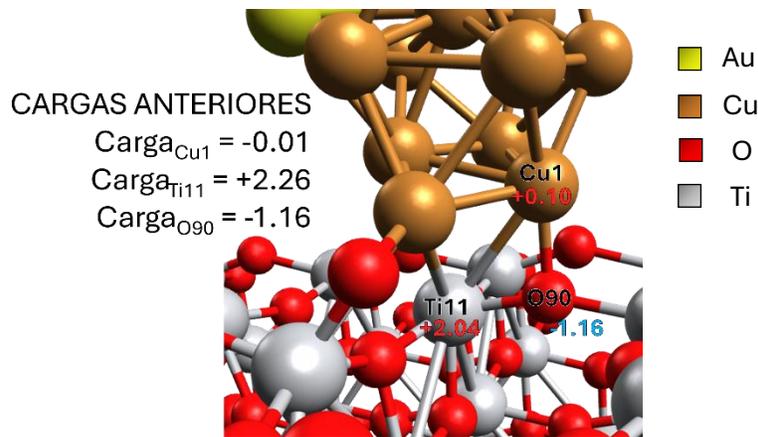


Figura 4.18. Transferencia de carga entre los átomos de la interfase metal-soporte del cúmulo bimetalico.

Posteriormente, para el sistema bimetalico, se determinó que la molécula de oxígeno (ver 2d en la Figura 4.17a) se adsorbe en la interfase metal-soporte y se activa mediante la donación de carga hacia el orbital π_{2p}^* de antienlace del O_2 , principalmente desde el soporte, formando una especie tipo peróxido y debilitando el enlace $O=O$ [78]. En el caso monometálico (ver 2d en la Figura 4.17a), dado que la adsorción ocurre completamente en la superficie del cúmulo de cobre, la activación del O_2 es menos favorecida, lo que resulta en una menor elongación del enlace $O=O$ en comparación con el caso bimetalico (ver Figura 4.4). Además, en ambos casos se aprecia la oxidación del cobre (ver Figura 4.17a y b).

En cuanto a la coadsorción de CO , se encontró que en el cúmulo monometálico (ver 3d en la Figura 4.17b), el cobre pierde carga durante este proceso e incluso durante la posterior formación de CO_2 , mientras que el soporte prácticamente no participa en la transferencia de carga. Esta transferencia de carga incrementa la activación del enlace de oxígeno, favoreciendo la formación de un intermediario tipo peréster, como se observó en el cúmulo no soportado [79]. Esto sugiere que el cobre también facilita la oxidación del CO mediante su propia oxidación, actuando como un repositorio de carga.

En el caso del cúmulo bimetalico (ver 3d en la Figura 4.17a) se produce una transferencia de carga poco significativa (0.03) desde el soporte y ambos metales

en el cúmulo hacia la molécula de CO, sugiriendo una interacción débil. Esto se refleja en las pequeñas modificaciones de la distancia C=O (ver Figura 4.15a). En contraste, el oro y la molécula de oxígeno experimentan una oxidación y reducción, respectivamente. Al analizar las cargas de Bader sobre cada átomo, se encontró que el átomo de oro en contacto con el CO perdió aproximadamente la misma cantidad de carga que ganó uno de los átomos del O₂ (~0.15), lo que resultó en una mayor elongación del enlace O=O. Esto sugiere que la estabilidad del intermediario 3d en la Figura 4.16a se debió en gran medida a la transferencia de carga del oro que promueve, de manera indirecta una acumulación de carga en el O₂. No obstante, aún después de este proceso ese átomo de oro conserva un exceso de carga (-0.17).

Por último, en cuanto a la adsorción del producto de oxidación CO₂ en el cúmulo bimetalico (ver 5d en la Figura 4.17a), el cobre transfiere carga al oro, restaurándolo casi por completo a su estado original, mientras el soporte permanece oxidado. En el caso monometalico (ver 5d en la Figura 4.17b), el cobre se oxida debido a la presencia del átomo de oxígeno y el soporte experimenta una ligera reducción.

Dada la participación del soporte en los procesos de transferencia de carga, determinada en los intermediarios de reacción formados durante el primer ciclo de oxidación en el material bimetalico, se propone que la oxidación pudiera ocurrir a través del mecanismo de Mars-van Krevelen.

4.5 Efecto de la oxidación del cobre del cúmulo bimetalico en la adsorción de CO

Tal como se mencionó brevemente en la introducción, en estudios previos se ha reportado la formación de las especies Cu₂O y CuO, donde el CO se adsorbe en sitios de Cu⁺ o Cu⁰. Cuando se utilizan materiales basados en Cu₂O como catalizadores de oxidación, se ha encontrado que las especies de Cu²⁺ son más activas en la oxidación de CO que el cobre monovalente, siguiendo un mecanismo de Mars-Van Krevelen. Estos resultados sugieren que las nanopartículas

bimetálicas de Au-Cu soportadas en titania muestran una mayor actividad catalítica cuando la fase activa del catalizador es el óxido de cobre.

Por lo tanto, se exploró la oxidación del cúmulo bimetálico mediante una simulación de dinámica molecular a primeros principios, elevando la temperatura de 300 a 500 K. Una vez alcanzada la convergencia térmica, se optimizó la geometría resultante tanto en ausencia como en presencia de CO. En primer lugar, se puede notar que la exposición del cúmulo a un ambiente oxidante induce la oxidación del cobre (ver Figura 4.19a). Además, la adsorción de CO se favorece energéticamente ($\Delta H_{\text{adsCO}} = -1.72 \text{ eV}$, ver Figura 4.19b), provocando una ligera elongación del enlace C=O y una disminución de la distancia entre el cúmulo y el CO en comparación con el sistema no oxidado de la Figura 4.15a.

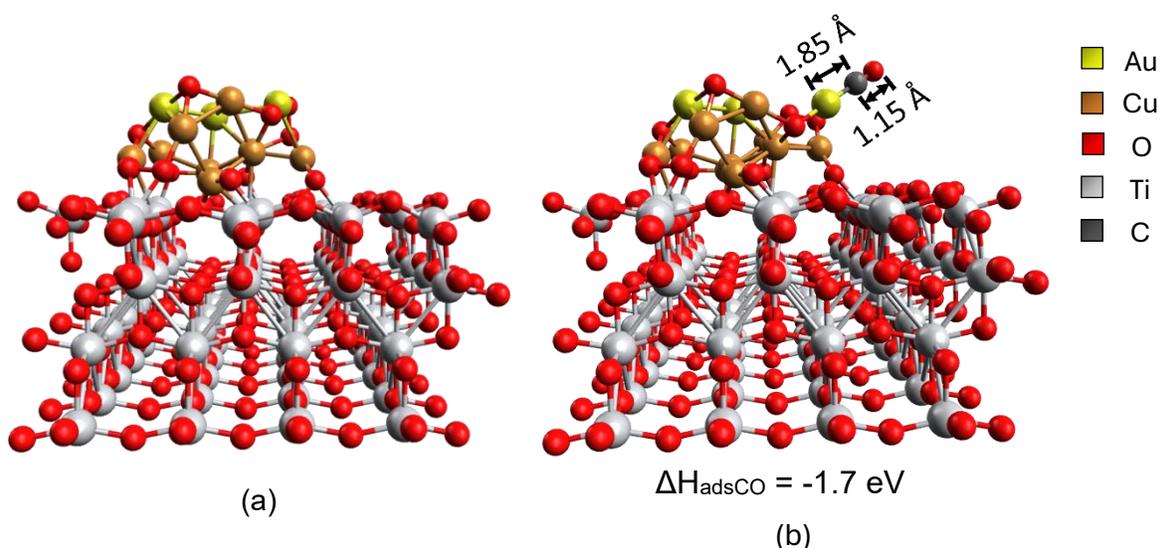


Figura 4.19. (a) Cúmulo bimetálico oxidado soportado en titania reducida y su (b) adsorción de CO.

Es interesante notar que, en el catalizador no oxidado, el átomo de oro al que está unido el CO tiene una carga de -0.16 y está coordinado con 4 átomos metálicos, con distancias de enlace Au-C de 1.97 Å y C=O de 1.16 Å. Por otro lado, en el catalizador oxidado, este átomo de oro adquiere una carga positiva (0.39) y tiende a separarse del cúmulo para interactuar solo con un átomo de oxígeno, con una

distancia de enlace Au-O de 1.94 Å. De hecho, el carácter iónico de la interacción Au-O también favorece la formación de la especie catiónica de oro. Además, se observa un fortalecimiento de la interacción Au-CO, con una distancia de enlace reducida a 1.87 Å y una distancia de enlace C=O similar a la de la estructura no oxidada, aunque con una elongación del enlace en comparación con el CO libre.

Considerando lo mencionado anteriormente y al comparar ambos sistemas, se identifica en el material oxidado el fenómeno de retrodonación π del metal al CO a través de la interacción entre el orbital 4d del metal y el orbital π^* del CO. Se sabe que el CO como ligante es un donador tipo σ y aceptor tipo π . Por lo tanto, si el efecto de retrodonación tipo π es insignificante, el CO tenderá a separarse. Por otro lado, cuando este efecto es significativo y el metal al que está enlazado actúa como una base débil, el carbono del CO es susceptible a un ataque nucleofílico, en este caso por una especie tipo óxido, lo que conduce a la formación de CO₂. Este fenómeno podría explicar el efecto sinérgico en la actividad catalítica detectado en el material bimetalico, cuando la fase activa es óxido de cobre durante la oxidación del CO.

5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación computacional se analizó la estabilidad de modelos de nanopartículas de cobre y bimetalicas de oro y cobre, así como las posibles trayectorias de reacción de la oxidación del CO catalizadas por estas estas estructuras, tanto libres como soportadas en titania, a través de cálculos a primeros principios.

Primeramente, se determinó que el modelo de nanopartícula bimetalica más estable corresponde al cúmulo Au_3Cu_{10} , con una morfología tipo núcleo-coraza y una relación de masa relativa de Au:Cu de 1:1. En el modelo de cúmulo libre, el cual exhibió un estado basal de baja multiplicidad, se identificaron como sitios preferentes para la adsorción de las moléculas de O_2 y CO, respectivamente, los sitios de cobre superficiales o en la interfase Cu-Au. Esto se puede atribuir al carácter oxofílico del cobre. En cuanto a la reactividad de dicho cúmulo en la oxidación de CO, se encontró que la trayectoria de reacción más favorable implica la formación de un intermediario tipo peréster.

Tras comparar las trayectorias de reacción de los cúmulos libres, se encontró que la oxidación se facilita en el cúmulo bimetalico. Esto se evidencia en las barreras de reacción para la primera y segunda oxidación, las cuales son 19.4 y 13.3 veces más bajas en el cúmulo bimetalico en comparación con el cúmulo de cobre.

En el caso de los cúmulos bimetalicos soportados sobre la titania, se encontró que el modo preferente de adsorción del cúmulo es cuando el cobre interactúa con la superficie de TiO_2 . Comparativamente, se detectó una mayor estabilidad de los intermediarios de reacción en el material bimetalico soportado en contraposición al monometalico. Para el sistema monometalico, se determinó que la reacción sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, donde la oxidación de CO ocurre en la superficie de cobre. En este sentido, el cobre sustenta tanto la activación del O_2 como la oxidación del CO, funcionando como un repositorio de carga.

Por otro lado, en el material bimetalico, se observa que la adsorción del O_2 se favorece en la interfase cobre-soporte, mientras que la del CO ocurre en un sitio de

oro, el cual sostiene el proceso de oxidación. Además, se encontró que la activación del enlace O-O en la molécula de O₂ es más efectiva en la estructura bimetalica y se facilita mediante la transferencia de carga desde el soporte y el cobre. La presencia de oro indirectamente favoreció la adsorción del O₂ en la interfase, resultando en una energía de adsorción significativamente mayor en comparación con el sistema monometálico. Al formarse el producto CO₂, el cobre transfiere carga al oro, como lo hizo inicialmente. A lo largo de la coadsorción de las moléculas reactivas CO y O₂ y la oxidación, el cobre dona carga a estas moléculas reactivas, resultando con deficiencia de carga. En general, el soporte participa donando carga a lo largo del proceso de oxidación, lo que sugiere que la reacción ocurre a través del mecanismo de Mars Van Krevelen.

Por último, al exponer el cúmulo bimetalico a condiciones oxidantes, se encontró que la oxidación del cobre disminuye la energía de adsorción del CO con respecto a la estructura no oxidada. Además, en el material oxidado se identificó el fenómeno de retrodonación π del metal al CO, lo cual pudiera facilitar su oxidación y podría explicar el efecto sinérgico en la actividad catalítica que exhibe el material bimetalico cuando la fase activa en la oxidación de CO es óxido de cobre.

Al analizar inicialmente el efecto de combinar ambos metales Au y Cu sin considerar el soporte, se observó que esto altera la estructura electrónica del cúmulo metálico. La presencia de oro favorece una configuración de bajo espín (doblete) para los cúmulos estudiados, lo que contribuye a reducir la altura de las barreras de oxidación y potencialmente aumenta la actividad catalítica. En segundo lugar, cuando el oro está presente en el cúmulo, el soporte participa en procesos de transferencia de carga junto con los metales del cúmulo, lo que promueve la activación de la molécula de oxígeno y la oxidación del CO. Estos efectos de transferencia de carga también podrían explicar el efecto sinérgico observado en la actividad catalítica del material bimetalico cuando el óxido de cobre es la fase activa. Por lo tanto, se sugiere que la transferencia de carga metal-CO puede ser un descriptor de la reactividad química para este tipo de materiales catalíticos. Estudios previos han encontrado que este posible descriptor sigue la misma tendencia que

la actividad catalítica de nanopartículas compuestas por distintos metales de transición soportadas en titania [80]. Sin embargo, como perspectiva del presente trabajo, se continuará la colaboración con el grupo experimental para analizar la posible relación de este descriptor con la actividad catalítica, y se continuará realizando los cálculos computacionales de las estructuras de transición.

6 Apéndice

Las geometrías optimizadas de cada una de las estructuras se encuentran en el repositorio público del sitio: https://github.com/luislaresrgl/oxidacionCO_AuCu.git

7 Referencias Bibliográficas

- [1] WEC, “World Energy Resources 2016,” *World Energy Council 2016*, pp. 6–46, 2016, Accessed: Feb. 08, 2021. [Online]. Available: www.worldenergy.org
- [2] R. Hannappel, “The impact of global warming on the automotive industry,” *AIP Conf Proc*, vol. 1871, no. 1, p. 060001, Aug. 2017, doi: 10.1063/1.4996530.
- [3] A. Berger and Ch. Tricot, “The greenhouse effect,” *Surv Geophys*, vol. 13, no. 6, pp. 523–549, 1992, doi: 10.1007/BF01904998.
- [4] J. S. Daniel and S. Solomon, “On the climate forcing of carbon monoxide,” *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 103, no. D11, pp. 13249–13260, Jun. 1998, doi: <https://doi.org/10.1029/98JD00822>.
- [5] M. T. Kleinman, “CARBON MONOXIDE,” in *Environmental Toxicants*, 2020, pp. 455–486. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119438922.ch12>.
- [6] C. Mattiuzzi and G. Lippi, “Worldwide epidemiology of carbon monoxide poisoning,” *Hum Exp Toxicol*, vol. 39, no. 4, pp. 387–392, Dec. 2019, doi: 10.1177/0960327119891214.
- [7] I. Dincer and M. A. Rosen, “Sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems,” *Energy for Sustainable Development*, vol. 15, no. 2, pp. 137–146, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.03.006>.
- [8] E. Kritsanaviparkporn, F. M. Baena-Moreno, and T. R. Reina, “Catalytic Converters for Vehicle Exhaust: Fundamental Aspects and Technology Overview for Newcomers to the Field,” *Chemistry (Easton)*, vol. 3, no. 2, pp. 630–646, May 2021, doi: 10.3390/chemistry3020044.
- [9] Y. Zhang, R. W. Cattrall, I. D. McKelvie, and S. D. Kolev, “Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters,” *Gold Bull*, vol. 44, no. 3, pp. 145–153, 2011, doi: 10.1007/s13404-011-0025-6.
- [10] J. P. Ngorot Kembo *et al.*, “A review of catalytic oxidation of carbon monoxide over different catalysts with an emphasis on hopcalite catalysts,” *New Journal of Chemistry*, vol. 47, no. 44, pp. 20222–20247, 2023, doi: 10.1039/D3NJ03074A.
- [11] S. Royer and D. Duprez, “Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides,” *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 24–65, Jan. 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>.

- [12] D. Widmann and R. J. Behm, "Activation of Molecular Oxygen and the Nature of the Active Oxygen Species for CO Oxidation on Oxide Supported Au Catalysts," *Acc Chem Res*, vol. 47, no. 3, pp. 740–749, Mar. 2014, doi: 10.1021/ar400203e.
- [13] M. Haruta, "Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides," *CATTECH*, vol. 6, no. 3, pp. 102–115, 2002, doi: 10.1023/A:1020181423055.
- [14] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂," *J Phys Chem B*, vol. 106, no. 31, pp. 7634–7642, Aug. 2002, doi: 10.1021/jp0144810.
- [15] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, and B. Delmon, "Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄," *J Catal*, vol. 144, no. 1, pp. 175–192, 1993, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322>.
- [16] M. Haruta, H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, and F. Delannay, "Fine Structure of Novel Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 44, T. Inui, Ed., Elsevier, 1989, pp. 33–42. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)61278-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)61278-7).
- [17] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, and R. J. Behm, "CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—'Inert' and 'Active' Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction," *J Catal*, vol. 197, no. 1, pp. 113–122, 2001, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3069>.
- [18] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, and M. Haruta, "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation," *Catal Letters*, vol. 44, no. 1, pp. 83–87, 1997, doi: 10.1023/A:1018925008633.
- [19] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase," *J Am Chem Soc*, vol. 118, no. 28, pp. 6716–6723, Jan. 1996, doi: 10.1021/ja954172l.
- [20] G. Pacchioni, "Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 6, pp. 1737–1757, 2013, doi: 10.1039/C2CP43731G.

- [21] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 1999.
- [22] F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, and T. P. and N. Godbert, "Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art," in *Titanium Dioxide*, D. Yang, Ed., Rijeka: IntechOpen, 2018, p. Ch. 3. doi: 10.5772/intechopen.74244.
- [23] A. Jain *et al.*, "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation," *APL Mater*, vol. 1, no. 1, p. 011002, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4812323.
- [24] E. F. Heald and C. W. Weiss, "Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions," *American Mineralogist*, vol. 57, no. 1–2, pp. 10–23, Feb. 1972.
- [25] A. A. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂," vol. 82, no. 7–8, pp. 717–728, 1997, doi: doi:10.2138/am-1997-7-809.
- [26] R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, and K. Jiratova, "TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity," *Appl Surf Sci*, vol. 265, pp. 309–316, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.001>.
- [27] X.-Q. Gong and A. Selloni, "Reactivity of Anatase TiO₂ Nanoparticles: The Role of the Minority (001) Surface," *J Phys Chem B*, vol. 109, no. 42, pp. 19560–19562, Oct. 2005, doi: 10.1021/jp055311g.
- [28] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. R. Henry, and C. Louis, "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea," *J Catal*, vol. 222, no. 2, pp. 357–367, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.005>.
- [29] A. E. Torres, J. Rodríguez-Pineda, and R. Zanella, "Relevance of Dispersion and the Electronic Spin in the DFT + U Approach for the Description of Pristine and Defective TiO₂ Anatase," *ACS Omega*, vol. 6, no. 36, pp. 23170–23180, Sep. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02761.
- [30] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni, "Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems," *Int J Quantum Chem*, vol. 114, no. 1, pp. 14–49, Jan. 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/qua.24521>.

- [31] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, and C. Bannwarth, "Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods," *Chem Rev*, vol. 116, no. 9, pp. 5105–5154, May 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00533.
- [32] A. Alshammari and V. N. Kalevaru, "Supported gold nanoparticles as promising catalysts," *Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts*, pp. 57–81, 2016.
- [33] A. S. Wörz, U. Heiz, F. Cinquini, and G. Pacchioni, "Charging of Au Atoms on TiO₂ Thin Films from CO Vibrational Spectroscopy and DFT Calculations," *J Phys Chem B*, vol. 109, no. 39, pp. 18418–18426, Oct. 2005, doi: 10.1021/jp054093o.
- [34] C. Louis, "Gold Nanoparticles: Recent Advances in CO Oxidation," in *Nanoparticles and Catalysis*, 2007, pp. 475–503. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527621323.ch15>.
- [35] U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, and M. Arenz, "Factors in gold nanocatalysis: oxidation of CO in the non-scalable size regime," *Top Catal*, vol. 44, no. 1, pp. 145–158, 2007, doi: 10.1007/s11244-007-0288-6.
- [36] J.-X. Liu, I. A. W. Filot, Y. Su, B. Zijlstra, and E. J. M. Hensen, "Optimum Particle Size for Gold-Catalyzed CO Oxidation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 15, pp. 8327–8340, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b12711.
- [37] P. Konova, A. Naydenov, Cv. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, and T. Tabakova, "Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation," *J Mol Catal A Chem*, vol. 213, no. 2, pp. 235–240, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.021>.
- [38] F. Yang, M. S. Chen, and D. W. Goodman, "Sintering of Au Particles Supported on TiO₂(110) during CO Oxidation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 1, pp. 254–260, Jan. 2009, doi: 10.1021/jp807865w.
- [39] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, and Y. Iwasawa, "Active Oxygen Species and Mechanism for Low-Temperature CO Oxidation Reaction on a TiO₂-Supported Au Catalyst Prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Titanium Hydroxide," *J Catal*, vol. 185, no. 2, pp. 252–264, 1999, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2517>.

- [40] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C.-Y. Mou, and T. Zhang, "Au–Cu alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation," *Chemical communications*, no. 27, pp. 3187–3189, 2008.
- [41] A. Sandoval, C. Louis, and R. Zanella, "Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au–Cu/TiO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation with urea," *Appl Catal B*, vol. 140–141, pp. 363–377, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.039>.
- [42] L. Zhang, H. Y. Kim, and G. Henkelman, "CO Oxidation at the Au–Cu Interface of Bimetallic Nanoclusters Supported on CeO₂(111)," *J Phys Chem Lett*, vol. 4, no. 17, pp. 2943–2947, Sep. 2013, doi: 10.1021/jz401524d.
- [43] P. Liu and J. K. Nørskov, "Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 17, pp. 3814–3818, 2001, doi: 10.1039/B103525H.
- [44] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles," *Chem Rev*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, Mar. 2008, doi: 10.1021/cr040090g.
- [45] G. Guisbiers, S. Mejia-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, R. L. Whetten, and M. José-Yacamán, "Gold–Copper Nano-Alloy, 'Tumbaga', in the Era of Nano: Phase Diagram and Segregation," *Nano Lett*, vol. 14, no. 11, pp. 6718–6726, Nov. 2014, doi: 10.1021/nl503584q.
- [46] Y. Tsuda, J. S. Gueriba, H. Ueta, W. A. Diño, M. Kurahashi, and M. Okada, "Probing Copper and Copper–Gold Alloy Surfaces with Space-Quantized Oxygen Molecular Beam," *JACS Au*, vol. 2, no. 8, pp. 1839–1847, Aug. 2022, doi: 10.1021/jacsau.2c00156.
- [47] X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D.-S. Su, and C.-Y. Mou, "Au–Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios," *Catal Today*, vol. 160, no. 1, pp. 103–108, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.019>.
- [48] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C.-Y. Mou, and T. Zhang, "Au–Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation," *Chemical Communications*, no. 27, pp. 3187–3189, 2008, doi: 10.1039/B804362K.
- [49] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys Rev B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.558.

- [50] D. Stradi, L. Jelver, S. Smidstrup, and K. Stokbro, "Method for determining optimal supercell representation of interfaces," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 18, p. 185901, May 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa66f3.
- [51] U. O. Molina Tenreyra, R. H. Mojica Molina, and A. E. Torres Hernández, "Au-Ru nanoparticles in catalysis, analysis from first-principles calculations," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 15, no. 29, pp. 1e–21e, Feb. 2022, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2022.29.69700.
- [52] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [53] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev Mod Phys*, vol. 61, no. 3, pp. 689–746, Jul. 1989, doi: 10.1103/RevModPhys.61.689.
- [54] S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *J Chem Phys*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, Jul. 1984, doi: 10.1063/1.447334.
- [55] N. Shuichi, "Constant Temperature Molecular Dynamics Methods," *Progress of Theoretical Physics Supplement*, vol. 103, pp. 1–46, Jan. 1991, doi: 10.1143/PTPS.103.1.
- [56] W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys Rev A (Coll Park)*, vol. 31, no. 3, pp. 1695–1697, Mar. 1985, doi: 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [57] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Elsevier, 2023.
- [58] J. P. Perdew *et al.*, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Phys Rev Lett*, vol. 100, no. 13, p. 136406, Apr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [59] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," *Phys Rev B*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [60] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *J Chem Phys*, vol. 132, no. 15, p. 154104, Apr. 2010, doi: 10.1063/1.3382344.

- [61] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," *J Comput Chem*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465, May 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [62] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys Rev B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [63] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys Rev B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, Jan. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [64] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J Appl Crystallogr*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [65] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform," *J Cheminform*, vol. 4, no. 1, p. 17, 2012, doi: 10.1186/1758-2946-4-17.
- [66] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [67] T. K. Ghanty, A. Banerjee, and A. Chakrabarti, "Structures and the Electronic Properties of Au₁₉X Clusters (X = Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, and Ag)," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 20–27, Jan. 2010, doi: 10.1021/jp906400t.
- [68] H. Grönbeck and W. Andreoni, "Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties," *Chem Phys*, vol. 262, no. 1, pp. 1–14, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00294-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00294-9).
- [69] A. M. Joshi, M. H. Tucker, W. N. Delgass, and K. T. Thomson, "CO adsorption on pure and binary-alloy gold clusters: A quantum chemical study," *J Chem Phys*, vol. 125, no. 19, p. 194707, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2375094.
- [70] J. A. Ascencio, H. B. Liu, U. Pal, A. Medina, and Z. L. Wang, "Transmission electron microscopy and theoretical analysis of AuCu nanoparticles: Atomic distribution and dynamic behavior," *Microsc Res Tech*, vol. 69, no. 7, pp. 522–530, Jul. 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/jemt.20321>.
- [71] K. P. Huber and G. Herzberg, "Constants of diatomic molecules," in *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic*

Molecules, K. P. Huber and G. Herzberg, Eds., Boston, MA: Springer US, 1979, pp. 8–689. doi: 10.1007/978-1-4757-0961-2_2.

- [72] F. Lovas *et al.*, “Diatomic spectral database.”
- [73] M. Locklear and P. H. Dussault, “The Chemistry of Peresters,” *European J Org Chem*, vol. 2020, no. 31, pp. 4814–4840, Aug. 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000386>.
- [74] G. Dutta *et al.*, “An asymmetric dinuclear copper(II) complex with phenoxo and acetate bridges: Synthesis, structure and magnetic studies,” *Polyhedron*, vol. 30, no. 2, pp. 293–298, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.10.029>.
- [75] K. P. Kepp, “A Quantitative Scale of Oxophilicity and Thiophilicity,” *Inorg Chem*, vol. 55, no. 18, pp. 9461–9470, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01702.
- [76] A. M. Joshi, W. N. Delgass, and K. T. Thomson, “Adsorption of Copper Clusters in TS-1 Pores: Ti versus Si and Gold versus Copper,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 32, pp. 11888–11896, Aug. 2007, doi: 10.1021/jp0707079.
- [77] A. M. Joshi, W. N. Delgass, and K. T. Thomson, “Adsorption of Small Au_n (n = 1–5) and Au–Pd Clusters Inside the TS-1 and S-1 Pores,” *J Phys Chem B*, vol. 110, no. 33, pp. 16439–16451, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp061754o.
- [78] L. Padilla-Campos, “Theoretical investigation of the adsorption of oxygen on small copper clusters,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 815, no. 1–3, pp. 63–69, 2007.
- [79] C. Liu *et al.*, “CO Self-Promoting Oxidation on Nanosized Gold Clusters: Triangular Au₃ Active Site and CO Induced O–O Scission,” *J Am Chem Soc*, vol. 135, no. 7, pp. 2583–2595, Feb. 2013, doi: 10.1021/ja309460v.
- [80] R. Camposeco, A. E. Torres, and R. Zanella, “Influence of the Preparation Method of Au, Pd, Pt, and Rh/TiO₂ Nanostructures and Their Catalytic Activity on the CO Oxidation at Low Temperature,” *Top Catal*, vol. 65, no. 7, pp. 798–816, 2022, doi: 10.1007/s11244-022-01607-4.