UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA PROCESOS: CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

DESARROLLO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Au-Ni Y Au-Co SOPORTADOS PARA REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CO Y COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

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

PRESENTA:
M. en I. Q. MIGUEL ALEXIS HELLMER SUÁREZ

TUTOR PRICIPAL:
Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA, ICAT-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:
Dr. LUCIANO ANTONIO GÓMEZ CORTÉS, IF-UNAM
Dr. RUBÉN MENDOZA CRUZ, IIM-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, 05 DE FEBRERO DE 2025

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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. José Manuel Saniger Blesa

Secretario: Dr. Luis Cedeño Caero

1 er. Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

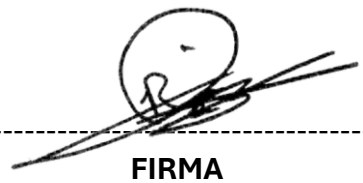
2 do. Vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego

3 er. Vocal: Dra. Margarita Rivera Hernández

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Zanella Specia



FIRMA

Agradecimientos:

A los proyectos por el presupuesto otorgado para la realización de la tesis:

I. PAPIIT-DGAPA-UNAM, IN104022 "Elucidación de los sitios activos en catalizadores bimetálicos soportados para reacciones de oxidación en fase gas"
II. CONAHCYT, Convocatoria Ciencia Básica 2017-2018, A1-S-18269 "Entendiendo a los catalizadores bimetálicos soportados en condiciones dinámicas de reacción"
III. PAPIIT-DGAPA-UNAM, IN104925 "Catalizadores bimetálicos para reacciones de oxidación total o de producción de hidrógeno, ¿es posible sustituir parcial o totalmente los metales nobles?"

A los laboratorios e institutos por facilitar material e instrumentación:

I. Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT-UNAM.
II. Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT-UNAM.
III. Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM.
IV. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, del Instituto Politécnico Nacional, IPN.
V. Instituto de Física de la UNAM.

En especial, con aprecio y admiración, a los y las doctoras por el gran apoyo compartiendo su tiempo, conocimientos, experiencias, orientación, consejos y amistad:

- Dr. Rodolfo Zanella Specia (director de la presente tesis)
- Dr. Rubén Mendoza Cruz (miembro del comité tutoral)
- Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés (miembro del comité tutoral)
- Dr. Benjamín Portales Martínez (investigador del CICATA unidad Legaria, IPN)
- Dr. Diego Daniel González Araiza (postdoctorante del ICAT)
- Dr. Roberto Camposeco Solís (postdoctorante del ICAT)
- Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón (técnica académica del UNICAT-UNAM)
- M. en C. Viridiana Maturano Rojas (técnica académica del ICAT)
- Dra. Selene Rubí Islas Sánchez (técnica académica del ICAT)

CONTENIDO

CONTENIDO

Índice de figuras y tablas *IV*

Lista de siglas y términos *IX*

Resumen **XI**

1 Introducción *1*

2 Antecedentes, hipótesis y objetivos *4*

2.1 Crisis ambiental de los últimos 10 años *6*
2.2 Abatimiento de COV y CO *8*
2.3 Oxidación catalítica y materiales empleados para promover esta reacción *12*
2.3.1 Requerimientos del material catalítico para la oxidación completa de CO y propano
2.4 Propiedades catalíticas de sistemas Au-Co y Au-Ni *16*
2.4.1 Oro
2.4.2 Cobalto
2.4.3 Níquel
2.4.4 Interacción Au-Co
2.4.5 Interacción Au-Ni
2.5 Rol del soporte en la actividad catalítica *21*
2.5.1 TiO_2
2.5.2 Al_2O_3
2.6 Síntesis de materiales catalíticos *23*
2.7 Estudio de catalizadores en condiciones de reacción *25*
2.8 Hipótesis *29*
2.9 Objetivos *30*

3 Metodología *31*

3.1 Síntesis de los sistemas Au-Co y Au-Ni *32*
3.2 Caracterización *33*
3.2.1 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (SEM/EDX) utilizando un microscopio electrónico de barrido
3.2.2 Adsorción-desorción de N_2
3.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)
3.2.4 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis)
3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
3.2.6 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS)
3.2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa infrarroja por transformada de Fourier (DRIFTS)
3.3 Evaluación catalítica *36*
3.3.1 Oxidación de CO
3.3.2 Oxidación de propano
3.3.3 Pruebas de estabilidad

3.3.4 *Operando* DRIFTS-MS

4 Resultados y discusión para el sistema Au-Co ***40***

4.1 Pruebas catalíticas y caracterización *42*
4.1.1 Pruebas catalíticas
4.1.1.1 Oxidación de propano
4.1.1.2 Oxidación de CO
4.1.2 Caracterización
4.1.2.1 Análisis morfológico
4.1.2.2 Reducibilidad de las nanopartículas de Au y Co
4.1.2.3 Análisis superficial
4.1.2.4 Pruebas de estabilidad en la oxidación de propano
4.1.3 DRIFTS-MS *operando* para la oxidación de propano
4.2 Actividad y ruta catalítica para la oxidación de propano *75*
4.2.1 Comparación del desempeño catalítico
4.2.2 Interacción Au-Co y rol del soporte
4.2.3 Sitios activos y ruta catalítica para la oxidación de propano
4.3 Oxidación de CO: Impacto de la secuencia de adición de precursores en la síntesis de catalizadores Au-Co_3O_4/Al_2O_3 *82*
4.3.1 Desempeño catalítico
4.3.2 Tamaño y formación de nanopartículas de Au y Au-Co
4.3.3 Caracterización superficial
4.4 Conclusiones para el sistema Au-Co *89*

5 Resultados y discusión para el sistema Au-Ni ***92***

5.1 Pruebas catalíticas y caracterización *94*
5.1.1 Pruebas catalíticas
5.1.2 Caracterización
5.1.2.1 Análisis morfológico
5.1.2.2 Reducibilidad de las nanopartículas de Au y Ni
5.1.2.3 Análisis superficial
5.1.3 DRIFTS-MS *operando* para la oxidación de CO
5.2 Sitios activos y ruta catalítica para la oxidación de CO *106*
5.3 Conclusiones para el sistema Au-Ni *109*

6 Conclusiones generales ***111***

Anexos ***115***

Anexo 1. Algoritmo del cálculo para determinar la masa de precursores metálicos y urea en la síntesis de catalizadores por el método DPU
Anexo 2. Figuras complementarias del Sistema Au-Co
Anexo 3. Figuras y tabla complementarias del Sistema Au-Ni
Anexo 4. Producción y participaciones en congresos nacionales e internacionales.

Referencias **122**

Índice de figuras y tablas

Figuras

Fig. 2.1 *6*
J. A. López, 21 mil muertes al año asociadas a la contaminación. Imagen tomada de [2].

Fig. 2.2 *8*
Fuentes y categorías emisoras principales de COV en la ZMVM, 2018 [6].

Fig. 2.3 *11*
Tecnologías avanzadas para la reducción de COV y sus limitaciones de uso en términos de flujo de gas y concentración de COV (RTO - *Regenerative thermal oxidizer*; RCO - *Regenerative catalytic oxidizer*; TOHR - *Thermal oxidizer with heat recuperation*; COHR - *Catalytic oxidizer with heat recuperation*; ZRC or RWA - *Zeolite rotational concentrator* o *Rotary Wheel Adsorber*). Imagen tomada de [21].

Fig. 2.4 *14*
Diagrama esquemático de los mecanismos de reacción comúnmente utilizados para la oxidación catalítica de COV. Imagen tomada de [8].

Fig. 2.5 *15*
Representación esquemática de las especies de oxígeno disponibles en óxidos metálicos en la oxidación propano. Imagen tomada de [50].

Fig. 2.6 *23*
Vistas lateral y superior (recuadro más pequeño) de la estructura del catalizador no hidroxilado a) Au_7/Al_2O_3 y b) Au/TiO_2. Al verde, Au amarillo, O rojo, Ti gris. Imagen tomada de [136].

Fig. 2.7 *25*
Evolución del estado de valencia de los catalizadores de cobalto bajo una serie de condiciones de reacción. (a) Imágenes TEM de la partícula nanocompuesta bajo diferentes ambientes reductores. (b) bordes $L_{2,3}$ de Co para estos catalizadores, determinados a partir de análisis *in situ*; (c) fracción de Co metálico en diferentes condiciones de reacción. Imagen tomada de [137].

Fig. 2.8 *26*
Imagen TEM de la nanopartícula de oro soportada sobre CeO_2 en (A) vacío y (B) un entorno de reacción para la oxidación de CO (1 vol % CO en mezcla gaseosa de aire a 0.45 mbar a temperatura ambiente). Las regiones I y II indican fases (100). Imagen tomada de [150].

Fig. 2.9 *27*
Esquema de las principales especies intermediarias detectadas en la oxidación de propano sobre catalizadores $Pd_{91}Au_9/Al_2O_3$ (A), $Pd_{55}Au_{45}/Al_2O_3$ (B) y $Pd_{31}Au_{69}/Al2O3$ (C). Códigos de color: Pd (verde), Au (amarillo), C (gris), H (blanco), O (rojo) y Al (rosa). (vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; y vw: muy débil) [147].

Fig. 3.1. *44*
Esquema de síntesis por el método DPU empleado en el presente trabajo.

Fig. 4.1 ***57***
Conversión de propano (línea negra) y formación hacia CO_2 (línea azul) en función de la temperatura. Reacción homogénea $C_3H_8 + O_2$ en ausencia de catalizador.

Fig. 4.2 ***58***
Perfiles de conversión de propano comparando las muestras bimetálicas Au-Co con las muestras de control monometálicas soportadas en A) TiO_2 y B) Al_2O_3, C) y D) efecto del contenido de cobalto en el desempeño catalítico de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3, respectivamente.

Fig. 4.3 ***59***
Temperatura del tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante, efecto en el desempeño catalítico de los catalizadores A) $AuCo_3/TiO_2$ y B) $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.4 ***59***
Tipo de atmósfera, reductora (H_2) u oxidante (aire), del tratamiento térmico a 300 °C. Efecto en el desempeño catalítico de los catalizadores A) $AuCo_3/TiO_2$ y B) $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.5 ***61***
Desempeño catalítico y formación de CO_2 en la oxidación de propano en ausencia de O_2 en la fase gas con los catalizadores soportados en A) TiO_2 y B) Al_2O_3, comparando con los soportes y las muestras de control monometálicas.

Fig. 4.6 ***62***
Perfiles de conversión de monóxido de carbono comparando las muestras bimetálicas Au-Co con relación molar 1:1 con las muestras de control monometálicas soportadas en A) TiO_2 y B) Al_2O_3.

Fig. 4.7 ***63***
Efecto de la dilución de los catalizadores Au/TiO_2, $AuCo/TiO_2$, Au/Al_2O_3 y $AuCo/Al_2O_3$. Dilución de 10 mg de catalizador por 30 mg de soporte.

Fig. 4.8 ***64***
Efecto del contenido de cobalto, relaciones molares Au:Co de 1:1 y 1:3, en el desempeño catalítico de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3.

Fig. 4.9 ***64***
Tipo de atmósfera, reductora (H_2) u oxidante (aire), del tratamiento térmico a 300 °C. Efecto en el desempeño catalítico en la oxidación de CO de los catalizadores A) Au/TiO_2 y $AuCo/TiO_2$ y B) Au/Al_2O_3 y $AuCo/Al_2O_3$.

Fig. 4.10 ***66***
Imágenes STEM-HAADF de las muestras (A) $AuCo_3/Al_2O_3$ y (D) $AuCo_3/TiO_2$. En (B) y (E) imágenes STEM-HAADF de alta resolución de nanopartículas individuales de $AuCo_3/Al_2O_3$ y $AuCo_3/TiO_2$, respectivamente. (C) EDS *line-scan* a través de una nanopartícula individual que muestra la presencia de Au y Co en $AuCo_3/Al_2O_3$ y la segregación de oro en la superficie de las nanopartículas y aparente estructura «*núcle-coraza*». (F) EDS *line-scan* de una nanopartícula que muestra la presencia de Au y Co con una heteroestructura en $AuCo_3/TiO_2$. (G) Diagrama circular de la muestra de $AuCo_3/Al_2O_3$. (H) Modelo atomístico de una estructura icosaédrica con (núcleo) Co@(coraza) Au (sección completa y cortada), e imágenes simuladas y experimentales de una sola partícula. (I) Perfiles de intensidad adquiridos a partir de las zonas azul y verde del panel H (imágenes simuladas y experimentales, respectivamente) que muestran la diferencia de contraste entre el núcleo rico en Co y la coraza rica en Au de la partícula.

Fig. 4.11 ***68***
Imágenes STEM-HAADF de alta resolución de las nanopartículas (A-C) de $AuCo_3/Al_2O_3$ y (D) $AuCo_3/TiO_2$. Se observan cúmulos de Au/Co de distintos tamaños. (D) Una partícula de $AuCo_3/TiO_2$ que muestra un arreglo atómico que difiere de la estructura de una partícula monometálica.

Fig. 4.12 ***69***
Imágenes STEM-HAADF y su respectivo histograma de (A) Au/TiO_2, (B) Au/Al_2O_3, (C) $AuCo_3/TiO_2$ y (D) $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.13 ***69***
Imágenes HRTEM de los catalizadores (A) Co/TiO_2 y (B) Co/Al_2O_3. En ambas muestras se encontraron fases cristalográficas correspondientes a la espinela del óxido de cobalto Co_3O_4.

Fig. 4.14 ***70***
Perfiles de TPR-H_2 de las muestras frescas soportadas en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3.

Fig. 4.15 ***73***
Espectros XPS (A) O 1s, (B) Au 4f, (C) Co 2p y (D) Ti 2p de las muestras Au/TiO_2, Au/Al_2O_3, Co/TiO_2, Co/Al_2O_3, $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.16 ***76***
Espectros DRIFTS de la adsorción de CO a 25 y 300 °C en los catalizadores (A) Au/TiO_2, Co/TiO_2 y $AuCo_3/TiO_2$; (B) Au/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.17 ***79***
Pruebas de estabilidad: (A) temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de propano, T_{50}, en función de los ciclos de reúso de los catalizadores Au/TiO_2, Co/TiO_2, $AuCo_3/TiO_2$, Au/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$. (B) Pruebas de estabilidad en función del tiempo de reacción a 400 °C y (C) porcentajes de conversión de CO_2 de (B), de los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.18 ***80***
Análisis HAADF y EDS *line-scan* de las muestras usadas después de 16 h a 300 °C. (A-F) muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, y (G-M) muestra de $AuCo_3/TiO_2$.

Fig. 4.19 ***82***
Espectros DRIFTS de adsorción de propano en ausencia de O_2 en la fase gas sobre (A) $AuCo_3/TiO_2$ y (B) $AuCo_3/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas. (C) y (D) Zona del espectro de 3800 a 2400 cm^{-1} donde se muestran señales infrarrojas correspondientes al agua y/o a grupos hidroxilo, correspondientes a las muestras $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente.

Fig. 4.20 ***84***
Espectros DRIFTS de la reacción de oxidación *in situ* de propano (línea continua) y espectros de la desorción bajo atmósfera inerte con N_2 (línea discontinua) en las muestras (A) $AuCo_3/TiO_2$ y (B) $AuCo_3/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas. (C) y (D) Señal QMS de CO_2 y agua, e intensidades de los principales picos DRIFTS de las especies intermediarias en función de la temperatura para los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente.

Fig. 4.21 ***87***
Gráficos de intensidad del pico de DRIFTS frente al tiempo para la oxidación de propano a 300 °C para los picos principales detectados en los catalizadores (A) $AuCo_3/TiO_2$ y (B) $AuCo_3/Al_2O_3$. Los

datos se extrajeron de la Fig. 4.20, la curva de ajuste se basó en la Ec. (8) para el cálculo de la k_1 (formación) y la k_2 (consumo).

Fig. 4.22 ***94***
Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de propano sobre el catalizador $AuCo_3/TiO_2$.

Fig. 4.23 ***95***
Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de propano sobre el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$.

Fig. 4.24 ***97***
Efecto de la secuencia de síntesis, invirtiendo la secuencia de depósito del cobalto: depositándolo primero (catalizadores $AuCo/Al_2O_3$ y $AuCo_3/Al_2O_3$) y depositándolo después del Au (catalizadores $CoAu/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3), con relaciones molares Au:Co de (A) 1:1 y (B) 1:3.

Fig. 4.25 ***100***
Imágenes HAADF TEM de las muestras (a) $AuCo/Al_2O_3$, (b) $CoAu/Al_2O_3$, (c) $AuCo_3/Al_2O_3$, y (d) Co_3Au/Al_2O_3 tratadas térmicamente a 300 °C en aire. (e), (f) Imágenes de alta resolución de partículas individuales de $AuCo/Al_2O_3$. (g) FFT de la imagen del panel f. Las reflexiones adicionales corresponden a planos de Co_3O_4 formados en la fase rica en Co de la partícula. Los patrones de difracción del Au se indican con el recuadro amarillo. (h) EDS *line-scan* de una partícula mostrando la presencia de Au y Co en su estructura. (i), (j) Imágenes de alta resolución de partículas individuales de Co_3Au/Al_2O_3. La diferencia del número atómico entre el Au y el Co forma una clara interfaz entre un alto y bajo contraste, señalada con flechas. (k) FFT de la imagen del panel k. La distancia de 248 pm corresponde a los planos {311} del Co_3O_4. (l) EDS *line-scan* a través de una única partícula mostrando la presencia de Au y Co en su estructura.

Fig. 4.26 ***101***
Espectros de absorción UV-Vis de (A) Au/Al_2O_3, (B) Co/Al_2O_3, (C) AuCo3/Al_2O_3 y (D) Co_3Au/Al_2O_3 tratados térmicamente *in situ* en atmósfera de oxidante.

Fig. 4.27 ***102***
Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) de las muestras con relación molar Au:Co de (A) 1:1 y (B) 1:3, tratadas térmicamente a 400 °C en aire.

Fig. 5.1 ***116***
Perfiles de conversión de monóxido de carbono comparando las muestras bimetálicas Au-Ni con relación molar 1:1 con las muestras de control monometálicas soportadas en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3. (C) y (D) efecto de la atmósfera del tratamiento térmico evaluando los catalizadores bimetálicos soportados en TiO_2 y Al_2O_3, respectivamente. AuNiO-soportado (tratamiento térmico en atmósfera oxidante) y AuNi-soportado (tratamiento térmico en atmósfera reductora).

Fig. 5.2 ***118***
Imágenes STEM de las muestras (A), (B) $AuNiO/TiO_2$ y (C), (D) $AuNi/TiO_2$. En (B) y (D) imágenes STEM de alta resolución de nanopartículas individuales de $AuNiO/TiO_2$ y $AuNi/TiO_2$, respectivamente.

Fig. 5.3 ***119***
Imágenes STEM de las muestras (A), (B) $AuNiO/Al_2O_3$ y (C), (D) $AuNi/Al_2O_3$. En (B) y (D) imágenes STEM de alta resolución de nanopartículas individuales de $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNi/Al_2O_3$, respectivamente.

Fig. 5.4 ***120***
Perfiles de TPR-H_2 de las muestras frescas Au-Ni soportadas en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3.

Fig. 5.5 ***122***
Espectros DRIFTS de la adsorción de CO a 25°C en los catalizadores bimetálicos Au-Ni soportados en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3. Los espectros color negro corresponden a los catalizadores oxidados ($AuNiO/TiO_2$ y $AuNiO/Al_2O_3$), los espectros color rojo corresponden a los catalizadores reducidos ($AuNi/TiO_2$ y $AuNi/Al_2O_3$) durante el tratamiento térmico. Las líneas punteadas representan los espectros obtenidos después de purgar con N_2.

Fig. 5.6 ***124***
Espectros DRIFTS de la reacción de oxidación *in situ* de CO en las muestras (A) $AuNiO/TiO_2$ y (C) $AuNi/TiO_2$ a diferentes temperaturas. (B) y (D) Señal QMS de CO, CO_2 y O_2 en función de la temperatura para los catalizadores $AuNiO/TiO_2$ y $AuNi/TiO_2$, respectivamente.

Fig. 5.7 ***126***
Espectros DRIFTS de la reacción de oxidación *in situ* de CO en las muestras (A) $AuNiO/Al_2O_3$ y (C) $AuNi/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas. (B) y (D) Señal QMS de CO, CO_2 y O_2 en función de la temperatura para los catalizadores $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNi/Al_2O_3$, respectivamente.

Tablas

Tabla 4.1 ***56***
Análisis elemental por EDS de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 con variación del contenido de Co.

Tabla 4.2 ***71***
Composición elemental superficial de las muestras soportadas de Au, Co y Au-Co

Tabla 4.3 ***89***
Propiedades catalíticas de las muestras Au-Co soportadas y sus contrapartes monometálicas.

Tabla 4.4 ***90***
Propiedades estructurales y consumo de H_2 de las muestras soportadas de Au-Co y sus homólogas monometálicas.

Tabla 5.1 ***115***
Análisis elemental por EDS de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 con variación del contenido de Ni.

Tabla 5.2 ***123***
Números de onda (cm^{-1}) de diferentes especies adsorbidas durante la oxidación *in situ* de CO reportados en la literatura y encontrados en este trabajo.

Lista de siglas y términos.

$Au^{\delta+}$: Especies parcialmente oxidadas de oro

$Au^{\delta-}$: Especies parcialmente reducidas de oro

Al_2O_3: Óxido de aluminio (alúmina)

Au: Oro

Au-Co: Sistema bimetálico de oro y cobalto

BE: Energía de enlace

BET: Brunauer-Emmett-Teller

C_3H_8: Propano

Co^{n+}: Especies oxidadas de cobalto con carga n.

CO_2: Dióxido de carbono

CO: Monóxido de carbono

Co: Cobalto

COV: Compuestos Orgánicos Volátiles

DPU: Depósito-Precipitación con Urea

DTP: Desorción a Temperatura Programada

DRIFTS: *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (Espectroscopia de Reflectancia Difusa Infrarroja por Transformada de Fourier)

DRIFTS-MS: Espectroscopía de Reflectancia Difusa Infrarroja acoplada a Espectrometría de Masas

DRS Uv-Vis: Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

EDX: Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

EPA: *Environmental Protection Agency* (Agencia de Protección Ambiental)

E-R: Eley-Rideal

FID: Detector de Ionización de flama

FFT: Transformada rápida de Fourier

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier)

FWHM: *Full Width at Half Maximum*

GC: Cromatógrafo de Gases

GHSV: *Gas hourly space velocity*

HRTEM: *High resolution electron microscopy*

L-H: Langmuir-Hinshelwood

MVK: Mars-van Krevelen

MS: Espectroscopia de masas

Ni: Níquel

NO_x: Óxidos de nitrógeno

NP: Nanopartículas

O_2: Oxígeno

OSC: Capacidad de almacenamiento de oxígeno

O_{vac}: Vacancias de oxígeno

PDF: Función de distribución de pares

PM: Partículas Micrométricas

QMS: Espectrómetro de Masas con Cuadrupolo

RCO: *Regenerative Catalytic Oxidizer*

RRID: *Research Resource Identifier*

RTO: *Regenerative Thermal Oxidizer*

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SPR: *Superficial plasmonic resonance*

STEM-HAADF: *scanning transmission electron microscope – High angle annular dark field*

STM: *Scanning tunneling microscopy*

T_{50}: Temperatura a la cual se obtiene el 50% de conversión

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TiO_2: Dióxido de titanio (Titania)

TOF: *Turnover Frequency*

TOHR: *Thermal Oxidizer with Heat Recuperation* (Oxidación Térmica con Recuperación de Calor)

TPR-H_2: Reducción a Temperatura Programada con H_2

UHV: Ultra Alto Vacío

WHSV: Weight-Hourly Space Velocity

XAS: *X-ray Absorption Spectroscopy* (Espectroscopia de absorción de rayos X)

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México

ZRC/RWA: Zeolite Rotational Concentrator/Rotary Wheel Adsorber

Resumen

Resumen

La presente tesis aborda el diseño, caracterización y evaluación de catalizadores bimetálicos Au-Co y Au-Ni, con el objetivo de entender y profundizar en los procesos catalíticos en condiciones de reacción, ofreciendo una solución eficaz para la reducción de contaminantes atmosféricos, como lo son el propano y el monóxido de carbono.

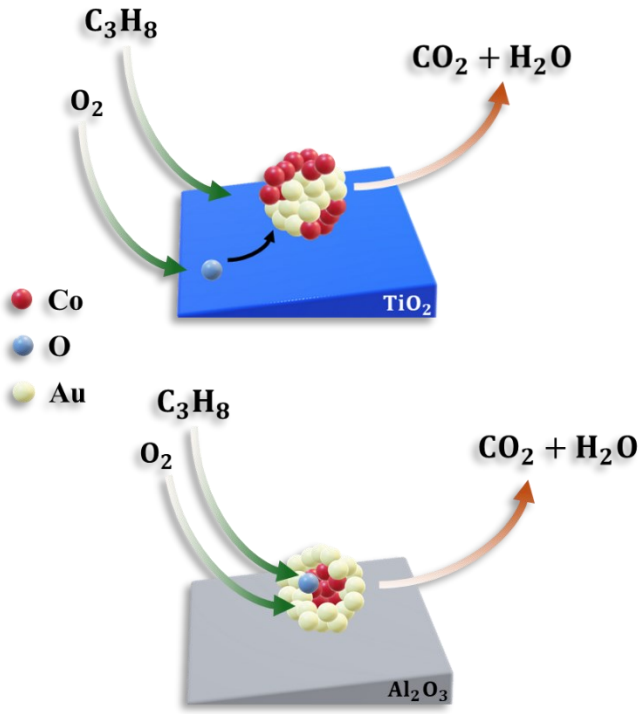
La hipótesis principal de este estudio plantea que la interacción entre Au, el metal de transición (Co o Ni) y el soporte (TiO_2 o Al_2O_3) genera sitios activos adicionales en las interfases bimetálicas superficiales, lo que incrementa la actividad catalítica y la resistencia a la desactivación. Esto se sustenta en estudios previos que destacan la contribución de los soportes en la mejora de la movilidad de oxígeno y la estabilidad de las nanopartículas metálicas. La síntesis de los catalizadores se realizó mediante el método de depósito-precipitación con urea (DPU), logrando una dispersión homogénea de nanopartículas sobre los soportes seleccionados. Las caracterizaciones incluyeron técnicas avanzadas como microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y reducción a temperatura programada (TPR-H_2), evaluando parámetros como la morfología de las nanopartículas, la reducibilidad de los metales y sus estados de oxidación. Para las pruebas catalíticas, se utilizaron reacciones modelo como la oxidación de CO y de propano, seleccionados por su relevancia como contaminantes atmosféricos. La evaluación incluyó el análisis de productos e intermediarios mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) acoplada a espectrometría de masas (MS), además de pruebas de estabilidad en función del tiempo de reacción y cíclica.

Los catalizadores del sistema Au-Co mostraron una alta conversión de propano y CO, destacándose las muestras soportadas en TiO_2. Las pruebas de caracterización revelaron una interacción sinérgica entre las nanopartículas de Au y Co, con una distribución homogénea del tamaño de las nanopartículas y una notable disponibilidad de vacancias de oxígeno y sitios activos, conformados por especies $Au^{\delta-}$-Co^{2+}-Ti^{3+} en la superficie. Además, la interacción Au-Co promovió la estabilidad del catalizador, reduciendo la sinterización de las nanopartículas y la desactivación. En el caso del sistema Au-Ni, se observó un comportamiento catalítico menos eficiente para la oxidación de propano, mientras que, para

la reacción de oxidación de CO, sí logró actividades superiores a las de sus contrapartes monometálicas a temperaturas subambiente.

Las hipótesis planteadas se validaron a través de los resultados obtenidos: la interacción sinérgica entre Au y Co o Ni generó sitios activos adicionales, que mejoraron la actividad catalítica en la oxidación de propano y CO, mientras que los soportes jugaron un papel fundamental sobre la oxifilicidad global del catalizador y sobre la estabilidad estructural de las nanopartículas. Los catalizadores soportados en TiO_2 se destacaron por su rendimiento superior comparados con los soportados en Al_2O_3, debido a su capacidad para participar activamente en el ciclo catalítico, proporcionando vacancias de oxígeno y facilitando la reoxidación de los metales activos.

Los sistemas catalíticos Au-Co y Au-Ni representan alternativas viables para la mitigación de contaminantes atmosféricos, destacándose el sistema Au-Co/TiO_2 por su alta eficiencia y estabilidad. Esta investigación destaca la importancia de diseñar materiales que integren interacciones sinérgicas entre los componentes bimetálicos y soportes, promoviendo su actividad catalítica y su durabilidad, así como su caracterización en presencia de los gases de reacción.



1
Introducción

Introducción

En el contexto actual de preocupación ante la crisis climática, la contaminación atmosférica generada por la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) y monóxido de carbono (CO) ha impulsado la investigación de estrategias innovadoras para su mitigación. Estos contaminantes relacionados, además, con enfermedades respiratorias y cardiovasculares, representan un desafío debido a su estabilidad y la energía necesaria para su eliminación. La oxidación catalítica es una solución ampliamente investigada para la mitigación de contaminantes atmosféricos, como los compuestos orgánicos volátiles (COV) y el monóxido de carbono (CO). La cual destaca por su alta eficiencia a bajas temperaturas y su adaptabilidad a diversas condiciones de operación. Los óxidos de metales de transición, como el óxido de cobalto (Co_3O_4) y el óxido de níquel (NiO), han demostrado ser alternativas prometedoras debido a su menor costo y alta actividad catalítica, particularmente cuando son combinados con metales nobles. En este contexto, los sistemas bimetálicos, como Au-Co y Au-Ni, han sido objeto de estudio en diversas reacciones de oxidación de COV y, más ampliamente, en la oxidación de CO. La sinergia entre metales puede mejorar propiedades clave, como la movilidad del oxígeno superficial y la estabilidad térmica, optimizando así el desempeño catalítico. Además, un factor determinante en el desempeño catalítico es el soporte utilizado. Los soportes reducibles, como el TiO_2, pueden participar activamente en la reacción al proveer oxígeno de la red, mientras que los soportes no reducibles, como el Al_2O_3, suelen ser inertes, pero estabilizan las nanopartículas activas. La elección del soporte influye directamente en la dispersión de las nanopartículas metálicas, su estado de oxidación y la formación de vacancias de oxígeno, todas ellas variables críticas en la oxidación completa de propano y CO. Sin embargo, a pesar de los avances en el estudio de estos catalizadores y aunque se ha reportado que la combinación de Au con Co o con Ni mejora la actividad catalítica, los mecanismos específicos que rigen estas interacciones siguen siendo poco comprendidos; por tanto, requieren una mayor profundización, que se puede resumir en dos aspectos fundamentales:

→ Desempeño bajo condiciones de reacción: Aunque los sistemas Au-Co y Au-Ni han mostrado altas actividades, su comportamiento en condiciones de reacción no ha sido

ampliamente estudiado, limitando su estudio a antes y/o después de la reacción, pero no cuando se encuentran reaccionando.

→ Relación entre estructura y actividad: La correlación entre los estados de oxidación de los metales, la morfología de las nanopartículas soportadas, la estabilidad y la formación de especies intermediarias sigue siendo un área de investigación importante en la que se debe profundizar.

El presente trabajo se distingue por investigar los sistemas bimetálicos Au-Co y Au-Ni soportados en un óxido reducible (TiO_2) y uno no reducible (Al_2O_3) bajo un enfoque en el que se profundiza en el análisis de la interacción sinérgica entre los metales soportados, así como la disponibilidad de oxígeno activo y la estabilidad térmica influenciados por la naturaleza química y estructural del soporte. Se emplean, además, metodologías *in situ* y *operando* para evaluar los catalizadores durante el proceso catalítico, lo que proporciona una perspectiva más precisa sobre su desempeño.

La importancia de esta tesis radica en la comprensión sistemática de los materiales catalíticos soportados basados en Au-Co y Au-Ni como paso fundamental para avanzar en la mitigación de emisiones de COV y CO. Donde la combinación sinérgica entre dichos metales permite optimizar el desempeño catalítico del catalizador, mientras que la selección adecuada del soporte puede promover la formación de nuevos sitios activos. En conjunto, la investigación realizada tiene el objetivo de proporcionar el entendimiento y estrategias para diseñar catalizadores altamente eficientes, económicos y sostenibles, contribuyendo de manera significativa al control de emisiones atmosféricas y la protección del medio ambiente.

2
Antecedentes, hipótesis y objetivos

El presente capítulo aborda la problemática de la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), mostrando las principales fuentes de emisión de contaminantes, entre ellas el transporte vehicular. Contaminantes peligrosos para la salud humana incluyen partículas PM10 y PM2.5, así como el monóxido de carbono (CO). Además, se analizan los compuestos orgánicos volátiles (COV), su contribución al smog fotoquímico y la necesidad de su abatimiento, como el uso de oxidación catalítica. Centrándose en la eliminación eficiente de COV mediante catalizadores basados en metales como Au, Co y Ni, los cuales han demostrado ser efectivos en la oxidación completa de contaminantes como el propano y el CO. Se aborda también la importancia de la interacción entre los componentes catalíticos, así como el rol de los soportes en la mejora de la actividad catalítica. Asimismo, se discute la necesidad de estudios *in situ* y *operando* para evaluar el comportamiento de los catalizadores bajo condiciones de reacción. Finalmente, se presentan las hipótesis y los objetivos del trabajo.

2.1 Crisis ambiental de los últimos 10 años

En ciudades con alta densidad demográfica, como es el caso de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), es fácil percibir el fenómeno de la contaminación atmosférica. La tasa de crecimiento, la distribución espacial y las actividades de la población se interrelacionan con procesos de desarrollo económico y social, resultando en la emisión de contaminantes atmosféricos. Por ejemplo, el transporte de personas y bienes; la demanda energética en viviendas, comercios y servicios; los procesos industriales; el uso de diversos productos; la disposición de residuos y la agricultura son algunas de las principales fuentes generadoras de contaminantes. Estos contaminantes representan un riesgo a la salud, al ser causa de enfermedades respiratorias, cardiovasculares y metabólicas, entre otras. Según la OMS [1], hasta el 2021 en el mundo se registraron siete millones de muertes anuales atribuidas a la contaminación, y en nuestro país hasta el 2019 se estimó que cada año, aproximadamente 20 mil 500 personas mueren prematuramente por enfermedades vinculadas a la exposición a contaminantes del aire exterior [2].

Fig. 2.1 J. A. López, 21 mil muertes al año asociadas a la contaminación. Imagen tomada de [2].

La combinación de los factores físicos y meteorológicos de la ZMVM inciden directamente en los niveles de contaminación en la ciudad, es decir, el entorno físico donde se ubica la ZMVM dificulta la dispersión de los contaminantes [2]. La altura de la Ciudad de México, ubicada a 2 240 m sobre el nivel del mar, dificulta los procesos de combustión y tiende por lo tanto a incrementar la emisión de contaminantes a la atmósfera. Esto aunado a que la ciudad se encuentra rodeada de montañas que dificultan la libre circulación del viento y la evacuación de los contaminantes atmosféricos que se generan diariamente. Asimismo, la

presencia de inversiones térmicas y vientos moderados en superficie limita la ventilación y dificulta la dispersión de contaminantes, ocasionando su estancamiento temporal.

La emisión de contaminantes atmosféricos está estrechamente relacionada con la generación de gases y compuestos de efecto invernadero, los cuales son responsables del cambio climático. Entre los principales contaminantes que afectan la calidad del aire en la ZMVM se encuentran las emisiones de [1, 2]:

- Partículas micrométricas (PM_{10} y $PM_{2.5}$) y CO: importantes por ser el grupo de contaminantes que más impactos genera en la salud humana.
- Los óxidos de nitrógeno y azufre (NO_X y SO_X) y los compuestos orgánicos volátiles (COV): los COV pueden reaccionar potencialmente con radicales hidroxilo en el aire, formando ozono troposférico y provocando emisiones de gases de efecto invernadero [3].

Entre los contaminantes químicos nocivos que deterioran la calidad del aire, deben tratarse los compuestos orgánicos volátiles, que tienen puntos de ebullición en el intervalo de 50-260 °C. En concreto, es necesario eliminar las sustancias químicas volátiles nocivas de las fuentes antes de que se distribuyan por el aire; de lo contrario, son difíciles de tratar después de esparcirse por el exterior [4]. Respecto a las emisiones de COV en la ZMVM durante el año 2018 ascendieron a casi 414 mil toneladas [5]. Estas provienen de diversas fuentes y están estrechamente relacionadas con las actividades cotidianas de la población y algunos procesos productivos. Sin embargo, las fuentes móviles son un factor importante en las emisiones totales de COV (Fig. 2.2) [6].

En el sector transporte, los usos que más contribuyen a la liberación de COV son el transporte particular y el transporte público, como se muestra en la Fig. 2.2 Esto se debe a que emplean en su mayoría gasolina, combustible mucho más volátil que el diésel. El más reciente Inventario Nacional de Emisiones 2018 [6] reveló que el parque vehicular de México pasó de 5 millones de unidades en 1980 a 27 millones en 2016, y que la combustión de esta cifra de automotores genera además el 39% del monóxido carbono y el 55% de óxidos de nitrógeno. Para la ZMVM en El Inventario de Emisiones 2018 consideró una flota de 6 millones de vehículos, la cual se clasifica por tipo de uso, donde los vehículos automotores que usan gasolina como combustible rebasan el 97%.

Bajo este contexto, el mejoramiento paulatino de los combustibles (eliminación del plomo y reducción significativa del contenido de azufre en el diésel) y la adopción de tecnologías vehiculares modernas (inyección electrónica de combustible, sumada a la incorporación de los convertidores catalíticos de tres vías) han sido soluciones prometedoras [7, 8].

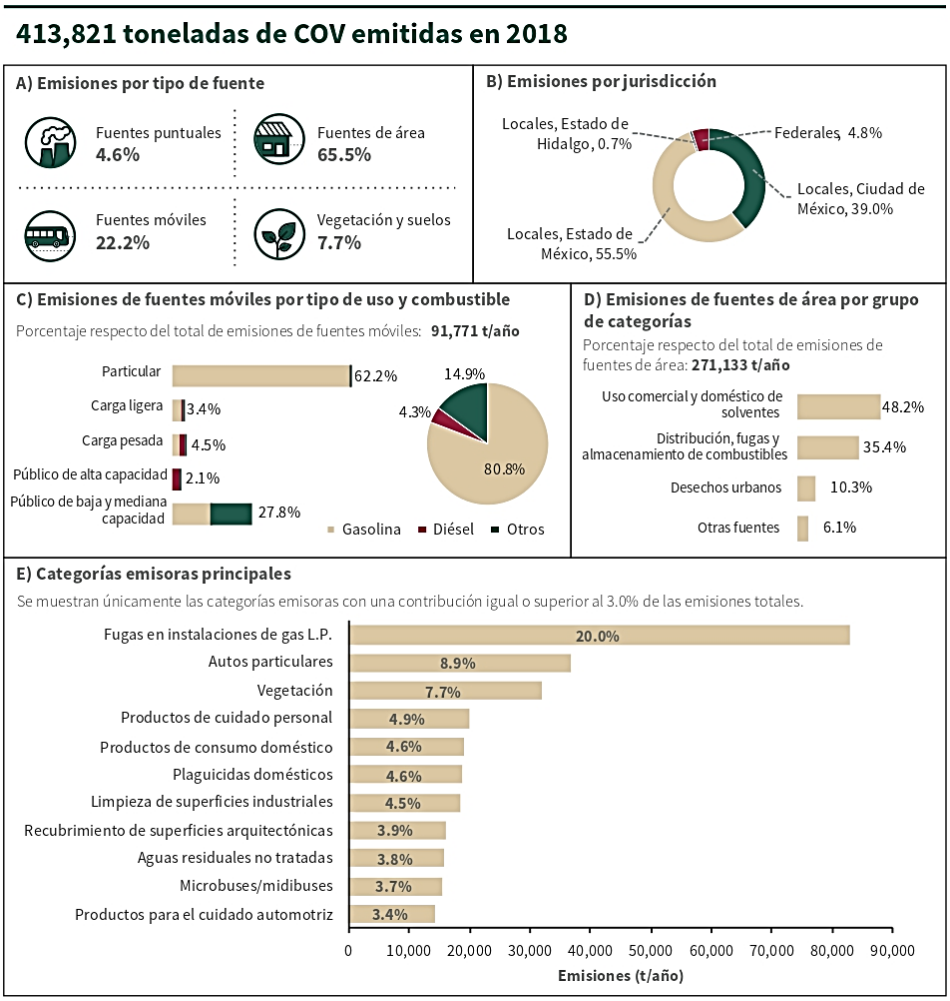


Fig. 2.2 Fuentes y categorías emisoras principales de COV en la ZMVM, 2018 [6].

2.2 Abatimiento de COV y CO

Los COV varían según sus estructuras químicas o los grupos funcionales que presentan y pueden dividirse en 5 principales categorías: (a) hidrocarburos alifáticos, (b) hidrocarburos aromáticos, (c) halocarbonos, d) compuestos orgánicos oxigenados, es decir, COV oxigenados, que incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, fenoles, ésteres y compuestos ácidos, etc. y e) compuestos que contienen azufre y nitrógeno [9-11]. Por tanto, las

propiedades nocivas de los COV y las dificultades de su descomposición dependen en gran medida de su estructura química y está correlacionado con el peso molecular de la molécula a degradar. Los COV presentes en la atmósfera reaccionan siguiendo mecanismos convencionales de oxidación, por reacción con los radicales libres de la tropósfera, generando CO_2 y H_2O. Pero estos compuestos también reaccionan junto con los NO_X, mayoritariamente provenientes del aporte antropogénico, desencadenando una serie de reacciones fotoquímicas que producen ozono troposférico y otros productos generando "smog fotoquímico" [3]. De acuerdo con T. Garetto y col. [12] la tropósfera es un sistema oxidante, pero las reacciones de oxidación no se dan por combinación directa con el oxígeno atmosférico, sino a través de una secuencia de reacciones radicalarias iniciadas por estímulos fotoquímicos.

En cuanto a los COV modelo en los estudios para su abatimiento se encuentran el tolueno, el etanol, la acetona, hidrocarburos de cadena corta/saturados, debido a su difícil abatimiento y que son de mayor abundancia en el aire, en el caso de los aromáticos también por su toxicidad [8, 9, 13]. Para el presente trabajo se eligió el propano, debido a que es una molécula modelo representativa de los alcanos de cadena corta de difícil oxidación, en una reacción homogénea se oxida a temperaturas por arriba de 500 °C [14], y se emite a la atmósfera a partir de diversas fuentes, entre ellas por la oxidación incompleta de combustibles como la gasolina, además, se encuentra en alta concentración en la corriente de emisión de los automóviles. Asimismo, de manera complementaria se eligió el estudio de la oxidación del CO, dado que esta molécula es un posible subproducto en la oxidación de COV (ya que no siempre se produce una oxidación completa del contaminante a CO_2), el estudio de la oxidación del CO también es importante en este contexto, además de su afección directa a la salud de la población [15, 16]. Algunas particularidades de estos dos contaminantes se describen a continuación:

Propano, C_3H_8

Entre los distintos combustibles fósiles, a excepción del gas natural, el propano tiene el menor contenido de carbono, lo que minimiza las emisiones de monóxido de carbono y gases de efecto invernadero. Sin embargo, la combustión de hidrocarburos saturados (C1 a C3) es un reto debido a la naturaleza casi inerte de sus fuertes enlaces C-H y la consiguiente necesidad de altas temperaturas para la activación y la ruptura de dichos enlaces [17]. Como hidrocarburo saturado, el propano tiene una baja

reactividad en la mayoría de las condiciones de reacción. Esta baja reactividad puede entenderse en vista de la gran fuerza de los enlaces C-H, especialmente los de los grupos metilo terminales. Como resultado, se necesita una gran cantidad de energía para activar los enlaces C-H del metileno, y aún más para los enlaces C-H del metilo del propano, ya que los primeros son más débiles que los segundos [18]. Por lo que, la activación del propano para su oxidación completa a moléculas inocuas, como el CO_2 y agua, resulta un reto.

Monóxido de carbono, CO

El CO es el contaminante del aire más abundante y ampliamente distribuido entre los que se encuentran en la capa inferior de la atmósfera. La formación de CO antropogénico es generalmente el resultado de la combustión incompleta del carbono, en compuestos que lo contengan: este proceso tiene lugar cuando el oxígeno disponible es inferior a la cantidad estequiométrica necesaria para llevar a cabo una combustión completa [19]. Además, el CO es un intermediario común en la oxidación de compuestos orgánicos, por lo que es importante investigar el papel del CO en la oxidación de COV. Patterson y col. [20] evaluaron el efecto del CO en la oxidación de benceno, tolueno, 1-hexeno e isooctano sobre catalizadores de Pt soportados en alúmina. Los resultados demostraron que el CO presenta una mayor inhibición en la oxidación de estos COV, lo que puede atribuirse a la mayor adsorción de CO sobre sitios de Pt. También se atribuyó al CO adsorbido en el catalizador el origen del coque depositado sobre el mismo luego de la reacción.

Un factor determinante en el abatimiento de COV es elegir eficazmente una tecnología adecuada basada en las características particulares de estos (flujo del gas, tipo de molécula y su concentración). Las tecnologías para la reducción de COV (métodos destructivos) y sus condiciones operativas más adecuadas se resumen en la Fig. 2.3 [21]. La tecnología más flexible en términos de flujo de gas y limitación de la concentración de COV es la oxidación térmica con recuperación de calor (TOHR por sus siglas en inglés). Alternativamente, un concentrador rotacional con zeolitas es adecuado para condiciones de grandes flujos de gas y concentraciones de COV muy bajas. Otros métodos destructivos de mitigación aplicados habitualmente son la biofiltración [22] y la oxidación fotocatalítica [23]. En el caso de la

oxidación catalítica la incorporación de un catalizador en el proceso de reducción de COV (a bajos flujos y bajas concentraciones) reduce la temperatura de oxidación y permite disminuir el consumo energético [24]. Esto hace que los métodos de oxidación catalítica sean muy eficientes y económicamente aceptables.

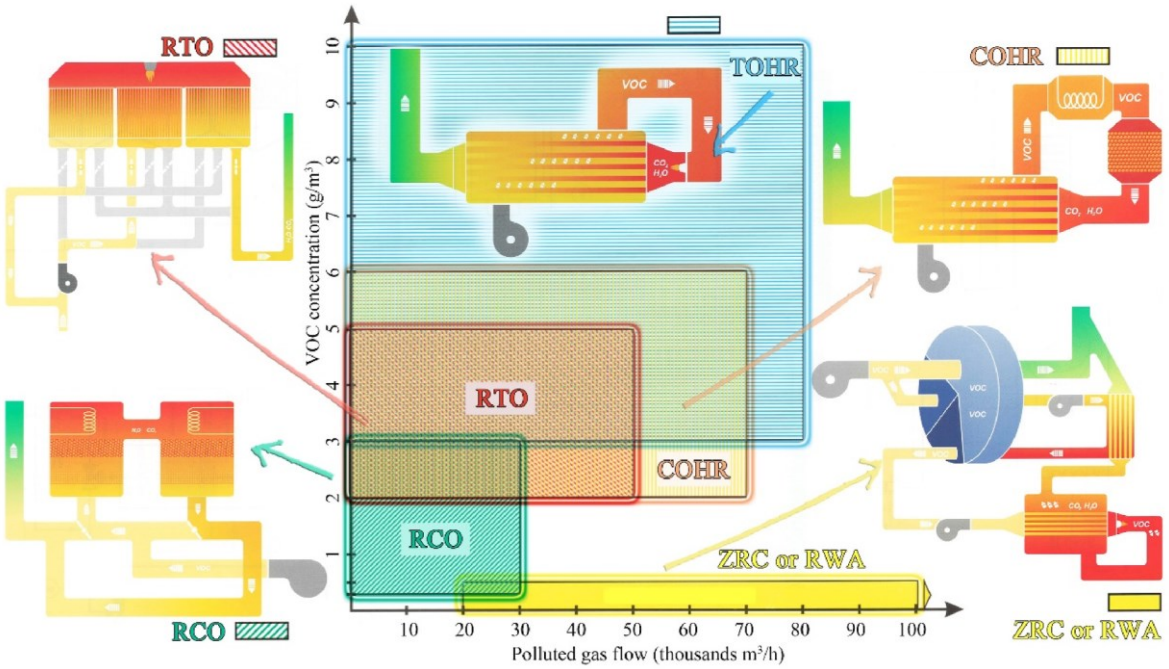


Fig. 2.3 Tecnologías avanzadas para la reducción de COV y sus limitaciones de uso en términos de flujo de gas y concentración de COV (RTO - *Regenerative thermal oxidizer*; RCO - *Regenerative catalytic oxidizer*; TOHR - *Thermal oxidizer with heat recuperation*; COHR - *Catalytic oxidizer with heat recuperation*; ZRC o RWA - *Zeolite rotational concentrator* o *Rotary Wheel Adsorber*). Imagen tomada de [21].

La eficiencia en el uso de la oxidación catalítica se debe principalmente a las ventajas derivadas de las bajas temperaturas utilizadas para la oxidación. Aunque la temperatura de oxidación alcanzadas depende del COV a oxidar y de concentraciones de este, a menudo la temperatura de oxidación se encuentra en el rango de 200-400 °C [25, 26]. El abatimiento de COV por oxidación catalítica da como resultado la formación de dióxido de carbono y agua. A pesar de que el dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero, es preferible a la presencia de COV en la atmósfera.

En vista de lo anterior, existe otro desafío para elegir un catalizador adecuado/óptimo en términos de una combinación de componentes activos y soporte para mejorar la actividad catalítica, el rendimiento a largo plazo, la estabilidad, la selectividad y el precio.

2.3 Oxidación catalítica y materiales empleados para promover esta reacción

La oxidación catalítica completa se refiere a la combustión u oxidación total de COV mediante la activación por medio un catalizador [27]. La oxidación total catalítica de los COV puede representarse de manera general de la siguiente manera:

$$C_X H_y + \left(x + \frac{1}{4}y\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O \quad (1)$$

En la mayoría de los casos, tras el proceso de oxidación solo quedan trazas de los contaminantes en el gas tratado. El uso de un catalizador reduce la energía de activación de la reacción y aumenta la velocidad de reacción. En general, se trata de un catalizador en fase sólida y la catálisis se clasifica como heterogénea porque los reactantes están en fase gaseosa. Las reacciones de oxidación se producen en la interface entre la fase gaseosa y el catalizador sólido [28, 29].

Entre los catalizadores para la oxidación de COV, los basados en metales nobles (Pt, Pd y Au) han sido los más ampliamente utilizados debido a su alta actividad [16, 30]. Sin embargo, la aplicación de estos catalizadores está limitada por su alto costo, su baja estabilidad térmica y su baja resistencia al envenenamiento por azufre y cloro [30, 31]. Los catalizadores que consisten en elementos de los grupos IIIB y IIB de la tabla periódica, es decir, óxidos metálicos de Mn, Cu, Co, Ni y Ce, se han descrito como alternativas de bajo costo, con altas actividades catalíticas y buena estabilidad térmica [25, 32, 33]. Además, se han diseñado catalizadores conteniendo componentes mixtos, tratando de lograr un alto rendimiento catalítico mediante la sinergia de sus propiedades catalíticas [34], así como la modificación de catalizadores mediante el dopado de metal/óxido metálico sobre óxidos de metales de transición o soportados [35]. Es pertinente mencionar también que las propiedades catalíticas para la degradación de los COV dependen fuertemente de los métodos de preparación, la naturaleza de los precursores metálicos, el soporte, la acidez, la humedad relativa y las

propiedades físicas [31, 34, 36-38]. Por lo tanto, la actividad catalítica relacionada con el método de preparación, las características del soporte y la estructura física, como el área superficial, la morfología y el estado de oxidación, son temas importantes de estudio.

El uso de más de un óxido metálico de transición es muchas veces benéfico, ya que mejora las propiedades del catalizador en comparación con un catalizador compuesto de un solo óxido metálico. Esto se atribuye principalmente a las mejores capacidades de reducción y oxidación de las mezclas de óxidos metálicos en comparación con un óxido metálico individual [39]. Además, la adición de metales nobles en óxidos de metales de transición produce un aumento de la actividad catalítica. Aunque la oxidación catalítica por la combinación de metales nobles y de transición es más eficiente para la eliminación de COV, debido a la mayor capacidad de transferencia de electrones, la eficacia de degradación para cada molécula contaminante puede ser diferente según el soporte. La adición de Au, Pt, Pd, Ru y Ag en metales de transición conduce a una mejora en la actividad catalítica para la degradación de COV, pero depende de la composición y la proporción de metales nobles y metales de transición [30, 40, 41].

2.3.1 Requerimientos del material catalítico para la oxidación completa de CO y propano

La velocidad de reacción para la oxidación catalítica completa de COV está influenciada por la temperatura, la concentración de los componentes que intervienen en la reacción y el equilibrio termodinámico al que puede aproximarse en las condiciones dadas, considerando la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador y la desorción tras las reacciones [8]. El uso de modelos Langmuir-Hinshelwood (L-H) puede ser en algunos casos controvertido debido a que el mecanismo utilizado o las suposiciones y simplificaciones propuestas pueden no ser correctas y que pueden no reflejar adecuadamente los procesos catalíticos reales; sin embargo, los modelos L-H se utilizan habitualmente para la descripción de procesos catalíticos heterogéneos [42]. Otros modelos de uso frecuente son el de Mars-van Krevelen (MVK) o el de Eley-Rideal (E-R) [26, 43]. Las diferencias entre los mecanismos mencionados se describen esquemáticamente en la Fig. 2.4. El modelo MVK supone que el oxígeno de la red del óxido reducible utilizado como soporte está presente en la superficie del catalizador. Los COV utilizan este oxígeno para su oxidación, lo que genera

vacancias de oxígeno localmente en la superficie del catalizador. Estas vacancias son posteriormente rellenadas por el oxígeno gaseoso. Los mecanismos L-H y E-R son muy similares. La diferencia es la forma de la adsorción del COV en el planteamiento del mecanismo, en el caso de L-H el COV se adsorbe en la superficie del catalizador, mientras que para E-R, el COV se oxida en la fase gaseosa. En ambos mecanismos, la adsorción en el sitio activo es el primer paso (O_2 y COV en el mecanismo L-H y sólo O_2 en el mecanismo E-R), y después se lleva a cabo un proceso redox [44].

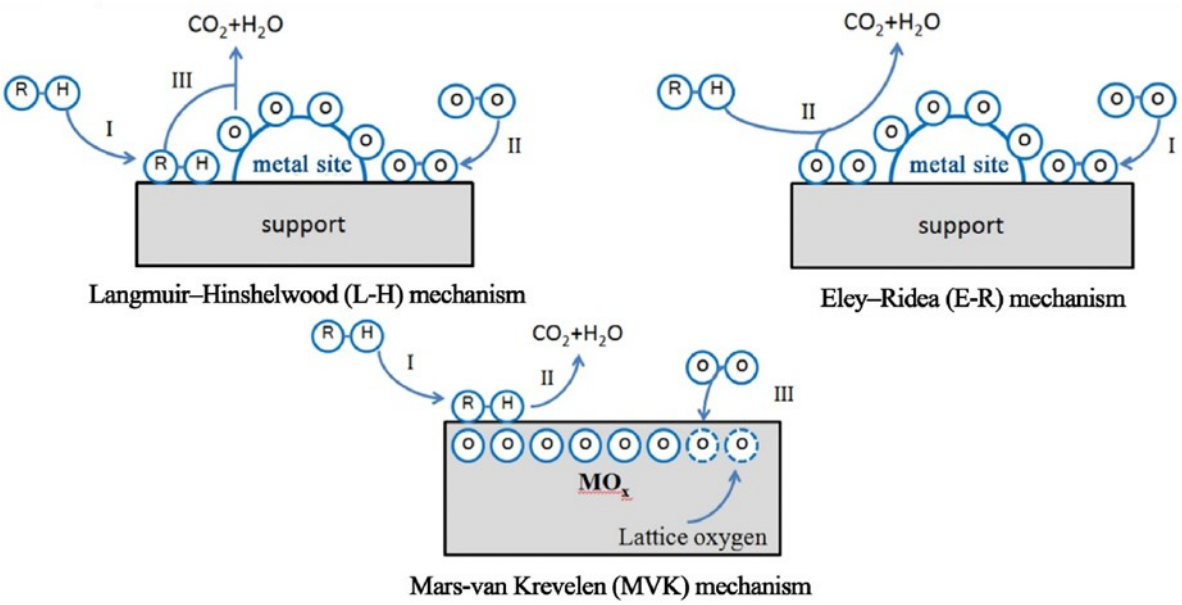


Fig. 2.4 Diagrama esquemático de los mecanismos de reacción comúnmente utilizados para la oxidación catalítica de COV. Imagen tomada de [8].

La validez de cada mecanismo depende de la naturaleza del catalizador y de los COV. Por ejemplo, se ha reportado que el mecanismo MVK es aplicable a la oxidación de COV sobre el catalizador Au/CeO_2, debido a la facilidad del cambio de estado de oxidación ente Ce^{3+} y Ce^{4+}, y que la adición de Au mejora la reactividad del oxígeno superficial a través del debilitamiento del enlace Ce-O [45]. Genuino y col. [46] aplicaron el mecanismo MVK para ilustrar el mecanismo de reacción de oxidación de COV aromáticos sobre óxido de manganeso y óxido mixto de cobre y manganeso, ya que el oxígeno de la red participa en la oxidación. El mecanismo L-H y el mecanismo E-R son modelos comúnmente usados para las reacciones de oxidación de COV sobre catalizadores de óxidos de metales nobles [47,

48], debido a la adsorción competitiva, donde los COV se adsorben en el sitio activo del metal antes de reaccionar con el oxígeno adsorbido, lo que da validez al mecanismo L-H [49].

Destaca así, en los tres modelos, la importancia de las especies de oxígeno activas en la superficie catalítica. Los átomos de oxígeno superficiales en los catalizadores se describen como especies de oxígeno "electrófilas" o "nucleófilas", diferenciadas por su afinidad electrónica y, en consecuencia, su fuerza de enlace M–O. Las especies adsorbidas de oxígeno electrofílicas, Fig. 2.5, se describen como grupos peroxo y puede unirse a un átomo de metal aislado como M-O_2, un superoxo (M-O-O-), o como un peroxo que une dos metales (M−O−O−M) [50]. Estas especies electrofílicas son más reactivas y pueden ser capaces de activar los fuertes enlaces C-H del propano a bajas temperaturas, por lo que conducen predominantemente a la oxidación total de este y otros COV. Es así como, en este sentido, se busca como requerimiento del material catalítico una promoción de la disponibilidad de oxígeno disociado (oxígeno activo), el aumento de las vacancias de oxígeno en la superficie y la mejora de la movilidad del oxígeno superficial [25, 51]. Garetto y col. [52] observaron que la actividad catalítica para la oxidación de ciclopentano aumentó con el incremento del tamaño de partícula del Pt. También se ha encontrado una influencia del tamaño en la oxidación de n-hexano con catalizadores de Pt/Al_2O_3 [53, 54], esto fue atribuido a que existe una menor fuerza de enlace entre el oxígeno y las partículas de Pt más grandes. Se ha reportado también que la fácil desorción del oxígeno superficial fue benéfica para la oxidación completa de alcanos ligeros, como el metano [54] y el propano [55]. Además, la débil interacción metal-soporte del Pt de mayor tamaño dificultó la deslocalización de sus electrones, lo que favoreció la exposición de más sitios activos (Pt^0), mejorando así el rendimiento catalítico. Sin embargo, debe haber un equilibrio entre la dispersión y el tamaño de partícula del sitio activo,

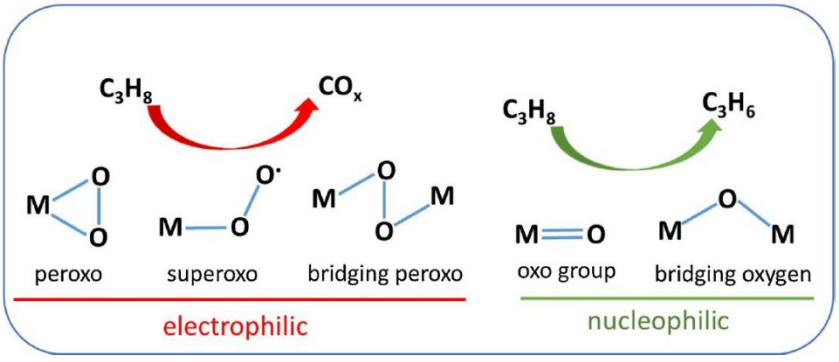


Fig. 2.5 Representación esquemática de las especies de oxígeno disponibles en óxidos metálicos en la oxidación de propano. Imagen tomada de [50].

ya que un tamaño de partícula más grande del metal daría lugar a una dispersión deficiente, lo que también influye en la actividad catalítica [56].

Se ha reportado una mayor capacidad de almacenamiento de oxígeno en catalizadores de Pt, Pd y Rh soportados sobre CeO_2 que mejoran la actividad catalítica en reacciones de oxidación de COV en comparación con los catalizadores de CeO_2 puro [57-59]. Sin embargo, una desventaja de los catalizadores basados en CeO_2 es que son susceptibles al envenenamiento por compuestos de azufre. Los catalizadores basados en Pt son más eficientes en la oxidación de metano, formaldehido y tolueno [60, 61] que los catalizadores de óxidos metálicos, y presentan una elevada actividad y estabilidad. También proporcionan una combustión completa hacia el CO_2 [62]. Sin embargo, también se ha reportado una importante desactivación de catalizadores basados en platino debido a la adsorción de agua en el soporte del catalizador [63].

En suma, las actividades de los catalizadores basados en metales nobles y en metales de transición se rigen por las propiedades intrínsecas y las morfologías de los sitios activos y los soportes, el método de preparación, el precursor y las características de los sitios metálicos activos (cantidad del metal soportado, dispersión, tamaño, estado de oxidación). En comparación con los catalizadores monometálicos, los catalizadores bi- o multimetálicos adecuadamente diseñados presentan un mejor rendimiento catalítico. La modificación de catalizadores monometálicos con diferentes tipos de metales de tierras raras, metales alcalinos o metales de transición, etc., puede mejorar el rendimiento catalítico, mediante la estabilización de los metales activos, la mejora de la cantidad de oxígeno disociado y la movilidad del oxígeno superficial (o de la red), así como la mejora de la estabilidad térmica [26]. Es así como, en el presente trabajo, se decidió estudiar catalizadores bimetálicos Au-Ni y Au-Co soportados en óxidos reducibles y no reducibles.

2.4 Propiedades catalíticas de sistemas Au-Co y Au-Ni

2.4.1 Oro

Las propiedades catalíticas de las nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos metálicos empleados en la oxidación de CO a temperatura ambiente o subambiente [64] han propiciado el estudio de sistemas basados en oro centrándose específicamente en su aplicación en la

oxidación total de compuestos orgánicos volátiles [45, 65, 66], como compuestos alifáticos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos y COV oxigenados. Donde la actividad catalítica de los catalizadores de Au soportados se ve afectada por varios factores, como el soporte, el tamaño de las nanopartículas, el estado de oxidación y el método de preparación [67]. Hao y col. [68] estudiaron la actividad catalítica de Au soportado sobre MgO y propusieron que los sitios activos son principalmente especies de Au con carga positiva. Otros estudios proponen también que el estado de oxidación y la transferencia de carga del soporte al adsorbato desempeñan un papel crucial en la actividad de las partículas de oro soportadas [69, 70].

En comparación con los catalizadores de Pt y Pd soportados, el catalizador Au/Al_2O_3 mostró una actividad relativamente menor en la oxidación de alcanos y CO. Sin embargo, el Au/Al_2O_3 mostró una notable estabilidad térmica hasta 600 ˚C en presencia/ausencia de vapor de agua, superior también a la de los catalizadores de Au soportado sobre otros óxidos [71, 72]. Esto se atribuyó a la estabilización del Al_2O_3 mediante la formación de partículas de oro nanométricas fuertemente ancladas. Solsona y col. y Nieuwenhuys y col. [73, 74] reportaron una relación directa entre la movilidad del oxígeno superficial del sistema oro/soporte y la actividad catalítica para la oxidación de hidrocarburos ligeros como el metano, etano y propano. Específicamente, el soporte parece mejorar la estabilidad del oro, su dispersión y modificar su estado de oxidación, mientras que el oro aumenta la movilidad del oxígeno de la red del soporte [66].

2.4.2 Cobalto

Entre los óxidos metálicos, el óxido de cobalto ha demostrado ser uno de los más eficientes en la oxidación total de COV. De hecho, se han descrito actividades superiores a las de los catalizadores de metales nobles en la oxidación total de alcanos [75, 76]. No obstante, el principal inconveniente de los catalizadores basados en Co_3O_4 es su baja estabilidad a temperaturas de reacción superiores a 500 °C. Sin embargo, para la oxidación completa de propano, no son necesarias temperaturas tan altas [77]. Por lo anterior, el Co_3O_4 es uno de los óxidos de metales de transición más utilizados para la oxidación de propano [78-80], aunado a la alta movilidad de especies de oxígeno en el Co_3O_4, probablemente relacionada

con la relativa debilidad del enlace Co-O, que facilita la liberación del oxígeno de la red [81, 82]. Liotta y col. [83] también observaron esta alta movilidad de oxígeno, ellos estudiaron óxidos mixtos de Co_3O_4-CeO_2 (30 vs 70% en peso) para la oxidación catalítica del propeno y demostraron que tanto las especies superficiales de oxígeno electrofílicas (O^{2-} y O^-) como el oxígeno de la red participaron en la oxidación catalítica en la superficie del Co_3O_4-CeO_2, mientras que las especies adsorbidas de oxígeno electrofílicas (O^{2-} y O^-) derivadas de moléculas de O_2 de la fase gas participaron en el "llenado" de las vacancias de oxígeno. Liu y col. [84] reportaron que la cantidad de oxígeno quimisorbido es un factor predominante que conduce a una alta actividad en la combustión del propano.

La actividad del Co_3O_4 está determinada por su: i) tamaño, Tuxen y col. [85] encontraron que la tendencia del CO a disociarse depende en gran medida del tamaño de las nanopartículas de Co. Ellos observaron que las moléculas de CO se disocian mucho más eficientemente en las nanopartículas más grandes (15 nm) que en las partículas más pequeñas (4 nm); ii) morfología, Yao y col. [86] compararon la actividad de cuatro catalizadores diferentes de Co_3O_4 que exponían principalmente las fases {100}, {111}, {110} y {112}, respectivamente, y demostraron que la fácil activación de los enlaces C-H en los planos {111} del Co_3O_4 es importante para conseguir altas actividades; iii) reducibilidad, se ha propuesto que los orbitales vacíos d_6 y d_7 de las especies Co^{3+} y Co^{2+} en el Co_3O_4 son responsables de su alta capacidad para activar enlaces C-H [87]. García y col. [88] propusieron que la alta concentración Co^{2+} en la superficie es responsable de la alta actividad intrínseca de nanocristales de Co_3O_4. Solsona y col. encontraron también una relación directa entre la reducibilidad y la actividad catalítica específica del propano [14, 77]; iv) la cantidad de especies de oxígeno superficiales [89, 90], como ya se había mencionado previamente.

2.4.3 Níquel

Se ha encontrado que catalizadores basados en NiO presentan altas actividades para la oxidación total de COV [91], por ejemplo, se han utilizado ampliamente en la combustión de propano [92-94]. Su alta reactividad se ha relacionado con el hecho de que el NiO es un semiconductor con deficiencia de electrones en la red. En estos casos, la adsorción de oxígeno ocurre mucho más fácilmente porque los electrones pueden removerse fácilmente

de los cationes metálicos para formar especies activas como el O^- [95]. Kaichev y col. han reportado [94] que las especies de níquel sufren un proceso de reoxidación periódica, con base en los espectros XPS de Ni 2p y O 1s obtenidos *in situ*, se ha propuesto que la superficie altamente activa del catalizador de NiO se reduce a níquel metálico, mientras que cuando se presentaron bajas conversiones de propano, la superficie del catalizador se encontraba cubierta por una capa de NiO. Sin embargo, otros estudios han reportado que la reactividad de las especies de Ni se ve favorecida por la disponibilidad de los estados Ni^{1+} y Ni^{3+} [96-98]. Esto da cuenta de que los diferentes estados de oxidación del níquel pueden dar lugar a ciclos catalíticos en los que intervienen especies Ni^{1+}/Ni^{3+} o $Ni^0/Ni^{1+}/Ni^{2+}$. Otros estudios también han reportado que el Ni suele encontrarse no sólo en los estados de oxidación 0 y +2, sino también +1 y +3, sugiriendo que el Ni es un eficiente catalizador en el rompimiento de enlaces C-O, C-H y C-C [99, 100].

2.4.4 Interacción Au-Co

El sistema bimetálico Au-Co ha exhibido interesantes propiedades catalíticas con actividades y selectividades superiores en comparación con sus contrapartes monometálicas. Por ejemplo, la actividad del catalizador Co/TiO_2 utilizado en la reacción de Fischer-Tropsch se incrementa con la adición de Au [101], y lo mismo ocurre para catalizadores de Co soportado en Al_2O_3 y SiO_2 [102], además, puede catalizar la oxidación de CO a temperaturas inferiores a 0 °C [103]. La presencia de Au depositado en cúmulos de Co redujo la temperatura a la que se puede reducir el óxido de Co [101, 102, 104]. Se ha reportado también que la actividad catalítica y estabilidad de estos catalizadores dependen en gran medida de la reducibilidad y dispersión de las NP de Co [105]. Portillo-Veléz y col. [106] sintetizaron catalizadores de óxido de cobalto soportados sobre TiO_2 mediante el método de depósito-precipitación con urea (DP-urea) y luego agregaron partículas de oro como segunda fase activa evaluándolos en la reacción de oxidación de CO. Ellos concluyeron que las nanopartículas de Au tienen dos funciones principales: la adsorción de la molécula de CO en su superficie y la activación del oxígeno a través de la interfase entre el $Au\text{-}CoO_x$ y sus sitios perimetrales interfaciales, que son más activos en comparación con la interfaz $Au\text{-}TiO_2$. Además, el catalizador $Au\text{-}CoO_x/TiO_2$ mostró menor desactivación que el catalizador Au/TiO_2, lo que confirma que la

interacción de las nanopartículas de Au con la fase del óxido de metal de transición favoreció la estabilización y evitó el proceso de envenenamiento y sinterización.

En la oxidación completa de COV, se ha demostrado que la presencia de oro favorece notablemente la reactividad catalítica del óxido de cobalto en la oxidación total del propano mediante un mecanismo Mars-van Krevelen [107]. Donde se promovió una reoxidación más rápida del óxido de cobalto cuando había oro presente en el catalizador, relacionada con una mayor concentración de vacancias de oxígeno. Waters y col. [108] estudiaron catalizadores de Au coprecipitado sobre varios óxidos metálicos para la oxidación del CH_4. La mayor conversión de CH_4 se produjo sobre el catalizador Au/Co_3O_4, a conversiones del 100% por debajo de 250 °C. Se ha sugerido que la reacción tiene lugar en el perímetro Au/CoO_x, que se define como la interfase entre Au, CoO_x y la fase gaseosa [109], el CH_4 se adsorbe en el Au, y el CoO_x es el proveedor de oxígeno. Además, se han observado [110] correlaciones entre la concentración de especies adsorbidas de oxígeno, mayor área superficial, una mejor reducibilidad a baja temperatura y una fuerte interacción entre el Au y el Co_3O_4. Cabe mencionar que el efecto del tamaño de las partículas parece prevalecer sobre el efecto de la carga de oro en catalizadores de $Au/Co_3O_4/Al_2O_3$ (partículas de oro inferiores a 5 nm) [74, 111].

2.4.5 Interacción Au-Ni

El sistema Au-Ni ha llamado la atención desde hace tiempo, ya que la incorporación de Au en catalizadores basados en Ni mejora la tolerancia al azufre [112]; sin embargo, hay pocos estudios relacionados con los efectos del Au-Ni en la oxidación catalítica de COV [113]. En el contexto de la oxidación de CO, estudios recientes con nanopartículas de oro con diferentes contenidos de Ni muestran una mejora en la velocidad de oxidación del CO [114]. Se ha logrado una interacción bimetálica en forma de nanopartículas [112], mostrando una importante interacción del Au con partículas adyacentes de Ni cuando este está en estado metálico, pero no parece haber interacción entre el Au y los átomos de Ni oxidados [113]. Aguilar y col. [115] cuantificaron la composición química de nanopartículas Au-Ni soportadas en un catalizador TiO_2 por medio de STEM-EDX en función de su tamaño. Encontraron que las nanopartículas que contenían Au y Ni, se presentaron en forma de

nanopartículas bimetálicas ricas en oro con composiciones que dependían del tamaño de las nanopartículas. Las partículas menores a 4 nm contenían una cantidad notable de Ni, mientras que las nanopartículas mayores de 4 nm estaban constituidas en su mayoría por Au; indicando que para metales no miscibles como el Au y Ni, la formación de partículas bimetálicas se favorece en partículas más pequeñas. Previamente, Chandler y col. [114] sintetizaron catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas de Au-Ni soportadas en TiO_2 y realizaron análisis por DRIFTS en la adsorción de CO mostrando que solo el Au estuvo presente en la superficie del catalizador, no observando bandas atribuibles a Ni o NiO. Además, mostraron que las nanopartículas de Au son sustancialmente más estables que el níquel en la superficie. Sin embargo, indicaron que la incorporación de Ni promueve una adsorción más fuerte de O y CO en la superficie del Au. Estos catalizadores se evaluaron también, en la oxidación de CO a baja temperatura, y los estudios cinéticos indicaron una modificación del comportamiento catalítico del Au mediante la incorporación de Ni, disminuyendo su actividad, en comparación con la muestra monometálica de oro. Knudsen y col. [116] observaron la formación de especies oxidadas tanto en la superficie del Ni como en la de nanopartículas Au-Ni en presencia de oxígeno a -170 °C, donde el CO pudo oxidarse a esta temperatura en ambas superficies. Ellos reportaron que la oxidación de CO a bajas temperaturas puede racionalizarse mediante la oxidación de CO en superficies de NiO saturadas de O_2, y que el principal efecto del Au en la aleación de superficies Au-Ni es bloquear la formación de carbonato (inhibiendo depósitos de coque) y aumentando así la producción de CO_2 a baja temperatura.

Con base en los resultados anteriormente mencionados, se puede constatar que existe discrepancia entre los resultados reportados con respecto al efecto de la adición de oro sobre la actividad catalítica de los catalizadores basados en Ni en la oxidación de CO. Sin embargo, parece confirmarse que la adición de oro podría mejorar la resistencia de los catalizadores de Ni a la desactivación debida al depósito de coque o compuestos de azufre.

2.5 Rol del soporte en la actividad catalítica

Se ha demostrado que el soporte tiene efectos significativos sobre la actividad catalítica de las nanopartículas, como el suministro de oxígeno durante la oxidación del propano, por

ejemplo, en el caso del TiO_2 o del CeO_2, o bien a través de la generación de especies activas [117, 118]. Asimismo, se ha demostrado que las propiedades ácido/base del soporte influye en el rendimiento catalítico en términos de dispersión y estado de oxidación de los metales nobles soportados [119]. Este soporte afecta a la actividad, selectividad y estabilidad resultantes del catalizador; por lo tanto, es necesario tener en cuenta la naturaleza del soporte [120, 121]. Los soportes comúnmente utilizados son: óxidos no reducibles como γ-Al_2O_3 y SiO_2 [122], óxidos reducibles como TiO_2 [123] y CeO_2 [124], así como, zeolitas y carbón activado u otros materiales de carbono [122, 125]. Por ejemplo, se ha observado un aumento de la actividad de metales nobles sobre soportes reducibles en la oxidación completa de propano [126], sin embargo, también se han encontrado altas actividades en catalizadores convencionales de Pt/Al_2O_3 [127, 128].

Ávila y col. [126] estudiaron la oxidación completa de propano y propileno sobre Pt soportado en CeO_2, TiO_2 y Al_2O_3. Ellos encontraron una mayor actividad con el catalizador Pt/CeO_2 que sobre el Pt/Al_2O_3 y reportaron que la combustión de propano sobre el catalizador Pt/CeO_2 se produce no sólo en sitios Pt^0 sino también en sitios perimetrales Pt^0-Ce^{3+} proporcionando un mecanismo de reacción adicional. Además, la adsorción de propano en Pt/TiO_2 fue 5.5 veces mayor que en Pt/CeO_2, concluyendo que la alta actividad de los catalizadores soportados en TiO_2 y CeO_2 fue debida a la reducción de especies superficiales de Ce y Ti catalizada por el Pt, formando vacancias de oxígeno, mejorando la movilidad del oxígeno de la red del soporte y su transferencia a las especies de propano o propileno adsorbidas. En el presente trabajo para estudiar la influencia del soporte y su interacción con las especies soportadas, se hará uso de dos tipos de soporte: TiO_2 y Al_2O_3.

2.5.1 TiO_2

La titania, como ya se mencionó en las secciones anteriores, es un óxido metálico con estados de valencia variables y relativamente fácil de reducir, lo cual resulta beneficioso para reacciones de oxidación, ya que facilita la activación del O_2. Este óxido presenta tres formas polimórficas principales, anatasa, rutilo y brookita. La titania más comúnmente usada es Degussa P-25 (~50 m^2g^{-1}), la cual contiene tanto anatasa como rutilo en proporción de aproximadamente 3:1 [129]. La superficie estequiométrica del TiO_2 (110) rutilo posee titanio y oxígeno alternados con el 50% de los átomos de titanio cubiertos por oxígeno puenteado

[130]. Se ha reportado que el TiO_2 participa directamente como cocatalizador, es decir, se ha reportado como soporte activo en el ciclo catalítico de oxidación [131-133]. Es así como el TiO_2 es capaz de almacenar oxígeno en condiciones ricas de este y liberarlo en condiciones pobres en oxígeno.

2.5.2 Al_2O_3

La alúmina existe en varias fases, derivables por calcinación de diferentes oxihidróxidos, cuya naturaleza depende del procedimiento de precipitación de una sal de aluminio. Las formas más comúnmente utilizadas en catálisis son la γ-alúmina (área ~100 m^2g^{-1}) y la α-alúmina (1-10 m^2g^{-1}) [134]. Martin y col. [135] reportaron que la difusión del oxígeno de la red se produce en la alúmina a partir de los 450 °C. Sin embargo, ambas fases de la alúmina no mostraron actividad para la oxidación total de propano, demostrando que las especies de oxígeno en la red de la alúmina no están disponibles para la reacción. Esto se puede entender considerando que los iones Al^{3+} son, en principio, no reducibles a las temperaturas de reacción del propano y otros alcanos. Se ha estudiado la movilidad de especies de oxígeno en la superficie de catalizadores de Au/Al_2O_3 donde el rol del soporte se limita a la estabilización de las nanopartículas de oro [136], y es sobre estas nanopartículas de oro donde se lleva a cabo el proceso de adsorción y disociación del O_2.

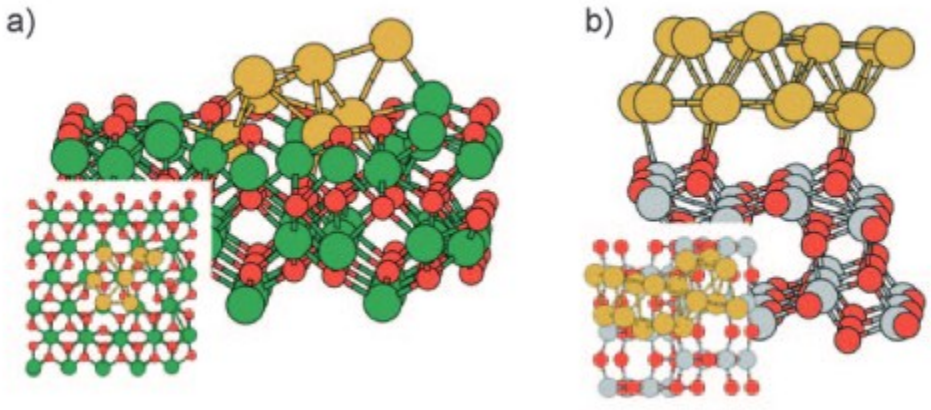


Fig. 2.6 Vistas lateral y superior (recuadro más pequeño) de la estructura del catalizador no hidroxilado a) Au_7/Al_2O_3 y b) Au/TiO_2. Al verde, Au amarillo, O rojo, Ti gris. Imagen tomada de [136].

2.6 Síntesis de materiales catalíticos

Considerando la importancia de las especies de oxígeno superficiales, es esencial diseñar materiales catalíticos que tengan la capacidad de aumentar la "movilidad" de estas especies,

ya sean provenientes del gas reactante o del mismo óxido metálico. Es aquí donde entra en juego la interacción metal-soporte u óxido metálico-soporte. Esta interacción se ve influenciada, entre otros factores, por el método de síntesis. Los catalizadores de Au/TiO_2, por ejemplo, preparados por coprecipitación han demostrado ser menos activos que los catalizadores preparados por depósito-precipitación con urea (DPU) [137, 138]. Además, con este último método se ha reportado que se logran altos porcentajes de depósito del metal sobre el soporte, con una mejor dispersión de las nanopartículas que conduce a tamaños de partícula relativamente pequeños [139, 140]. Esta variante se basa en la utilización de urea como agente precipitante y en la prolongación del tiempo de agitación, que puede variar de 1 a 24 horas. Gamboa-Rosales y col. [141] sintetizaron catalizadores de CoO_x/CeO_2 por impregnación incipiente y por DPU calcinándolos a 350 °C, ellos encontraron que con el método de DPU se obtenían partículas de Co más pequeñas (13.2 nm) en comparación con las obtenidas por impregnación de 19.6 nm. Y la adición de Au por DP disminuyó el tamaño de esas nanopartículas de Co a 11.1 nm. Además, reportaron que los catalizadores sintetizados por DPU mostraron una capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) más alta que los sintetizados por impregnación.

Este método de síntesis ha sido puesto a punto también en el Grupo de Catálisis y Procesos de Superficie del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, encontrando que es posible sintetizar catalizadores con altas actividades a temperaturas subambiente en la oxidación de CO con catalizadores bimetálicos de Au-Ag [142], Au-Ir [143], Au-Cu [144], entre otros [142, 145, 146]. Así como en reacciones de oxidación de COV como propeno [143] y la deshidrogenación selectiva de 1, 3-butadieno [147]. El método por depósito precipitación con urea (DPU) consiste en la precipitación de un hidróxido o carbonato metálico en las partículas de un soporte a través de la reacción de una base (agente precipitante) con el precursor metálico. Para obtener mejores resultados de depósito del metal, se debe realizar una mezcla eficiente junto con una adición lenta de la solución alcalina para evitar la acumulación de concentraciones locales. Se ha encontrado [138, 148] que el mejor agente precipitante es la urea, que generalmente se agrega a temperatura ambiente y posteriormente se aumenta la temperatura hasta ~80-90 °C, la urea que se descompone en medio ácido, a una temperatura superior a 60 °C, genera especies OH^- en solución lo que permite la basificación gradual y homogénea de la solución. Posteriormente, el pH de la solución

permanece prácticamente constante ya que la rapidez de precipitación es más alta que la de la hidrólisis [149].

2.7 Estudio de catalizadores en condiciones de reacción

En referencia a la superficie catalítica, es indispensable mencionar el concepto de 'sitio activo' que es un concepto clave en catálisis heterogénea [150], ya que es utilizado para describir el lugar específico en la superficie del catalizador donde tiene lugar el ciclo catalítico. Los estudios convencionales de materiales catalíticos no son capaces de revelar la estructura real de los catalizadores durante el ciclo catalítico ya que la caracterización se lleva a cabo antes y/o después de la reacción. La elucidación de sitios activos en el caso de los catalizadores bimetálicos generalmente resulta muy compleja debido a [151]:

- su composición elemental
- la modificación de la estructura geométrica y electrónica, influenciando la reactividad y los procesos de superficie
- el tipo de soporte utilizado (reducible o no reducible)
- la dinámica estructural bajo condiciones de reacción

La actividad catalítica de las superficies frecuentemente se adapta al ambiente de reacción (composición del gas, temperatura, presión, etc.) y las fases activas reales solo pueden ser creadas y observadas en condiciones *in situ* [152]. M. Boudart [153] mencionó que "un catalizador es una estructura compleja y resistente en el espacio y en el tiempo. Un material catalítico toma vida al estar en contacto con los reactivos... un catalizador entendido como un objeto muerto o como una estructura fija es un modelo equivocado de lo que es un ciclo catalítico". En otras palabras, los catalizadores son materiales dinámicos que cambian no solo durante cada ciclo catalítico sino también en una escala más larga de tiempo a través de transformaciones de fase, restructuración de la superficie, crecimiento de partícula, entre otros [150, 151, 154], ver ejemplos en las Figs. 2.7 y 2.8. Además, si los reactivos interactúan fuertemente con uno de los componentes dentro del proceso catalítico, la superficie catalítica tiende a enriquecerse en ese componente, incluso cuando no es predominante en una atmósfera inerte. Por ejemplo, Tenney y col. [155] investigaron nanopartículas bimetálicas de Au-Ni soportadas en TiO_2 (110) por microscopía de barrido de efecto túnel (STM),

encontrando que, bajo una adsorción tipo L-H de CO, existía segregación de Ni en la superficie, mientras que bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV), el Au estaba preferentemente segregado sobre el Ni.

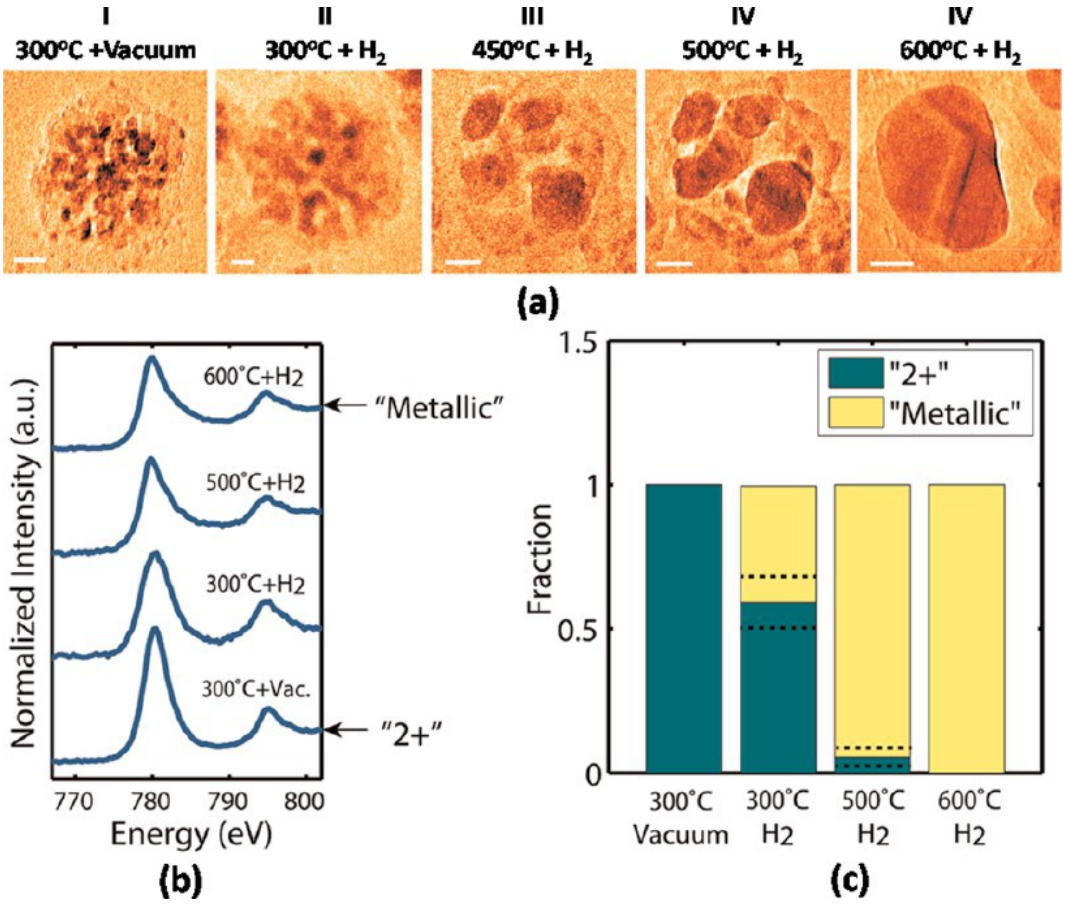


Fig. 2.7 Evolución del estado de valencia de los catalizadores de cobalto bajo una serie de condiciones de reacción. (a) Imágenes TEM de la partícula nanocompuesta bajo diferentes ambientes reductores. (b) bordes $L_{2,3}$ de Co para estos catalizadores, determinados a partir de análisis *in situ*; (c) fracción de Co metálico en diferentes condiciones de reacción. Imagen tomada de [150].

Los efectos de la atmósfera en fase gaseosa y las propiedades de la estructura resultante de la mezcla de los átomos de los dos metales, pueden ser estudiadas por la combinación de técnicas de rayos X, como espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y análisis de la función de distribución de pares (PDF), técnicas que pueden identificar los estados de oxidación, las composiciones químicas, la distribución de los elementos en función de la profundidad y los estados electrónicos [156, 157]. Junto con estudios complementarios por

espectroscopias vibracionales como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que determinarán por tanto la composición y el estado de oxidación de la superficie de la nanopartícula bimetálica y aleación o desaleación de los metales constituyentes [158, 159].

En el caso de la oxidación completa de alcanos ligeros, es importante considerar también que, la interacción entre los sitios activos y los intermediarios de reacción generados juega un papel importante en la actividad y oxidación completa hacia CO_2 y agua. Por ende, la formación de estos productos de un catalizador depende de la capacidad de sus sitios activos para desestabilizar catalíticamente los intermediarios y dirigir la reacción hacia una oxidación completa. Kareem y col. [160], Fig. 2.9, destacaron una sinergia catalítica entre nanopartículas de Au-Pd vinculada a las diferentes especies intermediarias adsorbidas que fueron identificadas mediante mediciones *in situ,* utilizando espectroscopia de reflectancia difusa infrarroja por transformada de Fourier (DRIFTS). Para la oxidación catalítica del propano sobre el catalizador más activo con una composición de Pd:Au de 50:50, las principales especies identificadas incluyeron acetato y bicarbonato, mostrando ligeras diferencias en comparación con la identificación de bicarbonato y formiato para el catalizador con <50% de Au (con una menor actividad) y la ausencia de especies aparentes para el catalizador con >50% de Au (presentando la actividad más baja de los tres catalizadores). Ellos concluyeron que la aleación del 50:50 de Au-Pd

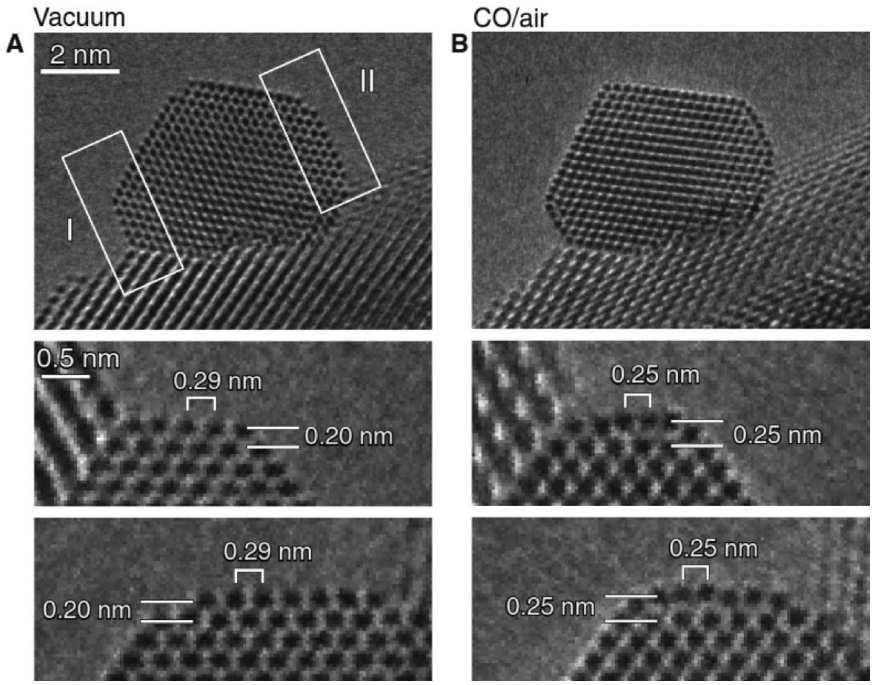


Fig. 2.8 Imagen TEM de la nanopartícula de oro soportada sobre CeO_2 en (A) vacío y (B) un entorno de reacción para la oxidación de CO (1 vol % CO en mezcla gaseosa de aire a 0.45 mbar a temperatura ambiente). Las regiones I y II indican dos fases (100). Imagen tomada de [163].

aumentó la oxofilia o afinidad del Pd a adsorber oxígeno, lo que facilitó la ruptura del enlace C-C y la oxigenación del propano.

En un reciente estudio por DRIFTS en la oxidación de propano sobre Pt/Al_2O_3, se detectaron especies como acetato, enolato, éster alifático y acetona, donde el aumento en la concentración superficial de estas especies no tenía efecto sobre la formación de CO_2, lo que indicó que estas especies fueron espectadoras inertes durante la oxidación del propano [161]. En otro estudio de la oxidación de propano por DRIFTS *in situ* con catalizadores de $Pd/Al_2O_3/CeO_2$ se demostró que la formación de especies de formiato ($HCOO^-$) se vio favorecida sobre el $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ mientras que el bicarbonato se detectó sobre el Pd/Al_2O_3 [162].

Por lo tanto, es de suma importancia entender qué parámetros y propiedades rigen estas transformaciones. Para comprender el funcionamiento de los catalizadores bimetálicos, se hace necesario combinar estudios *in situ* (para lo cual la técnica espectroscópica DRIFTS ha demostrado ser potente para sondear los sitios catalíticos superficiales) durante la operación del catalizador con medidas simultáneas de actividad/selectividad (técnicas operando), para evaluar simultáneamente la estructura de los sitios activos del catalizador y la actividad/selectividad catalítica.

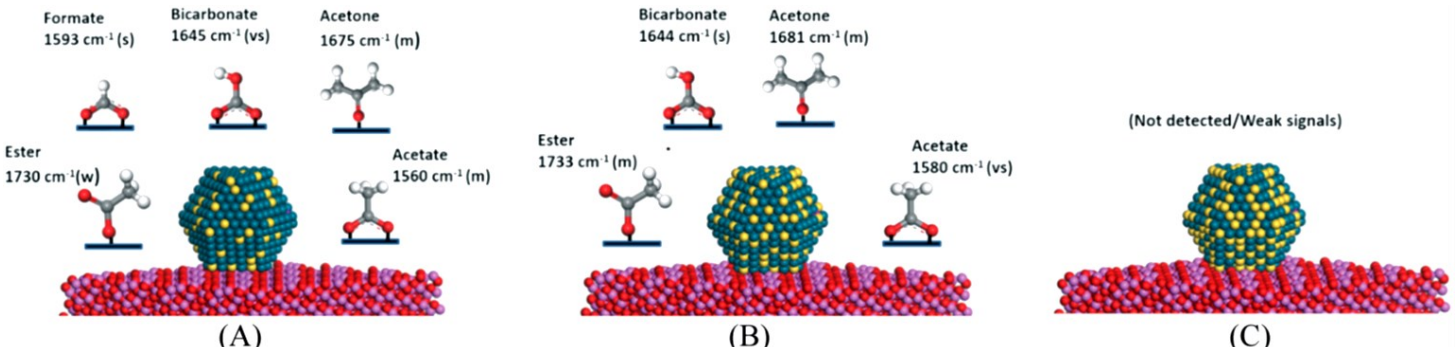


Fig. 2.9 Esquema de las principales especies intermediarias detectadas en la oxidación de propano sobre catalizadores $Pd_{91}Au_9/Al_2O_3$ (A), $Pd_{55}Au_{45}/Al_2O_3$ (B) y $Pd_{31}Au_{69}/Al_2O_3$ (C). Códigos de color: Pd (verde), Au (amarillo), C (gris), H (blanco), O (rojo) y Al (rosa). (vs: muy fuerte; s: fuerte; m: medio; w: débil; y vw: muy débil) [160].

Con base en lo hasta aquí descrito, en este trabajo de tesis se propusieron las hipótesis y objetivos que se mencionan a continuación:

2.8 Hipótesis

Hipótesis 1

La adición de un metal noble, Au, a los sistemas catalíticos basados en metales de transición, como el Ni y el Co, incrementará la actividad catalítica para la oxidación de propano y monóxido de carbono, debido a la sinergia que se podría presentar entre ambos metales y a una mayor disponibilidad de vacancias de oxígeno.

Hipótesis 2

El uso de óxidos reducibles como soportes (TiO_2) en los catalizadores bimetálicos Au-Ni y Au-Co mejorará la movilidad del oxígeno superficial, favoreciendo la oxidación completa de COV a menores temperaturas en comparación con los soportes no reducibles.

Hipótesis 3

Los catalizadores bimetálicos Au-Ni y Au-Co mostrarán una mayor estabilidad y resistencia a la desactivación frente a ciclos de calentamiento y enfriamiento, en comparación con los catalizadores monometálicos.

Hipótesis 4

La naturaleza del soporte propiciará la formación de distintas especies intermediarias de reacción clave en la oxidación de propano y CO y determinará la oxifilicidad global de los catalizadores, lo que proporcionará información determinante sobre los distintos mecanismos de reacción para optimizar el diseño y eficiencia de los catalizadores en condiciones de reacción.

2.9 Objetivos

Objetivo general

Desarrollar y caracterizar sistemas catalíticos basados en combinaciones bimetálicas de Au y metales de transición, soportados en óxidos reducibles y no reducibles, para la eliminación eficiente de compuestos orgánicos volátiles y monóxido de carbono. El estudio se centrará en la evaluación del comportamiento de estos catalizadores determinando el efecto de la interacción Au-M (M= Ni, Co) y el rol del soporte sobre la creación de sitios activos, bajo condiciones de reacción, caracterizándolos por técnicas *ex situ,* así como *in situ* y *operando*.

Objetivos específicos

- Desarrollar catalizadores bimetálicos Au-Co y Au-Ni soportados tanto en un soporte reducible, TiO_2, como en un soporte no reducible, Al_2O_3.
- Analizar el efecto de: el contenido de Co y Ni, las condiciones del tratamiento térmico y la naturaleza del soporte, en la oxidación completa de propano y de monóxido de carbono.
- Estudiar la estabilidad de los sistemas catalíticos sintetizados en ciclos de calentamiento y enfriamiento en la oxidación de propano.
- Estudiar las propiedades estructurales, superficiales y electrónicas de los catalizadores que mostraron mejor desempeño catalítico mediante técnicas de caracterización como: microscopia electrónica, estudios a temperatura programada, así como diferentes técnicas espectroscópicas *ex situ* e *in situ.*
- Determinar el rol del soporte (reducible o no reducible) en la actividad catalítica evaluando la formación de especies intermediarias de reacción adsorbidas, mediante caracterizaciones *operando*.
- Correlacionar los resultados de las caracterizaciones con los resultados obtenidos en las evaluaciones catalíticas para elucidar los sitios activos de los sistemas catalíticos propuestos en las reacciones de oxidación de propano y monóxido de carbono.

3

Metodología

3.1 Síntesis de los sistemas Au-Co y Au-Ni

El esquema 3.1 describe la síntesis para los catalizadores monometálicos frescos por el método de depósito-precipitación con urea (DPU), los cuales después del secado a vacío se les realizó un tratamiento térmico (descrito más adelante). Los catalizadores bimetálicos se sintetizaron por el método DPU secuencial.

Secado previo del TiO_2 y Al_2O_3 en aire a 100 °C por 24 h

- TiO_2 (Degussa P25, 45 m^2g^{-1}, punto isoeléctrico 6.0) [13, 14]
- Al_2O_3 (Aeroxide Alu C, 85-115 m^2g^{-1}, punto isoeléctrico 7.5) [13, 14]
- Secado para desorber las especies que pudieran estar fisisorbidas en la superficie.

Suspensión del soporte en una solución del precursor metálico basificando la solución (pH ~9) con la adición de la urea.

- $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (Aldrich, 99.999%)
- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, ≥98%)
- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, ≥98%)
- Relación molar urea:$HAuCl_4$ de 1:100
- Relación molar urea:(Nitrato de níquel o cobalto) de 1:25

Agitación constante a 80 °C durante16 h.

El sólido se separa de la solución por centrifugación, y se realizan lavados con agua destilada

- Centrifugación a 10000 RPM durante 5 min.
- Los lavados se realizaron hasta alcanzar un pH de la solución de 7.

El material lavado se seca a vacío a 80 °C durante 2 h.

Fig. 3.1. Esquema de síntesis por el método DPU empleado en el presente trabajo.

En primer lugar, siguiendo la metodología descrita en la Fig. 3.1, se suspendieron 1.5 g de soporte sólido en forma de polvo en una solución que contenía $1.28x10^{-2}$ M de precursor metálico (Co o Ni) y 0.32 M de urea, correspondiente a una relación molar entre el precursor y la urea de 1:25. Posteriormente, la muestra conteniendo Co o Ni recién preparada (sin previo tratamiento térmico) se utilizó como soporte para depositar el oro por el método DPU. Para ello, se utilizó una solución conteniendo $4.2x10^{-3}$ M de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ y 0.42 M de urea, correspondiente a una relación precursor de oro a urea de 1:100.

Las variaciones al método de síntesis a evaluar fueron las siguientes:

- Contenido del metal de transición evaluando relaciones molares Au:M (M: Co o Ni) de 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4. Partiendo de un contenido teórico de oro del 3 % en peso.
- Secuencia de depósito de los metales: por DPU secuencial e invirtiendo la secuencia realizada en dicho método (depositando ahora primero el Au y posteriormente, sin previo tratamiento térmico, depositando el Co o Ni)
- Condiciones de tratamiento térmico. Se realizó un barrido de temperaturas de 200 a 500 °C tanto bajo una atmósfera oxidante (O_2/N_2) como una reductora (H_2/N_2), utilizando un flujo de $1 ml min^{-1} mg_{catalizador}^{-1}$.

Los catalizadores bimetálicos obtenidos donde primero se depositó el metal de transición se identificaron como AuM_x/TiO_2 y AuM_x/Al_2O_3, donde M representa el metal de transición (Co o Ni) y x denota la relación molar entre el oro y el cobalto o el oro y el níquel. Al invertir la secuencia de síntesis, depositando primero el Au, los catalizadores se identificaron como M_xAu/TiO_2 y M_xAu/Al_2O_3.

3.2 Caracterización

3.2.1 Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (SEM/EDX) utilizando un microscopio electrónico de barrido

El análisis EDS de los materiales catalíticos sintetizados para conocer su composición elemental, con previo tratamiento térmico, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un detector EDS Oxford modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica, USAII, en el edificio Mario Molina de la UNAM. Se realizaron

también análisis de la morfología de las partículas bimetálicas mediante un análisis EDS de línea (EDS *line-scan)* utilizando un microscopio electrónico JEOL ARM-200F con corrección Cs, operado a 200 kV, situado en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME, RRID:SCR_024400), en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

3.2.2 Adsorción-desorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtuvieron a -196 °C en toda la gama de presiones relativas, utilizando un equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption para las muestras desgasificadas a 220 °C. Las áreas específicas se calcularon a partir de estas isotermas aplicando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y tomando un valor de 0.162 nm^2molécula^{-1} para la sección transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida físicamente.

3.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Para determinar el grado de reducibilidad de las especies presentes en los catalizadores sintetizados, se realizó el análisis por TPR con 25 mlmin^{-1} de una mezcla de H_2/Ar al 10% vol. en un analizador Micromeritics AUTOCHEM II 2920, utilizando 50 mg de muestra fresca (precursor de catalizador) y una rampa de calentamiento de 10 °Cmin^{-1}.

3.2.4 Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Esta técnica fue empleada para seguir la formación del plasmón de superficie del Au en los materiales catalíticos sintetizados y de esta manera tratar de conocer de forma indirecta la interacción del Au con los soportes y con el Co y Ni a través de los cambios en la formación, posición o intensidad de la banda asociada al plasmón de superficie.

Los catalizadores fueron tratados térmicamente *in situ* en un flujo de H_2 de 50 mlmin^{-1} con una rampa de calentamiento de 2 °Cmin^{-1}, desde temperatura ambiente hasta 500 °C, y manteniendo el sistema isotérmico durante una hora. Los espectros fueron registrados

durante este proceso, utilizando un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de Agilent Technologies equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis y una cámara de reacción para altas temperaturas, en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT.

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los catalizadores tratados térmicamente *ex-situ* se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido en modo de campo oscuro (STEM-HAADF) utilizando un microscopio electrónico JEOL ARM-200F con corrección Cs, operado a 200 kV, y ubicado en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME, RRID:SCR_024400), del Instituto de Investigaciones en Materiales, para determinar el tamaño de partícula y la estructura atómica.

3.2.6 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El estado electrónico y las vacancias de oxígeno de los catalizadores, tratados térmicamente *ex situ,* se caracterizaron mediante XPS, en el CICATA-IPN Unidad Legaria, utilizando un espectrómetro Thermo Scientific KAlpha^{+} con un haz de rayos X monocromatizado de Al Kα (hv=1486.6 eV). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y a una presión de trabajo de 10^{-9} mBar, con un tamaño de punto de 400 μm; el paso de energía fue de 20.0 eV. Antes de las mediciones, se realizó una erosión de 15 s para eliminar los compuestos adsorbidos del entorno.

3.2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa infrarroja por transformada de Fourier (DRIFTS)

Los análisis DRIFTS se realizaron para identificar especies superficiales de Au, Co o Ni utilizando CO como molécula sonda, las muestras se trataron térmicamente *in-situ* durante 1 h, con una rampa de calentamiento de 2 °Cmin^{-1}, tras enfriar y purgar el sistema con N_2, se hizo pasar un flujo de 50 mlmin^{-1} de CO y se analizó la evolución de los espectros respecto al tiempo durante 60 min a 25 y 300 °C. Estos análisis se realizaron en un espectrómetro IR

(Nicolet Nexus IS50R FT-IR) equipado con una célula Praying Mantis para espectroscopia de reflectancia difusa y una cámara de reacción (Harrick) para altas temperaturas. En el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT.

3.3 Evaluación catalítica

3.3.1 Oxidación de CO

Las pruebas catalíticas de oxidación de monóxido de carbono (conversión en función de la temperatura) se realizaron en un reactor de lecho fijo en un equipo *in situ research RIG-150* acoplado a un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies GC-7820A* con un detector FID, y una rampa de calentamiento de 2 °Cmin^{-1}. En todas las pruebas catalíticas se usaron 40 mg de catalizador el cual fue tratado térmicamente *in situ*. La mezcla de gases reactantes fue de 1%vol. CO y 1%vol. O_2 en balance con N_2 con flujos de: 60 $mlmin^{-1}$ del gas acarreador (N_2), 20 $mlmin^{-1}$ de CO/N_2 al 5%vol. y 20 $mlmin^{-1}$ de O_2/N_2 al 5%vol.

3.3.2 Oxidación de propano

Las pruebas catalíticas de la oxidación del propano (conversión en función de la temperatura) se realizaron en un reactor de lecho fijo con un tubo de cuarzo de 1 cm de diámetro interior y 30 cm de longitud, a 0.98 atm, en un dispositivo *in situ Research* RIG-150 acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent Technologies GC-6890A en línea, equipado con un metanizador y un detector de ionización de flama (FID), con una columna HP-Plot Q para el análisis de los productos gaseosos. Se colocó una muestra de catalizador de 0.08 g (malla 40-60) en el centro del tubo de cuarzo. Antes de las pruebas, los catalizadores se trataron térmicamente *in situ* con una rampa de calentamiento de 2 °Cmin^{-1} bajo una atmósfera oxidante o reductora y se trataron isotérmicamente a 400 °C durante 2 h en un flujo de O_2/N_2 al 21% vol. (80 $mlmin^{-1}$). Tras el tratamiento térmico, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente utilizando el mismo flujo de gas. Tras una purga en atmósfera de N_2, el flujo de gas

se cambió a la mezcla de gases de reacción. La mezcla de gases de reacción fue de 100 $mlmin^{-1}$ de C_3H_8 y O_2, a 0.1 y 1.0% vol., respectivamente, en balance con N_2. El WHSV *(Weight-Hourly Space Velocity* o Velocidad Espacial Horaria por Peso) del propano fue de 0.0135 h^{-1}. Durante las pruebas catalíticas, los catalizadores y la mezcla de gases de reacción se calentaron desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °Cmin^{-1}. La conversión de C_3H_8 y balance de carbono se calcularon mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Conversión } C_3H_8 = \frac{A_{CO}+A_{CO_2}}{A_{CO}+A_{CO_2}+3A_{C_3H_8}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{balance de carbono} = \frac{A_{CO}+A_{CO_2}}{3A_{C_3H_8}} \quad (2)$$

Donde A_i representa el contenido relativo del producto i. La velocidad de reacción del propano se calculó mediante la Ec. (3) y el *Turn over frequency* (TOF) se calculó mediante la Ec. (4). Para determinar la cinética de reacción, la conversión de propano se controló por debajo del 20%.

$$r_{C_3H_8} = \frac{[F_{C_3H_8}]_{in} X_{C_3H_8}}{22.4 m_{cat}} \quad (3)$$

$$TOF = \frac{r_{C_3H_8} M_{metal}}{w_{metal} Disp} \quad (4)$$

Donde $[F_{C_3H_8}]_{in}$ es el flujo de entrada de C_3H_8; $X_{C_3H_8}$ representa la conversión de C_3H_8; m_{cat} es el peso del catalizador; M_{metal} es el peso atómico del metal; w_{metal} es el peso del metal y Disp es la dispersión metálica. La energía de activación se obtuvo mediante la linealización de la ecuación de Arrhenius. Para la oxidación del propano, la expresión cinética dada por la ley de potencia es la que se muestra en la Eq. (5):

$$r_{C_3H_8} = k[C_3H_8]^a[O_2]^b \quad (5)$$

La Ec. (5) también puede describirse como:

$$r_{C_3H_8} = A\,Exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)[C_3H_8]^a[O_2]^b \quad (6)$$

De acuerdo con Ávila y col. [14], los órdenes de reacción de $[C_3H_8]^a$ y $[O_2]^b$ pueden considerarse cercano a uno, con respecto al propano; y aproximadamente cero, con respecto al oxígeno. Por lo tanto, la Ec. (6) puede derivarse como sigue:

$$\ln \frac{r_{C_3H_8}}{[C_3H_8]} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

3.3.3 Pruebas de estabilidad

Se realizaron dos pruebas de estabilidad: la primera se realizó analizando la actividad de los materiales catalíticos en la oxidación de propano en función del tiempo, durante 16 h en condiciones isotérmicas. La segunda consistió en el análisis de la actividad de los materiales catalíticos en función de ciclos de calentamiento y enfriamiento en la oxidación de propano, sin realizar tratamientos térmicos entre cada ciclo y purgando el sistema con N_2 durante el enfriamiento.

3.3.4 DRIFTS-MS *Operando*

Para mostrar la influencia del soporte en la formación de especies intermediarias de reacción adsorbidas en la superficie catalítica y elucidar los posibles sitios activos, se realizaron análisis mediante una metodología *operando*, empleando la técnica DRIFTS acoplada a un espectrómetro de masas (MS). Los espectros IR se midieron en un espectrómetro como se describe en la sección 5.2.7, y el efluente de la cámara de reacción *in situ* se analizó con un espectrómetro de masas con cuadrupolo (QMS) HPR-20 de R&D Hiden Analytical. Se colocaron aproximadamente 60 mg de catalizador en la cámara de reacción, intentando mantener la superficie expuesta de la muestra lo más plana posible.

El procedimiento experimental fue el siguiente: (1) Los catalizadores se calentaron a 300 °C, a una rapidez de calentamiento de 2 °Cmin^{-1}, bajo un flujo de 60 mlmin^{-1} en una atmósfera oxidante en aire (O_2 21% vol. en balance con N_2), posteriormente, la muestra se mantuvo isotérmicamente a 300 °C durante 1 h bajo el mismo flujo. Durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo un flujo continuo de N_2 para eliminar el aire residual, se registraron espectros (tras 64 barridos y 4 cm^{-1} de resolución) a cada 50 °C como *background* de la muestra a cada temperatura correspondiente; (2) se continuó con la purga de N_2 hasta

la estabilización de la señal (línea base) del QMS; (3) el registro de los espectros DRIFT durante la reacción *in situ* se realizó introduciendo la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 10 min (C_3H_8 y O_2, a 0.1 y 1.0% vol, respectivamente, en balance con N_2, con un flujo total de 100 $mlmin^{-1}$ manteniendo una velocidad espacial constante) para alcanzar el equilibrio entre la adsorción y la desorción de las especies intermediarias adsorbidas (tras 64 barridos y 4 cm^{-1} de resolución); (4) se purgó la cámara de reacción con N_2 y se registraron espectros DRIFT durante 10 min para observar la estabilidad de las especies adsorbidas. A continuación, se elevó la temperatura de la cámara de reacción desde temperatura ambiente hasta 100 °C con una rampa de calentamiento de 5 $°Cmin^{-1}$ bajo el mismo flujo de N_2; (5) los pasos (3) y (4) se repitieron a 100, 200, 300, 400 y 500 °C; (6) el procesamiento de los datos se realizó restando los espectros obtenidos de los espectros *background* a cada temperatura. Los gases efluentes de la cámara de reacción se monitorearon mediante el espectrómetro de masas QMS registrando las masas (m/z) de 32 para el O_2, 18 para el agua, 44 para el CO_2 y 29 para el C_3H_8.

4
Resultados y discusión para el sistema Au-Co

Au-Co soportado en TiO_2

Au-Co soportado en Al_2O_3

Este capítulo aborda el análisis de los resultados experimentales de la actividad catalítica y caracterización de los catalizadores Au-Co soportados en TiO_2 y Al_2O_3, con énfasis en su efectividad hacia la reacción de oxidación de propano. De manera general se destacan varias observaciones clave: en el sistema $AuCo_3O_4$ soportado en TiO_2, los catalizadores bimetálicos mostraron una conversión de propano más eficiente y a temperaturas menores comparado con sus contrapartes monometálicas y con los catalizadores soportadas en Al_2O_3. Además, se determinó que los catalizadores con mayor contenido de Co (relación Au:Co de 1:3) y tratados térmicamente a 300 °C en atmósfera oxidante presentaron la mejor actividad catalítica.

Los estudios de caracterización revelaron diferencias estructurales significativas entre los catalizadores. En $AuCo_3/Al_2O_3$ se observó una estructura tipo *núcleo-coraza*, mientras que en $AuCo_3/TiO_2$ la estructura fue heterogénea, con ambos metales expuestos en la superficie, lo que facilitó una mayor movilidad de oxígeno y mejores propiedades redox. Estos factores mostraron que el soporte TiO_2 juega un papel crítico en la mejora de la oxidación de propano, promoviendo la formación de intermediarios y sitios activos $Au^{\delta+}$-Co^{2+} que favorecieron la conversión completa a CO_2 y agua.

4.1 Pruebas catalíticas y caracterización

Análisis elemental

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis elemental por EDS de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Au y Co, con contenidos nominales del 3%p/p de Au y variando el contenido de cobalto. Para todas las muestras se obtuvieron porcentajes de depósito de Au entre el 86 – 96 % y de entre 69 – 97 % para el Co.

Tabla 4.1
Análisis elemental por EDS de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 con variación del contenido de Co.

Catalizador	Relación molar Au:Co	Contenido teórico (%p/p)		EDS (%p/p)	
		Au	Co	Au	Co
Au/Al_2O_3	–	3.0	–	2.7	–
Co/Al_2O_3	–	–	0.9	–	0.6
$AuCo/Al_2O_3$	1:1	3.0	0.9	2.8	0.7
$AuCo_2/Al_2O_3$	1:2	3.0	1.8	2.8	1.7
$AuCo_3/Al_2O_3$	1:3	3.0	2.7	2.7	2.6
Au/TiO_2	–	3.0	–	2.6	–
Co/TiO_2	–	–	0.9	–	0.7
$AuCo/TiO_2$	1:1	3.0	0.9	2.8	0.7
$AuCo_2/TiO_2$	1:2	3.0	1.8	2.8	1.8
$AuCo_3/TiO_2$	1:3	3.0	2.7	2.9	2.6
$AuCo_4/TiO_2$	1:4	3.0	3.6	2.9	3.2

4.1.1 Pruebas catalíticas

4.1.1.1 Oxidación de propano

Entre los alcanos ligeros procedentes de las emisiones de automóviles, el contenido de propano es el más elevado [164]. Al mismo tiempo, la estructura molecular del propano es muy estable, lo que provoca grandes dificultades para activar el enlace C-H y descomponerlo, por lo que se considera una molécula modelo adecuada para la combustión catalítica de alcanos ligeros [165], tal como se observa en la Fig. 4.1 donde se realizó la oxidación de propano en ausencia de catalizador, alcanzando un máximo de conversión del 16% a 500 °C y con una selectividad hacia CO_2 de alrededor del 90%. Por lo tanto, la oxidación total del propano se emplea generalmente como reacción modelo para evaluar las aplicaciones potenciales de catalizadores en el control de las emisiones de alcanos ligeros.

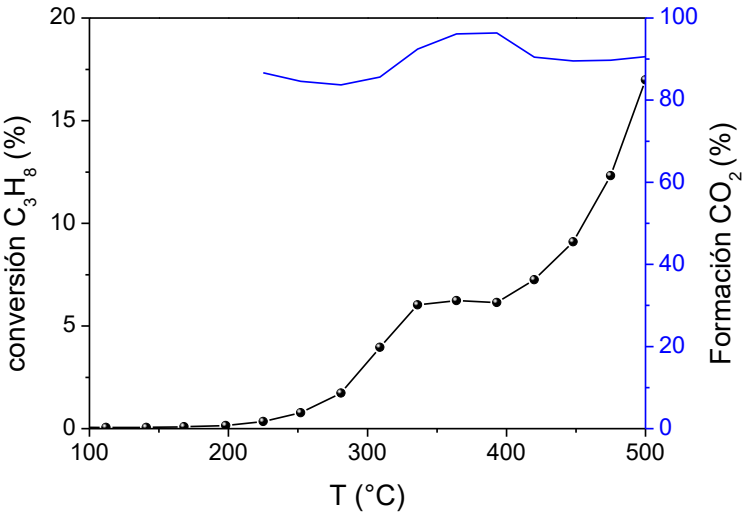


Fig. 4.1 Conversión de propano (línea negra) y formación de CO_2 (línea azul) en función de la temperatura. Reacción homogénea $C_3H_8 + O_2$ en ausencia de catalizador.

Para determinar la mejor formulación del catalizador de Au-Co soportado para la oxidación total de propano, en relación con la temperatura de oxidación más baja y alta formación hacia CO_2 y agua, se realizaron variaciones sistemáticas en las condiciones de síntesis mostrando su efecto en el desempeño catalítico.

Efecto del contenido de cobalto

Se sintetizaron catalizadores variando el contenido de cobalto con relaciones molares Au:Co de 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4, el tratamiento térmico de las muestras evaluadas en esta sección fue de 400 °C bajo una atmósfera oxidante. Los perfiles de conversión obtenidos para la oxidación total de propano sobre los catalizadores bimetálicos Au-Co soportados, en comparación con las muestras monometálicas, se muestran en las Figs. 4.2 (A) y (B), en donde se destaca un evidente aumento del desempeño catalítico con la muestra $AuCo/TiO_2$ obteniendo un 50% de conversión de propano a 336 °C (T_{50}) en comparación con las muestras Au/TiO_2 y Co/TiO_2, cuyas T_{50} fueron de 443 y 419 °C, respectivamente, Fig. 4.2 (A). En contraste, el catalizador $AuCo/Al_2O_3$ no mostró un aumento en el desempeño catalítico respecto a la muestra Co/Al_2O_3 con T_{50} similares de 360 °C, Fig. 4.2 (B). Cabe mencionar que en todas las muestras evaluadas en presencia de un catalizador la selectividad hacia CO_2 fue del 100%.

Al aumentar el contenido de cobalto, el desempeño catalítico aumentó hasta un máximo, disminuyendo la T_{50} hasta 272 °C y alcanzando la conversión de propano del 100% por

debajo de los 400 °C con los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_4/TiO_2$, Fig. 4.2 (C). Con los catalizadores soportados en alúmina la T_{50} disminuyó ligeramente hasta 336 °C al aumentar el contenido de cobalto en los catalizadores $AuCo_2/Al_2O_3$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, Fig. 4.2 (D). De acuerdo con estos resultados relacionados con el efecto del contenido de cobalto en el desempeño catalítico, se consideró para los análisis subsecuentes estudiar de manera comparativa a los catalizadores con relación molar Au:Co de 1:3, muestras $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$.

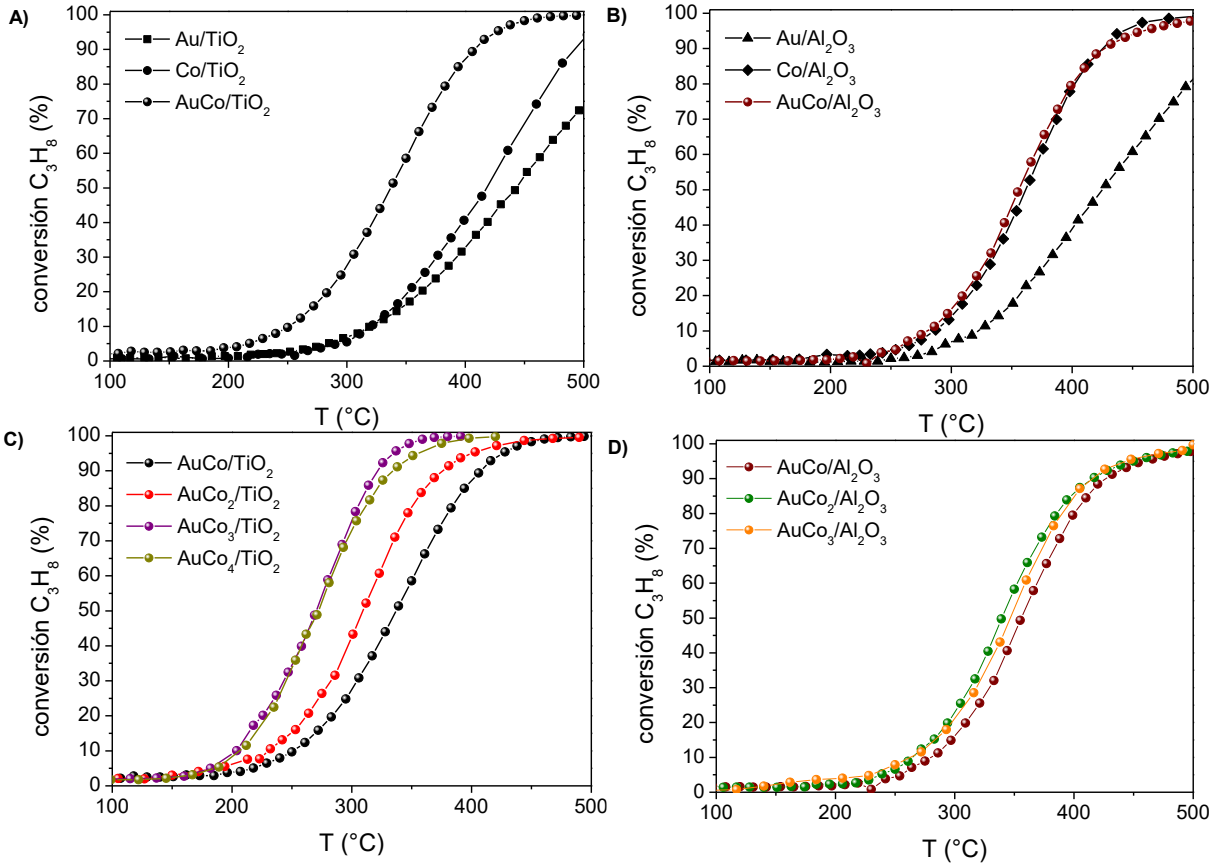


Fig. 4.2 Perfiles de conversión de propano comparando las muestras bimetálicas Au-Co con las muestras monometálicas soportadas en A) TiO_2 y B) Al_2O_3, C) y D) efecto del contenido de cobalto en el desempeño catalítico de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3, respectivamente.

Efecto de la temperatura de tratamiento térmico

Al variar la temperatura del tratamiento térmico, bajo una atmósfera oxidante, se observó una disminución importante de la T_{50} (245 °C) cuando el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ fue activado a

300 °C y que además se obtuvo una conversión de propano del 100 % por debajo de los 350 °C, Fig. 4.3 (A). Con el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ la T_{50} disminuyó 20 °C (a 316 °C), la que se obtuvo luego de un tratamiento térmico a 200 °C, el 100 % de conversión de propano se obtuvo arriba de los 450 °C, Fig. 4.3 (B). Por tanto, la temperatura de activación seleccionada para ambos catalizadores fue de 300 °C.

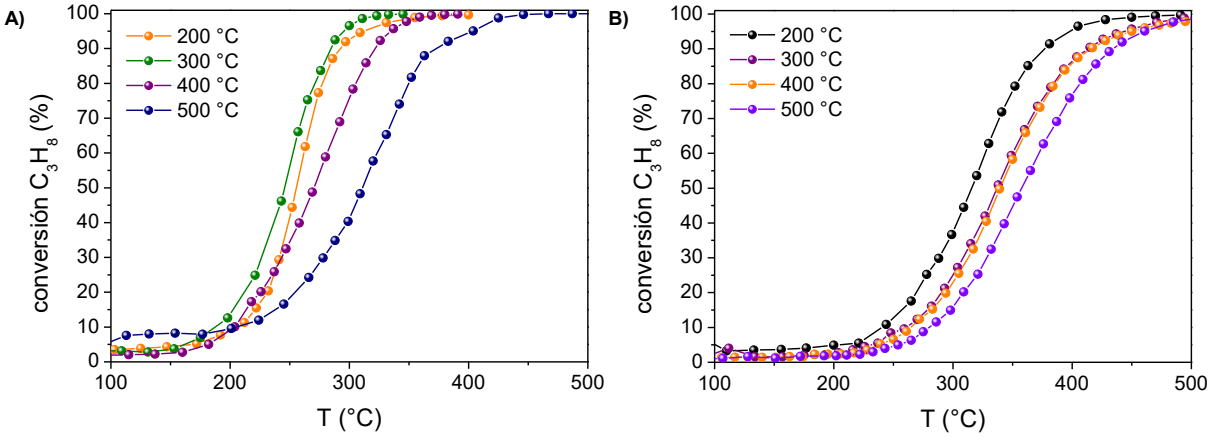


Fig. 4.3 Temperatura del tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante, efecto en el desempeño catalítico de los catalizadores A) $AuCo_3/TiO_2$ y B) $AuCo_3/Al_2O_3$.

Es sabido que las propiedades fisicoquímicas de las muestras pueden verse alteradas cuando se evalúan a temperaturas superiores a las máximas empleadas durante el proceso de tratamiento térmico, lo que puede afectar a la evaluación de su desempeño catalítico. En este trabajo, los catalizadores se evaluaron de forma estandarizada entre 100 y 500 °C para observar su comportamiento incluso por encima de la temperatura de tratamiento térmico. Sin embargo, los análisis del desempeño catalítico, incluidos los cálculos de las rapideces de reacción, energías de activación, los *Turnover Frequency* (TOF) y la estabilidad, se realizaron por debajo de 300 °C. Es importante señalar también que los análisis de los catalizadores después de la reacción se realizaron en las muestras obtenidas de las pruebas catalíticas realizadas hasta 300 °C.

Efecto del gas de tratamiento térmico

El uso de una atmósfera reductora de H_2 durante el tratamiento térmico provocó una disminución en el desempeño catalítico, alcanzándose el 100 % de conversión de propano a

temperaturas superiores a 450 °C con el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, Fig. 4.4 (A). El tratamiento térmico del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ en un ambiente reductor, Fig. 4.4 (B), resultó en un perfil de conversión similar al obtenido bajo una atmósfera oxidante (T_{50}=346 °C). De acuerdo con estos resultados, los catalizadores soportados ya sea en titania o en alúmina no mostraron un efecto sustancialmente distinto bajo un tratamiento térmico en condiciones oxidantes o reductoras. Esto se debe, posiblemente, a que para los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ tratados térmicamente en condiciones reductoras, las especies superficiales de cobalto se oxidan durante la prueba catalítica bajo la mezcla de reacción (propano + O_2) a temperaturas inferiores a 300 °C. Este comportamiento coincide con la fácil oxidación del cobalto a temperaturas superiores a 300 °C, como lo reportaron J. Jansson y col. [166].

Catalizadores con mejor desempeño catalítico y condiciones de tratamiento térmico:

$AuCo_3/TiO_2$

$AuCo_3/Al_2O_3$

Tratamiento térmico a 300 °C bajo atmósfera oxidante (aire).

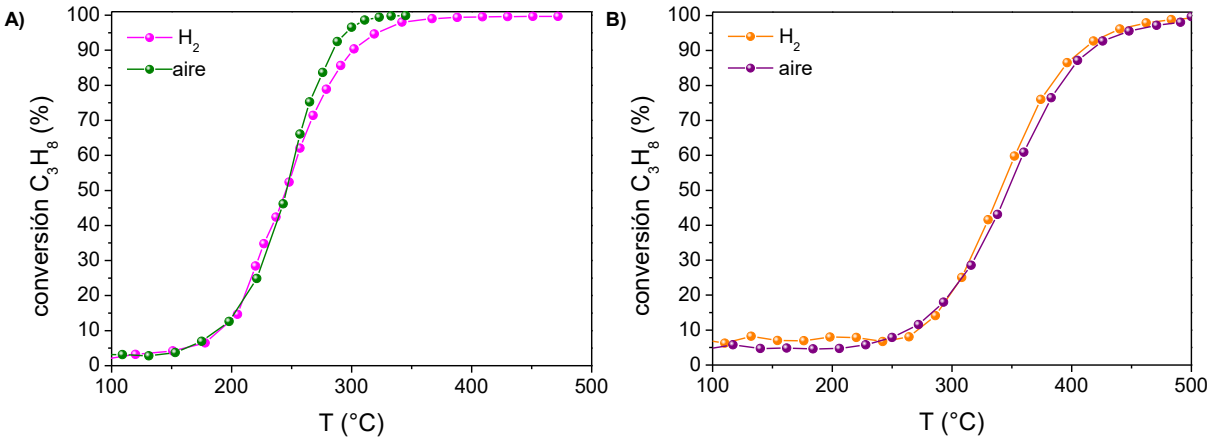


Fig. 4.4 Tipo de atmósfera, reductora (H_2) u oxidante (aire) para el tratamiento térmico de las muestras a 300 °C. Efecto en el desempeño catalítico de los catalizadores A) $AuCo_3/TiO_2$ y B) $AuCo_3/Al_2O_3$.

En el caso de especies de Au soportadas, se ha reportado la presencia de especies oxidadas de Au durante su reoxidación arriba de 200 °C tras una reducción previa [167]. Por lo tanto, los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ que presentaron el mejor desempeño catalítico en la oxidación de propano fueron aquellos con una relación molar Au:Co de 1:3, tratados térmicamente a 300 °C en aire.

Partiendo de lo anterior, a continuación, nos centraremos en analizar del efecto del soporte en la interacción de las nanopartículas de Au-Co, analizando su morfología, reducibilidad, especies superficiales y movilidad de oxígeno. Esto permitirá elucidar los posibles sitios activos en la oxidación de propano, así como llevar a cabo un análisis de las especies intermediarias superficiales en condiciones de reacción.

Oxidación en ausencia de O_2 reactante en la fase gaseosa

Para determinar la capacidad redox y la movilidad superficial de las especies de oxígeno en los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, comparándolos con las muestras monometálicas y soportes correspondientes, se realizó un ensayo de actividad catalítica para la reacción de oxidación de propano en ausencia de O_2 en la fase gaseosa, Fig. 4.5.

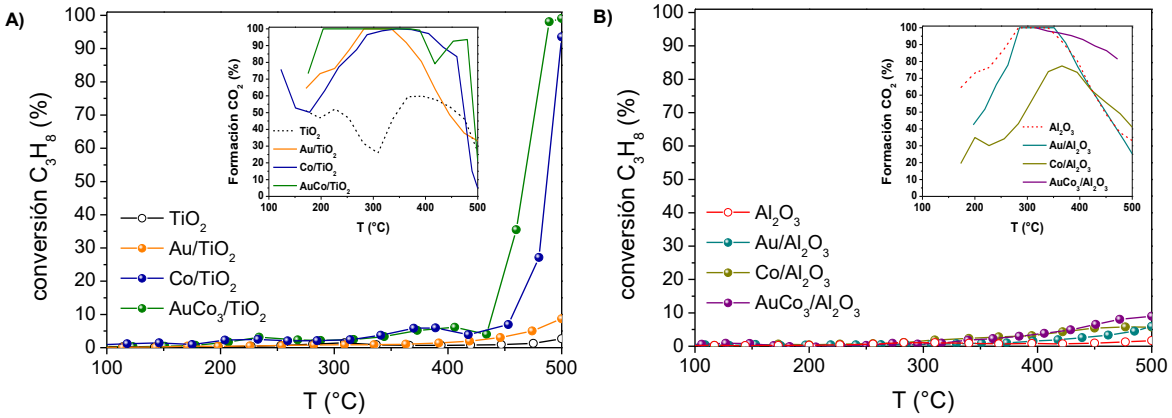


Fig. 4.5 Desempeño catalítico y formación de CO_2 en la oxidación de propano en ausencia de O_2 en la fase gas con los catalizadores $AuCo_3$ soportados en A) TiO_2 y B) Al_2O_3, comparando con los soportes y con sus contrapartes monometálicas.

En la Fig. 4.5 (A) se observa un notable aumento de la actividad catalítica del catalizador $AuCo_3/TiO_2$ aproximadamente a 430 °C alcanzando una conversión de propano cercana al 100% a 500 °C. Interesantemente, este mismo comportamiento se observó con la muestra Co/TiO_2. La ligera disminución de la conversión observada entre 400 y 430 °C puede asignarse al consumo de las especies de oxígeno superficiales activas disponibles. Este comportamiento, con altas conversiones de propano en ausencia de O_2 en la fase gas, no se

observó en los catalizadores soportados en alúmina, Fig. 4.5 (B), en los que la conversión de propano se mantuvo por debajo del 10% a 500 °C.

Este resultado sugiere la presencia de especies superficiales de Co^{2+} y Ti^{3+} y una alta movilidad de especies de oxígeno, lo que permite la creación de vacancias de oxígeno en los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y Co/TiO_2, como se corroboró en los análisis de XPS mostrados más adelante (sección 4.1.2.3). Cabe destacar que este proceso no presentó una combustión completa a CO_2 y agua, lo que dio lugar a una oxidación incompleta, como se muestra en las figuras de %formación CO_2 en función de la temperatura dentro de las Figs. 4.5 (A) y (B).

4.1.1.2 Oxidación de CO

En general, es aceptado que la actividad catalítica del oro en la oxidación de CO depende del tamaño de partícula; sin embargo, también se ha observado que el tipo de soporte, el método de preparación, el tratamiento térmico previo y la interacción Au-soporte son factores determinantes para el rendimiento catalítico [168, 169]. Cuando el oro es soportado sobre alúmina, que en principio no participa en el proceso catalítico, se obtienen catalizadores moderadamente activos [170-172] Sin embargo, los catalizadores de Au soportados sobre óxidos reducibles, como la titania, han mostrado actividades elevadas [173], tal y como se observa en este trabajo, en las pruebas de oxidación de CO mostradas en las Figs. 4.6 y 4.7 de los catalizadores Au/TiO_2 y Au/Al_2O_3, tratados térmicamente a 300 °C en una atmósfera oxidante.

Sin embargo, en ambos catalizadores bimetálicos, $AuCo/TiO_2$ y $AuCo/Al_2O_3$, se observó un aumento significativo en el desempeño catalítico en la oxidación de CO en comparación con sus correspondientes contrapartes monometálicas, alcanzando conversiones de CO superiores al 80% a 0 °C. Estos resultados mostraron un efecto sinérgico por la combinación de Au y Co en forma de nanopartículas inclusive cuando estas se encuentran depositadas sobre Al_2O_3. No obstante, existe una evidente diferencia en el perfil de conversión para cada catalizador, destacando un decremento en la conversión de CO por arriba de 100 °C del catalizador $AuCo/Al_2O_3$. Por arriba de 250 °C, la conversión aumenta nuevamente hasta alcanzar el 100% de conversión, Fig. 4.6 (B). Si bien este comportamiento es interesante y es observado también en la muestra Au/Al_2O_3, en el presente trabajo no se profundizó en su

explicación, que, como se ha observado previamente en otras investigaciones, es un comportamiento característico de la alúmina [170, 172] y del cual se comenta brevemente más adelante en la sección 4.3.

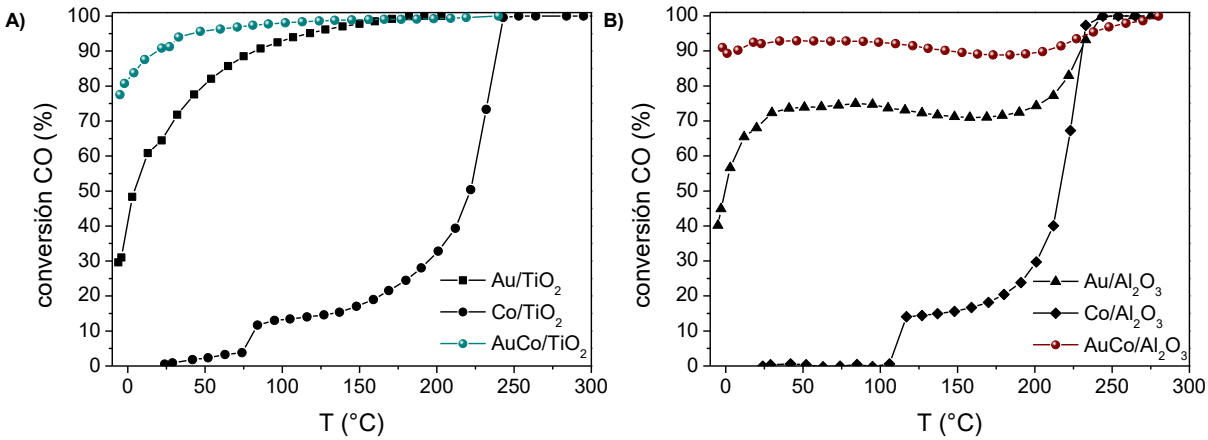


Fig. 4.6 Perfiles de conversión de monóxido de carbono comparando las muestras bimetálicas Au-Co con relación molar 1:1 con las muestras monometálicas soportadas en A) TiO_2 y B) Al_2O_3.

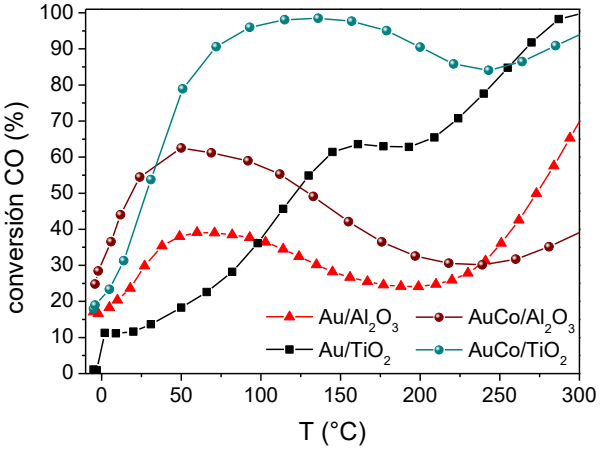


Fig. 4.7 Efecto de la dilución de los catalizadores Au/TiO_2, $AuCo/TiO_2$, Au/Al_2O_3 y $AuCo/Al_2O_3$. Dilución de 10 mg de catalizador por 30 mg de soporte.

Debido a las altas conversiones obtenidas a temperaturas subambiente, la comparación podría ser incorrecta ya que a estas conversiones existe la posibilidad de que se presenten problemas difusionales. Por tanto, se realizaron diluciones de 10 mg de catalizador en 30 mg de su correspondiente soporte. En la Fig. 4.7 se muestra el efecto de esta dilución, observándose que por debajo de 25 °C para los catalizadores $AuCo/TiO_2$ y $AuCo/Al_2O_3$ se obtuvieron conversiones similares (entre el 20 y 45%) y se mantuvo el desempeño catalítico mayor en

comparación con las muestras monometálicas de Au soportadas. Sin embargo, con el catalizador $AuCo/TiO_2$ se obtuvo un máximo de conversión de CO cercano al 100% alrededor de los 150 °C. En contraste, con el catalizador $AuCo/Al_2O_3$ se obtuvo un máximo de conversión de CO del 60% a 50 °C.

Efecto del contenido de cobalto

En la Fig. 4.8 se muestra la comparación del desempeño catalítico de los catalizadores con la variación del contenido de cobalto. Contrario a lo observado en la oxidación de propano, Fig. 4.2 (C) y (D), el aumento en el contenido de cobalto (muestras $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$) resultó en una disminución en el desempeño catalítico en la oxidación de CO en ambos sistemas Au-Co soportados.

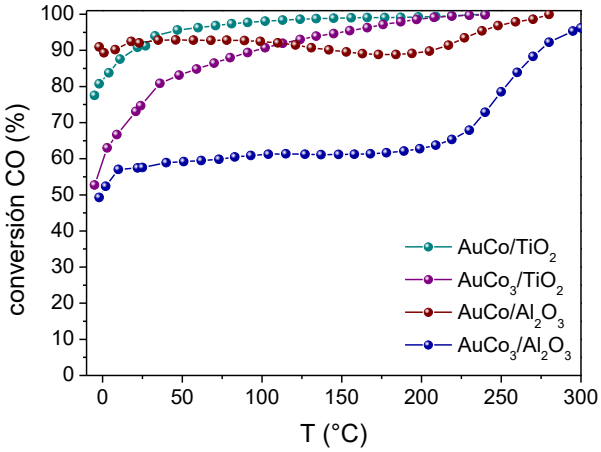


Fig. 4.8 Efecto del contenido de cobalto, relaciones molares Au:Co de 1:1 y 1:3, en el desempeño catalítico de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3.

Efecto del gas de tratamiento térmico

El tratamiento térmico bajo una atmósfera reductora (H_2) aumentó considerablemente el desempeño catalítico del catalizador $AuCo/TiO_2$, Fig. 4.9 (A) con el cual se obtuvo una conversión de CO del 94% a 0 °C, alcanzando el 100 % de conversión de CO por debajo de 100 °C. Lo que podría estar involucrado con una disminución del tamaño de partícula al tratar térmicamente la muestra con H_2, como se observa en los análisis TEM mostrados más adelante (sección 4.1.2.1). En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, si bien la muestra monometálica de Au/Al_2O_3 mostró un aumento en el desempeño catalítico en

comparación con la muestra tratada térmicamente en aire, en el caso del catalizador $AuCo/Al_2O_3$ no se observó este comportamiento, los perfiles de conversión fueron similares utilizando una atmósfera oxidante o una reductora, Fig. 4.9 (B).

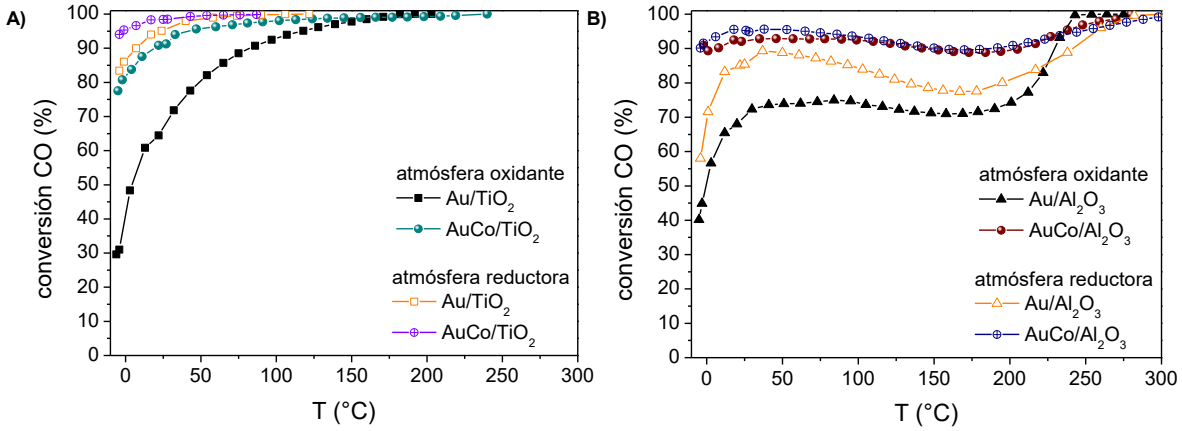


Fig. 4.9 Tipo de atmósfera, reductora (H_2) u oxidante (aire), del tratamiento térmico a 300 °C. Efecto en el desempeño catalítico en la oxidación de CO de los catalizadores A) Au/TiO_2 y $AuCo/TiO_2$ y B) Au/Al_2O_3 y $AuCo/Al_2O_3$.

En vista de los resultados mostrados en la oxidación de CO con los catalizadores Au-Co soportados en alúmina y con el objetivo de aumentar su desempeño catalítico, se realizó una evaluación del efecto de la secuencia de depósito de los precursores metálicos del Au y del Co durante el proceso de síntesis con relaciones molares Au:Co de 1:1 y 1:3. Estas evaluaciones se muestran más adelante en la sección 4.3.

4.1.2 Caracterización

4.1.2.1 Análisis morfológico

Las áreas específicas BET de los soportes y de catalizadores Au-Co soportados presentaron valores similares. Con respecto al TiO_2, el área específica del catalizador $AuCo_3/TiO_2$ aumentó ligeramente, de 50.6 a 51.2 m^2g^{-1}. En el caso del Al_2O_3, el área específica del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ también aumentó aproximadamente en 4 m^2g^{-1} respecto a la del Al_2O_3, de 96.3 a 100.2 m^2g^{-1}; lo que puede atribuirse a la notable expansión del tamaño de los poros observada en este catalizador, pasando de 226.4 a 503.4 Å.

En la Fig. 4.10 se muestran micrografías STEM-HAADF de los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ tratados térmicamente a 300 °C en atmósfera oxidante. Se observó la interacción entre las especies de Au y Co formando nanopartículas de Au-Co_3O_4 soportadas tanto en TiO_2 como en Al_2O_3. Esto debido a las diferencias de contraste en las imágenes de las nanopartículas, Au con un mayor contraste que Co debido a la dependencia del contraste con el peso molecular del elemento. Sin embargo, la disposición atómica de estas nanopartículas presentó marcadas diferencias, en la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, una fracción significativa de las nanopartículas analizadas mostró una aparente estructura núcleo-coraza, como se ilustra en la Fig. 4.10 (A), que comprende un núcleo rico en Co parcial o totalmente cubierto por átomos de Au, coraza. La configuración «núcleo-coraza» de tipo icosaedral es estable para estas pequeñas partículas, debido a la inmiscibilidad de los elementos que las conforman [174-176]. La imagen de alta resolución, Fig. 4.10 (B), muestra una partícula representativa en la que se aprecia claramente esta estructura. Para corroborar esta observación, se realizaron análisis EDS *line-scan* a través de partículas individuales; los resultados mostraron que el Co se localiza preferentemente en el núcleo de la nanopartícula, con el Au cubriéndolo parcialmente, como se observa en la Fig. 4.10 (C). En esta imagen de alta resolución también se observó, en algunos casos, la segregación de cúmulos no cristalinos de Au/Co, como se aprecia en las Figs. 4.11 (A), (B) y (C).

La estructura *núcleo-coraza* predominante en la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, representando más del 60% de las partículas analizadas en comparación con las que comparten interfaz, como se muestra en la Fig. 4.10 (G). Para corroborar la presencia de la estructura núcleo-coraza en esta muestra, se simuló una imagen HAADF de una partícula modelo núcleo-coraza icosaédrica de Co@Au y se comparó con la imagen experimental, como se presenta en la Fig. 4.10 (H). Se simularon las diferencias de contraste entre el núcleo y la coraza de la partícula. Los perfiles de intensidad adquiridos en las regiones marcadas en la Fig. 4.10 (H) se representan en la Fig. 4.10 (I) para resaltar esta diferencia. Las ligeras discrepancias entre las intensidades simuladas y experimentales se atribuyen a la ausencia de soporte en las imágenes simuladas, y a las configuraciones ricas en Au y Co en las partículas reales, más que a la simulación de Co-núcleo@Au-coraza. En el Anexo 2, Fig. A2.1, se presentan imágenes HAADF adicionales y así como análisis EDS *line-scan* de partículas individuales que muestran las diferentes estructuras en ambas muestras.

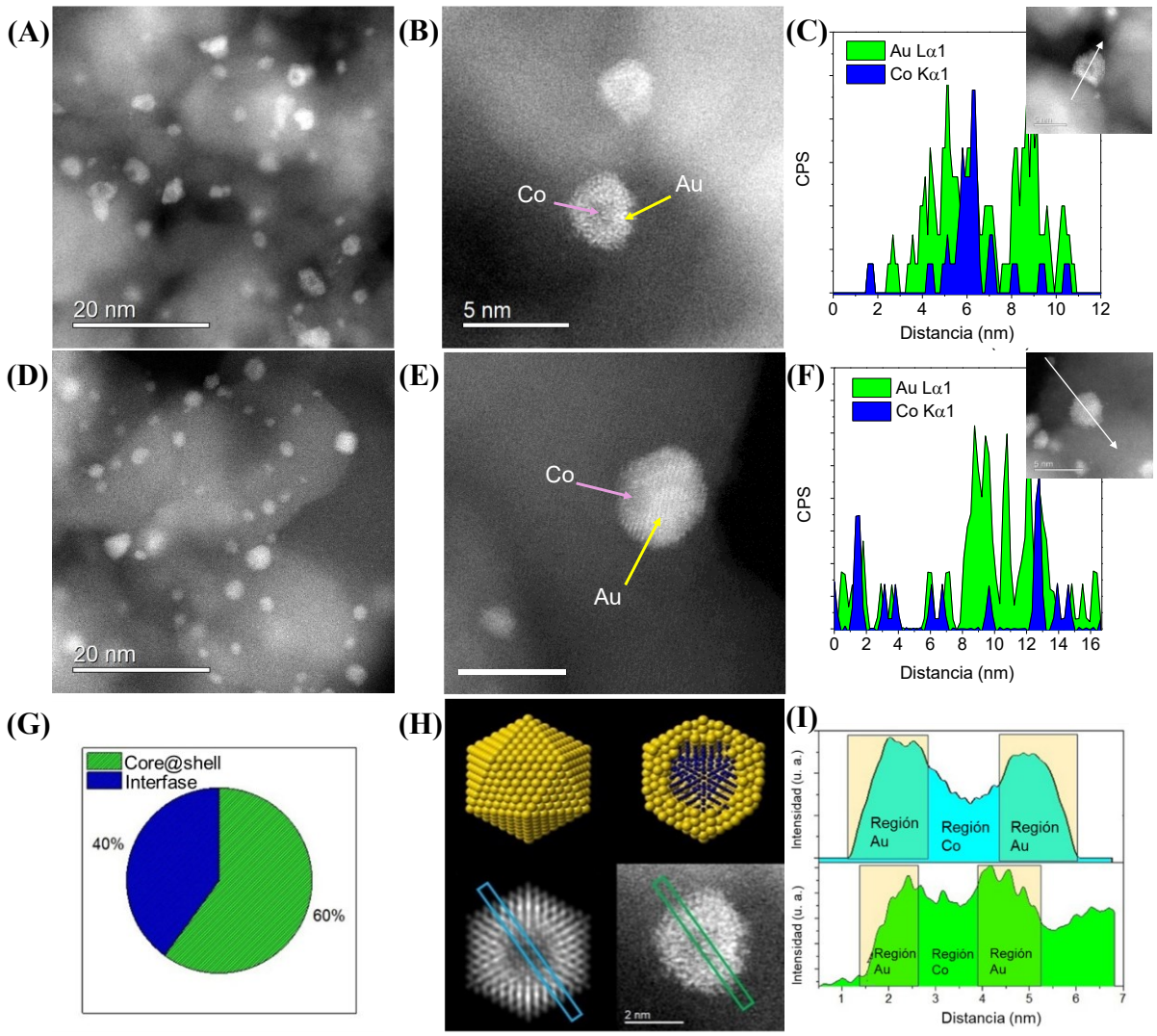


Fig. 4.10 Imágenes STEM-HAADF de las muestras (A) $AuCo_3/Al_2O_3$ y (D) $AuCo_3/TiO_2$. En (B) y (E) imágenes STEM-HAADF de alta resolución de nanopartículas individuales de $AuCo_3/Al_2O_3$ y $AuCo_3/TiO_2$, respectivamente. (C) EDS *line-scan* en una nanopartícula individual que muestra la presencia de Au y Co en $AuCo_3/Al_2O_3$ y la segregación de oro en la superficie de las nanopartículas y aparente estructura *núcleo-coraza*. (F) EDS *line-scan* de una nanopartícula que muestra la presencia de Au y Co con una heteroestructura en $AuCo_3/TiO_2$. (G) Diagrama circular de la muestra de $AuCo_3/Al_2O_3$. (H) Modelo atomístico de una estructura icosaédrica con (núcleo) Co@(coraza) Au (sección completa y cortada), e imágenes simuladas y experimentales de una sola partícula. (I) Perfiles de intensidad adquiridos a partir de las zonas azul y verde del panel H (imágenes simuladas y experimentales, respectivamente) que muestran la diferencia de contraste entre el núcleo rico en Co y la coraza rica en Au de la partícula.

En cuanto a la muestra $AuCo_3/TiO_2$, las Figs. 4.10 (D) y (E) ilustran una disposición atómica Au-Co_3O_4 más regular, es decir, la formación de nanopartículas cristalinas con fases separadas (indicadas con flechas amarillas y rosas en la Fig. 4.10 (E)). El Au y el Co

comparten una interfase curva dentro de la estructura de la partícula, quedando ambos expuestos a la superficie. En algunas imágenes, la estructura del óxido se distingue fácilmente de la fase metálica, como se muestra en la Fig. 4.11 (D).

La distribución elemental de las partículas se confirmó mediante análisis EDS de escaneo en línea (EDS *line-scan*), como se muestra en la Fig. 4.10 (F), donde se detectaron Au y Co en las heteroestructuras de $AuCo_3/TiO_2$. También se observaron pequeños cúmulos aislados.

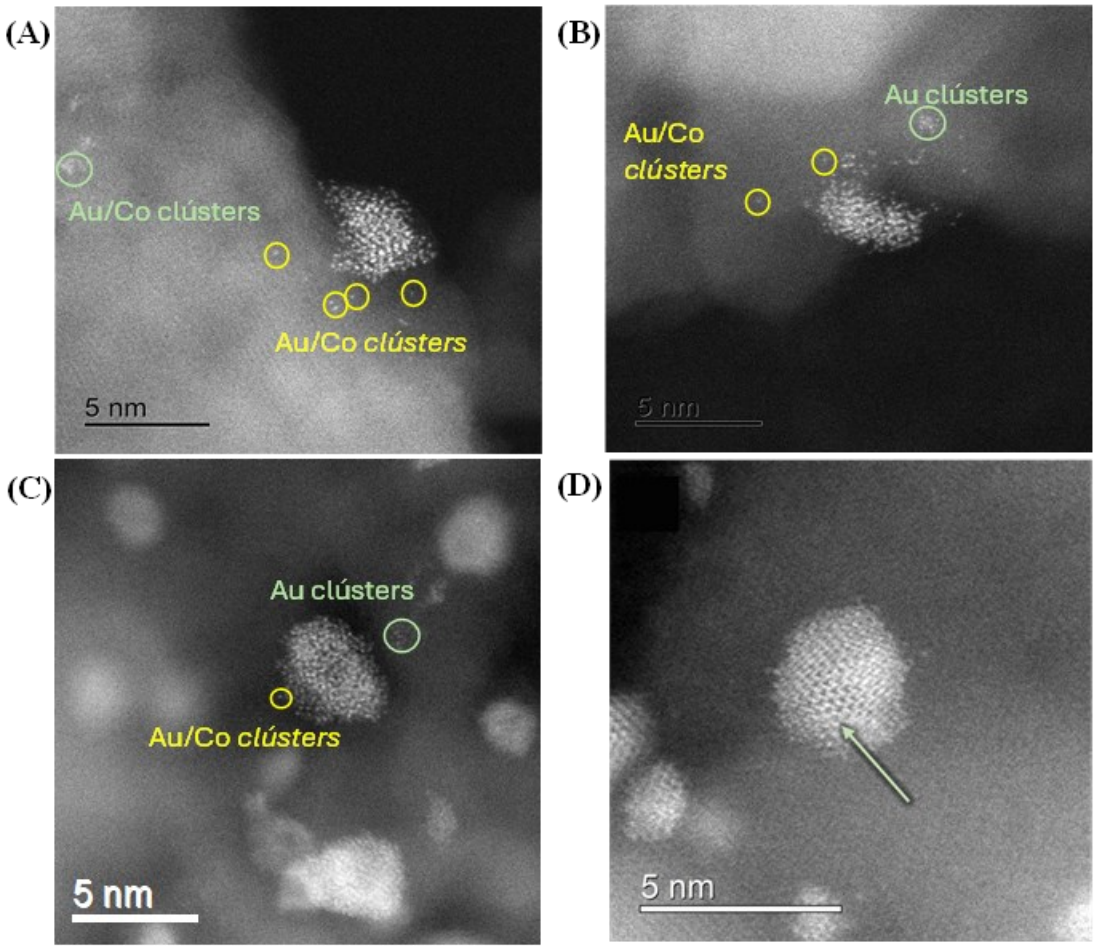


Fig. 4.11 Imágenes STEM-HAADF de alta resolución de las nanopartículas (A-C) de $AuCo_3/Al_2O_3$ y (D) $AuCo_3/TiO_2$. Se observan cúmulos de Au/Co de distintos tamaños. (D) Una partícula de $AuCo_3/TiO_2$ que muestra un arreglo atómico que difiere de la estructura de una partícula monometálica.

Estos resultados muestran el efecto del soporte en la determinación de la estructura final de las nanopartículas y su ordenamiento atómico. Las claras diferencias entre las nanopartículas

soportadas en TiO_2 y Al_2O_3 también se reflejaron en el diámetro promedio de las nanopartículas de Au-Co_3O_4, como se muestra en la Fig. 4.12. El diámetro promedio de las partículas de la muestra de $AuCo_3/Al_2O_3$ fue de 2.7 nm, un tamaño menor que el de la muestra $AuCo_3/TiO_2$ (3.1 nm) y que el de su homóloga monometálica de Au, Fig. 4.12 (A) y (B). La disminución del diámetro promedio de las nanopartículas de la muestra de $AuCo_3/Al_2O_3$, como se muestra en el histograma de la Fig. 4.12 (D), se debe probablemente a la segregación de pequeños cúmulos de Au/Co y átomos individuales de Au/Co, Fig. 4.11(A-C).

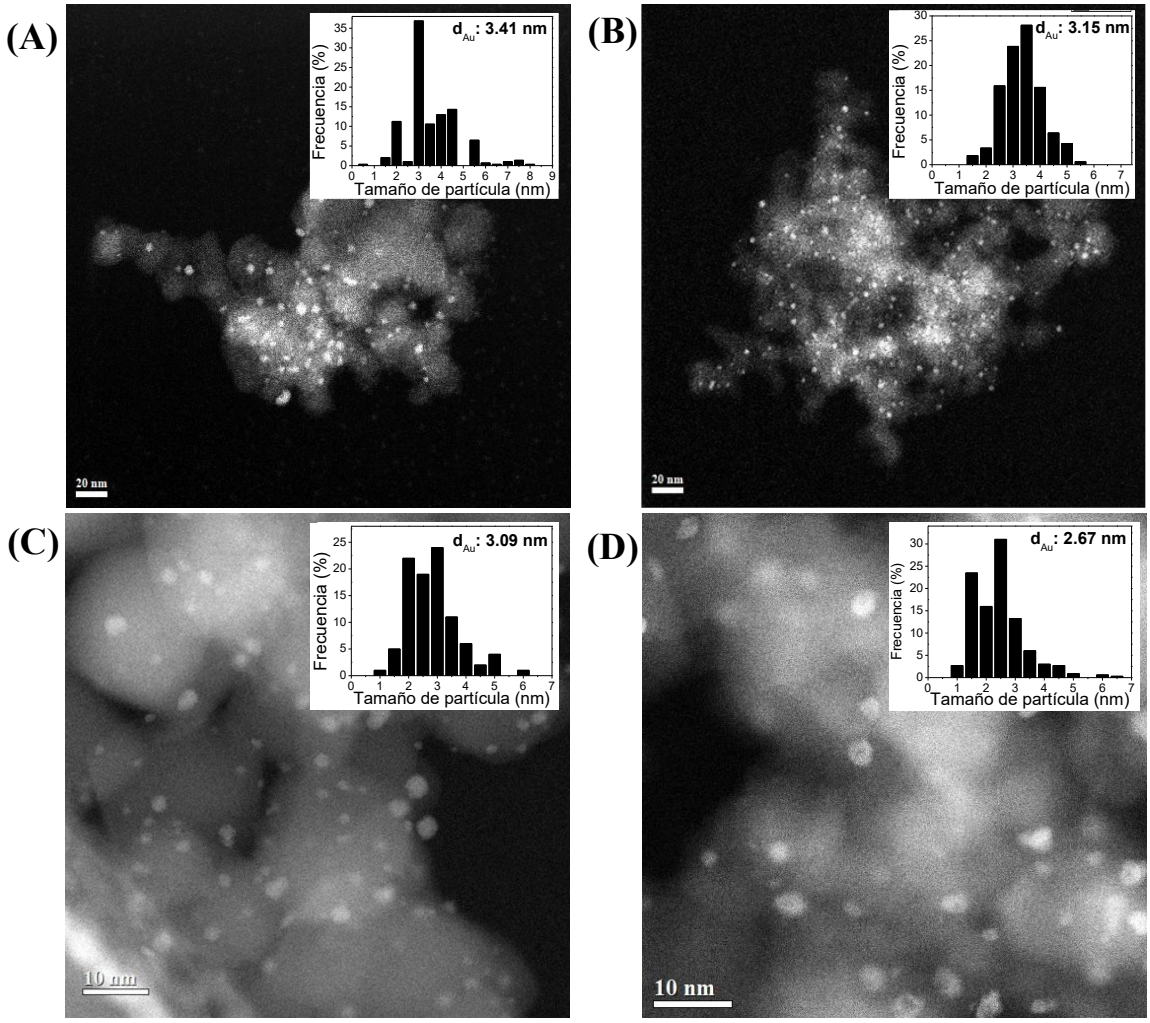


Fig. 4.12 Imágenes STEM-HAADF y su respectivo histograma de (A) Au/TiO_2, (B) Au/Al_2O_3, (C) $AuCo_3/TiO_2$ y (D) $AuCo_3/Al_2O_3$.

En la Fig. 4.13 se muestran las imágenes de HRTEM de las muestras monometálicas de Co/TiO_2 y Co/Al_2O_3. Para corroborar de presencia de partículas de óxido de cobalto,

particularmente la espinela de cobalto, Co_3O_4, se midieron las distancias interplanares. En ambos catalizadores se encontraron fases cristalográficas correspondientes al Co_3O_4, en el catalizador Co/TiO_2, las fases mostradas fueron la (220) y la (311), Fig. 4.13 (A). En el caso del catalizador Co/Al_2O_3 se observó la fase (220), evidenciando así una modificación de las fases cristalográficas expuestas del Co_3O_4 en su interacción con la titania.

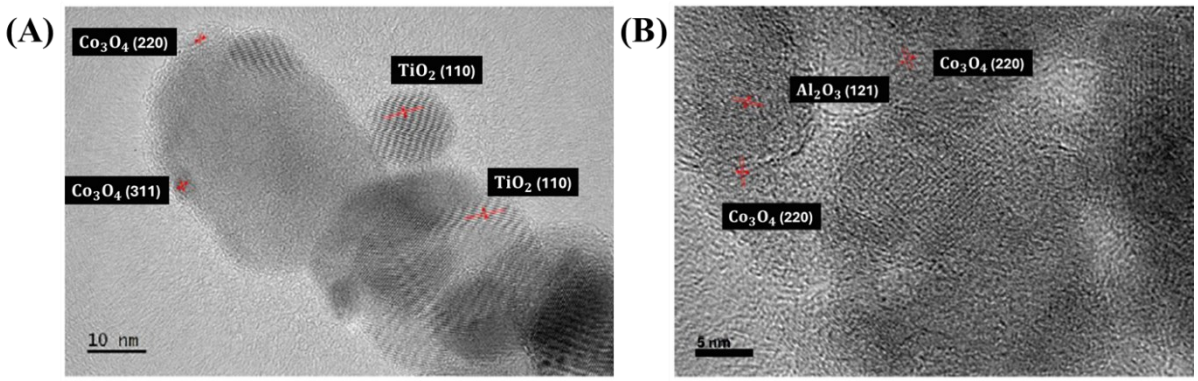


Fig. 4.13 Imágenes HRTEM de los catalizadores (A) Co/TiO_2 y (B) Co/Al_2O_3. En ambas muestras se encontraron fases cristalográficas correspondientes a la espinela del óxido de cobalto Co_3O_4.

4.1.2.2 Reducibilidad de las nanopartículas de Au y Co

El análisis TPR-H_2 de las muestras frescas (sin previo tratamiento térmico) soportadas en TiO_2 se ilustran en la Fig. 4.14 (A). El Co/TiO_2 mostró un amplio pico de reducción con dos máximos a 428 y 533 °C, correspondientes a la reducción de $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ y de $Co^{2+} \rightarrow Co^0$, respectivamente, lo que concuerda con estudios previos [177, 178]. La muestra Au/TiO_2 mostró un pico característico a 98 °C, indicativo de la reducción de $Au^{3+} \rightarrow Au^0$. Este pico de reducción está asociado a la reducción de Au^{3+} de complejos de Au soportados en titania [177]. En la muestra $AuCo_3/TiO_2$, el pico máximo correspondiente a la reducción del oro mostró un desplazamiento hacia 120 °C. Los picos correspondientes a las especies de cobalto mostraron que la reducción se llevó a cabo en cuatro etapas distintas, con los picos máximos de reducción desplazados significativamente hacia temperaturas más bajas. Los picos de reducción se mostraron a 181, 223, 244 y 314 °C. Este comportamiento de reducción en cuatro pasos también fue observado por H. Lin y col. [179], que lo atribuyeron a la reducción de las especies CoO_2, CoO(OH), Co_3O_4 y CoO, respectivamente, según las ecuaciones

sucesivas (1 a 4), el CoO_2 se reduce inicialmente a CoO(OH), y posteriormente a Co_3O_4, CoO y Co.

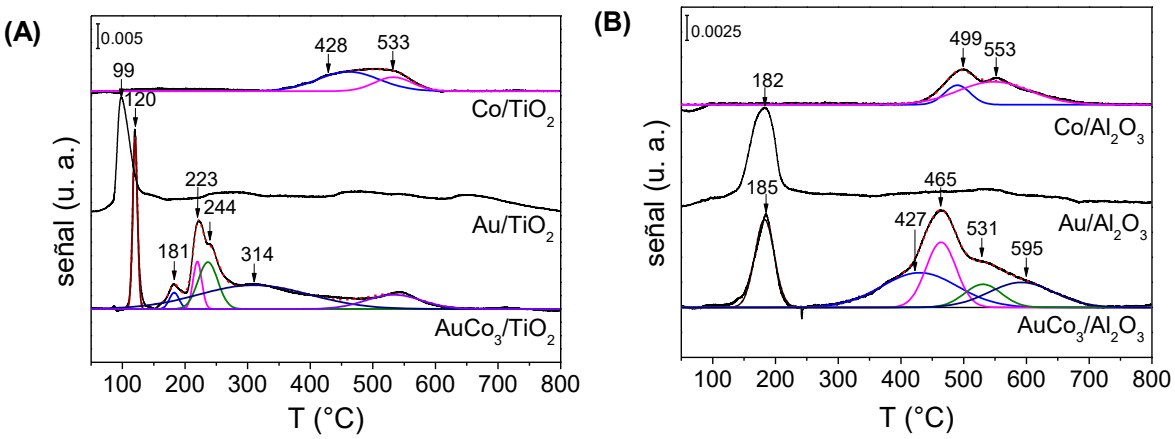


Fig. 4.14 Perfiles de TPR-H_2 de las muestras frescas soportadas en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3.

$$2CoO_2 \cdot H_2O + H_2 \rightarrow 2CoO(OH) + 2H_2O \quad (1)$$

$$6CoO(OH) + H_2 \rightarrow 2Co_3O_4 + 4H_2O \quad (2)$$

$$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O \quad (3)$$

$$CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O \quad (4)$$

En el caso de las muestras soportadas en Al_2O_3, Fig. 4.14 (B), la muestra Co/Al_2O_3 presentó dos picos de reducción amplios, el primero y más intenso a 499 °C, y el segundo a 553 °C, correspondientes a la reducción de las especies Co^{3+} y Co^{2+}, respectivamente. En la muestra Au/Al_2O_3, el pico de reducción del Au^{3+} se observó a 182 °C. El perfil de reducción de la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$ mostró que el pico de reducción de Au^{3+} no se desplazó en comparación con el correspondiente de la muestra Au/Al_2O_3. Sin embargo, la reducción de las cuatro especies diferentes de cobalto mostró un desplazamiento hacia temperaturas más bajas: un primer pico de menor intensidad a 381 °C, un segundo pico a 465 °C, y dos hombros a 531 y 595 °C.

Es importante señalar que la interacción entre el cobalto y el oro en las muestras de $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ puede favorecer la formación de pequeñas cantidades de especies de CoO_2 y promover la formación de especies de CoO(OH) durante la reducción a Co^0. No obstante, la reducibilidad de estas especies de cobalto varía en función del soporte,

observándose una mayor reducibilidad en el catalizador bimetálico soportado sobre TiO_2. El análisis de los consumos de H_2 se discute más adelante en la sección 6.2.

4.1.2.3 Análisis superficial

La composición superficial de los catalizadores (tratados térmicamente a 300 °C en aire) $AuCo_3/TiO_2$, $AuCo_3/Al_2O_3$ y sus contrapartes monometálicas de Au y Co se estudió mediante XPS. En la zona de O1s, 527-535 eV, se registró un pico amplio y asimétrico en cada muestra, Fig. 4.15 (A), lo que indica la presencia de varios tipos de especies de oxígeno superficial. Las especies de oxígeno con energías de enlace (BE) de 529.8, 531.6 y 533.4 eV podrían asignarse al oxígeno de red superficial (O_{red}), especies de hidroxilo y/o carbonato y agua molecular adsorbida [180-188], respectivamente. El pico XPS a 530.4 eV es asignado al oxígeno adsorbido, O_{ads} (por ejemplo, O_2^-, O_2^{2-} o O^{-1}) [188]. Es aceptado que las especies electrofílicas O_{ads} desempeñan un papel importante en la oxidación completa de COV [189, 190], y que los espectros XPS de la región O 1s pueden utilizarse para determinar las vacancias de oxígeno [191-193]. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que los picos XPS, que a menudo se asignan a vacancias de oxígeno O_{vac} más bien se correlacionan con agua adsorbida o grupos OH^- superficiales (a 531-533 eV) [187, 188, 193]. Por lo tanto, algunos estudios asignan la señal XPS cercana a un defecto de oxígeno (530.5 eV) a O_{ads} [188, 194, 195]. Aunque esta asignación puede ser más correcta, los análisis XPS proporcionan concentraciones relativas de O_{vac}. El pico a 531.6 eV, que puede asignarse a especies de hidroxilo y/o carbonato, mostró un ancho a la mitad del máximo (*Full Width at Half Maximum*-FWHM) muy amplio, lo que es característico de los catalizadores soportados en alúmina [196]. Un pico amplio y simétrico a 531.6 eV sugiere que la densidad electrónica alrededor de los átomos de oxígeno en la muestra Au/Al_2O_3 es relativamente isótropica, con energías de enlace similares en todas las direcciones [197]. Esto también indica la ausencia de vacancias de oxígeno en los sitios superficiales en los catalizadores soportados en Al_2O_3. Algunos estudios han reportado que pueden existir grupos hidróxido-terminales, o defectos de oxígeno en la superficie del Al_2O_3; los fotoelectrones emitidos desde zonas más profundas pueden interactuar con estos defectos, perdiendo energía y apareciendo en los espectros como picos más amplios [198, 199]. Por lo tanto, decidimos asignar un FWHM diferente (más amplio) para este tipo de entorno químico.

Tabla 4.2
Composición elemental superficial de las muestras soportadas de Au, Co y Au-Co

Catalizador	relación Co^{2+}/Co^{3+}	relación $Au^{\delta+}/Au^{0}$	relación Ti^{3+}/Ti^{4+}	O_{vac} (%)
Au/Al_2O_3	–	0.00	–	11.64
Co/Al_2O_3	0.66	–	–	4.75
Au/TiO_2	–	0.44	0.14	29.56
Co/TiO_2	0.50	–	0.19	19.65
$AuCo_3/Al_2O_3$	0.57	0.41	–	11.25
$AuCo_3/TiO_2$	0.70	1.86	0.21	28.52

En la Tabla 4.2 se muestran los porcentajes de vacancias de oxígeno ($\%O_{vac}$) en cada uno de los catalizadores, donde puede observarse que el $\%O_{vac}$ en las muestras soportadas en TiO_2 es significativamente mayor (15.75-29.56%) que el observado en las muestras soportadas en Al_2O_3 (4.75-11.64%). Además, los espectros XPS asociados a las especies Ti^{3+}, Fig. 4.15 (D), se asocian indirectamente a vacancias de oxígeno [192]. Los resultados de XPS mostraron que el contenido de especies Ti^{3+} aumentó con la interacción Au-Co en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ que presentó la mayor relación Ti^{3+}/Ti^{4+} del 21.0%. Estos resultados indicaron una mayor concentración de vacancias de oxígeno en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ en comparación con el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, lo que sugiere una fuerte interacción entre Au, Co_3O_4 y TiO_2.

Los espectros XPS Au 4f de las muestras $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ se muestran en la Fig. 4.15 (B). Los picos con BE en 83.2 y 86.8 eV pueden atribuirse a oro metálico superficial (Au^0), mientras que los picos con BE en 84.0 y 87.7 eV son atribuidos a oro parcialmente oxidado ($Au^{\delta+}$), estas especies se deben probablemente a la transferencia de carga del Au al óxido metálico: $Au^0 + M^{n+} \rightarrow Au^{\delta+} + M^{(n-x)+}$ [188, 200, 201]. La relación superficial, mostrada en la Tabla 4.2, $Au^{\delta+}/Au^0$ de la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$ fue de 0.41, mientras que para la muestra $AuCo_3/TiO_2$ fue considerablemente mayor, de 1.86, inclusive mayor a su contraparte monometálica Au/TiO_2. Es importante señalar que en la muestra Au/Al_2O_3 no se detectó la formación de especies de oro parcialmente oxidadas, como se muestra en la Fig. 4.15 (B) espectro (b). Cabe destacar que los picos observados en los espectros de Au 4f mostraron diferentes intensidades y FWHM más amplios entre catalizadores sobre el mismo soporte, sin tendencia discernible entre ellos, lo que indica diferencias en el entorno electrónico alrededor de los átomos metálicos superficiales, desorden estructural o efectos de carga [202].

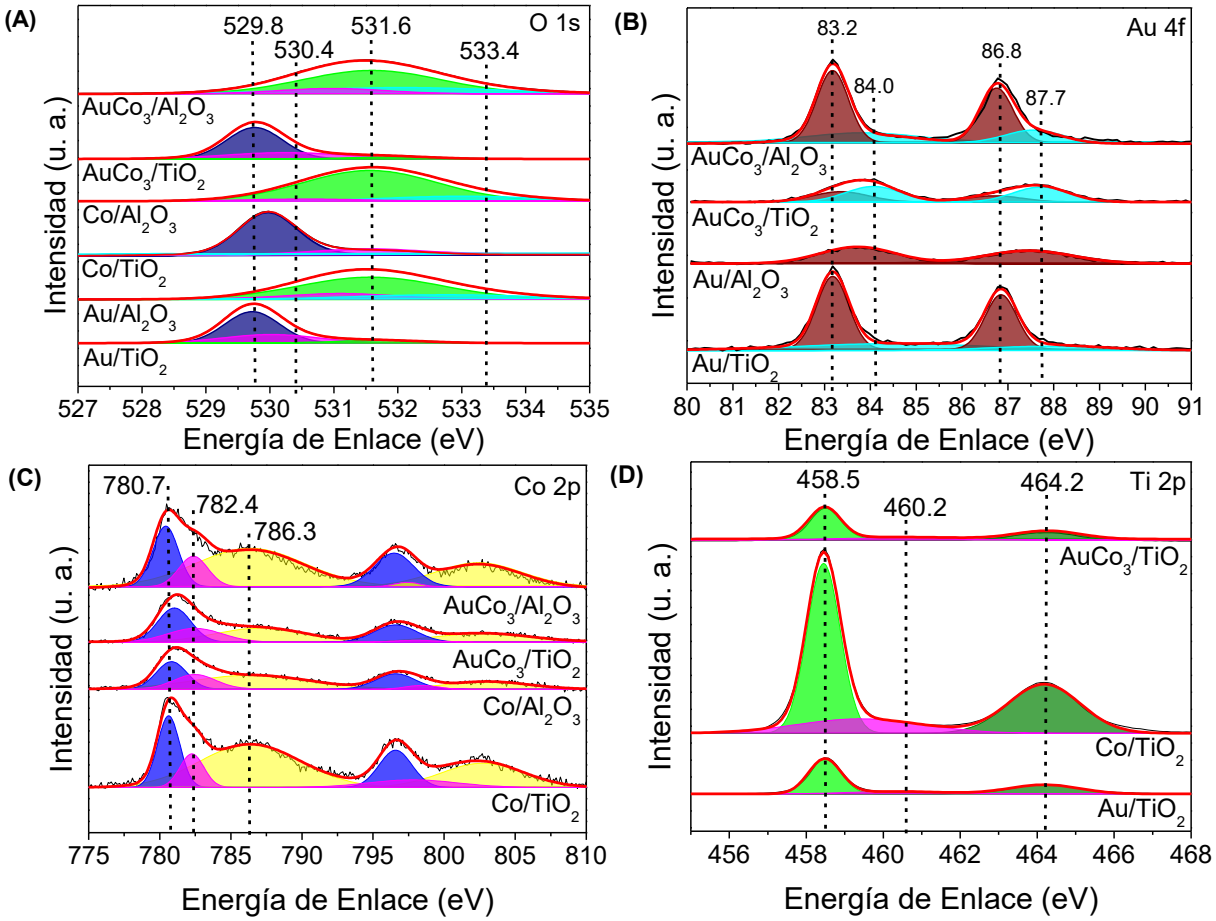


Fig. 4.15 Espectros XPS (A) O 1s, (B) Au 4f, (C) Co 2p y (D) Ti 2p de las muestras Au/TiO_2, Au/Al_2O_3, Co/TiO_2, Co/Al_2O_3, $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$.

Algunos estudios han reportado que partículas muy pequeñas tienden a tener picos más amplios debido al aumento del área específica, lo que puede afectar el ancho de la línea de emisión fotoelectrónica [203, 204]. Además, la distribución y agregación de las partículas puede afectar la intensidad de los picos y la FWHM, mostrando que agregados atómicos más grandes presentan picos de menor intensidad y una FWHM más amplia [202]. No obstante, de acuerdo con esta explicación, los histogramas del tamaño de partículas presentados en la Fig. 4.11 no explican completamente el comportamiento observado en los espectros XPS. La explicación más probable, descrita por Watts y col. [180], es que la intensidad del pico en XPS es directamente proporcional a la concentración atómica del elemento analizado. Los catalizadores Au/TiO_2 y $AuCo_3/Al_2O_3$ mostraron una relación $Au^{\delta+}/Au^0$ similar de aproximadamente 0.4, muy inferior a la observada en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$. Esto indica una concentración superficial notablemente mayor de especies Au^0 en los catalizadores

Au/TiO_2 y $AuCo_3/Al_2O_3$, lo que se correlaciona con una mayor intensidad del pico a 83.2 eV. La baja intensidad y su desplazamiento hacia una energía de enlace más alta observada en el pico alrededor de 84 eV en el catalizador Au/Al_2O_3 pueden deberse a diferencias en la interacción entre Au-soporte. Respecto a esto último, Yang y col. [196] señalaron que el aumento de la densidad electrónica superficial de las especies de Au se debe principalmente a la reorganización de la carga entre los cúmulos de Au dispersos en la superficie del Al_2O_3.

La Fig. 4.15 (C) muestra los espectros de Co 2p. La señal de Co $2p_{3/2}$ a un BE de 780.7 eV indica la presencia de especies Co^{3+}, mientras que la señal de Co $2p_{3/2}$ a 782.4 eV, junto con el satélite a 786.3 eV, indica la presencia de Co^{2+} [188]. La Tabla 4.2 muestra la relación Co^{2+}/Co^{3+} superficial. En el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, se observó un aumento de la relación superficial Co^{2+}/Co^{3+} en comparación con el catalizador Co/TiO_2, con valores de 0.70 y 0.50, respectivamente. Esta diferencia indica que la concentración superficial de Co^{2+} aumentó considerablemente cuando se depositó Au sobre la muestra de $AuCo_3/TiO_2$. Por el contrario, en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, la relación Co^{2+}/Co^{3+} superficial disminuyó de 0.66 a 0.57 en comparación con la muestra de Co/Al_2O_3, lo que muestra una disminución de la concentración superficial de especies de Co^{2+}. Como proponen Y. Liu y col. [188], un impacto significativo en la interacción puede atribuirse a una transferencia de electrones de las nanopartículas de Au al Co_3O_4 y probablemente del Au al TiO_2. Esto sugiere que la presencia de especies $Au^{\delta+}$ se debe probablemente a su formación en presencia de Co^{2+} y Ti^{3+}, como lo ilustran las siguientes reacciones:

$$Au^0 + Co^{3+} \rightarrow Au^{\delta+} + Co^{2+} \quad (5)$$

$$Au^0 + Ti^{4+} \rightarrow Au^{\delta+} + Ti^{4+} \quad (6)$$

La Fig. 4.15 (D) muestra los espectros XPS correspondientes a la zona de Ti 2p con picos en 458.5 y 464.2 eV correspondientes a Ti^{4+} y un pico de menor intensidad a 460.2 eV asignado a especies Ti^{3+}. La muestra Co/TiO_2 presentó picos con gran intensidad posiblemente debido a una mayor exposición superficial de especies Ti^{4+} y Ti^{3+} en comparación con las muestras $AuCo_3/TiO_2$ y Au/TiO_2. En la Tabla 4.2 se muestran las relaciones Ti^{3+}/Ti^{4+}, donde el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ mostró un aumento de las especies Ti^{3+} superficiales de acuerdo con

el aumento de la relación Ti^{3+}/Ti^{4+} de 0.21, en comparación con sus contrapartes monometálicas. Sin embargo, el aumento de especies $Au^{\delta+}$ y Co^{2+}, junto con el aumento observado en la reducibilidad del cobalto en los análisis TPR-H_2, Fig. 4.14 (B), no se observó para el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$. Esto sugiere que las nanopartículas de Au y Co_3O_4 presentaron una interacción débil o nula, y que la alúmina no tuvo ningún efecto sobre ellas. Es preciso mencionar que se observó un aumento en la relación $Au^{\delta+}/Au^0$ en la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$ en comparación con la muestra de Au/Al_2O_3. Sin embargo, la relación Co^{2+}/Co^{3+} fue menor al presentado en la muestra de Co/Al_2O_3, lo cual no explica este aumento en las especies $Au^{\delta+}$. El pico a 84.0 eV en el espectro XPS de la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, Fig. 4.15 (B), presentó un FWHM mucho mayor que el observado en las muestras Au/TiO_2 y $AuCo_3/TiO_2$. Este FWHM más amplio puede deberse a la interacción de los fotoelectrones expulsados desde una mayor profundidad en los bordes de los cúmulos de oro con diámetros inferiores a 1-2 nm [204], o incluso con átomos aislados, ya que como estos fotoelectrones pierden energía al llegar al detector, se interpreta que tienen energías de enlace más altas, lo que también contribuye al aumento de la señal en todo el espectro [180-186]. Esto concuerda con los tamaños de partícula obtenidos en las micrografías STEM-HAADF mostradas en la Fig. 4.11; además, en estudios previos se ha reportado que el pico a ~85 eV posee un FWHM más amplio en comparación con los picos correspondientes a Au^0, lo que se atribuye a pequeños cúmulos de Au soportados [204, 205]. Por lo tanto, la formación de este pico a 84 eV en los espectros XPS de la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, se atribuyó también al efecto del tamaño de partícula inferiores a 2 nm.

Para elucidar los sitios superficiales de las especies de oro y cobalto en presencia de atmósfera de CO y la estabilidad de los carbonilos formados, se siguió la adsorción de CO a 25 y 300 °C mediante espectroscopia DRIFTS, Fig. 4.16. Los espectros de la Fig. 4.16 (A) corresponden a las muestras soportadas en TiO_2; los dos picos, uno a 2107 cm^{-1} y el segundo con mucho menor intensidad a 2119 cm^{-1} corresponden a carbonilos adsorbidos sobre especies de Au^0 [200]; el desplazamiento de la posición de este pico en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ respecto al pico en el catalizador Au/TiO_2 puede deberse a cambios en el entorno químico o en la coordinación de los átomos de Au^0 debido a la presencia de especies de cobalto. La baja intensidad del pico 2119 cm^{-1} en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ puede atribuirse a una menor concentración superficial de especies de Au^0, esto podría estar relacionado con

los resultados de XPS con el aumento de la relación $Au^{\delta+}/Au^0$ mostrados en la Tabla 4.2. Los picos que aparecen a 2051 y 2039 cm^{-1} son típicos de carbonilos adsorbidos sobre especies $Au^{\delta-}$, que pueden formarse por átomos de Au depositados sobre vacancias de oxígeno y/o por una transferencia electrónica desde el CO [200, 201, 206]; de acuerdo con estos trabajos previos, los defectos superficiales, por ejemplo, las vacancias de oxígeno, pueden impartir carga negativa a las nanopartículas de oro depositadas sobre soportes reducibles, lo que refuerza la evidencia experimental de la formación de especies $Au^{\delta-}$ atribuidas a iones de Au con carga negativa situados sobre nanopartículas de oro metálicas. Además, la presencia de nanopartículas de Au ricas en electrones ($Au^{\delta-}$) se relaciona con sitios activos; se ha reportado que estas especies pueden adsorber O_2 más fuertemente y activar el enlace O-O a través de una transferencia de carga desde el Au para formar especies tipo superoxo [207, 208]. En consecuencia, la adsorción de CO sobre nanopartículas de Au soportadas depende en gran medida de las propiedades estructurales y electrónicas de las partículas, que en el caso de los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y Au/TiO_2 se vio favorecida por la interacción del Au con las vacancias de oxígeno en el Co_3O_4 y el TiO_2.

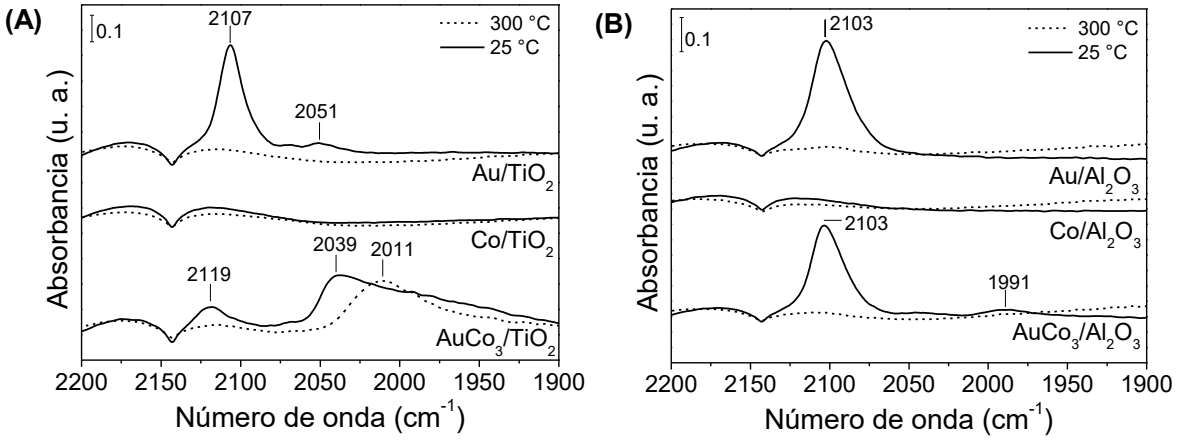


Fig. 4.16 Espectros DRIFTS de la adsorción de CO a 25 y 300 °C en los catalizadores (A) Au/TiO_2, Co/TiO_2 y $AuCo_3/TiO_2$; (B) Au/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$.

En la muestra de $AuCo_3/TiO_2$, la presencia de carbonilos alrededor de 2011 cm^{-1} se formó también a 25 °C contribuyendo a la gran amplitud mostrada en el pico a 2039 cm^{-1}. Este pico a 2011 cm^{-1} mostró una estabilidad relativamente mayor, formándose incluso a 300 °C (línea discontinua). La presencia del pico a 2011 cm^{-1} se asocia con sitios de adsorción de CO en

especies de Co con bajos estados de oxidación. Todorova y col. [209] encontraron picos similares en catalizadores de óxido de cobalto puro reducidos con H_2. Del mismo modo, Pollard y col. [207] atribuyeron dichos picos al monóxido de carbono unido a átomos de cobalto que se habían reducido de Co^{3+} a un estado de oxidación inferior. Estas atribuciones son consistentes con las relaciones Co^{2+}/Co^{3+} estimadas en el presente trabajo a partir del análisis XPS, que revelaron una mayor concentración de especies superficiales de cobalto en un estado de oxidación más bajo (Co^{2+}) en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, lo que podría facilitar la adsorción de CO en las nanopartículas Au-Co_3O_4. No obstante, cabe mencionar que en la muestra de Co/TiO_2 no se observaron picos alrededor de 2011 cm^{-1}, lo que podría atribuirse a una reducción de la disponibilidad de especies de Co^{2+} en la superficie ($Co^{2+}/Co^{3+} = 0.50$). Sin embargo, esta explicación es menos plausible, es más probable que la presencia de Au en la nanopartícula bimetálica favorezca la adsorción de CO en las especies de cobalto.

En la Fig. 4.16 (B), los espectros correspondientes a las muestras Au/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$, mostraron únicamente especies de carbonilos adsorbidos en Au^0 a 2103 cm^{-1} a 25 °C. El pico de baja intensidad a 1991 cm^{-1} observado en la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$ puede atribuirse a la formación de carbonilos CO-Co^{2+}. En la muestra de Co/Al_2O_3 no se observaron picos correspondientes a carbonilos sobre especies de cobalto a pesar de presentar una mayor concentración de especies de Co^{2+} en la superficie, Tabla 4.2. Este resultado apoya aún más la hipótesis de que la presencia de Au en interacción con Co_3O_4 favorece la adsorción de CO.

Comparando la intensidad del pico de estos carbonilos CO-Co mostrada en los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, es probable que la muestra $AuCo_3/TiO_2$ tenga una mayor disponibilidad de sitios superficiales de Co, lo que concuerda con las observaciones del análisis XPS y con los resultados observados en las micrografías STEM-HAADF (Fig. 4.10), que indican que en la muestra $AuCo_3/TiO_2$, el Au y el Co comparten una interface curva dentro de la estructura de la nanopartícula, exhibiendo la disponibilidad de ambos en la superficie. En cambio, la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$ presentó nanopartículas con una aparente estructura núcleo-coraza, en la que el Co está parcial o totalmente cubierto por átomos de Au, limitando la disponibilidad del cobalto en la superficie de la nanopartícula.

4.1.2.4 Pruebas de estabilidad en la oxidación de propano

Las pruebas de estabilidad en la oxidación de propano de los catalizadores, Fig. 4.17 (A), mostraron que las fluctuaciones de temperatura debidas a los ciclos de calentamiento y enfriamiento pueden afectar a la estabilidad del catalizador. En los catalizadores monometálicos de Au y Co se observó que la actividad catalítica fue más estable en los catalizadores soportados sobre TiO_2 que en los soportados sobre Al_2O_3. En los catalizadores bimetálicos, la actividad catalítica fue ligeramente más estable para el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ que para el $AuCo_3/Al_2O_3$. La T_{50} aumentó entre el primer y quinto ciclo de reúso, un 9% para el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ y un 10% para el $AuCo_3/Al_2O_3$, lo que sugiere que la interacción entre el Au y el Co contribuye a mejorar la estabilidad durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

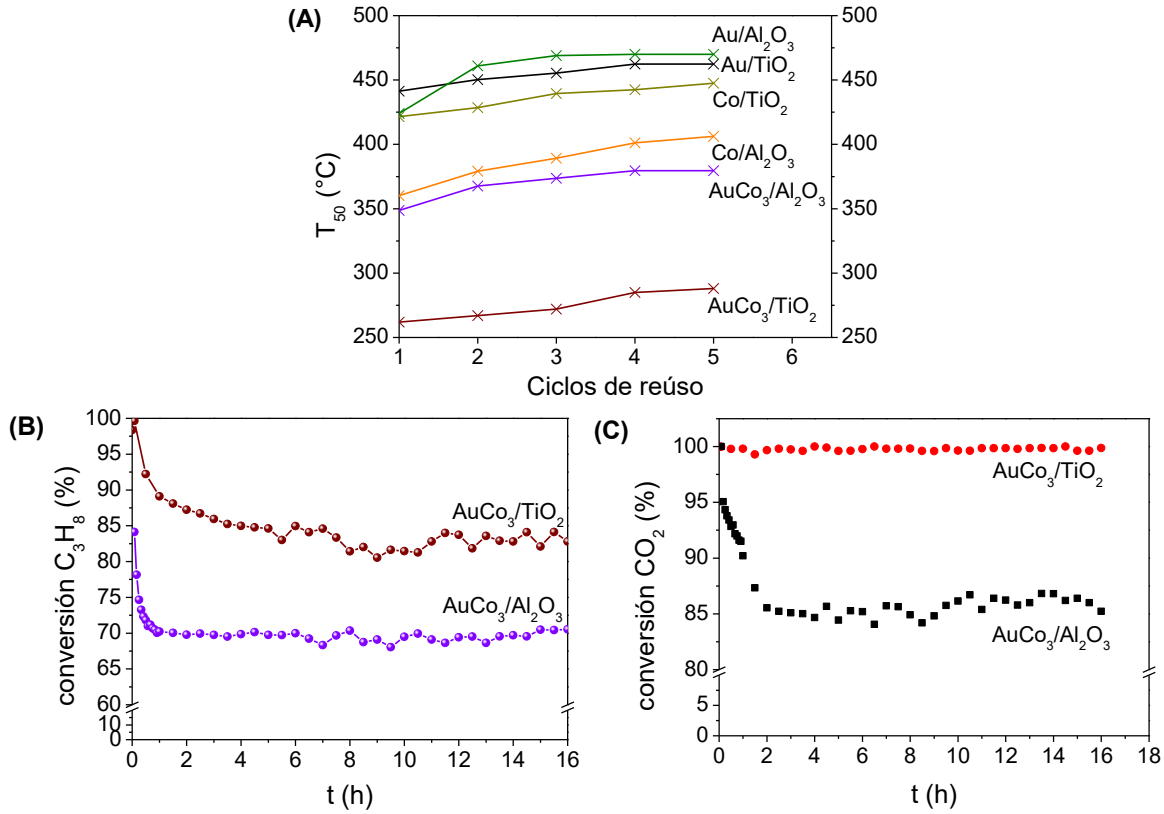


Fig. 4.17 Pruebas de estabilidad: (A) temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión de propano, T_{50}, en función de los ciclos de reúso de los catalizadores Au/TiO_2, Co/TiO_2, $AuCo_3/TiO_2$, Au/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$. (B) Pruebas de estabilidad en función del tiempo de reacción a 400 °C y (C) porcentajes de conversión hacia CO_2 de los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$.

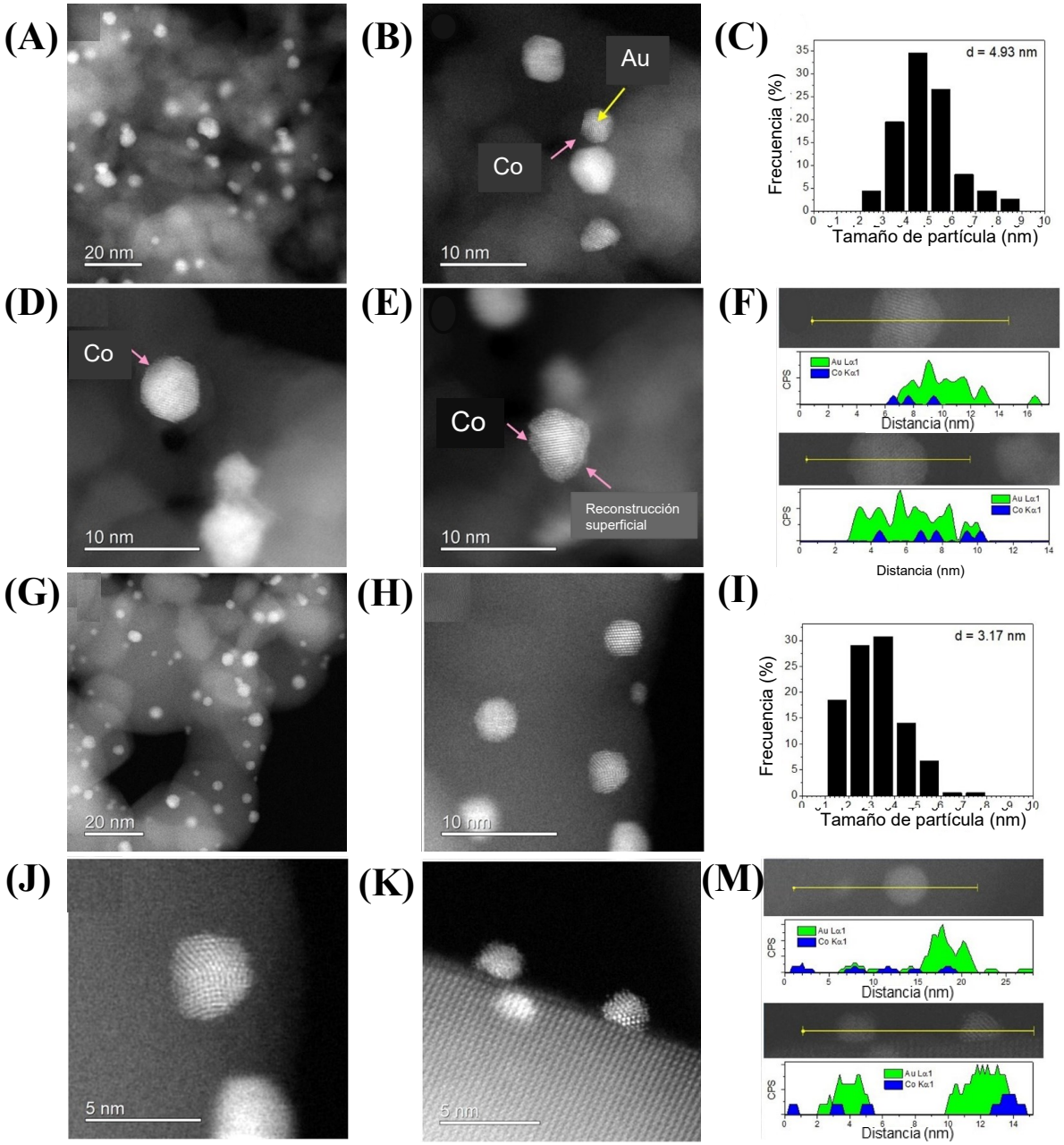


Fig. 4.18 Análisis HAADF y EDS *line-scan* de las muestras usadas después de 16 h a 400 °C. (A-F) muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, y (G-M) muestra de $AuCo_3/TiO_2$.

La estabilidad catalítica en función del tiempo de reacción se analizó a 400 °C sobre los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, Fig. 4.17 (B). Los resultados demostraron que la conversión de propano sobre el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ sufrió una rápida disminución, de ~85% a 70% en la primera hora, permaneciendo constante después de 16 h. El catalizador $AuCo_3/TiO_2$ también mostró una desactivación continua durante las primeras 8 h, pero a una

rapidez de desactivación relativamente lenta. La conversión de propano disminuyó del 100% al 85% tras 16 h. Los resultados sugieren que las nanopartículas de Au-Co_3O_4 soportadas experimentaron diferentes mecanismos de desactivación. En el caso del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, probablemente se perdieron sitios activos, modificando la ruta de reacción, como se observa en la reducción en selectividad hacia CO_2, Fig. 4.17 (C), que dio lugar a una oxidación incompleta del propano.

Los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ se analizaron mediante microscopía electrónica luego de haber realizado las pruebas de estabilidad en función del tiempo, para observar posibles cambios estructurales en las nanopartículas, Fig. 4.18. El primer efecto notable fue un aumento del tamaño de las nanopartículas, el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ mostró un aumento mucho más significativo de 2.7 nm a 4.93 nm, en comparación con el de $AuCo_3/TiO_2$, que mostró un cambio mínimo de 3.1 nm a 3.17 nm. Más interesante aún es el hecho de que el arreglo atómico de la muestra de $AuCo_3/TiO_2$ permaneció intacto tras la prueba de estabilidad, caracterizada por fases ligeramente separadas con zonas ricas en cobalto expuestas en la superficie de la nanopartícula. Por el contrario, el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ experimentó cambios drásticos en su estructura cristalina, lo que dio lugar a la separación de fases y a la ruptura de la estructura núcleo-coraza observada antes de exponer el catalizador a la reacción. Se observaron zonas de menor contraste alrededor de la superficie de las nanopartículas, lo que sugiere una segregación superficial del cobalto. Este proceso dejó al descubierto zonas ricas en Co en la superficie de las partículas y condujo a la reconstrucción de la superficie y posiblemente contribuyó a la sinterización de partículas más pequeñas. Los análisis EDS *line-scan* confirmaron la presencia y distribución de Au y Co.

4.1.3 DRIFTS-MS *operando* para la reacción de oxidación de propano

Adsorción de propano

Inicialmente, se realizó un análisis por espectroscopía DRIFTS *in-situ* durante la adsorción de propano en función de la temperatura, en ausencia de oxígeno en la fase gas, para obtener más detalles respecto a la reacción en la superficie del catalizador e identificar las especies superficiales formadas. Las Figs. 4.19 (A) y (B) muestran los espectros DRIFTS *in-situ* de

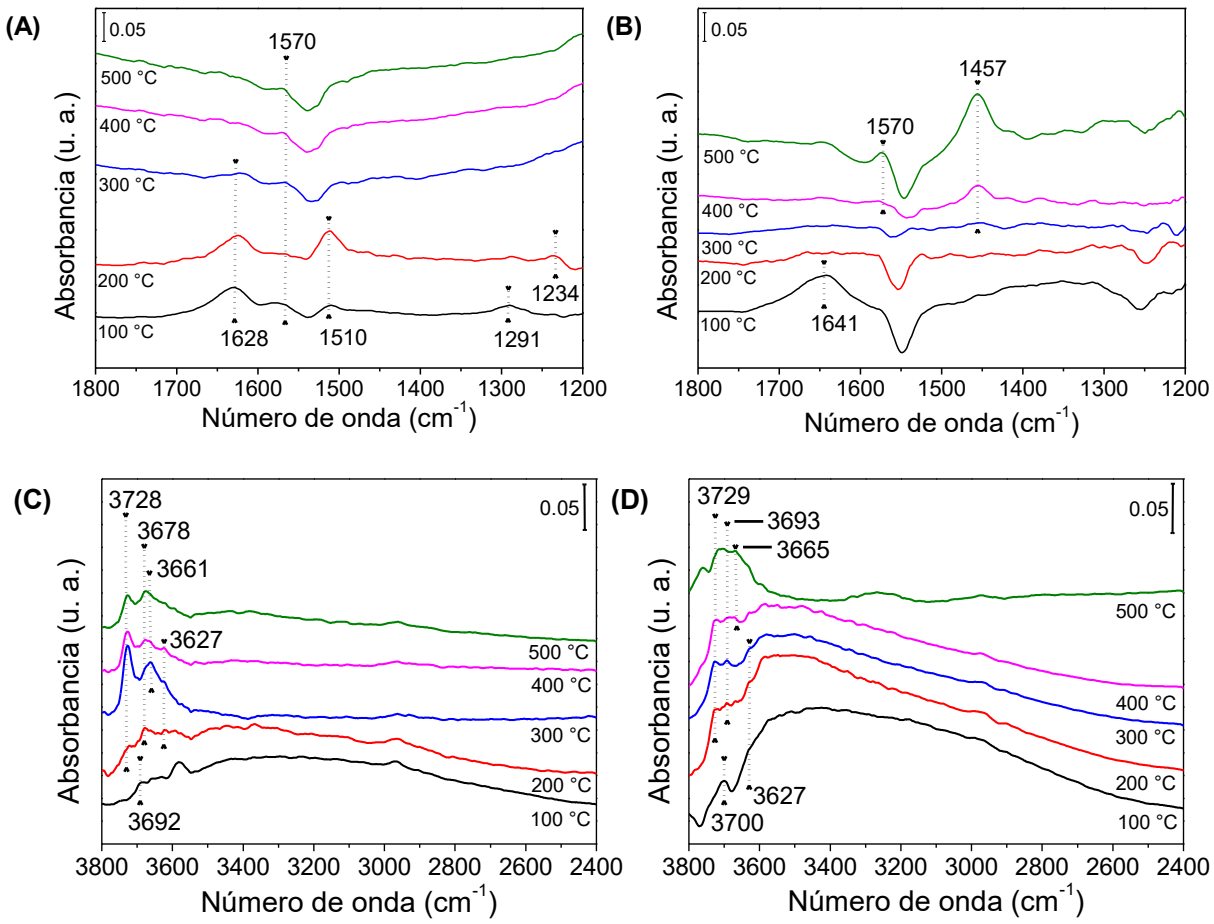


Fig. 4.19 Espectros DRIFTS de adsorción de propano en ausencia de O_2 en la fase gas sobre (A) $AuCo_3/TiO_2$ y (B) $AuCo_3/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas. (C) y (D) Zona del espectro de 3800 a 2400 cm^{-1} donde se muestran señales infrarrojas correspondientes al agua y/o a grupos hidroxilo, correspondientes a las muestras $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente.

los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente, registrados en una atmósfera de C_3H_8/N_2 (0.1% vol) a 100, 200, 300, 400 y 500 °C.

Los picos entre 1200 y 1700 cm^{-1} son asignados a diversas frecuencias vibracionales simétricas y asimétricas (ν_s y ν_{as}) de especies COO adsorbidas [210-212], como enolatos (CH_2=CH-O) ν_{as}(~1628 cm^{-1}), acetatos (CH_3-CO=O) ν_{as}(~1570 cm^{-1}) y ν_s(~1457 cm^{-1}), carbonatos monodentados (COO) ν_{as}(~1510 cm^{-1}), carbonatos ν_s(~1291 cm^{-1}) y carbonatos polidentados ν_{as}(~1234 cm^{-1}). El pico en torno a 1641 cm^{-1} se atribuye al agua molecular adsorbida δ(HOH) [213]. Respecto al pico negativo alrededor de 1548 cm^{-1}, observado con gran intensidad en el espectro del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, Fig. 4.19 (B), se atribuye a carbonatos [210]. Este pico negativo aparece porque los espectros DRIFTS reportados

resultaron de restar el espectro del *background* recolectado a cada temperatura de los espectros obtenidos durante la adsorción de propano, lo que indicó la existencia de especies carbonato adsorbidas en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ antes de la adsorción del propano.

Como se muestra en la Fig. 4.19 (A), el propano interaccionó con la superficie del catalizador $AuCo_3/TiO_2$ desde bajas temperaturas, a 100 °C, dando lugar a la formación de los picos descritos anteriormente. A 100 y 200 °C, se observó la formación de especies enolato, carbonato mono y polidendato (picos a 1628, 1510, 1291 y 1234 cm^{-1}); cuando se aumentó la temperatura por encima de 300 °C, ya no se observó la formación de estos picos, pero se produjo el aumento de un pico a 1570 cm^{-1} correspondiente a especies acetato que permaneció con la misma intensidad hasta 500 °C. Por el contrario, se observó que el propano no pudo activarse sobre el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ a bajas temperaturas, como se muestra en la Fig. 4.19 (B). Dicho catalizador mostró la formación de especies acetato (picos a 1570 y 1457 cm^{-1}) a 400 °C, observándose un notable aumento de su intensidad a 500 °C. Los resultados anteriores indicaron que la naturaleza del soporte influyó fuertemente en el tipo de especies superficiales adsorbidas y en su facilidad de desorción durante la adsorción de propano.

En las Figs. 4.19 (C) y (D) se muestran los espectros complementarios de los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente, en la región de 3800 a 2400 cm^{-1} correspondientes al agua y/o a grupos hidroxilo. En ambos catalizadores, $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, se observaron señales a 3692 y 3700 cm^{-1}, respectivamente, a 100 °C, junto con una señal ancha entre 2600 y 3700 cm^{-1}. Esta señal ancha surge de un empalme de las vibraciones de estiramiento de las moléculas de agua adsorbidas y de los grupos hidroxilo superficiales [213, 214]. Tras calentar ambas muestras bimetálicas por encima de 200 °C, aparecen nuevas señales entre 3620 y 3730 cm^{-1}, que suelen asignarse a los modos vibracionales de estiramiento de los grupos hidroxilo superficiales [213-216]. La señal de menor intensidad alrededor de 3690 cm^{-1} es asignada al modo de estiramiento de las moléculas de agua con al menos un H donante, situado en el extremo de las cadenas de agua poliméricas adsorbidas en la superficie [213-215]. Al aumentar la temperatura a 200 °C, en la muestra de $AuCo_3/Al_2O_3$ esta última señal disminuyó en intensidad, persistiendo como un hombro, y por encima de los 200 °C no se observó la formación de este pico, lo que indicó

la desorción completa del agua. Se observó un comportamiento similar del pico a 1641 cm^{-1}, como se muestra en la Fig. 4.19 (B), que se atribuyó al modo de deformación del agua no disociada; estas señales parecieran estar relacionadas. Cuando se calienta la muestra, la intensidad de la señal disminuye y deja de ser visible por encima de 200 °C.

De acuerdo con Takeuchi y col. [213, 214], el modo vibracional de deformación del agua es visible en números de onda más altos (1641 cm^{-1}). Sin embargo, a medida que el agua se desorbe y quedan menos puentes de hidrógeno, la señal se desplaza a números de onda más bajos, en torno a 1620 cm^{-1}. El agua también puede adsorberse en los sitios Ti^{4+} y la señal en torno a 1620 cm^{-1} se asigna a estas moléculas de agua adsorbidas. Sin embargo, en el caso del catalizador de $AuCo_3/TiO_2$, como se muestra en la Fig. 4.19 (C) un pico a 3692 cm^{-1} apareció como un pequeño hombro a 100 °C pero dejó de observarse a 200 °C. Este comportamiento no se observó para el pico que aparece a 1628 cm^{-1}, como se ilustra en la Fig. 4.19 (A), donde la intensidad de este pico permaneció inalterada entre 100 y 200 °C. Por lo tanto, el análisis de este pico no se asigna al modo vibracional de deformación del agua fisisorbida sobre la titania, sino que se corresponde a la formación de enolatos.

Reacción in-situ propano + O_2

Se realizó un estudio *operando* DRIFTS-MS de la oxidación *in-situ* de propano con los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ para determinar la correlación entre la naturaleza del soporte, la actividad catalítica y las especies superficiales. Las especies superficiales se registraron mediante espectroscopía DRIFTS tras alimentar tanto propano (C_3H_8) como O_2 en la cámara de reacción (flujo de 100 $mlmin^{-1}$ de C_3H_8 y O_2, a 0.1 y 1% vol., respectivamente, en balance con N_2), después se aumentó gradualmente la temperatura a 100, 200, 300, 400 y 500 °C. Mientras que con los resultados DRIFTS *in-situ* se detectaron las diferentes especies intermediarias, el análisis del efluente gaseoso se realizó utilizando un espectrómetro de masas con cuadrupolo (análisis QMS) monitoreando las masas m/z: 32 de O_2, 18 de agua, 44 de CO_2 y 29 de C_3H_8.

La Fig. 4.20 muestra un conjunto de espectros DRIFTS en el rango de 1200 a 1800 cm^{-1} para los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$, Fig. 4.20 (A); y para el $AuCo_3/Al_2O_3$, Fig. 4.20 (B). En el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, se observó la formación de especies enolato a 1628 cm^{-1}, y

carbonatos monodentados a 1510 cm^{-1} cuando se coalimentaron C_3H_8 y O_2 (línea continua). Además, sus respectivas señales no sufrieron ningún cambio significativo con la purga con N_2 a 100 °C (línea discontinua). Del mismo modo, a 200 °C se observó la formación de estas dos especies y un par de picos nuevos asociados a carbonatos polidentados a 1234 cm^{-1} y a la frecuencia vibracional simétrica del enolato $\nu_s(CH_2{=}CH\text{-}O)$ ~1410 cm^{-1} [217].

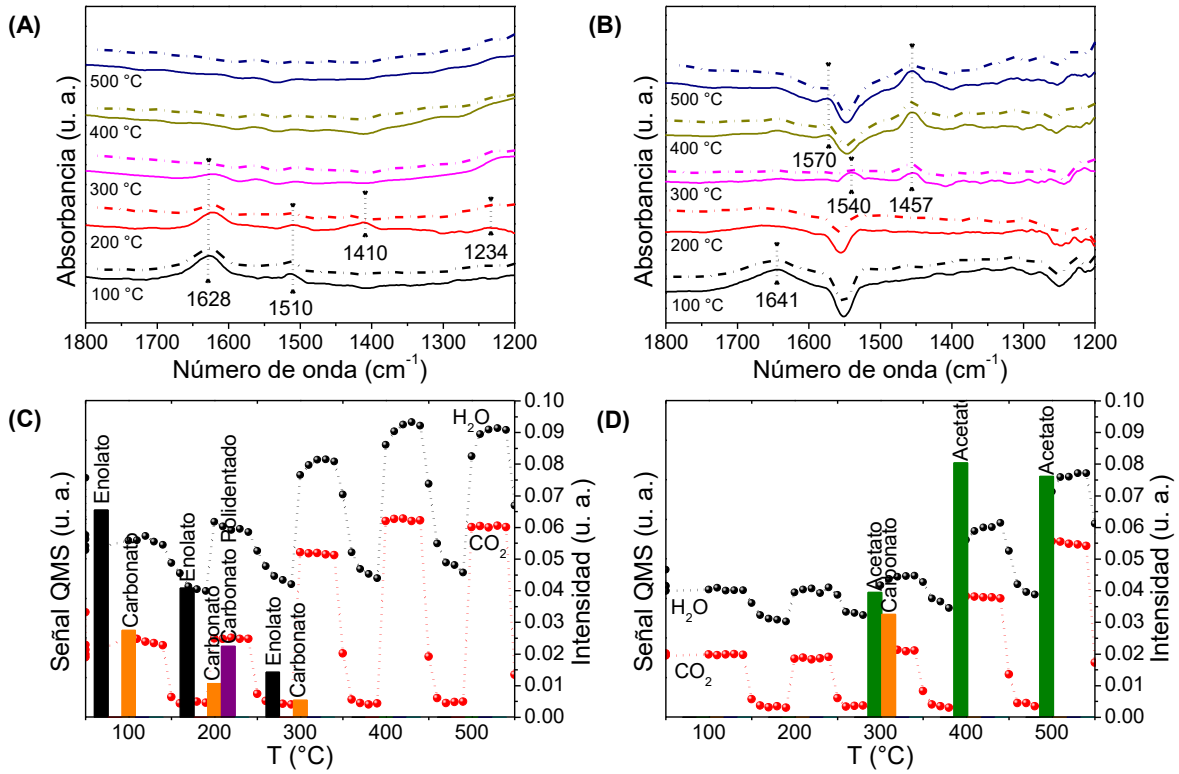


Fig. 4.20 Espectros DRIFTS de la reacción de oxidación *in situ* de propano (línea continua) y espectros de la desorción bajo atmósfera inerte con N_2 (línea discontinua) en las muestras (A) $AuCo_3/TiO_2$ y (B) $AuCo_3/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas. (C) y (D) Señal QMS de CO_2 y agua, e intensidades de los principales picos DRIFTS de las especies intermediarias en función de la temperatura para los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente.

Tras una nueva purga con N_2 a esta temperatura, las señales correspondientes a enolato ν_{as}(1628 cm^{-1}) y los carbonatos monodentados (1510 cm^{-1}) permanecieron, mostrando una ligera disminución de intensidad; esto sugiere que las especies superficiales de enolato y carbonato son relativamente estables a bajas temperaturas. A 300 °C, se observó la formación de especies de enolato y carbonato polidentado, que posteriormente se eliminaron al

continuar purgando el sistema. A temperaturas superiores a 400 °C y 500 °C, no se observó la formación de picos. Esto puede atribuirse a la velocidad de formación y desorción de los productos intermedios de la reacción a estas temperaturas, lo que en última instancia conduce a la formación de CO_2 y agua. Este comportamiento es coherente con los resultados de las pruebas de desempeño catalítico, como se ilustra en la Fig. 4.3. A 400 °C, el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ demostró una conversión completa de C_3H_8, alcanzando una conversión del 100%. Sin embargo, es importante señalar que la medición del desempeño catalítico se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho empacado, mientras que en la cámara de reacción DRIFTS el desempeño del catalizador se realizó en un reactor abierto. Esta diferencia en las configuraciones experimentales podría dar lugar a diferentes espacios-velocidad del flujo reactante y la velocidad espacial horaria del gas (*Gas Hourly Space Velocity* - GHSV) entre estas dos mediciones. No obstante, el análisis de los espectros DRIFTS en este trabajo se centró en la identificación de especies intermediarias superficiales, más que en una correlación detallada con los resultados de la cinética de reacción.

Por el contrario, el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ (Fig. 4.20 (B)) no presentó especies adsorbidas a bajas temperaturas, observándose únicamente un pico, correspondiente al agua fisisorbida a 1641 cm^{-1}. A 200 °C, este pico ya no se detectó. A 300 °C, se observaron dos picos con intensidades relativamente bajas, correspondientes a especies superficiales de carbonato monodentado a 1540 cm^{-1} y acetato a 1570 y 1457 cm^{-1}. Al aumentar la temperatura a 400 y 500 °C, aumentó la intensidad de los picos correspondientes a esta última especie, lo que indicó la formación de abundantes especies superficiales de acetato [218], y no se detectó la formación de especies carbonato. Cabe destacar que incluso después de purgar con N_2 los picos relacionados con las especies de acetato no sufrieron cambios significativos, lo que indica una fuerte adsorción a temperaturas más elevadas. Cabe mencionar también que, ninguno de los espectros DRIFTS de los catalizadores analizados, tanto durante la adsorción de propano como durante la oxidación *in situ*, mostraron picos correspondientes a la formación de especies de CO adsorbido o gaseoso. Esto es coherente con el análisis de los productos gaseosos de las pruebas de desempeño catalítico, que revelaron la ausencia de formación de CO con todos los catalizadores, lo que indica la combustión completa del propano, es decir una conversión total hacia el CO_2.

Estudios previos han reportado que la oxidación completa del C_3H_8 sigue dos rutas principales: deshidrogenación y oxigenación [219-222]. Estos pasos dan lugar a la formación de especies intermediarias C-H-O y C-O hasta la formación de CO_2. No obstante, se han propuesto varias rutas de reacción [222-226], que implican especies intermediarias que van desde especies de oxidación sin o con ruptura del primer enlace C-C (acetatos o enolatos) hasta especies oxidadas con ruptura del primer y segundo enlace C-C (carbonatos). Las diferencias en las intensidades de los picos de los catalizadores se analizaron posteriormente para evaluar la formación de las distintas especies intermediarias principales detectadas durante la reacción de oxidación a cada temperatura. Las Figs. 6.20 (C) y (D) muestran los gráficos de las intensidades relativas de los picos de las especies acetato, enolato y carbonato, incluyendo los resultados de formación de CO_2 y agua del análisis QMS para los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$. Se observó una abundante formación de especies enolato superficiales en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ a 100 °C, Fig. 4.20 (C). Con el aumento de la temperatura hasta 300 °C, la formación de estas especies disminuyó, junto con un descenso en la formación de especies carbonato. Esta disminución está fuertemente correlacionada con el notable aumento de las señales QMS para el CO_2 y agua, lo que indicó que las especies enolatos y carbonatos participan en la oxidación total de C_3H_8 como intermediarios activos. En el caso del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, Fig. 4.20 (D), se observó un aumento significativo de la intensidad de los picos de las especies acetato arriba de 300 °C, mientras que el aumento de las señales QMS de CO_2 y agua fueron graduales. Esto demostró que las especies acetato formadas en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ son probablemente especies intermediarias espectadoras. En este sentido, para el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, la formación de especies de enolato (CH_2=CH-O) aumenta la actividad para la ruptura de enlaces C-H y el segundo enlace C-C. Sin embargo, en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, la ruptura de los segundos enlaces C-C parece ser menos eficaz, lo que conduce a la formación de especies de acetato.

Para ilustrar las diferencias en el comportamiento de formación de las distintas especies intermediarias observadas, se calcularon las constantes aparentes de formación y consumo, k_1 y k_2, respectivamente. La Fig. 4.21 muestra las intensidades de los picos para las especies intermediarias mostradas en la Fig. 4.20 a 300 °C, mostrando diferencias sutiles. Es evidente una formación distinta de especies enolato y carbonato, seguida de un consumo notable de

ambas especies en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, Fig. 4.21 (A). En los catalizadores $AuCo_3/Al_2O_3$, las especies acetato mostraron una notable formación; sin embargo, no se observó consumo, Fig. 4.21 (B).

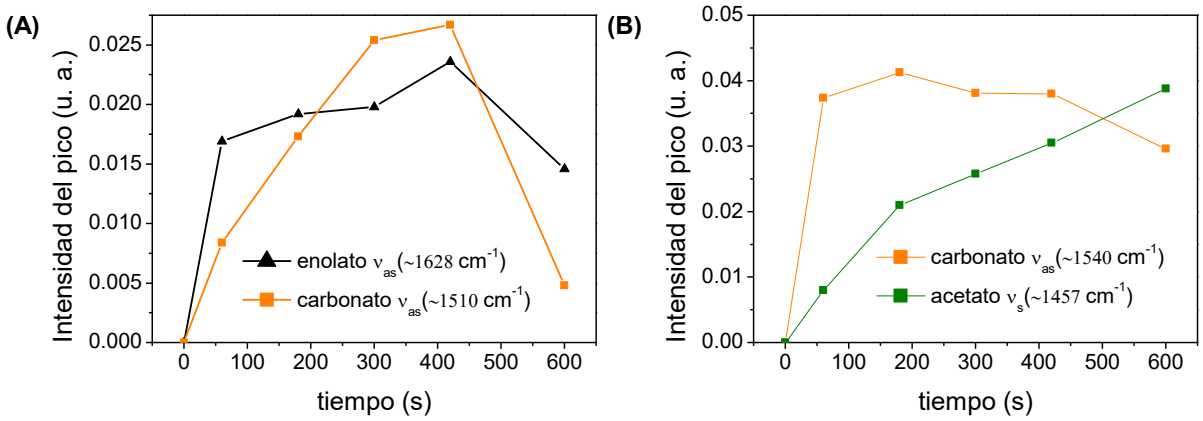


Fig. 4.21 Gráficos de intensidad del pico de DRIFTS frente al tiempo para la oxidación de propano a 300 °C para los picos principales detectados en los catalizadores (A) $AuCo_3/TiO_2$ y (B) $AuCo_3/Al_2O_3$. Los datos se extrajeron de la Fig. 4.20, la curva de ajuste se basó en la Ec. (8) para el cálculo de la k_1 (formación) y la k_2 (consumo).

En un estudio reciente, H. Kareem y col. [210] sugirieron que, considerando reacciones de primer orden para la formación y el consumo de las especies intermediarias en la oxidación del propano (como se describe en la Ec. 7), la cobertura de la superficie (θ: cobertura de las especies intermediarias, I_{ads}) se correlaciona con el tiempo en términos de la intensidad del pico. Los autores utilizaron el modelo box-Lucas 2 para el ajuste, como se muestra en la Ec. (8).

$$C_3H_8 \xrightarrow{k_1} I_{ads} \xrightarrow{k_2} CO_2 + H_2O \quad (7)$$

$$\theta = \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2}\right)\left(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}\right) \quad (8)$$

Con este procedimiento, se obtuvieron los valores aparentes de las constantes de velocidad (k_1 y k_2). Los valores de k_1 para las especies enolato y carbonato fueron de $51x10^{-4}$ y $2.8x10^{-4}$, respectivamente, para el catalizador $AuCo_3/TiO_2$. Los valores de k_2 fueron de 0.02 para los enolatos y de 0.01 para los carbonatos, lo que indica que las rapideces de consumo de estas

especies fueron considerablemente más importantes que su rapidez de formación. En el caso del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, se observó un comportamiento análogo para las especies de carbonato, con un k_2 mucho mayor (0.021) en comparación con el k_1 (0,001). Sin embargo, en el caso de la especie acetato, los valores aparentes de la constante de rapidez de formación y consumo fueron cercanos a $k_2=2.4x10^{-4}$ y $k_1=1.5x10^{-4}$. Esto podría explicar la fuerte adsorción de estas especies en la superficie del catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, lo que conduce a su rendimiento catalítico comparativamente más bajo.

4.2 Actividad y ruta catalítica en la oxidación de propano

4.2.1 Comparación del desempeño catalítico

Los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$, Co/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$ resultaron ser los más activos para la oxidación completa de propano. El catalizador $AuCo_3/TiO_2$ fue el más eficiente, alcanzando una conversión del 100 % de propano a 350 °C. Para facilitar una comparación más rigurosa de los catalizadores y comparar cuantitativamente los desempeños catalíticos de estos, la Tabla 4.3 presenta las temperaturas a las que se alcanzó una conversión del 10% de propano, $T_{10\%}$, la actividad intrínseca en términos de velocidad de reacción, $r_{C_3H_8}$, la energía de activación aparente (Ea) y el *Turnover Frequency* (TOF); para estas propiedades catalíticas, la conversión de C_3H_8 se mantuvo a un valor inferior al 20% en condiciones controladas. El efecto sinérgico observado fue significativamente mayor en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$. Por el contrario, el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ mostró una actividad ligeramente superior en comparación con su homólogo Co/Al_2O_3. Los valores de $r_{C_3H_8}$ siguieron la tendencia:

$AuCo_3/TiO_2 > AuCo_3/Al_2O_3 > Co/Al_2O_3 > Co/TiO_2 > Au/TiO_2 > Au/Al_2O_3$.

Cabe destacar que el valor del TOF fue un orden de magnitud superior cuando el Au-Co_3O_4 fue soportado sobre titania ($2.2*10^{-3}$ s^{-1}) en comparación con el soportado sobre alúmina ($5.8*10^{-4}$ s^{-1}); no obstante, la dispersión observada para el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ fue ligeramente superior. La energía de activación aparente para la oxidación del propano (véase la Fig. A2.2 en el Anexo 2 para el correspondiente gráfico de Arrhenius) fue menor en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ (46.8 $kJmol^{-1}$) que en el de $AuCo_3/Al_2O_3$ (52.1 $kJmol^{-1}$).

Considerando los datos d_{Au}^{HRTEM} presentados en la Tabla 4.4, que muestran tamaños de partícula de 3.1 y 2.7 nm para los catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, respectivamente, el tamaño de partícula no es aparentemente un factor determinante en el desarrollo de un catalizador eficaz para la oxidación de propano a bajas temperaturas. Este hecho pone de manifiesto la importante influencia de los sitios superficiales $Au^{\delta+}$-Co^{2+} y de las vacancias de oxígeno presentes en el TiO_2, tal y como se observó en el análisis XPS.

Tabla 4.3
Propiedades catalíticas de las muestras Au-Co soportadas y sus contrapartes monometálicas.

Catalizador	$T_{10\%}$ (°C)	$r_{C_3H_8}$ ($mol_{C_3H_8} g_{metal}^{-1} s^{-1}$)[a]	Ea (kJ/mol)	TOF (s^{-1})[a]
Au/Al_2O_3	322	$3.3*10^{-8}$	70.2	$1.6*10^{-4}$
Co_3O_4/Al_2O_3	287	$2.3*10^{-7}$	58.0	$3.1*10^{-4}$
Au/TiO_2	319	$4.8*10^{-8}$	72.3	$2.5*10^{-4}$
Co_3O_4/TiO_2	320	$9.0*10^{-8}$	78.0	$6.0*10^{-4}$
$AuCo_3O_4/Al_2O_3$	262	$2.3*10^{-7}$	52.1	$5.8*10^{-4}$
$AuCo_3O_4/TiO_2$	203	$4.5*10^{-7}$	46.8	$2.2*10^{-3}$

[a] Rapidez de reacción y TOF a 225 °C. Los valores de TOF fueron normalizados respecto a la cantidad superficial de Au en los catalizadores $AuCo/Al_2O_3$ y $AuCo_3/TiO_2$.

4.2.2 Interacción Au-Co y rol del soporte

Para identificar la presencia de diferentes especies en las muestras frescas, se determinó cuantitativamente el área relativa de Au, y de cada especie de óxido de cobalto en CoO_x, basándose en el consumo de H_2 mediante la deconvolución de los picos de TPR. El consumo global de hidrógeno en cada muestra se determinó sumando el hidrógeno consumido por cada una de las especies de óxido de cobalto identificadas y el pico correspondiente al Au, y comparando los resultados con los valores teóricos de consumo derivados de las ecuaciones estequiométricas (1 a 4) y la reducción de las especies Au^{3+}. Para las muestras Co/TiO_2 y Co/Al_2O_3, se observó la reducción de la espinela de cobalto, Co_3O_4. En consecuencia, el consumo de H_2 se calculó mediante las ecuaciones (3) y (4). La Tabla 4.4 muestra los resultados del consumo total de H_2. Para las muestras frescas de Co/Al_2O_3 y $AuCo_3/Al_2O_3$, no se alcanzó el consumo teórico. Esto se debe probablemente a una fuerte interacción entre el cobalto y la superficie de la alúmina o a la formación de especies Co-(OH)-Al más estables

Tabla 4.4
Propiedades estructurales y consumo de H_2 de las muestras soportadas de Au-Co y sus homólogas monometálicas.

Catalizador	d_{Au}^{HRTEM} (nm)[a]	Consumo de H_2 (µmol g^{-1})		Dispersión (%)	S_{BET} (m^2g^{-1})[b]	Tamaño de poro (Å)[b]
		teórico	experimental			
Au/Al_2O_3	3.2	200.9	212.3	49	–	–
Co/Al_2O_3	–	71.8	64.2	40	–	–
Au/TiO_2	3.4	200.9	216.7	46	–	–
Co/TiO_2	–	74.1	103.6	45	–	–
$AuCo_3/Al_2O_3$	2.7	516.6	453.1	58	100.2	503.4
$AuCo_3/TiO_2$	3.1	522.4	569.3	51	51.2	546.5

[a] Diámetros promedio de las nanopartículas de oro, determinados por STEM.
[b] El área superficial S_{BET} y el tamaño de poro de los soportes fue de 50.6 m^2g^{-1} y 550.6 Å para el TiO_2; 96.3 m^2g^{-1} y 226.4 Å para el Al_2O_3.

durante el proceso de reducción, en un estudio previo los autores propusieron que la polarización de los iones Al^{3+} hacia los enlaces covalentes Co-O hacen que el óxido de cobalto disperso sea más difícil de reducir [227]. El consumo de H_2 en las muestras frescas de Co/TiO_2 y $AuCo_3/TiO_2$ fue significativamente mayor de lo esperado, probablemente debido a la reducción de las especies superficiales Ti^{4+} en estas muestras. Se ha reportado que el pico que aparece alrededor de 550 °C corresponde a la reducción parcial de las especies superficiales Ti^{4+} del TiO_2 [188]. Esta capacidad de reducción del TiO_2 es responsable de la mayor reducibilidad de las especies de cobalto a su forma metálica a temperaturas inferiores a 350 °C. Además, el aumento en el consumo de H_2 también fue debido a la contribución de la reducción de especies CoO(OH) como se observó en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, Fig. 4.14 (A). Estos resultados reflejaron una interacción del Au y Co_3O_4 a través del aumento de la reducibilidad de las especies superficiales presentes, previas al tratamiento térmico, promovida por la titania; correlacionándose con la actividad mostrada por el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, por ejemplo, en las pruebas de oxidación de propano en ausencia de O_2 en la

fase gaseosa, Fig. 4.5 (A), se mostraron conversiones de propano cercanas al 100 % arriba de los 450 °C donde el oxígeno disponible provino del catalizador. En consecuencia, el aumento en la reducibilidad de los sitios redox $Ti^{4+}\leftrightarrow Ti^{3+}$ fue la responsable de transferir el oxígeno de la red aumentando la movilidad de especies de oxígeno al propano adsorbido, oxidándolo.

El aumento de la reducibilidad de las especies de óxido de cobalto en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$ sugiere que el Au promovió la reducción del Co que interactúa estrechamente con el TiO_2, o más probablemente, el número de óxidos de Co que interactúan fuertemente con el TiO_2 disminuyó por la adición de Au al catalizador Co/TiO_2. Esto concuerda con lo señalado por H. Zhang y col. [228], que sugirieron que la reducción del óxido de cobalto es promovida por metales nobles, a través de un mecanismo de *spillover* del H_2, en el que el H_2 se disocia en la superficie del metal noble y se vuelve reactivo por interacción directa Co-metal noble, facilitando la reducción del óxido de cobalto. La interacción directa Co-Au puede haber sido promovida por la capacidad reductora del TiO_2. Esto explicaría también el comportamiento de reducción observado de las especies de cobalto en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, donde posiblemente haya una menor o ninguna interacción directa Co-Au.

Lo anterior está en línea con los resultados mostrados por XPS donde se observó un aumento en la relación Ti^{3+}/Ti^{4+}, esto representó indirectamente un aumento en las vacancias de oxígeno, lo que sugirió una fuerte interacción entre Au, Co_3O_4 y TiO_2. De acuerdo con Y. Liu y col. [188], un fuerte efecto en la interacción podría explicarse por una transferencia de electrones de las nanopartículas de Au al Co_3O_4 y del Au al TiO_2, en otras palabras, la presencia de especies $Au^{\delta+}$ se debe probablemente a las reacciones: $Au^0 + Co^{3+} \rightarrow Au^{\delta+} + Co^{2+}$ y $Au^0 + Ti^{4+} \rightarrow Au^{\delta+} + Ti^{4+}$. El aumento en la reducibilidad del cobalto y la presencia de especies $Au^{\delta+}$, no se observó en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ lo cual sugiere que las nanopartículas de Au y Co_3O_4 tuvieron una débil o nula interacción y la alúmina no presentó un efecto sobre estas; lo que se puede deducir también de los análisis de las nanopartículas por microscopía, donde las nanopartículas Au-Co_3O_4 presentaron mayoritariamente una estructura cercana a la núcleo-coraza. De acuerdo con estudios previos este arreglo atómico de tipo icosaédrico es estable para pequeñas partículas (d_{Au}^{HRTEM}= 2.7 nm, Tabla 4.4) debido a la inmiscibilidad de los elementos que las conforman [174- 176]. Lo contrario ocurre con las nanopartículas de Au-Co_3O_4 soportadas en titania las cuales presentaron heteroestructuras ricas en cobalto y en Au que comparten una fase, evidenciando un aumento de la miscibilidad del oro y cobalto.

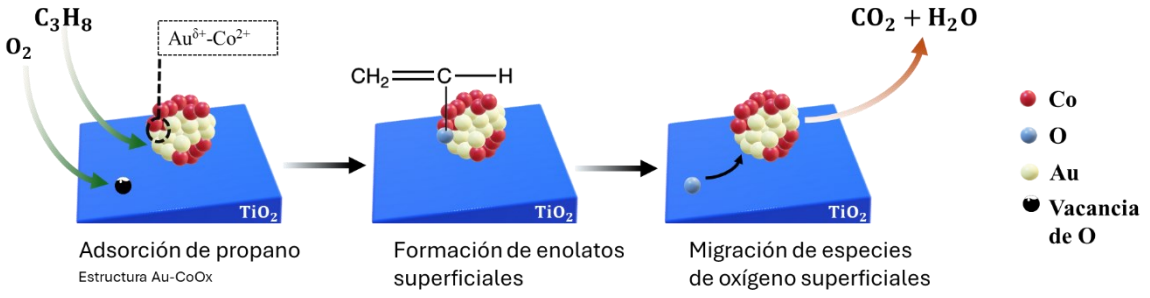
4.2.3 Sitios activos y ruta catalítica para la oxidación de propano

Los resultados de adsorción de CO seguida por DRIFTS mostraron la presencia de nanopartículas de Au ricas en electrones ($Au^{\delta-}$), las cuales están relacionadas con especies metálicas de Au depositadas sobre vacancias de oxígeno. Estas especies con carga parcial negativa se relacionan con sitios activos [208], ya que pueden adsorber O_2 fuertemente y activar el enlace O-O, para formar especies tipo superoxo. Sin embargo, la consideración de estas especies sobre-reducidas de Au como sitios activos para la disociación del O_2 en la oxidación de propano no está clara, ya que su formación puede estar influenciada por la diferencia de densidad electrónica entre el propano y el CO.

La presencia de especies catiónicas de Au resultó más clara en su elucidación como sitios activos desempeñando un papel importante para conseguir la oxidación total de propano cuando se utilizó como soporte un óxido reducible, TiO_2. Como se observó en los análisis de XPS donde se demostró una correlación entre el aumento de especies superficiales de $Au^{\delta+}$ y el aumento de especies superficiales Co^{2+} y Ti^{3+} en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$. Zhu y col. [229] reportaron que especies superficiales de Co^{3+} y la rápida migración del oxígeno de la red en las especies de Co_3O_4 contribuyeron a una elevada actividad catalítica para la oxidación del propano. Mientras que las especies Co^{2+} también han sido consideradas como sitios altamente activos para la oxidación del propano [230, 231], lo que contradice la idea de las especies Co^{3+} como sitios activos. En el caso del catalizador $AuCo_3/TiO_2$, este mostró la mayor actividad en la oxidación del C_3H_8, así como la mayor concentración de especies superficiales Co^{2+} y Ti^{3+}. Por tanto, estos resultados confirman que las especies Co^{2+} en las nanopartículas Au-Co_3O_4 son sitios activos clave para la activación de los enlaces C-C y C-H del C_3H_8, y que las vacancias de oxígeno en el Co_3O_4 y TiO_2 promueven notablemente la activación del O_2. El análisis XPS de la señal O1s del catalizador $AuCo_3/TiO_2$, reveló que este catalizador posee abundantes especies activas de oxígeno en su superficie. Es aceptado que la alta movilidad del oxígeno de la red y la abundancia de especies activas de oxígeno son los factores clave que influyen en la actividad catalítica de los catalizadores en la oxidación catalítica [232, 233] contribuyendo con un aumento importante de la oxifilicidad global del catalizador. Es probable que la adsorción del C_3H_8 se produzca en los sitios perimetrales $Au^{\delta+}$-Co^{2+} de la interfase Au-Co_3O_4, así como la adsorción y disociación de

moléculas de O_2, dando lugar por tanto, a la formación de especies de oxígeno electrofílicas altamente activas, en las vacancias generadas en la interfase $Au^{\delta+}$-Ti^{3+}. Lo anterior sugiere un mecanismo de reacción tipo Mars-van Krevelen.

Por otro lado, la adsorción y activación del C_3H_8 en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ se produce probablemente en los sitios superficiales de Co^{2+}, que también se observaron en los análisis por XPS del Co_3O_4 disponible en la superficie de las nanopartículas tipo núcleo-coraza. Sin embargo, no es claro el hecho de que se produzca en los sitios perimetrales $Au^{\delta+}$-Co^{2+}, debido a que no se observó una interacción donde existiera una trasferencia de carga del Au^0 al Co^{3+}. En cuanto a la disociación del O_2 es probable que se produzca en las vacancias de oxígeno del Co_3O_4 representado una baja oxifilicidad global en este catalizador, como los mostraron los resultados de XPS. Bajo este esquema, el mecanismo de reacción que se sugiere es el del tipo Langmuir-Hinshelwood.



Mecanismo a través de los enolatos

$$CH_3CH_2CH_3 + 2O_{red} \rightarrow [CH_3CH_2CHO]_{ads} + H_2O$$

$$2[CH_3CH_2CHO]_{ads} + 5O_{red} \rightarrow 2[CH_2CHO]_{ads} + 2[H_2COO]_{ads} + H_2O$$

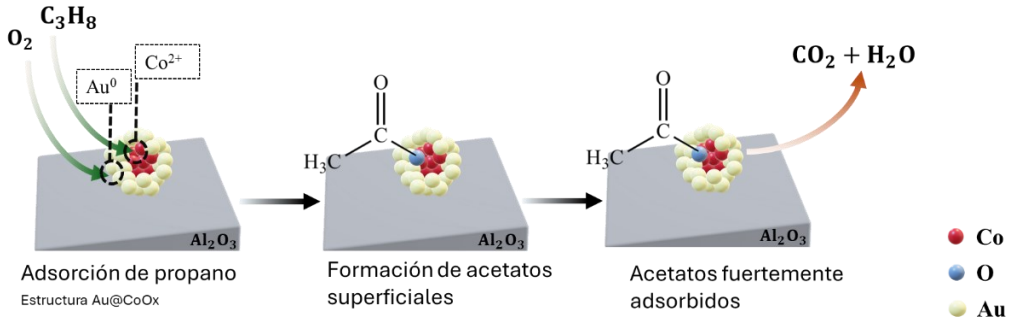
$$2[CH_2CHO]_{ads} + 2[H_2COO]_{ads} + 15O_{red} \rightarrow 5[CO_3]_{ads} + 4H_2O$$

$$[CO_3]_{ads} \rightarrow CO_2 + [O]_{ads}$$

$$O_2 \rightarrow 2\ O_{red}$$

Fig. 4.22 Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de propano sobre el catalizador $AuCo_3/TiO_2$.

De acuerdo con el análisis *operando* DRIFTS-MS, y tras la adsorción en la superficie, el C_3H_8 se descompone para producir especies acetatos, enolatos y carbonatos que posteriormente se oxidan hasta CO_2 y agua, lo que sugirió diferentes vías de reacción. Esta diferencia en cuanto al tipo de especies intermediarias adsorbidas refleja el desempeño en la actividad catalítica. Además, la fuerte adsorción de las especies acetato a altas temperaturas supuso una posible obstrucción de los sitios activos Co^{2+} disponibles en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$. En suma, los resultados evidenciaron que una elevada oxifilicidad superficial y especies superficiales disponibles Co^{2+} contribuyeron a la formación y oxidación de especies enolato y carbonatos, que actuaron como intermediarios activos de reacción. Por el contrario, una oxifilicidad superficial y disponibilidad baja de especies Co^{2+} favoreció la formación de especies acetato superficiales, que se adsorben fuertemente. En las Figs. 4.22 y 4.23 se ilustra el esquema general de reacción englobando los sitios activos y especies intermediarias observadas.



Mecanismo a través de los acetatos

$CH_3CH_2CH_3 + 2O_{ads} \rightarrow [CH_3CH_2CHO]_{ads} + H_2O$

$2[CH_3CH_2CHO]_{ads} + 9O_{ads} \rightarrow 2[CH_3COO]_{ads} + 2[H_2COO]_{ads} + H_2O$

$2[CH_3COO]_{ads} + [H_2COO]_{ads} + 13O_{ads} \rightarrow 5[CO_3]_{ads} + 4H_2O$

$[CO_3]_{ads} \rightarrow CO_2 + [O]_{ads}$

$O_2 \rightarrow 2\ O_{ads}$

Fig. 4.23 Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de propano sobre el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$.

4.3 Oxidación de CO: Impacto de la secuencia de adición de precursores en la síntesis de catalizadores Au-Co_3O_4/Al_2O_3

Además de las pruebas de evaluación catalítica realizadas en la oxidación de CO, se realizó un estudio sobre el impacto de la secuencia de adición de los precursores metálicos empleados en la síntesis del catalizador Au-Co_3O_4/Al_2O_3 por el método de DPU en la reacción de oxidación de CO, con el fin de determinar si se puede mejorar el desempeño catalítico de estos catalizadores, profundizando en el análisis de su influencia en la interacción Au-Co_3O_4 y correlacionando las propiedades estructurales y superficiales con el desempeño catalítico.

4.3.1 Desempeño catalítico

El arreglo atómico del Au y del Co_3O_4 ejerció una importante influencia sobre el desempeño catalítico. Se elucidó, además, la formación de Au^0 y $Au^{\delta-}$ como sitios activos para la oxidación de CO, junto con especies de bicarbonato mono y bidentados como intermediarios activos de la reacción.

El catalizador Au/Al_2O_3 mostró una conversión del 49% a 0°C, mientras que el catalizador Co/Al_2O_3 no mostró actividad a temperaturas inferiores a 100°C, alcanzando el 30% de conversión de CO a 200°C, Fig. 4.24. La baja actividad catalítica del Co/Al_2O_3 a bajas temperaturas se atribuye a barreras cinéticas en la superficie del catalizador [234]. Además, dado que el Al_2O_3 es un soporte no reducible, no puede participar en la activación del oxígeno mediante un mecanismo redox. A temperaturas superiores a 100 °C, la oxidación de CO sobre el óxido de cobalto puede estar limitada por la velocidad de desorción del CO_2, como proponen Bridge y col. [234]. Otra explicación plausible es que el agua adsorbida en la superficie del cobalto forma grupos OH, lo que reduce la actividad de los catalizadores de Co_3O_4 en la oxidación de CO [235].

Los sistemas bimetálicos con relación molar 1:1, $CoAu/Al_2O_3$ y $AuCo/Al_2O_3$, mostraron conversiones similares de CO del 84 y 89% a 0°C, respectivamente, Fig. 4.24 (A). Mostrando que el efecto de la secuencia de síntesis no fue relevante a bajos contenido de cobalto. Si embargo, al aumentar la relación molar Au:Co a 1:3, se observó un comportamiento

diferente, Fig. 4.24 (B). La muestra de Co_3Au/Al_2O_3 alcanzó una conversión del 76% a 0°C, mientras que, invirtiendo la secuencia de depósito de los precursores metálicos, catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, la conversión disminuyó incluso por debajo de la del catalizador Au/Al_2O_3. A 0°C, la conversión de CO fue del 50% y, por debajo de 200°C, no superó el 60%. En este sentido, el desempeño catalítico disminuyó con el aumento de la relación molar Au:Co y la secuencia de depósito de los precursores metálicos de Au y Co tuvo una influencia notable en estos catalizadores.

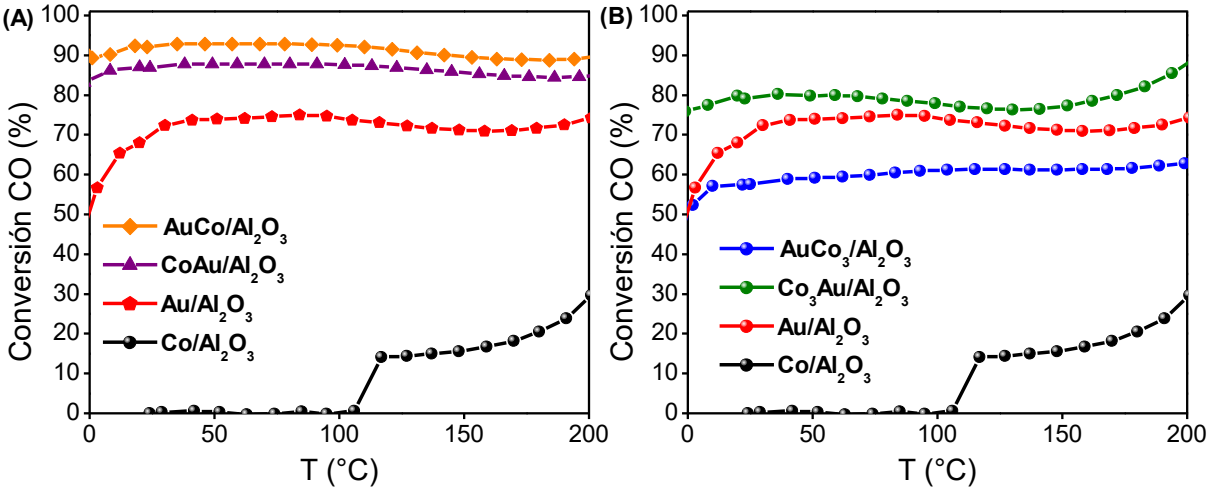


Fig. 4.24 Efecto de la secuencia de síntesis, invirtiendo la secuencia de depósito del cobalto: depositándolo primero (catalizadores $AuCo/Al_2O_3$ y $AuCo_3/Al_2O_3$) y depositándolo después del Au (catalizadores $CoAu/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3), con relaciones molares Au:Co de (A) 1:1 y (B) 1:3.

Cabe señalar que los perfiles de conversión de CO mostrados en la Fig. 4.24 son característicos de catalizadores de oro soportados sobre alúmina; este comportamiento, en el que la conversión de CO presenta una disminución aparente, por encima de 50 °C, se debe a la posible pérdida de sitios activos. Costello y col. [236] demostraron que cuando se utiliza Al_2O_3, las especies Au^+-OH^- intervienen en la reacción de oxidación del CO. Estos autores propusieron un mecanismo de reacción que implica la adsorción de CO en Au^+-OH^- para formar hidroxicarbonilos de oro, Au-(CO_3H), que se oxidan a bicarbonatos, y posteriormente se descomponen hacia CO_2, liberando el sitio Au-hidroxilo para completar el ciclo de reacción. Sin embargo, también pueden formarse carbonatos inactivos Au-CO_3-Al y H_2O por deshidratación del Au-(CO_3H) + Al-OH, lo que puede explicar la desactivación de los catalizadores reportados en este estudio [237].

4.3.2 Tamaño y formación de nanopartículas de Au y Au-Co

Se observó que al aumentar la relación molar en las muestras en las que se depositó cobalto en primer lugar, catalizadores $AuCo/Al_2O_3$ y $AuCo_3/Al_2O_3$, el tamaño de partícula disminuyó considerablemente de 4.27 a 2.67 nm, respectivamente. Se ha reportado que las nanopartículas de oro depositadas sobre un óxido reducible son más estables frente a la aglomeración [238]. En las muestras en las que se depositó oro en primer lugar, CoAu, el diámetro de las partículas se mantuvo en torno a 3.15 nm, que es el mismo tamaño obtenido para el catalizador Au/Al_2O_3. De hecho, el 70% de las partículas mostraron diámetros entre 2 y 3 nm en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$, mientras que el 63% de las partículas mostraron diámetros entre 3.0 y 4.0 nm en el catalizador Co_3Au/Al_2O_3, lo que contrasta con el 55% de las nanopartículas de oro que alcanzaron diámetros entre 2.5 y 3.5 nm en la muestra Au/Al_2O_3.

En la Fig. 4.25 se muestran las imágenes STEM-HAADF de alta resolución de los catalizadores $AuCo/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3. En ambas muestras, las partículas mostraron variaciones de contraste dentro de su estructura atribuibles a diferencias de composición en estas zonas. Este hecho indica que las partículas están formadas por Au (mayor contraste) y Co (menor contraste), compartiendo una interfase como resaltan las flechas amarillas en las Figs. 4.23 (E), (I), (J). La partícula $AuCo/Al_2O_3$ de la Fig. 4.25 (G) mostró un patrón de difracción que difiere del Au, particularmente en la zona rica en Co. La transformada rápida de Fourier (FFT) de la imagen mostró un patrón similar a (112), característico de una estructura cúbica centrada en la cara (resaltada en color dorado). Las reflexiones a 142 y 238 pm coincidieron con los planos $(2\bar{2}0)_{Au}/(4\bar{4}0)_{Co_3O_4}$ y $(11\bar{1})_{Au}/(2\overline{22})_{Co_3O_4}$. Las reflexiones a 470 pm y 245 pm (indicadas con flechas blancas) coincidieron con los planos $(11\bar{1})$ y $(3\overline{11})$ de la fase Co_3O_4. En la muestra de Co_3Au/Al_2O_3, la diferencia de contraste dentro de la partícula aumentó debido al mayor contenido de Co, cristalizando las partículas con una forma más irregular. La FFT de la Fig. 4.25 (K) mostró de nuevo una reflexión adicional a 248 pm, correspondiente a los planos {311} de la fase Co_3O_4.

Para reforzar el análisis de la presencia de cobalto dentro de la estructura de estas partículas, se realizaron análisis por escaneos en línea por EDS (EDS *line-scans)* a lo largo de partículas individuales y se representaron gráficamente en las Figs. 4.25 (H), (L). Como se observó, las

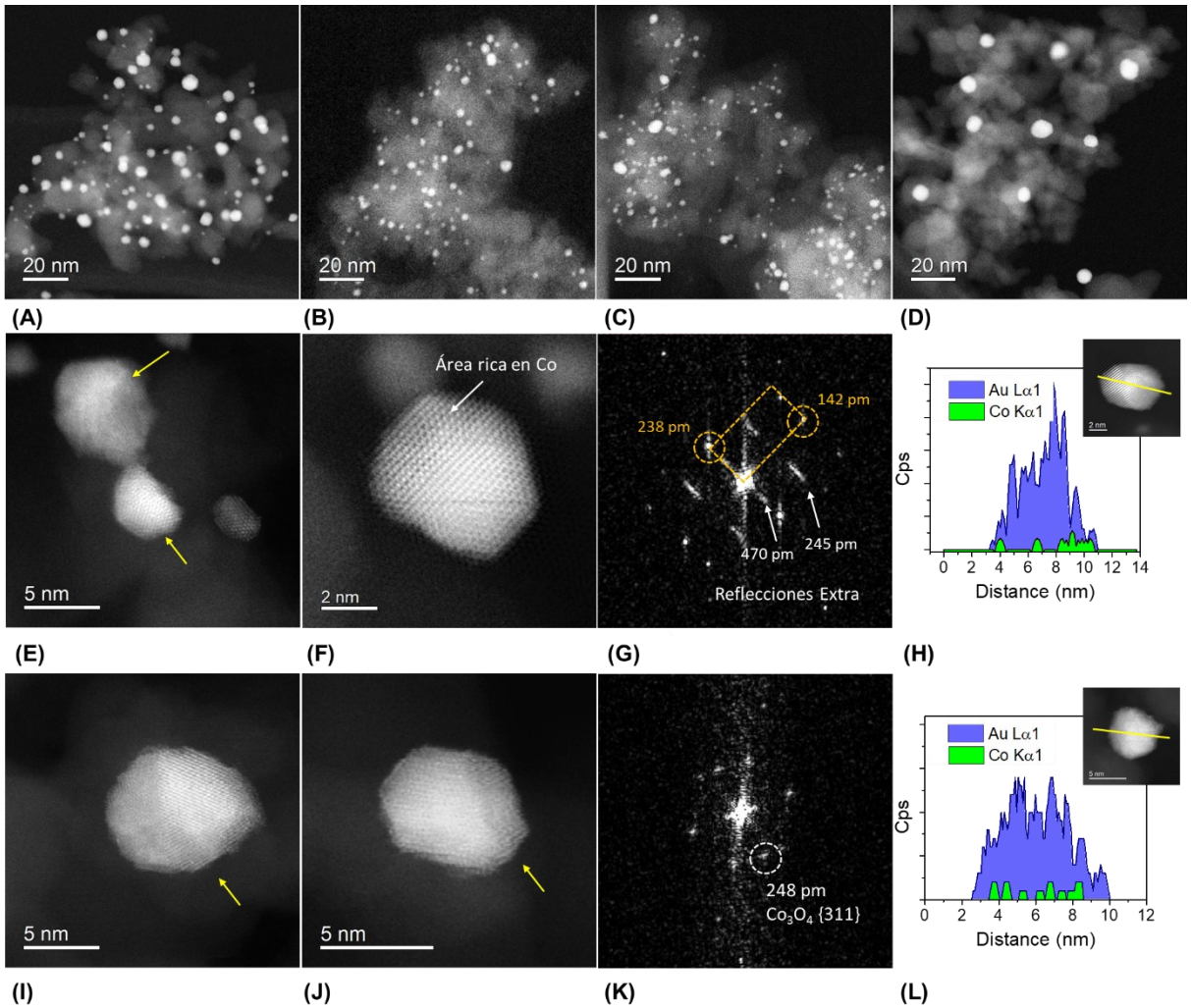


Fig. 4.25 Imágenes HAADF TEM de las muestras (a) $AuCo/Al_2O_3$, (b) $CoAu/Al_2O_3$, (c) $AuCo_3/Al_2O_3$, y (d) Co_3Au/Al_2O_3 tratadas térmicamente a 400°C en aire. (e), (f) Imágenes de alta resolución de partículas individuales de $AuCo/Al_2O_3$. (g) FFT de la imagen del panel f. Las reflexiones adicionales corresponden a planos de Co_3O_4 formados en la fase rica en Co de la partícula. Los patrones de difracción del Au se indican con el recuadro amarillo. (h) Escaneo en línea por EDS (EDS *line-scan*) de una partícula mostrando la presencia de Au y Co en su estructura. (i), (j) Imágenes de alta resolución de partículas individuales de Co_3Au/Al_2O_3. La diferencia del número atómico entre el Au y el Co forma una clara interfaz entre un alto y bajo contraste, señalada con flechas. (k) FFT de la imagen del panel k. La distancia de 248 pm corresponde a los planos {311} del Co_3O_4. (l) Escaneo en línea por EDS a través de una partícula mostrando la presencia de Au y Co en su estructura.

partículas mostraron la presencia de cobalto en menor proporción que el oro, apareciendo la señal de cobalto en las zonas de bajo contraste de la partícula. Las imágenes HAADF y el EDS *line-scan* sugirieron una interacción entre Au y Co/Co_3O_4 dentro de las partículas de las

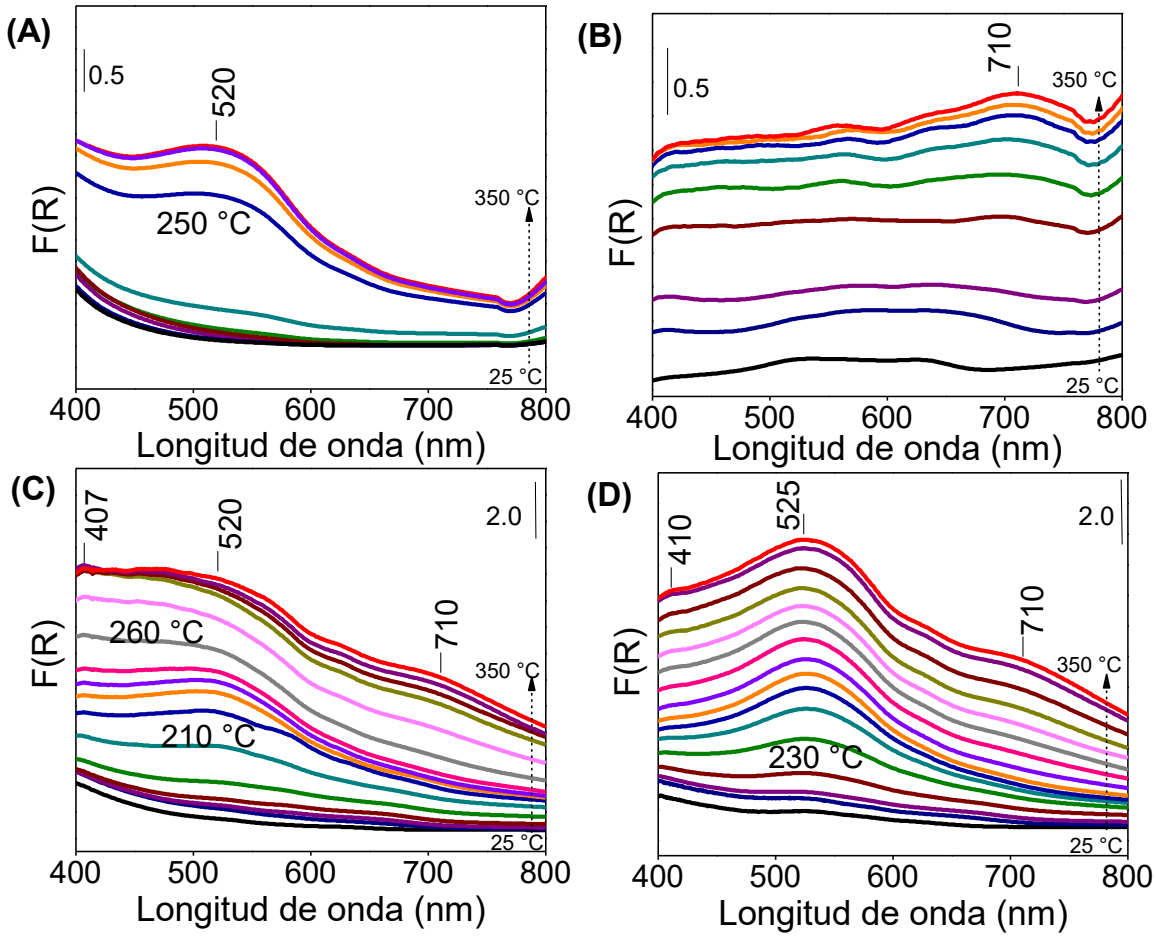


Fig. 4.26 Espectros de absorción UV-Vis de (A) Au/Al_2O_3, (B) Co/Al_2O_3, (C) $AuCo3/Al_2O_3$ y (D) Co_3Au/Al_2O_3 tratados térmicamente *in situ* en atmósfera de oxidante.

muestras bimetálicas, lo que podría explicar la mejora en el desempeño catalítico observado en este par de muestras bimetálicas.

Para analizar con más detalle la formación de nanopartículas de oro en los catalizadores $AuCo_3/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3, en los que se observó una importante influencia de la secuencia de síntesis en el comportamiento catalítico, se analizó la evolución de las bandas de resonancia plasmónica superficial (SPR) durante el tratamiento térmico *in situ* bajo flujo de aire, comparándolas con sus homólogas monometálicas, Fig. 4.26. En las muestras bimetálicas se observó la aparición de tres bandas de absorción: dos correspondientes a bandas de Co_3O_4 que confirmaron la presencia de la espinela de óxido de cobalto, encontradas a 410 y 710 nm debidas a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$ y $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ [239,

240], respectivamente, y una banda a 520 nm característica de la reducción de Au^{3+}. A diferencia de la evolución de la banda de Au en el catalizador Au/Al_2O_3, donde la formación de una banda se observó a partir de 250 ºC, en los catalizadores $AuCo_3/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3, la formación de la banda de SPR se detectó a 210 °C y su intensidad aumentó gradualmente a medida que se incrementó la temperatura. Esta diferencia en la evolución de la banda de resonancia plasmónica puede deberse a la interacción entre el Au y el Co_3O_4 en estas muestras. Además, la disminución de la intensidad de la banda SPR de las partículas de oro en el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ podría deberse a la interacción Au-Co en las partículas, que se ha asociado con una supresión del plasmón [241, 242].

4.3.3 Caracterización superficial

Se realizó un análisis de los sitios de adsorción superficiales por medio de espectroscopia DRIFTS, para elucidar los posibles sitios activos en los catalizadores y las posibles especies intermediarias. La Fig. 4.27 muestra los espectros obtenidos tras saturar la superficie haciendo fluir CO durante 60 min a 25 °C. Los picos a 2167 y 2122 cm^{-1} se atribuyen a CO gaseoso [243, 244], mientras que el pico a 2167 cm^{-1} también ha sido asociado a la adsorción de CO sobre Au^{+n} [245]. Esta última especie está relacionada con sitios activos para la oxidación catalítica de CO con la formación de Au^{+}-OH^{-} (grupos OH^{-} procedentes de la alúmina) [246, 247]. Sin embargo, este pico también se ha observado en los espectros DRIFTS del catalizador de Co/Al_2O_3, por lo que es más probable que el pico a 2167 cm^{-1} corresponda a la contribución del CO en fase gaseosa. El pico que aparece a 2101 cm^{-1} corresponde a la adsorción de CO sobre Au metálico [245]; este pico de adsorción se produjo con intensidad similar para los catalizadores Au/Al_2O_3, $AuCo/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3. Boccuzzi y col. [248], reportaron que el CO se adsorbe en los defectos escalonados de las partículas metálicas y la mayor intensidad de esta frecuencia vibracional del CO indica un mayor número de sitios activos de Au^0. Además, se observó que este pico en los espectros de los catalizadores $AuCo_3/Al_2O_3$ y $CoAu/Al_2O_3$ presentó baja intensidad, indicando una menor concentración de especies de oro metálico.

El pico que aparece a 2038 cm^{-1} junto con un hombro a 1989 cm^{-1} corresponden a la adsorción de CO en $Au^{\delta-}$ [249, 250] presentes en los catalizadores $AuCo_3/Al_2O_3$ y $CoAu/Al_2O_3$. En las

muestras de $AuCo/Al_2O_3$ y Co_3Au/Al_2O_3, se produjo un desplazamiento a frecuencias más bajas a 1989 y 1931 cm^{-1}. La intensidad de estos picos fue mayor para los catalizadores con una relación molar Au:Co de 1:1. Este pico se forma debido a la conversión de sitios CO-Au^0 a CO-$Au^{\delta-}$ por un equilibrio redox asociado a una transferencia de carga. La aparición de estos picos entre 2038 y 1931 cm^{-1} indicó diferentes especies de CO-$Au^{\delta-}$ con diferente densidad de electrones transferidos [250]. Estos sitios cargados negativamente en las nanopartículas de oro también pueden deberse a su interacción con el Co_3O_4, específicamente en las vacancias de oxígeno, ya que la adsorción de CO modifica la densidad de electrones alrededor de los sitios de adsorción CO-Au-Co_3O_4. Chakarova y col. [250] reportaron que las especies de oro cargadas negativamente exhiben un fuerte carácter metálico, adsorbiendo la molécula de CO, lo que produce el debilitamiento del enlace C-O por efecto de enlace metal-CO y promueve la formación de carbonatos como intermediarios de reacción. Lo anterior podría explicar los picos en la región de carbonatos, entre 1700 y 1550 cm^{-1}, observadas en los espectros de los catalizadores $AuCo/Al_2O_3$, Co_3Au/Al_2O_3 y Au/Al_2O_3.

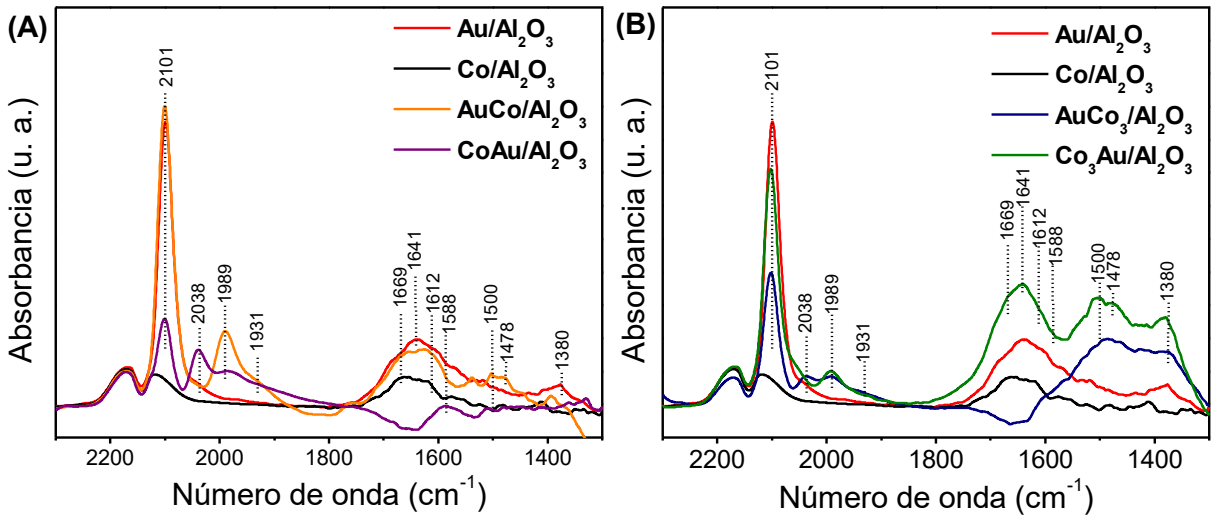


Fig. 4.27 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) de las muestras con relación molar Au:Co de (A) 1:1 y (B) 1:3, tratadas térmicamente a 400°C en aire.

Los picos a 1669, 1641, 1612 y 1588 cm^{-1} están asociadas a la adsorción de COOH bidentado, bicarbonatos bi- y monodentados y CO bidentado sobre Au, respectivamente [251]; se observaron con mayor intensidad con los catalizadores Au/Al_2O_3, $AuCo/Al_2O_3$ y

Co_3Au/Al_2O_3, pero estos picos no se observaron con los catalizadores $AuCo_3/Al_2O_3$ y $CoAu/Al_2O_3$. Por otro lado, los picos con mayor intensidad a 1500, 1478 y 1380 cm^{-1} corresponden a la adsorción de formiato (HCOO) y carbonatos (COOO) tanto en Au como en el soporte; correspondientes a carbonato monodentado, vibraciones de estiramiento simétrico de diferentes carbonatos y especies de formiato, respectivamente [243, 252]; estas especies adsorbidas se identificaron en los catalizadores con relación molar Au:Co de 1:3. El pico a 1641 cm^{-1} está relacionado con la formación de especies $Au^{\delta-}$ debido la adsorción de bicarbonatos bidentados; la presencia de este pico se correlaciona con el desempeño catalítico mostrado por el catalizador $AuCo/Al_2O_3$, que presentó la mayor conversión de CO a 0 °C. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Costello y col. [236], quienes propusieron que la presencia de estas especies de oro cargadas negativamente promovía la formación de bicarbonatos, los cuales son considerados como intermediarios de la reacción. En cuanto al catalizador Co_3Au/Al_2O_3, el pico a 1641 cm^{-1} apareció con alta intensidad, sin embargo, los picos correspondientes a la adsorción de HCOO y COOO también mostraron una mayor intensidad, al igual que en los espectros DRIFTS de la muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, lo que podría estar relacionado con la formación de carbonatos inactivos.

El efecto de la secuencia de síntesis se observó principalmente a través de la formación de nanopartículas enriquecidas en Au o Co en su superficie. Este hecho sugiere que la disponibilidad de oro en la superficie varió, ejerciendo una influencia significativa en la actividad catalítica. Este fenómeno promovió la formación de bicarbonatos como intermediarios de la reacción y de carbonatos inactivos o espectadores. Los catalizadores con mayor tamaño de partícula, Co_3Au/Al_2O_3 y $AuCo/Al_2O_3$, mostraron la formación de bicarbonatos bidentados y formiatos.

4.4 Conclusiones para el sistema Au-Co

Se estudiaron catalizadores $AuCo_3/TiO_2$ y $AuCo_3/Al_2O_3$ para la oxidación catalítica de propano y CO, mostrándose que el uso de TiO_2 o Al_2O_3 como soporte puede influir en la oxifilicidad global de los catalizadores, en consecuencia, se observó una fuerte dependencia de la actividad catalítica con el tipo de soporte. Los resultados mostraron una fuerte

interacción entre Au, Co_3O_4 y TiO_2 en el catalizador $AuCo_3/TiO_2$, mostrando un efecto sinérgico en comparación con sus homólogos monometálicos, mejorando significativamente la actividad en la oxidación del propano.

El alto rendimiento del catalizador $AuCo_3/TiO_2$ se atribuyó a la reducción catalizada por el Au^0 de las especies Co^{3+} y Ti^{4+}, promoviendo el aumento de especies superficiales Co^{2+} que mostraron ser sitios activos para la activación del propano y promoviendo el aumento de especies Ti^{3+} que representó un aumento de las vacancias de oxígeno, en las proximidades de las partículas de Au^0. Esto mejoró tanto la disponibilidad como la movilidad del oxígeno de la red del TiO_2, contribuyendo a un mecanismo de reacción tipo Mars-van Krevelen que favoreció la formación de especies enolato y carbonatos como intermediarios de reacción, activos a bajas temperaturas. Por el contrario, la baja disponibilidad y movilidad del oxígeno de la red del Al_2O_3 influyó considerablemente en una baja o nula interacción entre las nanopartículas de Au y Co_3O_4, resultando en un efecto promotor poco importante en la oxidación catalítica de C_3H_8. La baja interacción entre el Au y el Co_3O_4 no promovió un aumento de la reducibilidad de las especies de cobalto, resultando en una baja capacidad para la formación de especies Co^{2+} superficiales, lo que promovió la formación de especies acetato fuertemente adsorbidas en la superficie bloqueando así los sitios activos disponibles, sugiriendo un mecanismo de reacción diferente tipo Langmuir-Hinshelwood.

Además, la influencia del soporte fue decisiva en la estabilidad de las nanopartículas de Au-Co durante la reacción; la estructura general y el tamaño de partícula de la muestra $AuCo_3/TiO_2$ permanecieron casi intactos tras las pruebas catalíticas. Por el contrario, el catalizador $AuCo_3/Al_2O_3$ mostró cambios significativos en su estructura cristalina, incluyendo un aumento del tamaño promedio de las partículas, la separación de fases y la ruptura de la configuración inicial *núcleo-coraza*, lo que provocó una notable disminución del rendimiento catalítico y una combustión incompleta del propano.

En cuanto al impacto de la secuencia de adición de precursores en la síntesis de catalizadores Au-Co_3O_4/Al_2O_3, la conversión de CO mostrada por los catalizadores sintetizados siguió el orden: $AuCo/Al_2O_3$ > $CoAu/Al_2O_3$ > Co_3Au/Al_2O_3 > Au/Al_2O_3 > $AuCo_3/Al_2O_3$. El desempeño catalítico se vio influenciado por el efecto de la secuencia de síntesis de los precursores metálicos sobre Al_2O_3, que repercutió en la formación de las nanopartículas de

oro. Al aumentar el contenido de cobalto en los catalizadores en los que se depositó cobalto en primer lugar, el tamaño de las nanopartículas de oro disminuyó, mientras que en los catalizadores en los que se depositó oro en primer lugar, el tamaño de las partículas no experimentó un cambio significativo. Además, la adición de Co_3O_4 promovió la formación de especies $Au^{\delta-}$ como sitios activos. Sin embargo, cuando se incrementó el contenido de cobalto, disminuyeron las especies Au^0 y $Au^{\delta-}$ disponibles en la superficie, promoviendo un incremento en la formación de HCOO y COOO que son considerados como espectadores en el mecanismo de reacción, lo que implicó una disminución en los sitios activos disponibles y, por lo tanto, una disminución en el desempeño catalítico.

5 Resultados y discusión para el sistema Au-Ni

Au-Ni soportado en TiO_2

Au-Ni soportado en Al_2O_3

En este capítulo se presenta el estudio del desempeño catalítico de nanopartículas bimetálicas de Au-Ni soportadas en TiO_2 y Al_2O_3 para la oxidación de CO y se describen los resultados obtenidos en la oxidación de propano. El estudio se centró en comprender la influencia de la atmósfera de tratamiento térmico (reductora u oxidante) y del soporte en la actividad catalítica. Se analizó la interacción entre el oro y el níquel, la morfología resultante de las nanopartículas y la formación de especies superficiales intermediarias elucidando los mecanismos de reacción que rigen el comportamiento catalítico de cada uno de los catalizadores evaluados.

5.1 Pruebas catalíticas y caracterización

Análisis elemental

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados del análisis elemental por EDS de las muestras monometálicas de Au y Ni, así como de los catalizadores bimétalicos con contenidos nominales del 3%p/p de Au y variando el contenido de níquel. Para todas las muestras se obtuvieron porcentajes de depósito de Au entre el 83 – 93 % y porcentajes de depósito de Ni entre 94 – 99 %.

Tabla 5.1
Análisis elemental por EDS de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 con variación del contenido de Ni.

Catalizador	Relación molar Au:Co	Contenido teórico (%p/p)		EDS (%p/p)	
		Au	Ni	Au	Ni
Au/Al_2O_3	–	3.0	–	2.7	–
Ni/Al_2O_3	–	–	0.9	–	0.9
$AuNi/Al_2O_3$	1:1	3.0	0.9	2.7	0.8
Au/TiO_2	–	3.0	–	2.6	–
Ni/TiO_2	–	–	0.9	–	0.8
$AuNi/TiO_2$	1:1	3.0	0.9	2.8	0.8

5.1.1 Pruebas catalíticas

Al sistema Au-Ni se le realizaron evaluaciones catalíticas en la oxidación de propano. Sin embargo, comparativamente con los resultados mostrados en este trabajo con el sistema Au-Co y con los resultados reportados en investigaciones previas [253-256] el desempeño catalítico obtenido con el sistema Au-Ni fue menos eficiente; es decir, la conversión de propano del 50%, T_{50}, más baja obtenida habiendo realizado diversas variaciones de contenido de Ni y condiciones del tratamiento térmico con los catalizadores bimetálicos soportados en TiO_2 fue de 365 °C y con los catalizadores soportados en Al_2O_3 fue de 345 °C, los resultados se presentan en la Fig. A3.1 en el Anexo 3. Con base en estas observaciones iniciales y si bien los sistemas bimetálicos sobre todo el AuNi soportado en TiO_2 presentó conversiones de propano ligeramente mayores que las de sus contrapartes monometálicas, se decidió no profundizar en el estudio del sistema Au-Ni soportado en la oxidación de propano y dirigir el estudio de este sistema en la oxidación de monóxido de carbono.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas en la oxidación de CO, enfocando el estudio y caracterizaciones correspondientes en la influencia de la atmósfera del tratamiento térmico sobre los catalizadores Au-Ni soportados tanto en TiO_2 y Al_2O_3. Los catalizadores tratados térmicamente bajo una atmósfera oxidante con aire se identificaron como $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNiO/TiO_2$, y los tratados térmicamente bajo una atmósfera reductora con H_2 se identificaron como $AuNi/Al_2O_3$ y $AuNi/TiO_2$.

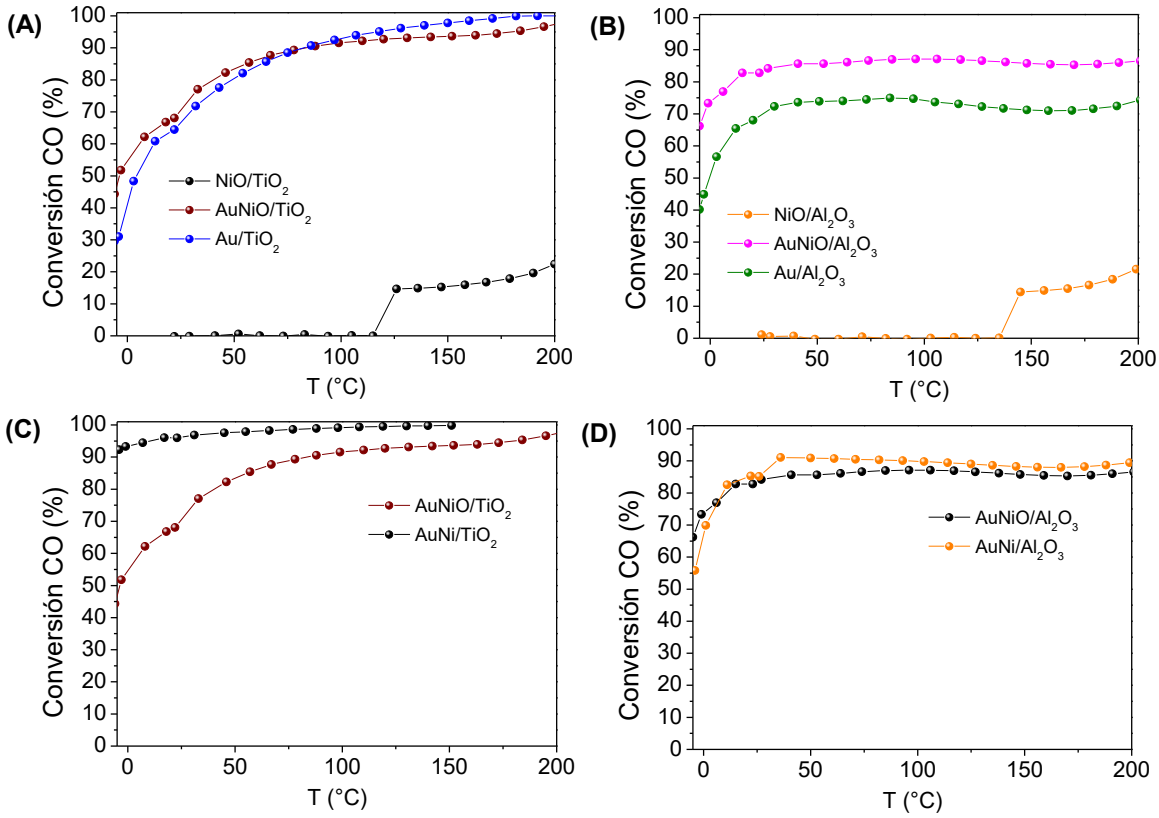


Fig. 5.1 Perfiles de conversión de monóxido de carbono comparando las muestras bimetálicas Au-Ni con relación molar 1:1 con las muestras monometálicas soportadas en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3. (C) y (D) efecto de la atmósfera del tratamiento térmico evaluando los catalizadores bimetálicos soportados en TiO_2 y Al_2O_3, respectivamente. AuNiO-soportado (tratamiento térmico en atmósfera oxidante) y AuNi-soportado (tratamiento térmico en atmósfera reductora).

En la Fig. 5.1 se muestran los perfiles de conversión de CO para los catalizadores que fueron tratados térmicamente en una atmósfera oxidante a 400 °C; Au-NiO soportados en TiO_2, Fig. 5.1 (A), y Al_2O_3, Fig. 5.1 (B). El catalizador $AuNiO/Al_2O_3$ mostró un aumento en el desempeño catalítico en comparación con sus correspondientes contrapartes monometálicas,

Au/Al_2O_3 y NiO/Al_2O_3, alcanzando conversiones de CO por arriba del 65% a 0 °C. En contraste, el catalizador $AuNiO/TiO_2$ a la misma temperatura de reacción mostró una conversión de CO del 50%, no obstante, no mostró un aumento significativo respecto al desempeño catalítico de la muestra Au/TiO_2. Una primera observación importante es el hecho de que la reducibilidad del soporte no fue un factor determinante en el desempeño catalítico de los catalizadores tratados térmicamente bajo una atmósfera oxidante, ya que se esperaba una mayor conversión a temperaturas subambiente para el catalizador $AuNiO/TiO_2$, debido a la alta movilidad de oxígeno superficial que caracteriza a la titania. Este comportamiento ha sido reportado en investigaciones previas [257, 258] las cuales reportaron altas actividades en catalizadores de Au soportados sobre óxidos metálicos "inertes", Comotti y col. [257] sugirieron que la reducibilidad del soporte no es el factor decisivo para la oxidación del CO. Cualitativamente, los resultados observados en el presente trabajo concuerdan con dichos hallazgos previos. Sin embargo, este comportamiento es diferente cuando las muestras son tratadas térmicamente bajo una atmósfera reductora con H_2. En la Fig. 5.1 (C) el catalizador reducido $AuNi/TiO_2$ mostró un aumento significativo en el desempeño catalítico de CO a 0 °C, alcanzando una conversión por arriba del 90%. En contraste, el catalizador reducido $AuNi/Al_2O_3$ mostró un perfil de conversión de CO similar al de su homólogo oxidado $AuNiO/Al_2O_3$ alcanzando una conversión de alrededor del 65% a 0 °C. Los resultados anteriores conducen a una segunda observación: el tratamiento térmico parece tener un efecto significativo en el desempeño catalítico de las partículas Au-Ni soportadas sobre un material reducible, como el TiO_2. En contraste, este tratamiento aparentemente no tiene un efecto determinante en las partículas Au-Ni soportadas sobre un material "inerte".

5.1.2 Caracterización

5.1.2.1 Análisis morfológico

En la Fig. 5.2 se muestran las micrografías STEM de las muestras $AuNiO/TiO_2$ y $AuNi/TiO_2$. La muestra oxidada, Fig. 5.2 (A), presentó un tamaño de partícula promedio de 3.8 nm cuyo arreglo atómico mostró la formación de nanopartículas cristalinas con fases curvas separadas, en algunas imágenes la estructura del óxido de Ni se distingue fácilmente

de la fase metálica de Au, como se muestra en la Fig. 5.2 (B) indicado con flechas amarillas y naranjas. El Au y el NiO comparten una interfase definida dentro de la estructura de la nanopartícula, reflejando la exposición de ambos metales a la superficie. La muestra reducida $AuNi/TiO_2$, Fig. 5.2 (C), presentó una disminución del tamaño promedio de partícula, a 3.0 nm. No obstante, la morfología de las nanopartículas se mantuvo similar con una estructura con fases separadas como se ilustra en la Fig. 5.2 (D). En algunas imágenes de HRTEM (ver Fig. A3.2 del Anexo 3) se puede observar nanopartículas con diversos planos cristalinos (defectos) lo que sugiere un aumento en la miscibilidad del Au y Ni al ser reducidas durante el tratamiento térmico.

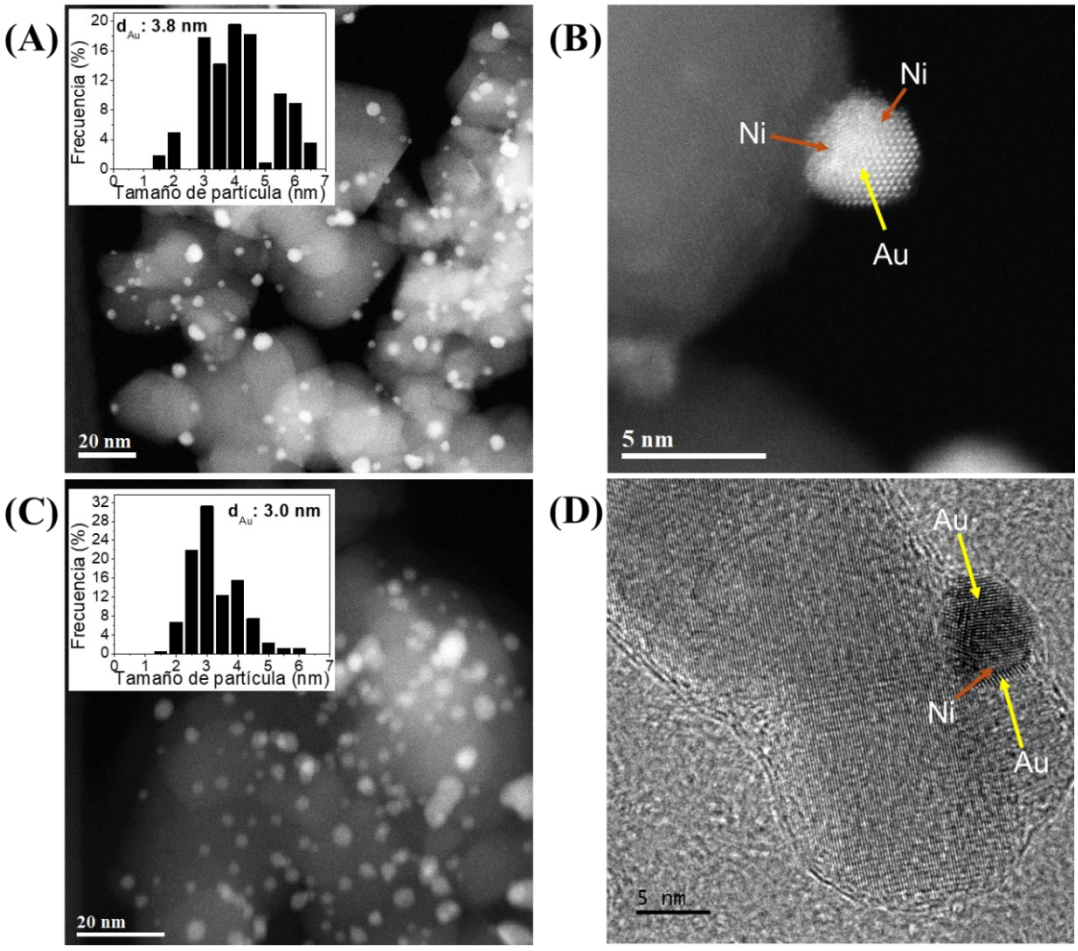


Fig. 5.2 Imágenes STEM de las muestras (A), (B) $AuNiO/TiO_2$ y (C), (D) $AuNi/TiO_2$. En (B) y (D) imágenes STEM de alta resolución de nanopartículas individuales de $AuNiO/TiO_2$ y $AuNi/TiO_2$, respectivamente.

Respecto a los catalizadores soportados en alúmina, Fig. 5.3, se observaron tamaños promedio de partícula menores en comparación con los soportados en titania; 3.1 nm para el catalizador $AuNiO/Al_2O_3$ y 2.4 nm para el $AuNi/Al_2O_3$. Las nanopartículas del catalizador oxidado $AuNiO/Al_2O_3$ mostraron un arreglo atómico con aparente estructura tipo Janus, característico de nanopartículas soportadas con baja miscibilidad [259], marcado claramente por la diferencia de contrastes (flechas amarillas: mayor contraste zona rica en Au, flechas naranjas: menor contraste zona rica en Ni), como se ilustra en la Fig. 5.3 (B). El catalizador reducido, $AuNi/Al_2O_3$, mostró una estructura similar tipo Janus, Fig. 5.3 (D) y Fig. A3.3 del Anexo 3.

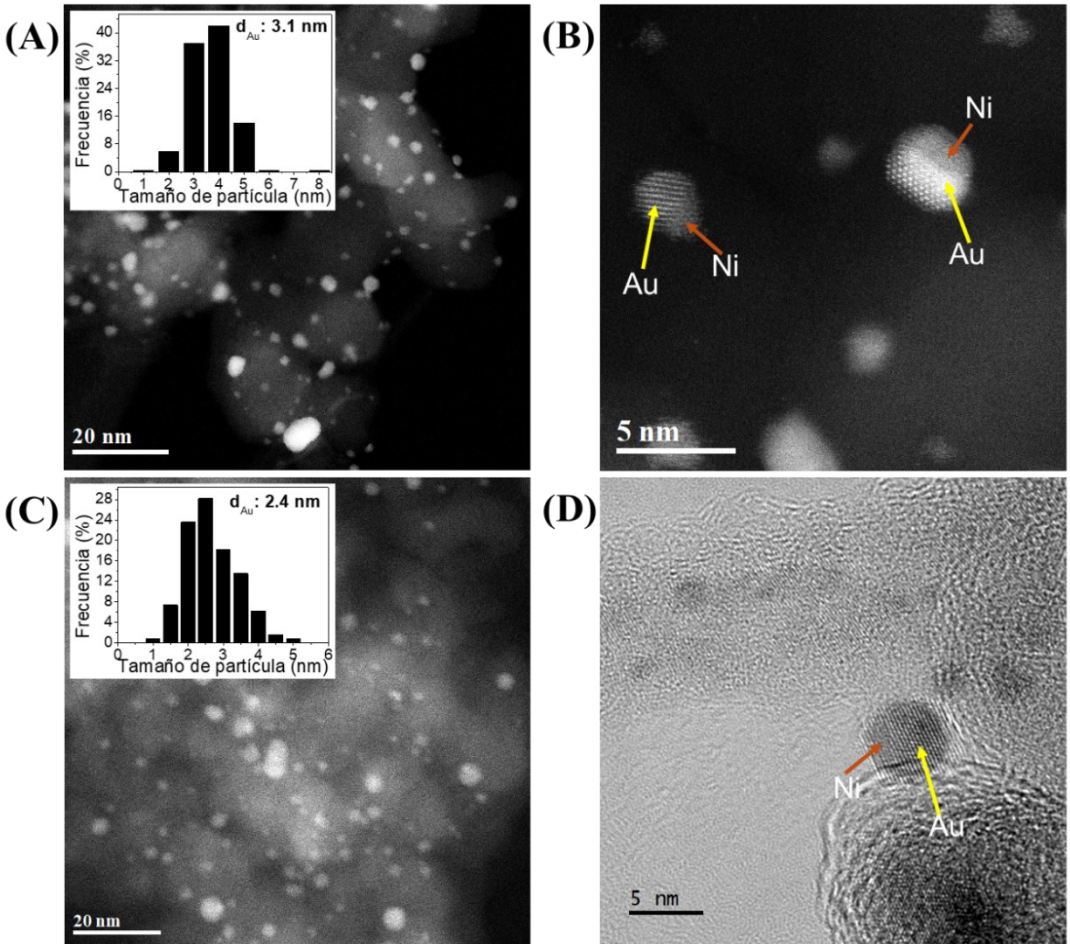


Fig. 5.3 Imágenes STEM de las muestras (A), (B) $AuNiO/Al_2O_3$ y (C), (D) $AuNi/Al_2O_3$. En (B) y (D) imágenes STEM de alta resolución de nanopartículas individuales de $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNi/Al_2O_3$, respectivamente.

Estos resultados muestran que el arreglo atómico de las nanopartículas bimetálicas de oro y níquel soportadas en alúmina y titania no experimentan un cambio significativo respecto al tipo de atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico, a pesar de que se observó en algunas partículas un aumento de la miscibilidad del Au y Ni cuando son tratados térmicamente bajo una atmósfera reductora, lo que muestra que la interacción entre las especies de Au y Ni/NiO se ve influenciada sólo por el tipo de soporte. La morfología observada en las nanopartículas soportadas en titania, indica que este óxido promueve un aumento en la miscibilidad. La correlación de estas observaciones con el desempeño catalítico se discute más adelante en la sección 5.2 Discusión de resultados.

5.1.2.2 Reducibilidad de las nanopartículas de Au y Ni

En la Fig. 5.4 (A) se muestran los perfiles de reducción de las muestras frescas (sin previo tratamiento térmico: $AuNi^{n+}$) soportadas en titania. El catalizador monometálico Ni^{n+}/TiO_2 presentó 4 picos de reducción; un pico máximo a 293 °C junto con dos hombros a 255 y 347 °C, el cuarto pico se presentó a más alta temperatura alrededor de 548 °C. Zhou y col. [260] reportaron picos observados a bajas temperaturas (menores a 400 °C). El primer pico de reducción a baja temperatura, a 255 °C, lo atribuyen a la reducción de especies de NiO muy dispersas, relacionadas con la reducción de Ni^{2+} a Ni^0. El segundo pico, a 293 °C, lo atribuyeron a la reducción de especies de NiO en la superficie del catalizador y a especies de NiO altamente dispersas. El tercer pico, a 347 °C, fue asignado a la reducción de especies de NiO del bulto. El cuarto pico es atribuido en otros estudios a especies de Ni interactuando fuertemente con el TiO_2 (Ni-O-Ti) [261, 262].

En el caso del Ni^{n+}/Al_2O_3, Fig. 5.4 (B), se observó un pico ancho de reducción entre 375 y 500 °C y un segundo pico con máximo en 548 °C. El primer pico es asignado a especies NiO muy dispersas sobre la superficie de la alúmina y el segundo a especies de Ni con una interacción fuerte con el soporte (Ni-O-Al) [261].

Los picos de reducción correspondientes al Au y al Ni en el catalizador $AuNi^{n+}/Al_2O_3$, Fig. 5.4 (B), sufrieron ligeros desplazamientos en comparación de sus contrapartes monometálicas, y se observó un aumento en la intensidad del pico a 481 °C, que es debido

posiblemente a un aumento en la dispersión de las especies de Ni por su interacción con el Au. No obstante, estas especies de níquel no presentaron un aumento en su reducibilidad. En cuanto a la muestra fresca $AuNi^{n+}/TiO_2$, 5.4 (A), se deduce un ligero aumento en la reducibilidad de las especies de níquel a temperaturas más bajas, que puede explicarse a través del aumento en el ancho y desplazamiento del pico a 171 °C, el cual puede deberse a la contribución de la reducción de especies de Au y Ni. Sin embargo, la presencia de picos de reducción entre 530 y 552 °C indica una fuerte interacción Ni-O-Ti. Estos resultados proporcionan una explicación inicial sobre el bajo desempeño catalítico de las muestras Au-Ni en la reacción de oxidación de propano, donde el aumento en la reducibilidad del metal de transición y del soporte han mostrado ser factores determinantes para mejorar el desempeño catalítico.

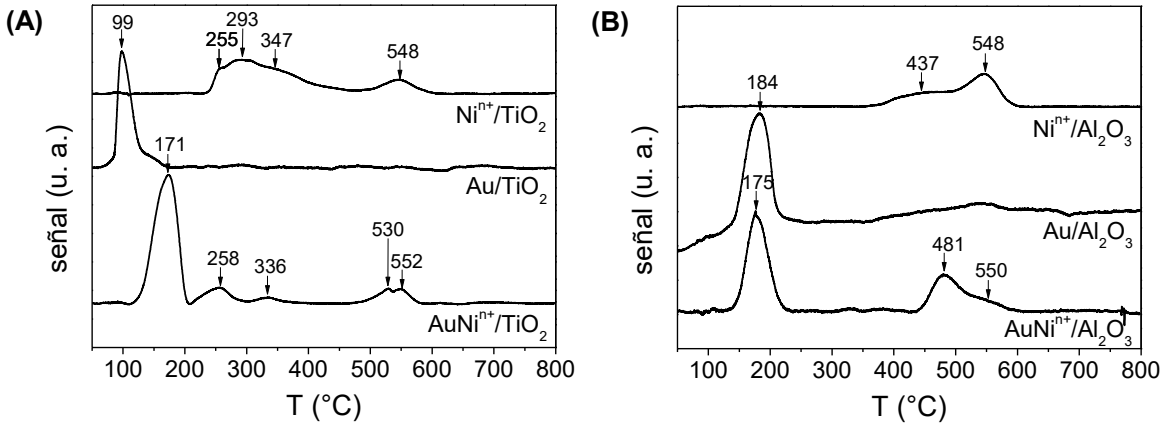


Fig. 5.4 Perfiles de TPR-H_2 de las muestras frescas Au-Ni^{n+} soportadas en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3.

5.1.2.3 Análisis superficial

Para conocer las especies superficiales de Au y Ni a 25 °C sobre los catalizadores bimetálicos reducidos y oxidados *in situ* (a 400 °C), se realizó un análisis por DRIFTS siguiendo la adsorción de CO, como se ilustra en la Fig. 5.5. Los catalizadores oxidado y reducido $AuNiO/TiO_2$ y $AuNi/TiO_2$, respectivamente, Fig. 5.5 (A), presentaron diversos picos en las mismas posiciones correspondientes a distintas especies de Au. El primer pico de muy baja intensidad a 2118 cm^{-1} se asigna a la adsorción de CO en especies de Au metálico [263]. El segundo y tercer picos a 2077 y 2010 cm^{-1} son típicos de carbonilos adsorbidos

sobre especies $Au^{\delta-}$. El pico a 1875 cm^{-1} está asociado a carbonilos puenteados en sitios catiónicos, concretamente $Ni(CO)_2$ [2641, 2652]. Las principales diferencias entre ambos catalizadores soportados en TiO_2 es la intensidad de los picos correspondientes a las especies de Au, todos los picos observados presentaron una notable mayor intensidad en el espectro del catalizador $AuNi/TiO_2$. Este aumento en la intensidad se puede correlacionar con un aumento en la disponibilidad de especies superficiales de Au, lo que concuerda con el tamaño de partícula promedio mostrado en este catalizador, de 3.0 nm, lo que implica un aumento en la dispersión de las nanopartículas y por tanto un aumento en los átomos de Au expuestos en la superficie.

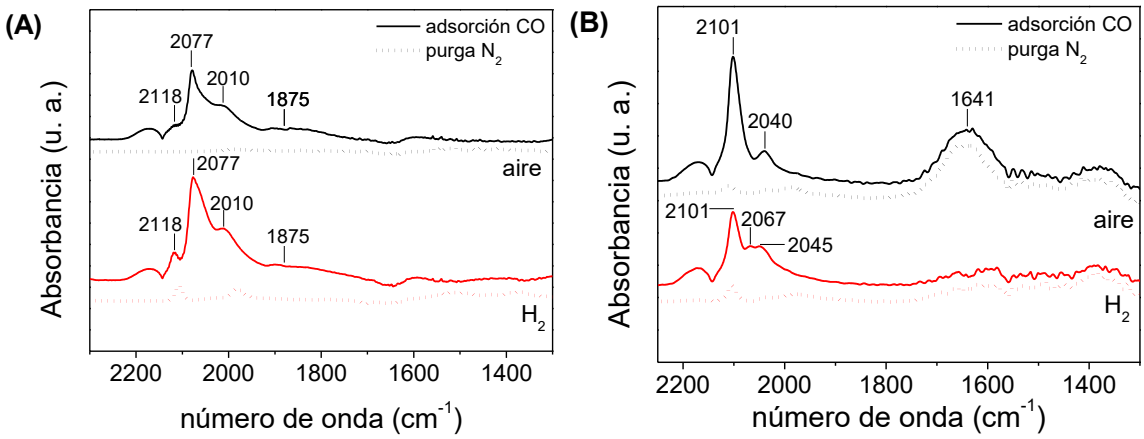


Fig. 5.5 Espectros DRIFTS de la adsorción de CO a 25°C en los catalizadores bimetálicos Au-Ni soportados en (A) TiO_2 y (B) Al_2O_3. Los espectros color negro corresponden a los catalizadores oxidados ($AuNiO/TiO_2$ y $AuNiO/Al_2O_3$), los espectros color rojo corresponden a los catalizadores reducidos ($AuNi/TiO_2$ y $AuNi/Al_2O_3$) durante el tratamiento térmico. Las líneas punteadas representan los espectros obtenidos después de purgar con N_2.

Los sitios catiónicos de Ni presentes en ambos catalizadores reflejan el hecho de que la titania, y posiblemente también la interacción con el oro, promueven la oxidación del níquel a pesar de haber reducido previamente al catalizador. Después de purgar el sistema (líneas punteadas en los correspondientes espectros DRIFTS) no se observó la formación de ningún pico en el catalizador $AuNiO/TiO_2$; no así con el catalizador $AuNi/TiO_2$ en cuyo espectro permanecieron, con menor intensidad, los picos correspondientes a Au^0 y $Au^{\delta-}$, indicando una adsorción más fuerte del CO en estas especies.

El comportamiento de la adsorción de CO en los catalizadores soportados en Al_2O_3 fue notablemente distinto, Fig. 5.5 (B). Ambos catalizadores $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNi/Al_2O_3$, mostraron un pico de gran intensidad a 2101 cm^{-1} asignado Au^0 y un pico entre 2040-2067 cm^{-1} asignado a especies de Au con carga parcial negativa. Las principales diferencias entre los espectros de estos catalizadores fueron la formación de un pico a 2045 cm^{-1} el cual es atribuido a la adsorción lineal de CO en especies de níquel metálico, Ni^0, [263] en el catalizador reducido $AuNi/Al_2O_3$. La formación del pico ancho en 1641 cm^{-1} es característico de agua molecular adsorbida δ(HOH) [266]. Durante la purga del sistema en ambos catalizadores permanecieron el pico (a una menor intensidad) correspondiente a Au^0 y el pico debido a agua molecular adsorbida, con la misma intensidad. Esto refleja una difícil desorción del agua fisisorbida del catalizador $AuNiO/Al_2O_3$ a temperatura ambiente.

5.1.3 DRIFTS-MS *operando* para la oxidación de CO

A los catalizadores bimetálicos tanto reducidos como oxidados se les realizó un análisis *operando* DRIFTS-MS para conocer las especies intermediarias de reacción adsorbidas, siguiendo la misma metodología empleada en el análisis de la oxidación de propano y descrita a detalle en el apartado 3.3.4 del presente trabajo. En las Figs. 5.6 y 5.7 se muestran los espectros DRIFTS de la reacción de oxidación de CO *in situ* y los análisis del efluente analizado por espectrometría de masas a distintas temperaturas desde -100 °C hasta 200 °C. En la Tabla 5.2 se muestran los distintos modos vibracionales que se detectaron en los espectros de todos los catalizadores analizados y su correspondiente asignación de acuerdo con lo reportado por Y. Lyu y col. [267] y H. Liu y col. [268].

A -100 °C el catalizador oxidado $AuNiO/TiO_2$ mostró la formación de un pico de gran intensidad a 2105 cm^{-1} junto con un pequeño hombro a 2120 cm^{-1} asignados a la adsorción de CO en Au^0 y $Au^{\delta+}$, respectivamente, Fig. 5.6 (A). Al incrementar la temperatura de reacción ambos picos disminuyeron en intensidad; el pico a 2120 cm^{-1} desapareció por arriba de 0 °C, mientras que el pico en 2105 cm^{-1} prevaleció hasta 125 °C a la par que un pico a 2034 cm^{-1}, asignado a $Au^{\delta-}$, se formó y aumentó su intensidad hasta 200 °C.

Esto mostró una evolución en la formación de distintas especies superficiales de Au respecto a la temperatura de reacción. El pico ancho observado a 1639 cm^{-1}, asignado a especies

bicarbonato, mostró una clara evolución respecto a la temperatura; se formó desde -100 °C y a -50 y 0 °C su intensidad disminuyó, esto está correlacionado directamente con un aumento repentino en la señal QMS del CO_2, Fig. 5.6 (B). A 10 y 25 °C la intensidad del pico aumentó y por arriba de 50 °C volvió a disminuir, estos cambios en intensidad se reflejaron en la señal QMS del CO_2, entre 0 y 50 °C no se observó un aumento en la señal y por arriba de 50 °C esta comenzó a aumentar de nuevo gradualmente. Lo anterior evidencia que las especies bicarbonato se consumen y participan en la reacción como intermediarios para formar CO_2.

Tabla 5.2
Números de onda (cm^{-1}) de diferentes especies adsorbidas durante la oxidación *in situ* de CO reportados en la literatura y encontrados en este trabajo.

Especie adsorbida	Ref. [15]	Ref. [16]	Este trabajo
Formiato bidentado	2944, 2890	-	-
	1370	-	1364 - 1369, 1379
	1573	-	1582
Carbonato monodentado	-	1260	-
	1391	-	1396 - 1398
	1486	1454	1488, 1498
Ion carbonato libre	1435	-	1434
Carboxilato	-	1350	
	-	1564	1537 - 1540, 1550, 1600
Bicarbonato	-	1162	-
	1638	-	-
Ácido carboxílico	1675	-	1674

En cuanto al catalizador reducido $AuNi/TiO_2$, Fig. 5.6 (B), se observó un pico de gran intensidad correspondiente a especies Au^0 y un pico con una intensidad muy débil a 2051 cm^{-1} debido a especies $Au^{\delta-}$. Con el aumento de la temperatura, el pico de las especies metálicas de Au fue disminuyendo a la par del aumento del pico de las especies $Au^{\delta-}$. En la región de carbonatos se observó la formación y evolución de distintos picos, que al relacionarlos con el perfil de la señal QMS de formación de CO_2 se observó lo siguiente: a -100 °C se presentaron picos en 1369, 1600 y 1674 cm^{-1} correspondientes a especies formiato bidentado, carboxilato y ácido carboxílico, respectivamente, y a esta temperatura no se observó un aumento en la señal QMS de CO_2. A -50 °C el pico de las especies de ácido carboxílico desapareció dando lugar a un incremento significativo en la señal QMS de CO_2. Entre 0 °C y 150 °C se mantuvieron los picos de formiato bidentado, carboxilato y ácido

carboxílico con una intensidad constante y la formación de CO_2 tuvo un incremento gradual, mientras que entre 100 y 150 °C no hubo un incremento en la señal QMS. Entre 100 y 200 °C se observó un desplazamiento del pico de 1600 hacia 1550 cm^{-1} (asociado a especies carboxilatos) a la par de la formación de dos picos a 1488 y 1396 cm^{-1}, asignados a carbonatos monodentados. La formación de estas señales se vio correlacionada con un incremento en la señal QMS del CO_2. La evolución de las distintas especies intermediarias adsorbidas en el catalizador $AuNi/TiO_2$ indicó que los formiato, carboxilato y ácido carboxílico son especies intermediarias espectadoras mientras que los carbonatos monodentados participaron en la formación de CO_2 a temperaturas por arriba de 100 °C.

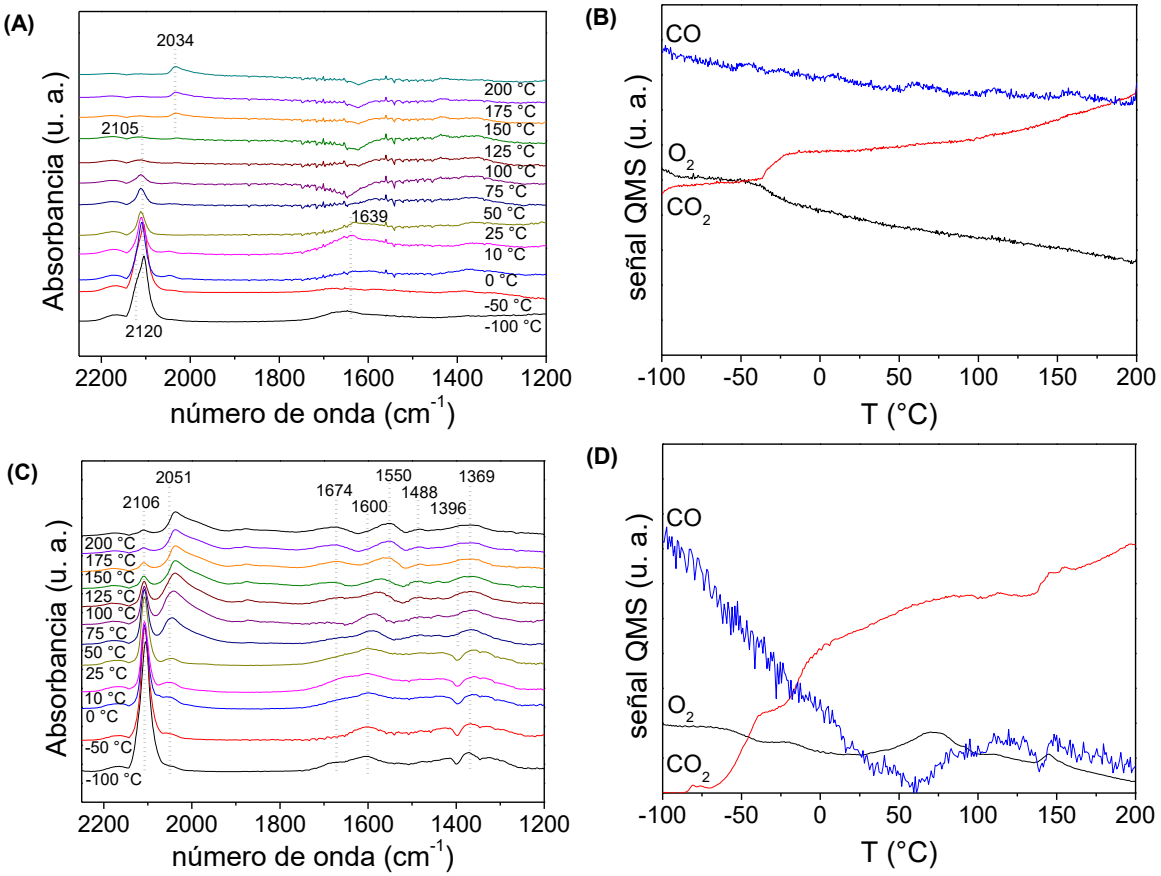


Fig. 5.6 Espectros DRIFTS de la reacción de oxidación *in situ* de CO en las muestras (A) $AuNiO/TiO_2$ y (C) $AuNi/TiO_2$ a diferentes temperaturas. (B) y (D) Señal QMS de CO, CO_2 y O_2 en función de la temperatura para los catalizadores $AuNiO/TiO_2$ y $AuNi/TiO_2$, respectivamente.

Las Figs. 5.7 (A) y (B) muestran los espectros DRIFTS y señales QMS correspondientes a la muestra oxidada $AuNiO/Al_2O_3$. En este catalizador se observó la formación de especies

metálicas de Au a -100 °C, cuyo pico correspondiente (2109 cm^{-1}) va disminuyendo en intensidad con el aumento de la temperatura, por arriba de 150 °C ya no se observa su formación. Por debajo de -50 °C no se observaron picos correspondientes a especies intermediarias adsorbidas, a pesar de presentarse una clara formación de CO_2, Fig. 5.7 (A).

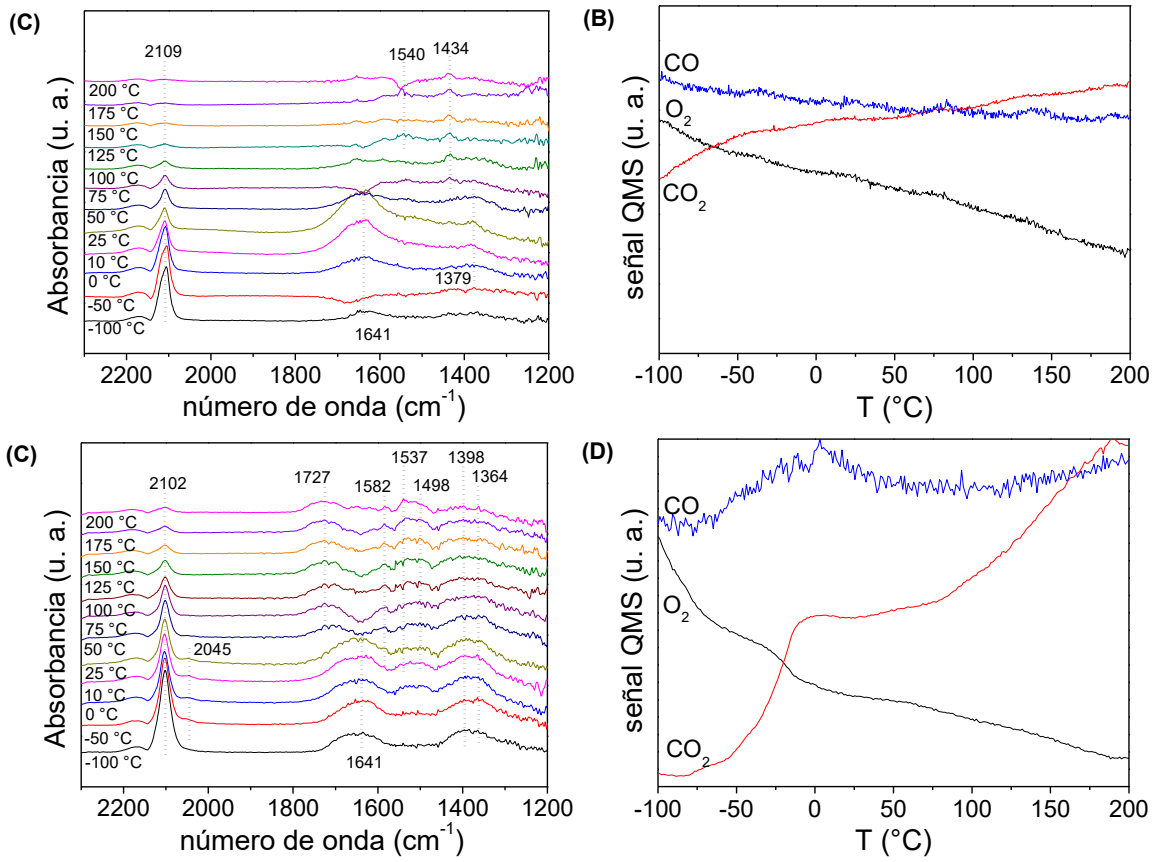


Fig. 5.7 Espectros DRIFTS de la reacción de oxidación *in situ* de CO en las muestras (A) $AuNiO/Al_2O_3$ y (C) $AuNi/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas. (B) y (D) Señal QMS de CO, CO_2 y O_2 en función de la temperatura para los catalizadores $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNi/Al_2O_3$, respectivamente.

Entre 0 y 50 °C se formó un pico ancho a 1641 cm^{-1} debido a la presencia de agua molecular adsorbida [266], alcanzando un máximo de intensidad a 25 °C, junto con la formación de un pico a 1379 cm^{-1} asignado a especies formiato. Entre 75 y 200 °C no se observó la presencia de formiatos, y se observó la formación de un pico con intensidad constante a 1434 cm^{-1}, atribuido a iones carbonato libres, además de un pico de muy baja intensidad a 1540 cm^{-1} correspondiente a carboxilatos. El perfil de la señal de CO_2 durante todo el experimento se mantuvo con un aumento gradual por lo que no se puede deducir claramente si las especies

observadas fueron intermediarias activas o especies espectadoras. Haciendo un análisis basado solo en la evolución de los picos observados en los espectros DRIFTS podría deducirse que las especies formiato participan en la formación de CO_2, las cuales al aumentar la temperatura propician la formación de carbonatos libres, mientras que los carboxilatos se presentan como espectadores, esto basado en el comportamiento de estas últimas especies en los catalizadores soportados en TiO_2.

Finalmente, los resultados del catalizador reducido $AuNi/Al_2O_3$ se muestran en las Figs. 5.7 (A) y (B). Respecto a las especies superficiales de Au, se observó la formación de Au^0 con un pico de gran intensidad a -100 °C el cual fue disminuyendo con el aumento de la temperatura. Se observó también la formación de un pico con una intensidad muy baja a 2045 cm^{-1} entre -50 y 25 °C correspondiente a Ni metálico. Los picos observados a 1364 y 1398 cm^{-1} correspondientes a formiato y carbonato monodentado, respectivamente, se formaron desde -100 °C y se mantuvieron al aumentar la temperatura sin cambios aparentes en intensidad ni desplazamientos. A 0 °C se formaron tres picos a 1498, 1537 y 1582 cm^{-1}, asignados a carbonato monodentado, carboxilato y formiato, respectivamente, los cuales se mantuvieron con la misma intensidad hasta 200 °C. La presencia de estas especies influyó directamente en que la señal QMS del CO_2 se mantuviera relativamente constante, Fig. 5.7 (D). A partir de 50 °C la formación de CO_2 volvió a incrementar, lo cual tiene una fuerte correlación con la aparición del pico a 1727 cm^{-1} a esta temperatura, mismo que se observó hasta 200 °C. La formación de picos alrededor de 1700 cm^{-1} ha sido atribuido a carbonatos bidentados en varios estudios previos [269-272].

5.2 Sitios activos y ruta catalítica para la oxidación de CO

De acuerdo con los resultados mostrados por las caracterizaciones, el desempeño catalítico mostrado en la oxidación de CO por el sistema Au-Ni soportado comparando los efectos del gas de tratamiento térmico se correlaciona con los cambios en la morfología de las nanopartículas, la presencia y evolución de especies superficiales Au^0, $Au^{\delta-}$ y Ni^{2+} y la presencia de especies adsorbidas bicarbonato, formiato, carboxilato, ácido carboxílico, carbonatos mono y bidentados, así como iones carbonato libres. Estudios previos han

reportado que el CO es oxidado a ácido carboxílico, bicarbonato, formiato y carbonatos (mono y bidentados), que son finalmente oxidados a CO_2, destacando principalmente a los carbonatos como especies intermediarias activas [266, 272-276].

Los catalizadores soportados en TiO_2 mostraron un comportamiento distinto respecto a la atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico del catalizador, tanto en su desempeño catalítico como en la formación de distintas especies adsorbidas durante la oxidación de CO *in situ*. El catalizador oxidado $AuNiO/TiO_2$ mostró especies Au^0 a temperaturas subambiente, las cuales fueron evolucionando a especies $Au^{\delta-}$ con el aumento de la temperatura y por consiguiente con el aumento de la conversión de CO, mostrando especies bicarbonato como intermediarios de reacción, cuyo posible mecanismo de reacción se muestra en las Ec. (1a-3a).

$$CO \rightarrow CO_{ads} \quad (1a)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} + O_{ads} \rightarrow HCO_{3ads} \quad (2a)$$

$$HCO_{3ads} \rightarrow CO_{2ads} + OH_{ads} \quad (3a)$$

En el catalizador reducido $Au Ni/TiO_2$ la presencia simultánea, en todo el rango de temperaturas evaluado, de ambas especies Au^0 y $Au^{\delta-}$ propició la formación de diversas especies adsorbidas de las cuales los carbonatos monodentados mostraron ser intermediarios activos, mientras que las especies formiato, carboxilato y ácido carboxílico se comportaron como espectadoras. La formación de estas especies se muestra en las Ec. (1b-9b). El aumento considerable en el desempeño catalítico con el catalizador $Au Ni/TiO_2$ puede explicarse por la presencia simultánea de especies de Au metálicas y parcialmente reducidas durante el proceso catalítico, que, de acuerdo con las morfologías observadas en este catalizador podría deberse al aumento en la miscibilidad del Au y Ni y a la disminución del tamaño de partícula al ser reducido con H_2 durante el tratamiento térmico. Lo que generó nuevos sitios activos expuestos, conduciendo la ruta catalítica de oxidación de CO a través de la formación de carbonatos monodentados:

$$CO \rightarrow CO_{ads} \quad (1b)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads} \quad (2b)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow HCOO_{ads} \quad (3b)$$

$$COOH_{ads} + O_{ads} \rightarrow COO_{ads} + OH_{ads} \quad (4b)$$

$$HCOO_{ads} + 2O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} + OH_{ads} \quad (5b)$$

$$COOH_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2ads} + OH_{ads} \quad (6b)$$

$$CO_{ads} + 2O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} \quad (7b)$$

$$COO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} \quad (8b)$$

$$CO_{3ads} \rightarrow CO_{2ads} + O_{ads} \quad (9b)$$

Los catalizadores soportados en Al_2O_3 mostraron un comportamiento similar frente a la influencia de la atmósfera de tratamiento térmico. Al oxidar el catalizador durante el tratamiento térmico, $AuNiO/Al_2O_3$, la morfología tipo Janus observada posiblemente influyó en el hecho de que solo se detectó la presencia de especies de Au^0 durante la oxidación de CO, conduciendo la reacción a través de la formación de formiatos como intermediarios activos y carboxilatos como espectadores, Ec. (1c-8c).

$$CO \rightarrow CO_{ads} \quad (1c)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads} \quad (2c)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow HCOO_{ads} \quad (3c)$$

$$COOH_{ads} + O_{ads} \rightarrow COO_{ads} + OH_{ads} \quad (4c)$$

$$HCOO_{ads} + 2O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} + OH_{ads} \quad (5c)$$

$$CO_{ads} + 2O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} \quad (6c)$$

$$COO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} \quad (7c)$$

$$CO_{3ads} \rightarrow CO_{2ads} + O_{ads} \quad (8c)$$

El catalizador reducido $AuNi/Al_2O_3$ mostró una disminución del tamaño de partícula y la presencia de algunas nanopartículas con un aumento en la miscibilidad Au-Ni. Durante la oxidación se observó la adsorción de CO en especies de Ni^0 a temperaturas entre 0 y 25 °C, posiblemente la adsorción del CO en estas especies influyó en la disminución del desempeño catalítico y la actividad presentada con este catalizador no aumentó respecto al catalizador $AuNiO/Al_2O_3$. Esto concuerda con la formación de especies carbonatos bidentados arriba de los 25 °C, donde la presencia de Ni^0 ya no se observó. De acuerdo con las especies adsorbidas observadas en el análisis *operando* DRIFTS-MS, la formación y tipo de especies fue similar a las mostradas en el catalizador $AuNiO/Al_2O_3$, Ec. (1d-8d).

$$CO \rightarrow CO_{ads} \quad (1d)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow COOH_{ads} \quad (2d)$$

$$CO_{ads} + OH_{ads} \rightarrow HCOO_{ads} \quad (3d)$$

$$COOH_{ads} + O_{ads} \rightarrow COO_{ads} + OH_{ads} \quad (4d)$$

$$HCOO_{ads} + 2O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} + OH_{ads} \quad (5d)$$

$$CO_{ads} + 2O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} \quad (6d)$$

$$COO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{3ads} \quad (7d)$$

$$CO_{3ads} \rightarrow CO_{2ads} + O_{ads} \quad (8d)$$

En resumen, el tratamiento térmico bajo H_2 resultó en una mayor exposición y dispersión de las especies de Au y Ni en la superficie en los catalizadores soportados tanto en titania como en alúmina. Sin embargo, la interacción de las nanopartículas con el soporte tuvo un papel más importante en el desempeño catalítico. El TiO_2, en combinación con un tratamiento térmico en atmósfera reductora, facilitaron la formación de especies superficiales de Au^0 y $Au^{\delta-}$ conduciendo así la reacción por un mecanismo distinto en comparación con el catalizador tratado térmicamente en atmósfera reductora, aumentando la eficiencia del catalizador en la reacción de oxidación de CO. Mientras que la interacción de las nanopartículas de Au-Ni con el Al_2O_3 no promovió la formación de especies $Au^{\delta-}$, independientemente de la atmosfera de tratamiento térmico, lo que resultó en mecanismos de reacción posiblemente similares entre los catalizadores $AuNiO/Al_2O_3$ y $AuNi/Al_2O_3$.

5.3 Conclusiones para el sistema Au-Ni

La actividad catalítica del sistema Au-Ni soportado sobre TiO_2 en la oxidación de CO fue significativamente influenciada por la atmósfera del tratamiento térmico. Aunque el arreglo atómico de las nanopartículas de Au-Ni permaneció prácticamente inalterado independientemente de dicha atmósfera, se observaron cambios en su morfología. En particular, algunas nanopartículas Au-Ni mostraron un aumento en la miscibilidad en condiciones reductoras, lo que además favoreció una mayor dispersión de las especies de oro y níquel. Esta mayor dispersión se pudo correlacionar con un aumento en el rendimiento catalítico, probablemente debido a una mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie

del catalizador. Por el contrario, el tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante con aire provocó una menor dispersión de las especies metálicas y, por tanto, una menor actividad catalítica.

La presencia y evolución de especies superficiales como Au^0 y $Au^{\delta-}$, así como especies adsorbidas como bicarbonatos, formiatos, carboxilatos y carbonatos, están relacionadas con el comportamiento catalítico observado, en los catalizadores soportados en TiO_2. La formación y evolución de estas especies se vieron afectadas por la temperatura y la atmósfera del tratamiento térmico. Por el contrario, el Al_2O_3 no mostró el mismo efecto sobre la formación de especies $Au^{\delta-}$, lo que dio lugar a un comportamiento catalítico diferente. Así pues, la interacción entre las nanopartículas Au-Ni y el soporte influyó en la naturaleza de los sitios activos y en el mecanismo de reacción global.

Por otro lado, si bien el sistema Au-Ni mostró un ligero efecto sinérgico en los catalizadores bimetálicos soportados en TiO_2 respecto a sus contrapartes monometálicas, lo que condujo a un aumento del desempeño catalítico en la oxidación de propano, esta sinergia no fue lo suficientemente eficiente si se consideran las actividades observadas para el sistema Au-Co así como las reportadas en la literatura.

Es necesario seguir investigando para comprender con claridad los sitios activos y su correlación con los mecanismos de reacción implicados en la oxidación de CO. Esto incluye un análisis más detallado para elucidar la naturaleza de los efectos sinérgicos entre Au y Ni y las funciones específicas de cada metal. Así como la influencia de la oxifilicidad del soporte y sus modificaciones en función de las condiciones del tratamiento térmico.

6
Conclusiones generales

Conclusiones generales

En la investigación presentada en esta tesis se desarrollaron y caracterizaron sistemas catalíticos bimetálicos de Au y un metal de transición (Co o Ni) soportados en un óxido reducible (TiO_2) y un óxido no reducible (Al_2O_3) para su aplicación en la eliminación eficiente (oxidación completa) de contaminantes atmosféricos como el propano y monóxido de carbono lo cual fue alcanzado con éxito, como lo demuestran las altas conversiones a bajas temperaturas y estabilidad observados en ambos sistemas. La investigación se enfocó en la evaluación del desempeño catalítico de estos catalizadores, evaluando sistemáticamente el efecto del contenido del metal de transición, así como las condiciones del tratamiento térmico, determinando el efecto de la interacción Au-metal de transición y el rol del soporte en la creación de sitios y los posibles mecanismos de reacción. Con base en los resultados obtenidos en esta investigación y respondiendo a las hipótesis planteadas:

∴ La adición de Au al sistema catalítico Au-Co incrementó la actividad catalítica para la oxidación de propano y CO, debido a la sinergia entre ambos metales y una mayor disponibilidad de vacancias de oxígeno. El alto rendimiento observado en la oxidación de propano, al aumentar el contenido de cobalto, con el sistema Au-Co soportado en TiO_2 se atribuyó a la reducción, catalizada por el Au^0, de las especies Co^{3+} y Ti^{4+} promoviendo el aumento de especies superficiales Co^{2+} que mostraron ser sitios activos para la activación del propano y promoviendo el aumento de especies Ti^{3+} generando así un aumento de las vacancias de oxígeno, en las proximidades de las partículas de Au^0. En la oxidación de CO la interacción Au-Co promovió la formación de especies $Au^{\delta-}$ como sitios activos. Sin embargo, cuando se incrementó el contenido de cobalto, disminuyeron las especies Au^0 y $Au^{\delta-}$ disponibles en la superficie. Esto mostró tendencias inversas en cuanto al contenido de cobalto entre el desempeño catalítico en la oxidación de propano y CO. En el sistema Au-Ni se observó un ligero efecto sinérgico en comparación con sus contrapartes monometálicas en la oxidación de propano, sin embargo, con el aumento del contenido de Ni o variación de las condiciones de tratamiento térmico no se logró una mejora significativa. No así en la oxidación de CO, en la que se observó un efecto

sinérgico importante por la combinación de ambos metales, destacándose la importancia del tratamiento térmico, observándose un aumento de la miscibilidad y una disminución del tamaño de las partículas de Au y Ni, cuando las muestras fueron reducidas con H_2.

∴ Se demostró, además, que el uso de un óxido reducible como soportes (TiO_2) en los catalizadores bimetálicos Au-Co mejoró la movilidad del oxígeno superficial e influyó en la oxifilicidad global de estos catalizadores, mostrando una fuerte interacción entre el Au, Co_3O_4 y TiO_2; favoreciendo así la oxidación completa de propano a menores temperaturas, en comparación con el soporte no reducible (Al_2O_3), lográndose un aumento de la reducibilidad de las especies de cobalto. La baja disponibilidad y baja movilidad del oxígeno de la red en la alúmina influyó en una baja o nula interacción entre las nanopartículas de Au y Co_3O_4, resultando en un efecto promotor no significativo en la oxidación de propano. En la oxidación de CO, el principal efecto del soporte se observó en la presencia y evolución de especies superficiales de Au^0 y $Au^{\delta-}$ en los sistemas bimetálicos soportados en titania, mientras que el Al_2O_3 no mostró el mismo efecto sobre la formación de especies $Au^{\delta-}$, lo que dio lugar a un comportamiento catalítico diferente. En consecuencia, se observó una fuerte dependencia de la actividad catalítica con el tipo de soporte.

∴ La influencia del soporte fue decisiva también en la estabilidad de las nanopartículas de Au-Co durante la reacción de oxidación total de propano; para los catalizadores Au-Co soportados en TiO_2 la estructura general y el tamaño de partícula permanecieron casi intactos tras las pruebas catalíticas de desactivación. Por el contrario, los catalizadores Au-Co soportados en Al_2O_3 mostraron cambios significativos en su estructura: aumento del tamaño de las nanopartículas, la separación de fases y la desaparición de la configuración inicial núcleo-coraza, lo que provocó una notable disminución en el rendimiento catalítico y condujo a una combustión incompleta del propano.

∴ La naturaleza del soporte propició la formación de distintas especies intermediarias de reacción en la oxidación de propano y CO. En los catalizadores soportados en TiO_2 un aumento en la oxifilicidad global favoreció la formación de especies enolato y carbonatos como intermediarios de reacción activos a bajas temperaturas en la oxidación de propano y que condujo a un mecanismo de reacción tipo Mars-van Krevelen. En cambio, en los catalizadores soportados en Al_2O_3 la baja oxifilicidad observada promovió la formación de especies acetato superficiales sugiriendo un mecanismo de reacción diferente tipo Langmuir-Hinshelwood. En el caso del sistema Au-Ni para la reacción de oxidación de CO, se observó que la presencia de especies adsorbidas como bicarbonatos, formiatos, carboxilatos y carbonatos, están relacionadas con el comportamiento catalítico, donde el tipo de soporte influyó en la evolución de estas especies y por ende se observaron mecanismos de reacción distintos. La información obtenida sobre dichos mecanismos condujo a mejorar el entendimiento de los catalizadores Au-Co y Au-Ni en condiciones de reacción, lo que podría permitir optimizar su diseño y eficiencia.

Anexos

ANEXO 1

Algoritmo del cálculo para determinar la masa de precursores metálicos y urea en la síntesis de catalizadores por el método DPU

Para determinar la masa del precursor metálico de Au, Co o Ni se emplearon las Ec. (1) y (2):

$$m_M = x * \frac{m_{sop}}{1-x} \quad (1)$$

$$m_{prec} = m_M * \frac{PM_{prec}}{PM_M} \quad (2)$$

Donde m_M, m_{sop} y m_{prec} corresponden a las masas (g) del metal a depositar, del soporte y del precursor metálico, respectivamente. x representa la fracción en peso a depositar del metal y PM_i corresponde al peso molecular del precursor y del metal a depositar. Para calcular el volumen de agua en la cual se realiza la solución del precursor metálico, soporte y urea se determinó a partir de las Ec. (3) y (4):

$$[M] = \frac{mol_M}{V_{agua}} \quad (3)$$

$$V_{agua} = \frac{mol_M}{[M]} \quad (4)$$

Donde $[M]$ corresponde a la concentración molar del metal a depositar, que para el Au se mantuvo una relación de concentraciones molares Au:urea de 1:100 y para el Co y Ni se mantuvo una relación 1:25, manteniendo una concentración molar fija de la urea de 0.42 M. mol_M y V_{agua} corresponden a los moles de metal y volumen de agua (L), respectivamente.

Finalmente, para calcular la masa (g) de urea se emplearon las Ec. (5) y (6), calculando los moles de urea, mol_{urea}:

$$mol_{urea} = 0.42 * V_{agua} \quad (5)$$

$$m_{urea} = mol_{aure} * PM_{urea} \quad (6)$$

ANEXO 2

Figuras complementarias del Sistema Au-Co

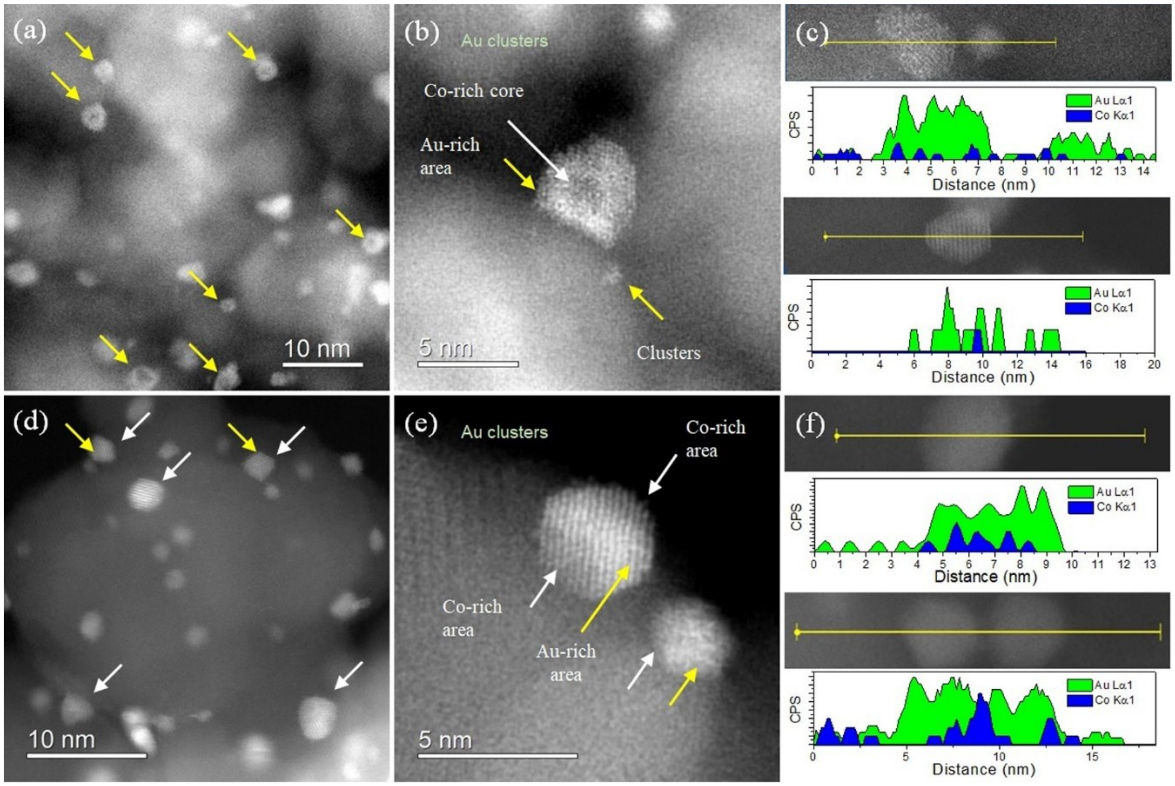


Fig. A2.1 Imágenes HAADF-STEM de baja y alta magnificación adicionales y EDS *line-scan* que muestran la presencia y distribución de Au y Co. (a-c) Muestra $AuCo_3/Al_2O_3$, y (d-f) muestra $AuCo_3/TiO_2$, tratadas térmicamente a 300 °C en aire. Las flechas en el panel (a) señalan las partículas *núcleo-coraza* observadas, mientras que las del panel (d) muestran las interfaces entre las regiones ricas en Au y Co dentro de la estructura de las partículas.

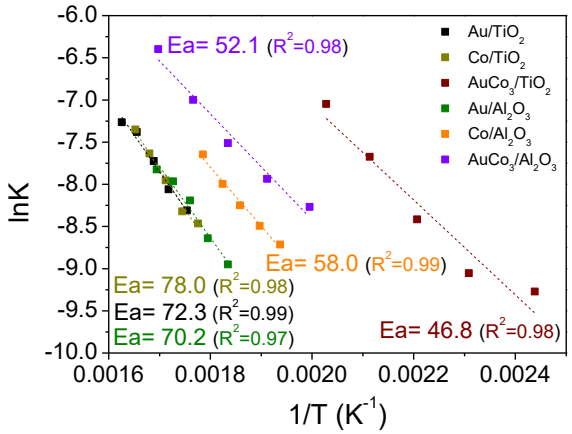


Fig. A2.2 Diagrama de Arrhenius para los catalizadores Au-Co soportados en TiO_2 y Al_2O_3. Las líneas discontinuas indican las líneas de tendencia (entre 400 y 570 K).

ANEXO 3

Figuras y tabla complementarias del Sistema Au-Ni

Tabla A3.1
Análisis elemental por EDS de los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 con variación del contenido de Ni.

Catalizador	Relación molar Au:Co	Contenido teórico (%p/p)		EDS (%p/p)	
		Au	Ni	Au	Ni
Au/Al_2O_3	–	3.0	–	2.7	–
Ni/Al_2O_3	–	–	0.9	–	0.9
$AuNi_{0.5}/Al_2O_3$	1:0.5	3.0	0.5	2.8	0.5
$AuNi/Al_2O_3$	1:1	3.0	0.9	2.7	0.8
$AuNi_2/Al_2O_3$	1:2	3.0	1.8	2.7	1.7
Au/TiO_2	–	3.0	–	2.6	–
Ni/TiO_2	–	–	0.9	–	0.8
$AuNi_{0.5}/TiO_2$	1:0.5	3.0	0.5	2.5	0.5
$AuNi/TiO_2$	1:1	3.0	0.9	2.8	0.8
$AuNi_2/TiO_2$	1:2	3.0	1.8	2.6	1.7

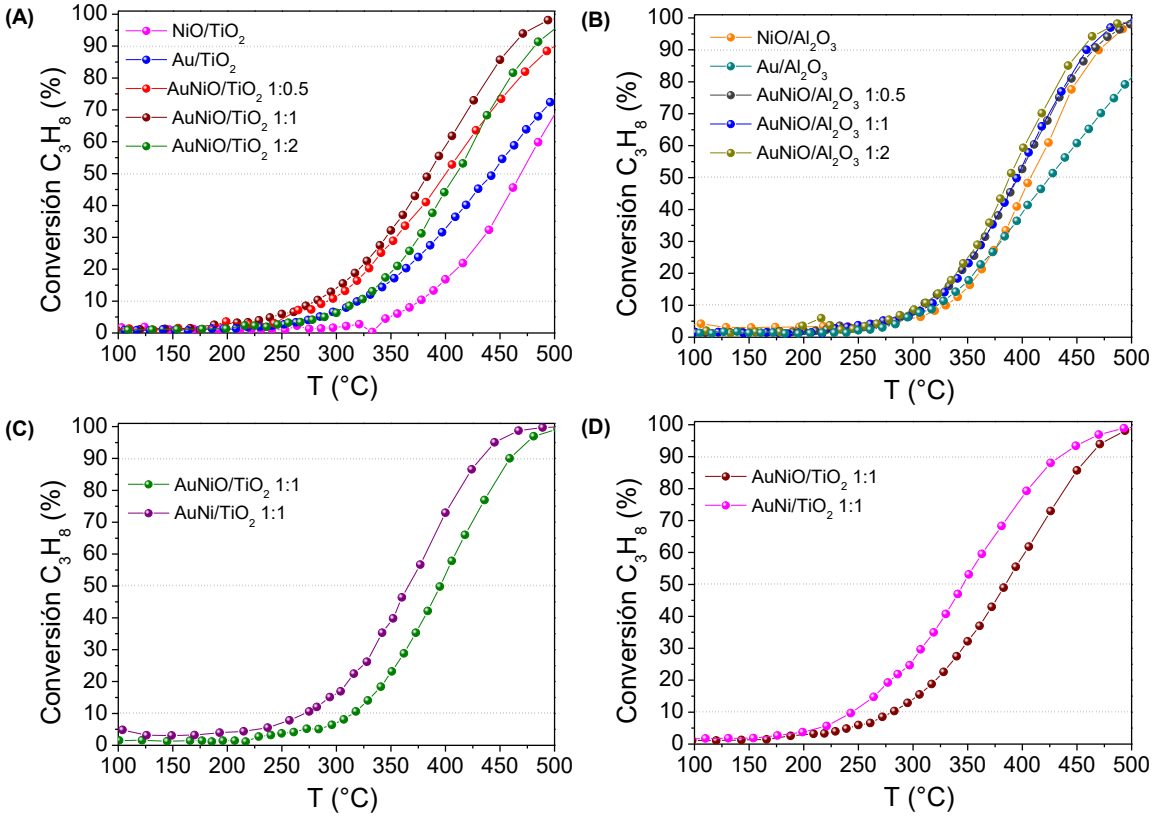


Fig. A3.1 Perfiles de conversión de propano de las muestras mono y bimetálicas Au-Ni con variaciones del contenido de níquel soportadas en A) TiO_2 y B) Al_2O_3, tratadas térmicamente a 400 °C en atmósfera oxidante. C) y D) efecto de la atmósfera de tratamiento térmico a 400 °C con los catalizadores con relación molar Au:Ni 1:1 soportados en TiO_2 y Al_2O_3, respectivamente.

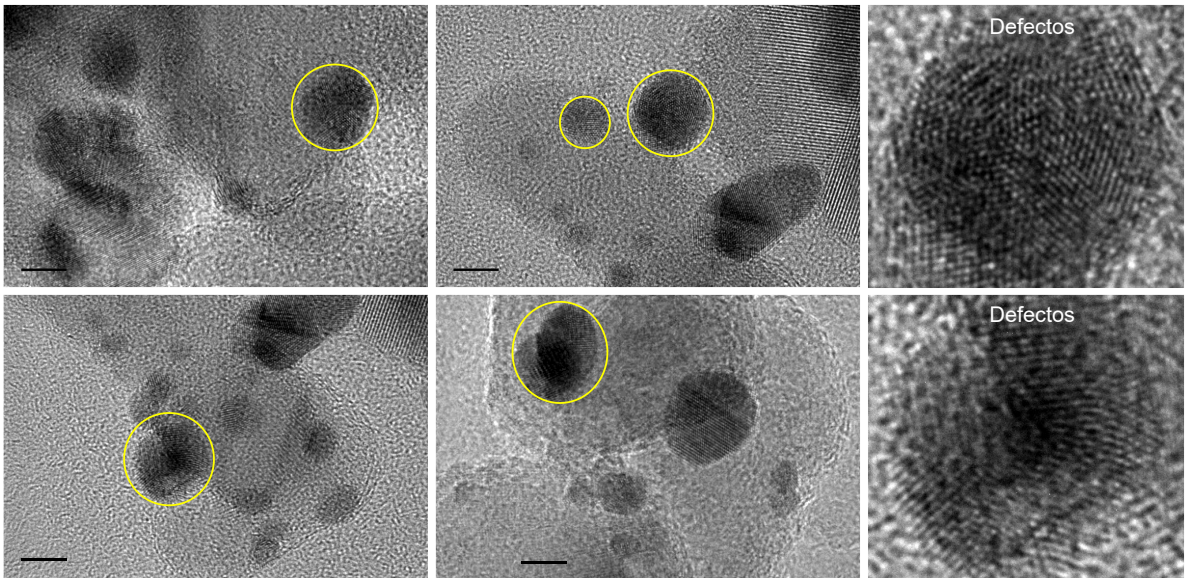


Fig. A3.2 Micrografías de HRTEM de la muestra reducida de AuNi/TiO_2, donde se muestran algunas nanopartículas con defectos en su estructura, atribuido a un aumento en la miscibilidad del Au y Ni.

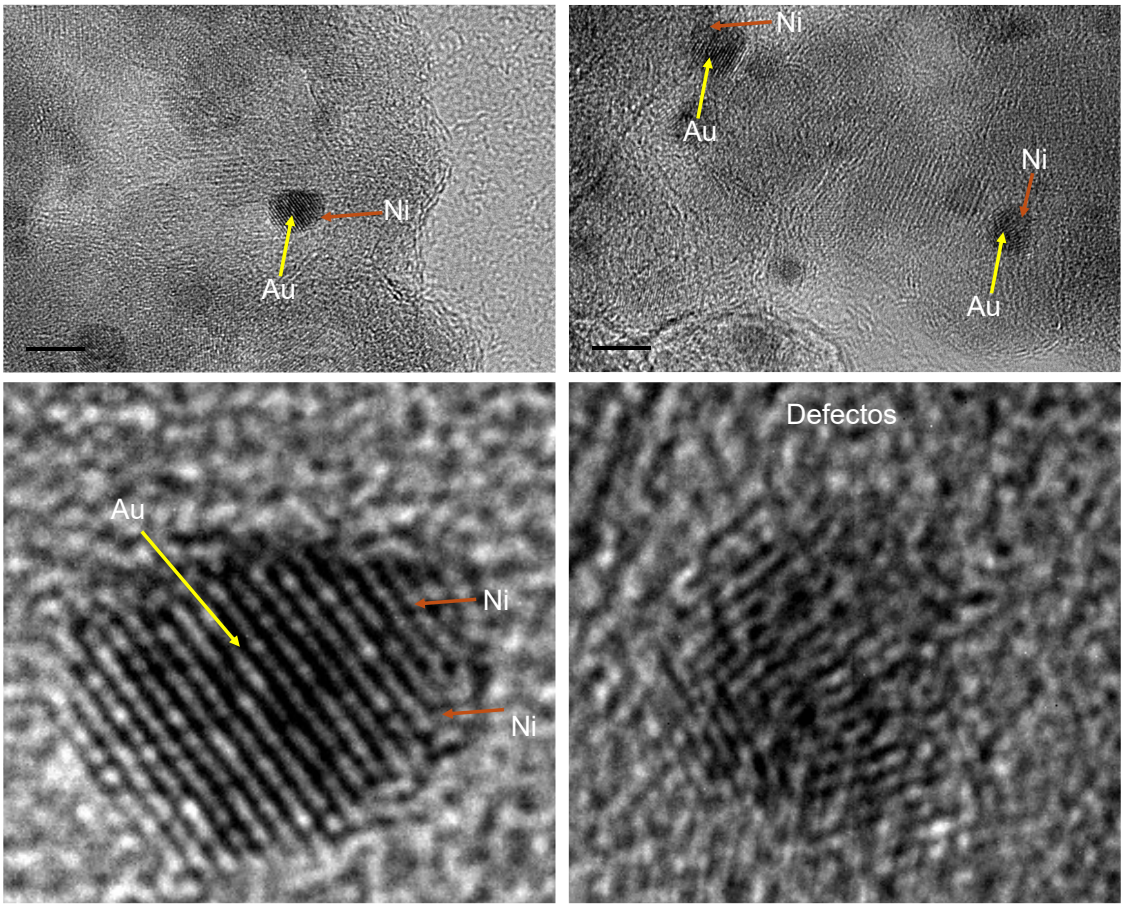


Fig. A3.3 Micrografías de HRTEM de la muestra reducida de AuNi/Al_2O_3, donde se muestran algunas nanopartículas con defectos en su estructura, atribuido a un aumento en la miscibilidad del Au y Ni.

ANEXO 4

Producción y participaciones en congresos nacionales e internacionales

Artículos:

MRS Communications
Advanced Catalytic Materials: Nano and Bulk Research Letter

Enhancement of the CO oxidation reaction: Impact of the precursor addition sequence on the synthesis of Au-Co_3O_4/Al_2O_3 catalysts

Alexis Hellmer, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 Ciudad de Mexico, Mexico
Rubén Mendoza-Cruz, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 Ciudad de Mexico, Mexico
Rodolfo Zanella, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, CP 04510 Ciudad de Mexico, Mexico
Address all correspondence to Rodolfo Zanella at **rodolfo.zanella@icat.unam.mx**

(Received 14 November 2023; accepted 29 May 2024)

Chemical Engineering Journal 503 (2025) 158215
Contents lists available at ScienceDirect
Chemical Engineering Journal
journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Effect of support on the catalytic performance of Au-Co_3O_4 catalysts: An operando DRIFTS-MS study of the propane total oxidation

Alexis Hellmer [a], Rubén Mendoza-Cruz [b], Benjamín Portales-Martínez [c], Rodolfo Zanella [a,*]

[a] Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico
[b] Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, Mexico
[c] Instituto Politécnico Nacional-Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, Miguel Hidalgo, 11500, Ciudad de México, Mexico

Congresos:

Participación en el XXIX Congreso Iberoamericano de Catálisis, CICAT 2024, Bilbao, España. Con la presentación oral titulada “Oxidación total de propano: efecto de la reducibilidad del soporte en la formación de sitios activos en catalizadores de Au-Co_3O_4/TiO_2 y Au-Co_3O_4/Al_2O_3”.

Participación en el 1er. Congreso Estudiantil Interdisciplinario ICAT 2023, CDMX, México. Con la presentación oral titulada “Influencia del TiO_2 y Al_2O_3 como soportes en la interacción bimetálica Au-Co y su correlación con su actividad catalítica en la oxidación de propano”.

Participación en el 2do. Congreso Estudiantil Interdisciplinario ICAT 2024, CDMX, México. Con la presentación oral titulada “Efecto del soporte en el rendimiento catalítico de catalizadores Au-Co_3O_4: estudio *operando* DRIFTS-MS de la oxidación total del propano”.

Participación y obtención del premio al mejor póster de doctorado en el Symposium of Nanoscience and Nanomaterials 2024, Ensenada B. C., México. Con el póster titulado “Effect of support on the catalytic performance of supported Au-Co_3O_4 catalysts: *in situ* DRIFTS study of the total oxidation reaction of propane”.

Participación como *Monitor* y expositor en el 31st International Materials Research Congress 2023, Cancún, México. Con el póster titulado “Influence of the support (TiO_2 or Al_2O_3) on the bimetallic interaction between Au and Co and the elucidation of active sites for the propane oxidation reaction”.

Referencias

[1] Organización Mundial de la Salud, Las nuevas Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire tienen como objetivo evitar millones de muertes debidas a la contaminación del aire. https://www.who.int/es/news/item/22-09-2021-new-who-global-air-quality-guidelines-aim-to-save-millions-of-lives-from-air-pollution, 2021 (consultado el 29 julio, 2024)

[2] Gaceta UNAM, 21 mil muertes al año asociadas a la contaminación. https://www.gaceta.unam.mx/21-mil-muertes-al-ano-asociadas-a-la-contaminacion/, 2019 (consultado el 29 agosto, 2024)

[3] O. Jorba, X. Querol, H. Petetin, Ozono troposférico y escenarios de mitigación, bases científicas para un plan nacional de ozono 2022, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2022). https://digital.csic.es/bitstream/10261/361651/1/plan_nacional_del_ozono_tcm30-561360.pdf

[4] P. Yang, M. Song, D. Kim, S. P. Jung, Y. Hwang, Y., Synthesis conditions of porous clay heterostructure (PCH) optimized for volatile organic compounds (VOC) adsorption. Korean J. Chem. Eng. 36 2019 1806–1813, https://doi.org/10.1007/s11814-019-0369-9

[5] R. Pacchiano Alamán, Aire limpio. Responsabilidad de todos, Nuestro Ambiente 14 (2018) 12-15, https://view.publitas.com/secrete/revista-nuestro-ambiente-numero-14/page/12-13

[6] Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México 2018. Dirección General de Calidad del Aire, Dirección de Proyectos de Calidad del Aire. https://www.sedema.cdmx.gob.mx/storage/app/media/DGCA/InventarioDeEmisionesZMVM2018.pdf, (2021)

[7] D. Simioni, Contaminación atmosférica y conciencia ciudadana, Naciones Unidas, CEPAL, (2003), https://hdl.handle.net/11362/2351 (consultado el 29 agosto, 2024)

[8] V. Brummer, S. Y. Teng, D. Jecha, P. Skryja, V. Vavrcikova, P. Stehlik, Contribution to cleaner production from the point of view of VOC emissions abatement: A review. J. Clean Prod. 361 (2022) 132112, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132112

[9] J. E. Lee, Y. S. Ok, D. C. W. Tsang, J. H. Song, S. C. Jung, Y. K. Park, Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: a critical review. Sci. Total Environ. 719 (2020) 137405, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137405

[10] F. Lin, Z. Zhang, N. Li, B. B. Yan, C. He, Z. Hao, G. Chen, How to achieve complete elimination of Cl-VOCs: a critical review on byproducts formation and inhibition strategies during catalytic oxidation. Chem. Eng. J. 404 (2021), https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126534

[11] H. L. Wang, L. Nie, J. Li, Y. F. Wang, G. Wang, J. H. Wang, Z. P. Hao, Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries. Chin. Sci. Bull. 58 (2013) 724–730, https://doi.org/10.1007/s11434-012-5345-2

[12] T. Garetto, Í. Legorburu, M. Montes, Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción, CYTED, Madrid (2008),

[13] G. C. Bond, Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons, first edition, Springer New York, NY, 2005, 666 pages, https://doi.org/10.1007/b136857

[14] B. Solsona, T. García, R. Sanchis, M.D. Soriano, M. Moreno, E. Rodríguez-Castellón, S. Agouram, A. Dejoz, J.M. López Nieto, Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method, Chem. Eng. J. 290 (2016) 273-281, https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.109

[15] EPA-U.S. Environmental Protection Agency, How Carbon Monoxide affects the way we live and breathe, http://www.epa.gov/air/urbanair/co 2000 (consultado el 30 de agosto, 2024)

[16] V. P. Santos, S. A.C. Carabineiro, P. B. Tavares, M. F.R. Pereira, J. J.M. Órfão, J. L. Figueiredo, Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO_2 supported noble metal catalysts, Appl. Catal. B 99 (2010) 198-205, https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1016/j.apcatb.2010.06.020

[17] Y. R. Liu, X. Li, W. M. Liao, A. P. Jia, Y. J. Wang, M. F. Luo, J. Q. Lu, Highly Active Pt/Bn Catalysts for Propane Combustion: The Roles of Support and Reactant-Induced Evolution of Active Sites. ACS Catal. 9 (2019) 1472−1481, https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03666

[18] M. M. Lin, Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen, Appl. Catal. A-Gen. 207 (2001) 1–16, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00609-8

[19] World Health Organization. Air Quality Guidelines. http://www.euro.who.int/Document/E90038, 2005, (consultado el 30 de agosto, 2024)

[20] M.J. Patterson, D.E. Angove, N.W. Cant, The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C6 to C8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium, Appl. Catal., B 26 (2000) 47–57, https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00110-7

[21] Elvac Ekotechnika s.r.o., Technologies for air protection and VOC emission reduction, https://www.elvac.eu/portfolio/ekotechnika/technologie-pro-ochranu-ovzdusi-a-snizovani-emisi-voc, 2015 (consultado el 30 de agosto, 2024)

[22] Z. Liang, J. Wang, Y. Zhang, C. Han, S. Ma, J. Chen, G. Li, T. An, Removal of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a textile dyeing wastewater treatment plant and the attenuation of respiratory health risks using a pilot-scale biofilter. J. Clean. Prod. 253 (2020) 120019, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120019.

[23] L. Pivert, M. Kerivel, O. Zerelli, B. Leprince-Wang, ZnO nanostructures based innovative photocatalytic road for air purification. J. Clean. Prod. 318 (2021) 128447, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128447

[24] M. Tomatis, M. T. Moreira, H. Xu, W. Deng, J. He, A. M. Parvez, Removal of VOCs from waste gases using various thermal oxidizers: a comparative study based on life cycle assessment and cost analysis in China. J. Clean. Prod. 233 (2019) 808–818, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.131

[25] Q. Wang, K. L. Yeung, M. A. Bañares, M.A., Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: a review. Catal. Today 356 (2020) 141-154, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.016

[26] C. Yang, G. Miao, Y. Pi, Q. Xia, J. Wu, Z. Li, J. Xiao, Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review. Chem. Eng. J. 370 (2019) 1128-1153, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.232

[27] S. K. Gangwal, M. E. Mullins, J. J. Spivey, P. R. Caffrey, B. A. Tichenor, Kinetics and selectivity of deep catalytic oxidation of n-hexane and benzene. Appl. Catal. 36 (1988) 231–247, https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80118-9

[28] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowski, Introduction to Catalytic Combustion. 1st Edition, CRC Press, 1997

[29] L. Theodore, Air Pollution Control Equipment Calculations. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA. 2008, https://doi.org/10.1002/9780470255773

[30] L. F. Liotta, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, Appl. Catal. B 100 (2010) 403-412, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023

[31] G. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation. Catal. Lett. 44 (1997) 83–87, https://doi.org/10.1023/A:1018925008633

[32] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. Verykios, Evaluation of γ-MnO_2 as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal catalyst, J. Catal. 178 (1998) 214–225, https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2148

[33] M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, P. G. Menon, T. A. Griffin, Catalytic materials for high-temperature combustion, Catal. Rev. 35 (1993) 319–358, https://doi.org/10.1080/01614949308013910

[34] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, O. Kajikawa, O. Okada, Multi-component noble metal catalysts prepared by sequential deposition precipitation for low temperature decomposition of dioxin, Appl. Catal. B 41 (2003) 43–52, https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00200-X

[35] J. Shi, On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysts, Chem. Rev. 113 (2013) 2139–2181, https://doi.org/10.1021/cr3002752

[36] L.M. Carballo, E.E. Wolf, Crystallite size effects during the catalytic oxidation of propylene on Ptγ-Al_2O_3, J. Catal. 53 (1978) 366–373, https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90108-2

[37] N.W. Cant, D.E. Angove, M.J. Patterson, The effects of residual chlorine on the behaviour of platinum group metals for oxidation of different hydrocarbons, Catal. Today 44 (1998) 93–99, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00177-1

[38] M.A. Paulis, H. Peyrard, M. Montes, Influence of chlorine on the activity and stability of Pt/Al_2O_3 catalysts in the complete oxidation of toluene, J. Catal. 199 (2001) 30–40, https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3146

[39] L. Zhou, B. Zhang, Z. Li, X. Zhang, R. Liu, J. Yun, Amorphous-microcrystal combined manganese oxides for efficiently catalytic combustion of VOC. Mol. Catal. 489 (2020) 110920, https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110920

[40] H. Huang, Y. Xu, Q. Feng, D. Y. C. Leung, Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 2649–2669, https://doi.org/10.1039/C4CY01733A

[41] Y. Huang, S. S. H. Ho, Y. Lu, R. Niu, L. Xu, J. Cao, S. Lee, Removal of indoor volatile organic compounds via photocatalytic oxidation: a short review and prospect. Molecules 21 (2016) 56, https://doi.org/10.3390/molecules21010056

[42] K. V. Kumar, K.Vorkodi, F. Rocha, Langmuir-Hinshelwood kinetics - a theoretical study. Catal. Commun. 9 (2008) 82–84, https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019

[43] H. Q. Lin, Y. W. Chen, Complete oxidation of toluene on Pd/modified-CeO_2 catalysts. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 67 (2016) 69-73, https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.033

[44] M. Jing, W. Song, L. Chen, S. Ma, J. Deng, H. Zheng, Y. Li, J. Liu, Z. Zhao, Z., Density functional theory study of the formaldehyde catalytic oxidation mechanism on a Au-doped CeO_2(111) surface. J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 438–448, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09276

[45] S. Scirè, S. Minicò, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts, Appl. Catal., B 40 (2003) 43–49, https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00127-3

[46] H.C. Genuino, S. Dharmarathna, E.C. Njagi, M.C. Mei, S.L. Suib, Gas-Phase Total Oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes using shape-selective manganese oxide and copper manganese oxide catalysts, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 12066–12078, https://doi.org/10.1021/jp301342f

[47] I. Banu, C.M. Manta, G. Bercaru, G. Bozga, Combustion kinetics of cyclooctane and its binary mixture with o-xylene over a Pt/γ-alumina catalyst, Chem. Eng. Res. Des. 102 (2015) 399–406, https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.012

[48] Y.F.Y. Yao, The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts, J. Catal. 87 (1984) 152–162, https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90178-7

[49] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, Catalytic oxidation of volatile organic compounds: oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts, Appl. Catal., B 57 (2005) 117–123, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.013

[50] Y. Gambo, S. Adamu, A. A. Abdulrasheed, R. A. Lucky, M. S. Ba-Shammakh, M. M. Hossain, Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review, Appl. Catal A-Gen. 609 (2021) 117914, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117914

[51] X. Wang, X. Yang, L. Miao, J. Gao, Q. Peng, L. Wu, S. Chen, X. Li, X., Bi2O3 decorated TiO_2 nanotube confined Pt nanoparticles with enhanced activity for catalytic combustion of ethylene. J. Mater. Sci. 54 (2019) 4637‑4646, https://doi.org/10.1007/s10853-018-3155-x

[52] T.F. Garetto, C.R. Apesteguıa, Oxidative catalytic removal of hydrocarbons over Pt/Al2O3 catalysts, Catal. Today 62 (2000) 189–199, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00420-X

[53] N. Radic, B. Grbic, A. Terlecki-Baricevic, Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al_2O_3 catalysts: platinum crystallite size effect, Appl. Catal., B 50 (2004) 153–159, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.011

[54] P. Briot, A. Auroux, D. Jones, M. Primet, Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina, Appl. Catal. 59 (1990) 141–152, https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82193-4

[55] P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, P. Prigent, J. Barbier, Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: effects of chloride and water, Appl. Catal. B 3 (1994) 283–294, https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00003-4

[56] C. Chen, F. Chen, L. Zhang, S. Pan, C. Bian, X. Zheng, X. Meng, F.S. Xiao, Importance of platinum particle size for complete oxidation of toluene over Pt/ZSM-5 catalysts, Chem. Commun. 51 (2015) 5936–5938, https://doi.org/10.1039/C4CC09383F

[57] R. Peng, X. Sun, S. Li, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, Shape effect of Pt/CeO_2 catalysts on the catalytic oxidation of toluene. Chem. Eng. J. 306 (2016) 1234–1246, https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.056

[58] S. Pitkäaho, L. Matejova, K. Jiratova, S. Ojala, R. L. Keiski, Oxidation of perchloroethylene-Activity and selectivity of Pt, Pd, Rh, and V_2O_5 catalysts supported on Al_2O_3, Al_2O_3-TiO_2 and Al_2O_3-CeO_2. Part 2. Appl. Catal. B Environ. 126 (2012) 215–224, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.025

[59] S. Pitkäaho, T. Nevanperä, L. Matejova, S. Ojala, R. L. Keiski, Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V_2O_5 catalysts supported on Al_2O_3, Al_2O_3-TiO_2 and Al_2O_3-CeO_2. Appl. Catal. B Environ. 138–139 (2013) 33–42, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.058

[60] H. J. Joung, J.H. Kim, J. S. Oh, D. W. You, H. O. Park, K. W. Jung, Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles. Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 267–273, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.066

[61] S. S. Kim, K. H. Park, S. C. Hong, A study on HCHO oxidation characteristics at room temperature using a Pt/TiO_2 catalyst. Appl. Catal. Gen. 398 (2011) 96–103, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.018

[62] A. Zhu, Y. Zhou, Y. Wang, Q. Zhu, H. Liu, Z. Zhang, H. Lu, Catalytic combustion of VOCs on Pt/CuMnCe and Pt/CeY honeycomb monolithic catalysts. J. Rare Earths 36 (2018) 1272 - 1277, https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.032

[63] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - a review. Atmos. Environ. 140 (2016) 117–134, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031

[64] M. Haruta, Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. Gold Bull. 37 (2004) 27–36, https://doi.org/10.1007/BF03215514

[65] T. Barakat, J. C. Rooke, E. Genty, R. Cousin, S. Siffert, B. L. Su, Gold catalysts in environmental remediation and water-gas shift technologies, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 371–391, https://doi.org/10.1039/C2EE22859A

[66] S. Scirè, L. F. Liotta, Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds, Appl. Catal. B: Environ. 125 (2012) 222–246, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.047

[67] X.Y. Liu, A. Wang, T. Zhang, C.-Y. Mou, Catalysis by gold: new insights into the support effect, Nano Today 8 (2013) 403–416, https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.07.005

[68] Y. Hao, B.C. Gates, Activation of dimethyl gold complexes on MgO for CO oxidation: removal of methyl ligands and formation of catalytically active gold clusters, J. Catal. 263 (2009) 83–91, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.01.015

[69] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Z. Kaldor, Gold clusters: reactions and deuterium uptake, Phys. D 19 (1991) 353-355, https://doi.org/10.1007/BF01448327

[70] Somorjai, G. A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley and Sons, New York, 1994, p 369.

[71] G. Pattrick, E. van der Lingen, C.W. Corti, R.J. Holliday, D.T. Thompson, The potential for use of gold in automotive pollution control technologies: a short review, Top Catal. 30 (2004) 273–279, https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029762.14168.d8

[72] G.M. Veith, A.R. Lupini, S. Rashkeev, S.J. Pennycook, D.R. Mullins, V. Schwartz, C.A. Bridges, N.J. Dudney, Thermal stability and catalytic activity of gold nanoparticles supported on silica, J. Catal. 262 (2009) 92–101, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.12.005

[73] B. E. Solsona, T. Garcia, C. Jones, S. H. Taylor, A. F. Carley, G. J. Hutchings, Supported gold catalysts for the total oxidation of alkanes and carbon monoxide, Appl. Catal. A: Gen. 312 (2006) 67–76, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.016

[74] A. C. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, Catalytic oxidation of saturated hydrocarbons on multicomponent Au/Al_2O_3 catalysts: Effect of various promoters, Catal. Today 119 (2007) 305–310, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.034

[75] G. Busca, M. Daturi, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J. Willey, Transition metal mixed oxides as combustion catalysts: preparation, characterization and activity mechanisms, Catal. Today 33 (1997) 239-249, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00112-5

[76] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R Choudhary, Catalysts for combustion of methane and lower alkanes, Appl. Catal. A-Gen. 234 (2002) 1-23, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4

[77] B. Solsona, I. Vázquez, T. García, T. E. Davies, S. H. Taylor, Complete oxidation of short chain alkanes using a nanocrystalline cobalt oxide catalyst**,** Catal. Lett. 116 (2007) 116-121, https://doi.org/10.1007/s10562-007-9136-3

[78] Y. Jian, M. Tian, C. He, J. Xiong, Z. Jiang, H. Jin, L. Zheng, R. Albilali, J. Shi, Efficient propane low-temperature destruction by Co_3O_4 crystal facets engineering: unveiling the decisive role of lattice and oxygen defects and surface acid-base pairs, Appl. Catal. B Environ. 283 (2021), 119657, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119657

[79] J. Yao, H. Shi, D. Sun, H. Lu, B. Hou, L. Jia, Y. Xiao, D. Li, Facet-dependent activity of Co_3O_4 catalyst for C_3H_8 combustion, ChemCatChem 11 (2019) 5570–5579, https://doi.org/10.1002/cctc.201901382

[80] D. Lin, Y. Zheng, X. Feng, Y. You, E. Wu, Y. Luo, Q. Qian, Q. Chen, Highly stable Co_3O_4 nanoparticles-assembled microrods derived from MOF for efficient total propane oxidation, J. Mater. Sci. 55 (2020) 5190–5202, https://doi.org/10.1007/s10853-020-04368-1

[81] C. W. Tang, C. C. Kuo, M. C. Kuo, C. B. Wang, S. H. Chien, Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over CeO_2/Co_3O_4 catalysts, Appl. Catal. A-Gen. 309 (2006) 37–43, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.020

[82] H. K. Lin, C. B. Wang, H. C. Chiu, S. H. Chien, In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide, Catal Lett 86 (2003) 63–68, https://doi.org/10.1023/A:1022659025068

[83] L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marcì, L. Retailleau, A. Giroir-Fendler, Total oxidation of propene at low temperature over Co_3O_4–CeO_2 mixed oxides: role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity, Appl. Catal. A 347 (2008) 81–88, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.038

[84] Q. Liu, L. C. Wang, M. Chen, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane, J. Catal. 263 (2009) 104-113, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.01

[85] A. Tuxen, S. Carenco, M. Chintapalli, C. H. Chuang, C. Escudero, E. Pach, P. Jiang, F. Borondics, B. Beberwyck, A. P. Alivisatos, G. Thornton, W. F. Pong, J. Guo, R. Perez, F. Besenbacher, M. Salmeron, Size-Dependent Dissociation of Carbon Monoxide on Cobalt Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 2273–2278, https://doi.org/10.1021/ja3105889

[86] J. Yao, H. Shi, D. Sun, H. Lu, B. Hou, L. Jia, Y. Xiao, D. Li, Facet-dependent activity of Co_3O_4 catalyst for C_3H_8 combustion, ChemCatChem 21 (2019) 5570-5579, https://doi.org/10.1002/cctc.201901382

[87] L. F. Liotta, H. Wu, G. Pantaleo, A. M. Venezia, Co_3O_4 nanocrystals and Co_3O_4-MO_x binary oxides for CO, CH_4 and VOC oxidation at low temperatures: a review, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 3085, https://doi.org/10.1039/c3cy00193h

[88] T. Garcia, S. Agouram, J. F. Sanchez-Royo, R. Murillo, A. M. Mastral, A. Aranda, I. Vazquez, A. Dejoz, B. Solsona, Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route, Appl. Catal. A Gen. 386 (2010) 16‑27, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.018

[89] Q. Ren, S. Mo, R. Peng, Z. Feng, M. Zhang, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, Controllable synthesis of 3D hierarchical Co_3O_4 nanocatalysts with various morphologies for the catalytic oxidation of toluene, J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain. 6 (2018) 498-509, https://doi.org/10.1039/C7TA09149D

[90] Y. Liu, H. Dai, J. Deng, S. Xie, H. Yang, W. Tan, W. Han, Y. Jiang, G. Guo, Mesoporous Co_3O_4-supported gold nanocatalysts: highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene, J. Catal. 309 (2014) 408-418, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.019

[91] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou, Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies, J. Catal. 231 (2005) 159-171, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.015

[92] M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, Appl. Catal. B: Environ. 74 (2007) 1–10, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.008

[93] I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: preparation, characterization and activity in propane total oxidation, Appl. Catal. B: Environ. 36 (2002) 183–191, https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00302-2

[94] V. V. Kaichev, D. Teschner, A. A. Saraev, S. S. Kosolobov, A. Y. Gladky, I. P. Prosvirin, N. A. Rudina, A. B. Ayupov, R. Blume, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, A.V. Latyshev, V. I. Bukhtiyarov, Evolution of self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of propane over a nickel foil, J. Catal. 334 (2016) 23–33, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.009

[95] J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2165-2180, https://doi.org/10.1021/ie00071a001

[96] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina, J.E. Sueiras, Characterization of nickel species on several γ-alumina supported nickel samples, J. Mol. Catal. A: Chem. 106 (1996) 125-134, https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00256-1

[97] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance, J. Catal. 237 (2006) 162-174, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.002

[98] P. A. Valentine, Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis, ACS Catal. 5 (2015) 1964–1971, https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00072

[99] B. Su, Z. C. Cao, Z. J. Shi, Exploration of earth-abundant transition metals (Fe, Co, and Ni) as catalysts in unreactive chemical bond activations, Acc. Chem. Res. 48 (2015) 886-896, https://doi.org/10.1021/ar500345f

[100] J. Cornella, C. Zarate, R. Martin, Metal-catalyzed activation of ethers via C–O bond cleavage: a new strategy for molecular diversity. Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 8081-8097, https://doi.org/10.1039/C4CS00206G

[101] K. Jalama, N. J. Coville, D. Hildebrandt, Effect of the addition of Au on Co/TiO_2 catalyst for the Fischer–Tropsch reaction. Top Catal. 44 (2007) 129–136, https://doi.org/10.1007/s11244-007-0286-8

[102] K. Kalala, N. J. Coville, H. Xiong, D. Hildebrandt, D. Glasser, S. Taylor, A. Carley, J. A. Anderson, G. J. Hutchings, A comparison of $Au/Co/Al_2O_3$ and $Au/Co/SiO_2$ catalysts in the Fischer–Tropsch reaction, Appl. Catal., A 395 (2011) 1−9, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.002

[103] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO_2, α-Fe_2O_3, and Co_3O_4, J. Catal. 144 (1993) 75-192, https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322

[104] L. Leite, V. Stonkus, L. Ilieva, L. Plyasova, T. Tabakova, D. Andreeva, E. Lukevics, Promoting effect of gold on the structure and activity of Co/kaolin catalyst for the 2,3-dihydrofuran synthesis, Catal. Commun. 3 (2002) 341-347, https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00139-5

[105] A. Barbier, A. Tuel, I. Arcon, A. Kodre, G. A. Martin, Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO_2 Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction, 200 (2001) 106-116, https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3204

[106] N. S. Portillo-Vélez, R. Zanella, Comparative study of transition metal (Mn, Fe or Co) catalysts supported on titania: Effect of Au nanoparticles addition towards CO oxidation and soot combustion reactions, Chem. Eng. J. 385 (2020) 123848, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123848

[107] B. Solsona, T. García, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, M. Makkee, TAP reactor study of the deep oxidation of propane using cobalt oxide and gold-containing cobalt oxide catalysts, Appl. Catal. A-Gen. 365 (2009) 222-230, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.016

[108] R.D. Waters, J.J. Weimer, J.E. Smith, An investigation of the activity of coprecipitated gold catalysts for methane oxidation, Catal. Lett. 30 (1995) 181-188, https://doi.org/10.1007/BF00813684

[109] R. J. H Grisel, B. E Nieuwenhuys, A comparative study of the oxidation of CO and CH_4 over $Au/MO_x/Al_2O_3$ catalysts, Catal. Today 64 (2001) 69-81, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00510-1

[110] Y. Liu, H. Dai, Ji. Deng, S. Xie, H. Yang, W. Tan, W. Han, Y. Jiang, G. Guo, Mesoporous Co3O4-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene, J. Catal. 309 (2014) 408–418, http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.019

[111] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, Total oxidation of propene and propane over gold–copper oxide on alumina catalysts: Comparison with Pt/Al_2O_3, Catal. Today 113 (2006) 178-181, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.061

[112] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Norskov, I. Stensgaard, Science 279 (1998) 1913-1915, https://doi.org/10.1126/science.279.5358.1913

[113] H. Wu, V. La Parola, G. Pantaleo, F. Puleo, A. M. Venezia, L. F. Liotta, Ni-based catalysts for low temperature methane steam reforming: recent results on Ni-Au and comparison with other bi-metallic systems, Catalysts 3 (2013) 563-583, https://doi.org/10.3390/catal3020563

[114] B. O. Chandler, C. G. Long, J. D. Gilberson, C. J. Pursell, G. Vijayaraghavan, K. J. Stevenson, Enhanced oxygen activation over supported bimetallic Au−Ni catalysts, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 11498–11508, https://doi.org/10.1021/jp101845d

[115] A. Aguilar-Tapia, L. Delannoy, C. Louis, C. W. Han, V. Ortalan, R. Zanella, Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over bimetallic Au-Ni/TiO_2 catalysts prepared by deposition-precipitation with urea, J. Catal. 344 (2016) 515–523, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.025

[116] J. Knudsen, L. R. Merte, G. Peng, R. T. Vang, A. Resta, E. Lægsgaard, J. N. Andersen, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, Low-Temperature CO Oxidation on Ni(111) and on a Au/Ni(111) Surface Alloy, ACS Nano 4 (2010) 4380–4387, https://doi.org/10.1021/nn101241c

[117] C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral, D. Duprez, Oxygen storage capacity measurements of three-way catalysts under transient conditions, Appl. Catal. A 223 (2002) 287–299, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00765-7

[118] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, Toluene combustion over palladium supported on various metal oxide supports, Appl. Catal. B 44 (2003) 325–331, https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00101-2

[119] H. Yoshida, Y. Yazawa, T. Hattori, Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion, Catal. Today 87 (2003) 19–28, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.001

[120] R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati, Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, 3rd EditioN, John Wiley & Sons, 2016

[121] C. Guizard, A. Princivalle, Preparation and characterization of catalyst thin films, Catal. Today 377 (2009) 367–377, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.012.

[122] J. Luo, Y. Dong, C. Petit, C. Liang, C., Development of gold catalysts supported by unreducible materials: design and promotions. Chinese J. Catal. 42 (2021) 670–693, https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63743-3.

[123] Q. Zhao, Y. Ge, K. Fu, Y. Zheng, Q. Liu, C. Song, Catalytic performance of the Pd/TiO_2 modified with MnO_x catalyst for acetone total oxidation. Appl. Surf. Sci. 496 (2019) 143579, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143579

[124] M. Ousmane, L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, G. Deganello, L. Retailleau, A. Boreave, A.Giroir-Fendler, A., Supported Au catalysts for lowtemperature abatement of propene and toluene, as model VOCs: support effect. Appl. Catal. B Environ. 101 (2011) 629–637, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.004

[125] Z. Dai, D. Li, Z. Ao, S. Wang, T. An, T., Theoretical exploration of VOCs removal mechanism by carbon nanotubes through persulfate-based advanced oxidation processes: adsorption and catalytic oxidation, J. Hazard Mater. 405 (2021) 124684, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124684.

[126] M. S. Avila, C. I. Vignatti, C. R. Apesteguía, T. F. Garetto, Effect of support on the deep oxidation of propane and propylene on Pt-based catalysts, Chem. Eng. J. 241 (2014) 52-59, https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.006

[127] A. F. Lee, K. Wilson, R. Lambert, C. P. Hubbard, R. G. Hurley, R. W. McCabe, H. S. Gandhi, The origin of SO_2 promotion of propane oxidation over Pt/Al_2O_3 catalysts, J. Catal. 184 (1999) 491–498, https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2454

[128] A. Hinz, M. Skoglundh, E. Fridell, A. Andersson, An investigation of the reaction mechanism for the promotion of propane oxidation over Pt/Al_2O_3 by SO_2, J. Catal. 201 (2001) 247–257, https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3248

[129] J. J. Spivey, S. K. Agarwal, Specialist Periodical Reports: Catalysis, Roy. Soc. Chem. (1994)

[130] M. Yu, D. R. Trinkle, $Au/TiO_2(110)$ Interfacial Reconstruction Stability from ab Initio, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17799–17805, https://doi.org/10.1021/jp2017133

[131] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, 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. 197 (2001) 113–122, https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3069

[132] D. Matthey, J. G. Wang, S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Enhanced Bonding of Gold Nanoparticles on Oxidized $TiO_2(110)$**,** Science 315 (2007) 1692–1696, https://doi.org/10.1126/science.1135752

[133] M. Chen, D. W. Goodman, Catalytically active gold: from nanoparticles to ultrathin films, Acc. Chem. Res. 39 (2006) 739–746, https://doi.org/10.1021/ar040309d

[134] G. C. Bond, Supported metal catalysts: some unsolved problems, Chem. Soc. Rev. 20 (1991), 441-475, https://doi.org/10.1039/CS9912000441

[135] D. Martin, D. Duprez, Mobility of surface species on oxides. Isotopic exchange of $^{18}O_2$ with ^{16}O of SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MgO, CeO_2, and CeO_2-Al_2O_3. Activation by noble metals. Correlation with oxide basicity, J. Phys. Chem. 100 (1996) 9429-9438, https://doi.org/10.1021/jp9531568

[136] S. Lee, L. Molina, M. López, J. Alonso, B. Hammer, B. Lee, S. Seifert, R. Winans, J. Elam, M. Pellin, S. Vajda, S. Selective propene epoxidation on immobilized $Au_{6–10}$ clusters: the effect of hydrogen and water on activity and selectivity, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 1467-1471, https://doi.org/10.1002/anie.200804154

[137] M. Haruta, Novel catalysis of gold deposited on metal oxides, Catal. Surv. from Asia 1 **(**1997) 61-73, https://doi.org/10.1023/A:1019068728295

[138] R. Zanella, S. Giorgio, Claude R. Henry, C. Louis, Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 106 7634-7642, https://doi.org/10.1021/jp0144810

[139] R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys. A comparative study of the oxidation of CO and CH_4 over $Au/MO_x/Al_2O_3$ catalysts, Catal. Today 64 (2001) 69–81, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00510-1

[140] J. W. Geus, L. A. Hermans. Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation, Stud. Surf. Sci. Catal. 4 (1979) 113-130, https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60208-1

[141] N. K. Gamboa-Rosales, J. L. Ayastuy, A. Iglesias-González, M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz, Oxygen-enhanced WGS over ceria-supported $Au–Co_3O_4$ bimetallic catalysts, Chem. Eng. J. 207 (2012) 49–56, https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.142

[142] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, Bimetallic $Au–Ag/TiO_2$ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation, J. Catal. 281 (2011) 40–49, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.003

[143] A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, C. Calers, C. Louis, L. Delannoy, Synergistic effects of $Ir–Au/TiO_2$ catalysts in the total oxidation of propene: influence of the activation conditions, Phys.Chem. 17 (2015) 28022-28032, https://doi.org/10.1039/C5CP00590F

[144] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic $Au–Cu/TiO_2$ catalysts prepared by deposition–precipitation with urea, Appl. Catal. B: Env. 141 (2013) 363– 377, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.039

[145] L. Torrente-Murciano, B. Solsona, S. Agouram, R. Sanchis, J. M. López, T. García, R. Zanella, Low temperature total oxidation of toluene by bimetallic Au–Ir catalysts, Catal. Sci. Technol. 7 (2017) 2886-2896, https://doi.org/10.1039/C7CY00635G

[146] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO_2 prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. J. Catal. 222 (2004) 357-367, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.005

[147] A. Aguilar-Tapia, L. Delannoy, C. Louis, C. W. Han, V. Ortalan, R. Zanella, R. Selective hydrogenation of 1, 3-butadiene over bimetallic $Au-Ni/TiO_2$ catalysts prepared by deposition-precipitation with urea, J. Catal. 344 (2016) 515-523, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.025

[148] G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, eds. Preparation of catalysts III. Elsevier, Amsterdam, (1983)

[149] A. Chrouda, A. A. S. Mahmoud, M. B. Elamin, M. Preparation of nanocatalysts using deposition precipitation with urea: mechanism, advantages and results. Chem. Bio. Eng. Reviews, 9 (2022) 248-264, https://doi.org/10.1002/cben.202100054

[150] S. Zhang, L. Nguyen, Y. Zhu, S. Zhan, C. K. Tsung, F. Tao, In-situ studies of nanocatalysis, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 713-1739, https://doi.org/10.1021/ar300245g

[151] K. Föttinger, G. Rupprechter, In situ spectroscopy of complex surface reactions on supported Pd–Zn, Pd–Ga, and Pd(Pt)–Cu nanoparticles**,** Acc. Chem. Res. 47 (2014) 3071-3079, https://doi.org/10.1021/ar500220v

[152] M. A. Bañares, Operando spectroscopy: the knowledge bridge to assessing structure–performance relationships in catalyst nanoparticles, Adv. Mater. 23 (2011) 5293-5301, https://doi.org/10.1002/adma.201101803

[153] M. Boudart, Model catalysts: reductionism for understanding, Top. Catal. 13 (2000) 147–149, https://doi.org/10.1023/A:1009080821550

[154] P. A. Crozier, T. W. Hansen, *In situ* and *operando* transmission electron microscopy of catalytic materials**,** MRS Bull. 40 (2015) 38-45, https://doi.org/10.1557/mrs.2014.304

[155] S. A. Tenney, J. S. Ratliff, C. C. Roberts, W. He, S. C. Ammal, A. Heyden, D. A. Chen, Adsorbate-induced changes in the surface composition of bimetallic clusters: Pt−Au on TiO_2(110), J. Phys. Chem. C 114 (2010) 21652–21663, https://doi.org/10.1021/jp108939h

[156] A. M. Venezia, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization, Catal. Today 77 (2003) 359–370, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00380-2

[157] X. Y. Deng, A. Verdaguer, T. Herranz, C. Weis, H. Bluhm, M. Salmeron, Surface chemistry of Cu in the presence of CO_2 and H_2O, Langmuir 24 (2008) 9474–9478, https://doi.org/10.1021/la8011052

[158] S. M. Oxford, P. L. Lee, P. J. Chupas, K. W. Chapman, M. C. Kung, H. H. Kung, Study of supported Pt-Cu and Pd-Au bimetallic nanoparticles using in-situ x-ray tools**,** J. Phys. Chem. C 114 (2010) 17085–17091, https://doi.org/10.1021/jp103675n

[159] X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C. Y. Mou, J. F. Lee, Structural changes of Au–Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: In situ XRD, EPR, XANES, and FT-IR characterizations, J. Catal. 278 (2011) 288-296, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.016

[160] H. Kareem, S. Shan, Z. P. Wu, L. Velasco, K. Moseman, C. P. O'Brien, D. T. Tran, I. C. Lee, Y. Maswadeh, L. Yang, D. Mott, J. Luo, V. Petkov, C. J. Zhong, Catalytic oxidation of propane over palladium alloyed with gold: an assessment of the chemical and intermediate species, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 6228-6240, https://doi.org/10.1039/C8CY01704B

[161] C. P. O'Brien, I. C. Lee, A detailed spectroscopic analysis of the growth of oxy-carbon species on the surface of Pt/Al_2O_3 during propane oxidation, J. Catal. 347 (2017) 1–8, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.021

[162] W. L. Faria, C. A. Perez, D. V. César, L. C. Dieguez, M. Schmal, *In situ* characterizations of Pd/Al_2O_3 and $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts for oxidative steam reforming of propane, Appl. Catal. B 92 (2009) 217–224, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.001

[163] H. Yoshida, Y. Kuwauchi, J. R. Jinschek, K. Sun, S. Tanaka, M. Kohyama, S. Shimada, M. Haruta, S. Takeda, Visualizing gas molecules interacting with supported nanoparticulate catalysts at reaction conditions, Science 335 (2012) 317–319, https://doi.org/10.1126/science.1213194

[164] M. Tanaka, Y. Tsujimoto, T. Miyazaki, M. Warashina, S. Wakamatsu, Peculiarities of volatile hydrocarbon emissions from several types of vehicles in Japan. Chemosphere Global Change Science *3* (2001) 185-197, https://doi.org/10.1016/S1465-9972(00)00052-0

[165] J. Okal, M. Zawadzki, W. Tylus, Microstructure characterization and propane oxidation over supported Ru nanoparticles synthesized by the microwave-polyol method, Appl. Catal. B 101 (2011) 548-559, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.028

[166] J. Jansson, A. E. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L. Österlund, P. Thormählen, V. Langer, On the catalytic activity of Co_3O_4 in low-temperature CO oxidation, J. Catal. 211 (2002) 387-397, https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3738

[167] J. Guzman, B. C. Gates, Oxidation states of gold in MgO-supported complexes and clusters: characterization by X-ray absorption spectroscopy and temperature-programmed oxidation and reduction, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 2242-2248, https://doi.org/10.1021/jp026976a

[168] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, Catal. Today 36 (1997) 153–166, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8

[169] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Norskov, On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation, J. Catal. 223 (2004) 232-235, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.001

[170] D. Gavril, A. Georgak, V. Loukopoulos, G. Karaiskakis, B.E. Nieuwenhuys, On the mechanism of selective CO oxidation on nanosized Au/γ-Al_2O_3 catalysts, Gold Bull. 39 (2006) 192–199, https://doi.org/10.1007/BF03215553

[171] E. Quinet, F. Morfin, F. Diehl, P. Avenier, V. Caps, J.L. Rousset, Hydrogen effect on the preferential oxidation of carbon monoxide over alumina-supported gold nanoparticles, Appl. Catal. B 80 (2008) 195–201, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.011

[172] R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, A comparative study of the oxidation of CO and CH_4 over Au/MO_x/Al_2O_3 catalysts, Catal. Today 64 (2001) 69–81, https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00510-1

[173] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, 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. 197 (2001) 113–122, https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3069

[174] A. Mayoral, D. Llamosa, Y. Huttel, A novel Co@Au structure formed in bimetallic core@shell nanoparticles, Chem. Commun. 51 (2015) 8442-8445, https://doi.org/10.1039/c5cc00774g

[175] R. Ferrando, Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles, J. Phys. Condens. Matter 27 (2015) 013003, https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/013003

[176] L. L. Wang, D. D. Johnson, Predicted trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 14023-14029, https://doi.org/10.1021/ja903247x

[177] K. Jalama, N. J. Coville, D. Hildebrandt, D. Glasser, L. L. Jewell, J. A. Anderson, S. Taylor, D. Enache, G. J. Hutchings, Effect of the addition of Au on Co/TiO_2 catalyst for the Fischer-Tropsch reaction, Top Catal. 44 (2007) 129-136, https://doi.org/10.1007/s11244-007-0286-8

[178] L. Zhang, L. Dong, W. Yu, L. Liu, Y. Deng, B. Liu, H. Wana, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of CoO_x/γ-Al_2O_3 catalysts calcined in N_2, J. Colloid Interface Sci. 355 (2011) 464-471, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.076

[179] H. K. Lin, H. C. Chiu, H. C. Tsai, S. H. Chien, C. B. Wang, Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide, Catal. Lett. 88 (2003) 169-174, https://doi.org/10.1023/A:1024013822986

[180] J. Watts, J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, Second ed., Wiley, 2019.

[181] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717-2730, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051

[182] M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, Appl. Surf. Sci., 257 (2010) 887-898, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086

[183] B. Portales-Martínez, R. G. González-Huerta, J. M. Domínguez-Esquivel, C. A. Cortés-Escobedo, Enhanced capacitance of microwave-assisted functionalized ordered mesopourous carbon for supercapacitors, J. New Mat. Electrochem. Sys. 15-3 (2012) 203–209, https://doi.org/10.14447/jnmes.v15i3.66

[184] F. Márquez-Montesino, B. Portales-Martínez, L. MartínezdlCruz, J. Vega-Moreno, D. Velasco-Arias, A. A. Lemus-Santana, Electrodes with excellent capacitance: Influence of micro-mesoporosity in derived bituminous carbon, J. Energy Storage 73 (2023) 108934, https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108934

[185] E. J. Del Angel-Gómez, O. Reséndiz-Hernández, J. Vega-Moreno, O. Morelos-Santos, A. Lemus-Santana, B. Portales-Martínez, Unraveling the role of internal–external metal substitution in $Zn_3[Co(CN_6)]_2$ for the styrene oxide–CO_2 cycloaddition reaction, Dalton Trans. 53 (2024) 6087–6099, https://doi.org/10.1039/D3DT04261H

[186] O. Reséndiz-Hernández, L. A. Cruz-Santiago, J. Vega-Moreno, E. J. Del Angel-Gómez, A. L. Martínez-Salazar, A. A. Lemus-Santana, B. Portales-Martínez, Photoproduction of hydroxyl radicals under sunlight by Fe-Zn Oxides for partial oxidation applications, Int. J. Hydrogen Energy, (2024), https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.095

[187] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J. P. Deloume, P. Vernoux, $La_{(1-x)}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ perovskites prepared by sol–gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene, Appl. Catal. B 88 (2009) 438-447, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.022

[188] Y. Liu, H. Dai, J. Deng, S. Xie, H. Yang, W. Tan, W. Han, Y. Jiang, G. Guo, Mesoporous Co_3O_4-supported gold nanocatalysts: Highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and o-xylene, J. Catal. 309 (2014) 408–418, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.019

[189] G. Mu, H. Xie, Y. Jian, Z. Jiang, L. Li, M. Tian, L. Zhang, J. Wang, S. Chai, C. He, Facile construction and enhanced catalytic activity of Co-Mn oxide with rich amorphous/crystalline interfaces for propane oxidation, Sep. Purif. Technol. 348 (2024) 127699, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127699

[190] K. Zhang, H. Ding, W. Pan, X. Mu, K. Qiu, J. Ma, Y. Zhao, J. Song, Z. Zhang, Research progress of a composite metal oxide catalyst for VOC degradation, Environ. Sci. Technol. 56 (2022) 9220-9236, https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02772

[191] P. Gao, S. Dang, S. Li, X. Bu, Z. Liu, M. Qiu, C. Yang, H. Wang, L. Zhong, Y. Han, Q. Liu, W. Wei, Y. Sun, Direct production of lower olefins from CO_2 conversion via bifunctional catalysis, ACS Catal. 8 (2018) 571–578, https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02649

[192] C. Y. Regalado Vera, N. Manavi, Z. Zhou, L.-C. Wang, W. Diao, S. Karakalos, B. Liu, K. J. Stowers, M. Zhou, H. Luo, D. Ding, Towards maximizing the In_2O_3/*m*-ZrO_2 interfaces for CO_2-to-methanol hydrogenation, Chem. Eng. J. 426 (2021) 131767, https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131767

[193] J. Fan, L. Cheng, J. Fan, Q. Wang, M. Gao, D. Li, D., J. Feng, J. Integrating Au@TiOx and Co sites in a tandem photocatalyst for efficient CC coupling synthesis of ethane, J. CO_2 Util. 67 (2023) 102333, https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102333

[194] H. Idriss, On the wrong assignment of the XPS O1s signal at 531–532 eV attributed to oxygen vacancies in photo-and electro-catalysts for water splitting and other materials applications, Surf. Sci. 712 (2021) 121894, https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121894

[195] H. Yuan, J. Li, W. Yang, Z. Zhuang, Y. Zhao, L. He, L. Xu, X. Liao, R. Zhu, L. Mai, Oxygen Vacancy-Determined Highly Efficient Oxygen Reduction in $NiCo_2O_4$/Hollow Carbon Spheres, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 16410–16417, https://doi.org/10.1021/acsami.8b01209

[196] K. Yang, J. Liu, R. Si, X. Chen, W. Dai, X. Fu, X. Comparative study of Au/TiO_2 and Au/Al_2O_3 for oxidizing CO in the presence of H_2 under visible light irradiation. J. Catal. 317 (2014) 229-239, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00214-4

[197] J. Garcia-Serrano, A.G. Galindo, U. Pal, Au–Al_2O_3 nanocomposites: XPS and FTIR spectroscopic studies, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 291-298, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00214-4

[198] H. A. Hagelin-Weaver, J. F. Weaver, G. B. Hoflund, G. N. Salaita, Electron energy loss spectroscopic investigation of Ni metal and NiO before and after surface reduction by Ar+ bombardment, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 134 (2004) 139-171, https://doi.org/10.1016/j.elspec.2003.10.002

[199] P. R. Norton, R. L. Tapping, J. W. Goodale, A photoemission study of the interaction of Ni (100), (110) and (111) surfaces with oxygen, Surf. Sci. 65 (1977) 13-36, https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90289-8

[200] D. A. Panayotov, J. R. Morris, Surface chemistry of Au/TiO_2: Thermally and photolytically activated reactions, Surf. Sci. Rep. 71 (2016) 77-271, https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.002

[201] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M. A. Centeno, K. Hadjiivanov, Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO_2, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 21273-21282, https://doi.org/10.1021/jp2070562

[202] C. J. Powell, A. Jablonski, Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, 178 (2010) 331-346, https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.004

[203] J. W. Pinder, G. H. Major, D. R. Baer, J. Terry, J. E. Whitten, J. Čechal, M. R. Linford, Avoiding common errors in X-ray photoelectron spectroscopy data collection and analysis, and properly reporting instrument parameters, Appl. Surf. Sci. Adv. 19 (2024) 100534, https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100534

[204] N. M. Figueiredo, N. J. M. Carvalho, A. Cavaleiro, An XPS study of Au alloyed Al-O sputtered coatings, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 5793-5798, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.104

[205] D. Dalacu, J.E. K–Sapieha, L. Martinu, Substrate and morphology effects on photoemission from core-levels in gold clusters, Surf. Sci. 472 (2001) 33-40, https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00919-5

[206] A. S. Wörz, U. Heiz, F. Cinquini, G. Pacchioni, Charging of Au atoms on TiO_2 thin films from CO vibrational spectroscopy and DFT calculations, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 18418-18426, https://doi.org/10.1021/jp054093o

[207] M. J. Pollard, B. A. Weinstock, T. E. Bitterwolf, P. R. Griffiths, A. P. Newbery, J. B. Paine III, A mechanistic study of the low-temperature conversion of carbon monoxide to carbon dioxide over a cobalt oxide catalyst, J. Catal. 254 (2018) 218-225, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.01.001

[208] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, Interaction of O_2 with gold clusters: molecular and dissociative adsorption, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 4066-4071, https://doi.org/10.1021/jp027596s

[209] S. Todorova, G. Kadinov, K. Tenchev, Co_3O_4 + CeO_2/SiO_2 Catalysts for n-Hexane and CO Oxidation, Catal. Lett. 129 (2009) 149–155, https://doi.org/10.1007/s10562-008-9805-x

[210] H. Kareem, S. Shan, Z. P. Wu, L. Velasco, K. Moseman, C. P. O'Brien, D. T. Tran, I. C. Lee, Y. Maswadeh, L. Yang, D. Mott, J. Luo, V. Petkov, C. J. Zhong, Catalytic oxidation of propane over palladium alloyed with gold: an assessment of the chemical and intermediate species, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 6228-6240, https://doi.org/10.1039/C8CY01704B

[211] C. P. O'Brien, I. C. Lee, A detailed spectroscopic analysis of the growth of oxy-carbon species on the surface of Pt/Al_2O_3 during propane oxidation, J. Catal. 347 (2017) 1-8, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.021

[212] S. Shan, J. Li, Y. Maswadeh, C. O'Brien, H. Kareem, D. T. Tran, I. C. Lee, Z. P. Wu, S. Wang, S. Yan, H. Cronk, D. Mott, L. Yang, J. Luo, V. Petkov, C. J. Zhong, Surface oxygenation of multicomponent nanoparticles toward active and stable oxidation catalysts, Nat. Commun. 11 (2020) 1-9, https://doi.org/10.1038/s41467-020-18017-3

[213] M. Takeuchi, L. Bertinetti, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, States of H_2O adsorbed on oxides: An investigation by near and mid infrared spectroscopy, Appl. Catal. A Gen. 307 (2006) 13-20, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.002

[214] M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, Evaluation of the Adsorption States of H_2O on Oxide Surfaces by Vibrational Absorption: Near- and Mid-Infrared Spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc. 17 (2009) 373-384, https://opg.optica.org/jnirs/abstract.cfm?URI=jnirs-17-6-373

[215] C. Morterra, An infrared spectroscopic study of anatase properties. Part 6.-Surface hydration and strong Lewis acidity of pure and sulphate-doped preparations**,** J. Chem. Soc. Faraday Trans. 84 (1988) 1617-1637, https://doi.org/10.1039/F19888401617

[216] J. G. van Dijck, H. Lenaerts, L. Siemons, F. Blockhuys, V. Meynen, The interaction of water with organophosphonic acid surface modified titania: An in-depth in-situ DRIFT study. Surf. Interfaces 21 (2020) 100710, https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100710

[217] H. Kareem, Y. Maswadeh, Z. P. Wu, A. C. Leff, H. W. Cheng, S. Shan, S. Wang, R. Robinson, D. Caracciolo, A. Langrock, D. M. Mackie, D. T. Tran, V. Petkov, C. J. Zhong, Lattice Strain and Surface Activity of Ternary Nanoalloys under the Propane Oxidation Condition, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 11435-11447, https://doi.org/10.1021/acsami.1c24007

[218] S. Habka, T. Very, J. Donon, V. Vaquero-Vara, B. Tardivel, F. Charnay-Pouget, M. Mons, D.J. Aitken, V. Brenner, E. Gloaguen, Identification of ion pairs in solution by IR spectroscopy: crucial contributions of gas phase data and simulations, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 12798-12805, https://doi.org/10.1039/C9CP00700H

[219] M. Ai, Oxidation of propane to acrylic acid on V_2O_5 & P_2O_5-based catalysts, J. Catal. 101 (1986) 389-395, https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90266-6

[220] R. K. Widi, S. B. Abd Hamid, R. Schlogl, Kinetic investigation of propane oxidation on diluted Mo_1-$V_{0.3}$ $Te_{0.23}$-$Nb_{0.125}$-O_x mixed-oxide catalysts, React. Kinet. Catal. Lett. 98 (2009) 273-286, https://doi.org/10.1007/s11144-009-0092-3

[221] W. Zheng, Z. Yu, P. Zhang, Y. Zhang, H. Fu, X. Zhang, Q. Sun, X. Hu, Selective oxidation of propane to acrylic acid over mixed metal oxide catalysts, J. Nat. Gas Chem. 17 (2008) 191-194, https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60050-X

[222] M. M. Lin, Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen, Appl. Catal. A-Gen. 207 (2001) 1-16, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00609-8

[223] L. Ma, Y. Geng, X. Chen, N. Yan, J. Li, J. W. Schwank, Reaction mechanism of propane oxidation over Co_3O_4 nanorods as rivals of platinum catalysts, Chem. Eng. J. 402 (2020) 125911, https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125911

[224] W. L. Faria, C. A. Perez, D. V. César, L. C. Dieguez, M. Schmal, *In situ* characterizations of Pd/Al_2O_3 and $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts for oxidative steam reforming of propane, Appl. Catal. B 92 (2009) 217-224, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.001

[225] B. Wang, X. Wu, R. Ran, Z. Si, D. Weng, IR characterization of propane oxidation on Pt/CeO_2–ZrO_2: The reaction mechanism and the role of Pt, J. Mol. Catal. A: Chem. 356 (2012) 100-105, https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.12.030

[226] M. Luo, Y. Cheng, X. Peng, W. Pan, Copper modified manganese oxide with tunnel structure as efficient catalyst for low-temperature catalytic combustion of toluene, Chem. Eng. J. 369 (2019) 758-765, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.056

[227] P. Arnoldy, J. A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of $CoOAI_2O_3$ catalysts, *J. Catal. 93* (1985) 38-54, https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90149-6

[228] H. Zhang, W. Chu, C. Zou, Z. Huang, Z. Ye, L. Zhu, Promotion effects of platinum and ruthenium on carbon nanotube supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, Catal. letters 141 (2011) 438-444, https://doi.org/10.1007/s10562-010-0536-4

[229] Z. Z. Zhu, G. Z. Lu, Z. G. Zhang, Y. Guo, Y. L. Guo, Y. Q. Wang, Highly active and stable Co_3O_4/ZSM-5 catalyst for propane oxidation: Effect of the preparation method, ACS Catal. 3 (2013) 1154–1164, https://doi.org/10.1021/cs400068v

[230] K. Chen, W. Z. Li, Z. A. Zhou, Q. F. Huang, Y. Liu, Q. Y. Duan, Hydroxyl groups attached to Co^{2+} on the surface of Co_3O_4: A promising structure for propane catalytic oxidation, Catal, Sci. Technol. 10 (2020) 2573–2582, https://doi.org/10.1039/D0CY00265H

[231] Z. Liu, L. J. Cheng, J. Zeng, X. Hu, S. Y. Zhangxue, S. L. Yuan, Q. F. Bo, B. Zhang, Y. Jiang, Boosting catalytic oxidation of propane over mixed-phase CoO-Co_3O_4 nanoparticles: Effect of CoO, Chem. Phys. 540 (2021) 11098, https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110984

[232] M. Luo, Y. Cheng, X. Peng, W. Pan, Copper modified manganese oxide with tunnel structure as efficient catalyst for low-temperature catalytic combustion of toluene, Chem. Eng. J. 369 (2019) 758-765, https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.056

[233] P. Xu, Z. Wu, J. Deng, Y. Liu, S. Xie, G. Guo, H. Dai, Catalytic performance enhancement by alloying Pd with Pt on ordered mesoporous manganese oxide for methane combustion, Chin. J. Catal. 38 (2017) 92-105, https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62567-6

[234] M. E. Bridge, R. M. Lambert, Oxygen chemisorption, surface oxidation, and the oxidation of carbon monoxide on cobalt (0001), Surf. Sci. 82 (1979) 413-424, https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90199-7

[235] F. F. Ma, S. H. Ma, Z. Y. Jiao, X. Q. Dai, Adsorption and decomposition of H_2O on cobalt surfaces: A DFT study, Appl. Surf. Sci. 384 (2016) 10–17, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.019

[236] C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J. N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, H. H. Kung, On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al_2O_3, Appl. Catal. A: Gen. 243 (2003) 15–24, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00533-1

[237] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, Nature of the active site for CO oxidation on highly active $Au/\gamma\text{-}Al_2O_3$, Appl. Catal. A Gen. 232 (2002) 159-168, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00092-3

[238] Y. W. Chen, H. J. Chen, D. S. Lee, $Au/Co_3O_4–TiO_2$ catalysts for preferential oxidation of CO in H_2 stream, J. Mol. Catal. A: Chem. 363 (2012) 470–480, https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.027

[239] S. Kandula, P. Jeevanandam, A facile synthetic approach for $SiO_2@Co_3O_4$ core–shell nanorattles with enhanced peroxidase-like activity**,** RSC Adv. 5 (2015) 5295–5306, https://doi.org/10.1039/C4RA12596G

[240] B. Richa, K. Shakeel, A. Naseem, Investigation of structural, optical and electrical properties of Co_3O_4 nanoparticles, A.I.P. Conf, Proc. 1953 (2018) 030034, https://doi.org/10.1063/1.5032369

[241] M. G. Blaber, M.D. Arnold, M.J. Ford, A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 143201, DOI: 10.1088/0953-8984/22/14/143201

[242] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Marago, M.A. Lati, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, J. Phys. Condens. Matter 29 (2017) 203002, DOI:10.1088/1361-648X/aa60f3

[243] B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne, R.J. Behm, Kinetics, mechanism, and the influence of H_2 on the CO oxidation reaction on a Au/TiO_2 catalyst, J. Catal. 224 (2004) 449–462, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.036

[244] L. Piccolo, H. Daly, A. Valcarcel, F.C. Meunier, Promotional effect of H_2 on CO oxidation over Au/TiO_2 studied by operando infrared spectroscopy, Appl. Catal. B: Env. 86 (2009) 190–195, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.08.011

[245] M. A. Centeno, K. Hadjiivanov, T. Venkov, H. Klimev, J.A. Odriozola, Comparative study of Au/Al_2O_3 and $Au/CeO_2\text{-}Al_2O_3$ catalysts, J. Mol. Catal. A: Chem. 252 (2006) 142–149, https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.056

[246] M. C. Kung, R.J. Davis, H.H. Kung, Understanding Au-Catalyzed Low-Temperature CO Oxidation**,** J. Phys. Chem. C 111 (2007) 11767–11775, https://doi.org/10.1021/jp072102i

[247] A. Leba, T. Davran-Candan, Z.I. Önsan, R. Yildirim, DRIFTS study of selective CO oxidation over $Au/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst, Catal. Commun. 29 (2012) 6–10, https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.09.010

[248] F. Boccuzzi, A. Chorino, Stud. Chemisorption and catalytic properties of gold nanoparticles on different oxides: electronic or structural effects?, Surf. Sci. Catal. 140 (2001) 77, http://hdl.handle.net/2318/116067

[249] D. A. Panayotov, J.R. Morris, Surface chemistry of Au/TiO_2: Thermally and photolytically activated reactions, Surf. Sci. Rep. 71 (2016) 77–271, https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.002

[250] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, Well-Defined Negatively Charged Gold Carbonyls on Au/SiO_2, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 21273–21282, https://doi.org/10.1021/jp2070562

[251] M. C. Raphulu, J. McPherson, E. van der Lingen, J.A. Anderson, M.S. Scurrell, Investigation of the active site and the mode of Au/TiO_2 catalyst deactivation using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), Gold Bull. 43 (2010) 334-344, https://doi.org/10.1007/BF03215005

[252] S. Gaur, H. Wu, G.G. Stanley, K. More, C.S.S.R. Kumar, J.J. Spivey, CO oxidation studies over cluster-derived Au/TiO_2 and AURO*lite*™ Au/TiO_2 catalysts using DRIFTS, Catal. Today 208 (2013) 72–81, https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.029

[253] M. R. Morales, B. P. Barbero, L. E. Cadus, Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts, Appl. Catal. B: Environ. 74 (2007) 1–10, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.008

[254] I. Yuranov, N. Dunand, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: preparation, characterization and activity in propane total oxidation, Appl. Catal. B: Environ. 36 (2002) 183–191, https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00302-2

[255] V. V. Kaichev, D. Teschner, A. A. Saraev, S. S. Kosolobov, A. Y. Gladky, I. P. Prosvirin, N. A. Rudina, A. B. Ayupov, R. Blume, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, A.V. Latyshev, V. I. Bukhtiyarov, Evolution of self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of propane over a nickel foil, J. Catal. 334 (2016) 23–33, https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.009

[256] H. Wu, V. La Parola, G. Pantaleo, F. Puleo, A. M. Venezia, L. F. Liotta, Ni-based catalysts for low temperature methane steam reforming: recent results on Ni-Au and comparison with other bi-metallic systems, Catalysts 3 (2013) 563-583, https://doi.org/10.3390/catal3020563

[257] M. Comotti, W. C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, F. Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 917-924, https://doi.org/10.1021/ja0561441

[258] A. Wolf, F. Schüth, A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts, Appl. Catal. A: Gen. 226 (2002) 1-13, https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00772-4

[259] R. Ferrando, Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles, J. Phys.: Condens. Matter, *27* (2014) 013003, https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/27/1/013003/meta

[260] G. Zhou, H. Liu, K. Cui, A. Jia, G. Hu, Z. Jiao, X. Zhang, Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO_2 catalyst in CO_2 methanation. Appl. Surf. Sci. 383 (2016) 248-252, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.180

[261] M. Ding, J. Tu, Q. Zhang, W. Wang, N. Tsubaki, T. Wang, L. Ma, Enhancement of methanation of bio syngas over CeO_2-modified Ni/Al_2O_3 catalysts, GCB 85 (2016) 12-17, https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.025

[262] Y. H. Lee, J. Y. Ahn, D. D. Nguyen, S. W. Chang, S. S. Kim, S. M. Lee, Role of oxide support in Ni based catalysts for CO_2 methanation, RSC advances 11(2021) 17648-17657, https://doi.org/10.1039/D1RA02327F

[263] D. A. Panayotov, J. R. Morris, Surface chemistry of Au/TiO_2: Thermally and photolytically activated reactions, Surf. Sci. Rep. 71 (2016) 77-271, https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.002

[264] A. Bandara, S. Dobashi, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, K. Domen, S. S. Kano. Adsorption of CO and NO on NiO (111) Ni (111) surface studied by infrared-visible sum frequency generation spectroscopy, Surf. Sci. 387 (1997) 312-319, https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00366-X

[265] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, Adv. Catal. 47 (2002) 307-511, https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3

[266] M. Takeuchi, L. Bertinetti, G. Martra, S. Coluccia, M. Anpo, States of H_2O adsorbed on oxides: An investigation by near and mid infrared spectroscopy, Appl. Catal. A Gen. 307 (2006) 13-20, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.002

[267] Y. Lyu, J. Xu, S. Chen, S. Wang, X. Liu, X. Simultaneous catalytic oxidation of toluene and CO over Cu-V/Al-Ce catalysts: Physicochemical properties-activity relationship and simultaneous oxidation mechanism, J. Hazard. 466 (2024) 133507, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133507

[268] H. Liu, L. Liu, L. Wei, B. Chu, Z. Qin, G. Jin, B. Li, Preparation of three-dimensionally ordered macroporous MFe_2O_4 (M= Co, Ni, Cu) spinel catalyst and its simultaneous catalytic application in CO oxidation and NO+ CO reaction, Fuel, 272 (2020) 117738, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117738

[269] H. Wijnja, C. P. Schulthess, ATR–FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged γ-Al_2O_3/water interface, Spectrochim. Acta A 55 (1999) 861-872, https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00236-4

[270] J. A. Goldsmith, S. D. Ross, Factors affecting the infra-red spectra of planar anions with D3h symmetry—IV The vibrational spectra of some complex carbonates in the region 4000-400 cm^{-1}, Spectrochim. Acta A 24 (1968) 993-998, https://doi.org/10.1016/0584-8539(68)80120-5

[271] A. Bielański, J. Haber, Oxygen in catalysis on transition metal oxides. Catal. Rev. Sci. Eng. 19 (1979) 1-41, https://doi.org/10.1080/03602457908065099

[272] W. Huan, J. Li, J.Ji, M. Xing, In situ studies on ceria promoted cobalt oxide for CO oxidation. *Chinese J. Catal*. *40* (2019) 656-663, https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63282-1

[273] E. Genty, J. Brunet, C. Poupin, S. Ojala, S. Siffert, R. Cousin, Influence of CO addition on the toluene total oxidation over Co based mixed oxide catalysts, Appl Catal, B 247 (2019) 163-172, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.081

[274] S. Mo, Q. Zhang, Y. Sun, M. Zhang, J. Li, Q. Ren, Gaseous CO and toluene simultaneous catalytic oxidation over monolithic core–shell Co_3O_4-based hetero-structured catalysts, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 16197-16210, https://10.1039/c9ta03750k

[275] F. Bi, S. Ma, B. Gao, Y. Yang, L. Wang, F. Fei, Non-oxide supported Pt-metal-group catalysts for efficiently CO and toluene co-oxidation: difference in water resistance and degradation intermediates, Fuel 344 (2023) 128147, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128147

[276] N. Dong, M. Chen, Q. Ye, D. Zhang, H. Dai, An investigation on catalytic performance and reaction mechanisms of Fe/OMS-2 for the oxidation of carbon monoxide, ethyl acetate, and toluene, J. Environ. Sci. 112 (2022) 258–268, https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.009