

Arturo Sanz Marco

Defectos cristalinos y co-
catalizadores metálicos para la
hidrogenación fotocatalítica de
CO₂

Director/es

Santamaría Ramiro, Jesús Marcos
Balas Nieto, Francisco

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**DEFECTOS CRISTALINOS Y CO-CATALIZADORES
METÁLICOS PARA LA HIDROGENACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE CO₂**

Autor

Arturo Sanz Marco

Director/es

Santamaría Ramiro, Jesús Marcos
Balas Nieto, Francisco

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2024



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

Defectos cristalinos y co-catalizadores metálicos
para la hidrogenación fotocatalítica de CO₂

Autor

Arturo Sanz Marco

Director/es

Jesús Santamaría Ramiro

Francisco Balas Nieto

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
Zaragoza, 2023

El Doctor **Jesús Santamaría Ramiro** y el Doctor **Francisco Balas Nieto**, Profesores Titulares del *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente* de la Universidad de Zaragoza, y miembros del grupo *Nanostructured Films and Particles* (NFP) del *Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón* (INMA),

INFORMAN

Que la presente memoria titulada:

“Defectos cristalinos y co-catalizadores metálicos para la hidrogenación fotocatalítica de CO₂”

Ha sido realizada por **Arturo Sanz Marco** bajo su dirección en el *Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón* (INMA), autorizando su presentación.

Firman este certificado en Zaragoza, en noviembre de 2023

Fdo. Jesús Santamaría Ramiro

Fdo. Francisco Balas Nieto



***No tiene mucha ciencia la vida,
si no dale que te pego***

Amparo Marco Galiana

Resumen y esquema de la Tesis

El presente trabajo se ha realizado en el **Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA)**, dentro del grupo **Nanostructured Films and Particles (NFP)** perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. La investigación ha abarcado un periodo de 5 años (2018-2023) bajo la dirección del Profesor Jesús Santamaría Ramiro y el Profesor Francisco Balas Nieto y gracias a una **ayuda para contratos predoctorales para la formación de doctores del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (BES-2017-082267)**.

En esta tesis doctoral se investiga el desarrollo y utilización de materiales con propiedades catalíticas y fotocatalíticas basados en óxido de titanio (TiO_2) y en oxosulfuro de molibdeno (MoO_xS_y) aplicados en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono (CO_2).

La emisión continuada e indiscriminada de CO_2 a la atmósfera durante las últimas décadas ha sido la principal causa del calentamiento global. La hidrogenación fotocatalítica de CO_2 para la obtención de hidrocarburos supone una estrategia de alto interés, ya que permitiría la obtención de hidrocarburos a partir de un aporte energético libre de emisiones y sostenible. Por esta razón esta Tesis doctoral se dedica al desarrollo de fotocatalizadores capaces de acelerar la hidrogenación de CO_2 en el rango visible e infrarrojo del espectro de emisión solar. Para cumplir este objetivo se han estudiado distintas estrategias de síntesis y/o modificación de los catalizadores, como la deposición de co-catalizadores metálicos sobre su superficie, la generación de defectos cristalinos y la síntesis de heterouniones.

La memoria se divide en seis capítulos:

- En el Capítulo 1 se introduce el problema de las emisiones de CO_2 , se explican los fundamentos básicos de la fotocatálisis, el uso de TiO_2 y el MoO_xS_y como fotocatalizadores y se explican las estrategias empleadas para mejorar su actividad fotocatalítica.
- En el Capítulo 2 se describen los procedimientos de síntesis de fotocatalizadores, los protocolos de caracterización en condiciones *In Situ* y *Operando* empleado y se describe el sistema experimental utilizado para la evaluación de actividad catalítica y fotocatalítica.
- En el Capítulo 3 se investiga la deposición de co-catalizadores metálicos sobre la superficie del TiO_2 , sus actividades fotocatalíticas y catalíticas y sus mecanismos de hidrogenación de CO_2 .
- El Capítulo 4 trata sobre la síntesis hidrotermal de MoO_xS_y y la evaluación de los efectos de la deposición de Ni sobre su superficie en la actividad fotocatalítica.

- En el Capítulo 5 se optimiza las condiciones de síntesis de heterouniones de TiO_2 y MoO_xS_y para expandir la respuesta fotocatalítica del TiO_2 al rango visible. Por último, se estudia el efecto de la deposición de co-catalizadores metálicos en la superficie de estas heterouniones buscando mejorar la actividad fotocatalítica.
- Por último, el Capítulo 6 contiene las conclusiones generales de esta tesis y propone posibles líneas de investigación para continuar con este trabajo.

Abstract and Thesis outline

This work has been performed in the **Institute of Nanoscience and Materials of Aragon (INMA)**, within the **Nanostructured Films and Particles (NFP)** group belonging to the Department of Chemical Engineering and Environmental Technologies at the University of Zaragoza. The research has spanned a period of 5 years (2018-2023) under the direction of Professor Jesús Santamaría Ramiro and Professor Francisco Balas Nieto, thanks to a **grant for predoctoral contracts for the training of doctoral students from the Ministry of Science, Innovation, and Universities (BES-2017-082267)**.

This doctoral thesis investigates the development and use of materials with catalytic and photocatalytic properties based on titanium oxide (TiO_2) and molybdenum oxosulfide (MoO_xS_y) applied in the hydrogenation reaction of carbon dioxide (CO_2).

The continuous and indiscriminate emission of CO_2 into the atmosphere over the last decades has been the main cause of global warming. The photocatalytic hydrogenation of CO_2 for the production of hydrocarbons represents a highly interesting strategy since it would allow the production of hydrocarbons from an emissions-free and sustainable energy source. For this reason, this doctoral thesis is dedicated to the development of photocatalysts capable of accelerating the hydrogenation of CO_2 in the visible and infrared range of the solar emission spectrum. To achieve this goal, various synthesis and/or modification strategies of the catalysts have been studied, such as the deposition of metal co-catalysts on their surface, the generation of crystal defects, and the synthesis of heterojunctions.

The thesis is divided into six chapters:

- In Chapter 1, the issue of CO_2 emissions is introduced, covering the basic principles of photocatalysis, the use of TiO_2 and MoO_xS_y as photocatalysts, and the strategies employed to enhance their photocatalytic activity.
- Chapter 2 describes the synthesis procedures for photocatalysts, the characterization protocols under In Situ and Operando conditions, and details the experimental system used for evaluating catalytic and photocatalytic activity.

- Chapter 3 investigates the deposition of metal co-catalysts on the surface of TiO_2 , their photocatalytic and catalytic activities, and their mechanisms in the hydrogenation of CO_2 .
- Chapter 4 focuses on the hydrothermal synthesis of MoO_xS_y and evaluates the effects of Ni deposition on its surface in photocatalytic activity.
- Chapter 5 optimizes the synthesis conditions of heterojunctions between TiO_2 and MoO_xS_y to extend the photocatalytic response of TiO_2 to the visible range. Finally, the effect of the deposition of metal co-catalysts on the surface of these heterojunctions is studied to enhance photocatalytic activity.
- Lastly, Chapter 6 presents the general conclusions of this thesis and suggests possible research directions to continue this work.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi director Francisco Balas la oportunidad de realizar esta tesis, la orientación y el apoyo constante durante estos años. Muchas gracias por toda la ayuda y el buen humor con el que me has atendido siempre. Pero, sobre todo, gracias por tus visitas a pie de planta y por elegir a otros compañeros a los que copiar el look.

A mi director Jesús Santamaría, agradecerle también la oportunidad de realizar esta tesis, por ayudarme a sacar el mayor partido a mi trabajo y mejorar como investigador día a día y reunión tras reunión. También agradecerle a José Luis y a Víctor Sebastián por su apoyo e interés estos años. Y no puedo olvidarme de los demás profesores del grupo NFP, Reyes, Silvia, Pilar Pina, Pilar Lobera, Maria y Emilio, por la ayuda, el feedback y todo lo aprendido.

Sería imposible no agradecerle a Nuria Navascués toda la ayuda y compañía que nos da. Cuando estuviste de baja creo que solo vimos la punta del iceberg de lo que haces por nosotros. Gracias por animarnos siempre en el laboratorio, incitarnos a poner música y por tus repentinos bailes. Eres una estrella.

Muchas gracias al personal de administración y servicios, sin los que esta tesis habría sido imposible a nivel burocrático y técnico. Especialmente a Marta Giménez por estar siempre atenta y evitar una hecatombe oficinesca.

Gracias a todos mis compañeros de aventuras científicas. A Carlos Bueno, si no fuera por ti, aún estaría peleándome con el cromatógrafo. A mis compañeros de la *Vieja Guardia* Marta, Fer, Roby, Diego, Bea, Cris, Isabel y Ainhoa por acogerme y ayudarme a soportar esos primeros años (y por todas las Oktober vividas y por vivir). A los compañeros de la *Nueva Guardia* Javi, Nacho, Raúl, Sergio, Isabel, Ángeles, Ramiro, Fatou, el *otro* Javi y a todos los demás. Pronto seréis la *Vieja Guardia*, cuánto antes lo aceptéis, mejor.

Quisiera hacer un agradecimiento especial a Laura Gabriela, por todas las risas y los tacos, a Kissia por los puñetazos en la cara y como no, a mis compañeros *Supernenas* Cristóbal y Guillermo, que por fin conseguimos romper la maldición.

A toda mi gente de Valencia, Javi, Marina, Roy, Marta P., Ricardo, Eva, Enrique, Sara, Kek, Marta C., Alberto y Pablo; muchas gracias por estar ahí siempre, por las visitas y por todo lo que hemos vivido juntos. No podría soñar con un mejor grupo de amigos.

A Sediles, Andrés, Silvia, Andrea, Pablo, Eva, Sofía y Alfredo, mis queridos *Periodistas*, por acogerme, enseñarme la Zaragoza que tanto adoro y las maravillosas vacaciones que suenan a Shrek y Star Wars.

Para ir terminando, gracias a mis padres, Amparo, Arturo y Carmen, por convertirme en la persona que soy hoy en día y por animarme siempre a hacer lo que he considerado mejor para mí. A las mejores hermanas que podría tener, María y Carmen. A mi abuela Amparo por su cariño incondicional. Y a todos los demás miembros de mi familia. Os quiero.

Por último, gracias a Iris por reaparecer en mi vida. Gracias por ser tan maravillosa, por todas las tonterías, los viajes y las tonterías (ya sé que ya lo he dicho, pero es que son muchas).

Índice

Resumen y esquema de la Tesis	i
Abstract and Thesis outline	ii
Agradecimientos	iv
Índice	vii
Capítulo 1. Introducción y objetivos	1
1.1. La problemática del dióxido de carbono (CO ₂).....	1
1.1.1. El CO ₂ como gas de efecto invernadero	1
1.1.2. Estrategias para reducir la concentración de CO ₂ en la atmosfera	2
1.2. Fundamentos de la fotocatalisis	4
1.3. Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica.....	6
1.3.1. Co-catalizadores metálicos en superficie	7
1.3.2. Heterouniones de semiconductores	8
1.3.3. Defectos cristalinos.....	10
1.4. Materiales fotocatalíticos	11
1.4.1. Dióxido de titanio (TiO ₂)	11
1.4.2. Oxo-sulfuro de molibdeno (MoO _x S _y).....	12
1.5. Diodos emisores de luz (LEDs) como fuente de iluminación.....	14
1.6. Objetivos	15
Capítulo 2. Metodología	17
2.1. Síntesis de materiales.....	17
2.1.1. Síntesis por deposición foto-asistida de co-catalizadores metálicos nanoestructurados en superficie de soportes semiconductores.....	17
2.1.2. Síntesis hidrotermal de oxo-sulfuro de molibdeno amorfo	23
2.1.3. Síntesis mediante molienda de alta energía con molino de bolas de heterouniones de MoO _x S _y y TiO ₂	26
2.2. Caracterización <i>In Situ</i> y <i>Operando</i>	28

2.2.1. Caracterización en condiciones <i>In Situ</i> por Resonancia Electrónica Paramagnética	28
2.2.2. Caracterización en condiciones <i>Operando</i> mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Infrarrojos por Transformada de Fourier	31
2.3. Descripción del sistema experimental para ensayos catalíticos y fotocatalíticos	32
2.3.1. Descripción del sistema experimental	32
2.3.2. Operación del sistema experimental.....	36
Capítulo 3. Fotocatalizadores basados en TiO₂.....	39
3.1. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición foto-asistida simultánea de Ni y Co sobre TiO ₂	39
3.1.1. Caracterización de Co:Ni-TiO ₂ X:Y	39
3.1.2. Ensayos fotocatalíticos de TiO ₂ y Co:Ni-TiO ₂	43
3.2. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición foto-asistida de Ru sobre TiO ₂ y Ru sobre Ni-TiO ₂	44
3.2.1. Caracterización de Ru-TiO ₂ y Ru:Ni-TiO ₂	44
3.2.2. Ensayos fotocatalíticos con Ni-TiO ₂ , Ru-TiO ₂ y Ru:Ni-TiO ₂	50
3.2.3. Análisis <i>operando</i> DRIFTS del proceso catalítico.....	55
3.3. Conclusiones	61
Capítulo 4. Fotocatalizadores basados en MoO_xS_y.....	63
4.1. Síntesis hidrotermal de oxo-sulfuro de molibdeno	63
4.2. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición foto-asistida simultánea de Ni y Co sobre MoO _x S _y	65
4.2.1. Caracterización de los materiales Co:Ni-MoO _x S _y X:Y	65
4.2.2. Ensayos fotocatalíticos de Co:Ni-MoO _x S _y X:Y	66
4.3. Evolución de los fotocatalizadores MoO _x S _y y Ni-MoO _x S _y durante los ensayos fotocatalíticos	69
4.3.1. Evolución de la estructura cristalina	69
4.3.2. Química superficial de los catalizadores: análisis XPS.....	71
4.3.4. Evolución del estado de oxidación: espectroscopia EPR <i>in situ</i>	73

4.3.5. Análisis <i>operando</i> DRIFTS del proceso catalítico.....	75
4.4. Conclusiones	80
Capítulo 5. Fotocatalizadores basados en MoO_xS_y:TiO₂.....	81
5.1. Síntesis mecanoquímica de heterouniones MoO _x S _y :TiO ₂	81
5.1.1. Caracterización de X% MoO _x S _y :TiO ₂	81
5.1.2. Ensayos fotocatalíticos de X% MoO _x S _y :TiO ₂	89
5.2. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición foto-asistida de Ni y Ru sobre 9% MoO _x S _y :TiO ₂	93
5.2.1. Caracterización de Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9%.....	93
5.2.2. Ensayos fotocatalíticos de Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9%	102
5.2.3. Análisis <i>operando</i> DRIFTS del proceso catalítico.....	106
5.3. Conclusiones.	116
Capítulo 6. Conclusiones y trabajo futuro.....	119
6.1. Conclusiones generales.....	119
6.2. Propuestas de trabajo futuro	120
Chapter 6. Conclusions and future work.....	121
6.1. General conclusions	121
6.2. Proposals for future work.....	122

Capítulo 1. Introducción y objetivos

1.1. La problemática del dióxido de carbono (CO₂)

Desde la revolución industrial, la principal fuente de energía de la humanidad ha sido la combustión de combustibles fósiles. Este proceso tiene como producto final el dióxido de carbono, gas de efecto invernadero que tras acumularse en la atmósfera es el principal causante del calentamiento global y el cambio climático.

1.1.1. El CO₂ como gas de efecto invernadero

Las condiciones climáticas en la Tierra dependen de la radiación solar y su interacción con la atmósfera y la superficie terrestre. En el esquema de la Figura 1.1 se representa como esta radiación atraviesa la atmósfera y es absorbida en forma de calor por la superficie terrestre. Este calor es reemitido al espacio, pero parte queda atrapado en la atmósfera debido a la presencia de gases de efecto invernadero. Estos gases son vitales para la vida en la Tierra, ya que sin estos una mayor proporción del calor recibido del sol se emitiría de nuevo al espacio y el planeta sería demasiado frío. Los principales gases de efecto invernadero son el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄) y el óxido nitroso (N₂O).

En los últimos ochocientos mil años, la concentración de CO₂ atmosférico ha oscilado entre las 172 y las 299 ppm. Sin embargo, desde la revolución industrial la concentración de este gas ha aumentado hasta alcanzar las 420 ppm [1]. Este fenómeno es debido a que la principal fuente de energía de la humanidad para el acelerado desarrollo de los últimos siglos han sido los combustibles fósiles. El desarrollo industrial, el uso de los medios de transporte y el aumento de la demanda energética global con una clara dependencia de estos combustibles ha supuesto un crecimiento constante de las emisiones de CO₂ en las últimas décadas, y el consiguiente aumento de la concentración de este gas en la atmósfera, provocando una retención mayor del calor recibido por el sol y un aumento de la temperatura media global como consecuencia última. En la Figura 1-1 se puede apreciar la relación entre la concentración de CO₂ atmosférico y el aumento en la temperatura media global con respecto a la temperatura media del siglo XX registradas desde 1960 y 2022 [1]. A este fenómeno se le conoce como calentamiento global y supone una seria amenaza para la humanidad.

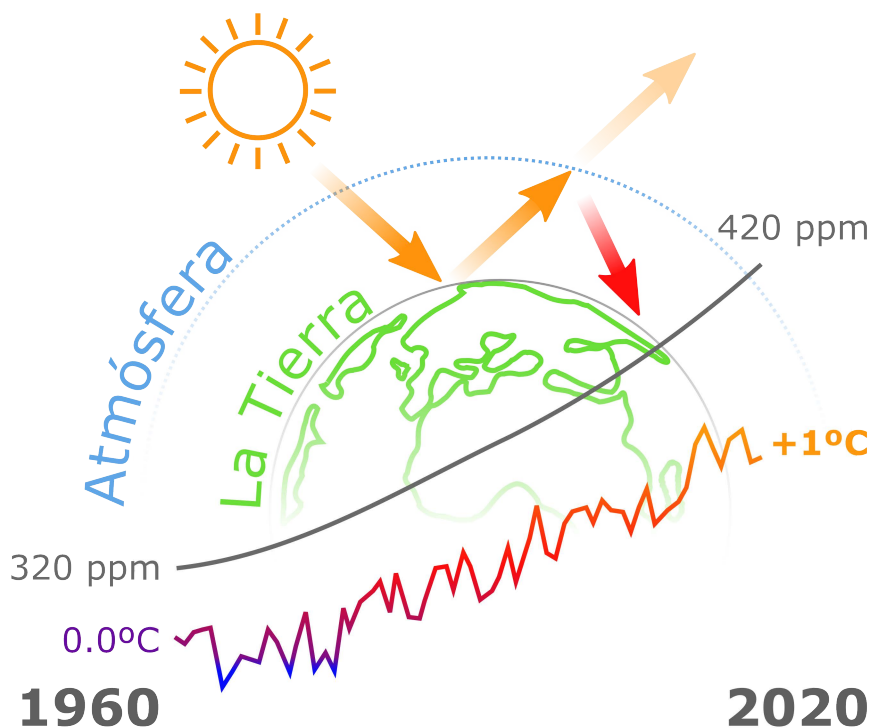


Figura 1-1. Esquema en el que se representa como la radiación solar recibida por la superficie de la Tierra es reemitida a espacio y parte de esta es retenida debido a la presencia de gases de efecto invernadero. También se representa la variación de la concentración de CO₂ en la atmósfera (línea gris) y de la temperatura media global desde 1960 hasta 2020 (línea azul-naranja).

1.1.2. Estrategias para reducir la concentración de CO₂ en la atmosfera

Las previsiones actuales estiman que la población mundial alcanzará los 8600 millones de personas en 2030 y que la demanda de energía eléctrica aumentará aproximadamente un 75% para 2050 [2,3]. Aunque la tendencia de los últimos años es hacia el aumento de la contribución de las energías renovables, aún a día de hoy los combustibles fósiles suponen el 80% de las fuentes primarias de energía, por lo que se sigue emitiendo una enorme cantidad de CO₂ a la atmósfera (aproximadamente 40 GTm de CO₂ en 2020) y es previsible que el aumento continúe en un marco de crecimiento de la demanda energética, a pesar de la mayor contribución de las renovables. En las últimas décadas, se ha despertado el necesario interés en mitigar los efectos cambio climático, lo que implica un esfuerzo combinado en reducir las emisiones de CO₂ y en desarrollar procesos mediante los cuales utilizar dicho gas como materia prima para producir productos químicos industriales y/o combustibles basados en hidrocarburos. Esta segunda estrategia consiste en crear un ciclo neutro del dióxido de carbono que se esquematiza en la Figura 1-2.

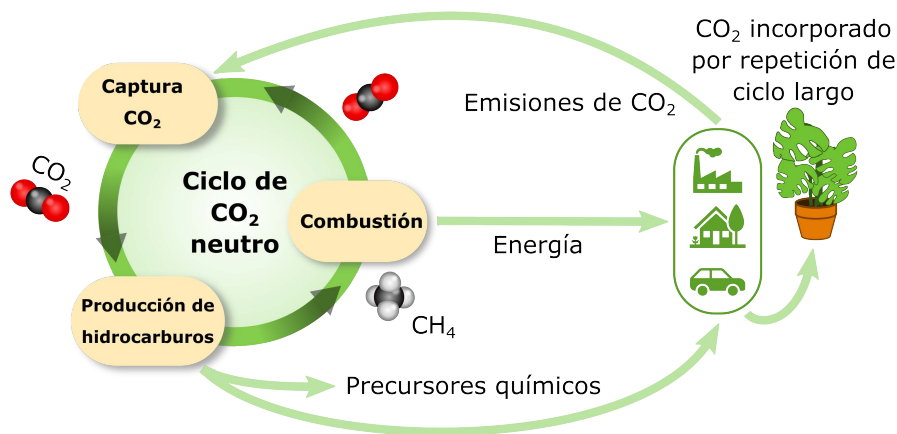


Figura 1-2. Esquema del ciclo neutro de CO₂ en el que se muestran las principales etapas: la combustión de hidrocarburos produce la emisión de CO₂, la captura de este gas y su uso como materia prima para la producción de precursores químicos industriales o hidrocarburos.

Las distintas estrategias destinadas a la mitigación del cambio climático pueden clasificarse en tres categorías principales [4]:

- **Tecnologías de mitigación convencional**

En esta categoría se incluyen tecnologías de descarbonización y técnicas que reduzcan las emisiones de CO₂ tanto en los puntos de suministro como de consumo energético. En esta categoría se incluyen las energías renovables, la energía nuclear, la sustitución de combustibles por otros menos perjudiciales, la mejora de la eficiencia energética para reducir el consumo y la captura de CO₂ en los focos de emisión y su posterior almacenamiento y uso [5–8].

- **Tecnologías de geoingeniería**

El objetivo de estas tecnologías es detener el aumento de la temperatura global e incluso revertirlo mediante el control del balance de radiación solar recibida y reemitida al espacio. Algunos ejemplos de estas propuestas incluyen la inyección de aerosoles de partículas reflectivas en la atmósfera, el *marine sky brightening* que consiste en la inyección de agua marina a las nubes para aumentar su reflexividad mediante la presencia de sales, o la puesta en órbita de espejos de gran tamaño que reduzcan la radiación solar que llega a la superficie. Estas tecnologías, además de la dificultad de su implementación, presentan dos problemas principales. El primero es que no implican la estabilización o la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera y el segundo consiste en el impacto negativo que puede tener la reducción de la radiación solar que alcanza la superficie terrestre, lo que, por ejemplo, reduciría la producción de energía termosolar o fotovoltaica [9–12].

- **Tecnologías de emisiones negativas**

Esta categoría engloba tecnologías en desarrollo que tienen el objetivo de capturar el CO₂ presente en la atmósfera para su posterior almacenamiento y/o utilización.

Hay que destacar que para conseguir reducir la concentración de CO₂ estas tecnologías se plantean como complementarias a las técnicas de descarbonización y tecnologías de mitigación convencionales. Algunos ejemplos de estas estrategias son el almacenamiento geológico, la inyección marina, la forestación y reforestación; el empleo de biomasa, el biocarbón o la fertilización de los océanos para provocar la proliferación de algas y aumentar su actividad biológica [13–16]. También se incluirían en esta categoría las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono directa del aire o DACCS (del inglés *Direct Air Carbon Capture and Storage*) que consiste en la separación del CO₂ presente en la atmósfera utilizando distintos sustratos absorbentes o adsorbentes o membranas de separación [17,18].

Por otro lado, el CO₂ capturado puede utilizarse como materia prima para la síntesis de productos químicos industriales o para sintetizar hidrocarburos combustibles. En este último caso, el CO₂ debe someterse a un procedimiento de reducción química. Este proceso no es sencillo debido a que el CO₂ es una molécula relativamente inerte y muy estable ($\Delta G^\circ = -400$ kJ/mol), por lo que se requiere un considerable aporte energético y la presencia de un catalizador [19]. Aunque la catálisis térmica convencional se ha desarrollado notablemente en los últimos años, sigue siendo un proceso que requiere temperaturas y presiones relativamente altas para romper el doble enlace C=O [20–23], lo que limita su implementación a gran escala debido al alto consumo energético del proceso y a las emisiones de gases de efecto invernadero que esto supone. Otras alternativas a la catálisis térmica convencional que están siendo investigadas actualmente son el uso de microreactores de membrana, reactores de microondas, electrocatálisis o la fotoelectrocatalisis [24–27].

La necesidad de conseguir un aporte energético libre de emisiones y sostenible para la reducción de CO₂ hace que la fotocatalisis sea una opción muy interesante. Emplear la excitación fotónica del material adecuado mediante la absorción de fotones, abre la puerta a la utilización de la irradiación solar como fuente limpia de emisiones y sostenible como aporte energético [19,28–30]. Es por esta razón que esta Tesis investiga la fotocatalisis aplicada a la hidrogenación de CO₂. A continuación, se discuten los fundamentos de los procesos fotocatalíticos y las distintas estrategias estudiadas en este trabajo para mejorar su actividad.

1.2. Fundamentos de la fotocatalisis

En un proceso fotocatalítico se acelera una reacción química gracias al aporte energético de la radiación lumínica. Esta radiación lumínica es absorbida en la mayoría de los casos por un material semiconductor, en el que los fotones inciden en los electrones presentes en los niveles energéticos ocupados más altos, o banda de valencia, para ser promovidos a los niveles energéticos no ocupados más bajos o banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. A este electrón fotoexcitado y al hueco que deja se les llama par electrón-hueco (e⁻/h⁺) o portadores

de carga o excitón. Una vez generados estos portadores de carga pueden migrar a la superficie del semiconductor, donde los electrones y huecos participan en reacciones de reducción y oxidación de las especies adsorbidas presentes en el medio, respectivamente [31,32]. En el esquema de la Figura 1-3 se muestran estos procesos.

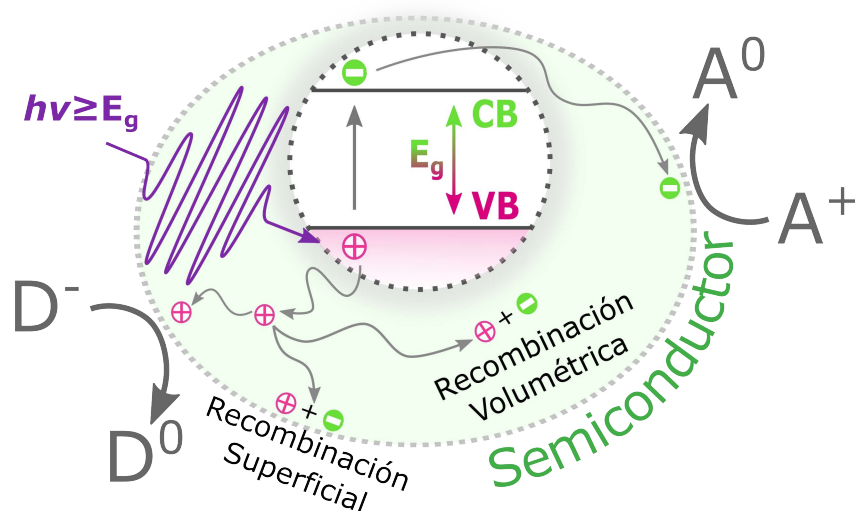


Figura 1-3. Esquema de un proceso fotocatalítico. Tras la formación de un par e^-/h^+ mediante la absorción de un fotón, y la separación de los portadores de carga, estos podrán recombinarse o migrar a la superficie para acelerar reacciones redox.

Las etapas de un proceso fotocatalítico y las condiciones que deben cumplirse para que este ocurra son las siguientes [30–34]:

1. Inicialmente, el material semiconductor tiene que absorber un fotón con suficiente energía para que un electrón supere la diferencia energética existente entre la banda de conducción y la banda de valencia. A esta diferencia se la conoce como *band gap* (E_g). Por lo tanto, la primera condición que debe cumplirse es que la energía de los fotones incidentes ($h\nu$) sea igual o mayor que el *band gap* del semiconductor empleado.
2. Una vez se ha excitado el electrón, los portadores de carga del par e^-/h^+ tienen que migrar desde el interior del material hasta la superficie. Durante esta migración, parte de los electrones fotoexcitados volverán a su nivel energético original, ocupando un hueco disponible y liberando de nuevo la energía previamente absorbida. A este proceso se le denomina recombinación y según como se libere esta energía, se tratará de combinación radiativa (fotoluminiscencia) o no radiativa (calor). Como estos portadores de carga son los que aceleran las reacciones redox, la actividad fotocatalítica se ve notablemente afectada por la recombinación. Por tanto, para aumentar el rendimiento y la fotoactividad es necesario minimizar la recombinación.
3. Cuando llegan a la superficie del fotocatalizador, los portadores de carga pueden participar en reacciones de oxidación y/o reducción en el medio. Para

catalizar las reacciones de reducción, el potencial de la banda de conducción tendrá que ser más negativo que el potencial de reducción de la reacción deseada. Asimismo, para acelerar reacciones de oxidación, el potencial de la banda de valencia tendrá que ser más positivo que el potencial de oxidación. La posición relativa de las bandas de conducción y valencia con respecto a los potenciales redox afecta significativamente a la eficiencia del proceso fotocatalítico. Estas condiciones se muestran en el esquema de la Figura 1-4.

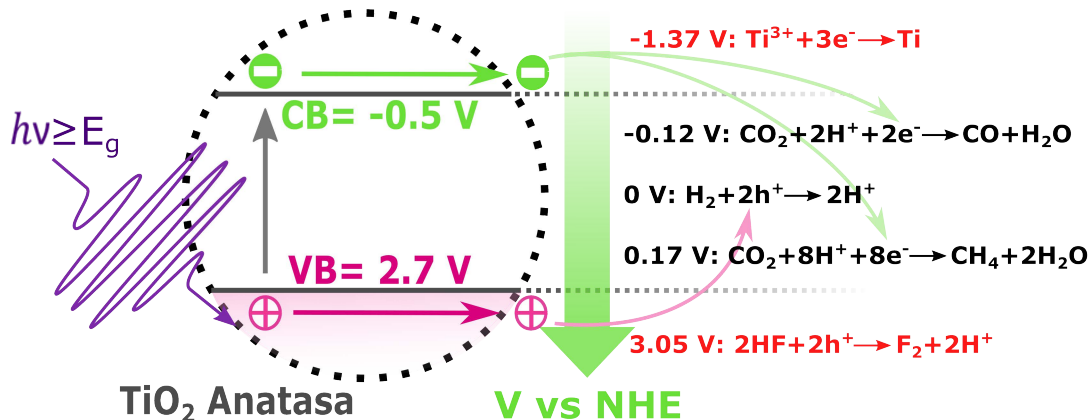


Figura 1-4. Esquema en el que se muestran ejemplos de reacciones de reducción y oxidación fotocatalíticas permitidas (en negro) y no permitidas (en rojo) por la posición relativa del potencial de reducción con respecto a las bandas de conducción y valencia de la fase cristalina anatasa del TiO_2 .

Para aumentar el rendimiento de nuestro proceso fotocatalítico es primordial reducir los procesos de recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Desgraciadamente, los tiempos característicos de estos procesos de recombinación son del orden de nanosegundos, mientras que los procesos de transferencia de carga a las especies adsorbidas y las consiguientes reacciones de oxidación y/o reducción ocurren en tiempos mayores, en el orden de microsegundos [35–37]. Para reducir los procesos de recombinación existen distintas estrategias de modificación de las propiedades electrónicas, físicas y químicas de los materiales semiconductores empleados [33,38,39].

1.3. Estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica

El rendimiento de un proceso fotocatalítico depende, principalmente, de la capacidad de absorción de luz del semiconductor, del tiempo que los portadores de carga se mantienen separados antes de recombinarse, de la posición de las bandas energéticas del semiconductor con respecto a los potenciales de reacción y de la capacidad de adsorber las especies que se quieren hacer reaccionar. Algunas de las estrategias empeladas para mejorar la actividad fotocatalítica son el uso de materiales soporte con estructura porosa para aumentar la superficie específica y

la capacidad de adsorción del fotocatalizador o el uso de fotosensibilizadores para aumentar la absorción de luz [40–42].

En este apartado, se detallan las estrategias que se han seguido en el desarrollo de esta tesis para aumentar la eficiencia de los fotocatalizadores estudiados en la reacción de hidrogenación de CO₂.

1.3.1. Co-catalizadores metálicos en superficie

Se denomina **co-catalizador** a compuestos químicos, generalmente depositados en la superficie del material semiconductor, cuya función principal es la de facilitar la separación de portadores de carga y ofrecer sitios activos para la interacción de estos con las especies adsorbidas [43,44]. De forma esquemática, cuando un metal está en contacto con un semiconductor, se forma una barrera energética en la interfase, conocida como barrera Schottky, que actúa como trampa para capturar portadores de carga. En el diagrama de la Figura 1-5, los huecos se mantienen en el semiconductor y los electrones que han conseguido migrar al metal se quedan atrapados debido a la barrera Schottky, lo que impide el retorno de estos portadores de carga al semiconductor. De esta manera se consigue reducir significativamente la recombinación de los pares e⁻/h⁺ [44–46].

Los co-catalizadores también pueden mejorar los procesos de adsorción y activación de las especies que reaccionan, ajustando la estructura atómica superficial o el ambiente de coordinación. Además, pueden mejorar la selectividad de los productos obtenidos aprovechando efectos de adsorción preferente de distintos intermedios de reacción [38,43,44,47,48].

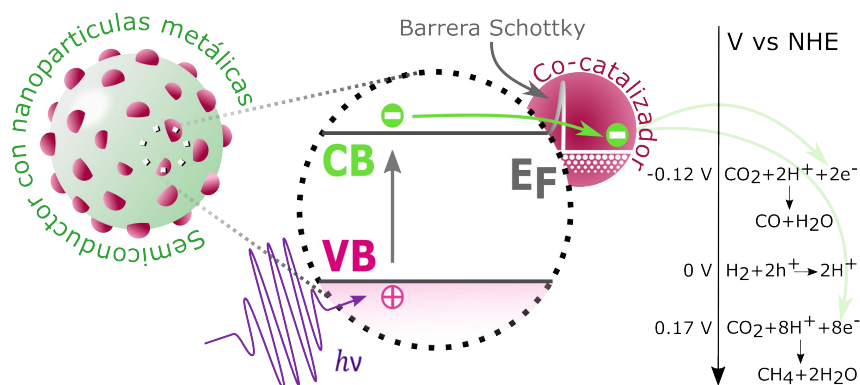


Figura 1-5. Esquema del proceso de separación de portadores de carga en un fotocatalizador con co-catalizador metálico en su superficie.

Por último, vale la pena dejar clara la diferencia entre co-catalizador y agente dopante. Un co-catalizador se deposita, ya sea como nanopartículas, clústeres o átomos aislados, sobre la superficie de un soporte semiconductor, pero no entra en la red cristalina de este último. Un agente dopante, sin embargo, es un elemento que no forma parte de la composición del soporte semiconductor y que se incluye en la estructura cristalina, ya sea durante la síntesis o con tratamientos posteriores.

Al incluirse en la red del semiconductor, altera su estructura electrónica, añadiendo niveles intermedios entre las capas de valencia y conducción del semiconductor y nuevos centros de adsorción [49–51]. En conclusión, la principal diferencia es que un agente dopante forma parte de la estructura cristalina del semiconductor en el que se basa el fotocatalizador y un co-catalizador está depositado en la superficie, sin incluirse en la estructura del semiconductor. Es necesario hacer esta aclaración, ya que en la bibliografía abundan los ejemplos que confunden ambos conceptos [52].

1.3.2. Heterouniones de semiconductores

Se define heterounión como la unión de dos o más materiales semiconductores con estructuras de banda diferentes, lo que puede llevar a diferentes alineamientos de bandas [45]. Existen tres tipos de heterouniones, que tienen en cuenta las posiciones relativas de las bandas CB y VB de los semiconductores que forman la heterounión. Si las bandas CB y VB del semiconductor 1 quedan comprendidas entre las respectivas bandas del semiconductor 2, tenemos una heterounión de tipo I. En una heterounión de tipo II una de las bandas CB o VB queda comprendida entre las bandas del semiconductor 2. Por último, si no hay solapamiento de los *band gap* de los semiconductores, se obtiene una heterounión de tipo III.

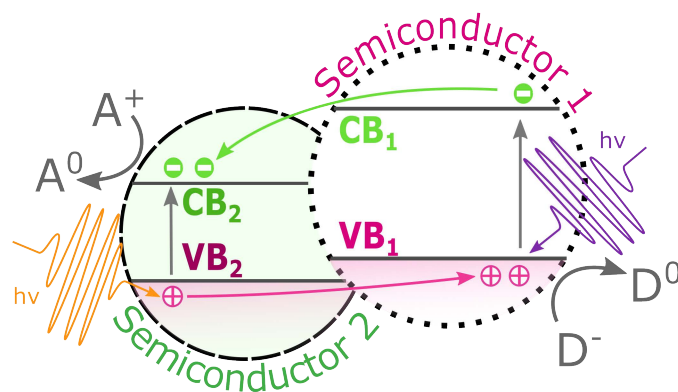


Figura 1-6. Esquema del proceso de fotoexcitación de pares e^-/h^+ y separación de cargas en una heterounión de tipo II.

En la Figura 1-6 se muestra el esquema de una heterounión de tipo II, el más apropiado para aplicaciones fotocatalíticas. En el ejemplo, las bandas de conducción y de valencia (CB_x y VB_x respectivamente) del semiconductor 1 están en potenciales más negativos que sus análogos del semiconductor 2. Por esta razón, los e^- fotoexcitados en el semiconductor 1 migrarán de la CB_1 a la CB_2 , mientras que los h^+ permanecerán en la VB_1 . Por el contrario, los e^- fotoexcitados en el semiconductor 2 permanecerán en la CB_2 mientras que los h^+ migrarán a la VB_1 . De esta manera se consigue maximizar la separación de portadores de carga y evitar la recombinación [45,53–56].

Otra de las ventajas que presentan las heterouniones como soporte fotocatalítico es la expansión de la respuesta lumínica de semiconductores de *band gap* amplio al unirse a otros semiconductores de *band gap* más reducido. Como se puede observar en la Figura 1.6, el semiconductor 2 tiene un *band gap* menor que el semiconductor 1, por lo que es capaz de absorber fotones de menor energía y aumentar así el rango de fotoactividad del fotocatalizador combinado [57-61].

En la Figura 1.7. se esquematizan las heterouniones de tipo I y III y los procesos de fotoexcitación de pares e^-/h^+ , los procesos de migración de portadores de carga y los posibles mecanismos de recombinación involucrados o favorecidos por estas heterouniones.

En una heterounión del tipo I, el semiconductor de *band gap* más reducido tiene la CB en niveles energéticos más positivos y la VB en potenciales más negativos que las respectivas bandas CB y VB del semiconductor de *band gap* más amplio. Con este alineamiento de bandas, en el semiconductor de *band gap* más reducido se concentran tanto portadores de carga positivos como negativos, favoreciendo la recombinación de cargas (en el caso de la Figura 1-7 se ha representado un mecanismo de recombinación radiativa) y consiguiendo el efecto contrario al deseado en una heterounión aplicada en fotocatalisis [54,55].

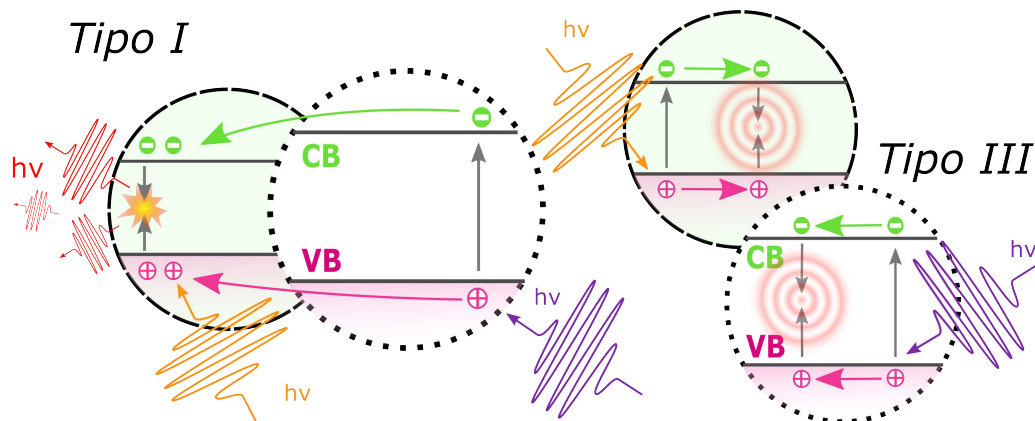


Figura 1-7. Esquema de heterouniones de tipo I y III en los que se puede observar el proceso de fotoexcitación de pares e^-/h^+ , la separación de cargas entre los dos materiales semiconductores y un mecanismo de recombinación radiativa en el caso del tipo I y de recombinación no radiativa en el tipo III.

Por último, en una heterounión de tipo III la diferencia entre los niveles energéticos de las bandas CB y VB de ambos semiconductores impide el solapamiento de estas bandas, por lo que no hay intercambio de portadores de carga entre semiconductores y la recombinación no se ve afectada. En la Figura 1.7. se ha representado un proceso de recombinación no radiativa, en el que la energía absorbida por el e^- se libera en forma de calor [54,55].

1.3.3. Defectos cristalinos

Los defectos cristalinos son, en términos generales, una interrupción de la estructura periódica de los átomos o moléculas que forman un material cristalino. La presencia de estos defectos cristalinos modifica las propiedades electrónicas, químicas e introduce niveles energéticos intermedios entre la banda de conducción y de valencia, lo que mejora la absorción de la luz de los materiales semiconductores [39,62]. Dependiendo de la dimensionalidad, se clasifican en defectos puntuales (0D), lineales (1D), planares (2D) o volumétricos (3D). En mayor detalle, los defectos puntuales se forman a partir de átomos que no forman parte de la red cristalina del material (dopado), que están situados en lugares incorrectos (defecto intersticial) o que simplemente no están presentes en su lugar (defecto vacante) [63].

Se ha mencionado anteriormente que la inclusión en la red cristalina de átomos que no forman parte de la estructura original del material se denomina dopaje. Dependiendo de la naturaleza de la banda de valencia del agente dopante, este puede donar electrones o huecos extra a la red cristalina, además de aumentar la absorción de luz a rangos mayores, reducir las ratios de recombinación de pares e^-/h^+ o acelerar la movilidad electrónica [62,64,65]. En el esquema de la Figura 1-8 se muestra un ejemplo de agente dopante tipo p (donante de huecos) en un cristal de anatasa de TiO_2 .

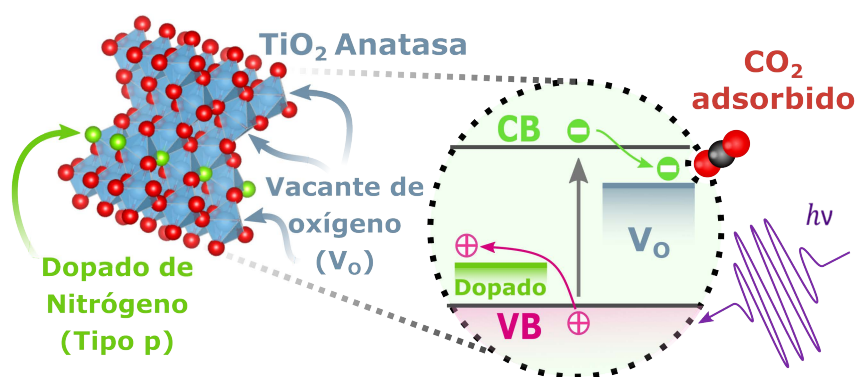


Figura 1-8. Esquema de defectos cristalinos puntuales de dopaje y vacante de oxígeno en un cristal de anatasa y los efectos que tienen sobre las propiedades electrónicas y físico-químicas del TiO_2 .

Por otra parte, los defectos de vacante se forman a partir de la extracción de un átomo de la red cristalina, alterando las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores. Por ejemplo, las vacantes de oxígeno (V_o) de un óxido semiconductor pueden inducir la formación de átomos metálicos con coordinación no saturada (CUS de las siglas en inglés de *coordinatively unsaturated sites*), creando sitios activos de alta concentración electrónica. Específicamente, estos átomos metálicos no saturados pueden aportar electrones de orbitales d que enlacen con orbitales de las especies que se quiere hacer reaccionar, aumentando así la quimisorción sobre el soporte fotocatalítico. Estos enlaces pueden promover la

transferencia de portadores de carga del fotocatalizador a las especies adsorbidas [63,66,67]. Específicamente en el campo de la hidrogenación de CO₂, se ha propuesto que las vacantes de oxígeno son centros activos para la extracción de oxígeno de las moléculas de CO₂ adsorbido, favoreciendo así la formación de CO [66,68].

1.4. Materiales fotocatalíticos

Muchos son los materiales semiconductores que se han empleado como fotocatalizadores en algún proceso químico concreto. En el presente trabajo, se ha centrado la investigación en diferentes composiciones de materiales que han demostrado su utilidad en el proceso de hidrogenación de CO₂. En concreto los soportes para el desarrollo de fotocatalizadores de hidrogenación de CO₂ fueron los siguientes materiales: el dióxido de titanio, debido a sus conocidas propiedades como fotocatalizador; el oxo-sulfuro de molibdeno como un material amorfo con un valor de *band gap* que permite la absorción de luz desde el infrarrojo y por último, la combinación de ambos en heterouniones basadas en MoO_xS_y:TiO₂.

1.4.1. Dióxido de titanio (TiO₂)

Desde que en el año 1972 Fujishima y Honda demostrasen que el potencial aplicado a una celda electroquímica de electrolisis de agua se reducía considerablemente al irradiar un electrodo de TiO₂ con luz ultravioleta [69], este se ha convertido en el óxido semiconductor de referencia en el campo de la fotocatalisis. En efecto, el TiO₂ es excelente para aplicaciones en fotocatalisis heterogénea debido a su elevado potencial de reducción, estabilidad química, elevada movilidad de portadores de carga, posición apropiada de sus bandas de conducción y de valencia; baja toxicidad y bajo coste [37,70,71]. Sin embargo, su elevado valor de *band gap* (≈ 3 eV) limita su respuesta fotocatalítica a la región ultravioleta del espectro de emisión solar. Por esta razón se ha dedicado gran cantidad de trabajo en estudiar estrategias para mejorar su actividad fotocatalítica en las últimas décadas, como el dopaje, la generación de defectos cristalinos o formar las heterouniones con otros materiales semiconductores, entre otras [72–75].

Las principales estructuras cristalinas del TiO₂ son la anatasa, el rutilo y la brookita. En la Figura 1-9 se muestra un esquema de las tres celdas cristalinas del TiO₂. La fase brookita es la menos estudiada debido a su complejidad de síntesis. Las fases anatasa y rutilo son las más estudiadas en aplicaciones fotocatalíticas, siendo la anatasa la más utilizada debido a su mejor separación de cargas y mayor porosidad; aunque es termodinámicamente menos estable que la fase rutilo [70,71].

Las fases rutilo y anatasa tienen las bandas de conducción y de valencia en niveles energéticos ligeramente distintos [76]. Esta diferencia de energías ayuda a la separación de cargas entre las distintas fases cristalinas del TiO₂, lo que hace que

las estructuras cristalinas polimórficas del TiO_2 presenten una recombinación de portadores de carga menor que sus contrapartes monomórficas [76,77], ayudando a la separación de portadores de carga forma similar a la ya explicada anteriormente para las heterouniones (Apartado 1.3.2). Cabe reseñar que las heterouniones son combinaciones de dos o más materiales semiconductores distintos, mientras que esta combinación se refiere a distintas estructuras cristalinas de un mismo material con posiciones de bandas energéticas diferentes se denomina homounión. El TiO_2 comercial Degussa P25 consiste en nanopartículas de entre 20 y 30 nm con una proporción anatasa-rutilo que oscila entre el 70-30% y el 80-20%, lo que lo hace muy interesante para aplicaciones fotocatalíticas [78,79]. Por este motivo se ha elegido el TiO_2 comercial Degussa P25 como soporte fotocatalizador sobre el cual estudiar distintas estrategias de mejora para la reacción de hidrogenación de CO_2 .

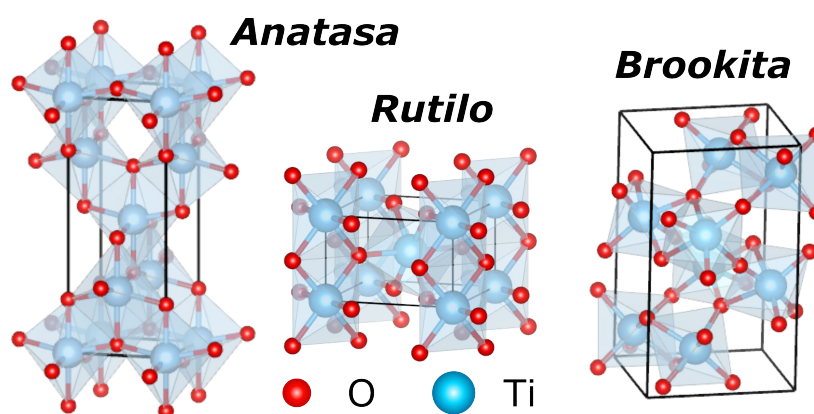


Figura 1-9. Esquema de las celdas cristalinas de las fases anatasa, rutilo y brookita del TiO_2 .

1.4.2. Oxo-sulfuro de molibdeno (MoO_xS_y)

Cada vez se dedican más esfuerzos a la investigación de materiales bidimensionales como el grafeno para aplicaciones fotocatalíticas [80-82]. Estos materiales combinan una estructura con capas de anchura de escala atómica con un alto nivel de anisotropía en la estructura global. Esta combinación presenta una gran cantidad de superficie reactiva expuesta al ambiente, lo que proporciona una actividad catalítica significativa incluso en condiciones de trabajo suaves, superior a la conseguida por otros materiales *bulk*. Otro motivo por el que los materiales bidimensionales despiertan tanto interés son sus propiedades ópticas y electrónicas, que los hacen muy interesantes para aplicaciones en campos como el almacenamiento de energía o la catálisis [83]. Entre estos materiales, el disulfuro de molibdeno (MoS_2) ha despertado particular interés en el campo de la catálisis y fotocatalisis [84,85].

Este material perteneciente a los calcogenuros de metales de transición (TMD por las siglas en inglés de *Transition Metal Dichalcogenides*) consiste en capas de

molibdeno comprendidas entre dos capas de azufre (S-Mo-S) [83]. Como otros materiales de la familia TMD, el MoS₂ presenta un alto politipismo, presentando las fases 3R (romboédrica con tres capas donde el Mo tiene coordinación prismática triangular), 2H (hexagonal con dos capas también con coordinación triangular prismática del Mo) y 1T (triangular con una capa y coordinación octaédrica de los átomos de Mo), siendo las dos últimas las más estudiadas. La fase 1T es hidrofílica y metálica, mientras que la 2H es la más estable y de carácter semiconductor. Con un *band gap* indirecto de 1.29 eV en *bulk* presenta características muy apropiadas para su uso en fotocatalisis, ya que absorbe luz solar a partir del infrarrojo [86]. Además, a medida que reducimos el número de capas el *band gap* evoluciona de 1.29 eV indirecto en *bulk* a 1.9 eV directo en la monocapa [87]. En la Figura 1-10 se muestra un esquema de las fases 1T y 2H del MoS₂.

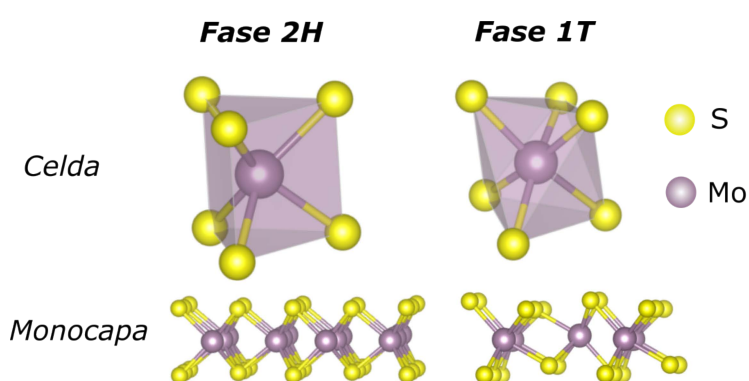


Figura 1-10. Esquema de las celdas cristalinas y de las monocapas de las fases 2H y 1T del disulfuro de molibdeno.

El disulfuro de molibdeno presenta una gran concentración de centros activos en superficie para aplicaciones catalíticas. Los centros activos más estudiados para la adsorción de reactivos, la migración y separación de cargas y los procesos de foto-reducción son los defectos cristalinos superficiales y los bordes de capa [88]. De hecho, el plano basal de las capas que forman el MoS₂ se considera prácticamente inerte en aplicaciones de fotocatalisis, aunque la formación de defectos cristalinos puede aumentar su actividad [89].

Otra estrategia para aumentar la actividad catalítica y/o fotocatalítica del MoS₂ consiste en controlar su cristalinidad. El MoS₂ amorfo sintetizado mediante tratamiento hidrotérmal suave presenta un comportamiento electrocatalítico excelente, debido a la presencia de iones S₂²⁻ en superficie que actúan como centros activos [90]. Por otra parte, el MoS₂ nanocristalino favorece la reducción fotocatalítica de CO₂ a CO debido a la presencia de defectos cristalinos y sitios activos en los bordes de capa y de grano, donde la concentración de *dangling bonds* es mayor por la presencia de iones S₂²⁻ [91]. En cualquier caso, se ha reportado que bajo condiciones de reacción se forman y estabilizan distintos defectos superficiales que actúan como centros de nucleación y de transferencia de electrones a las moléculas de gas adsorbidas [92,93].

A pesar de sus excelentes propiedades para la reducción fotocatalítica de CO_2 , el MoS_2 es proclive a desactivarse mediante un proceso de oxidación por huecos fotogenerados [94]. Una estrategia para estabilizar fotocatalizadores basados en sulfuros metálicos consiste en sintetizar oxo-sulfuros de baja cristalinidad, que presentan varios estados de oxidación del Mo, así como unidades oxígeno-azufre mixtas mediante hibridación de los orbitales S 3p y O 2p, así como iones S_2^{2-} [95,96]. Estas características confieren una mayor capacidad de adsorción de gases y mayor reactividad en la superficie del sólido, lo que favorece los procesos catalíticos. Por tanto, se ha elegido el oxo-sulfuro de molibdeno (MoO_xS_y) de baja cristalinidad como material semiconductor para estudiar su actividad fotocatalítica en la hidrogenación de CO_2 .

1.5. Diodos emisores de luz (LEDs) como fuente de iluminación

La fuente de iluminación ideal para garantizar la sostenibilidad de un proceso fotocatalítico es, obviamente, la luz solar. Sin embargo, el uso de luz solar natural como fuente de irradiación presenta varios inconvenientes que dificultan su implementación a nivel industrial, como las dificultades técnicas de diseño, los materiales empleados en los reactores o la necesidad de usar concentradores solares para conseguir las temperaturas necesarias para acelerar la reacción de hidrogenación de CO_2 [97,98].

Las lámparas utilizadas tradicionalmente como fuentes de irradiación en ensayos fotocatalíticos son las lámparas incandescentes de mercurio o lámparas de descarga. A pesar de ofrecer potencias radiativas elevadas, este tipo de lámparas presentan dos inconvenientes principales: el elevado consumo energético y su limitada vida útil, lo que dificulta su escalado a niveles industriales. Otras desventajas que presentan estas lámparas son la necesidad de periodos de calentamiento antes de su uso o su geometría cilíndrica, que limita considerablemente el diseño de foto reactores. Por último, el uso de lámparas de mercurio presenta el problema de posibles vertidos contaminantes de mercurio en caso de pérdida de contención [99–102].

En la última década la tecnología de diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) ha experimentado un desarrollo considerable. Son muchas las ventajas de este tipo de lámparas sobre las lámparas tradicionales en su aplicación en fotocátalisis: no necesitan periodos de calentamiento, menor consumo eléctrico, tienen periodos de vida útil superiores, presentan una mayor variedad de longitudes de onda de emisión, son más resistentes a fracturas, no necesitan compuestos peligrosos como el mercurio y permiten una mayor versatilidad en el diseño de reactores [99,100,102,103]. Por estos motivos se decidió trabajar con lámparas LED para el desarrollo de esta tesis doctoral.

1.6. Objetivos

Ha quedado claro el elevado interés tecnológico que tiene la hidrogenación de CO₂ para la valorización del dióxido de carbono ambiental. El desarrollo de estrategias fotocatalíticas en este sentido facilitaría la obtención de precursores químicos o hidrocarburos con un requerimiento energético menor y en condiciones de reacción más suaves que mediante otros procesos de catálisis térmica convencional. Sin embargo, es crucial aumentar la eficiencia en el uso de la luz solar en la fotocatalisis, mediante el empleo de diferentes tipos de materiales que aprovechen al máximo el espectro irradiado por la luz tanto para la activación de los portadores de carga en el catalizador como para el proceso de reacción.

Teniendo en cuenta estos hechos, este estudio se centra en **desarrollar fotocatalizadores altamente activos en el rango visible**, o incluso en la región infrarroja del espectro de radiación solar, para la hidrogenación en fase gaseosa de CO₂. Los objetivos específicos de esta tesis son:

- **Sintetizar fotocatalizadores nanoparticulados (TiO₂ y MoO_xS_y)** para posteriormente analizar y comparar sus propiedades fotocatalíticas con las de un fotocatalizador comercial de referencia (TiO₂ P25).
- Mejorar la **separación de los portadores de carga fotogenerados** y **extender la absorción de luz al rango visible** en los fotocatalizadores sintetizados para mejorar su rendimiento. Como estrategias, estudiaremos la deposición de co-catalizadores metálicos en superficie, la síntesis de heterouniones de tipo II y la generación de defectos cristalinos puntuales.
- Estudiar las **posibles sinergias entre las estrategias investigadas** que supongan una mejora notable de la actividad fotocatalítica.
- Comparar la **actividad fotocatalítica y catalítica térmica convencional** de los materiales estudiados para dilucidar la naturaleza del proceso seguido: fotocatalítico, fototérmico o catalítico convencional.
- Estudiar **mecanismos de hidrogenación fotocatalítica** de CO₂ en condiciones operando.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Síntesis de materiales

2.1.1. Síntesis por deposición foto-asistida de co-catalizadores metálicos nanoestructurados en superficie de soportes semiconductores

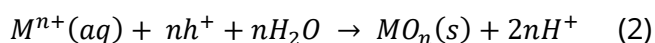
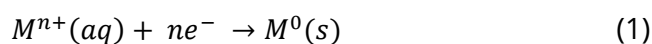
Entre los distintos métodos de síntesis de nanopartículas conocidos, como la síntesis hidrotermal, la impregnación húmeda, reducción química y demás; nos hemos decantado por la fotodeposición, o deposición foto-asistida, porque presenta las siguientes ventajas: [104,105]

1. Al tratarse de un proceso fotocatalítico, el semiconductor sobre el que queremos depositar metales que actúen como co-catalizadores es el mismo que produce la reducción u oxidación de los precursores. Estas reacciones se verán principalmente favorecidas en los puntos de la superficie del semiconductor donde la acumulación de portadores de carga sea mayor. De esta manera, la deposición del co-catalizador se producirá en los puntos activos naturales del semiconductor, situando así los co-catalizadores metálicos en las posiciones de la superficie del semiconductor óptimas para la separación de cargas.
2. Dependiendo del agente de sacrificio empleado, la fotodeposición del co-catalizador metálico puede favorecerse selectivamente en regiones de la superficie del semiconductor donde se acumulen portadores de carga positivos (h^+) o negativos (e^-). Por lo tanto, podemos favorecer la localización apropiada del metal co-catalizador en la superficie del semiconductor según queramos favorecer la separación de portadores de carga positivos (h^+) o negativos (e^-), y así favorecer procesos fotocatalíticos oxidativos o reductivos.
3. Normalmente los co-catalizadores metálicos obtenidos por fotodeposición evolucionan hasta formar nanopartículas en la superficie del soporte semiconductor. Estas nanopartículas presentan una dispersión uniforme por toda la superficie del soporte, además de ocupar los sitios activos como hemos explicado en los apartados anteriores.
4. Normalmente el proceso de fotodeposición se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica, además de no necesitar agentes reductores adicionales y en tiempos de reacción cortos (del orden de decenas de minutos).

Esto hace de la fotodeposición un método económico, respetuoso con el medio ambiente y fácilmente escalable. Por estos motivos, se ha elegido el método de fotodeposición para la síntesis de co-catalizadores metálicos soportados en materiales semiconductores.

2.1.1.1. Introducción y objetivos

La fotodeposición de nanopartículas metálicas es un proceso fotoquímico que consiste en la precipitación de especies metálicas sobre un semiconductor nanoparticulado a partir de una disolución acuosa de una sal del metal bajo iluminación a una longitud de onda determinada durante un tiempo de exposición corto, inferior a diez minutos [104]. Al someter esta suspensión a irradiación lumínica, se generan portadores de carga (pares e^-h^+) en el soporte semiconductor que al migrar a la superficie del sólido reaccionan con los precursores en el seno de la disolución, provocando así la deposición de clústeres metálicos en superficie [104]. Se pueden diferenciar dos tipos de procesos de fotodeposición metálica: la fotodeposición reductiva producida por los electrones foto-excitados que conduce a la fotodeposición de metales (Ec. 1) y la fotodeposición oxidativa producida por los huecos fotogenerados, es decir la deposición de óxidos metálicos (Ec. 2).



Para favorecer que el proceso de fotodeposición sea mayoritariamente reductivo u oxidativo, se añaden agentes de sacrificio donantes (denominados "D", como por ejemplo metanol) o aceptores de electrones (denominados "A", como por ejemplo yodato de sodio) a la disolución de precursor, respectivamente. En particular, para el caso del metanol, los huecos foto-generados provocan la oxidación del metanol, formando agua y radicales metilo. Además, Éstos radicales metilo pueden contribuir a la reducción de las especies metálicas oxidadas [105].

Las condiciones que se tienen que cumplir para que el proceso de fotodeposición sea posible son las siguientes [105]:

1. La energía de los fotones de la radiación incidente debe ser igual o superior al *Bandgap* del soporte semiconductor.
2. Los potenciales de reducción/oxidación de los metales que se pretenden depositar deberán estar en posiciones energéticas favorables en relación con las bandas energéticas del semiconductor. Es decir, en la escala V vs. NHE, la banda de conducción deberá estar en potenciales más negativos que el potencial de reducción de los metales y la banda de valencia deberá estar en potenciales más positivos que el potencial de oxidación de las especies a oxidar, sean metales o agentes de sacrificio.
3. La separación de portadores de carga y la migración de estos hacia la superficie debe ser posible y eficiente.
4. El soporte semiconductor debe ofrecer suficientes sitios activos en superficie.

Estas condiciones se resumen para el caso particular de la fotodeposición reductiva en la Figura 2-1.

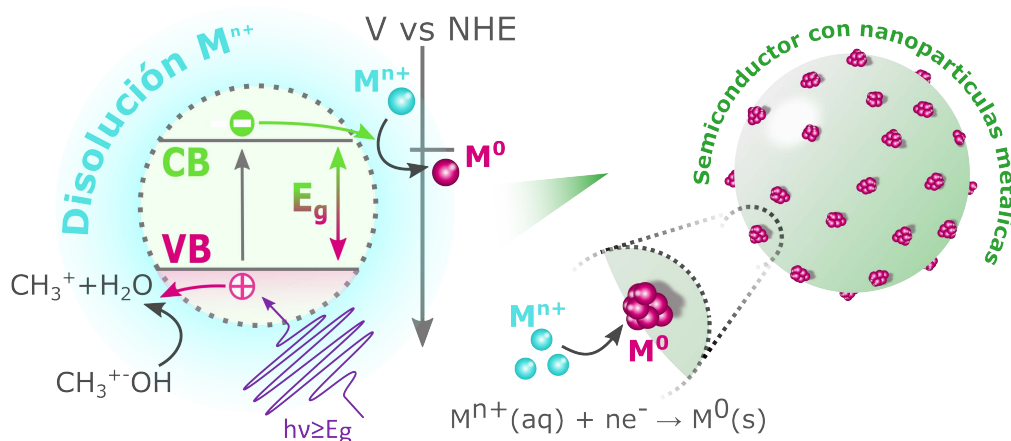
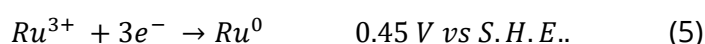
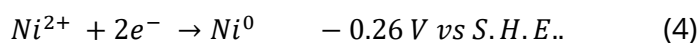
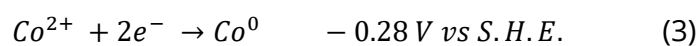


Figura 2-1. Esquema ilustrado del proceso de fotodeposición reductiva en el que se resumen las condiciones necesarias para que el proceso se lleve a cabo con éxito.

Dado que los metales más empleados en la hidrogenación catalítica de CO_2 son los del grupo VIII, como el Ni, Co, Fe, Ru, Pd y Rh [106,107], estos constituyen el grupo inicial de selección de materiales. Entre estas opciones, el **Ru**, Pd y Rh son metales preciosos, por lo que su elevado coste dificulta su aplicación a gran escala, aunque presentan una excelente actividad y selectividad a metano [108–110]. En el caso de los catalizadores basados en Fe, no son apropiados para trabajar a bajas temperaturas de reacción y tienden a acumular carbono sobre la superficie, desactivando así el catalizador [111]. El **Co** presenta una mayor actividad a temperaturas bajas y buena estabilidad, pero tiene baja selectividad a metano [112,113]. Por último, los catalizadores basados en **Ni** se caracterizan por una muy buena actividad catalítica con alta selectividad a metano, aunque necesitan temperaturas elevadas para llegar a reducir el CO_2 y tienen baja resistencia al sinterizado [106,114].

Debido a su menor coste se eligieron el **Co** y el **Ni** como metales de partida para la síntesis de nuestros fotocatalizadores mediante fotodeposición. Además, ambos metales presentan potenciales de reducción muy similares (ecuaciones 3 y 4 respectivamente), por lo que no solo son apropiados para un proceso de fotodeposición reductiva utilizando TiO_2 y MoO_xS_y como soportes, sino que además resultan candidatos excelentes para la **fotodeposición simultánea** de ambos metales sobre un material semiconductor, llevando a la síntesis de **partículas bimetalicas**, lo que nos permitirá estudiar la deposición directa de partículas bimetalicas y las sinergias generadas entre estos dos metales que tienen propiedades muy complementarias.



Para mejorar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores obtenidos, se optimizó la combinación de Ni y Co para una posterior combinación con **Ru**. Con esto queremos aprovechar las propiedades del metal precioso en la metanación de CO₂ sin utilizar cargas elevadas. En el caso del Ru, presenta un potencial de reducción aproximadamente 0.7 V más positivo que el Co y el Ni, por lo que se produciría un reemplazamiento galvánico que suprimiría la reducción foto-asistida de los cationes Co²⁺ y Ni²⁺ [115]. Por ello, para la síntesis de catalizadores bimetalicos conteniendo Ru, se llevó a cabo un proceso de dos etapas de fotodeposición consecutivas. En la primera se depositó **Ni** metálico, y sobre éste se indujo la deposición de **Ru** en una segunda etapa.

2.1.1.2. Metodología experimental de fotodeposición

A continuación, se explica el proceso de síntesis empleado en la **fotodeposición simultánea de Ni y Co**.

- **Reactivos**

En esta tesis se ha estudiado el comportamiento como cocatalizador de nanopartículas de **cobalto, níquel y rutenio**. Los precursores empleados respectivamente fueron **cloruro de cobalto (II) hexahidrato** (CoCl₂·6H₂O, Sigma-Aldrich 98%), **cloruro de níquel (II)** (NiCl₂, Sigma Aldrich 98%) y **cloruro de rutenio (III)** (RuCl₃, Sigma Aldrich, contenido de Ru 45-55%). Para la suspensión se utilizó agua doblemente desionizada (H₂O) y **metanol** (metOH, CH₃OH, VWR Chemicals, pureza para HPLC) como agente de sacrificio dador de electrones.

Como material semiconductor soporte para la fotodeposición se utilizó **dióxido de titanio** (TiO₂, Aeroxide P25 de Thermo Scientific), **oxo-sulfuro de molibdeno** sintetizado en el laboratorio mediante un proceso de síntesis hidrotermal que se explicará en el siguiente apartado y la **heterounión resultante de la unión mecano-química de dióxido de titanio y oxo-sulfuro de molibdeno** mediante molienda en un molino de bolas.

- **Procedimiento de síntesis por fotodeposición**

A modo de ejemplo, se muestra paso a paso el proceso de síntesis de **Ni-TiO₂** que se esquematiza en la Figura 2-2. Primero se pesaron 25 mg de TiO₂ y 55 mg de NiCl₂. Ambos reactivos se introdujeron en un tubo de Pyrex de fondo redondo (1 cm de diámetro y 20 cm de largo) y se añadieron 17 ml de H₂O (Figura 2-1). Una vez disuelta la sal precursora de Ni se procedió a la eliminación del O₂ disuelto mediante un flujo de N₂ gas a través de la suspensión durante 20 min bajo agitación magnética, lo que evita la oxidación de los clústeres metálicos (Figura 2-2). Tras la desgasificación de la suspensión, se añadió 1 ml de metOH a la disolución a través del cierre hermético del tubo de exposición (Figura 2-2-3).

A continuación, se sometió la suspensión a irradiación UV a 365 nm empleando dos lámparas LED (*OSRAM LEDEngin*, Wilmington MA) a ambos lados del tubo de exposición en el que se encuentra la suspensión bajo agitación magnética. Las condiciones de iluminación fueron de 0.9 A con un voltaje aplicado de 16 V, consumiendo 14.3 W por lámpara durante 270 s (Figura 2-2-4). Tras la irradiación, se centrifugó la suspensión a 7500 rpm durante 10 min, y se sometió a un procedimiento de lavado con agua milli-Q y posterior centrifugado a 7500 rpm durante 10 min que se repitió dos veces. Por último, el sólido lavado se dispersó en agua por última vez y se transfirió a un crisol plano de alúmina, que se introdujo en una estufa a 80 °C durante la noche para evaporar el agua y recoger el sólido resultante.

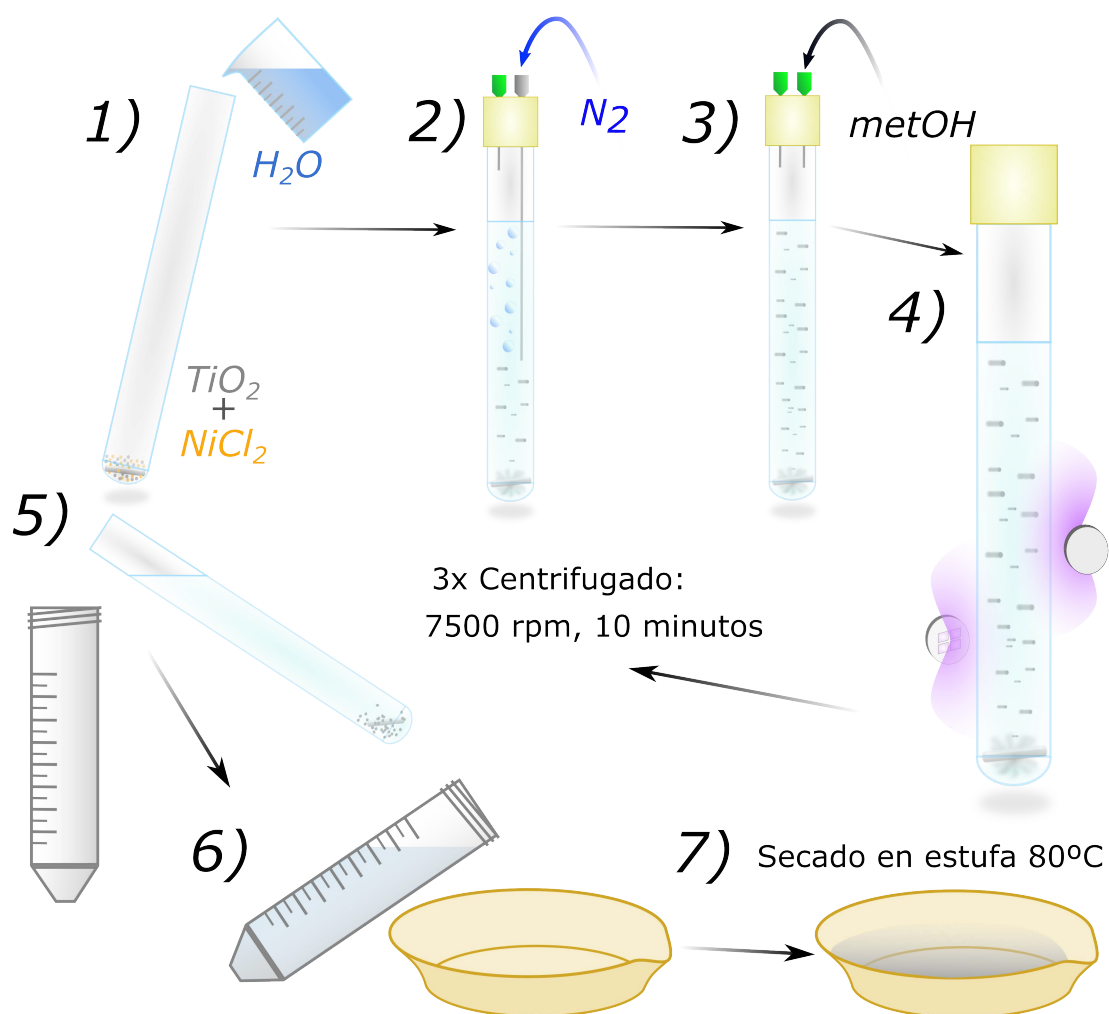


Figura 2-2. Esquema de las etapas del proceso experimental utilizado para la deposición por reducción foto-asistida de co-catalizadores metálicos: 1) Disolución del precursor metálico y suspensión del soporte. 2) Eliminación del O_2 disuelto por arrastre con N_2 . 3) Adición del agente de sacrificio donante de electrones, en nuestro caso metanol. 4) Exposición a irradiación ultravioleta empleando dos lámparas LED. 5) Limpieza del exceso de precursor metálico y del agente de sacrificio por centrifugación. 6) y 7) Secado nocturno en estufa a 80°C.

2.1.1.2. Condiciones, reactivos y materiales soporte empleados para la síntesis de fotocatalizadores modificados con co-catalizadores metálicos en superficie

- **Síntesis por fotodeposición de fotocatalizadores basados en TiO₂**

En primer lugar, se estudió la fotodeposición simultánea de Ni y Co con distintas ratios de precursor sobre TiO₂. También se estudió la fotodeposición de Ru y sobre TiO₂ y sobre Ni-TiO₂ como soporte para favorecer el reemplazamiento galvánico del Ni por el Ru con el objetivo de sintetizar nanopartículas bimetálicas. Las cantidades de reactivos, volumen de disolución y tiempo de exposición se recogen en la Tabla 1. En todas las síntesis utilizamos 1 ml de metanol.

Tabla 1. Condiciones de deposición foto-asistida de co-catalizadores metálicos sobre TiO₂.

Fotocatalizador	Soporte		Precursor (mg)			H ₂ O (ml)	t _{exp} (s)
	Material	m(mg)	NiCl ₂	CoCl ₂ ·6H ₂ O	RuCl ₃		
Co-TiO ₂	TiO ₂	25	-	100	-	17	270
Co:Ni-TiO ₂ 3:1	TiO ₂	25	14	75	-	17	270
Co:Ni-TiO ₂ 1:1	TiO ₂	25	27	50	-	17	270
Co:Ni-TiO ₂ 1:3	TiO ₂	25	41	25	-	17	270
Ni-TiO ₂	TiO ₂	25	55	-	-	17	270
Ru-TiO ₂	TiO ₂	25	-	-	0.5	8	600
Ru:Ni-TiO ₂	Ni-TiO ₂	25	-	-	0.5	8	600

- **Síntesis por fotodeposición de fotocatalizadores basados en MoO_xS_y**

Se estudió la fotodeposición simultánea de Ni y Co con distintas ratios de precursor sobre MoO_xS_y, cuya síntesis se describe en el Apartado **2.1.2**. Es interesante mencionar que también se estudió la fotodeposición de Ru sobre este soporte, aunque no se consiguió una fotodeposición eficaz de los cationes Ru³⁺, lo que se atribuye a la posición de la banda de conducción, situada en potenciales menos negativos que el potencial de reducción del par Ru³⁺/Ru [115].

Las cantidades de reactivos, volumen de disolución y tiempo de exposición se recogen en la Tabla 2. En estas síntesis hemos utilizado 100 mg de material soporte, 17 ml de agua y 1 ml de metOH, y las suspensiones se expusieron a la luz durante 600 segundos.

Tabla 2. Condiciones de deposición foto-asistida de co-catalizadores metálicos sobre MoO_xS_y.

Fotocatalizador	Soporte		Precursor (mg)	
	Material	m(mg)	NiCl ₂	CoCl ₂ ·6H ₂ O
Co-MoO _x S _y	MoO _x S _y	100	-	100
Co:Ni-MoO _x S _y 3:1	MoO _x S _y	100	14	75
Co:Ni-MoO _x S _y 1:1	MoO _x S _y	100	27	50
Co:Ni-MoO _x S _y 1:3	MoO _x S _y	100	41	25
Ni-MoO _x S _y	MoO _x S _y	100	55	-

- **Síntesis por fotodeposición de fotocatalizadores basados en MoO_xS_y:TiO₂**

Por último, se estudió la deposición foto-asistida de Ni y Ru sobre 9%-MoO_xS_y:TiO₂. Este material soporte fue sintetizado mediante un procedimiento mecanoquímico que se describe en el Apartado **2.1.3**. Las cantidades de reactivos, volumen de disolución y tiempo de exposición empleados para la fotodeposición de co-catalizadores basados en Ni y Ru se recogen en la Tabla 3. En todas las síntesis utilizamos 17 ml de agua y 1 ml de metOH.

Tabla 3. Condiciones de deposición foto-asistida de co-catalizadores metálicos sobre 9%-MoO_xS_y:TiO₂.

Fotocatalizador	Soporte		Precursor (mg)		t _{exp} (s)
	Material	m(mg)	NiCl ₂	RuCl ₃	
Ni-9%-MoO _x S _y :TiO ₂	9%-MoO _x S _y :TiO ₂	25	55	-	270
Ru-9%-MoO _x S _y :TiO ₂	9%-MoO _x S _y :TiO ₂	25	-	0.5	600
Ru:Ni-9%-MoO _x S _y :TiO ₂	Ni-9%-MoO _x S _y :TiO ₂	25	-	0.5	600

2.1.2. Síntesis hidrotérmal de oxo-sulfuro de molibdeno amorfo

2.1.2.1. Métodos de síntesis de calcogenuros de metales de transición

Hasta la fecha se han desarrollado distintos métodos para la síntesis de TMDs que permiten el control de la estructura cristalina, la morfología de las partículas obtenidas y la morfología de los bordes de capa obtenidas. Cada método presenta distintas ventajas e inconvenientes según la aplicación para la que se quiera utilizar

las TMDs obtenidas [116]. Una primera clasificación de estos métodos divide estos métodos de síntesis en técnicas **Top Down** o **Bottom Up**.

Entre las técnicas *Top Down*, que consisten en la separación de monocapas o multicapas desde el material en *bulk*, destacan la exfoliación micromecánica [117–119], la exfoliación química [120–122] y la exfoliación en fase líquida [123–125]. Estas técnicas presentan las ventajas de ser sencillas, económicas o permitir la obtención de TMDs ultrafinos; pero se trata de métodos que consumen mucho tiempo, con escaso control de la cristalinidad y morfología obtenidos; que necesitan elevadas temperaturas o que utilizan disolventes orgánicos.

Las técnicas *Bottom Up* más estudiadas son la **deposición química en fase vapor** y la **síntesis hidrotermal/solvotermal**. La deposición química en fase vapor (o CVD de las siglas en inglés de *Chemical Vapour Deposition*) consiste en la formación de TMDs sobre un sustrato mediante la precipitación de precursores evaporados que se arrastra con una corriente de gas inerte. Mediante este método de CVD se consiguen películas de alta pureza de TMDs, con propiedades electrónicas excepcionales y con control de grosor, número de capas depositadas o incluso de composición de dopaje controlada [126,127]. Sin embargo, requiere condiciones de elevada temperatura y de vacío, además de obtener muy poca cantidad de material [128–130].

El método de **síntesis hidrotermal/solvotermal** es ampliamente empleado para la síntesis de nanomateriales debido a las ventajas que presenta, como condiciones de síntesis suaves, simplicidad y buena cristalización de los productos obtenidos [131,132]. Este método consiste en utilizar una disolución acuosa como sistema de reacción en un contenedor cerrado herméticamente (autoclave) para crear un ambiente de reacción de alta temperatura y/o alta presión calentando dicho autoclave [133,134]. La única diferencia entre síntesis hidrotermal y solvotermal es que en el segundo caso la disolución de precursores no es en base acuosa [116].

Las principales etapas en el proceso de síntesis hidrotermal son las siguientes: primero, se disuelven los reactivos precursores en agua desionizada. Una vez se ha homogeneizado la disolución, se transfiere a un autoclave, que se cierra y se introduce en un horno o estufa. A medida que la temperatura aumenta hasta el valor deseado se producen las reacciones químicas de formación del material. Una vez se extrae el autoclave del horno o estufa, se enfría a temperatura ambiente y se recoge el producto obtenido mediante centrifugación o filtrado. Por último se limpia con varios ciclos de centrifugación en agua desionizada o en etanol para eliminar los restos de precursor o intermedios de reacción sobrantes [135].

El mecanismo de crecimiento de TMDs mediante síntesis hidrotermal consta de una nucleación inicial, crecimiento y maduración de Ostwald. Inicialmente los reactivos precursores disueltos en agua se disocian en iones o moléculas. Éstos comienzan a agregarse iniciando la nucleación de cristalitas de TMDs en la disolución

supersaturada [133,136]. La maduración de Ostwald se debe a la diferencia de solubilidad entre nanopartículas de mayor y menor tamaño. Las partículas más pequeñas (con mayor radio de curvatura) son más solubles que las de mayor tamaño (con menor radio de curvatura). Con el paso del tiempo, las partículas más pequeñas se disuelven y sus moléculas se adsorben en la superficie de las partículas de mayor tamaño [133,135,137].

La síntesis hidrotermal de disulfuro de molibdeno produce mayormente morfologías de nanocapas o esferas con apariencia de flores [132]. Esta última morfología en forma de “nanoflores” es muy interesante para aplicaciones del disulfuro de molibdeno en catálisis y fotocatalisis, ya que deja muchos bordes de capa expuestos al ambiente [53,138–140].

Decidimos emplear el **método de síntesis hidrotermal para sintetizar oxo-sulfuro de molibdeno** por la sencillez del proceso de síntesis, la posibilidad de trabajar a temperaturas bajas para conseguir materiales amorfos y la tendencia a formar partículas con morfología de nanoflores, muy apropiada para aplicaciones fotocatalíticas.

2.1.2.2. Protocolo experimental de síntesis hidrotermal de oxo-sulfuro de molibdeno

Para sintetizar MoO_xS_y nanoestructurado de baja cristalinidad modificamos el procedimiento de síntesis hidrotermal descrito por Krishnamoorthy *et al* [141]. Primero se preparó una disolución de 1236 mg de molibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Merck) y 1066 mg de tiourea $((\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$; ACS reagent grade, $\geq 99.0\%$, Merck) en 26 ml de agua desionizada. Después, se repartió la disolución obtenida entre dos autoclaves de teflón (13 +13 ml) y se cerraron antes de ser introducidos en una estufa a 150°C durante 20 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se extrajeron los dos autoclaves y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se recogió el sólido precipitado en los autoclaves y se limpió mediante tres ciclos de centrifugación en agua desionizada a 7500 rpm durante 10 minutos para eliminar los restos de precursores. Por último, el sólido negro obtenido se secó a 80°C durante la noche y se pulverizó con un mortero de ágata durante 10 min. El esquema de la Figura 2-3 muestra las etapas del proceso empleado en la síntesis de MoO_xS_y , así como el mecanismo de formación de nanoflores durante la síntesis hidrotermal.

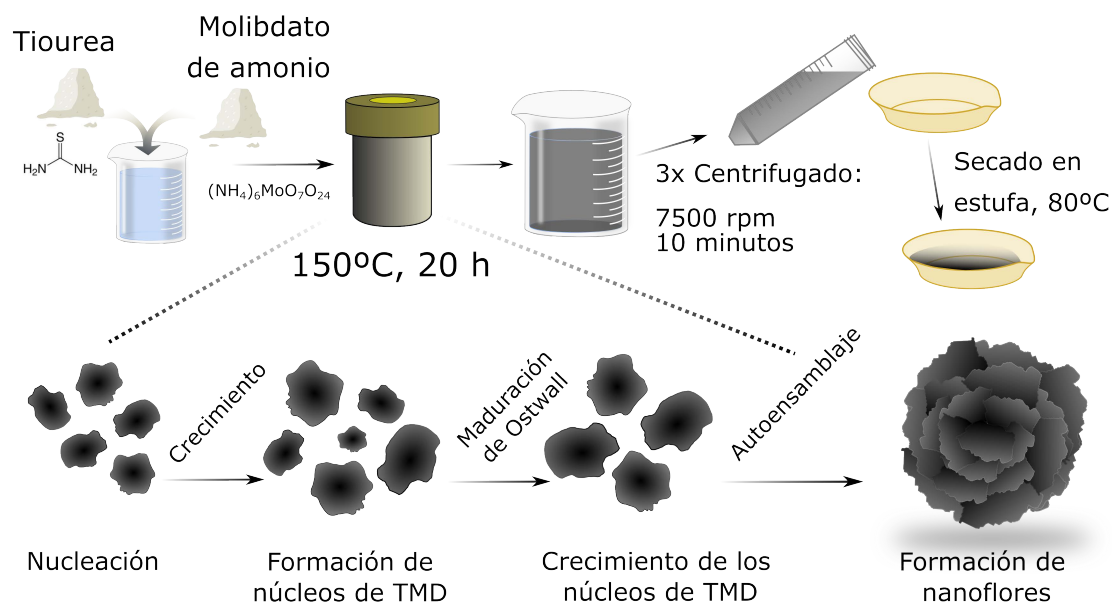


Figura 2-3. Esquema del protocolo experimental de síntesis de MoO_xS_y mediante síntesis hidrotérmal.

2.1.3. Síntesis mediante molienda de alta energía con molino de bolas de heterouniones de MoO_xS_y y TiO_2

2.1.3.1. Molienda de alta energía con molino de bolas

Se trata de un proceso mecanoquímico que utiliza energía mecánica para inducir cambios químicos y/o estructurales en materiales. Se utiliza para reducir el tamaño de partícula de un sólido o para mezclar varios materiales o formar nuevas fases. Normalmente, un molino de bolas consiste en un tarro cilíndrico construido en acero, ágata o cualquier otro material de alta resistencia mecánica, en el que deposita el sólido junto con una cantidad precisa de esferas habitualmente del mismo material que constituye el tarro. Este conjunto se somete a un movimiento cuya naturaleza caracteriza el tipo de molienda. En general, los molinos de bolas pueden ser de tambor, vibradores, magnéticos o planetarios, siendo estos últimos los más comunes [142,143] y el tipo que se ha empleado en el contexto de este trabajo. Los molinos planetarios cargan en su interior sólido a moler junto con una cantidad precisa de bola. Este se somete a un doble movimiento circular solidario alrededor de su propio eje central y alrededor de un eje excéntrico. En estas condiciones, las bolas dentro del tarro se mueven de forma similar a los planetas de un sistema solar, golpeándose entre sí y con las paredes del tarro, así como con el polvo sólido. La energía de estas colisiones se transmite directamente a los granos del sólido, en el que se producen cambios químicos y estructurales. El tipo principal de impacto mecánico depende de la velocidad de rotación utilizada. Si la velocidad de rotación no es muy elevada, las bolas y las partículas del sólido deslizarán sobre las paredes y estas últimas se verán sometidas principalmente a abrasión. Si se aumenta la velocidad, tanto las bolas como el material se separarán de las paredes

del molino y comenzarán a colisionar. Si la velocidad de rotación es lo bastante elevada, la fuerza centrífuga evitará que tanto el material como las bolas se separen de las paredes, volviendo entonces a un proceso abrasivo, pero de menor eficiencia [143]. Este proceso depende enormemente de distintos parámetros tales como el volumen del tarro, el tamaño, material, dureza, densidad y el número de bolas empleado; la cantidad de material empleada, la velocidad de rotación, el tiempo de molienda o la atmósfera empleada dentro del molino.

Más allá de sus efectos mecánicos, la molienda de alta energía es capaz de producir efectos químicos, fomentando las reacciones en fase sólido, lo que se atribuye a las elevadas temperaturas que pueden alcanzarse en el proceso ($>600^{\circ}\text{C}$) [144]. Por ello, la molienda de bolas se considera una técnica de síntesis de nanomateriales de bajo coste. Es, además, ecológica, fiable y fácil de emplear tanto en condiciones húmedas como en seco. También es muy apropiada para trabajar con sustancias tóxicas o dañinas para el medio ambiente, ya que todo el proceso ocurre en un contenedor cerrado [142]. Además de las altas temperaturas medidas macroscópicamente para las bolas, se considera que la molienda puede dar origen a "hot spots" de mucha mayor magnitud con duración de decenas de milisegundos [145]. En definitiva, la molienda de bolas puede provocar reacciones químicas que no son favorables a temperatura ambiente o conseguir contacto íntimo entre dos o más materiales, lo que la convierte en una técnica muy prometedora para la síntesis de heterouniones y de materiales nanoestructurados [146–148].

2.1.3.2. Procedimiento experimental de síntesis de heterouniones de MoO_xS_y y TiO_2 por molienda de bolas

Decidimos utilizar la síntesis mecanoquímica mediante molienda de bolas para conseguir una heterounión efectiva entre TiO_2 comercial y el oxo-sulfuro de molibdeno cuya síntesis se explica en el Apartado 2.1.2.2. Con esta síntesis pretendemos ampliar la respuesta de los fotocatalizadores basados en TiO_2 a todo el espectro visible y mejorar la separación de cargas fotogeneradas.

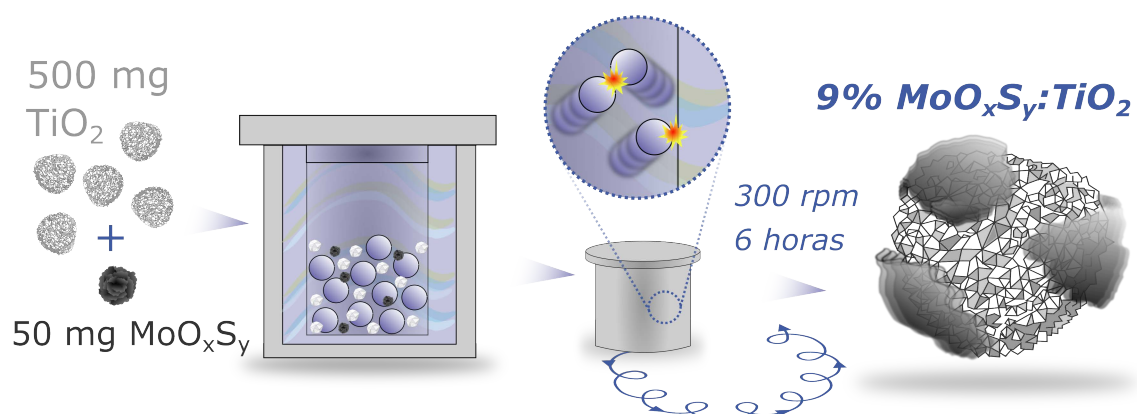


Figura 2-4. Esquema del proceso de síntesis por molienda de alta energía con molino de bolas de 9% $\text{MoO}_x\text{S}_y:\text{TiO}_2$.

Para ello se adaptó con modificaciones el procedimiento descrito por Liu *et al* [149] y Zhu *et al* [58]. En este caso, se empleó un molino planetario RETSCH modelo PM100 y un tarro de ágata de 100 ml de volumen. Dentro del mismo se introdujeron 10 bolas de ágata de 1 cm de diámetro, 500 mg de TiO₂ comercial y distintas cantidades de MoO_xS_y sintetizado por síntesis hidrotermal, en función de la cantidad final de oxosulfuro que se pretende depositar sobre la superficie del TiO₂. Así, para una cantidad de MoO_xS_y del 3% se empleó una masa de 16 mg, para el 6%: 32 mg y para el 9%: 50 mg. En todos los casos, se utilizaron velocidades de rotación de **300 rpm** durante un periodo de **6 h**. En la Figura 2-4 se presenta un esquema del proceso de síntesis del fotocatalizador 9% MoO_xS_y-TiO₂.

2.2. Caracterización *In Situ* y *Operando*

Las técnicas más habituales de caracterización empleadas en el desarrollo de esta tesis se describen en los **Anexos**. En este apartado se explican en mayor detalle las técnicas de caracterización y protocolos de medida *In Situ* y *Operando*, no tan comunes que se han empleado para caracterizar los fotocatalizadores estudiados, además de los protocolos experimentales empleados.

2.2.1. Caracterización en condiciones *In Situ* por Resonancia Electrónica Paramagnética

2.2.1.1. Espectroscopía de Resonancia Electrónica Paramagnética (EPR)

La **Espectroscopía Electrónica Paramagnética** (EPR por las siglas en inglés de Electron Paramagnetic Resonance) es una técnica de resonancia magnética utilizada para el estudio de sistemas que contienen electrones desapareados.

Los principios básicos del EPR son muy parecidos a los encontrados en la Resonancia Nuclear Magnética (NMR). Todas las técnicas de espectroscopía se basan en la interacción de la materia con radiación electromagnética, compuesta de dos campos oscilantes, uno magnético (**B₁**) y otro eléctrico (**E₁**). En la mayoría de las técnicas de espectroscopía, el campo eléctrico **E₁** interactúa con dipolos eléctricos permanentes o fluctuantes presentes en la muestra. En este caso, la espectroscopía EPR y NMR son especiales, ya que en estas técnicas es el campo magnético **B₁** el que interactúa con los dipolos magnéticos permanentes presentes en la muestra. En la espectroscopía NMR, los dipolos magnéticos que interactúan son los presentes en el núcleo atómico. Sin embargo, en la espectroscopía EPR **los electrones desapareados** son los que originan los dipolos magnéticos. Típicamente en la espectroscopía EPR se aplica un campo magnético externo (**B**) sobre el sistema para alinear estos dipolos magnéticos, que cuando son sometidos a irradiación electromagnética (en este caso, microondas) de la frecuencia apropiada se produce absorción de esta última por resonancia. Para obtener espectros EPR, las muestras se someten normalmente a irradiación electromagnética de microondas (**B₁+E₁**) de

frecuencia fija mientras se hace barrido del campo magnético externo **B** aplicado. Esta es la premisa básica de la espectroscopía EPR, que parte de la **separación de Zeeman** de los dos estados degenerados del electrón [150].

En ausencia de un campo magnético externo, los dos estados electrónicos del spin están degenerados. Es decir, ocupan el mismo nivel energético. Pero cuando se somete el sistema a un campo magnético externo **B**, los niveles energéticos de cada spin se separan en niveles energéticos distintos, originando dos estados energéticos diferentes, conocidos como los **niveles electrónicos de Zeeman**. Cuando la diferencia de energía (ΔE) creada por el campo magnético aplicado coincide con la energía de la irradiación electromagnética empleada ($h\nu$), se produce la absorción de esta última, dando lugar a la resonancia EPR. Normalmente los espectros EPR se obtienen como la primera derivada de la absorción de microondas [150,151]. En la Figura 2-5 se muestra un esquema del principio de funcionamiento de la espectroscopía EPR.

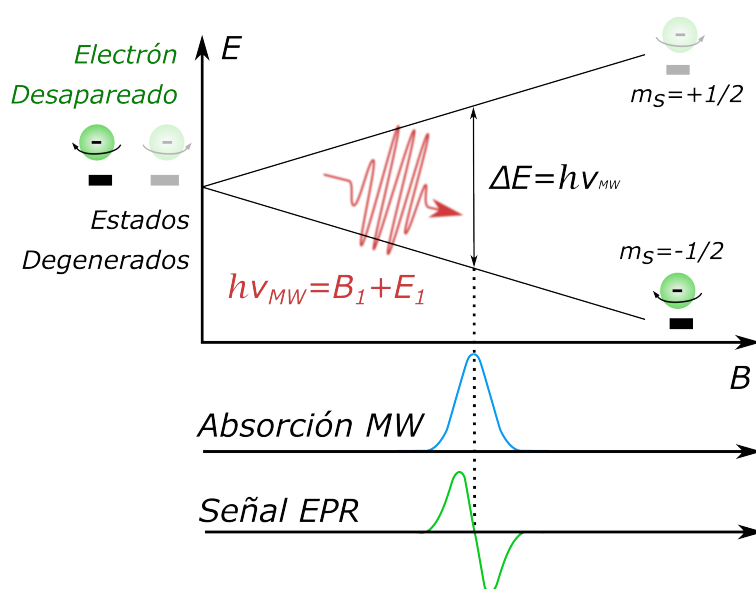


Figura 2-5. Principio de funcionamiento de la espectroscopía EPR, donde se representa la separación de Zeeman de los estados electrónicos y la absorción de microondas.

2.2.1.2. Protocolo de caracterización In Situ mediante Espectroscopía Electrónica Paramagnética

Las medidas de EPR se realizaron con un equipo Bruker EMX (Bruker, Ettlingen, Alemania) acoplado a una cavidad de microondas ST4102 (9.45 GHz, 20 mW, modulación de la amplitud 5 G a 100 kHz) en las instalaciones del centro de Catálisis y Química Sostenible del Departamento de Química en la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU), bajo la supervisión de la Dra. Susanne Mossin.

Se realizaron cuatro tipos de medida diferentes. Primero se obtuvieron espectros EPR manteniendo nuestros materiales refrigerados en un baño de nitrógeno líquido

para aumentar la señal e identificar los componentes principales de los espectros obtenidos. A continuación, se realizaron tres tipos de medida *In Situ* del espectro EPR. En todos los casos, se inmovilizó una muestra del material a estudiar de 25 mg con lana de cuarzo en el interior de un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro. Antes del análisis, todas las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación con una corriente de 100 ml de He y calentando la cavidad a 10°C/min hasta llegar a una temperatura final de 100°C que se mantuvo durante una hora con el objetivo de eliminar la humedad y distintas especies adsorbidas en la superficie del material. Luego, sin cambiar la corriente de gases, se dejó enfriar la cavidad hasta llegar a temperatura ambiente y se procedió a comenzar los distintos experimentos de medida *In Situ*.

1. **Experimento I:** consistió en calentar los materiales en atmósfera inerte (He) para evaluar la influencia de la temperatura y los cambios cristalinos inducidos en la configuración electrónica de nuestros catalizadores. Tras la desgasificación explicada anteriormente, se obtuvo un espectro EPR previo al comienzo del experimento. Luego, manteniendo la corriente de 100 mL/min de He se elevó la temperatura de la cavidad a 10°C/min hasta llegar a los 250°C. Esta temperatura se mantuvo durante 2 h, tras las cuales se apagó el sistema de calentamiento y se dejó enfriar la cavidad hasta llegar a temperatura ambiente. Una vez se enfrió la muestra, se tomó otro espectro EPR para comparar la evolución de nuestros materiales.
2. **Experimento II:** en este experimento se evalúa la influencia de calentar nuestros catalizadores en atmósfera reductora. Como en el anterior experimento, se obtuvo un espectro EPR tras la desgasificación de la muestra. Luego se cambió la corriente de gases de He a una mezcla H₂:He (80:20 mol%) y tras media hora de homogenización de composición, se obtuvo otro espectro EPR. A continuación, se sometió la cavidad al mismo perfil de temperaturas que en el anterior experimento y se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente sin cambiar la corriente de gases, obteniendo entonces otro espectro EPR.
3. **Experimento III:** en este experimento se obtuvieron los espectros EPR *In Situ* antes y después de un experimento de hidrogenación catalítica convencional térmica a 250°C de CO₂. En este caso, se procedió al mismo proceso de desgasificación explicado en los anteriores experimentos y se obtuvo el primer espectro EPR. Luego, se cambió la composición de la corriente de gases de He a H₂:CO₂ (80:20 mol%) y se dejó homogeneizar la composición durante media hora. Se obtuvo un espectro EPR antes y después de someter la cavidad al proceso de calentamiento explicado en los anteriores experimentos y se obtuvo un último espectro cuando la cavidad alcanzó de nuevo la temperatura ambiente.

Todos los espectros EPR se simularon empleando el software [152] para analizar los espectros obtenidos e identificar correctamente sus componentes.

2.2.2. Caracterización en condiciones *Operando* mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Infrarrojos por Transformada de Fourier

2.2.2.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Infrarrojos por Transformada de Fourier (DRIFTS)

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) mide la absorción causada por modos de vibración característicos de enlaces químicos, mecánicamente independientes del resto de la molécula. Estos modos de vibración no se ven significativamente afectados por el grupo molecular en el que se encuentren presentes, lo que permite identificar moléculas y obtener información sobre la formación y rotura de enlaces químicos durante una reacción química. Por este motivo, la espectroscopía infrarroja (IR) es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de catalizadores y para el estudio detallado de las interacciones de la superficie de dichos materiales con las especies adsorbidas y los intermedios de reacción [66].

En el estudio de catalizadores se utilizan dos configuraciones de FTIR: de *Reflexión Total Atenuada* (ATR-FTIR por sus siglas en inglés) y *Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Infrarrojos por Transformada de Fourier* (DRIFTS por sus siglas en inglés). En un análisis DRIFTS, se hace incidir un haz de luz IR, que es dispersado a medida que interacciona con la superficie del material, provocando una reflexión difusa de la luz. Al comparar esta reflexión difusa con la luz incidente se obtiene un espectro DRIFTS que muestra los modos de absorción vibracional de las moléculas adsorbidas en la superficie del material [153,154].

En una celda de reacción DRIFTS, el catalizador (o fotocatalizador) puede ser utilizado directamente en condiciones *Operando* de reacción para caracterizar los modos de vibración de las moléculas presentes en la interfase gas-sólido y su evolución durante la reacción. Esto puede proporcionar información útil sobre el proceso de activación de los reactivos y del mecanismo de reacción, información fundamental para comprender y mejorar el comportamiento de materiales catalíticos y/o fotocatalíticos [153–155].

*2.2.2.2. Protocolo de caracterización *Operando* mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Infrarrojos por Transformada de Fourier*

Los análisis DRIFTS de los fotocatalizadores preparados en esta tesis se realizaron utilizando una cámara catalítica Harrick Praying-Mantis (Harrick, Inc. Pleasantville, Nueva York) equipada con ventanas de 4 mm de espesor de ZnSe y acoplada a un espectrómetro Bruker Vertex70 (Bruker Co., Billerica, Massachusetts). Antes de cada análisis, las muestras en polvo se sometieron a un tratamiento térmico a 150°C durante 12 horas para eliminar la humedad ambiente adsorbida. Los análisis DRIFTS

en condiciones Operando se realizaron a 250°C bajo corriente de gas usando controladores de flujo másico Brooks 5844 (Brooks Instruments, Hatfield, Pennsylvania).

Una vez secas, las muestras se situaron en la cámara DRIFTS y se sometieron a un nuevo tratamiento térmico a 150°C en vacío para eliminar el CO₂ y la humedad ambiental adsorbidos. La eliminación del CO₂ adsorbido se confirmó por la desaparición total de las bandas ν_3 situadas aproximadamente en 2340 cm⁻¹ del modo de vibración del CO₂ de los espectros FTIR previos a los experimentos. Las bandas de los modos ν_1 y ν_3 situadas alrededor de los 3400 cm⁻¹, correspondientes al grupo OH, también desaparecieron antes de proceder a las medidas Operando.

Para caracterizar la **capacidad de adsorción de CO₂** de los materiales estudiados, se hizo circular un flujo de 15 mL/min de CO₂ (Pureza 5X, Linde plc., Dublin, Ireland) sobre el catalizador a distintas temperaturas y se obtuvieron espectros DRIFTS para estudiar la evolución temporal de las especies adsorbidas. Los ensayos de **hidrogenación de CO₂ en condiciones Operando** se hicieron utilizando una corriente de CO₂:H₂ en proporción 1:4 de 15 mL/min. Se obtuvieron espectros DRIFTS a distintas temperaturas y se estudió la evolución temporal de los espectros una vez se llegó a 250°C. En todos los casos, los espectros se obtuvieron utilizando un detector de telurio de mercurio-cadmio refrigerado con nitrógeno líquido, realizando 40 escaneos por medida con una resolución de 4 cm⁻¹ y aplicando el algoritmo Kubelka-Munk a la intensidad reflejada.

2.3. Descripción del sistema experimental para ensayos catalíticos y fotocatalíticos

2.3.1. Descripción del sistema experimental

Para la evaluación de la actividad catalítica y fotocatalítica de los materiales obtenidos se utilizó el sistema experimental que se muestra en el diagrama de la Figura 2-6. Este circuito nos permite realizar experimentos de catálisis convencional térmica o fotocatalisis, en régimen continuo o discontinuo.

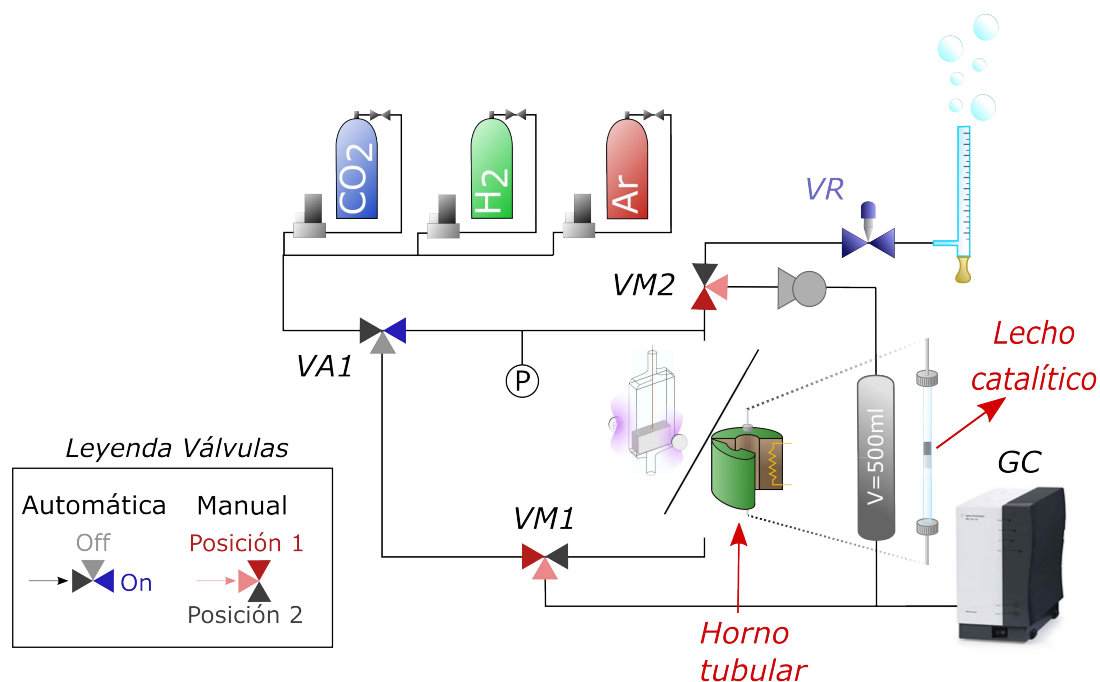


Figura 2-6. Diagrama del sistema experimental utilizado, apto para experimentos de catálisis convencional y fotocatalisis, en modo continuo o discontinuo.

Los distintos componentes se explican a continuación:

- **Reactor fotocatalítico**

Como reactor fotocatalítico se emplearon cubetas de cuarzo comercial *Teknocroma Analítica* modelo ST-45/Q/2. En la Figura 2-7 se muestra un diagrama de los elementos del reactor. Para cada experimento, se cargó un lecho de material fotocatalítico de 10x2x10 mm que quedaba soportado dentro de la cubeta con lana de cuarzo. Mientras la corriente de CO₂ e H₂ circula a través del reactor, el lecho fotocatalítico se irradia a través de ambas paredes del reactor con dos lámparas LED de alta irradiancia (*OSRAM LEDEngin*, Wilmington MA), activándolo y produciendo las reacciones de hidrogenación de CO₂. La temperatura alcanzada en el centro del lecho se registra mediante un termopar inmerso en el mismo. Para regular la temperatura de reacción del lecho se reguló el flujo de la corriente de aire de refrigeración aplicada para evitar que las lámparas LED se quemasen, modificando el voltaje aplicado al ventilador empleado para refrigerar el sistema.

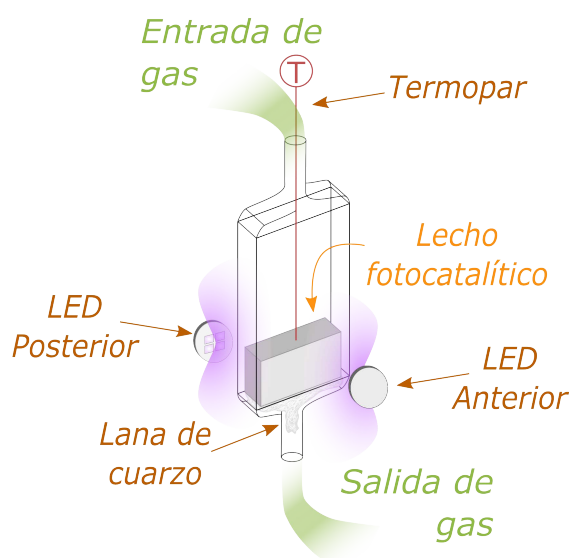


Figura 2-7. Diagrama de operación del reactor fotocatalítico.

- **Gases y controladores de flujo**

Los gases empleados para las corrientes de reacción fueron: CO₂ (99.9999%), H₂ (99.9999%) y Ar (99.9999%), suministrados por *Praxair*. Los flujos de gases alimentados al sistema se regularon con controladores de flujo másico *Brooks 5850 TR Series*. Para cada gas disponíamos de dos controladores, uno con rango 0-10 ml/min y otro con rango 0-100 ml/min. Todos los controladores fueron calibrados periódicamente mediante un burbujímetro manual. La mezcla de gases empleada para todos los experimentos realizados en este trabajo estaba compuesta de CO₂ e H₂ con una ratio molar 1:4, salvo en los experimentos de control, para los que se utilizó una mezcla Ar e H₂ con ratio molar 1:4.

- **Válvulas y medidores de presión y temperatura**

Como podemos ver en el diagrama de la Figura 2-6, para analizar la corriente de gases sin que pase por el reactor (*bypass*) la válvula VA1 debe estar en posición Off y la válvula VM1 en posición 1. Al cambiar la posición de ambas válvulas, la corriente de gases circula a través del reactor, además de pasar por un medidor de presión y por el termopar que se encuentra inmerso en el lecho fijo de nuestro material fotocatalítico. La posición de la válvula VM2 determina si estamos trabajando en régimen continuo (posición 2 en la leyenda de la Figura 2-6) o si la corriente de gases vuelve al reactor (posición 1 en la leyenda de la Figura 2-6) para los experimentos discontinuos. Finalmente, la posición de la válvula de restricción VR nos sirve para regular la presión alcanzada dentro del reactor cuando estamos realizando experimentos en continuo. La posición de las válvulas, los controladores de flujo y la señal de los detectores de presión y temperatura quedan registradas mediante una caja de control y un software desarrollados por el *Servicio de Instrumentación Electrónica* de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.

- **Cromatógrafo de gases**

Los gases de entrada y salida, así como los productos obtenidos, se analizaron con un micro-cromatógrafo de gases *Agilent 490*. Este micro-GC consta de tres módulos, cada uno con una columna y un detector de conductividad térmica (TCD). El primer módulo se compone de una columna Molecular Sieve de 5 amstrong que nos permite cuantificar H₂, N₂, O₂, CH₄ y CO; con una precolumna PoraPLOT Q (PPQ) que impide la entrada de CO₂ a la columna. El segundo módulo consta de una columna PBQ con la que cuantificamos la concentración de CO₂, C₂H₄, C₂H₆ y C₃H₈. Por último, el tercer módulo consta de una columna CP-wax que cuantifica los compuestos polares que se pudieran obtener como producto de reacción, como acetaldehído, formiato de metilo, metanol o etanol. Las condiciones de trabajo de los tres módulos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de trabajo de las columnas de cromatografía empleadas.

Módulo	Columna	Presión columna	Temperatura Columna	Temperatura Inyector	Tiempo de inyección	Tiempo de muestreo
1	Molecular Sieve	200 kPa	90°C	110°C	200 ms	180 s
2	PBQ	100 kPa	60°C			
3	CP-Wax	150 kPa	50°C			

- **Fuentes de iluminación**

Como ya se ha dicho, para activar nuestros materiales fotocatalíticos se emplearon como fuentes de iluminación lámparas LED de alta irradiancia (*OSRAM LEDEngin*, Wilmington MA). Para evaluar la actividad fotocatalítica de nuestros materiales en distintas regiones del espectro solar se emplearon lámparas LED de tres longitudes de onda distintas: para la región **UV** empleamos LEDs de **365 nm**; para el espectro visible empleamos LEDs **RGB**, con longitudes de onda comprendidas entre **460 nm** y **700 nm**, y para la región **infrarroja** del espectro empleamos LEDs de **940 nm** de longitud de onda. En todos los experimentos, se trabajó con una corriente de alimentación de **0.9 A**, iluminando con valores de irradiancia comprendidos entre **800 W/m²** y **1500 W/m²** por cada lámpara LED empleada.

- **Elementos adicionales**

Se utilizó una bomba peristáltica (RS Amidata) para forzar la circulación de los gases durante los experimentos discontinuos. En función del voltaje aplicado a la bomba se puede regular el flujo de recirculación de 9 a 15 ml/min (en STP). Para poder considerar que el volumen de muestreo extraído por el cromatógrafo de gases en

cada análisis es despreciable frente al volumen total del sistema, se incluyó un pulmón de acero inoxidable de 500 ml, aumentando el volumen total del sistema en régimen discontinuo a 510 ml.

2.3.2. Operación del sistema experimental

En el presente apartado se explica el protocolo de operación del sistema experimental para los ensayos de actividad fotocatalítica y catalítica en continuo y discontinuo.

- **Experimentos discontinuos (condiciones CSTR)**

El primer paso en todos los experimentos discontinuos es analizar la corriente de gases a través del *bypass* (VA1 en posición Off, VM1 en Posición 1 y VM2 en Posición 2). Cuando la mezcla de gases alcanza la composición deseada pasamos la corriente a través del reactor, cambiando la posición de VA1 a On y VM1 a Posición 2. Antes de analizar la composición a través del reactor, regulamos la posición de VR hasta alcanzar una presión manométrica en el interior del reactor de 0,3 bar para evitar el retorno de aire al tomar una muestra. Cuando la composición de la corriente de gases es la deseada, se cambia la posición de VM2 a Posición 1 para llenar el reactor hasta alcanzar una sobrepresión de 0,75 bar. En este momento cambiamos la posición de VA1 a Off, cerramos los controladores de flujo y encendemos la bomba peristáltica para forzar la recirculación de gases a través del reactor. Antes de encender las lámparas LED e iniciar la reacción, tomamos 3 muestras de la composición de la mezcla de gases dentro del reactor para utilizarlas como referencia de la composición inicial. Una vez encendemos las lámparas LED, analizamos la composición de la mezcla de gases en periodos de 1 hora. Para estos experimentos utilizamos 2 lámparas LED de iluminación UV (365 nm) que dan una irradiancia de 1450 W/cm^2 , alcanzando una temperatura en lecho de 250°C . En la Figura 2-8 se muestra el esquema del sistema experimental operando en modo discontinuo, con el circuito discontinuo remarcado en verde.

- **Experimentos en flujo continuo (condiciones de flujo pistón)**

Antes de comenzar los experimentos en continuo, se utilizaba el *bypass* del pulmón de acero para evitar oscilaciones en la presión del sistema al regular la válvula de restricción VR. En la Figura 3 se muestra un esquema del sistema experimental resultante. Como en el protocolo de los experimentos discontinuos, el primer paso consiste en analizar la composición de la mezcla de gases por fuera y por dentro del reactor. Al hacer pasar la mezcla de reacción por dentro del reactor, se reguló la posición de VR para subir la sobrepresión interna del reactor a 0,7 bar. Para los experimentos en continuo, la válvula VM2 siempre estaba en Posición 2. Como referencia de la composición inicial, se tomaron tres muestras cada 15 min. Luego, se encendieron las lámparas LED y se volvieron a tomar muestras cada 15 min durante el tiempo deseado. En todos los experimentos se utilizó una corriente de

mezcla de reacción de **15 ml/min (en STP)** y lechos fotocatalíticos de las mismas dimensiones (10x2x10 mm, explicado en el anterior apartado) para tener la misma velocidad espacial en todos los experimentos.

Los experimentos en continuo constan de dos etapas. En la primera se estudia la influencia de la longitud de onda de irradiación, analizando la evolución de los perfiles de productividad cuando se irradia el lecho con luz **UV** a 365 nm, seguido de luz **visible** (LED RGB) y finalizando con luz **IR** a 940 nm. Los intervalos de exposición a la luz duraron 75 min cada uno, con un intervalo de oscuridad de 30 min entre cambios de longitud de onda. La segunda parte consiste en un estudio de **estabilidad de actividad fotocatalítica**. Después de irradiar el lecho con luz infrarroja, se dejó en oscuridad durante 30 min, se volvieron a conectar los LED UV y se irradia el lecho fotocatalítico durante 20 h, analizando la composición de los gases de salida cada 15 min para evaluar la evolución de la actividad fotocatalítica. Figura 2-9 se muestra el esquema del sistema experimental operando en modo continuo para experimentos de fotocatalisis o catálisis convencional térmica, con el circuito continuo remarcado en naranja.

- **Experimentos de catálisis térmica**

Para poder diferenciar si la productividad obtenida es debida a un proceso fotocatalítico, fototérmico o de catálisis térmica, se realizaron experimentos en flujo continuo empleando un horno tubular vertical en el que se sitúa un reactor cilíndrico de cuarzo con el lecho catalítico. En general, las condiciones de reacción se mantuvieron constantes, empleando un caudal de **15 ml/min** (en STP) y reduciendo la masa de catalizador para mantener valores de velocidad espacial similares a los empleados en los experimentos bajo iluminación. La Figura 3 muestra un esquema de las modificaciones del sistema experimental de los experimentos en continuo, con los reactores empleados en los experimentos de fotocatalisis en flujo continuo y de catálisis térmica.

- **Experimentos de control**

Para confirmar que los productos obtenidos provienen de la hidrogenación fotocatalítica o catalítica de CO_2 , se realizaron experimentos de control consistentes en sustituir la corriente de alimentación de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ en proporción 1:4 por una corriente de $\text{Ar}:\text{H}_2$ en la misma proporción 1:4. En caso de obtener productividades de hidrocarburos con valores similares a los obtenidos en los experimentos de fotocatalisis y/o catálisis convencional se puede llegar a la conclusión de que el origen de los productos de reacción provienen, dentro del límite de determinación del cromatógrafo de gases, de la descomposición de restos orgánicos aún presentes en el lecho catalítico, o de desorción de gases adsorbidos en distintas partes del sistema provenientes de experimentos anteriores.

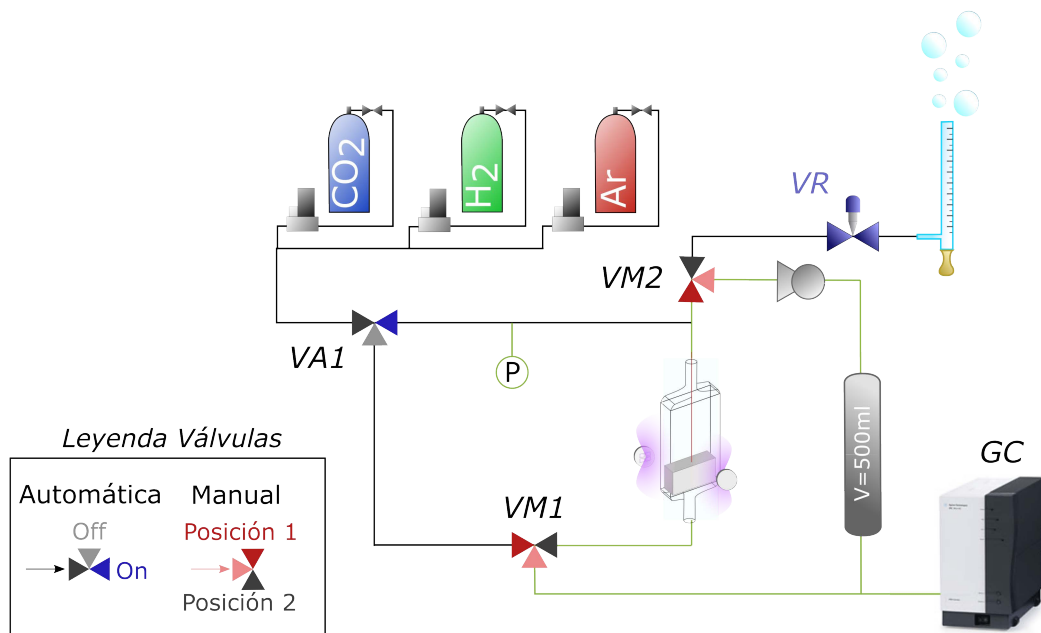


Figura 2-8. Diagrama del sistema experimental utilizado para experimentos de fotocatalisis en discontinuo.

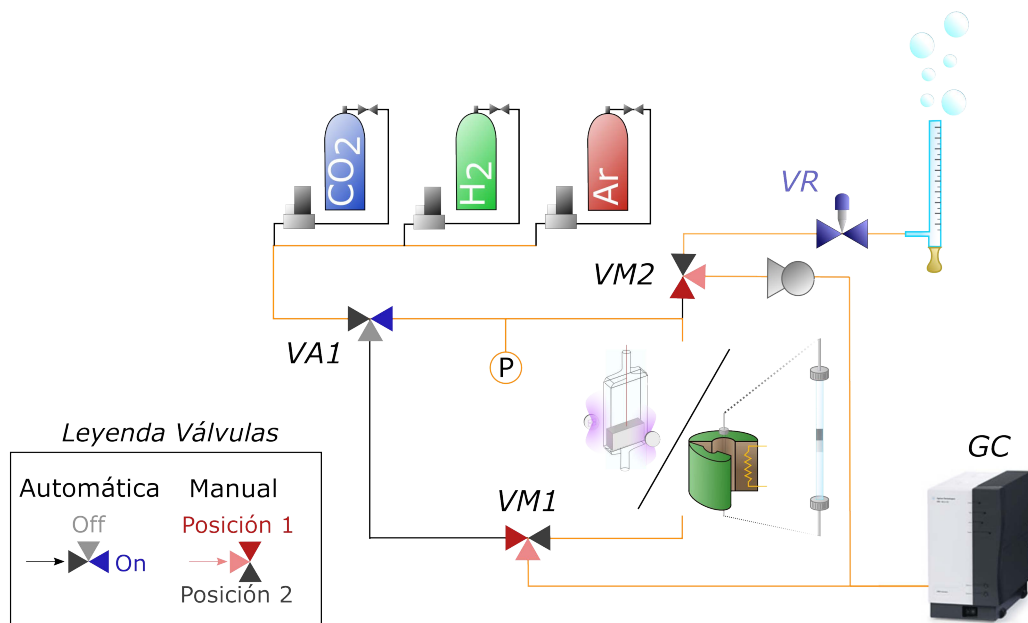


Figura 2-9. Diagrama del sistema experimental utilizado para experimentos de fotocatalisis y catálisis convencional térmica en continuo.

Capítulo 3. Fotocatalizadores basados en TiO₂

3.1. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición fotoasistida simultánea de Ni y Co sobre TiO₂

3.1.1. Caracterización de Co:Ni-TiO₂ X:Y

Como se discute en el Capítulo 2, la fotodeposición simultánea de Ni y Co sobre la superficie de TiO₂ con distintas ratios de precursores permite depositar dos especies metálicas en la superficie del soporte semiconductor, lo que favorece la selectividad hacia alcanos en la hidrogenación de CO₂. La carga metálica obtenida mediante este proceso de fotodeposición simultánea de ambos metales se cuantificó mediante MP-AES, cuyos resultados en términos de porcentaje másico se muestran en la Figura 3-1a. Se puede observar que la deposición de Co en solitario no es efectiva. A medida que aumentamos la proporción de Ni conseguimos aumentar la carga metálica total.

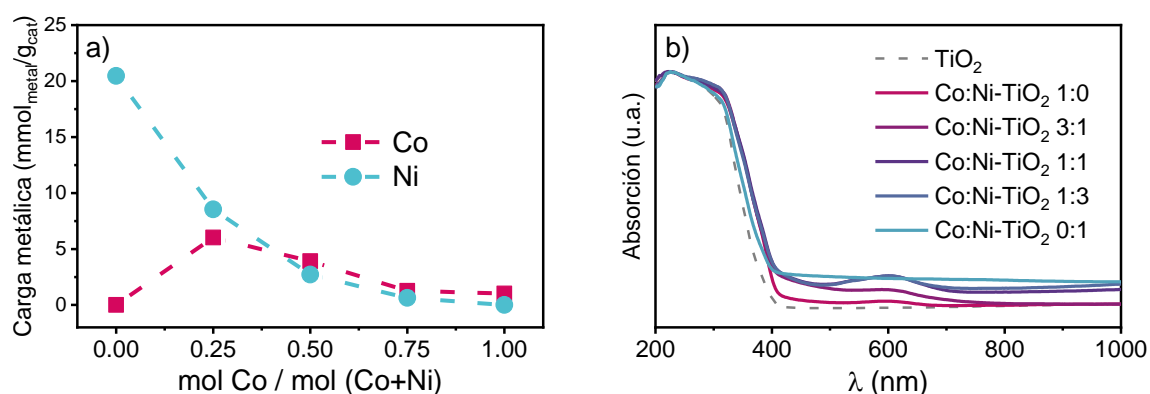


Figura 3-1. Cuantificación % en masa de la carga metálica depositada en superficie del TiO₂ mediante proceso de fotodeposición en función de la proporción de precursor de Co en los precursores (a) y espectros de absorción de los fotocatalizadores obtenidos (b).

La Figura 3-1b muestra los espectros de absorción UV-Vis de los fotocatalizadores obtenidos. Se puede observar que la absorción en la región visible del espectro aumenta a medida que aumenta la fracción de Ni en los precursores, debido a que la carga metálica total del fotocatalizador Ni-TiO₂ es mayor. Por otro lado, en la Figura 3-2 se observa que los difractogramas de Rayos X de los materiales sintetizados coinciden con el del TiO₂ utilizado como soporte (Degussa P25), con una proporción anatasa-rutilo del 81-19 % [156,157]. La ausencia de reflexiones cristalinas de Ni, Co o de los óxidos de ambos metales en todas las muestras estudiadas se atribuye a la baja concentración depositada, lo que podría sugerir la formación de clústeres de baja cristalinidad muy bien distribuidos sobre la superficie del TiO₂.

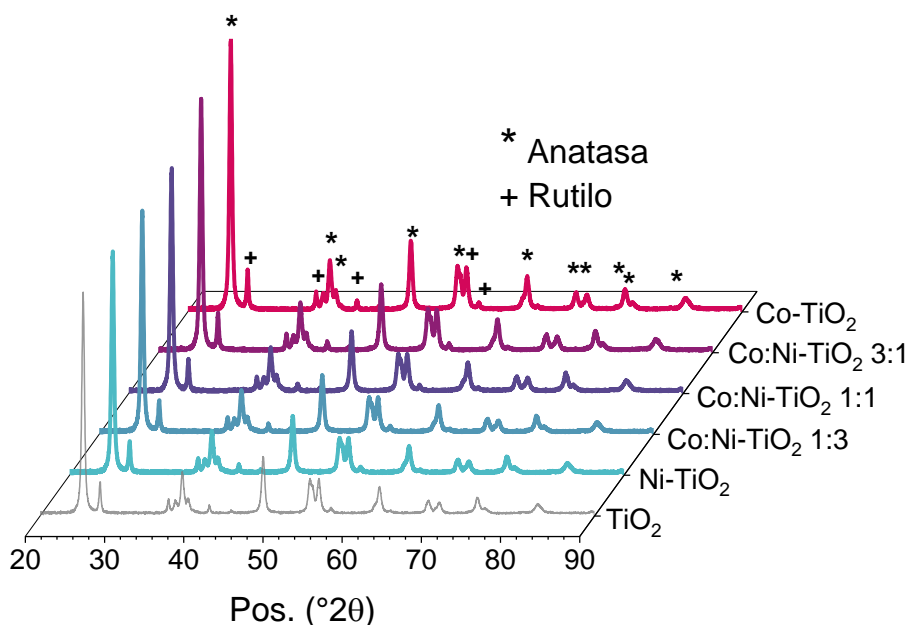


Figura 3-2. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores obtenidos mediante fotodeposición simultánea de Co y Ni sobre TiO₂ (Degussa P25). Se ha incluido el difractograma del TiO₂ de partida como referencia.

Para evaluar la formación de nanopartículas en la superficie del TiO₂ se recurrió a microscopía TEM. La Figura 3-3 muestra a modo de ejemplo imágenes de las muestras Co:Ni-TiO₂ 1:1, Co:Ni-TiO₂ 1:3 y Ni-TiO₂. No se han mostrado imágenes de las muestras con mayor contenido de cobalto porque no se aprecia formación de nanopartículas, aunque sí que se consigue demostrar su presencia mediante análisis EDX, como se muestra en la Figura 3-4. Esto se relaciona con la baja carga metálica que se deposita a medida que aumenta la proporción de cobalto en el proceso de fotodeposición.

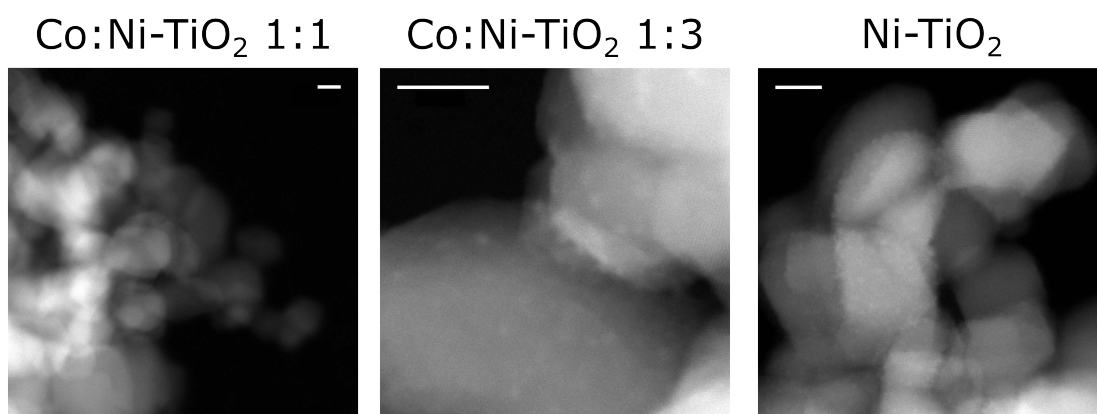


Figura 3-3. Imágenes de microscopía TEM de las muestras Co:Ni-TiO₂ 1:1, Co:Ni-TiO₂ 1:3 y Ni-TiO₂. La escala representa 10 nm en todas las imágenes.

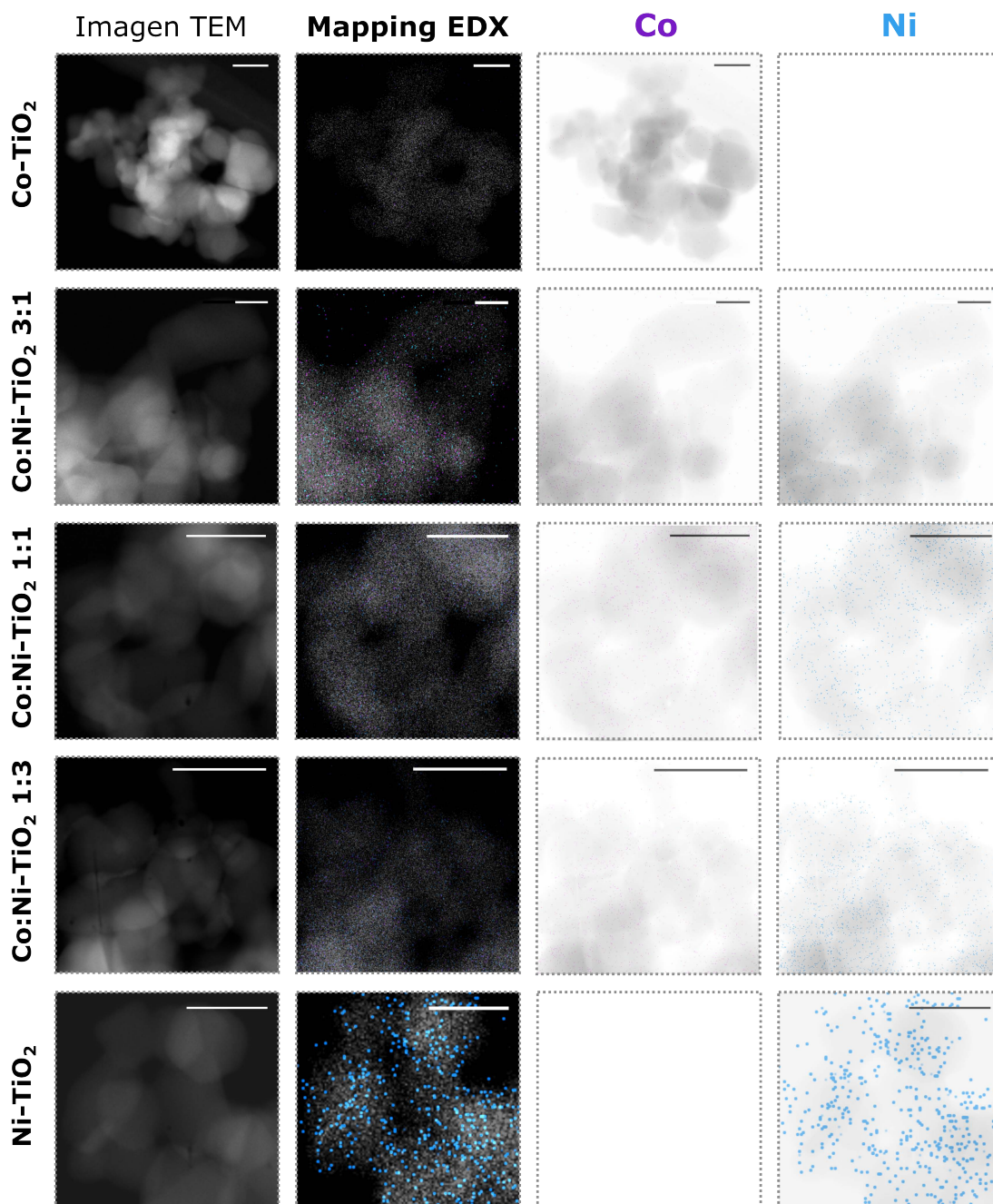


Figura 3-4. Imágenes de microscopía TEM, imagen compuesta de los análisis de distribución espacial (“mapping”) EDX de Ti (blanco), Co (morado) y Ni (azul) de los fotocatalizadores Co:Ni-TiO₂ X:Y. La escala representa 25 nm en todas las imágenes. El color del fondo del análisis de Ru se ha invertido y se ha superpuesto al negativo de la imagen TEM para una visualización más clara.

La apariencia general es la del TiO₂, en la que se observan aglomerados de partículas entre 20 y 30 nm en la superficie de Co:Ni-TiO₂ 1:3 y Ni-TiO₂, que presentan una mayor carga metálica. El tamaño medio de estos clústers en Co:Ni-TiO₂ 1:3 es de 1.18 ± 0.3 nm, mientras que para el Ni-TiO₂ el tamaño aumenta a 1.5 ± 0.3 nm. También se puede observar un aumento de la densidad de clústers con la concentración de precursor de Ni durante la síntesis. Al estar formados

principalmente por Ni, el aumento de tamaño y de densidad se atribuye al aumento de concentración de cationes Ni^{2+} en la suspensión utilizada en la fotodeposición [105,158–160].

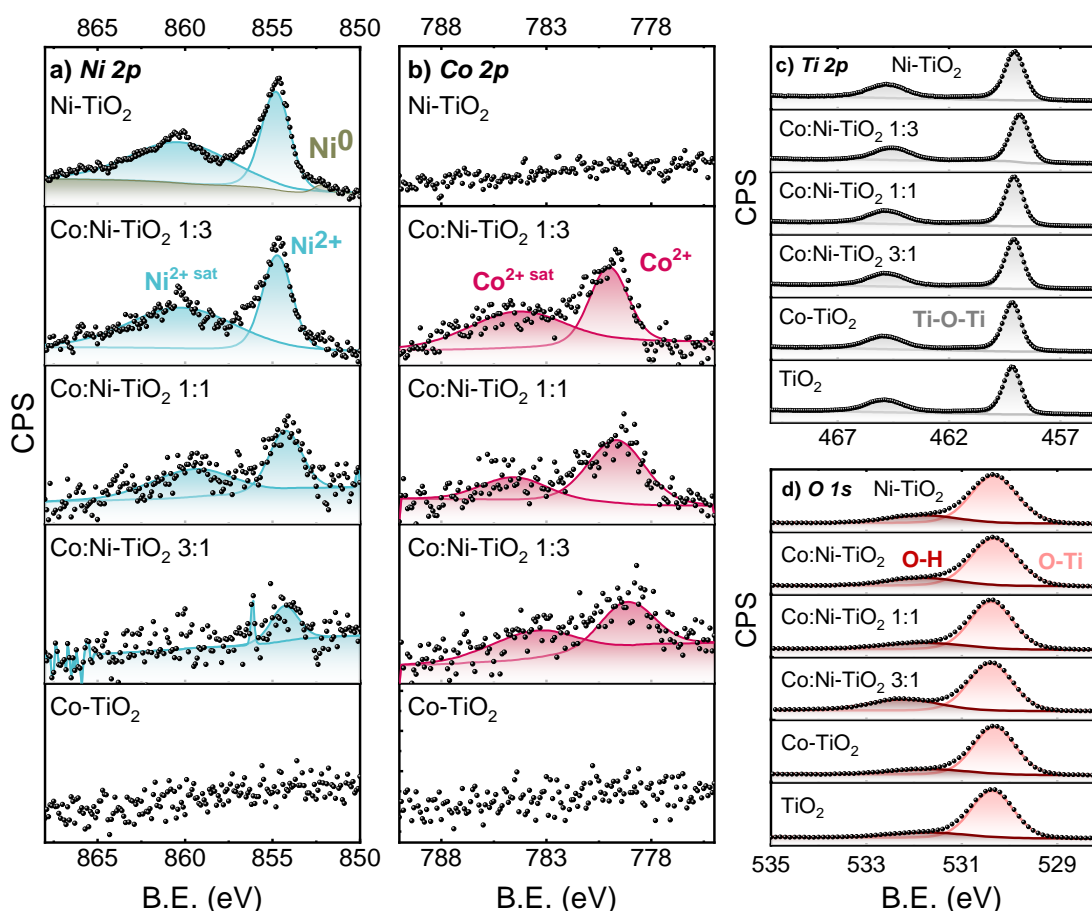


Figura 3-5. Espectros XPS de los fotocatalizadores obtenidos mediante fotodeposición simultánea de Co y Ni sobre TiO_2 (Degussa P25): a) Región Ni 2p, b) Región Co 2p, c) Región Ti 2p y d) Región O 1s.

Los resultados de XPS de los materiales obtenidos se muestran en la Figura 3-5, donde se pueden observar, en todos los casos, dos señales situadas en 459.2 eV ($\text{Ti } 2p_{3/2}$) y 464.9 eV ($\text{Ti } 2p_{1/2}$) (Figura 3-5 c) que se corresponden al estado de oxidación Ti^{4+} característico del TiO_2 [161–163]. Asimismo, en la región **O 1s** (Figura 3-5 d) se observan dos señales, una situada en 530.3 eV que se asigna al oxígeno de la red cristalina del TiO_2 y otra en 531.8 eV que sugiere la presencia de grupos hidroxilo en la superficie [51,163,164]. Estos resultados indican que la fotodeposición no altera la química superficial del soporte de TiO_2 . En el caso de los materiales Co:Ni-TiO_2 , el análisis de la región **Ni 2p** (Figura 3-5 a) muestra tres señales distintas; dos correspondientes al Ni^{2+} , a 854.8 eV y 860.3 eV ($\text{Ni } 2p_{3/2}$ y su satélite, respectivamente) y una atribuida al Ni^0 a 852.3 eV [51,164,165]. Como cabe esperar, la señal de Ni se reduce con el aumento de la fracción de precursor de Co en la síntesis. En todos los casos, se puede observar que el Ni se encuentra totalmente oxidado, excepto en la muestra Ni-TiO_2 , en la que tenemos una fracción en torno al

1.5% de Ni^0 . Dos procesos distintos podrían explicar la presencia de NiO tras el proceso de fotodeposición: la oxidación de las nanopartículas de Ni^0 tras la fotodeposición por la exposición al ambiente o la fotodeposición directa de partículas de NiO debido a una deficiencia de metanol en el proceso de síntesis, llevando a un proceso de fotodeposición oxidativa. De forma similar, la región **Co 2p** (Figura 3-5 b) muestra dos señales distintas, centradas en 779.8 eV y 784 eV (Co $2p_{3/2}$ y su satélite, respectivamente). Por la posición de estos picos y por la intensidad del pico satélite, se pueden atribuir al estado de oxidación Co^{2+} del CoO [161–163,166]. La ausencia de señal de Co en la muestra **Co-TiO₂** se atribuye a la baja carga metálica obtenida en el proceso de fotodeposición.

3.1.2. Ensayos fotocatalíticos de TiO_2 y **Co:Ni-TiO₂**

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de CO_2 en lecho fijo en condiciones discontinuas siguiendo el protocolo descrito en el Apartado **2.3.2**. En la Figura 3-6 se muestran la productividad y conversión de CO_2 obtenidas empleando un lecho de **TiO₂** (Degussa P25) con iluminación UV (365 nm) bajo una irradiancia de $2 \times 1500 \text{ W/cm}^2$, alcanzando una temperatura en lecho de 250°C . Como se puede observar, al utilizar TiO_2 en las condiciones de reacción se alcanza una producción de CO ni de alcanos por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases.

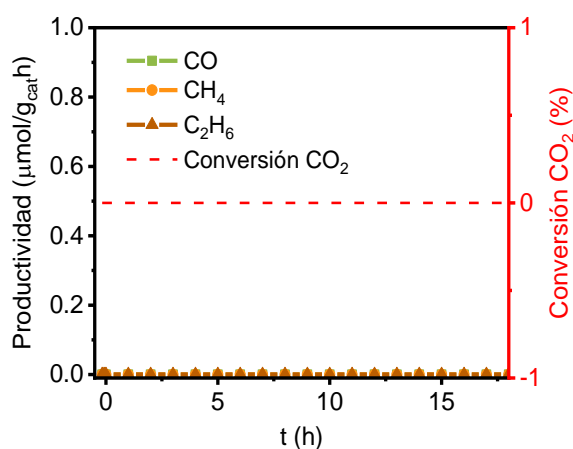


Figura 3-6. Resultados de productividad de alcanos y conversión de CO_2 en un experimento discontinuo con TiO_2 (Degussa P25) bajo irradiación UV a 250°C .

En el caso de los materiales **Co:Ni-TiO₂** (Figura 3-7), en las mismas condiciones de reacción se alcanzan mayores productividades de CO y alcanos a medida que aumentamos la fracción de Ni en el proceso de síntesis. En estos casos, el aumento de la carga metálica en la superficie del TiO_2 favorece la separación de cargas bajo iluminación y, por tanto, hace más eficiente el proceso. Por otro lado, el Co-TiO_2 tiene muy baja actividad fotocatalítica debido a la baja concentración de Co en la superficie. Sin embargo, resulta muy interesante que la selectividad sea casi total a CH_4 a lo largo de todo el experimento. Al añadir Ni, la selectividad a CH_4 se ve inicialmente reducida, siendo mínima para el Co:Ni-TiO_2 1:1. Para Co:Ni-TiO_2 1:3 y

Ni-TiO₂ se alcanzan de nuevo selectividades mayoritarias a CH₄ y una evolución ascendente de dicha selectividad con el tiempo. Además, con el Ni-TiO₂ se observa la producción de C₂H₆ a partir de la segunda hora del experimento.

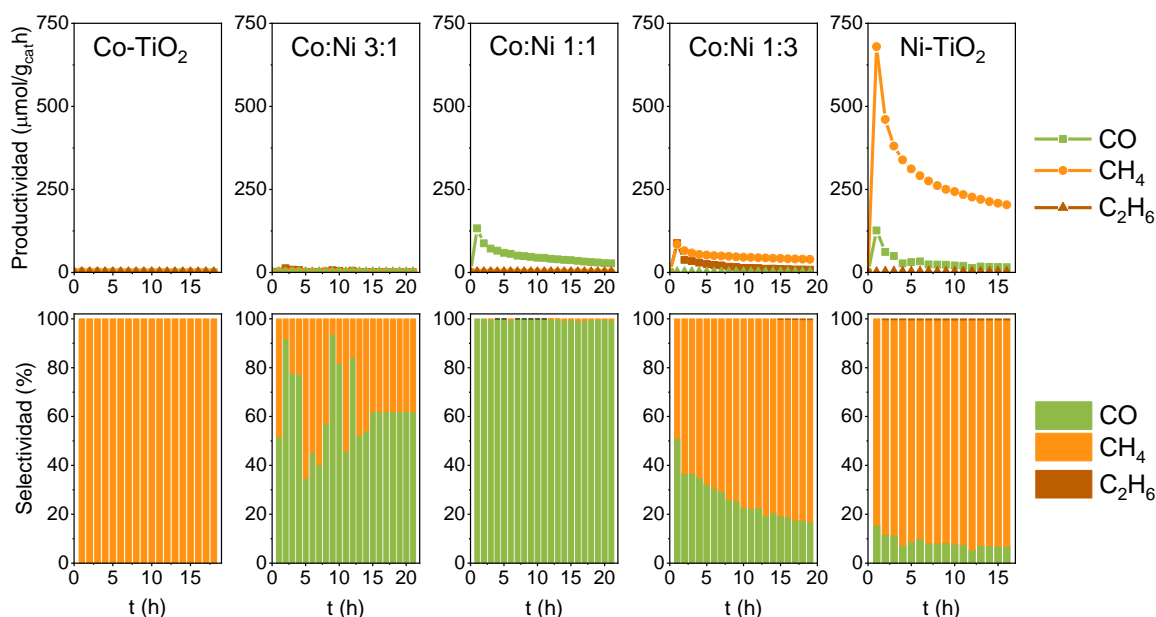


Figura 3-7. Productividad de alcanos y perfiles de selectividad obtenidos en los experimentos en discontinuo utilizando los fotocatalizadores Co:Ni-TiO₂ bajo irradiación UV a 250°C.

Aunque el fotocatalizador Co-TiO₂ presenta mayor selectividad a CH₄, los valores de conversión son muy reducidos, así como la concentración de productos. Por tanto, las composiciones más interesantes para el desarrollo de los co-catalizadores fotodepositados en superficie del TiO₂ requiere la presencia de Ni en la superficie, por su elevada selectividad a CH₄ (superior al 80%), y especialmente por los mayores valores de productividad obtenidos y por la productividad de C₂H₆.

3.2. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición fotoasistida de Ru sobre TiO₂ y Ru sobre Ni-TiO₂

3.2.1. Caracterización de Ru-TiO₂ y Ru:Ni-TiO₂

Debido a la significativa diferencia en los potenciales de reducción del Ni y del Ru [115], se decidió utilizar un proceso de fotodeposición **en dos etapas** para favorecer el reemplazo galvánico del Ni por el Ru, como se detalla en el Capítulo 2 para estudiar las ventajas de la combinación de Ni y Ru como co-catalizadores para la hidrogenación de CO₂. En una primera etapa se realizó la síntesis de Ni-TiO₂ tal y como se describe en el Apartado 2.1.1.2, seguido por una segunda etapa consistente en emplear este material como soporte para la fotodeposición de Ru. Asimismo, se realizó este proceso sobre TiO₂ en las mismas condiciones, pero en ausencia de Ni (**Ru-TiO₂**).

Los espectros de absorción de los fotocatalizadores sintetizados en presencia de Ru se representan en la Figura 3-8a, junto con los correspondientes al Ni-TiO₂ y TiO₂ comercial. Al fotodepositar Ru se observa un aumento considerable de la absorción en la fracción visible del espectro, además de una mayor absorción en la región del infrarrojo. Este aumento de la absorción es aún mayor en el caso de fotodepositar Ru sobre Ni-TiO₂, a pesar de tener una carga metálica total similar.

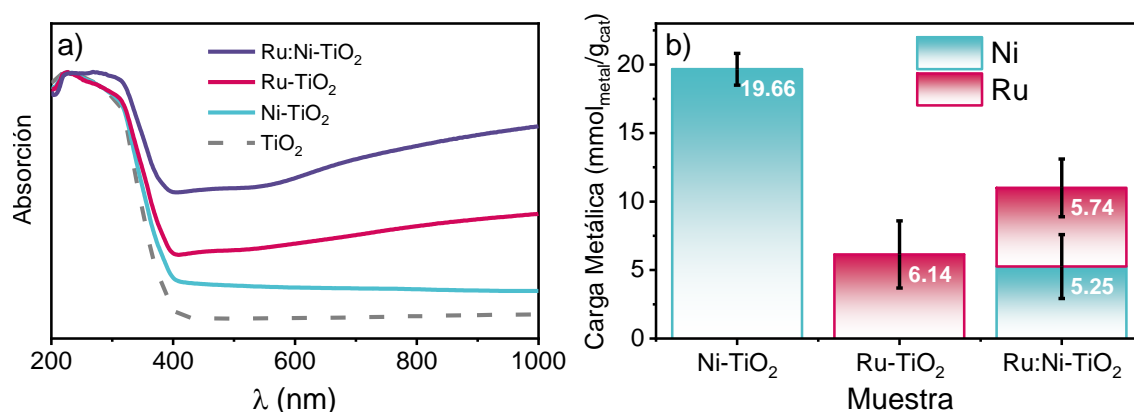


Figura 3-8. Espectros de absorción de los fotocatalizadores Ni-TiO₂, Ru-TiO₂ y Ru:Ni-TiO₂ y TiO₂ como referencia (a) y cuantificación en mmol de metal depositado en superficie por gramo de fotocatalizador mediante proceso de fotodeposición de Ni, Ru y de Ru sobre Ni-TiO₂ (b).

La Figura 3-8b muestra las cantidades de metal (Ni y Ru) depositadas sobre la superficie del soporte de TiO₂ expresadas en % másico. Como se puede observar, la masa de Ru depositada sobre TiO₂ (0,62 %) es equivalente a la depositada sobre Ni-TiO₂ (0,58 %). Además, la carga metálica total del material Ru:Ni-TiO₂ es similar a la obtenida en el Ni-TiO₂, lo que sugiere el reemplazamiento galvánico de Ni por Ru [167].

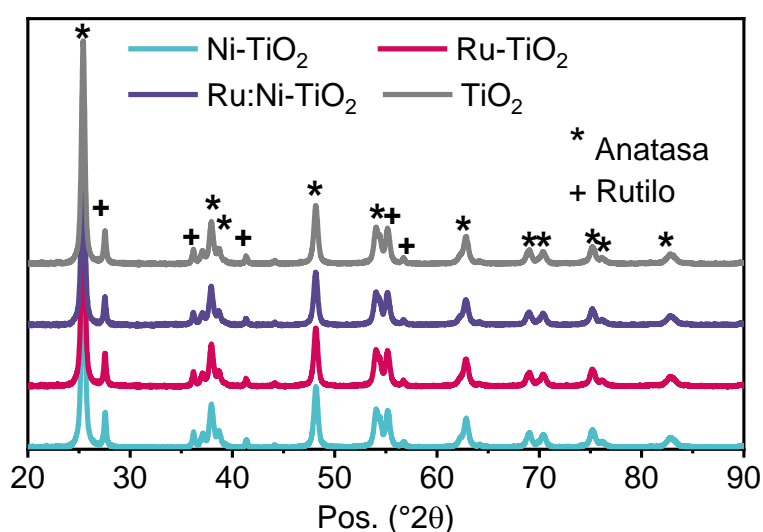


Figura 3-9. Difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores obtenidos mediante fotodeposición simultánea de Co y Ni sobre TiO₂ (Degussa P25). Se ha incluido el difractograma del TiO₂ de partida como referencia.

En la Figura 3-9 se muestran los difractogramas de rayos X de los fotocatalizadores obtenidos mediante fotodeposición de Ni, Ru y de Ru sobre Ni-TiO₂. Al igual que al depositar Ni y Co, no encontramos picos de Ni o Ru metálico o de sus óxidos correspondientes debido al reducido tamaño y baja concentración de los clústeres depositados en superficie. Como en el caso de la fotodeposición bimetálica de Ni y Co, los difractogramas obtenidos para todos los fotocatalizadores coinciden con el difractograma del TiO₂ de partida (Degussa P25), con la misma proporción de anatasa-rutilo 81-19% [156,157].

Para evaluar la deposición de clústeres de Ru y la formación de nanopartículas bimetálicas de Ru y Ni se recurrió de nuevo a microscopía TEM con análisis EDX. En la Figura 3-10 se muestran los resultados obtenidos para el Ru-TiO₂ en la que se observan nanopartículas en la superficie del TiO₂ con tamaños de 1.85 ± 0.5 nm distribuidas a lo largo de la superficie. La imagen del mapeado EDX indica que los clústeres están formados por Ru.

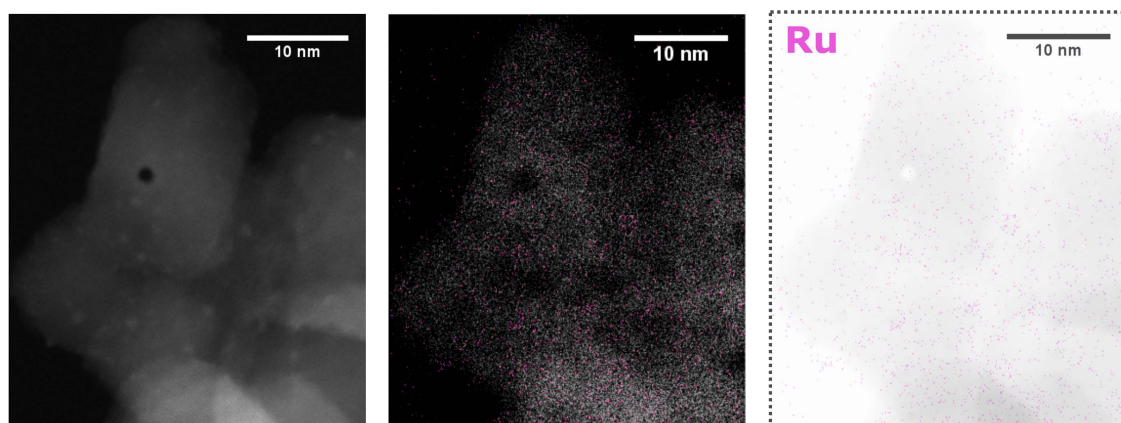


Figura 3-10. Imagen TEM de Ru-TiO₂, superposición de los análisis EDX del Ti y Ru y análisis EDX de la distribución del Ru. El color del fondo del análisis de Ru se ha invertido y se ha superpuesto al negativo de la imagen TEM para una visualización más clara.

En el caso del Ru:Ni-TiO₂ se observa una situación similar. Las imágenes TEM (Figura 3-11) muestran la formación de clústeres de un tamaño promedio de 1.62 ± 0.6 nm. Los mapas de densidad electrónica EDX de Ni y Ru sugieren un reparto de ambos metales sobre la superficie del TiO₂, acumulándose ambas señales en las mismas zonas de la partícula. Esto puede atribuirse a dos fenómenos diferentes: por un lado, la primera fotodeposición de Ni provoca la formación de clústeres de NiO, que actúan como co-catalizadores de la fotodeposición, mejoran la separación de portadores de carga foto-generados y aceleran la reducción de los cationes Ru³⁺ en sus inmediaciones. Por otro lado, el Ru está más concentrado en las zonas de mayor concentración de Ni, lo que podría sugerir el reemplazo galvánico del Ni por Ru, favoreciendo la formación de nanopartículas bimetálicas de Ru y Ni.

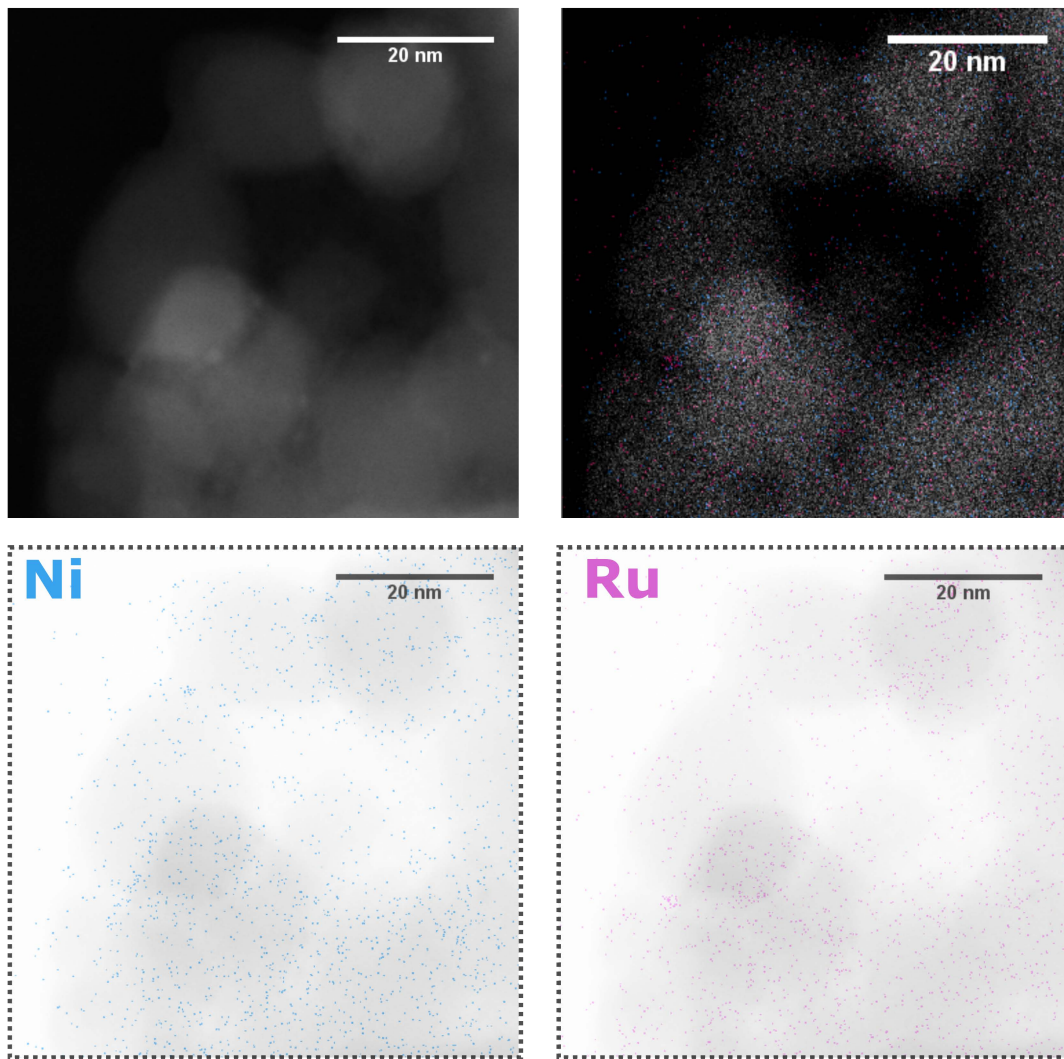


Figura 3-11. Imagen de microscopía TEM de Ru:Ni- TiO₂ y análisis EDX de la posición del Ru y Ni. El color del fondo de los análisis de Ni y de Ru se ha invertido y se ha superpuesto al negativo de la imagen TEM para una visualización más clara.

La Figura 3-12 muestra los resultados obtenidos mediante espectroscopía XPS de los fotocatalizadores obtenidos. En las regiones **O 1s** y **Ti 2p** de Ru:Ni-TiO₂, Ru-TiO₂ y TiO₂ (Figura 3-12c) se observan dos picos en la región O 1s que se corresponden a los enlaces O-Ti (530.3 eV) y al enlace O-H (531.7 eV) de los grupos hidroxilo presentes en la superficie. Asimismo, en la región Ti 2p se detectan las señales correspondientes al enlace Ti-O-Ti de la red cristalina del TiO₂. La ausencia de señales atribuibles a vacantes de oxígeno o formación de Ti³⁺, y el desplazamiento nulo en las señales detectadas, indica que la red cristalina del soporte permanece inalterada tras la fotodeposición. Por tanto, se trata de partículas metálicas depositadas en la superficie del TiO₂ que pueden actuar como co-catalizadores y no de un dopado del soporte [168–171].

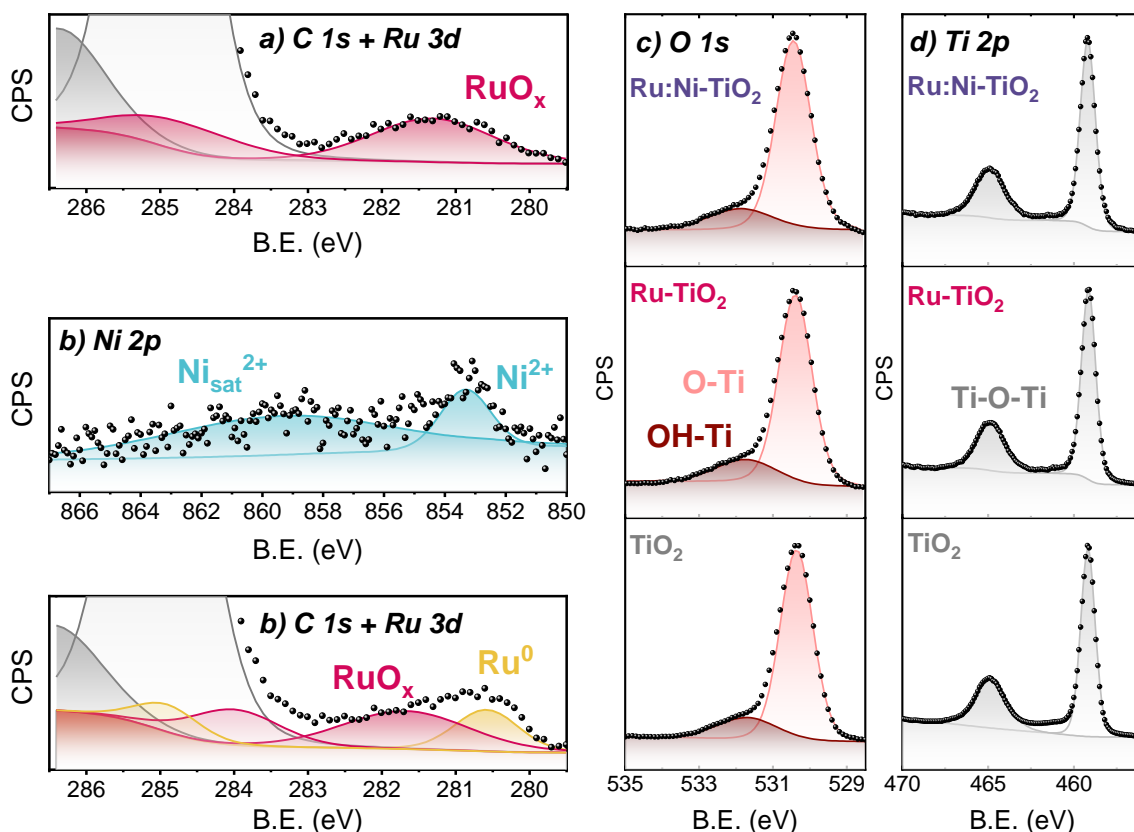


Figura 3-12. Espectros XPS de los fotocatalizadores obtenidos mediante fotodeposición de Ru sobre TiO_2 (Degussa P25) y sobre Ni-TiO_2 : a) Región C 1s + Ru 3d del Ru-TiO_2 , b) Región Ni 2p y C1s + Ru 3d del Ru:Ni-TiO_2 y c) Regiones O 1s y Ti 2p del Ru-TiO_2 , Ru:Ni-TiO_2 y del TiO_2 como referencia.

La banda de emisión XPS del **Ru 3d** del Ru-TiO_2 (Figura 3-12a) se solapa con la banda de emisión del **C 1s**, lo que dificulta su identificación. En todo caso, la posición de las bandas centradas en 281.32 eV y 284.78 eV se pueden atribuir a la deposición de Ru en distintos estados de oxidación (RuO_x) debido a un proceso de fotodeposición oxidativa con una baja concentración del agente de sacrificio (metanol) [107,172–175]. Las señales XPS **Ni 2p** y **Ru 3d** de Ru:Ni-TiO_2 (Figura 3-12b) muestran que el Ni restante en la superficie tras la etapa de fotodeposición de Ru se encuentra en estado de oxidación Ni^{2+} y que la fracción en estado de oxidación Ni^0 que se encontraba en el Ni-TiO_2 (Figura 3-5) ha desaparecido. En la región del **Ru 3d** se puede detectar una fracción del Ru en estado de oxidación Ru^0 , con una banda situada en 280.47 eV y 281.65 eV [175–177], lo que sugiere que, efectivamente, al fotodepositar Ru sobre Ni-TiO_2 se favorece la sustitución del Ni de las nanopartículas presentes en la superficie del TiO_2 por Ru mediante reemplazamiento galvánico, además de depositarse Ru en el resto de la superficie del material.

Para evaluar más profundamente la interacción del Ni y el Ru con el soporte de TiO_2 y entre ambos metales, se realizó un estudio H_2 -TPR del Ni-TiO_2 , Ru-TiO_2 y del Ru:Ni-TiO_2 . La curva H_2 -TPR del Ni-TiO_2 (Figura 3-13) muestra una única banda de reducción muy ancha y de baja simetría centrada en 287 °C. Este valor de reducción

se asigna a la reducción por pasos de NiO a Ni₂O y por último a Ni⁰ de las nanopartículas fotodepositadas con distintos tamaños y elevada dispersión en la superficie del TiO₂, con interacciones distintas entre las fases anatasa y rutilo del soporte de TiO₂ (Degussa P25) [178–180].

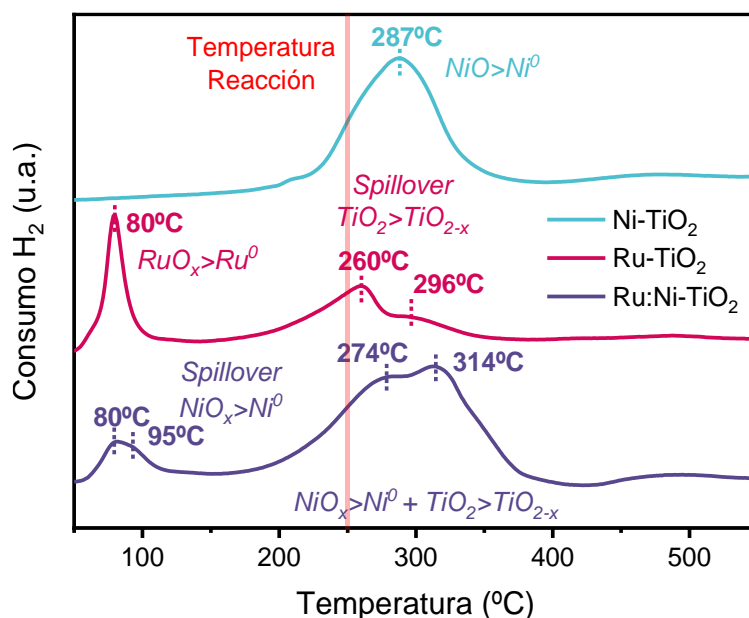


Figura 3-13. Curvas H₂-TPR de los fotocatalizadores Ni-TiO₂, Ru-TiO₂ y Ru:Ni-TiO₂.

En las curvas obtenidas con los materiales que contienen Ru se observan dos bandas de consumo de hidrógeno, la primera a temperaturas menores de 100 °C y la segunda entre 220 °C y 350 °C. Cuando el Ru es el único metal depositado, se detecta una señal de consumo de hidrógeno muy definida y centrada en 80 °C, que se corresponde a la temperatura de reducción de partículas de óxidos de Ru de tamaño reducido y elevada dispersión [174–176,181]. La segunda banda de reducción se atribuye a la reducción del soporte de TiO₂ por un proceso de *spillover* de hidrógeno, favorecido por la presencia de Ru [174–176,182]. Una vez reducido, el Ru⁰ es capaz de disociar la molécula de H₂ a H* incluso a bajas temperaturas. Estos átomos de H* desplazan el oxígeno de la superficie del TiO₂ para formar H₂O, provocando así la aparición de vacantes de oxígeno (de aquí en adelante, V_O) en la superficie del TiO₂. En la Figura 3-14 se muestra un esquema de este proceso.

La asignación de procesos de reducción en el caso del Ru:Ni-TiO₂ es más compleja. La primera banda de reducción, situada de nuevo a 80 °C, se vuelve a asignar a la reducción de óxidos de Ru. Sin embargo, en esta señal se puede distinguir un hombro centrado en 95 °C. Se ha reportado que el Ru reduce la temperatura de reducción del NiO por *spillover* de hidrógeno [182–188], por lo que esta segunda señal podría atribuirse a la reducción del NiO colindante al Ru, gracias a la interacción íntima entre ambos metales proporcionada por el reemplazamiento galvánico. En la segunda banda, se solapan la reducción del NiO que no ha

interaccionado con el Ru colindante y la reducción de la superficie del TiO_2 provocada por la presencia de Ru, como se ha descrito más arriba.

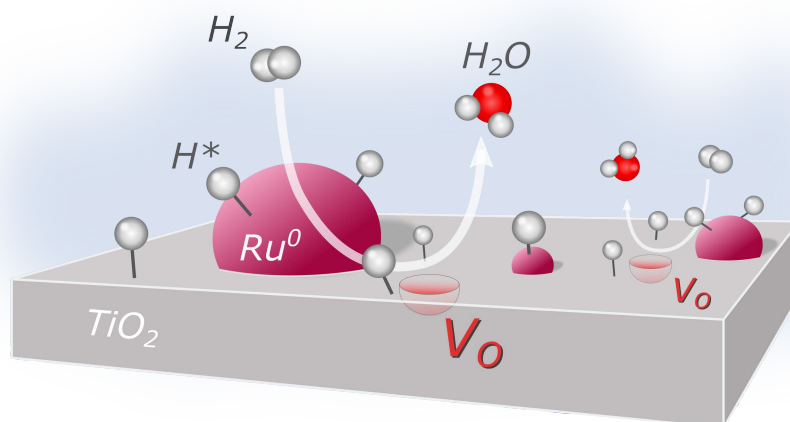


Figura 3-14. Esquema del proceso de generación de defectos V_O en la superficie del TiO_2 mediante *spillover* de hidrógeno favorecido por la presencia de Ru^0 .

3.2.2. Ensayos fotocatalíticos con Ni-TiO_2 , Ru-TiO_2 y Ru:Ni-TiO_2

Para evaluar la actividad fotocatalítica de Ni-TiO_2 , Ru-TiO_2 y Ru:Ni-TiO_2 en la hidrogenación de CO_2 y cómo influye en ésta la interacción entre Ni y Ru, se llevaron a cabo ensayos de reacción en lecho fijo en discontinuo siguiendo el protocolo descrito en el apartado 2.3.2. En primer lugar, como se muestra en la Figura 3-15, hay que destacar el aumento de la actividad fotocatalítica de los materiales al incluir Ru como co-catalizador (nótese el cambio de unidades en el eje OY de los perfiles de productividad del Ru-TiO_2 y el Ru:Ni-TiO_2). La Figura 3-16 muestra la evolución de la conversión de CO_2 , obteniéndose una conversión final a las 16 h de reacción del 4.43% para el Ni-TiO_2 , del 7.54% en el caso del Ru-TiO_2 y del 47.92% para el Ru:Ni-TiO_2 . También es notable el cambio de selectividad a CH_4 a valores superiores al 99% tras la deposición de Ru, así como la aparición de C_2H_6 e incluso C_3H_8 como productos de reacción obtenidos.

Como sugiere el estudio H_2 -TPR de estos materiales, la presencia de Ru en la superficie del TiO_2 provoca la aparición de defectos V_O en la superficie del TiO_2 por un proceso de *spillover* de hidrógeno. Estos defectos V_O actúan como centros de adsorción de CO_2 , debilitando el enlace C-O y facilitando la hidrogenación del carbono hasta formar metano [189–192].

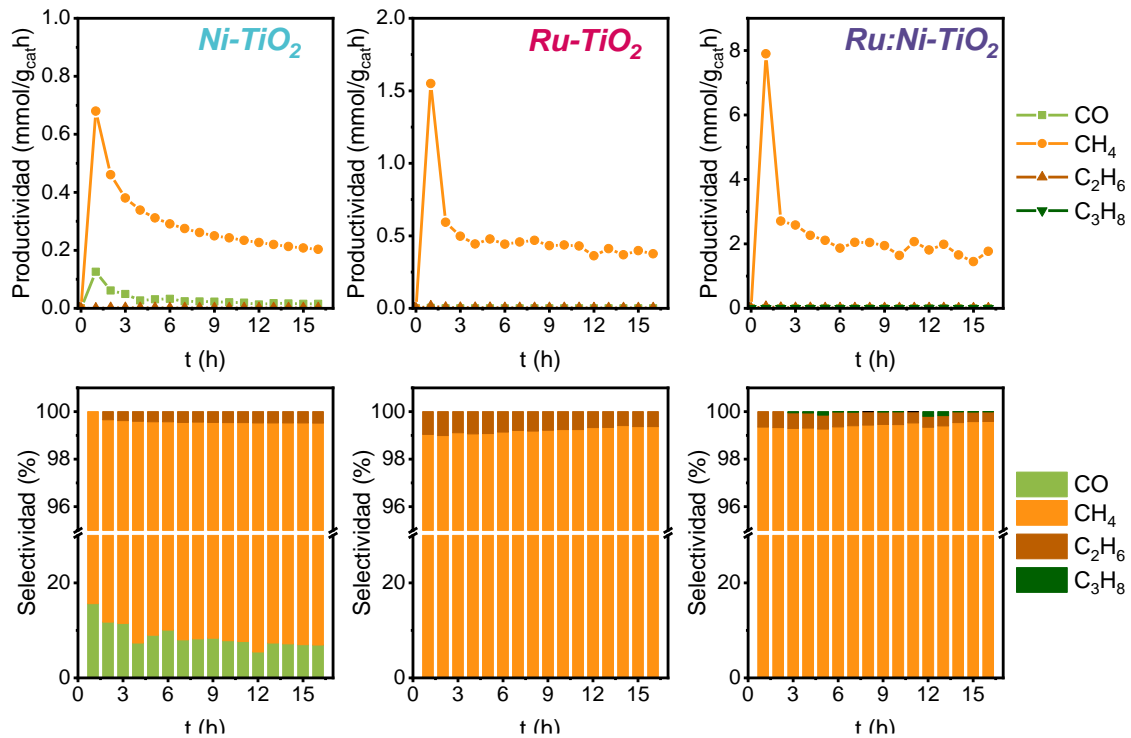


Figura 3-15. Resultados de productividad de alcanos y perfiles de selectividad obtenidos en los experimentos en discontinuo utilizando los fotocatalizadores Ni-TiO₂, Ru-TiO₂ y Ru:Ni-TiO₂ bajo irradiación UV a 250°C. Nótese el cambio de escala en los ejes OY de los perfiles de productividad del Ru-TiO₂ y Ru:Ni-TiO₂.

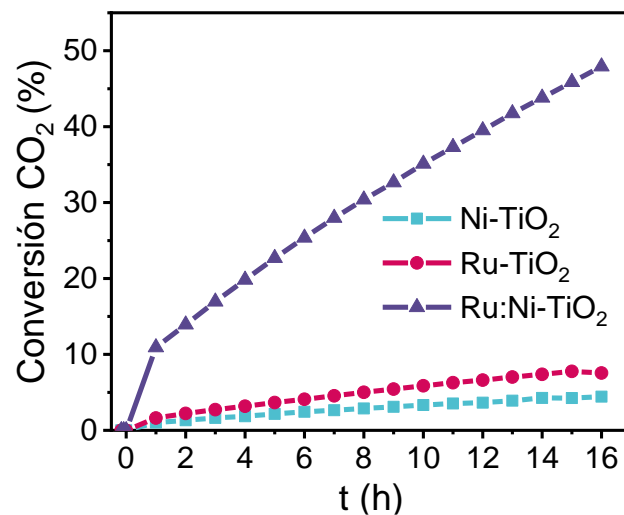


Figura 3-16. Evolución de la conversión durante los experimentos en discontinuo utilizando los fotocatalizadores Ni-TiO₂, Ru-TiO₂ y Ru:Ni-TiO₂ bajo irradiación UV a 250°C.

El aumento de productividad obtenido con el fotocatalizador Ru:Ni-TiO₂ se entiende mejor al interpretar los resultados obtenidos en los experimentos de hidrogenación de CO₂ en continuo que se presentan en la Figura 3-17. Para el fotocatalizador Ni-TiO₂ tenemos valores de productividad mayores que los obtenidos en el experimento en discontinuo durante la primera hora de exposición a la luz UV. Sin

embargo, obtenemos valores de productividad y perfiles de selectividad muy parecidos bajo luz visible e infrarroja. Además, la productividad de CH₄ sigue una tendencia descendente con el tiempo, sin importar la longitud de onda de la irradiación utilizada. Esto indica que el Ni-TiO₂ favorece la hidrogenación fototérmica de CO₂. Esto se ve confirmado con los resultados de catálisis convencional, en el que conseguimos mayor conversión de CO₂.

Para el Ru-TiO₂ se observa un aumento considerable de la productividad y de la selectividad a CH₄ en las primeras etapas del experimento. No obstante, cuando se ilumina con luz UV durante la primera hora del experimento, se observa como la selectividad a CH₄ disminuye del 98% inicial al 55%. Además, al comenzar la etapa final del ensayo de reacción, de nuevo con irradiación UV, parece que el perfil de productividad sigue la tendencia marcada en la primera etapa de irradiación UV. Es interesante destacar la clara diferencia en los perfiles de productividad y selectividad a CH₄ en los periodos de irradiación visible e infrarroja, durante los cuales se mantuvo la selectividad a CH₄ entre el 90 y 82%. Como se muestra en los espectros de absorción UV-Vis de la Figura 3-8a, la absorción en la región visible e infrarroja se debe a la deposición de Ru sobre la superficie del TiO₂, por lo que se puede sugerir que, al irradiar con longitudes de onda correspondientes a estas regiones, las partículas de Ru son las responsables de la absorción de luz. Este cambio en la fracción absorbente de luz, combinado con la generación de V_O mediante *spillover* de hidrógeno en la etapa anterior del experimento, podría explicar este cambio en la selectividad según la longitud de onda de excitación empleada.

El fotocatalizador Ru:Ni-TiO₂ mantiene una selectividad a CH₄ superior al 98% durante el experimento. Esta mejora de la selectividad a CH₄ se atribuye a la interacción entre el Ru y el Ni. Como hemos discutido en el estudio H₂-TPR, en el caso de Ru:Ni-TiO₂ aparece un pico de reducción a 95 °C asignado a la reducción del NiO_x en contacto íntimo con el Ru mediante *spillover* hidrógeno, que a esta temperatura ya se ha reducido a Ru⁰. También se puede observar en la Figura 3-13, al tener Ni en contacto íntimo, la generación de V_O en la superficie del TiO₂ requiere temperaturas mayores, y a la temperatura de reacción se tiene principalmente reducción de las especies NiO_x a Ni⁰. Estos dos fenómenos combinados ralentizan la formación de V_O en la superficie del TiO₂, manteniendo la selectividad 100% a CH₄ durante más tiempo.

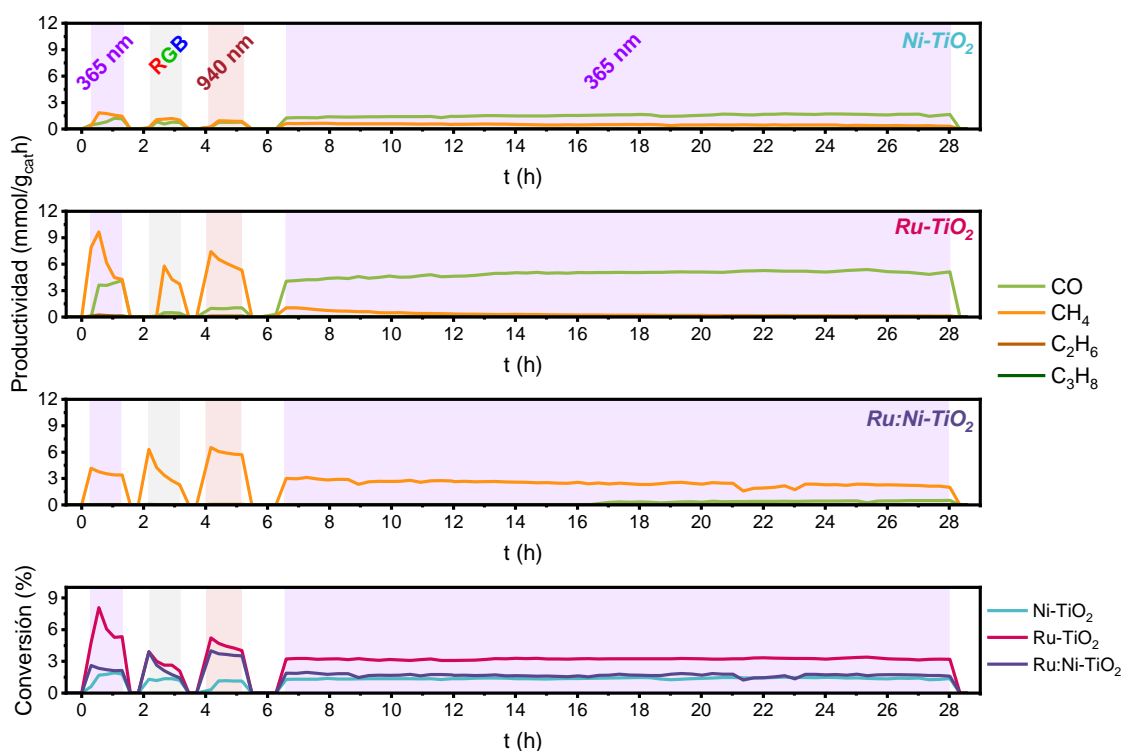


Figura 3-17. Productividad de alcanos en la reacción de hidrogenación fotocatalítica de CO_2 en continuo sobre Ni-TiO_2 , Ru-TiO_2 y Ru:Ni-TiO_2 bajo luz UV (365 nm), visible (RGB) e IR (940 nm) a 250°C y conversiones de CO_2 obtenidas.

Para evaluar la naturaleza del proceso de hidrogenación de CO_2 , bien como fotocatalítica o como fototérmica, se realizaron ensayos de catálisis térmica convencional en continuo en las mismas condiciones de reacción que los experimentos de fotocatalisis en continuo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3-18.

En los casos del Ni-TiO_2 y el Ru-TiO_2 tenemos una evolución de la selectividad a CH_4 similar a la observada en los experimentos de fotocatalisis en continuo. Al inicio del experimento tenemos selectividad 100 % a CH_4 , pero a medida que avanza la reacción, la selectividad a CH_4 disminuye, hasta que el producto principal obtenido es CO . En el caso del Ni-TiO_2 , tenemos valores de productividad y conversión similares a los obtenidos en los experimentos de fotocatalisis en continuo. Sin embargo, el Ru-TiO_2 tiene valores de conversión de CO_2 del 1.2% en condiciones de catálisis convencional, mientras que bajo irradiación UV presenta una conversión del 3.1% en la última etapa del experimento, bajo irradiación visible tiene una conversión de CO_2 del 2.6% y bajo irradiación infrarroja tiene un valor de conversión de CO_2 del 4.2%. Esta diferencia en la conversión de hasta tres puntos demuestra que la contribución de la excitación lumínica en el proceso de hidrogenación de CO_2 es mayoritaria y que, en el caso del Ru-TiO_2 , tenemos un proceso fotocatalítico.

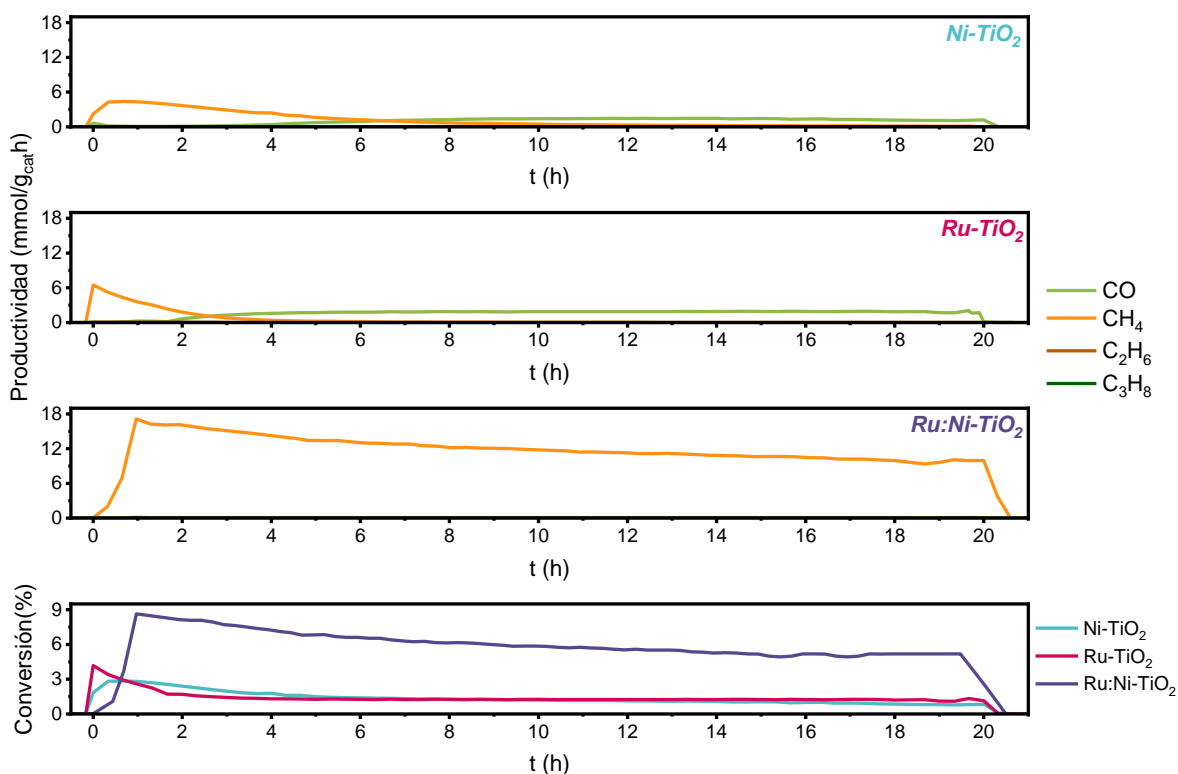


Figura 3-18. Productividad de alcanos en la reacción de hidrogenación térmica de CO_2 en continuo sobre Ni-TiO_2 , Ru-TiO_2 y Ru:Ni-TiO_2 a 250°C y conversiones de CO_2 obtenidas.

El catalizador Ru:Ni-TiO_2 presenta una selectividad 100% a CH_4 y los mayores valores de productividad de este grupo de catalizadores, estabilizándose en torno a los 10 $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ de CH_4 en las últimas horas del experimento, lo que supone una conversión de CO_2 del 5.2%. Como se describe en el apartado anterior, el Ru^0 es capaz de disociar las moléculas de H_2 incluso a bajas temperaturas, aumentando así la hidrogenación del CO_2 adsorbido en las V_O , alcanzando selectividades a CH_4 superiores al 99%. Este mecanismo de reacción se representa más adelante en el esquema de la Figura 3-24. Sin embargo, en el caso del Ru-TiO_2 , este proceso generación de V_O no está limitado por la reducción de Ni en contacto íntimo con el Ru, lo que provoca que la concentración de estos defectos superficiales sea tal que, aun aumentando la adsorción de CO_2 en las V_O , el proceso de hidrogenación a CH_4 se vea desfavorecido, mientras que la generación de CO mediante la ruta del carbonilo de la reacción de desplazamiento reverso de agua.

La diferencia de la conversión y productividad de CH_4 por catálisis convencional con los valores obtenidos en el experimento fotocatalítico ($2.4 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ de CH_4 en la etapa de estabilidad bajo irradiación UV, lo que supone un 1.85% de conversión de CO_2) nos llevaría a concluir que el Ru:Ni-TiO_2 es un material catalítico y que la conversión de CO_2 obtenida bajo irradiación lumínica se debe a un proceso de hidrogenación fototérmico.

3.2.3. Análisis *operando* DRIFTS del proceso catalítico

Para entender las diferencias entre los mecanismos de reacción que siguen los distintos fotocatalizadores, se realizaron ensayos de adsorción de CO₂ (Figura 3-19 a, b y c) seguidos de la reacción de hidrogenación de CO₂, monitorizados mediante análisis DRIFTS en condiciones *operando*, como se describe en el Apartado 2.2.2.

Como se puede observar en la Figura 3-19, la adsorción de CO₂ puede confirmarse por la presencia de las bandas de vibración ν_3 a 2340 cm⁻¹, la banda de vibración ν_1 alrededor de 600 cm⁻¹ y las bandas de combinación cercanas a 3600 cm⁻¹, presentes en los tres materiales evaluados.

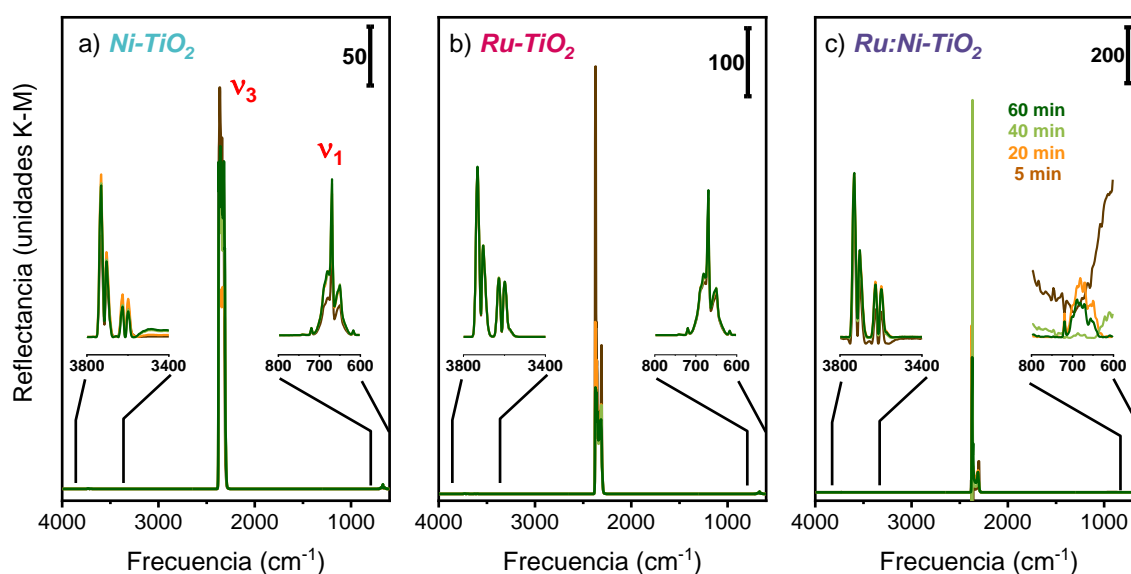


Figura 3-19. Espectros *operando* DRIFTS de adsorción de CO₂ a 250°C (15 ml/min de CO₂ a P= 1 bar) sobre Ni-TiO₂ (a), Ru-TiO₂ (b) y Ru:Ni-TiO₂ (c).

A continuación, se comparan los espectros obtenidos durante los ensayos de adsorción de CO₂ y de reacción de hidrogenación de CO₂ para cada uno de los fotocatalizadores evaluados.

- **Ni-TiO₂**

En la Figura 3-20 se muestran los espectros DRIFTS obtenidos durante los ensayos de adsorción (Figura 3-20 a) y de reacción de hidrogenación de CO₂ (Figura 3-20 b) sobre Ni-TiO₂.

Además de las bandas asociadas a los modos ν_3 y ν_1 de adsorción de CO₂ (Figura 3-19), se puede observar cómo aumenta la intensidad de la banda situada en 2077 cm⁻¹ (inserto en Figura 3-20a), asociada a la presencia de moléculas de CO₂ adsorbidas (marcadas como CO₂* en la figura) a medida que aumenta el tiempo de exposición a la corriente de CO₂ [193]. Se observa la misma tendencia en las bandas asignadas a especies carbonilo adsorbidas sobre el Ni, situadas entre 2020 y 1910 cm⁻¹ (mostradas en la figura como Ni-CO) [179,194–196]. La aparición de bandas

asociadas a carbonatos puente ($-\text{CO}_3 \text{ p}$) en $1620\text{-}1670 \text{ cm}^{-1}$, carbonatos monodentados ($-\text{CO}_3 \text{ m}$) en $1470\text{-}1530 \text{ cm}^{-1}$, bicarbonato ($-\text{CO}_3\text{H}$) en $1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ y formiato ($-\text{CO}_2\text{H}$) en $1330\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$ [179,194,195] era de esperar en el contexto de adsorción de CO_2 sobre un catalizador soportado sobre TiO_2 , debido a reacción del CO_2 con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del TiO_2 [197].

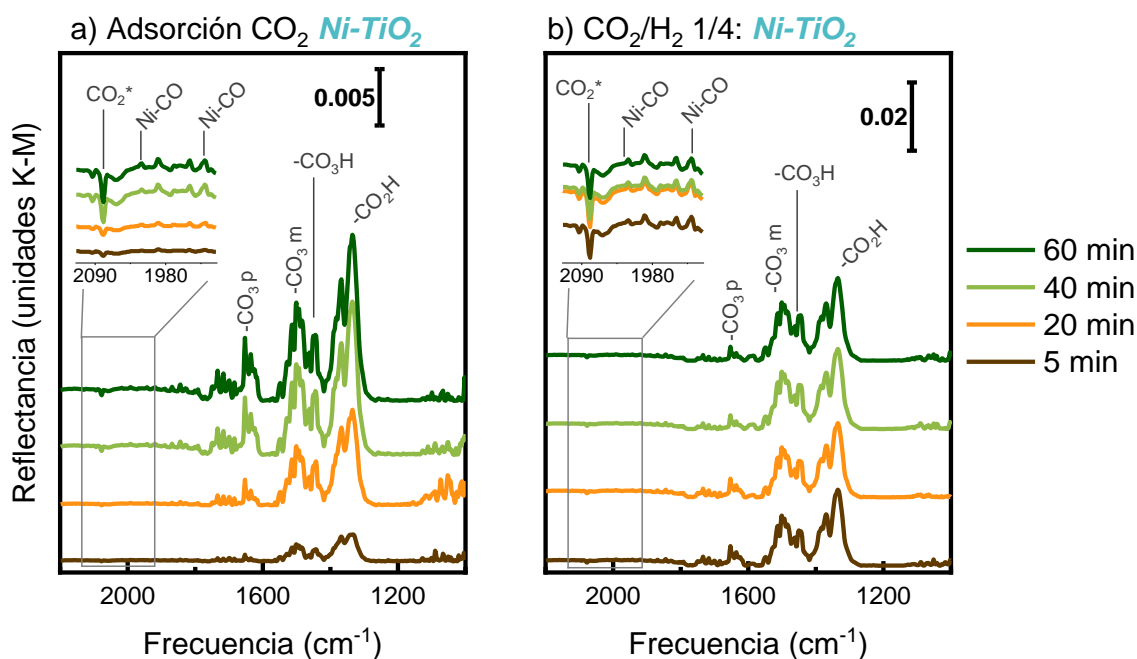


Figura 3-20. a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 a $P=1$ bar) sobre Ni-TiO₂ mostrando el aumento de intensidad con el tiempo de las bandas de CO_2^* , CO_3 , HCO_3 y HCO_2 durante 60 min de exposición. b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$, 15 ml/min a $P=1$ bar) sobre Ni-TiO₂ mostrando la evolución temporal de las bandas de CO_3 , HCO_3 y HCO_2 durante 60 min de exposición.

Al cambiar la corriente de gases de CO_2 a la mezcla de reacción CO_2/H_2 manteniendo la temperatura en 250°C la señal del CO_2^* adsorbido y la del Ni-CO no se ven afectadas (Figura 3-20b). Sin embargo, se aprecia un aumento significativo de la señal asignada a $-\text{CO}_3 \text{ m}$, $-\text{CO}_3\text{H}$ y $-\text{CO}_2\text{H}$, mientras que la señal de $-\text{CO}_3 \text{ p}$ se mantiene prácticamente constante. Teniendo en cuenta que los productos de reacción obtenidos en los experimentos de hidrogenación de CO_2 con Ni-TiO₂ son CO y CH₄ el mecanismo de reacción propuesto es una hidrogenación de los carbonatos adsorbidos en la vecindad de los clústeres de Ni a formiato, para reducirse posteriormente a carbonilo. Entonces la reacción continua con la hidrogenación completa a CH₄ de los carbonilos adsorbidos en sobre los mismos clústeres de Ni. Estos procesos se esquematizan en el esquema de la Figura 3-21. Este mecanismo se mantiene durante las primeras horas de hidrogenación de CO_2 sobre Ni-TiO₂ (Figuras 3-18 y 3-18), hasta que la hidrogenación de los carbonilos adsorbidos es anulada y estos carbonilos se liberan como CO gaseoso.

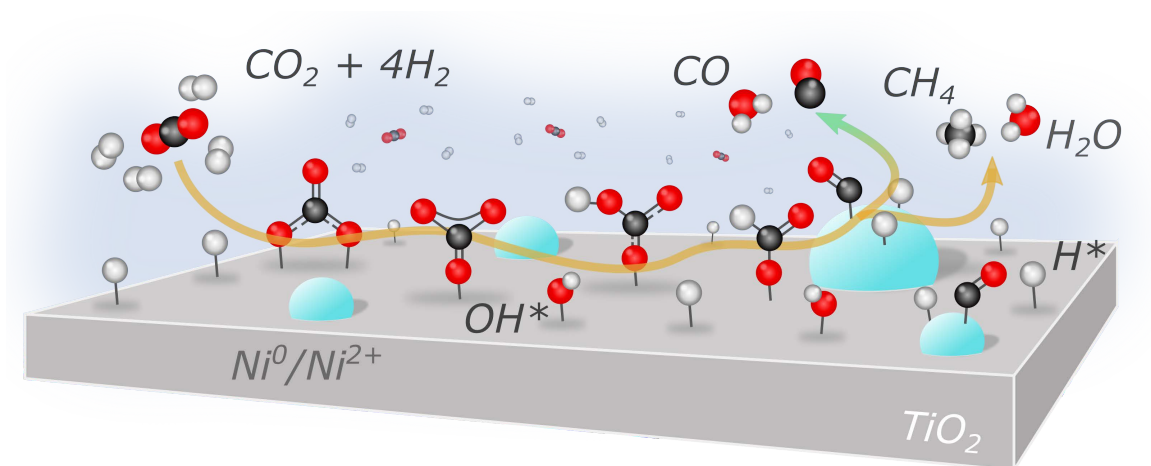


Figura 3-21. Esquema de la propuesta de mecanismo de reacción de hidrogenación de CO_2 sobre el fotocatalizador Ni-TiO₂. En verde se indica el mecanismo de hidrogenación a CO de los carbonilos adsorbidos sobre los clústeres de Ni y en naranja el mecanismo de hidrogenación completa a CH₄ de los carbonatos adsorbidos en las inmediaciones de los mismos clústeres.

- **Ru-TiO₂**

En la Figura 3-22 se muestran los espectros DRIFTS obtenidos durante los ensayos de adsorción (Figura 3-22 a) y de reacción de hidrogenación de CO_2 (Figura 3-22 b) sobre Ru-TiO₂. En la etapa de absorción de CO_2 (Figura 3-22 a) se observan dos diferencias fundamentales con respecto al Ni-TiO₂. En primer lugar, vemos como el CO_2 se adsorbe principalmente como bicarbonato ($-\text{CO}_3\text{H}$), y que a pesar de tener señales de formiato y carbonato monodentado como en el anterior caso, no tenemos señal de carbonatos puente ($-\text{CO}_3\text{ p}$). En segundo lugar, en el injerto podemos observar cómo, además de la señal del CO_2^* en 2077cm^{-1} , aparece una señal situada en 2060cm^{-1} . Esta señal se atribuye a los grupos carbonilos adsorbidos en óxidos de Ru ($\text{Ru}^{\text{nx}}-\text{CO}$) [198,199].

Al hacer pasar la mezcla de reacción, las señales de CO_2^* y de $\text{Ru}^{\text{nx}}-\text{CO}$ se mantienen constantes, pero aparece una banda centrada en 1880cm^{-1} , asociada a CO adsorbido (CO^*) [200]. La asignación exacta de esta banda no es sencilla, ya que está situada en frecuencias muy bajas para asignarse a grupos carbonilos adsorbidos en óxidos de Ru (que aparecen entre 2200 y 2050cm^{-1}). En bibliografía también se ha asignado a grupos carbonilos lineales adsorbidos en sitios de Ru metálico (Ru^0-CO) o como aniones Ru-CO en puente sobre clústeres de Ru [201,202]. Como se detalla en el análisis TPR de la Figura 3-13, la reducción de Ru^{nx} a Ru^0 presente en el fotocatalizador ocurre a 80°C , por lo que a la temperatura de reacción (250°C) se puede asegurar la presencia de Ru^0 . Por esta razón la asignación de la banda situada en 1880cm^{-1} a carbonilos adsorbidos sobre Ru^0 encaja en el marco de los resultados obtenidos. El considerable aumento de intensidad de las bandas $-\text{CO}_3\text{ m}$ y $-\text{CO}_3\text{H}$ sin el consiguiente aumento de la banda $-\text{CO}_2\text{H}$ sugiere un aumento en la capacidad de adsorción del catalizador en condiciones de reacción, favorecida

por las V_0 generadas, pero una reducción en la capacidad de hidrogenación de los intermedios de reacción. Estos cambios en la evolución de los intermedios de reacción concuerdan con el cambio más rápido de la selectividad a CO que obtenemos en los experimentos de catálisis térmica sobre Ru-TiO₂ (Figura 3-18).

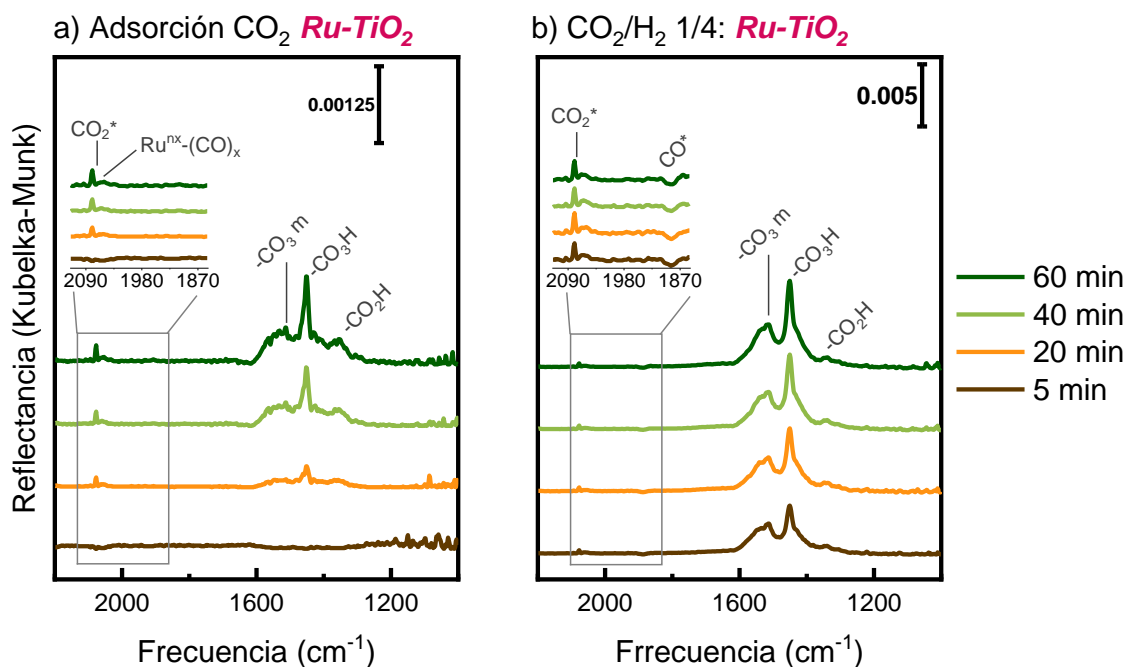


Figura 3-22. a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO₂ a 250°C (15 ml/min de CO₂ a P= 1 bar) sobre Ru-TiO₂ mostrando el aumento de intensidad con el tiempo de las bandas de CO₂*, CO₃, HCO₃ y HCO₂ durante 60 min de exposición.

b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO₂ a 250°C (CO₂/H₂ = 1/4, 15 ml/min a P= 1 bar) sobre Ru-TiO₂ mostrando la evolución temporal de las bandas de CO₃, HCO₃ y HCO₂ durante 60 min de exposición.

- **Ru:Ni-TiO₂**

Los resultados obtenidos en los ensayos DRIFTS de adsorción de CO₂ y de reacción de hidrogenación de CO₂ sobre Ru:Ni-TiO₂ se muestran en las Figuras 3-23 a) y 3-23 b) respectivamente. Como se observa en el inserto de la Figura 3-23 a, en el caso del Ru:Ni-TiO₂ se aprecia la adsorción directa del CO₂ molecular (CO₂*) y de grupos CO molecular adsorbido (CO*). En el caso del Ru:Ni-TiO₂, volvemos a tener presencia de carbonatos puente (-CO₃ bp) y carbonatos monodentados (-CO₃ m), además de las bandas del bicarbonato (-CO₃H) y del formiato (-CO₂H) como en el veíamos en la etapa de adsorción sobre el Ni-TiO₂.

A diferencia del caso del Ni-TiO₂, al cambiar la corriente de gases a la mezcla de reacción podemos observar como la señal asociada a los carbonatos adsorbidos en la superficie del Ru:Ni-TiO₂ desaparece, quedando únicamente las bandas del -CO₃H y -CO₂H. Además, en el inserto de la Figura 3-22 b se puede apreciar que la señal del CO₂* disminuye mientras que la señal del CO* se mantiene constante. Estas dos tendencias apuntan a que la combinación de Ni y Ru acelera significativamente la

hidrogenación de las especies intermedias adsorbidas a formiato y luego a carbonilo, lo que explica la selectividad a CH_4 tanto en condiciones de catálisis térmica como fotocatalisis bajo irradiación LED. sobre el Ru:Ni-TiO_2 es mucho más rápida. Esto explicaría su selectividad mayoritaria a CH_4 en los experimentos de catálisis térmica convencional y fotocatalisis bajo irradiación LED.

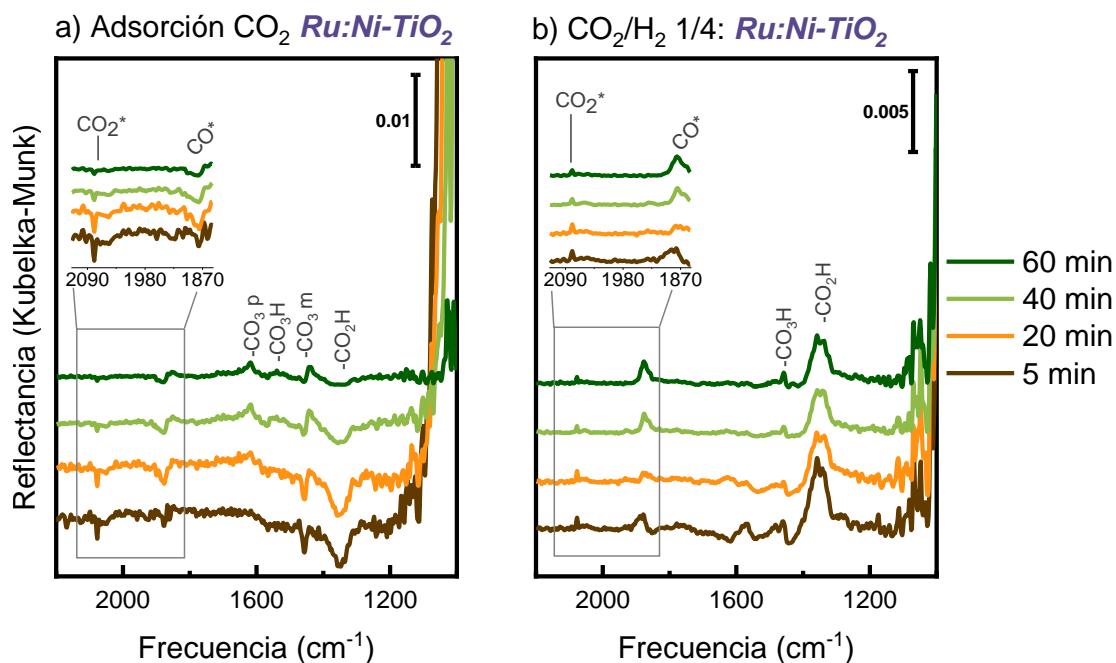


Figura 3-23. a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre Ru:Ni-TiO_2 mostrando el aumento de intensidad con el tiempo de las bandas de CO_2^* , CO_3 , HCO_3 y HCO_2 durante 60 min de exposición. b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$, 15 ml/min a $P = 1$ bar) sobre Ru-TiO_2 mostrando la evolución temporal de las bandas de CO_3 , HCO_3 y HCO_2 durante 60 min de exposición.

La desaparición de la señal de especies carbonato, normalmente intermedios de reacción en la metanación de CO_2 , la disminución del CO_2^* y el aumento de la señal de CO^* en presencia de hidrógeno sugieren un mecanismo de reacción en el que los defectos de oxígeno en la red del TiO_2 (V_o) desempeñan un papel crucial. Este mecanismo implica la adsorción de CO_2 ocupando una V_o , liberándose como CO gaseoso o siendo hidrogenado hasta liberarse como CH_4 [203]. La Figura 3-24 muestra un esquema de esta propuesta de mecanismo de reacción.

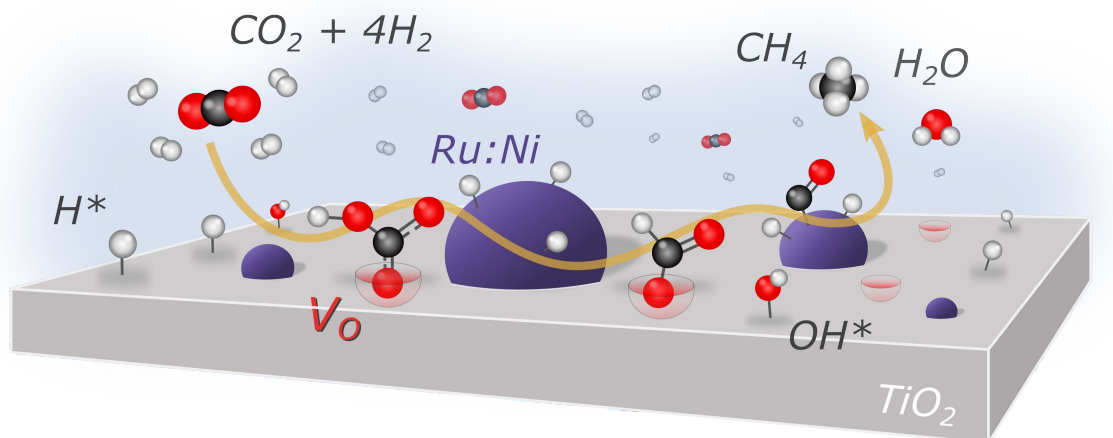


Figura 3-24. Esquema de la propuesta de mecanismo de reacción de hidrogenación de CO_2 sobre el fotocatalizador Ru:Ni-TiO_2 . En naranja se indica el mecanismo de adsorción de CO_2 ocupando una V_o y en verde se muestra el mecanismo de hidrogenación completa a CH_4 de los bicarbonatos adsorbidos.

Como se detalla en el estudio TPR de los materiales (Figura 3-13), al depositar Ru sobre la superficie del TiO_2 se produce un efecto de reducción del soporte de TiO_2 y generación de V_o a la temperatura de reacción, un proceso favorecido por el *spillover* de hidrógeno. En el caso del Ru-TiO_2 , esta generación de V_o se ve tan favorecida que el mecanismo de adsorción de CO_2 sobre una vacante y su liberación como CO se convierte en el mecanismo de reacción mayoritario, lo que explicaría el cambio de selectividad de CH_4 a CO observado en tanto en los experimentos de catálisis térmica convencional como en fotocatalisis, especialmente bajo irradiación UV. Sin embargo, en el TPR del Ru:Ni-TiO_2 vemos un contacto íntimo del Ru con el Ni y cómo parte de este proceso de reducción de óxidos favorecido por el *spillover* de hidrógeno provoca la reducción de los óxidos de Ni, evitando así una generación masiva de V_o en la superficie del TiO_2 , manteniendo así la selectividad preferente a CH_4 durante más tiempo.

En conclusión, los tres fotocatalizadores estudiados siguen un mecanismo de reacción similar, que consiste en $-\text{CO}_3 \rightarrow -\text{CO}_3\text{H} \rightarrow -\text{CO}_2\text{H} \rightarrow -\text{CO} \rightarrow \text{CH}_4$. Al incluir Ru, la adsorción inicial de carbonilos es menor que al tener solo Ni, pero se observa una adsorción directa de CO_2 preferente en forma de bicarbonatos, además de la aparición de $-\text{CO}$ en condiciones de reacción, atribuida a la mayor presencia de V_o por el efecto de *spillover* de H_2 sobre el TiO_2 . Esta adsorción directa en forma de $-\text{CO}$ y $-\text{CO}_3\text{H}$ acelera el proceso de hidrogenación. En el caso del Ru:Ni-TiO_2 , la combinación de Ni y Ru acelera la adsorción inicial de CO_2 en $-\text{CO}$ y $-\text{CO}_2\text{H}$, lo que favorece aún más el proceso de metanación. Además, la generación de V_o en la vecindad de los clústeres de Ru:Ni favorece la adsorción directa de CO_2 como CO^* y su posterior metanación.

3.3. Conclusiones

A partir de los resultados mostrados en este capítulo podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El proceso de precipitación fotoasistida bajo irradiación UV a 365 nm permite depositar clústeres de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ sobre la superficie de las partículas de TiO_2 .
- La presencia de cationes de Co durante el proceso de precipitación fotoasistida, no solo se anula la deposición de clústeres de Co sobre la superficie de las partículas de TiO_2 , sino que además se inhibe la deposición de clústeres de Ni.
- La composición más interesante para el desarrollo de los co-catalizadores fotodepositados en superficie del TiO_2 se centra en la presencia de Ni en la superficie, por su elevada selectividad a CH_4 (superior al 80%), por los mayores valores de productividad obtenidos y por la productividad de C_2H_6 .
- El proceso de precipitación fotoasistida bajo irradiación UV a 365 nm permite depositar clústeres de Ru sobre la superficie de las partículas de TiO_2 . Si este proceso se realiza sobre el fotocatalizador Ni-TiO_2 , se consigue la sustitución parcial de cationes Ni^{2+} por Ru^0 mediante un proceso de reemplazamiento galvánico fotoasistido. Consiguiendo así clústeres bimetálicos Ru:Ni sobre la superficie de las partículas de TiO_2 .
- La introducción de Ru favorece la generación de defectos de vacante de oxígeno (V_o) en la superficie del TiO_2 . Estos defectos V_o favorecen la adsorción de CO_2 , acelerando su posterior hidrogenación completa a CH_4 .
- La deposición de Ru sobre la superficie del TiO_2 tiene un efecto sobresaliente tanto en la actividad fotocatalítica como en la selectividad a CH_4 bajo irradiación LED en el rango visible (lámpara RGB) e incluso bajo irradiación infrarroja (940 nm). No obstante, cuando se ilumina con luz UV (365 nm) la selectividad de los productos evoluciona hasta el 100% de CO.
- La deposición de clústeres bimetálicos Ru:Ni tiene un efecto notable sobre la actividad fotocatalítica del TiO_2 y especialmente destacable bajo irradiación infrarroja. Además, mantiene una selectividad mayoritaria a CH_4 continuada en el tiempo.
- La comparación entre los resultados obtenidos en los experimentos de catálisis térmica convencional y fotocatálisis nos lleva a la conclusión que los fotocatalizadores Ni-TiO_2 y Ru:Ni-TiO_2 consiguen la hidrogenación de CO_2 mediante un proceso fototérmico. Sin embargo, en el caso del Ru-TiO_2 , la contribución de la excitación lumínica en el proceso de hidrogenación de CO_2 es mayoritaria, por lo que tenemos un proceso fotocatalítico.
- La hidrogenación de CO_2 sobre el Ni-TiO_2 sucede a través de dos procesos simultáneos de adsorción de especies carbonato sobre el fotocatalizador y carbonilo sobre los clústeres de Ni y su posterior hidrogenación a CH_4 y CO, respectivamente.

En definitiva, mediante la técnica de deposición foto-asistida, se logra la incorporación controlada de Ni y Ru como co-catalizadores sobre la superficie de nanopartículas de TiO₂, generando así fotocatalizadores con una alta capacidad en la hidrogenación de CO₂, a través de la absorción de radiación que abarca desde el rango UV hasta el visible, con particular énfasis en la región infrarroja. Este logro se presenta como un avance significativo, ya que se obtienen materiales con un comportamiento catalítico altamente selectivo a CH₄ y eficientes en la conversión de CO₂, lo que abre las puertas para la generación de dispositivos fotocatalíticos avanzados, orientados hacia aplicaciones de captura y reaprovechamiento de CO₂ bajo irradiación solar, con altas tasas de conversión y en condiciones suaves de reacción.

Capítulo 4. Fotocatalizadores basados en MoO_xS_y

Este capítulo se centra en la caracterización del oxo-sulfuro (MoO_xS_y) de molibdeno obtenido por síntesis hidrotérmal, tal y como se describe en el Capítulo 2. Asimismo, se describe el efecto de la fotodeposición de Ni y Co sobre la superficie del MoO_xS_y en su actividad fotocatalítica.

4.1. Síntesis hidrotérmal de oxo-sulfuro de molibdeno

El MoO_xS_y recién sintetizado se presenta como un sólido de color negro, con una absorción UV/vis que cubre la totalidad del espectro hasta el infrarrojo (Figura 4-1 a). Esto supone una ventaja con respecto al TiO_2 , que solo absorbe luz con longitudes de onda por debajo a los 400 nm y limita su actividad fotocatalítica a la región UV. El valor del bandgap óptico del MoO_xS_y obtenido mediante el procedimiento de Tauc tiene un valor de 1.53 eV (Figura 4-1 b) [87,204–206].

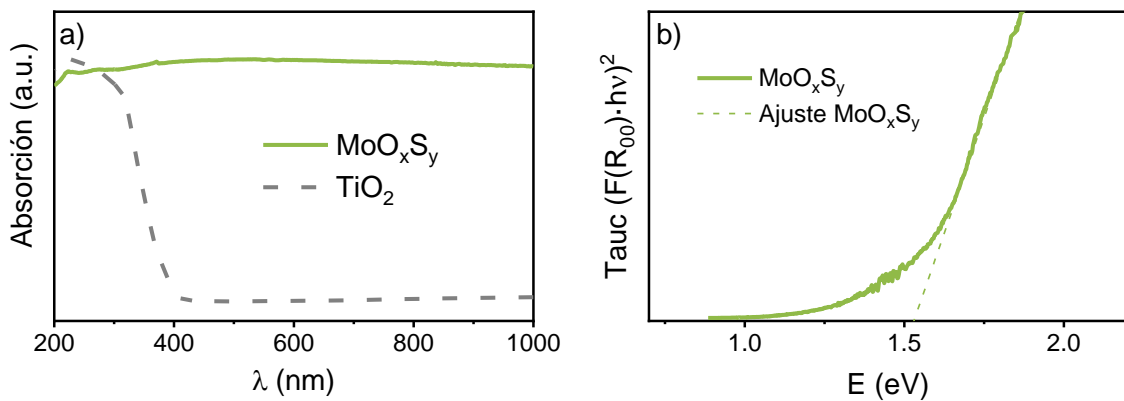


Figura 4-1. Espectros de absorción del MoO_xS_y obtenido mediante el proceso de síntesis hidrotérmal y del TiO_2 (a) y aproximaciones del valor del *Bandgap* directo óptico mediante la representación Tauc (b).

Estructuralmente, el MoO_xS_y obtenido mediante síntesis hidrotérmal a 150°C presenta una estructura laminar de baja cristalinidad, como se confirma en los diagramas de XRD en polvo (Figura 4-2 a) en los que se pueden observar picos muy anchos, característico de materiales con bajo grado de cristalinidad. Los picos situados a 14.1° , 32.9° , 34.9° , 38.7° , 44.2° , 49.9° y 57.9° 2θ se corresponden con los máximos de difracción correspondientes a los planos cristalinos (003), (101), (102), (104), (009), (107) y (110) del disulfuro de molibdeno (MoS_2). Los picos situados en 32.9° y 44.2° 2θ se atribuyen a las reflexiones (020) y (222) del óxido de molibdeno (VI), MoO_3 . La cuantificación obtenida con el software *X'Pert Highscore* estima que el oxo-sulfuro de molibdeno obtenido está compuesto en un 93% de MoS_2 y el 7% restante es MoO_3 .

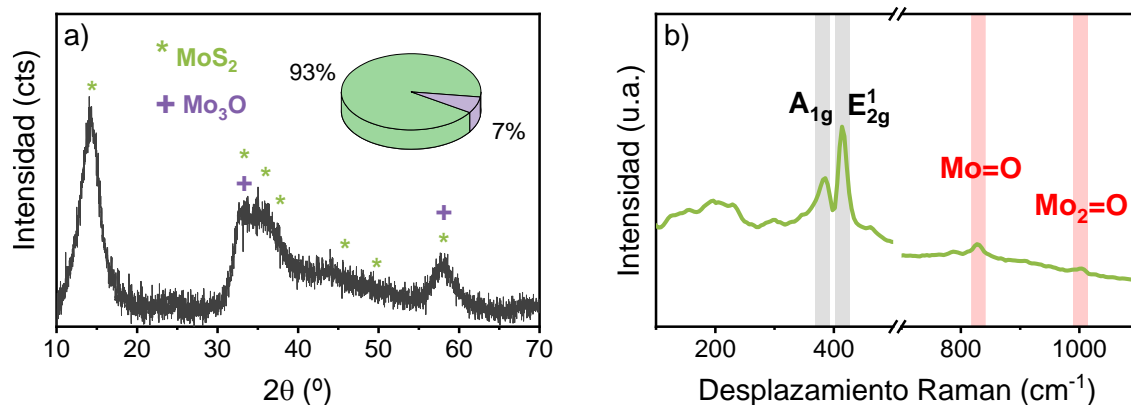


Figura 4-2. Difractograma de DRX (a) y espectro Raman (b) del oxo-sulfuro de molibdeno obtenido mediante síntesis hidrotérmica a 150°C. En la esquina superior derecha de la Figura 4-2 a) se inserta un gráfico con la cuantificación resultante de las fracciones de 2H-MoS₂ y MoO₃.

El espectro Raman (Figura 4-2 b) muestra los modos de vibración E_{12g} y A_{1g} característicos de la fase 2H-MoS₂, en 380 cm⁻¹ y 410 cm⁻¹ respectivamente [207,208]. Dos picos adicionales situados en 828 y 997 cm⁻¹ se asignan a los modos de vibración característicos de MoO₃, particularmente al oxígeno puente doblemente coordinado y al oxígeno terminal, sugiriendo entonces la presencia de dominios de MoO₃ [209]. Estos resultados indican que la síntesis hidrotérmica en las condiciones utilizadas induce la formación de oxo-sulfuros de molibdeno de baja cristalinidad, con estados de oxidación mixtos y una estructura laminar similar al 2H-MoS₂. Las imágenes SEM (Figura 4-3a) muestran que los sólidos obtenidos consisten en aglomerados de tamaño micrométrico con capas apiladas aleatoriamente en su superficie. Esto se volvió a confirmar mediante microscopía TEM, pudiendo observarse (Figura 4-3b) aglomerados formados por capas apiladas aleatoriamente, formando una superficie de capas corrugadas expuestas al ambiente proporcionando considerable superficie de reacción (Figura 4-3c).

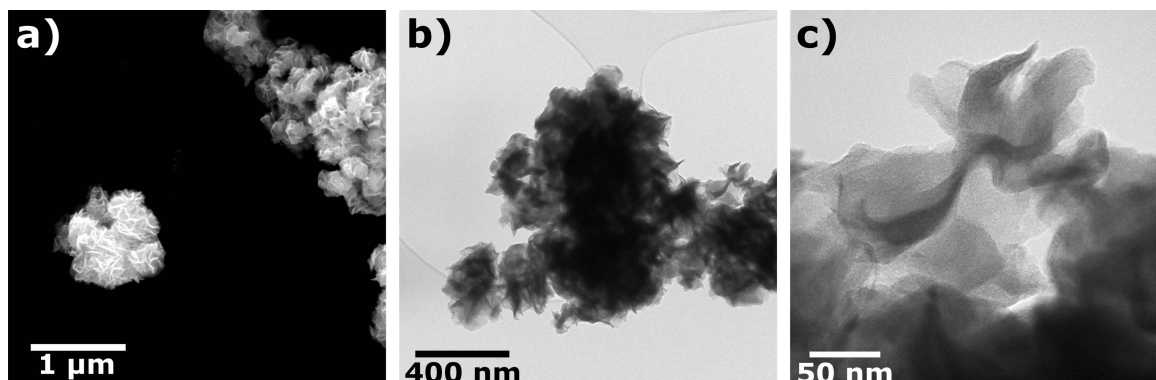


Figura 4-3. Imagen SEM del MoO_xS_y obtenidas tras la síntesis hidrotérmica (a). Imágenes TEM del MoO_xS_y obtenidas tras la síntesis hidrotérmica (c) y d)).

4.2. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición fotoasistida simultánea de Ni y Co sobre MoO_xS_y

4.2.1. Caracterización de los materiales $\text{Co:Ni-MoO}_x\text{S}_y$ X:Y

El proceso de fotodeposición simultánea de Ni y Co produce materiales que contienen ambas fases metálicas sobre la superficie de las capas de MoO_xS_y (Capítulo 2). El análisis de la masa de metales depositados se ha determinado mediante MP-AES (Figura 4-3 a), observándose que el máximo de metal fotodepositado ronda el 0.65% de la masa total del sólido. Es interesante mencionar que la masa depositada es inferior a la obtenida cuando se emplea TiO_2 P25 como soporte (véase Figura 3-X). Por otro lado, la proporción entre las cantidades de Ni y Co depositadas sigue una tendencia similar a la ratio de precursores empleados en el proceso de fotodeposición, llegando incluso a obtener prácticamente la misma carga de cada metal al emplear una proporción Co:Ni 1:1 de precursores. Los espectros de absorción UV-Vis de estos materiales (Figura 4-4 b) muestran que la inclusión de co-catalizadores metálicos no afecta de manera significativa a la absorción de luz del fotocatalizador.

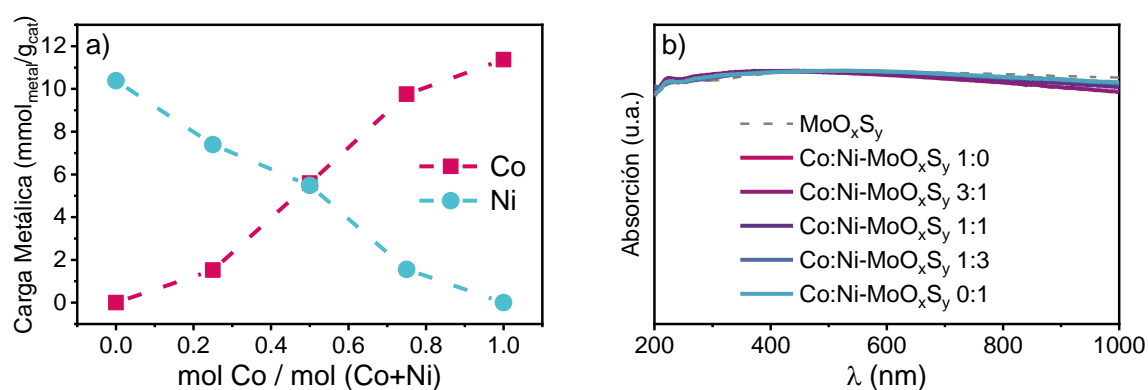


Figura 4-4. (a) Evolución de la cantidad total de metales (Ni y Co en mmol de metal depositado en superficie por gramo de fotocatalizador) depositados en la superficie del MoO_xS_y determinados mediante MP-AES frente a la proporción calculada de metales para la síntesis; (b) Espectros de absorción de los materiales obtenidos.

Los difractogramas de DRX (Figura 4-5) de los materiales $\text{Co:Ni-MoO}_x\text{S}_y$ muestran los mismos picos correspondientes al MoS_2 y al MoO_3 del oxo-sulfuro no modificado. No se observan máximos de difracción correspondientes a la formación de nanopartículas de Ni, Co, de óxidos y/o bimetálica, lo que se atribuye a la baja carga metálica y a la alta dispersión obtenida por fotodeposición.

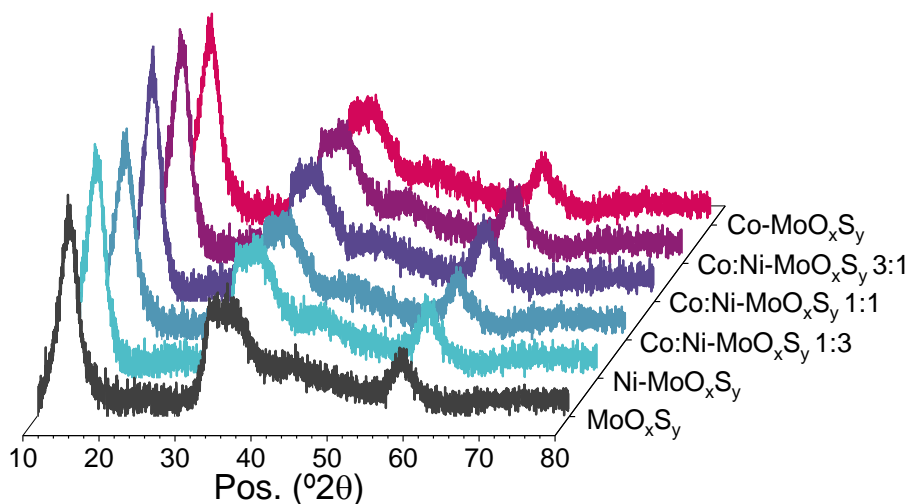


Figura 4-5. Difractogramas de DRX de los materiales obtenidos mediante fotodeposición simultánea de Co y Ni sobre MoO_xS_y . Se ha incluido el MoO_xS_y como referencia.

4.2.2. Ensayos fotocatalíticos de $\text{Co:Ni-MoO}_x\text{S}_y \text{ X:Y}$

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales $\text{Co:Ni-MoO}_x\text{S}_y$ frente a la hidrogenación de CO_2 , se llevaron a cabo ensayos en lecho fijo en flujo discontinuo siguiendo el protocolo descrito en el Apartado 2.3.2. En la Figura 4-6a se muestran los resultados obtenidos para un experimento en discontinuo al irradiar un lecho de MoO_xS_y con iluminación UV (365 nm).

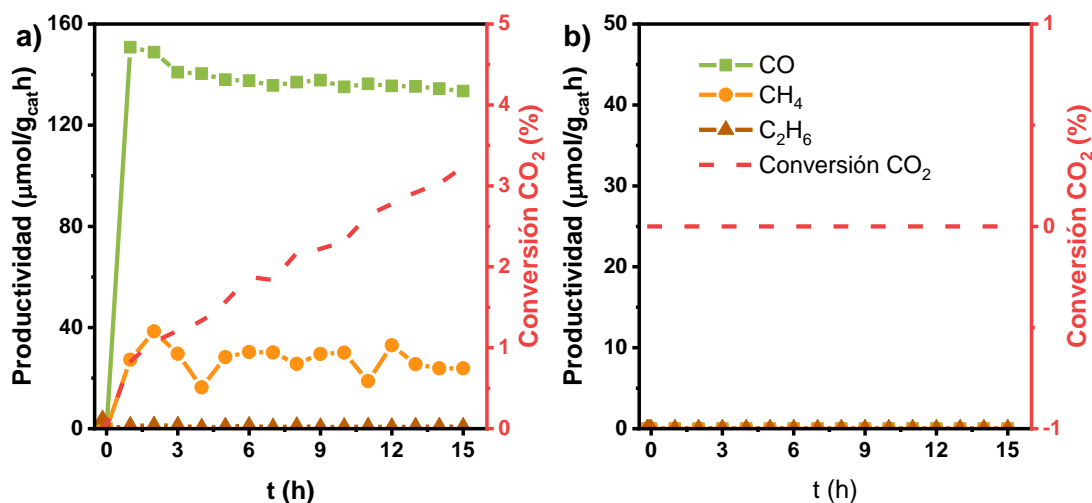


Figura 4-6. a) Productividad y conversión de CO_2 en un experimento discontinuo con MoO_xS_y bajo irradiación UV a 250°C y b) Resultados de productividad y conversión de CO_2 en un experimento discontinuo de control con MoO_xS_y bajo irradiación UV a 250°C .

Se puede observar que el MoO_xS_y en estas condiciones (Figura 4-6 a), es capaz de catalizar la reducción del CO_2 a CO como componente principal con una productividad a las primeras horas de ensayo cercana a los $150 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

Asimismo, se detectó la producción de alrededor de $40 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ de CH_4 , que se mantiene constante tras 16 h de ensayo fotocatalítico. En general, los datos de hidrogenación fotocatalítica de CO_2 muestran un perfil de productividades de CO y CH_4 muy estable durante el experimento, con una selectividad media a CO del 82% y una conversión tras 16 h de ensayo alrededor del 3 %. Es interesante destacar que en el experimento de control del mismo catalizador en una mezcla de Ar/H_2 1/4, en ausencia de CO_2 (Figura 4-6 b), no se detectan cantidades significativas de especies de C reducidas. Esto confirma que la conversión del CO_2 sobre MoO_xS_y no se debe a la potencial reducción de restos de precursores de la síntesis de los sólidos.

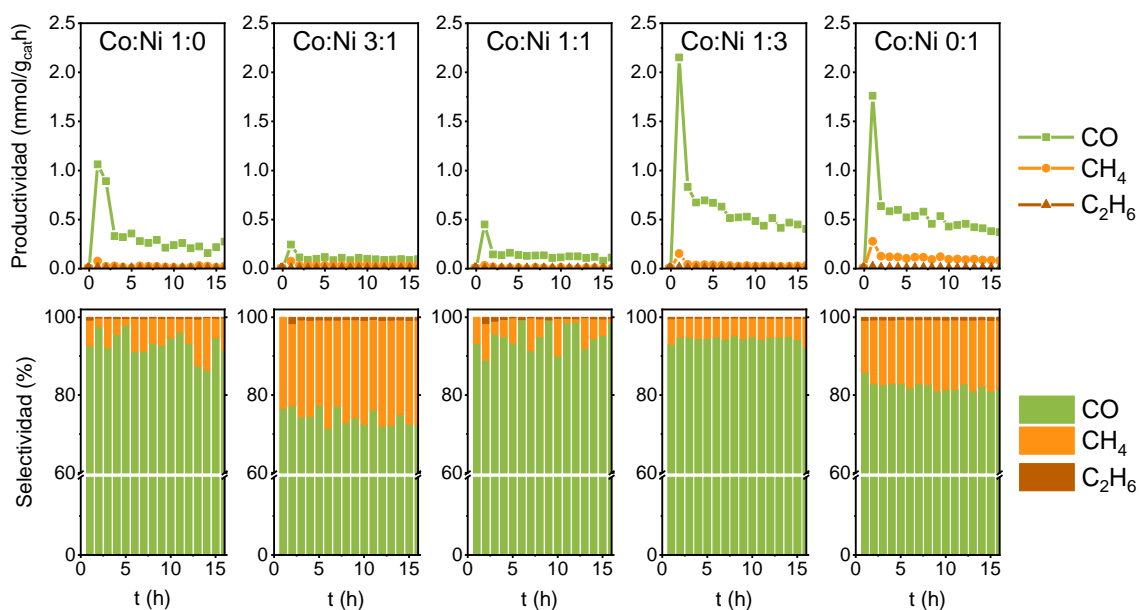


Figura 4-7. Resultados de productividad de alcanos y perfiles de selectividad obtenidos en los experimentos en discontinuo utilizando los fotocatalizadores Co:Ni-MoO_xS_y bajo irradiación UV a 250°C.

Para los materiales en los que se ha depositado Co y Ni, se obtiene un aumento notable en la producción de CO y CH_4 (Figura 4-7), alcanzando niveles del orden de $\text{mmol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. En todos los casos se observa una selectividad mayoritaria a CO , siendo los materiales con una mayor proporción de Co los que dan una menor productividad. Tanto el Co:Ni-MoO_xS_y 1:3 como el Ni-MoO_xS_y presentan los mayores valores de productividad de CO , siendo el Ni-MoO_xS_y el que además presenta una mayor selectividad a CH_4 . Cabe mencionar que la carga de co-catalizadores metálicos es aproximadamente del 0.7 % de la masa total del sólido (véase la Figura 4-4).

Operar en continuo aumenta considerablemente la productividad de CO y CH_4 sobre Ni-MoO_xS_y, incluso bajo otras longitudes de onda, del visible al infrarrojo cercano (Figura 4-8). El MoO_xS_y sin embargo, muestra valores de productividad de CO y CH_4 similares, aunque ligeramente superiores, a los obtenidos en los experimentos en discontinuo. En el experimento, la hidrogenación de CO_2 se lleva a cabo inicialmente bajo irradiación a 365 nm de longitud de onda, mostrando

productividades de CO y CH₄ cercanas a 0.2 y 0.02 mmol/g_{cat}·h sobre MoO_xS_y. Al cambiar la iluminación a luz blanca RGB bajo las mismas condiciones se reduce la productividad de CO y CH₄ en un factor del 50% en comparación con la iluminación a 365 nm o incluso 940 nm. Sin embargo, en un segundo periodo de irradiación UV-A aumenta la producción de CO y CH₄ a 0.65 y 0.2 mmol/g_{cat}·h, constante tras 20 h de reacción en continuo.

La fotodeposición de Ni supone una mejora significativa con respecto al material sin co-catalizadores, alcanzando valores de productividad mucho mayores en todas las condiciones del experimento. Las productividades de CO y CH₄ alcanzan valores de 4.5 y 0.2 mmol/g_{cat}·h en la etapa inicial de irradiación UV-A. Luego, en las etapas de irradiación con luz blanca RGB y NIR a 250 °C los valores de productividad de CO aumentan, llegando a alcanzar los 3.1 mmol/g_{cat}·h y 2.8 mmol/g_{cat}·h respectivamente. En la etapa final de irradiación con luz UV-A de 365 nm la productividad de CO aumenta considerablemente, alcanzando los 4.5 mmol/g_{cat}·h durante 30 min, estabilizándose posteriormente alrededor de 3.3 mmol/g_{cat}·h hasta el final de las 20 h de experimento fotocatalítico. Los resultados de la Figura 4-8 parecen sugerir que bajo radiación ultravioleta el catalizador se activa, aumentando constantemente la productividad hasta estabilizarse en torno a 4.5 y 0.26 mmol/g_{cat}·h de CO y CH₄, valores que vuelven a recuperarse en el segundo periodo de irradiación UV.

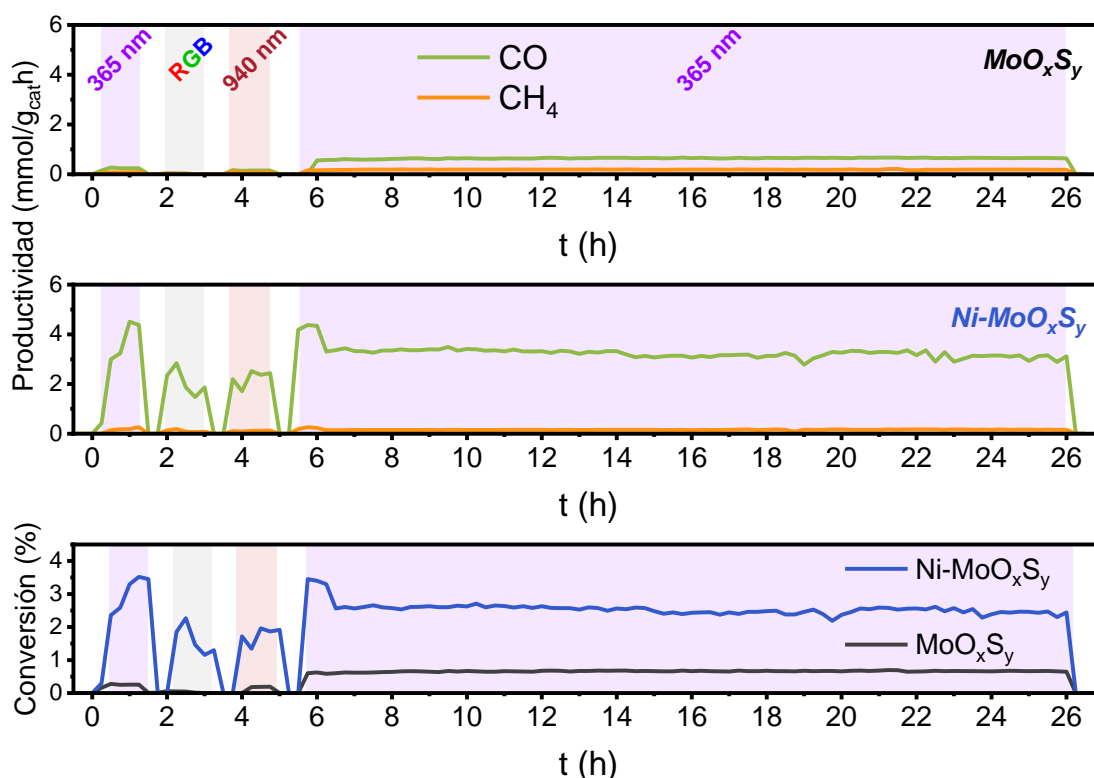


Figura 4-8. Resultados de productividad obtenidos en los experimentos de reacción de hidrogenación de CO₂ (CO₂/H₂ 1/4, 15 ml/min) en continuo sobre MoO_xS_y y Ni-MoO_xS_y bajo irradiación UV, RGB e infrarroja a 250°C.

Como referencia, se realizaron experimentos de catálisis térmica convencional a la misma temperatura (250 °C) evitando exposición a la luz y en condiciones de flujo continuo (Figura 4-9), mostrando valores máximos de productividad de CO y CH₄ para el MoO_xS_y alrededor de los 0.25 y 0.13 mmol/g_{cat}·h. Tras la incorporación del Ni, también se observa un aumento considerable de la productividad en los experimentos de catálisis convencional, alcanzando valores cercanos a 1.4 mmol/g_{cat}·h de CO y 0.1 mmol/g_{cat}·h de CH₄. A pesar de estos notables resultados, la productividad de CO es menos de la mitad que la obtenida con el mismo catalizador bajo iluminación UV-A. Estos resultados indican claramente que en el Ni-MoO_xS_y existe una contribución fotónica para la reducción de CO₂ no solo bajo irradiación UV, donde la diferencia es máxima, sino también bajo irradiación visible e infrarroja.

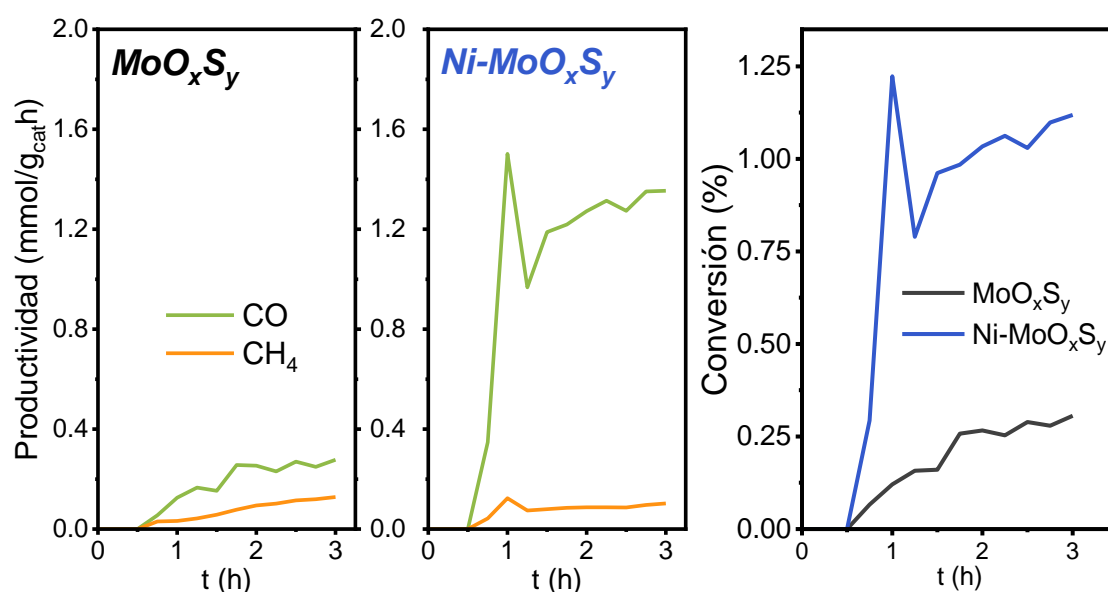


Figura 4-9. Resultados de productividad obtenidos en los experimentos de reacción de hidrogenación de CO₂ (CO₂/H₂ 1/4, 15 ml/min) en continuo sobre MoO_xS_y y Ni-MoO_xS_y a 250°C en ausencia de iluminación.

4.3. Evolución de los fotocatalizadores MoO_xS_y y Ni-MoO_xS_y durante los ensayos fotocatalíticos

Para entender el efecto de la inclusión del Ni en el MoO_xS_y, se ha realizado un estudio comparativo de los resultados de caracterización obtenidos antes y después de los ensayos fotocatalíticos. Con este objetivo, se han llevado a cabo estudios de los cambios composicionales y estructurales de los materiales mediante técnicas de espectroscopia realizadas en condiciones *in situ* y *operando*.

4.3.1. Evolución de la estructura cristalina

El difractograma de XRD de los catalizadores obtenidos tras la reacción muestra un claro aumento de la cristalinidad tanto del MoO_xS_y como de Ni-MoO_xS_y. El

estrechamiento de los picos de XRD junto con el desplazamiento hacia ángulos de difracción mayores sugiere una reorganización del apilamiento de las capas, lo que se observa principalmente en el máximo de difracción a $14^\circ 2\theta$ (Figura 4-10 a), asociado a la periodicidad entre capas de la estructura del MoS_2 .

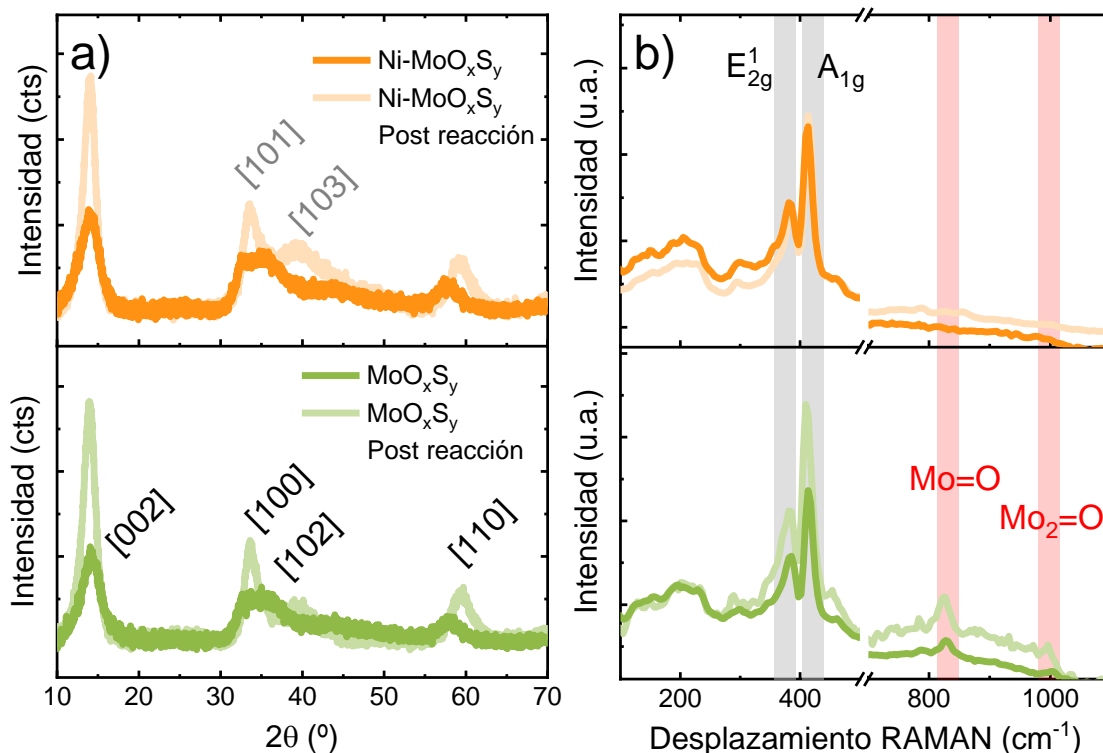


Figura 4-10. Difractogramas XRD de los fotocatalizadores MoO_xS_y y $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ obtenidos antes y después de los test fotocatalíticos (a) y espectros Raman MoO_xS_y y $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ obtenidos antes y después de los test fotocatalíticos (b).

Los datos de espectroscopia Raman muestran un aumento de la intensidad de la señal A_{1g} obtenido en ambos materiales tras los ensayos fotocatalíticos. Este se atribuye a la reestructuración cristalina de los fotocatalizadores durante la hidrogenación de CO_2 , lo que provoca el re-apilamiento de las capas amorfas de la estructura del catalizador, así como la formación de defectos cristalinos en la organización de las capas. Esta evolución y formación de defectos puede observarse en las imágenes TEM (Figura 4-11), en las que se muestra, a modo de ejemplo, la evolución de la cristalinidad y la estructura del fotocatalizador $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$.

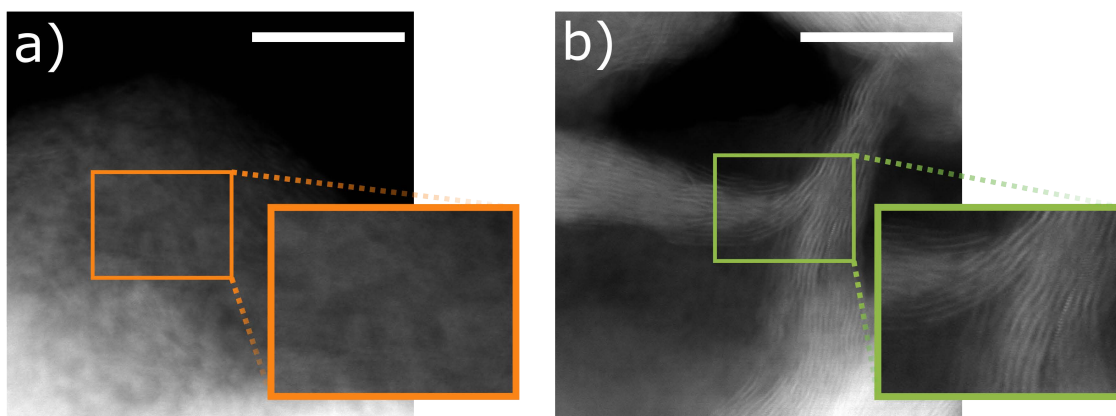


Figura 4-11. Imágenes TEM de Ni-MoO_xS_y tras el proceso de fotodeposición (a), en la que se puede observar la naturaleza amorfa del soporte obtenido. Tras el experimento fotocatalítico estas capas se han reorganizado (b), aumentando el apilamiento y la densidad de defectos cristalinos. La escala representa 20 nm en ambas imágenes.

4.3.2. Química superficial de los catalizadores: análisis XPS

Los estados de oxidación de **Mo**, **S** y del **Ni** depositado en la superficie desempeñan un papel fundamental en la actividad catalítica. Los cambios en el estado de oxidación durante la reacción sugieren una reorganización superficial tras la exposición a CO₂ y H₂. El análisis de la química superficial del fotocatalizador MoO_xS_y prístino muestra tres dobletes en la región **Mo 3d**, correspondientes a los estados de oxidación Mo⁴⁺ (229.25 y 232.2 eV), Mo⁵⁺ (230.3 eV y 232.9 eV) y Mo⁶⁺ (233.7 eV y 236.6 eV) (Figura 4-12). Para cada doblete, la ratio entre las áreas de 3d_{5/2} y 3d_{3/2} es aproximadamente 3/2 y la separación entre orbitales cercana a 3 eV, características de los niveles Mo 3d [210]. Estas señales se asignaron a las fases MoS₂, MoO_xS_y y MoO₃ respectivamente [211,212]. La señal atribuida al oxo-sulfuro no se detecta en el espectro correspondiente al material tras el experimento fotocatalítico (Figura 4-12 d), y la fracción de Mo⁶⁺ en superficie disminuye del 32% al 20%. La señal **S 2p** muestra una interesante evolución del estado de oxidación del S en la superficie (Figura 4-12). Antes de los ensayos fotocatalíticos, el material muestra los sulfuros (S²⁻) del plano basal de las capas de MoS₂ (161.79 y 163.19 eV), junto con unidades disulfuro (S₂²⁻), que se pueden atribuir a la fase MoO_xS_y (163.01 y 164 eV) [212]. También se detecta la contribución de las especies S⁶⁺ correspondientes al grupo sulfato (168.59 y 169.87 eV) [210–213]. El aumento de la contribución del sulfato tras la reacción probablemente sea resultado de la exposición a moléculas de agua durante la reducción de CO₂, obtenidas como subproducto tanto por la reacción reversa del gas de agua (CO₂ + H₂ → CO + H₂O, Δ_rH⁰ = 41 kJ/mol) como por la metanación (CO₂ + 4 H₂ → CH₄ + 2 H₂O, Δ_rH⁰ = -165.1 kJ/mol), así como la exposición a la humedad ambiental previa al análisis XPS.

No obstante, tras el test de hidrogenación de CO₂ sobre MoO_xS_y no se detecta la señal de S₂²⁻, aunque se aprecia un leve desplazamiento hacia el azul de los picos

de S^{2-} . Esto se atribuye a la reestructuración cristalina del sustrato, alterando el estado de oxidación del azufre en la superficie. Las regiones Mo 3d y S 2p del Ni-MoO_xS_y muestran una evolución similar tras los experimentos de actividad fotocatalítica (datos no mostrados).

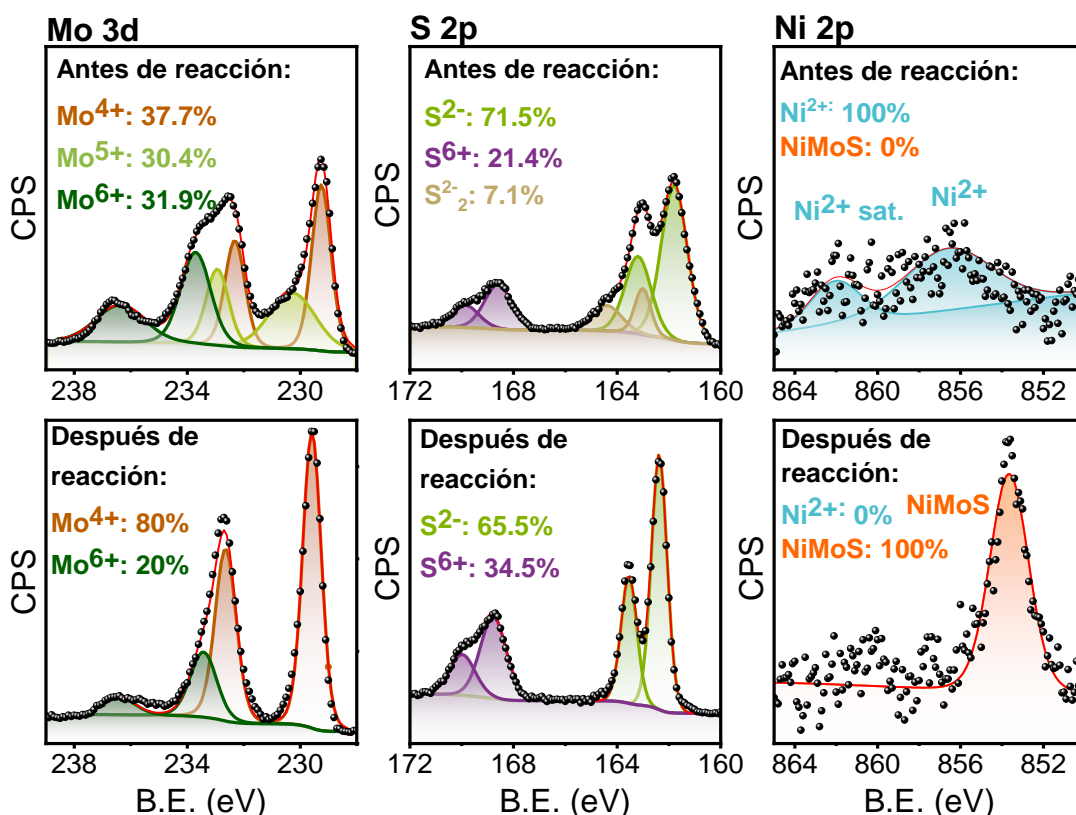


Figura 4-12. Espectros XPS correspondientes a: regiones Mo 3d (primera columna) y S 2p (segunda columna) del MoO_xS_y prístino. La región Ni 2p del espectro XPS (c) muestra como el proceso de fotodeposición deja cationes Ni²⁺ en la superficie. Tras el experimento fotocatalítico de reducción de CO₂ (CO₂/H₂ = 1/4, 15 ml/min (STP), P = 1.7 bar), los espectros Mo 3d (d) y S 2p (e) muestran la desaparición de las especies Mo⁵⁺ y S₂²⁻, así como la reorganización de los cationes de Ni (f) en una nueva fase NiMoS.

Con respecto a la región **Ni 2p** (Figura 4-12), se distinguen dos señales débiles centradas en 856.6 y 862 eV, correspondientes a las especies Ni²⁺ y a un pico satelital en los materiales prístinos [214]. Tras los test de reducción de CO₂, la señal se desplaza hacia los 853.6 eV (Figura 4-12), lo que se asigna a la formación de una fase mixta NiMoS en la superficie [215]. El área total detectada en ambas condiciones tiene valores similares (1100 u.a.), dando a entender la incorporación de los cationes Ni en la superficie del Ni-MoO_xS_y. Esta reestructuración cristalina y la desaparición de las señales de Mo⁵⁺ y S₂²⁻ indican la reorganización de los dominios de MoS₂ y MoO₃ en la superficie durante la reacción fotocatalítica, dejando una superficie con una elevada densidad de vacantes de azufre (V_S). Para el Ni-MoO_xS_y, la reestructuración cristalina, junto con la atmósfera reductora del experimento,

provoca la reorganización del Ni presente en la superficie a expensas del Mo y las vacantes de azufre (V_S) generadas tras la reorganización de los dominios de MoO_xS_y .

En resumen, el MoO_xS_y experimenta una reorganización estructural durante la reacción de hidrogenación de CO_2 , en la que las regiones de MoO_xS_y (Mo^{5+}) desaparecen para dejar paso a una estructura de capas de MoS_2 (Mo^{4+}) con dominios de MoO_3 (Mo^{6+}). Esta reestructuración deja una alta densidad de defectos cristalinos V_S , que actúan como centros activos de adsorción de CO_2 y de activación de H_2 [216]. En el caso del Ni- MoO_xS_y , los cationes Ni^{2+} ocupan sitios cercanos a los defectos V_S , estabilizando estos centros activos e incluso incorporándose en la estructura del MoO_xS_y , provocando un dopaje *in situ*.

4.3.4. Evolución del estado de oxidación: espectroscopia EPR *in situ*

Para confirmar el estado de oxidación de los cationes Mo en el sólido se realizó el estudio mediante espectroscopia EPR de los catalizadores *in situ*, como se describe en el Capítulo 2. Los espectros EPR muestran dos componentes diferentes (Figura 4-13): el tensor anisotrópico (g_S , con componentes $g_x = 2.02$, $g_y = 2.021$ and $g_z = 2.17$) y el tensor de simetría axial (g_B , con los componentes $g_{\perp} = 1.94$ and $g_{\parallel} = 1.89$). Estas dos señales se asignan respectivamente a defectos locales en la subred del azufre (V_S) [217,218] y a centros paramagnéticos de Mo^{5+} localizados en los dominios nanocristalinos de los sulfuros amorfos [218]. Como referencia, se ha medido en las mismas condiciones una muestra de MoS_2 cristalino comercial (Estructura 2H- MoS_2 , Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri) y, como era de esperar, no se obtuvo señal EPR debido a la configuración electrónica $4d^2$ del Mo^{4+} [219].

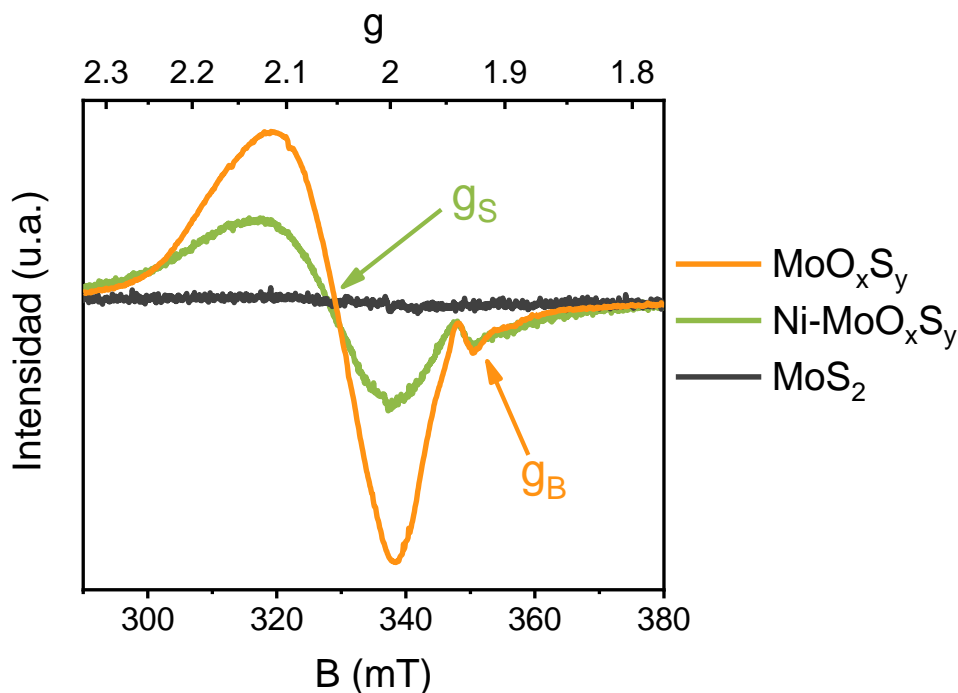


Figura 4-13. Espectros EPR de MoO_xS_y (verde), Ni- MoO_xS_y (naranja) y MoS_2 cristalino comercial (gris oscuro) a 77 K.

El espectro EPR obtenido tras un calentamiento en He (los protocolos de EPR se describen en el Apartado 2.2.1) muestra valores de la señal g_B correspondientes a centros de Mo^{5+} (Figuras 4-14 a y b), que aumenta significativamente tras el calentamiento a 250 °C (nótese que la señal EPR de la Figura 4-14 a se ha reducido de escala con un factor de 1/15). Esto sugiere un aumento de la cristalinidad de la muestra tras el calentamiento, aumentando la densidad de dominios Mo^{5+} . En el caso del $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ (Figura 4-13 b) este efecto es menos pronunciado, aunque la señal de baja intensidad en $g_e = 2.0034$ sugiere que la incorporación de Ni aumenta la densidad de electrones libres.

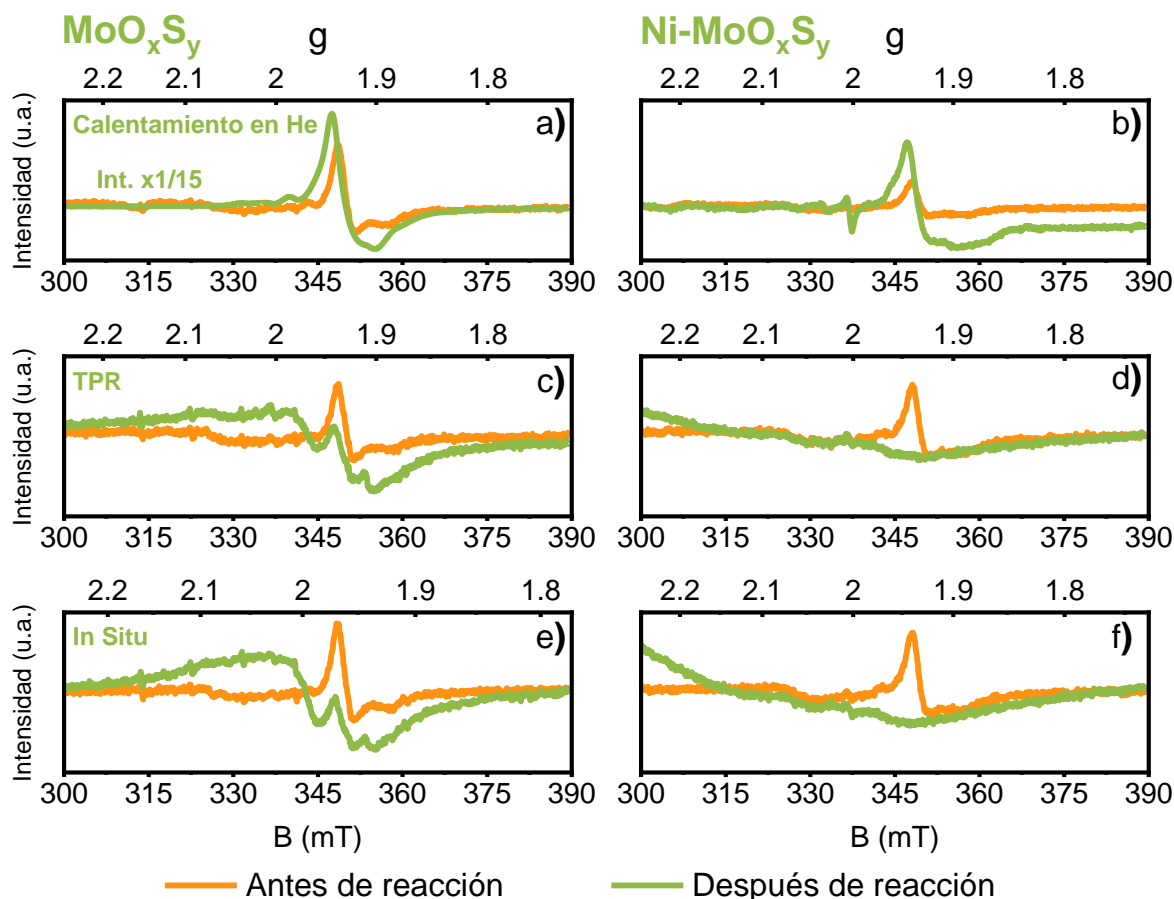


Figura 4-14. Espectros EPR obtenidos antes (naranja) y después (verde) de cada experimento *in situ* como se describe en el Apartado 2.2.1.1 para MoO_xS_y y $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$. (a, b) Calentamiento en He a 250 °C; (c, d) Reducción a temperatura programada en mezcla de He/H_2 (20/80 vol%) a 250 °C y (e, f) experimento *in situ* de reducción de CO_2 en mezcla de CO_2/H_2 (20/80 vol%) a 250 °C.

La evolución de la señal EPR debida a la reestructuración cristalina se observa mejor en los espectros obtenidos *in situ* durante el experimento, mientras se calienta en He hasta 250 °C durante 30 min y se enfría en presencia del campo magnético (Figura 4-15). En el caso del MoO_xS_y (Figura 4-15a) se puede observar como la componente g_1 de la señal g_B se desplaza hacia valores de B menores, acercándose así a la componente principal g_0 . Esta evolución implica la reorientación cristalina de

los dominios Mo^{5+} , que permite la orientación de las dos componentes del tensor de simetría axial g_B . Durante el enfriamiento, aumenta la señal EPR debido a la reestructuración cristalina, mientras que la componente g_1 se mantiene en la misma posición cercana a la g_1 . En el caso del $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ (Figura 4-15 b), se observa la desaparición casi total de la señal g_B al alcanzar los 250°C , demostrando la interacción de los cationes Ni^{2+} con los dominios paramagnéticos del Mo^{5+} . El calentamiento en atmósfera reductora del MoO_xS_y (Figura 4-13 c y e), induce la aparición de una línea hiperfina y el decaimiento de la señal g_B , lo que coincide bien con la ausencia de señal de Mo^{5+} en los espectros XPS tras los test fotocatalíticos (Figura 4-12). Además, la aparición de una señal anisotrópica g_A (con componentes $g_x = 1.987$, $g_y = 1.9807$ y $g_z = 1.877$), superpuesta con la señal g_S (con componentes $g_x = 1.994$, $g_y = 2.0009$ y $g_z = 2.059$), indica la presencia de cationes Mo^{5+} como defectos locales en la subred del molibdeno, como enlaces libres [218]. Las señales g_A y g_B observadas tras el calentamiento en una corriente con un 80% de H_2 sugiere la evolución de los dominios de oxo-sulfuro hacia dominios cristalinos de MoS_2 o MoO_3 , una evolución similar a la observada en los espectros XPS. Esta reestructuración cristalina deriva en una mayor densidad de defectos S^{2-} en las capas de la estructura.

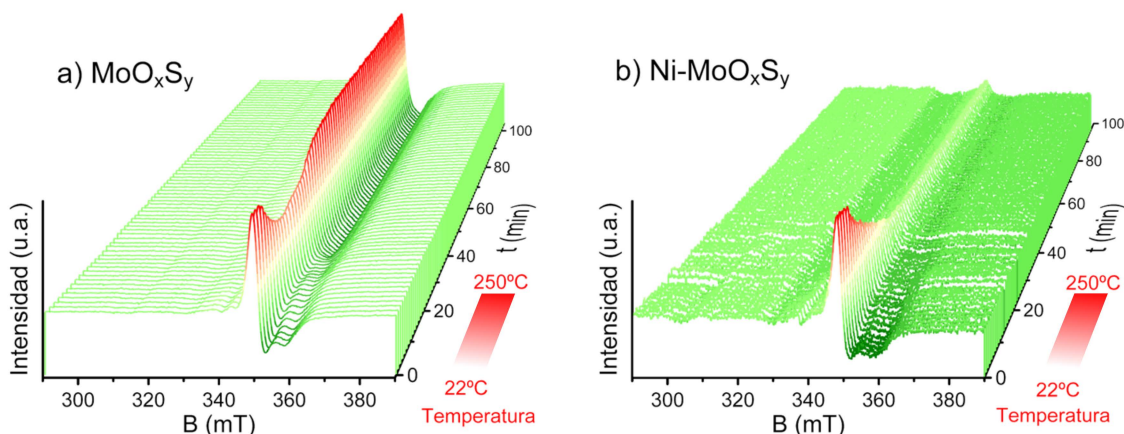


Figura 4-15. Evolución de los espectros EPR obtenidos durante el calentamiento en He hasta 250°C . Caracterización EPR *in situ* de MoO_xS_y (a) y $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ (b).

En el caso del $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$, por el contrario, los experimentos en atmósfera de H_2 provocan la desaparición de las señales EPR (Figura 4-14 d y f) del Mo. Se observa sin embargo la aparición de una señal muy ancha centrada aproximadamente en $g = 2.2$, que se corresponde al electrón desapareado en el orbital $3d_{x^2-y^2}$ del Ni^{2+} [220]. Estos resultados, que concuerdan con los análisis XPS, sugieren que los átomos de Ni están localizados cerca de las vacantes de la subred del azufre [221], lo que provocaría el considerable aumento de la actividad fotocatalítica del $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$.

4.3.5. Análisis *operando* DRIFTS del proceso catalítico

Aunque el MoO_xS_y es capaz de catalizar la reacción de hidrogenación de CO_2 bajo irradiación LED con distintas longitudes de onda, el mecanismo de reacción aún no

está claro. La producción de CO sobre MoO_xS_y parece seguir la reacción de desplazamiento reverso del gas de agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), mientras que la producción del metano sucede siguiendo la reacción de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$). Ambas reacciones ocurren a partir de la disociación del CO_2 adsorbido en la superficie a CO que evoluciona tanto a formiato (HCOO^-) como a carburo para producir CH_4 tras la hidrogenación [222]. Con el objetivo de investigar los mecanismos de reacción, se realizaron ensayos de adsorción de CO_2 (Figura 4-16 a y c) seguidos de la reacción de hidrogenación de CO_2 (Figura 4-16 b y d), monitorizados mediante análisis DRIFTS en condiciones *operando*, como se describe en el Apartado 2.2.2.

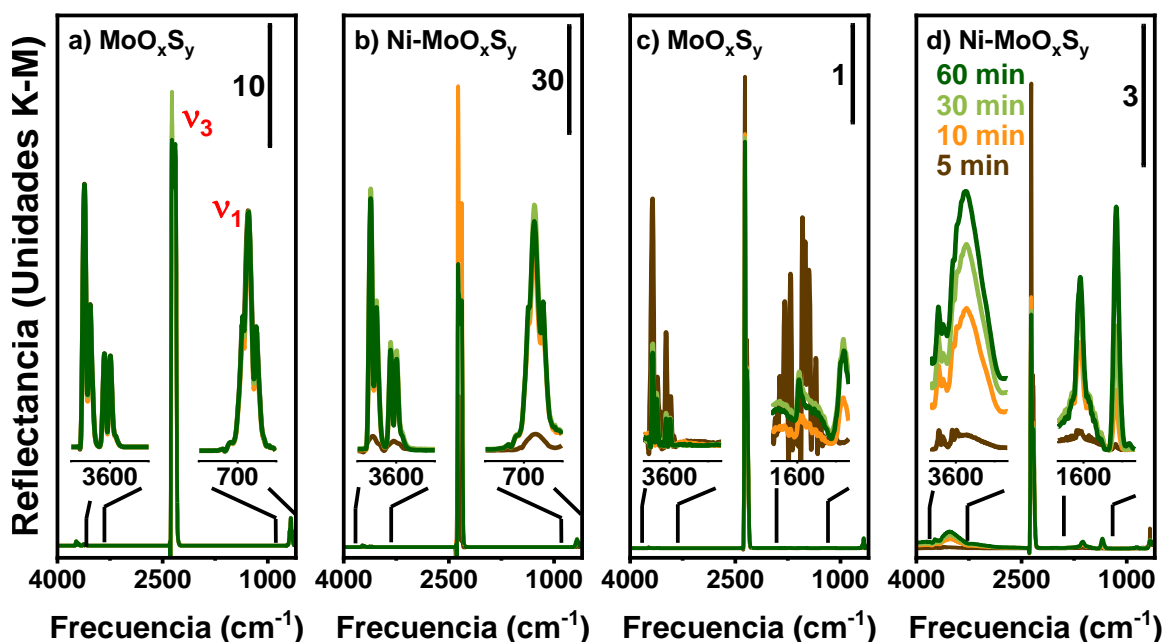


Figura 4-16. Espectros *operando* DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 con $P = 1$ bar) sobre MoO_xS_y (a) y $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ (b). Espectros *operando* DRIFTS durante reacción a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$, 15 ml/min con $P = 1$ bar) sobre MoO_xS_y (c) y $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$ (d).

La adsorción de CO_2 se confirma a partir de las bandas de vibración ν_3 a 2340 cm^{-1} , la banda de vibración ν_1 alrededor de 600 cm^{-1} y las bandas de combinación cercanas a 3600 cm^{-1} (Figura 4-16). Además, se puede identificar la banda correspondiente a las moléculas de CO_2 adsorbidas en superficie (marcadas como CO_2^* en los espectros de la Figura 4-17) situada a 2077 cm^{-1} [193], cuya intensidad aumenta con el tiempo de exposición a la corriente de CO_2 (Figura 4-17 a y c). Las bandas alrededor de 1000 cm^{-1} (Figura 4-17 c) se asignan a los modos de vibración de los enlaces C-O en los grupos carbonato puente ($-\text{CO}_3$). Estas moléculas adsorbidas están enlazadas a átomos de Mo a través de aniones óxido (Figura 4-17 b). Esto sugiere que las especies de óxido presentes en el oxo-sulfuro favorecen la adsorción de CO_2 (Figura 4-17 a). En el caso del $\text{Ni-MoO}_x\text{S}_y$, se observan bandas más

intensas a las mismas longitudes de onda, sugiriendo un mayor grado de adsorción de CO₂ sobre la superficie del catalizador (Figura 4-17 c).

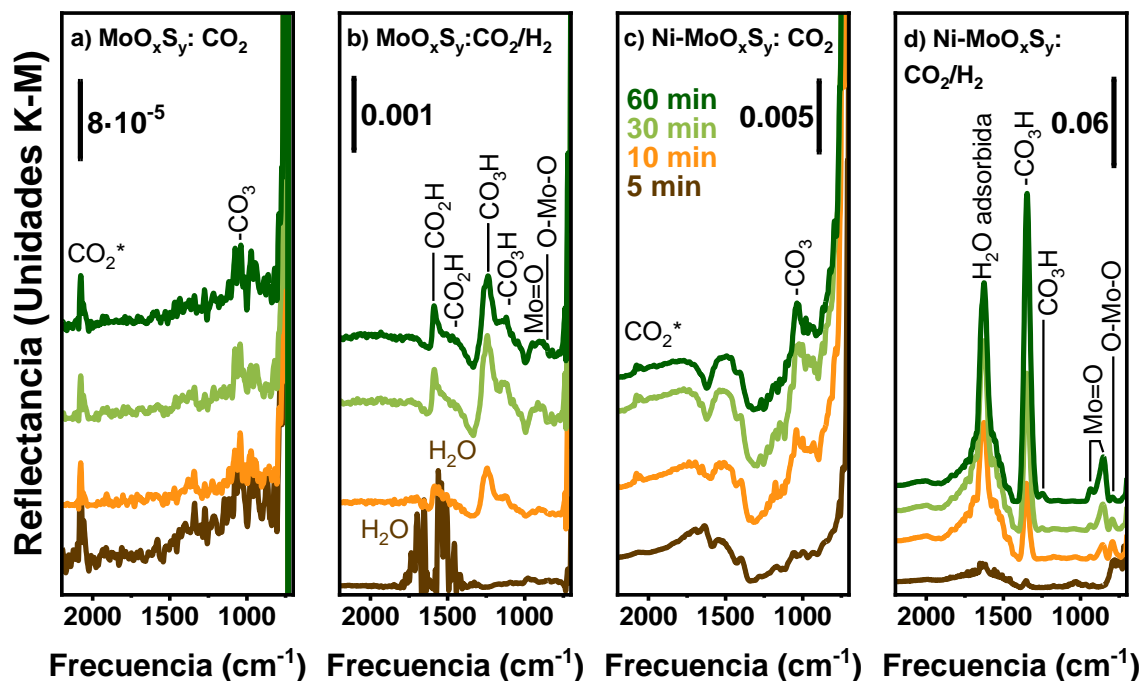


Figura 4-17. Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO₂ a 250°C (15 ml/min de CO₂ con P= 1 bar) sobre MoO_xS_y (a) y Ni-MoO_xS_y (c) mostrando el aumento de intensidad con el tiempo de las bandas de CO₂* y carbonato puente durante 60 min de exposición. Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO₂ a 250°C (CO₂/H₂ = 1/4, 15 ml/min con P= 1 bar) sobre MoO_xS_y (b) y Ni-MoO_xS_y (d) mostrando el aumento de las bandas de vibración de HCO₂ y HCO₃, junto con la formación de especies Mo-O al principio de la reacción. Nótese el aumento de las bandas δ de H₂O (1623 cm⁻¹) sobre la superficie del Ni-MoO_xS_y (d) durante la reducción de CO₂.

Bajo una corriente de CO₂/H₂ a 250 °C, se aprecian claras diferencias en las bandas atribuidas a las especies carbonato y formiato enlazadas con la superficie entre los materiales con y sin Ni. En el caso del MoO_xS_y, las bandas correspondientes al modo de deformación (δ) del vapor de agua cercanas a 1645 cm⁻¹ (Figura 4-17 b) aparecen al principio de la reacción. Éstas se solapan progresivamente con los modos de vibración del carbonato polidentado (-CO₃), el bicarbonato (-CO₃H) y especies de formiatos puente (-CO₂H), bandas que se esperan en el contexto de reducción de CO₂ sobre un catalizador basado en óxidos y sulfuros metálicos [216,221]. La banda situada en 1578 cm⁻¹ se asigna a la formación de especies monodentadas en superficie -CO₂H, junto con la banda de mayor intensidad situada en 1243 cm⁻¹ correspondiente a las especies monodentadas -CO₃H. El hombro situado en 1140 cm⁻¹ se atribuye a las especies -CO₃H puente [216,223]. La intensidad de las bandas CO₂* se reduce a medida que procede la reacción, lo que sugiere la reducción de las especies adsorbidas hacia CO y H₂O. Se observa la formación de agua sobre la

superficie del Ni-MoO_xS_y durante la reacción de CO₂ con H₂. El aumento de las bandas de vibración del agua adsorbida alrededor de 3500 cm⁻¹ (Figura 4-16) y de los modos de vibración δ de los grupos OH alrededor de 1623 cm⁻¹ sugiere que el material con contenido de Ni favorece la reacción de reducción mucho más que el MoO_xS_y. La banda situada en 1348 cm⁻¹ indica la rápida formación de especies bicarbonato polidentadas (-CO₃H), así como el pico situado en 1245 cm⁻¹ debido a los grupos monodentados -CO₃H. La presencia de bicarbonato sobre el catalizador con Ni estaría de acuerdo con la mayor productividad de CO detectada con estos catalizadores, ya que favorece la reacción de desplazamiento reverso en detrimento de la metanación [224].

La intensidad de las bandas localizadas en la región 800 cm⁻¹ aumenta con el tiempo de exposición a CO₂ y H₂ tanto para el MoO_xS_y como para Ni-MoO_xS_y (Figuras 4-16 b y d). Estas bandas se atribuyen a la presencia de oxo-sulfuros en los que los grupos Mo=O se formarían mediante enlace directo con los aniones sulfuro de la superficie, lo que sugiere que estos grupos podrían tener un papel en el proceso catalítico [216,223]. El aumento de la concentración de Mo⁴⁺ en la superficie tras los experimentos fotocatalíticos (Figura 4-12) sugeriría que estas unidades Mo=O y Mo-O-Mo detectadas en espectros DRIFTS se formaron al principio de la reacción y evolucionaron hacia MoS₂ and MoO₃ a medida que la reacción tiene lugar.

Dado que la reacción fotocatalítica produce principalmente CO tanto para MoO_xS_y como para Ni-MoO_xS_y, y en el último de estos con un gran aumento de la productividad, parece que el mecanismo de reacción puede diferir entre ambos materiales. En el caso del catalizador libre de Ni, las moléculas de CO₂ adsorbidas reaccionarían con H₂ para producir bicarbonatos polidentados y formiatos que se liberan como moléculas de CO y H₂O. Por otra parte, el Ni-MoO_xS_y se recubre durante la reacción de con un mayor contenido de bicarbonatos, principalmente monodentados, que producen mayor cantidad de H₂O y CO. Los formiatos en superficie son más evidentes en el MoO_xS_y, sugiriendo una reacción de Sabatier más eficiente que en el caso de los materiales dopados con Ni. Aun así, la producción de CH₄ fue muy baja en ambos casos, dando a entender que un cocatalizador que favorezca la hidrogenación sería necesario en estos materiales para cambiar el equilibrio de reacción hacia hidrocarburos.

A tenor de estos resultados, se propone el siguiente mecanismo de reducción de CO₂ sobre estos materiales (Figura 4-18): Las moléculas de CO₂ e H₂ se adsorben en la estructura laminar formando especies carbonato a partir de moléculas CO₂* activadas en un ambiente rico en H₂. La reacción produciría principalmente CO y H₂O en fase gas. El agua formada, una vez adsorbida, aumentaría las especies oxidadas en superficie, como sugiere el aumento de las señales de Mo=O y Mo-O-Mo detectadas en los espectros DRIFTS y Raman. La reacción afecta al estado de oxidación del Mo y del S, reduciendo la presencia de Mo⁵⁺, que evoluciona hacia Mo⁴⁺ y aumenta la densidad de vacantes de S. Este efecto es aún más significativo

tras la incorporación de Ni en la estructura, en forma de cationes Ni^{2+} que se incorporarían al oxo-sulfuro estabilizando las vacantes de S.

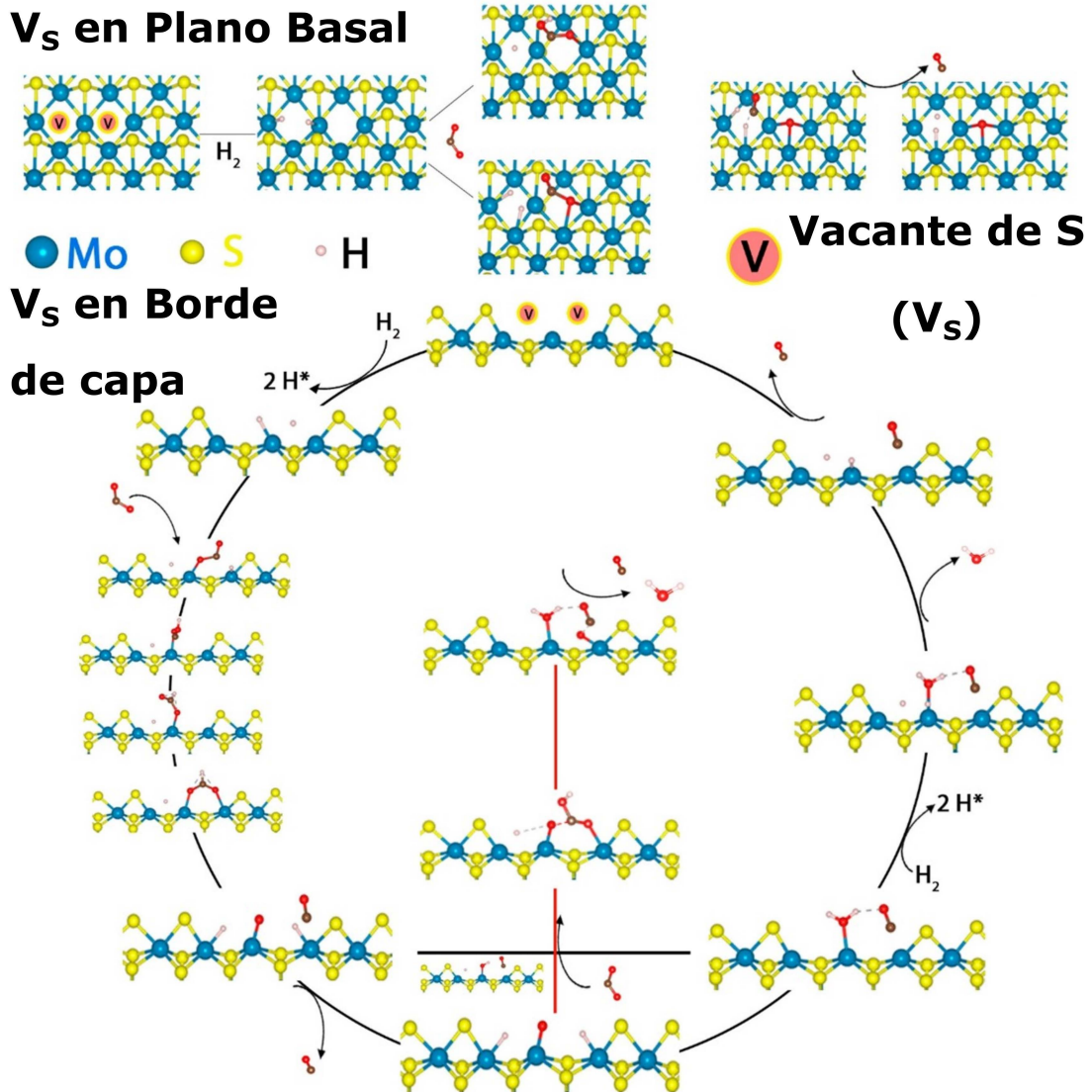


Figura 4-18. Mecanismo de adsorción de CO_2 y posterior hidrogenación hacia la producción de CO y H_2O suponiendo la presencia de vacantes de azufre V_s en una estructura de capas que se supone similar a la del MoS2 del material. Se ha tenido en cuenta la presencia de V_s en el plano basal y en los bordes de capa como referencia [216].

4.4. Conclusiones

A partir de los resultados mostrados en este capítulo podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- Los materiales mixtos de óxido y sulfuro de molibdeno presentan una estructura de capas 2D similar al MoS_2 con baja cristalinidad preparados mediante síntesis hidrotermal a baja temperatura. Estos materiales mostraron propiedades apropiadas para la reducción fotocatalítica de CO_2 en fase gas a productos de valor, principalmente CO y CH_4 .
- El proceso de precipitación fotoasistida bajo irradiación UV a 365 nm permite depositar cationes de diferentes metales (Ni y Co) sobre las capas del MoO_xS_y .
- El proceso de hidrogenación de CO_2 ocurre tras la formación y posterior estabilización de vacantes aniónicas en la superficie del material, que favorecen la adsorción de gas. Estas vacantes sirven como sitios de nucleación para la adsorción y reacción de CO_2 en un ambiente rico en H_2 .
- Aunque la reducción del CO_2 requiere una activación térmica, se ve favorecida por la irradiación LED a temperaturas moderadas. Esta reducción fotocatalítica (fototérmica) de CO_2 se produce mediante la formación de carbonatos superficiales que evolucionan hacia moléculas de CO y CH_4 .
- La introducción de Ni en la superficie del MoO_xS_y tiene un efecto sobresaliente en la actividad fotocatalítica. La incorporación de estos clústeres de Ni en la superficie de los materiales estabilizó las vacantes de azufre además de permitir la formación de una estructura mixta de Ni- MoO_xS_y , aumentando fuertemente conversión hacia CO y CH_4 tanto en los ensayos de catálisis térmica como especialmente en los ensayos fotocatalíticos.
- La hidrogenación de CO_2 sobre ambos catalizadores sucede a través de la formación de unidades Mo-O-Mo en superficie que aumentan la adsorción de los reactivos gaseosos en las condiciones de reacción. La formación de grupos carbonato activos en superficie depende de la concentración de vacantes de S debido a la reorganización de la estructura superficial en presencia de moléculas de CO_2 y H_2 bajo irradiación a distintas longitudes de onda.

Finalmente, cabe destacar que la introducción de Ni genera fotocatalizadores eficientes basados en oxo-sulfuro de molibdeno, con una estructura amorfa de capas similar al MoS_2 , capaces de conseguir la hidrogenación de CO_2 con productividades significativas bajo un rango de longitudes de onda de irradiación que abarca del UV al infrarrojo. Esta capacidad es de gran interés para el desarrollo de dispositivos fotocatalíticos con aplicación en tecnologías de captura y reaprovechamiento de CO_2 .

Capítulo 5. Fotocatalizadores basados en $\text{MoO}_x\text{S}_y:\text{TiO}_2$

Con el objetivo de expandir la actividad fotocatalítica del TiO_2 hacia el espectro visible e infrarrojo, se sintetizaron heterouniones de TiO_2 comercial con oxo-sulfuro de molibdeno. La utilización de estas heteroestructuras mejora notablemente la separación de los portadores de carga fotogenerados, lo que a priori debe favorecer los procesos redox durante la reacción en fase gaseosa. En la preparación se empleó un procedimiento de síntesis mecanoquímica mediante molienda de bolas como se detalla en el Capítulo 2, donde se especifican las condiciones de molienda empleadas en este trabajo. En este capítulo, se evaluará la influencia de distintas proporciones másicas de oxo-sulfuro de molibdeno y TiO_2 (9%, 6% y 3% de MoO_xS_y) en la actividad fotocatalítica frente a la hidrogenación de CO_2 en las mismas condiciones descritas en esta Memoria. A estos materiales se les ha denominado por su proporción de oxo-sulfuro de molibdeno: **9% MoO_xS_y** , **6% MoO_xS_y** y **3% MoO_xS_y** . A continuación, tras elegir el contenido de MoO_xS_y más apropiado, se estudia el efecto de incluir co-catalizadores metálicos y bimetálicos mediante deposición foto-asistida de Ni, Ru y Ru:Ni.

5.1. Síntesis mecanoquímica de heterouniones $\text{MoO}_x\text{S}_y:\text{TiO}_2$

5.1.1. Caracterización de X% $\text{MoO}_x\text{S}_y:\text{TiO}_2$

En la Figura 5-1a se muestran los espectros de absorción UV/Vis de los materiales obtenidos mediante molienda con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y y los espectros de absorción UV/Vis del TiO_2 de partida como referencia.

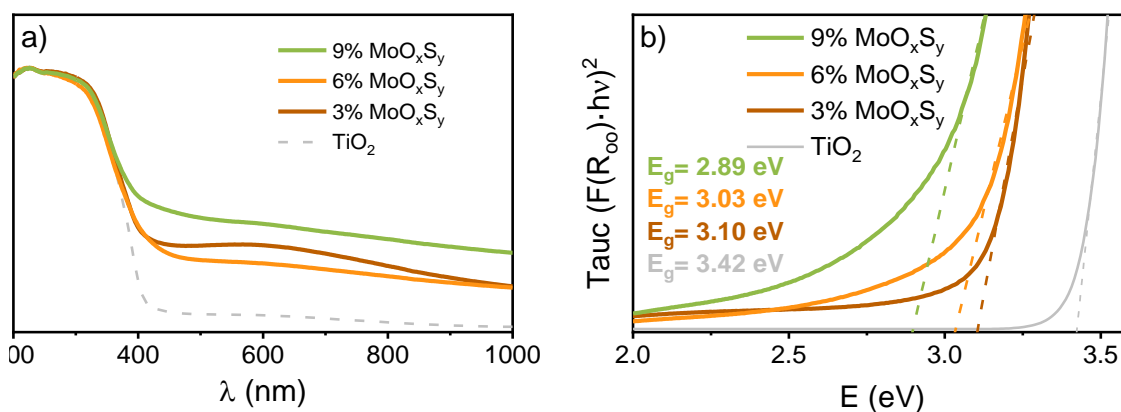


Figura 5-1. Espectros de absorción de 9%, 6% y 3% MoO_xS_y obtenidos mediante el proceso de síntesis por molienda de bolas y del TiO_2 y MoO_xS_y como referencia (a) y aproximaciones del valor del *Band gap* directo óptico mediante Tauc (b).

Como era de esperar, se observa un aumento de la absorción correspondiente al TiO_2 en todo el espectro visible, alcanzando incluso el infrarrojo en todos los

materiales estudiados con diferentes contenidos de MoO_xS_y . Asimismo, como se puede observar en la Figura 5-1b, el *Band gap* directo óptico estimado mediante la representación Tauc de los materiales obtenidos se reduce al aumentar el contenido en MoO_xS_y .

Los difractogramas DRX de las heterouniones $\text{MoO}_x\text{S}_y:\text{TiO}_2$ obtenidas mediante molienda de bolas se muestran en la Figura 5-2. Para todos los materiales analizados, se observan máximos de difracción situados en 25.3° , 36.95° , 37.79° , 48.04° , 55.06° , 62.11° , 62.68° y 68.76° 2θ correspondientes a los planos cristalinos (101), (103), (004), (200), (211), (213), (204) y (116) de la fase **anatasa**. Asimismo, se detectan máximos en 27.43° , 36.07° , 41.24° , 54.32° , y 56.62° 2θ que pueden asignarse a los planos (110), (101), (111), (211), (220) de la fase **rutilo** del **TiO₂**. También pueden detectarse los máximos situados en 26.91° y 63.51° 2θ correspondientes a los planos (101) y (221) del **óxido de molibdeno V** y los picos situados en 33.04° y 65.39° 2θ , asociados a los planos cristalinos (101) y (10-11) del **disulfuro de molibdeno**. Tras los experimentos de actividad fotocatalítica no se aprecia la evolución de la estructura cristalina que si se observaba en el oxo-sulfuro de molibdeno (apartado 4.3.1. *Evolución cristalina*).

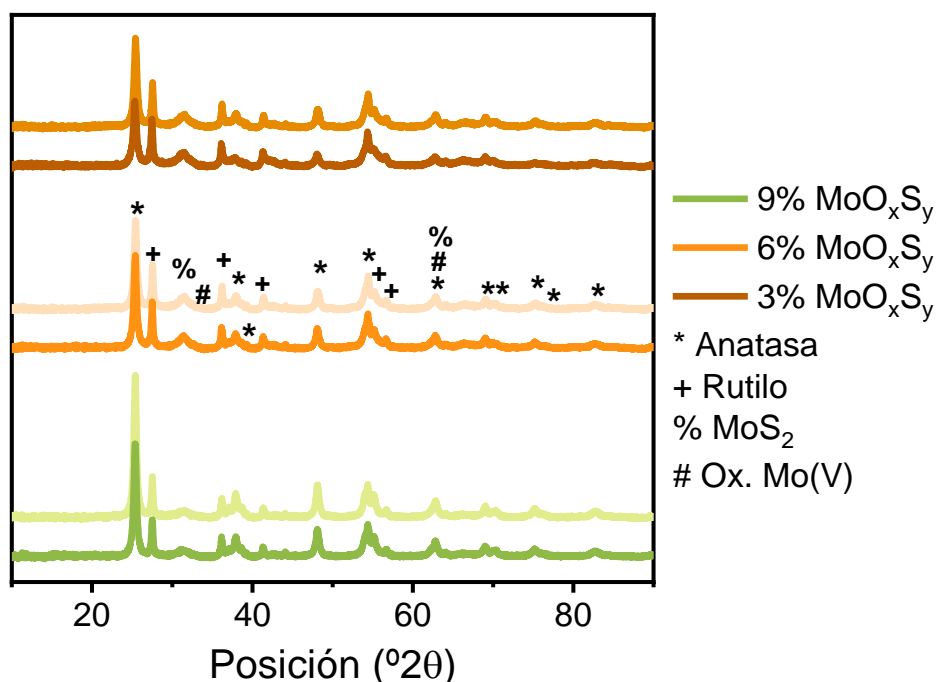


Figura 5-2. Difractograma de Rayos X de los fotocatalizadores obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y . Las líneas oscuras muestran los difractogramas obtenidos antes de los experimentos de actividad fotocatalítica y las líneas claras muestran los obtenidos después de los mismos experimentos.

El análisis de los difractogramas DRX puede servir para identificar la cantidad de cada una de las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados por este método mecanoquímico. Como se puede observar en la Figura 5-3a, a medida que

disminuye el contenido de MoO_xS_y del 9% al 6%, la ratio rutilo/anatasa aumenta considerablemente. Esto se atribuye a que el disulfuro de molibdeno actúa como lubricante sólido durante el proceso de molienda [225], reduciendo la energía intercambiada en las colisiones y disminuyendo la temperatura alcanzada localmente, evitando así la recristalización del TiO_2 de partida [58,226]. Nótese que la relación entre las fases cristalinas de óxidos de molibdeno (V) y disulfuro de molibdeno se ajusta adecuadamente al porcentaje de MoO_xS_y nominal de síntesis, como se detalla en la Figura 5-3b. Esto sugiere que el procedimiento de síntesis no afecta notablemente a la estructura cristalina del sólido depositado sobre el TiO_2 (Figura 5.3).

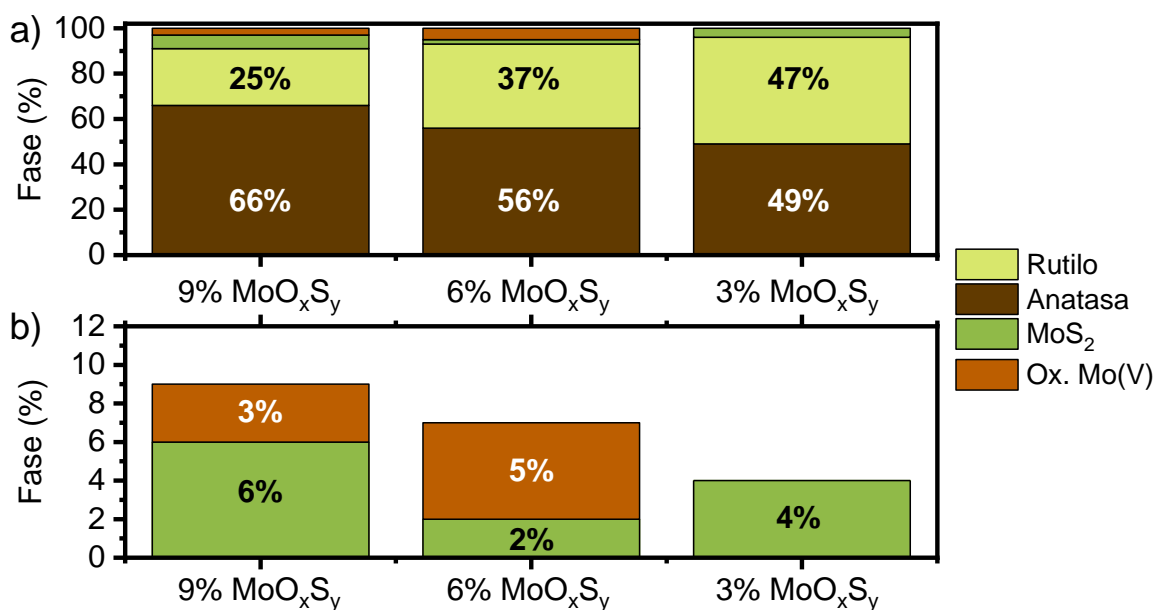


Figura 5-3. a) Contenido relativo de fases cristalinas anatasa, rutilo, MoS_2 y óxidos de molibdeno (V) obtenidos mediante análisis de los difractogramas XRD y b) detalle de los porcentajes asignados a óxidos de molibdeno (V) y MoS_2 .

Un posterior análisis mediante espectroscopía Raman confirma los resultados de DRX. En la Figura 5-4 puede observarse que para el MoO_xS_y se detectan los modos de vibración E_{2g}^1 y A_{1g} característicos de la fase 2H- MoS_2 situados en 380 cm^{-1} y 410 cm^{-1} respectivamente (indicados en la figura en negro) [207,208]. Para poder distinguir estos picos y compararlos con los del TiO_2 y las heterouniones $\text{MoO}_x\text{S}_y:\text{TiO}_2$ en la Figura 5-4 se ha multiplicado la intensidad del espectro por un factor de 10, ya que al tratarse de un material amorfo se obtienen señales Raman de baja intensidad. En el espectro Raman del TiO_2 de partida se obtienen picos en 150 , 207 , 401 , 523 y 645 cm^{-1} característicos de los modos de vibración E_g , B_{1g} y A_{1g} de la fase anatasa del TiO_2 (indicados en gris en la figura) [227–230]. Para las heterouniones, se observan los modos de vibración asociados a la fase anatasa del TiO_2 , ya que los picos asociados al MoO_xS_y tienen muy baja intensidad y quedan solapados por la banda situada en 401 cm^{-1} del modo de vibración B_{1g} de la anatasa. Sin embargo, en los espectros de 6% MoO_xS_y y 3% MoO_xS_y , se identifica una nueva

banda situada en 150 cm^{-1} y se observa un ensanchamiento de las bandas 400 y 640 cm^{-1} . Como se ha discutido anteriormente, se puede observar como la fracción de la fase rutilo del TiO_2 aumenta tras la molienda para los dos menores contenidos de MoO_xS_y . Este aumento del contenido de rutilo causa la aparición de las bandas situadas en 150 , 450 y 610 cm^{-1} , características los modos de vibración B_{1g} , E_g y A_{1g} de la fase rutilo del TiO_2 (indicados en rojo en la figura) [231–233].

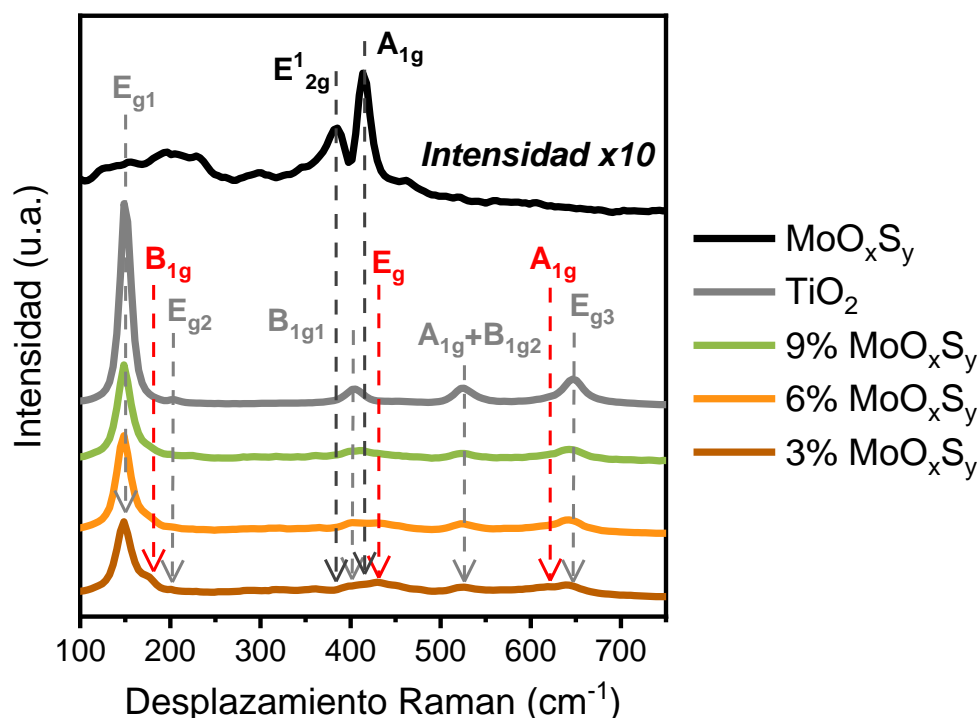


Figura 5-4. Espectros Raman de los materiales obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y .

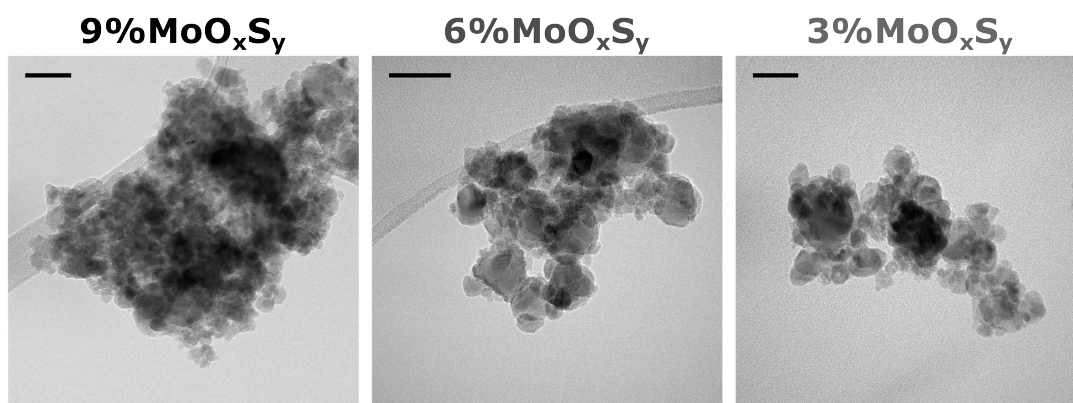


Figura 5-5. Imágenes TEM de los materiales obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y . La escala representa 50 nm en las tres imágenes.

Las imágenes TEM (Figura 5-5) muestran que los sólidos obtenidos forman aglomerados consistentes en agregados de partículas de TiO_2 y MoO_xS_y . Debido a la naturaleza del proceso de mezcla mecano-química, el oxo-sulfuro de molibdeno

queda repartido en la superficie de las partículas de TiO_2 , ya que la molienda produce la exfoliación del MoS_2 [234], por lo que se consigue la separación de las capas del oxo-sulfuro. De esta manera se obtiene una cobertura parcial de la superficie de las partículas TiO_2 por algunas capas de oxo-sulfuro de molibdeno dejando una proporción muy elevada de bordes de capa expuestos al ambiente. La imagen TEM de la Figura 5-6, obtenida del material 9% MoO_xS_y , muestra en detalle la cobertura de una partícula de TiO_2 por varias capas de oxo-sulfuro de molibdeno.

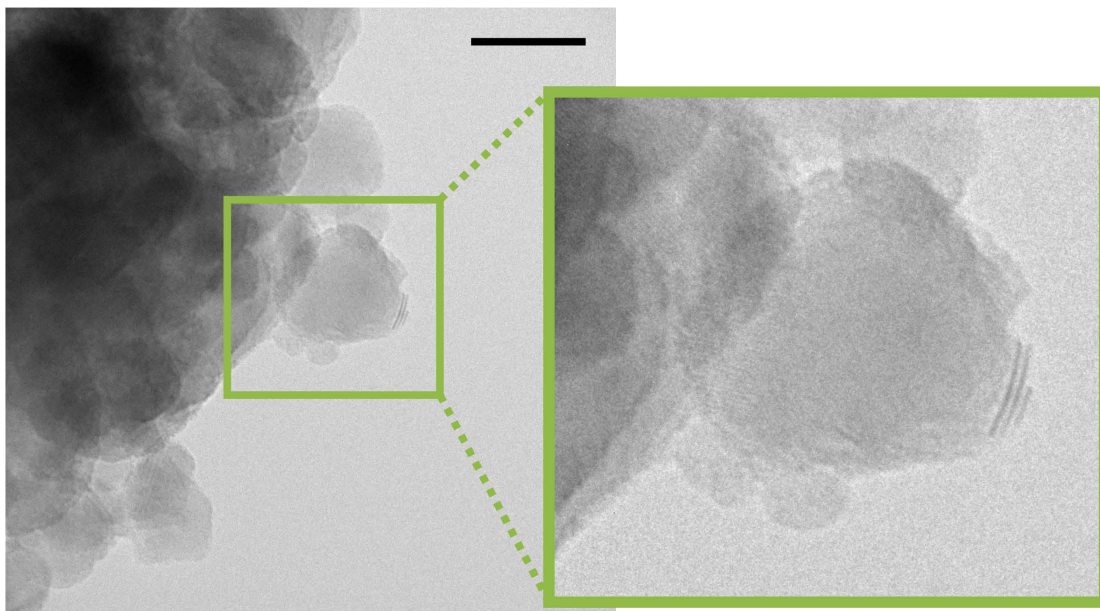


Figura 5-6. Imagen TEM del material 9% MoO_xS_y y detalle ampliado en el que se observa la cobertura parcial de las partículas de TiO_2 por capas de oxo-sulfuro de molibdeno. La escala representa 20 nm.

El análisis químico de la superficie de estos materiales mediante espectroscopía XPS ofrece resultados muy interesantes que ayudan a entender la complejidad de las estructuras analizadas. Si se observan las regiones **O 1s** y **Ti 2p** de los espectros XPS de los materiales sintetizados (Figura 5-7), se pueden detectar las señales correspondientes al enlace Ti-O-Ti de la red cristalina del TiO_2 . En la región O1s se observan los picos que corresponden a los enlaces O-Ti (530.3 eV) y al enlace O-H (531.7 eV) de los grupos hidroxilo presentes en la superficie, característicos del TiO_2 . A diferencia de los espectros obtenidos con los fotocatalizadores basados en TiO_2 (véase Capítulo 3) aparece un pico situado en 530.7 eV, atribuido al enlace O-Mo debido a la presencia de oxo-sulfuro de molibdeno sobre la superficie de los sólidos [235–237].

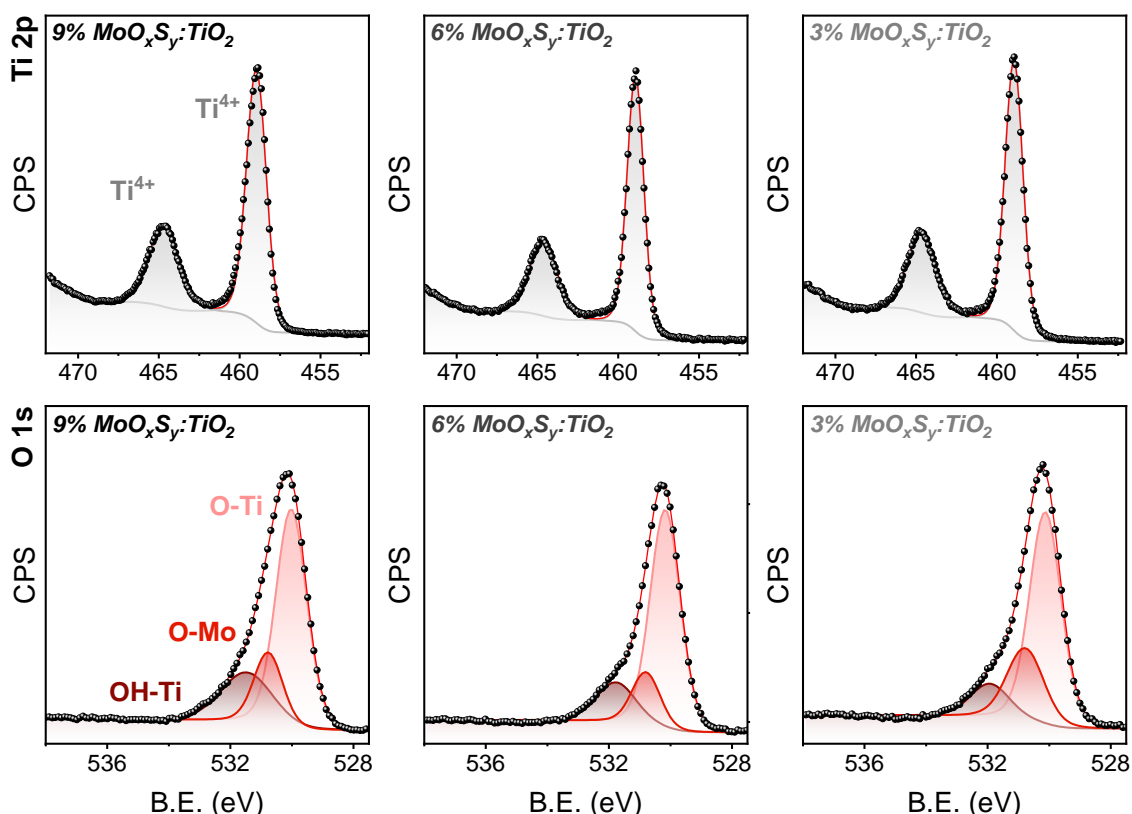


Figura 5-7. Espectros XPS correspondientes a las regiones Ti 2p y O1s de los materiales obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y antes del experimento de actividad fotocatalítica.

La región **Mo 3d** de los espectros XPS obtenidos antes y después de los experimentos de actividad fotocatalítica se muestran en la Figura 5-8. Es interesante destacar que, junto a la consiguiente reducción en intensidad de la señal de Mo a media que disminuye el porcentaje de MoO_xS_y , la composición de la superficie del oxo-sulfuro se ve alterada, presumiblemente como consecuencia del proceso mecanoquímico. En primer lugar, la fracción de Mo^{6+} presente en el oxo-sulfuro desaparece del espectro XPS (véase el Apartado 4.3.2). La fracción de Mo^{4+} , asignada al MoS_2 , se reduce del 37.7% obtenida tras la síntesis hidrotérmal a un valor máximo del 22.1% en el caso del 3% MoO_xS_y . Para las tres cantidades de MoO_xS_y estudiadas, la mayor contribución pasa a ser la del Mo^{5+} , atribuida al oxo-sulfuro de molibdeno [211,212]. A diferencia de la evolución del MoO_xS_y observada durante la reacción de hidrogenación de CO_2 , la fracción mayoritaria tras la reacción sigue siendo la del oxo-sulfuro de molibdeno (Mo^{5+}), aunque la fracción de Mo^{4+} también muestra un cierto incremento. En los difractogramas DRX (Figura 5-2) no se aprecian cambios en la estructura cristalina, pero se puede atribuir el aumento de la señal de Mo^{4+} a la reestructuración cristalina de las capas amorfas del oxo-sulfuro de molibdeno durante la reacción, evolución que se detalla en el Capítulo 4. Además, hay que tener en cuenta que la señal DRX del oxo-sulfuro de molibdeno es muy débil comparada con la del TiO_2 , debido tanto a que el oxo-sulfuro sintetizado es de baja cristalinidad

como al bajo contenido de MoO_xS_y . Asimismo, los picos correspondientes al sulfuro y a los óxidos de molibdeno solapan en parte con aquellos del TiO_2 .

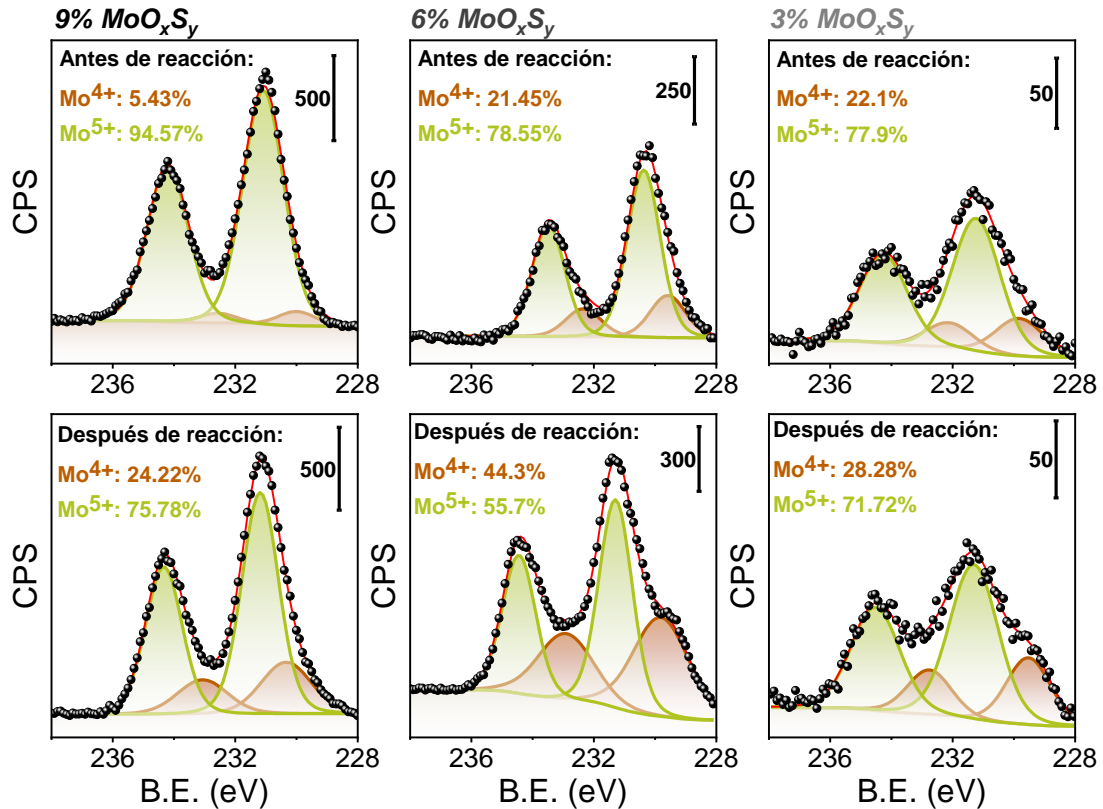


Figura 5-8. Espectros XPS correspondientes a las regiones Mo 3d de los fotocatalizadores obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y antes del experimento de actividad fotocatalítica (primera fila) y después del mismo (segunda fila).

Las regiones **S 2p** de los espectros XPS de los materiales 9%, 6% y 3% MoO_xS_y antes y después de los experimentos de actividad fotocatalítica se muestran en la Figura 5-9. De nuevo, la señal del S obtenida es menor a medida que baja el contenido de MoO_xS_y . Se observan dos diferencias principales con respecto a los espectros XPS del oxo-sulfuro de molibdeno prístino. En primer lugar, la contribución del doblete situado en torno a los 163 y 164 eV, atribuido a las unidades disulfuro (S^{2-}_2) y asignada al azufre presente en los bordes de capa del oxo-sulfuro [212] es mayor que en el MoO_xS_y obtenido tras la síntesis hidrotérmica. Además, al contrario que en este último, aún está presente en los espectros obtenidos tras los experimentos de actividad fotocatalítica con un porcentaje significativo (22.74 y 21.76% para los materiales 9% MoO_xS_y y 6% MoO_xS_y respectivamente). En segundo lugar, la contribución del doblete de las especies S^{6+} correspondiente al grupo sulfato (168 y 169 eV) es mucho más significativa que en el caso del MoO_xS_y , tanto antes como después de la reacción de hidrogenación de CO_2 . El aumento de estas especies se atribuye a la oxidación producida durante el proceso mecanoquímico en aire. Sin embargo, la concentración de estas especies S^{6+} muestra una evolución atenuada con respecto al caso del MoO_xS_y , presentando una mayor estabilidad durante la

reacción. Por último, la señal atribuida a las especies S^{2-} (161 y 162 eV) del plano basal de las capas del MoS_2 presenta la misma evolución de aumento de intensidad durante la hidrogenación que se observó en el caso del MoO_xS_y , aunque su contribución total es menor. En el caso particular del 3% MoO_xS_y no se ha conseguido resolver la contribución de ambas especies S^{2-} y S^{2-}_2 mediante deconvolución debido a la baja intensidad obtenida.

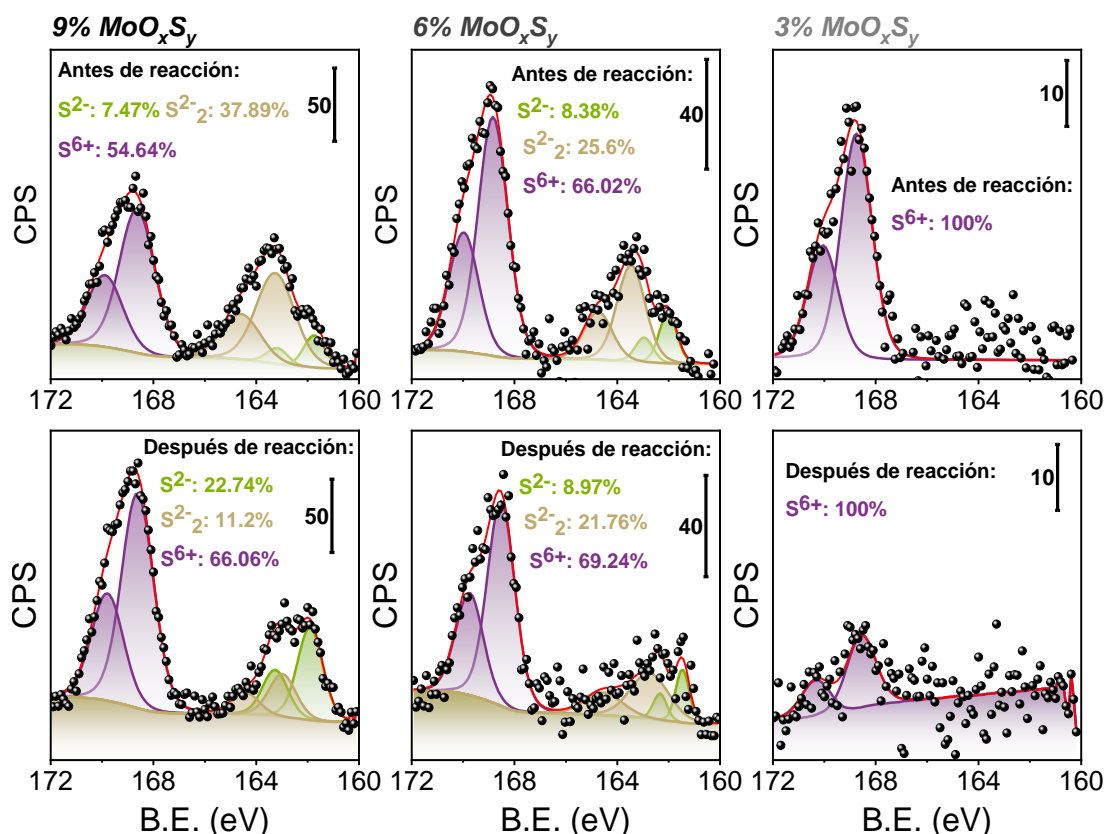


Figura 5-9. Espectros XPS correspondientes a las regiones S 2p de los fotocatalizadores obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y antes del experimento de actividad fotocatalítica (fila superior) y después del mismo (fila inferior).

Estos resultados, combinados con la mayor contribución del doblete del Mo^{5+} en la región Mo 3d (Figura 5-8), sugieren que el proceso de molienda, además de favorecer la separación de capas del oxo-sulfuro de partida observada en las imágenes de microscopía TEM, homogeniza la composición del material de las capas de MoS_2 con dominios de MoO_xS_y y MoO_3 a una composición mayoritaria de MoO_xS_y , lo que aumenta la estabilidad de esta fase durante la hidrogenación de CO_2 .

En resumen, el proceso de mezcla mecanoquímica tiene distintos efectos sobre el TiO_2 y el MoO_xS_y . Además de cubrir parcialmente la superficie del TiO_2 con MoO_xS_y , el proceso de molienda consigue separar y fraccionar las capas que componen al oxo-sulfuro, aumentando los bordes de capa expuestos al ambiente. En el análisis XPS de la región MO 3d del oxox-sulfuro de partida se muestra una evolución de

una mezcla de estados de oxidación asociados a MoS_2 , MoO_xS_y y MoO_3 (Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} respectivamente) a una combinación de MoS_2 y MoO_3 . Después de la molienda, la fracción mayoritaria es MoO_xS_y con una contribución minoritaria de MoS_2 . A diferencia del MoO_xS_y prístino, el proceso de molienda aumenta la estabilidad de la fracción Mo^{5+} , que sigue siendo la fracción mayoritaria tras los ensayos de hidrogenación de CO_2 . Estos efectos se muestran esquematizados en la Figura 5-10.

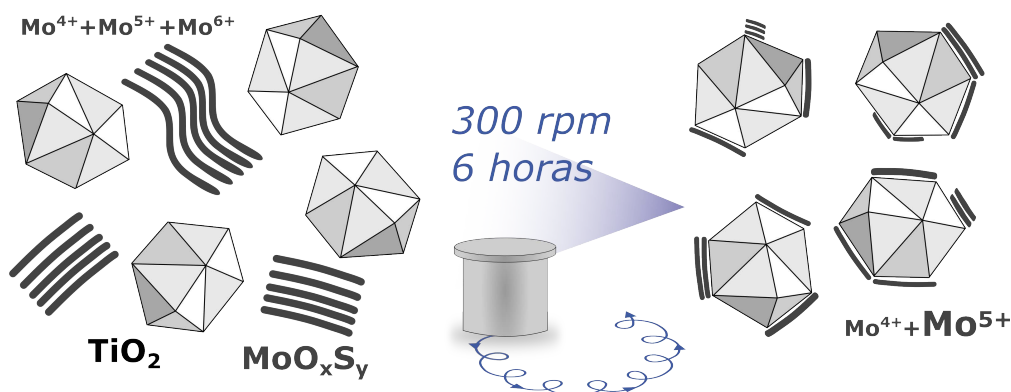


Figura 5-10. Esquema de los efectos en la morfología y estado de oxidación del proceso de síntesis mecanoquímica en el MoO_xS_y durante la síntesis de las heterouniones X% MoO_xS_y .

5.1.2. Ensayos fotocatalíticos de X% MoO_xS_y : TiO_2

Para evaluar la actividad fotocatalítica de 9%, 6% y 3% MoO_xS_y en la hidrogenación de CO_2 y cómo la unión de TiO_2 con MoO_xS_y expande la respuesta fotocatalítica de las heterouniones obtenidas hasta la región infrarroja se llevaron a cabo ensayos de reacción en lecho fijo en discontinuo siguiendo el protocolo descrito en el Apartado 2.3.2, pero utilizando dos lámparas LED de **iluminación IR (940 nm)** que proporcionan una irradiancia de 915 W/m^2 por cada LED, alcanzando una temperatura en el lecho de 250°C .

El mayor valor de productividad de CO ($1553 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$) se ha detectado durante la primera hora de irradiación sobre el 6% MoO_xS_y . Sin embargo, a partir de la segunda hora los valores de productividad de CO son similares a los obtenidos con el 9% MoO_xS_y en las mismas condiciones de reacción. Además, ambos materiales presentan valores de selectividad a CH_4 similares (comprendidos entre el 10 y el 15 %). En la figura 5-12 se muestra la evolución de la conversión de CO_2 , obteniendo valores de conversión final a las 15 h de reacción del 5.1%, 6.6% y 2.5% para el 9%, 6% y 3% MoO_xS_y respectivamente. Aunque la conversión de CO_2 obtenida con 6% MoO_xS_y en la primera hora (2.5%) es superior a la obtenida con 9% MoO_xS_y (1.6%), se puede observar como la evolución de la conversión tiene una pendiente similar para ambos materiales. Por estas razones, se ha decidido descartar el 3% MoO_xS_y

para el resto de los ensayos de actividad fotocatalítica en continuo y de catálisis térmica convencional.

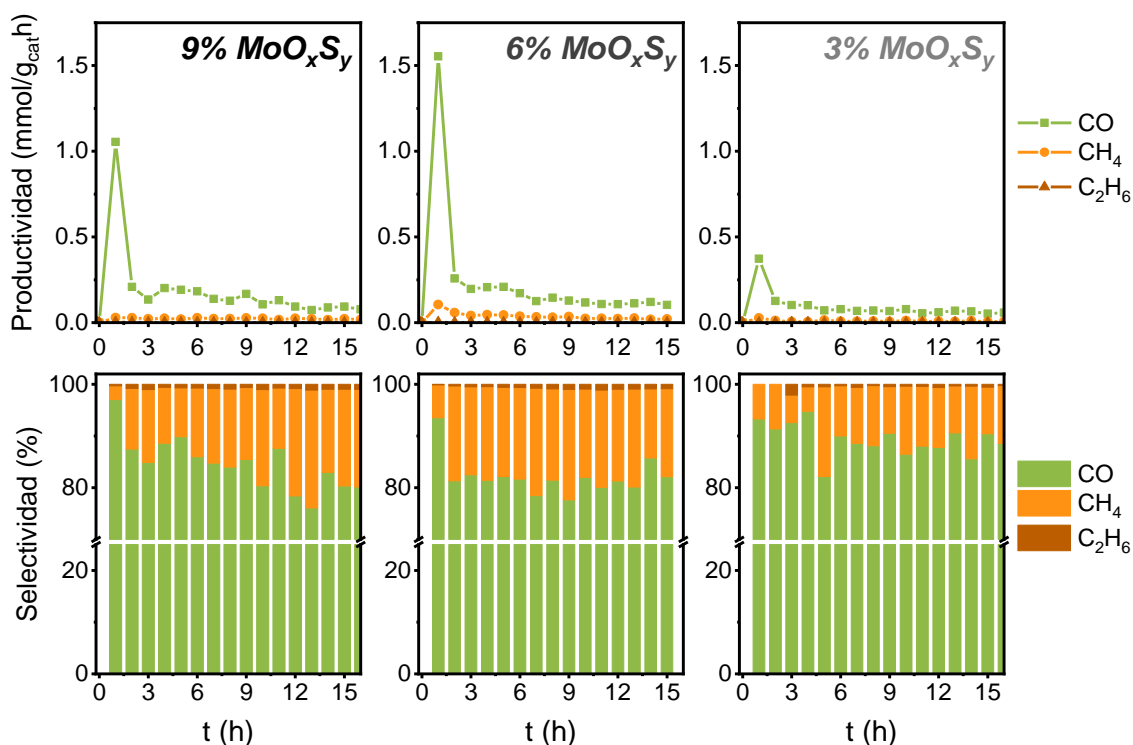


Figura 5-11. Resultados de productividad y perfiles de selectividad obtenidos en los experimentos en discontinuo utilizando los fotocatalizadores obtenidos por molienda de bolas de TiO₂ con contenidos del 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y bajo irradiación IR (940 nm) a 250°C.

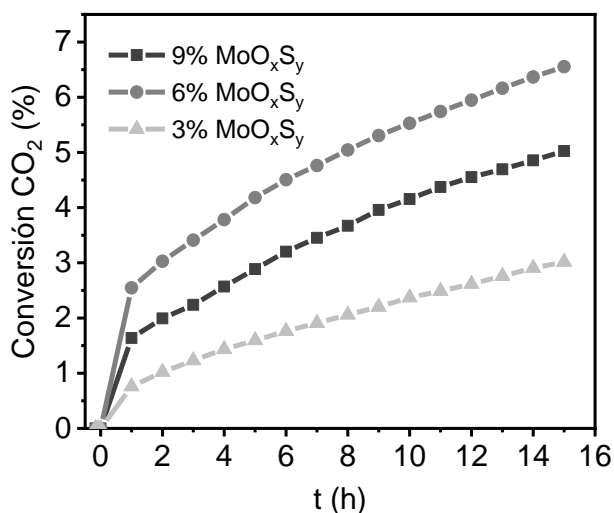


Figura 5-12. Evolución de la conversión durante los experimentos en discontinuo utilizando los fotocatalizadores 9%, 6% y 3% de MoO_xS_y bajo irradiación IR a 250°C.

En la figura 5-13 se muestran los resultados de productividad y conversión de CO₂ obtenidos en los experimentos de hidrogenación fotocatalítica de CO₂ en continuo. Operar en continuo aumenta significativamente la productividad de CO y CH₄ sobre

9% MoO_xS_y y 6% MoO_xS_y, siendo el aumento más notable durante la primera etapa de irradiación UV del experimento, mostrando productividades de hasta 3140 y 320 μmol/g_{cat}h de CO y CH₄ para el 9% MoO_xS_y y de 1930 y 180 μmol/g_{cat}h para el 6% MoO_xS_y. En ambos casos, la productividad de CO y CH₄ se ve reducida en las etapas posteriores de irradiación RGB e IR. En el segundo periodo de irradiación UV, el material 9% MoO_xS_y mantiene los mismos valores de productividad de CO y conversión obtenidos en la anterior etapa de irradiación IR, al contrario que el 6% MoO_xS_y, que presenta un aumento de productividad en la segunda etapa de irradiación UV, aunque sin alcanzar los valores obtenidos en la primera etapa del experimento.

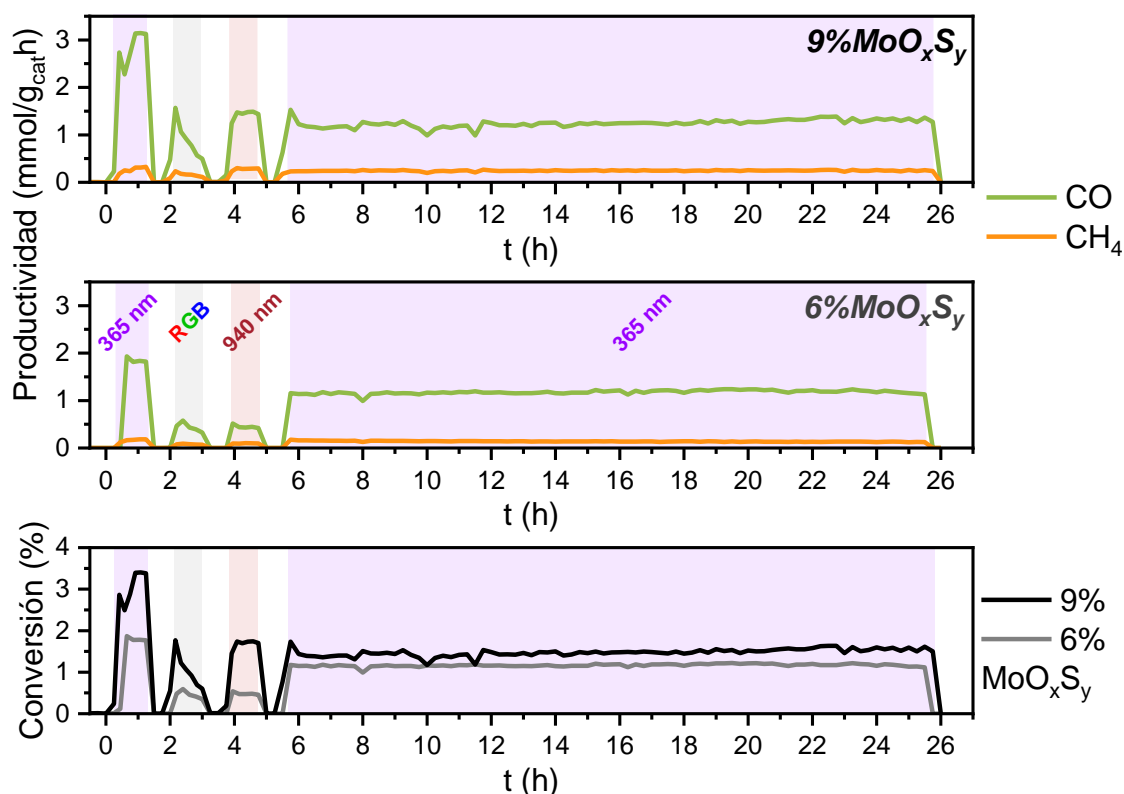


Figura 5-13. Productividad en la hidrogenación fotocatalítica de CO₂ en continuo sobre los fotocatalizadores obtenidos por molienda de bolas de TiO₂ con contenidos del 9% y 6% de MoO_xS_y bajo irradiación UV (365 nm), visible (RGB) e IR (940 nm) a 250°C y conversiones obtenidas.

En la Figura 5-14 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de catálisis térmica convencional en continuo, evitando la exposición a la luz y en las mismas condiciones de flujo de mezcla de gases, presión y temperatura. El catalizador 6% MoO_xS_y presenta un valor medio de productividad de CO de 740 μmol/g_{cat}h y 96.4 μmol/g_{cat}h de CH₄, lo que implica un valor medio de conversión de CO₂ del 0.84%. Estos valores de productividad y conversión son menores que los obtenidos para el mismo material en la etapa de estabilidad bajo irradiación UV, durante la que se consiguen productividades promedio de 1570 μmol/g_{cat}h de CO, 140 μmol/g_{cat}h de CH₄ y una conversión promedio del 1.1%. Estas diferencias entre

los valores de productividad obtenidos bajo irradiación UV y los obtenidos en los experimentos de catálisis térmica convencional nos lleva a concluir que tenemos un proceso de conversión fotocatalítica. La mayor contribución de la luz UV frente a la luz visible e infrarroja se debe a que es absorbida por los dos compuestos que forman la heterounión. Sin embargo, el TiO_2 no es capaz de absorber luz visible e infrarroja, por lo que la contribución lumínica en estas regiones del espectro se debe a la presencia de MoO_xS_y .

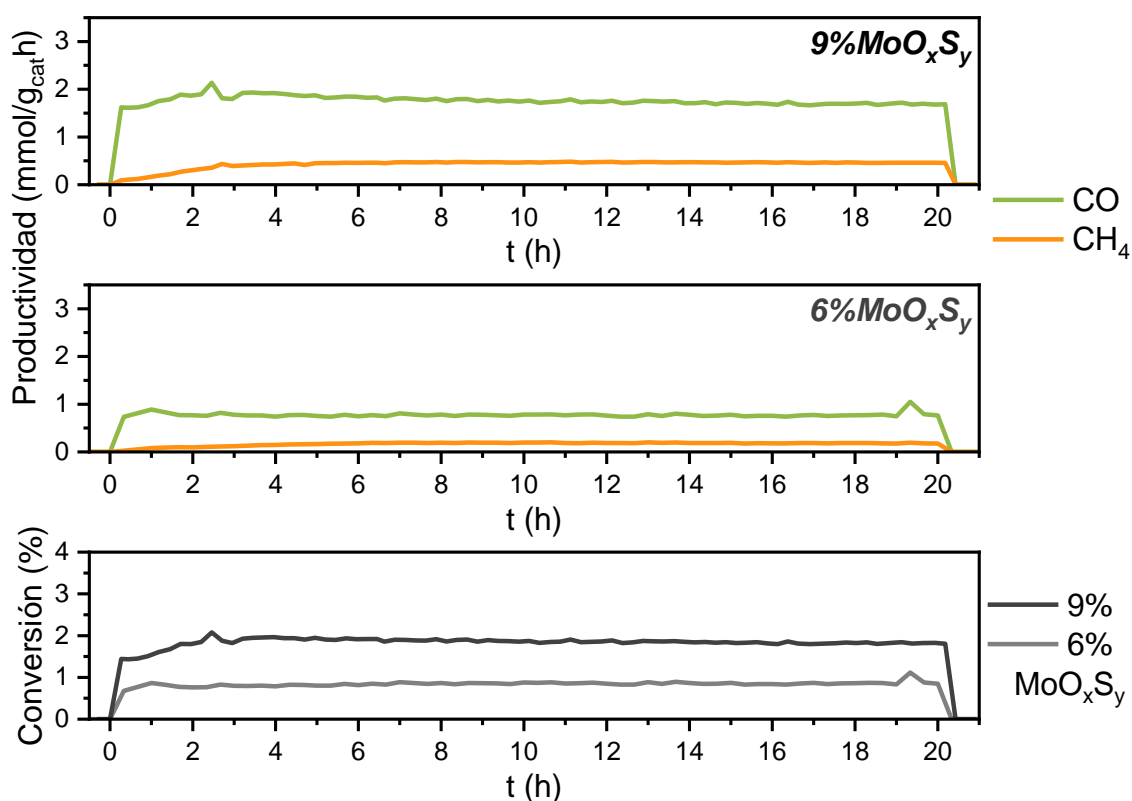


Figura 5-14. Productividad en la reacción de hidrogenación térmica de CO_2 en continuo sobre los fotocatalizadores obtenidos por molienda de bolas de TiO_2 con contenidos del 9% y 6% de MoO_xS_y a 250°C y conversiones obtenidas.

En el caso del 9% MoO_xS_y , se han obtenido valores de productividades promedio de $1740 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO y $460 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CH_4 , así como un valor de conversión promedio de CO_2 del 1.9%. Estos resultados son superiores a los obtenidos durante la segunda etapa de irradiación UV del experimento de actividad fotocatalítica en continuo (Figura 5-13: $1250 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO, $240 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CH_4 , conversión promedio del 1.6%). Sin embargo, los valores de productividad de CO y conversión son notablemente mayores en la primera etapa de irradiación UV en continuo, llegando hasta $3240 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO y $325 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CH_4 , con una conversión del 3.4%. La escasa diferencia entre los valores de productividad obtenidos bajo irradiación visible, infrarroja y ultravioleta y la comparación con los valores de productividad obtenidos en condiciones de catálisis térmica convencional sugiere que la hidrogenación de CO_2 a CO sobre la superficie del 9% MoO_xS_y sigue un proceso de catálisis térmica.

Esta diferencia entre el comportamiento del 9% MoO_xS_y y 6% MoO_xS_y se puede atribuir a las distintas absorciones de luz de cada material. Como se ha explicado anteriormente, el MoO_xS_y absorbe luz en todo el espectro solar desde el infrarrojo. Al depositarse en la superficie del TiO₂ durante el proceso de mezcla mecanoquímica, el MoO_xS_y absorbe parte de la radiación UV que excitaría el TiO₂, pero la contribución en la región visible e infrarroja es menor. En el caso del 9% MoO_xS_y tenemos mayor contribución en estas regiones del espectro y una mayor separación de los portadores de carga generados, por lo que tenemos mayor actividad fotocatalítica que el 6% MoO_xS_y en todas las longitudes de onda estudiadas. Sin embargo, al aumentar la carga de MoO_xS_y, la contribución del *bulk* en los experimentos de actividad catalítica convencional es mayor, lo que provoca que el 9% MoO_xS_y siga un proceso de hidrogenación de CO₂ catalítico.

En resumen, las heterouniones de MoO_xS_y sobre TiO₂ son activas frente a la hidrogenación de CO₂ a CO y CH₄, incluso bajo irradiación infrarroja. La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos de actividad fotocatalítica y catálisis térmica convencional sugieren que el 6% MoO_xS_y sigue un proceso fotocatalítico, con una contribución de la luz muy significativa, sobre todo en la primera etapa de irradiación UV. Sin embargo, el 9% MoO_xS_y sigue un proceso de hidrogenación de CO₂ dictaminado principalmente por la temperatura y, por lo tanto, catalítico. Por los mayores valores de conversión de CO₂, tanto bajo irradiación lumínica en la región visible e infrarroja del espectro como por catálisis convencional, y su mayor productividad de CH₄, se puede considerar que la composición óptima es 9% MoO_xS_y:TiO₂.

5.2. Fotocatalizadores obtenidos mediante deposición fotoasistida de Ni y Ru sobre 9% MoO_xS_y:TiO₂

5.2.1. Caracterización de Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9%

Tras la optimización del contenido de oxo-sulfuro de molibdeno empleado en la síntesis mecanoquímica de heterouniones de MoO_xS_y y TiO₂, se ha depositado Ni y Ru sobre la superficie de estos materiales mediante el método de fotodeposición descrito anteriormente (véase Capítulo 2). Este procedimiento, como para el resto de materiales descritos en esta Memoria, se ha realizado con el objetivo de mejorar la actividad fotocatalítica frente a la hidrogenación de CO₂. En concreto, se ha empleado el material 9% MoO_xS_y para la fotodeposición de Ni, Ru y finalmente Ru sobre Ni en un proceso secuencial. A estos materiales se les ha denominado como **Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9%**.

Es interesante destacar que la adición de metales en estas heterouniones provoca una notable pérdida de absorción en las regiones del espectro visible y el infrarrojo con respecto al material soporte de partida (Figura 5-15a). Esto se atribuye a una pérdida de contenido de oxo-sulfuro durante el proceso de fotodeposición, como

se puede observar en la cuantificación de las fases obtenidas en los difractogramas de DRX, mostrados en la Figura 5-16b. Aunque el contenido de oxo-sulfuro descende hasta valores entre el 6 y el 7%, se aprecia que la absorción tanto en el visible como en el IR es claramente superior a la del 6% MoO_xS_y. Este aumento de la absorción se atribuye al efecto de la deposición fotoasistida de Ni, Ru y Ru sobre Ni (Figura 5-14b).

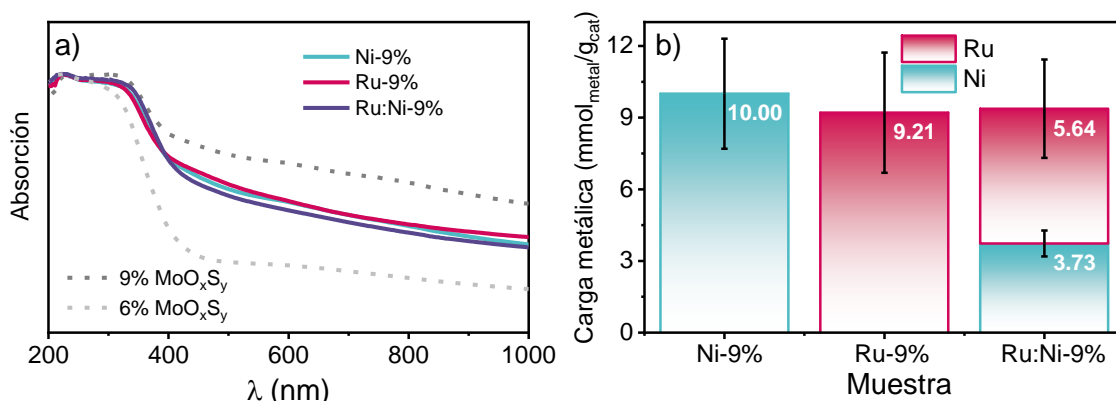


Figura 5-15. Espectros de absorción de los fotocatalizadores Ni-9%, Ru-9%, Ru:Ni-9% y 9%MoO_xS_y como referencia (a) y cuantificación en mmol de metal depositado en superficie por gramo de fotocatalizador obtenido mediante proceso de fotodeposición de Ni, Ru y de Ru sobre Ni-9% (b).

Por otra parte, la estructura cristalina de estos materiales permanece estable tras la fotodeposición (Figura 5-16a). Los difractogramas DRX obtenidos tras el proceso de fotodeposición de metales sobre 9% MoO_xS_y muestran que los máximos de difracción se pueden atribuir a la fase anatasa y rutilo del TiO₂, al disulfuro de molibdeno (MoS₂) y a óxidos de molibdeno (V). El análisis cuantitativo de las fases cristalinas (Figura 5-16b) arrojan proporciones de anatasa/rutilo similares a los obtenidos en el 9% MoO_xS_y (Figura 5-3 a). No obstante, como se ha comentado anteriormente, el contenido total de óxidos de molibdeno (V) y de disulfuro de molibdeno baja del 9% a valores comprendidos entre el 8 y 6%. Estos resultados sugieren que parte del MoO_xS_y en la heterounión, la menos adherida al soporte, se desprende de las partículas durante las manipulaciones en disolvente necesarias para el proceso de fotodeposición.

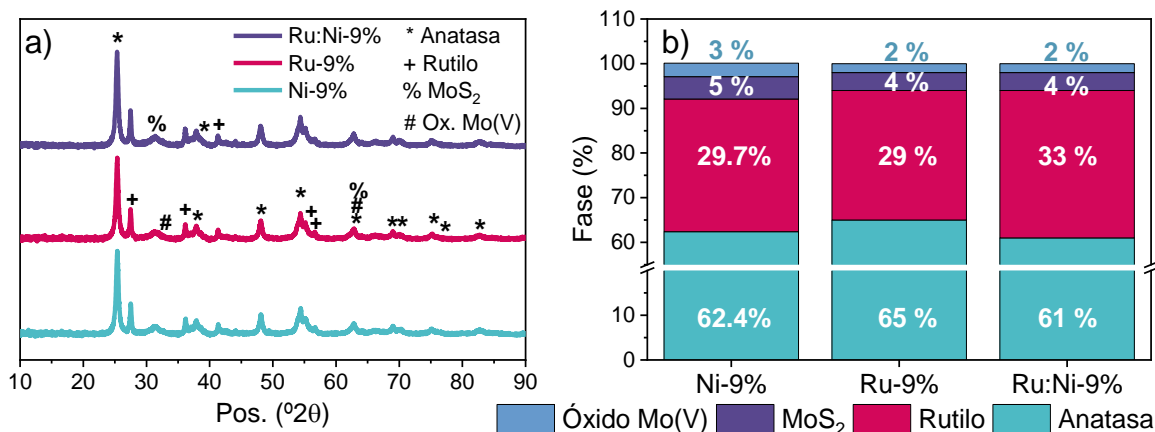


Figura 5-16. a) Difractogramas de Rayos X de los materiales obtenidos mediante proceso de fotodeposición de Ni o Ru sobre 9% MoO_xS_y y de Ru sobre Ni-9% y b) contenido relativo de fases cristalinas anatasa, rutilo, MoS₂ y óxidos de molibdeno (V) obtenidos mediante análisis de los difractogramas XRD.

En cuanto a la morfología de los materiales sintetizados, las imágenes TEM (Figura 5-17) muestran que tras la fotodeposición de Ni se obtienen estructuras similares a las de partida tras la síntesis mecanoquímica, en las que se observan agregados de partículas de TiO₂ y MoO_xS_y. Un análisis mediante espectroscopía EDX de las imágenes TEM (Figura 5-16b) indica que el Mo y el S están más concentrados en los bordes de las partículas de TiO₂, consistente con la metodología de síntesis descrita anteriormente. Los resultados del análisis EDX de distribución de Ni (Figura 5-17) muestran como este se deposita sobre toda la superficie del material, con un elevado nivel de dispersión y sin que pueda apreciarse la formación de nanopartículas sobre el sólido. En cuanto al material Ru-9%, la morfología observada en las imágenes de microscopía TEM es similar. Se puede observar en la distribución de Ru en los análisis EDX la elevada dispersión del metal sobre la superficie, además de la formación de nanopartículas de Ru de aproximadamente 10 nm de diámetro. Sin embargo, se aprecia una mayor concentración de Ru en las regiones con una mayor concentración de Mo, esto es en las capas de oxo-sulfuro de molibdeno que cubren las partículas de TiO₂. Esta distribución del Ru podría atribuirse a una fotodeposición preferencial de los cationes de Ru sobre los dominios de oxo-sulfuro de molibdeno. Podría sugerirse que al irradiar la heterounión con luz UV durante la fotodeposición, los huecos generados migran a los dominios de oxo-sulfuro, debido a las posiciones relativas de las bandas de conducción y de valencia del MoO_xS_y y del TiO₂ [57,238,239]. El proceso de fotodeposición oxidativa de Ru será por tanto más rápido en los dominios de oxo-sulfuro de molibdeno al disponer de una mayor concentración de huecos, por lo que la formación de partículas de RuO_x se verá favorecida sobre la superficie del oxo-sulfuro.

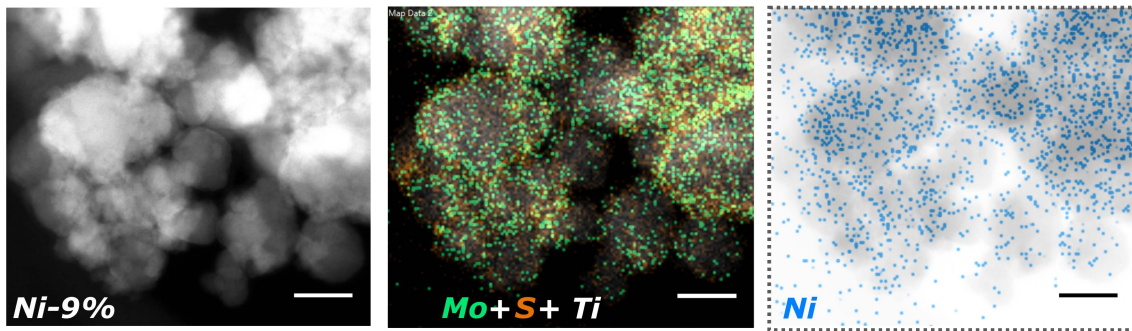


Figura 5-17. Imagen TEM del fotocatalizador Ni-9%, superposición del análisis EDX de la distribución de Mo (verde), S (naranja) y Ti (blanco) y análisis EDX de la distribución de Ni (azul). La escala representa 30 nm.

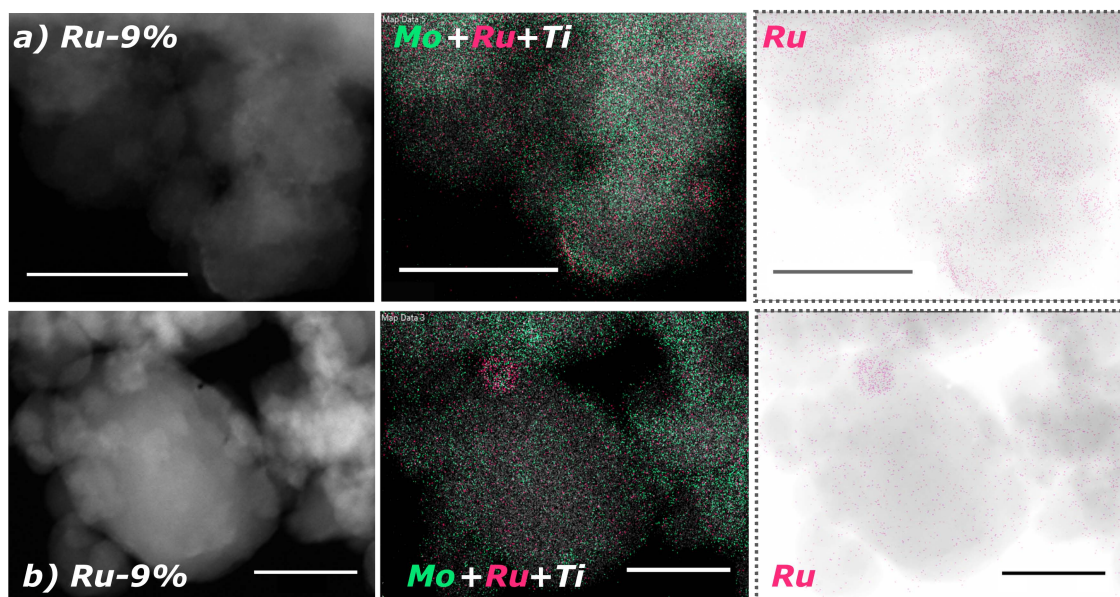


Figura 5-18. Imágenes TEM del fotocatalizador Ru-9% (primera columna), superposición del análisis EDX de la distribución de Mo, Ru y Ti (segunda columna) y análisis EDX de la distribución de Ru (tercera columna) obtenidos en dos puntos distintos de la muestra. La escala representa 30 nm.

En el caso del Ru:Ni-9% (Figura 5-19), el análisis EDX del Ni muestra una distribución homogénea en toda la superficie, mientras que las señales de Ru se detectan preferentemente en las zonas con mayor densidad de Mo, asociadas a las láminas de oxo-sulfuro de molibdeno depositadas. También se puede observar como se forman partículas de 2 ± 0.5 nm de diámetro en estas mismas regiones y relacionadas con un mayor contenido de Ru. Estas diferencias indicarían que la fotodeposición secuencial de Ni y Ru sobre 9% MoO_xS_y sigue un proceso de precipitación independiente para ambos metales, de forma opuesta al proceso descrito en el Capítulo 3 para el TiO_2 , donde la deposición de Ni rige el crecimiento de nanopartículas de Ru mediante un proceso de reemplazamiento galvánico. En la Figura 5-19b se observa la formación de aglomerados de partículas compuestas principalmente de Mo y Ru. Esta morfología se atribuye a un proceso descrito en

bibliografía, mediante el cual distintos sulfuros pueden oxidarse a sulfitos, o incluso sulfatos, en presencia de óxidos de metales de transición [240,241]. Como se ha comentado anteriormente, debido a las condiciones de síntesis tiene lugar un proceso de fotodeposición oxidativa que provoca la formación de partículas de óxidos de Ru (véase el proceso descrito en el Capítulo 3). Estas últimas reaccionan con el azufre del oxo-sulfuro, formando sulfitos en los puntos de unión de las partículas de RuO_x con los dominios de oxo-sulfuro [240–242].

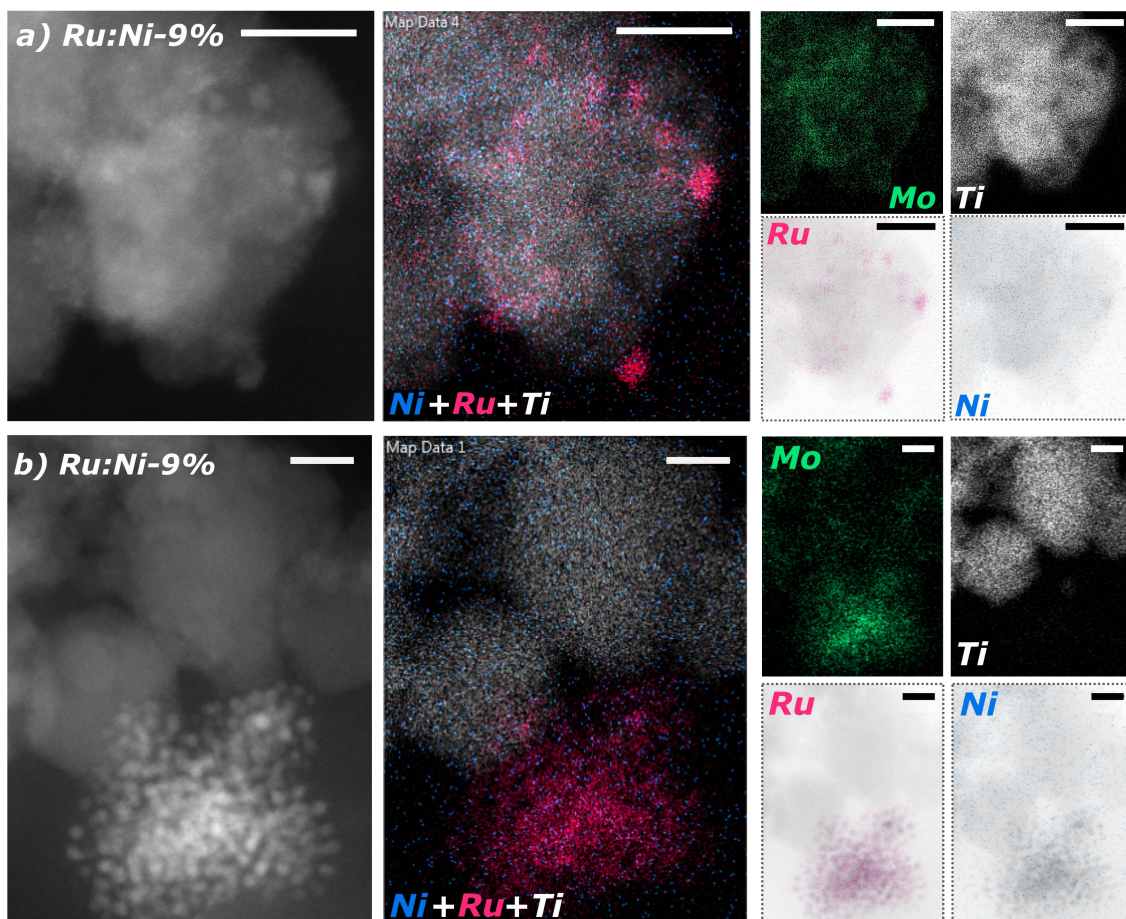


Figura 5-19. Imágenes TEM del fotocatalizador Ru:Ni-9%, superposición del análisis EDX de la distribución de Ni, Ru y Ti y análisis EDX de la distribución de Mo, Ti, Ru y Ni. La escala representa 10 nm.

El análisis químico y estructural mediante espectroscopía XPS permite confirmar los cambios de la superficie de los materiales durante el proceso de fotodeposición. De forma similar a los materiales antes de la fotodeposición, la región **Ti 2p** del espectro XPS (Figura 5-20) muestra las señales correspondientes al enlace Ti-O-Ti de la red cristalina del TiO_2 , así como la región **O 1s** muestra los picos que corresponden a los enlaces O-Ti (530.3 eV) y al enlace O-H (531.7 eV) característicos del TiO_2 ; además del pico situado en 530.7 eV, atribuido al enlace O-Mo del oxo-sulfuro de molibdeno [235–237].

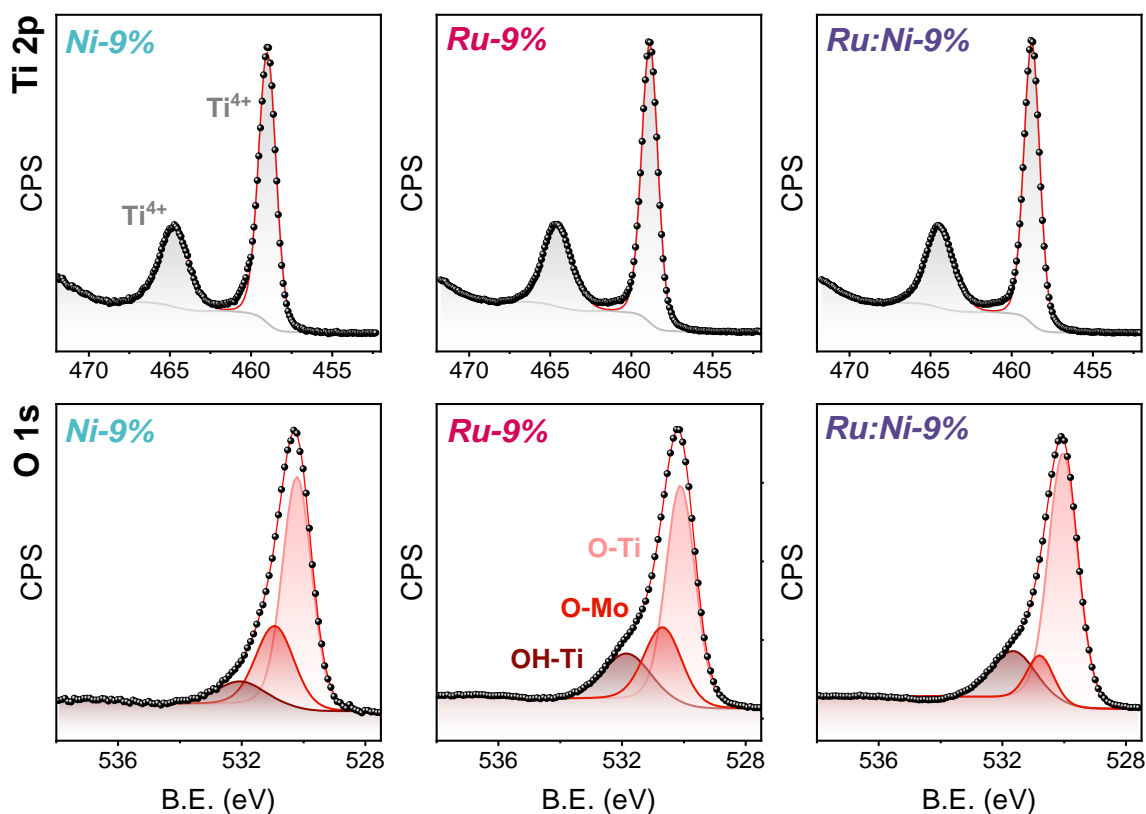


Figura 5-20. Espectros XPS correspondientes a las regiones Ti 2p y O1s de los fotocatalizadores obtenidos fotodeposición de Ni, Ru sobre 9% MoO_xS_y y Ru sobre Ni-9% antes del experimento de actividad fotocatalítica.

En las regiones **Mo 3d**, **S 2p** y **Ni 2p** del Ni-9% (Figura 5-21) el proceso de molienda aumenta la fracción de oxo-sulfuros (Mo^{5+}) con respecto a la del MoO_xS_y prístino (Mo^{4+}) y aumenta su estabilidad durante la reacción al ser la fracción mayoritaria, aumentando ligeramente su proporción tras los ensayos de reacción de hidrogenación de CO_2 . Esta evolución se repite para el Ru-9% y el Ru:Ni-9%. En el caso del azufre, se observa de nuevo una contribución mayor de la señal asignada a los sulfatos (S^{6+} , situada en 168 y 169 eV) que en el oxo-sulfuro prístino debido a la oxidación durante el proceso de mezcla mecanoquímica en atmósfera de aire. A diferencia de los resultados obtenidos para el 9% MoO_xS_y , en este caso se observa una proporción 1:1 de las señales asociadas a las especies S^{2-} (161.8 y 163.2 eV) del plano basal en las capas del MoS_2 y las asociadas a las unidades disulfuro no saturado (S^{2-}_2), proporción que se mantiene tras los ensayos de actividad fotocatalítica. En la región Ni 2p podemos ver cómo el 71.5% del Ni depositado sobre el 9% MoO_xS_y aparece como óxidos de Ni y el 28,5% restante forma enlaces Ni-Mo-S [243]. A diferencia de los resultados obtenidos para el fotocatalizador Ni- MoO_xS_y (véase Apartado 4.3.2) donde el Ni pasaba de estar completamente oxidado antes de reacción a formar estos enlaces Ni-Mo-S en su totalidad, aquí se mantiene esta proporción de estados de oxidación tras la hidrogenación de CO_2 sobre estos materiales. Esta diferencia en el resultado de la fotodeposición se puede explicar de dos maneras: en primer lugar, dado que el proceso de síntesis mecanoquímica por

molienda de bolas aumenta la superficie expuesta del oxo-sulfuro de molibdeno, y especialmente los bordes de capa, se favorece la inclusión directa de los cationes de Ni en la red cristalina del MoO_xS_y en los bordes de capa [244,245]. En segundo lugar, los óxidos de metales de transición pueden oxidar sulfuros a sulfitos y formar sulfuros de los mismos metales de transición [240–242]. Aunque la señal no es lo suficientemente intensa para incluirlos en el análisis, en la región S 2p previa a los ensayos de actividad fotocatalítica de la Figura 5-20, se puede identificar esta señal en la región asociada a los sulfitos. Dado que esta señal desaparece tras la reacción, se puede asumir que es más plausible la incorporación del Ni en la estructura del 9% MoO_xS_y , obteniendo así un dopaje de Ni mediante el proceso de fotodeposición, en vez de co-catalizadores metálicos en superficie.

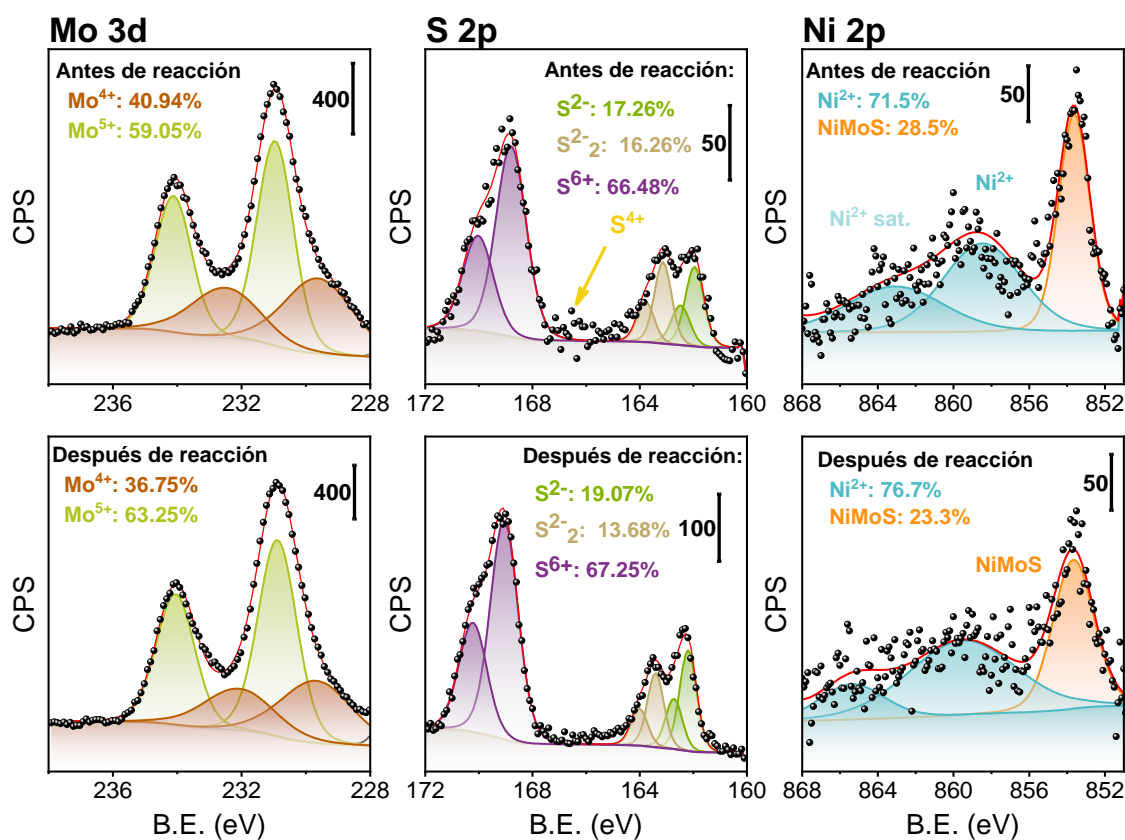


Figura 5-21. Espectros XPS correspondientes a las regiones Mo 3d, S 2p y Ni 2p del material obtenido por fotodeposición de Ni sobre 9% MoO_xS_y antes del experimento de actividad fotocatalítica (fila superior) y después del mismo (fila inferior).

En cuanto a las señales XPS para el Ru-9% (Figura 5-22), se observa que el Mo presenta la misma evolución descrita para el Ni-9%. No obstante, en la región **S 2p** se detectan dos diferencias principales respecto a los descrito hasta ahora. En primer lugar, las bandas atribuidas tanto al azufre del plano basal de las capas del oxo-sulfuro (S^{2-}) como las asignadas al azufre de los bordes de capa (S^{2-}_2) presentan una intensidad significativamente reducida con respecto a las obtenidas para el material de partida 9% MoO_xS_y (Figura 5-9). En segundo lugar, se observa un doblete

de picos situados en 166.8 y 167.5 eV que se atribuyen a la formación de sulfitos (S^{4+}). La bajada de intensidad de la señal asignada a sulfuros con respecto al material de partida, combinada con la aparición de la señal atribuida a sulfitos se atribuye a la reactividad de los sulfuros en presencia de óxidos metálicos de transición mencionada anteriormente, en la que se detecta la formación preferencial de partículas de Ru sobre los dominios de oxo-sulfuro de molibdeno.

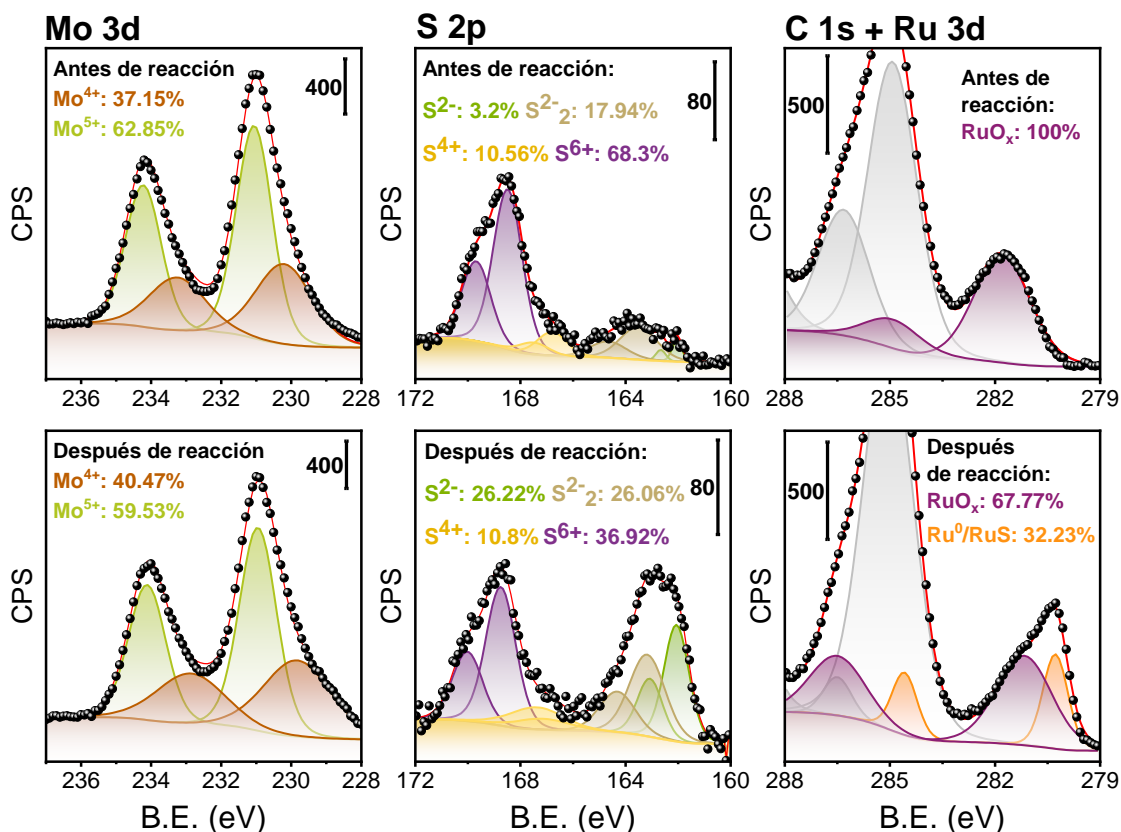


Figura 5-22. Espectros XPS correspondientes a las regiones Mo 3d, S 2p y C 1s + Ru3d del material obtenido por fotodeposición de Ru sobre 9% MoO_xS_y antes del experimento de actividad fotocatalítica (fila superior) y después del mismo (fila inferior).

Tras la reacción de hidrogenación fotocatalítica, la intensidad de la señal atribuida a sulfitos y sulfatos permanece constante. Sin embargo, las señales atribuidas a los grupos sulfuro tanto en el plano basal de las capas de oxo-sulfuro (S^{2-}) como en el borde de las mismas ($S^{2-₂}$) presentan un aumento de intensidad evidente. Esta evolución se entiende mejor observando la evolución del Ru tras el ensayo de actividad fotocatalítica. Antes de realizar el ensayo, se observa como el Ru se ha depositado en forma de óxidos (RuO_x), pero al analizar el estado de oxidación del mismo tras los ensayos, se obtiene que un 67.77% del Ru sigue formando óxidos y el 32.23% restante se ha reducido a Ru^0 [176,246]. Estos picos asociados al Ru^0 se solapan en energía con las bandas asociadas al enlace Ru-S del sulfuro de Ru [240]. La aparición de esta señal atribuible al enlace Ru-S en la región **Ru 3d** del espectro XPS, así como el aumento de la señal asociada a los enlaces S^{2-} y $S^{2-₂}$ de los sulfuros

refuerzan la hipótesis de la reacción de los óxidos de Ru depositados con los oxo-sulfuros de molibdeno previa a los ensayos de actividad fotocatalítica. En condiciones de reacción, las partículas de RuO_x se reducen parcialmente, formando enlaces en la interfase con el oxo-sulfuro de molibdeno sobre el que se encuentran depositadas.

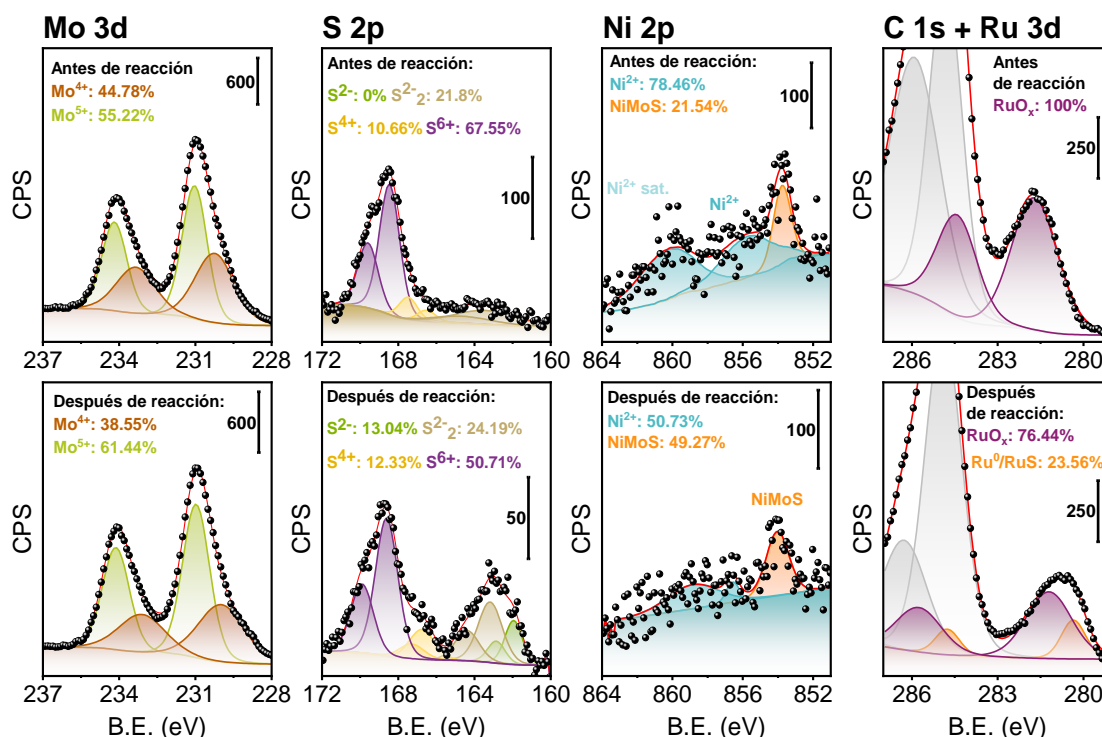


Figura 5-23. Espectros XPS correspondientes a las regiones Mo 3d, S 2p, Ni 2p y C1s + Ru3d del material obtenido por fotodeposición de Ru sobre Ni-9% antes del experimento de actividad fotocatalítica (primera fila) y después del mismo (segunda fila).

En la región **S 2p** (Figura 5-23) se observan las señales de sulfatos y sulfitos, con un 21.8% de señal atribuida a los enlaces S^{2-}_2 de los sulfuros y señal de S^{2-} nula. Esta bajada de señal atribuida a sulfuros se puede atribuir al proceso de oxidación de sulfuros en presencia de cationes óxidos de metales de transición, como se describe para el Ru-9%. En el caso del Ru:Ni-9% esta bajada es aún mayor debido a la doble exposición a disoluciones de cationes Ni^{2+} y Ru^{3+} durante el proceso de fotodeposición secuencial. Después de los ensayos de actividad fotocatalítica, se detectan un 13.0% de enlaces S^{2-} y un 24.2% de enlaces S^{2-}_2 característicos del sulfuro de molibdeno. Este aumento de la señal de los sulfuros se debe al proceso de formación de enlaces Ru-S en la interfase de las partículas de RuO_x con el oxo-sulfuro de molibdeno durante la reacción. Finalmente, para el Ru:Ni-9%, los espectros XPS (Figura 5-22) muestran que el Mo^{5+} es el estado de oxidación mayoritario antes y después de reacción como en Ni-9% y Ru-9%. En la región **Ni 2p** se observa una evolución similar a la del material Ni-9%, en la que se detecta la presencia de enlaces NiMoS incluso antes de la reacción fotocatalítica. De la misma

manera, en la región **C 1s + Ru 3d** se observa como el Ru fotodepositado forma partículas de óxidos de Ru y que, tras reacción, se produce una reducción parcial del 23.6% del Ru presente en la superficie. Como en el Ru-9%, la banda asociada al Ru⁰ se solapa con la banda asociada al enlace Ru-S [240], por lo que es posible la formación de sulfuros de Ru durante la reacción.

5.2.2. Ensayos fotocatalíticos de Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9%

Para evaluar la actividad fotocatalítica de Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9% en la hidrogenación de CO₂ se llevaron a cabo ensayos de reacción en lecho fijo en discontinuo siguiendo el protocolo descrito en el Apartado 2.3.2., pero utilizando dos lámparas LED de **iluminación IR (940 nm)** que proporcionan una irradiancia de 915 W/m² por cada LED empleado, alcanzando una temperatura en el lecho de 250°C.

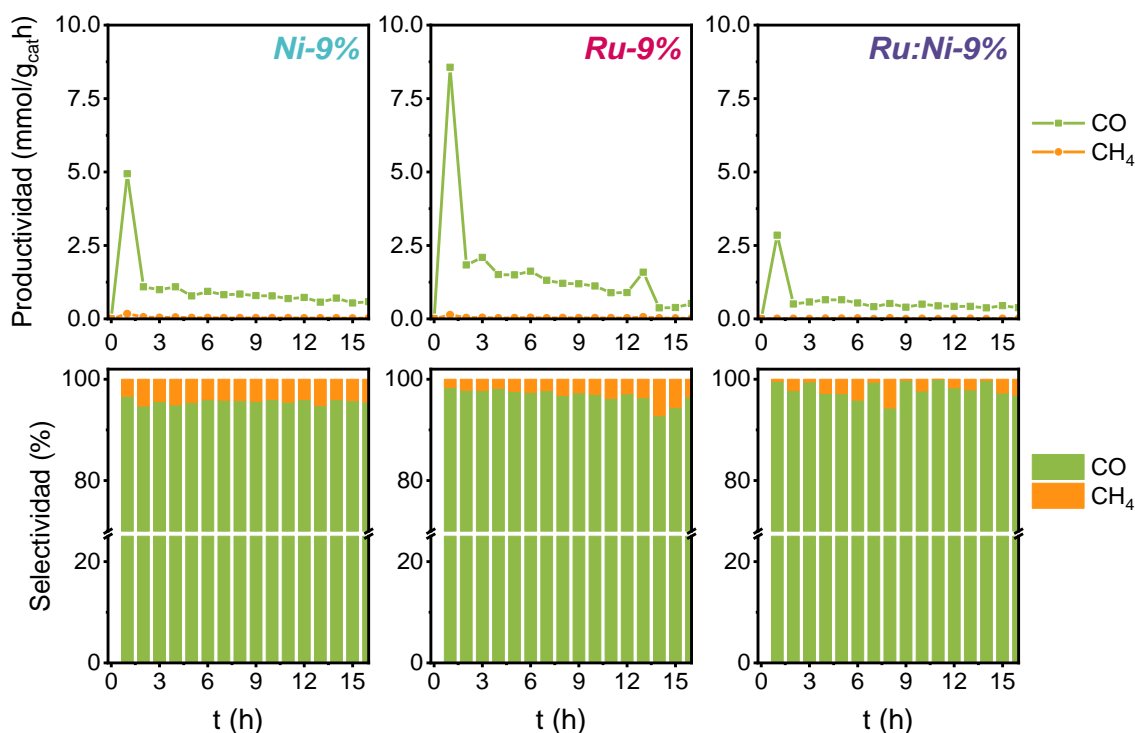


Figura 5-24. Resultados de productividad y perfiles de selectividad obtenidos en los experimentos en discontinuo sobre los materiales obtenidos por fotodeposición de Ni o Ru sobre 9% MoO_xS_y y de Ru sobre Ni-9% bajo irradiación IR (940 nm) a 250°C.

Previamente a la deposición de co-catalizadores metálicos, el 9% MoO_xS_y dio valores de productividad inicial de 1.1 mmol/g_{cat}.h de CO, con un valor de productividad promedio a partir de la segunda hora de 0.13 mmol/g_{cat}.h en las mismas condiciones de reacción (Figura 5-11). Como se muestra en la Figura 5-23, la fotodeposición de co-catalizadores metálicos aumenta considerablemente la actividad fotocatalítica de los tres materiales estudiados. Al contrario de lo que se puede esperar a raíz de los resultados obtenidos con el fotocatalizador Ru:Ni-TiO₂ (véase el Apartado 3.2.2.),

la combinación de Ni y Ru obtenida por un proceso de fotodeposición secuencial sobre 9% MoO_xS_y obtuvo los menores valores de productividad y conversión (Figuras 5-24 y 5-25), con un valor de productividad inicial de 2.9 mmol/g_{cat}h de CO y una productividad media de 0.42 mmol/g_{cat}h de CO a partir de la segunda hora de experimento, lo que supone una conversión de CO₂ a las 16 horas de experimento del 12.1% (Figura 5-25). Aun siendo los valores más bajos obtenidos, siguen siendo casi cuatro veces mayores que los obtenidos con 9% MoO_xS_y. En el caso del Ni-9%, la deposición de Ni aumentó en un factor de 5 la productividad inicial y promedio de CO (4.9 mmol/g_{cat}h y 0.78 mmol/g_{cat}h respectivamente). Por último, el material Ru-9% obtuvo los mejores resultados en los experimentos de hidrogenación de CO₂ en discontinuo bajo irradiación infrarroja, con una productividad inicial máxima de 8.6 mmol/g_{cat}h de CO y un valor promedio a partir de la segunda hora de 1.2 mmol/g_{cat}h de CO, lo que supone una conversión final de CO₂ a las 16 horas del 29.3%.

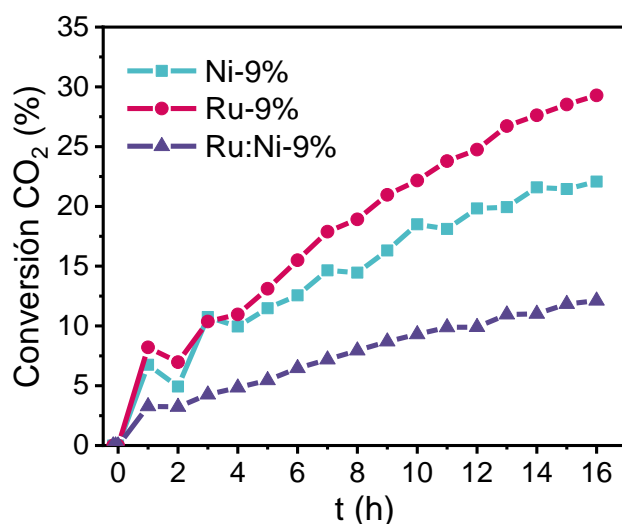
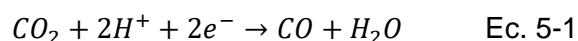


Figura 5-25. Evolución de la conversión durante los experimentos en discontinuo utilizando los materiales obtenidos fotodeposición Ni o Ru sobre 9% MoO_xS_y y de Ru sobre Ni-9% bajo irradiación IR a 250°C.

Al contrario de lo que cabía esperar a partir de los resultados obtenidos con los fotocatalizadores basados en TiO₂ (véase el Apartado 3.2.2.), la fotodeposición de Ni, Ru o la deposición secuencial de Ni y Ru no supuso un aumento de la selectividad a CH₄ de los resultados obtenidos. Como se ha explicado en el Apartado 4.3.2., la fotodeposición de Ni sobre el MoO_xS_y provoca una deposición uniforme de cationes de Ni sobre la superficie del oxo-sulfuro de molibdeno que, durante reacción, ocupa sitios dentro de la red cristalina del soporte, provocando el dopaje *in situ* del material soporte en vez de producir co-catalizadores metálicos nanoparticulados en superficie. En el apartado anterior, se pudo observar que el Ni fotodepositado sobre la superficie de la heterounión ya ocupa estos lugares dentro de la red cristalina del oxo-sulfuro de molibdeno (Figura 5-21). En las imágenes de microscopía TEM de Ru-9% y Ru:Ni-9% se detecta que el Ru se deposita en parte como nanopartículas sobre

la superficie de la heterounión (Figuras 5-18 y 5-19), aunque se encuentra distribuido uniformemente sobre la superficie del oxo-sulfuro en su mayoría. En los resultados de espectroscopía XPS antes y después de reacción (Figuras 5-22 y 5-23), se observa que el Ru evoluciona formando enlaces Ru-S, lo que sugiere que durante la reacción de hidrogenación se incluye en la red cristalina del oxo-sulfuro, provocando un dopaje *in situ* del oxo-sulfuro presente en la heterounión. Como se explica en el Apartado 1.3.3., el dopaje de un semiconductor presenta beneficios para la fotocatalisis mediante el aumento de la movilidad electrónica, lo que acelera las reacciones en la interfaz gas-sólido [247,248]. Sin embargo, no disminuye la recombinación de cargas con la misma efectividad que un co-catalizador, por lo que no aumenta la densidad de portadores de carga disponibles en la superficie [249,250]. La hidrogenación de CO₂ a CO y CH₄ viene dictada por las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 5-1 y 5-2).



Por tanto, se puede asumir que, dado que la formación de CH₄ requiere de cuatro veces más electrones que la formación de CO, es razonable suponer que el dopaje del oxo-sulfuro facilita la inyección electrónica desde el fotocatalizador a las especies adsorbidas, acelerando la reducción de CO₂ a CO. Sin embargo, no se consigue aumentar la densidad de electrones disponibles en superficie a los valores necesarios para aumentar la productividad de CH₄.

En la Figura 5-26 se muestran los resultados de productividad y conversión de CO₂ obtenidos en los experimentos de hidrogenación fotocatalítica de CO₂ en continuo. Los valores máximos de productividad se obtienen en la primera hora de irradiación UV para los tres materiales estudiados. Durante la primera hora de irradiación UV sobre Ni-9% se obtienen 7.7 mmol/g_{cat}h de CO y 0.26 mmol/g_{cat}h de CH₄, lo que supone un 5.0 % de conversión promedio. En las siguientes etapas de irradiación visible e infrarroja se consiguen productividades de 4 y 4.9 mmol/g_{cat}h de CO, 0.15 y 0.20 mmol/g_{cat}h de CH₄ y conversiones promedio del 2.7 y 3.1 %, respectivamente. En la última etapa de irradiación UV se obtienen valores de productividades promedio de CO de 4.9 mmol/g_{cat}h y 0.19 mmol/g_{cat}h de CH₄, con una conversión promedio del 3.1 %. Cabe destacar la similitud de los valores de productividad y conversión conseguidos bajo las distintas condiciones de irradiación estudiadas, lo que parecería sugerir que este material sigue un proceso de hidrogenación de CO₂ determinado principalmente por la temperatura alcanzada en el lecho. Sin embargo, la productividad media obtenida en condiciones de catálisis térmica convencional es de 3.6 mmol/g_{cat}h de CO y 0.17 mmol/g_{cat}h de CH₄ (Figura 5-27), con una conversión promedio del 1.6 %, valores inferiores a los obtenidos en todas las condiciones de irradiación, lo que demuestra que la contribución de la luz es muy significativa, incluso bajo irradiación infrarroja, y que el material Ni-9% sigue un proceso de hidrogenación de CO₂ fotocatalítico.

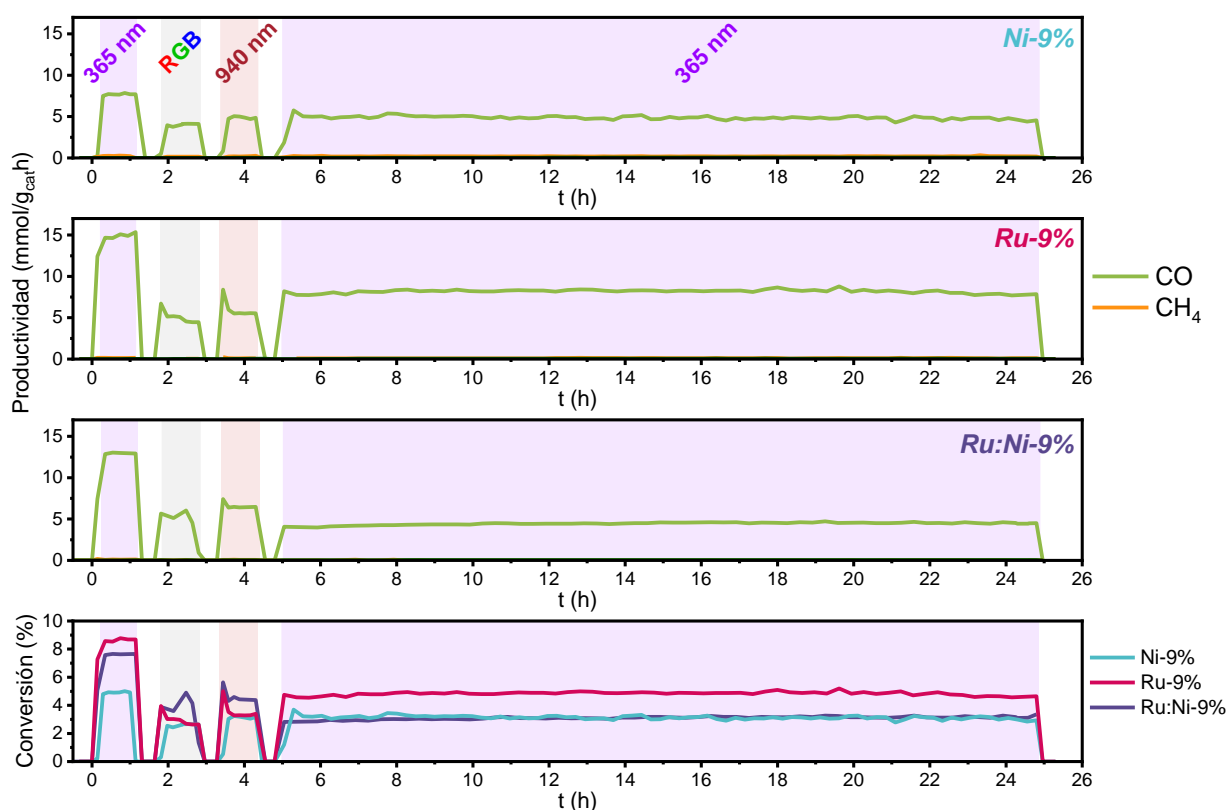


Figura 5-26. Productividad en la reacción de hidrogenación fotocatalítica de CO_2 en continuo sobre los fotocatalizadores obtenidos fotodeposición Ni o Ru sobre 9% MoO_xS_y y de Ru sobre Ni-9% bajo irradiación UV (365 nm), visible (RGB) e IR (940 nm) a 250°C y conversiones obtenidas.

Finalmente, en el caso del Ru:Ni-9% se vuelven a obtener valores de productividad máximos en la primera hora de irradiación UV, con una productividad de CO promedio de $13.0 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$, $0.11 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CH_4 y una conversión del 7.6%. Con este material conseguimos los mayores valores de productividad de CO y conversión de CO_2 bajo irradiación visible ($6.0 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO y un 4.9 % de conversión de CO_2) e infrarroja ($6.6 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO y un 4.4% de conversión de CO_2). En ambos casos la productividad promedio de CH_4 no supera los $0.10 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$. Todos estos valores son superiores a los obtenidos en el experimento en condiciones de catálisis térmica convencional (Figura 5-27), en el que se consiguen valores promedio de productividad de $5.4 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO, $0.048 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CH_4 y un 3.7 % de conversión. Sin embargo, en la última etapa del experimento de fotocatalisis en continuo, obtenemos una productividad de $4.5 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ de CO lo que proporciona una conversión del 3.1 %, sin producción apreciable de CH_4 . De nuevo, la comparación de los valores de productividad de CO y conversión de CO_2 obtenidos en condiciones fotocatalíticas y de catálisis térmica convencional sugieren que el material Ru:Ni-9% sigue un proceso de hidrogenación de CO_2 principalmente catalítico.

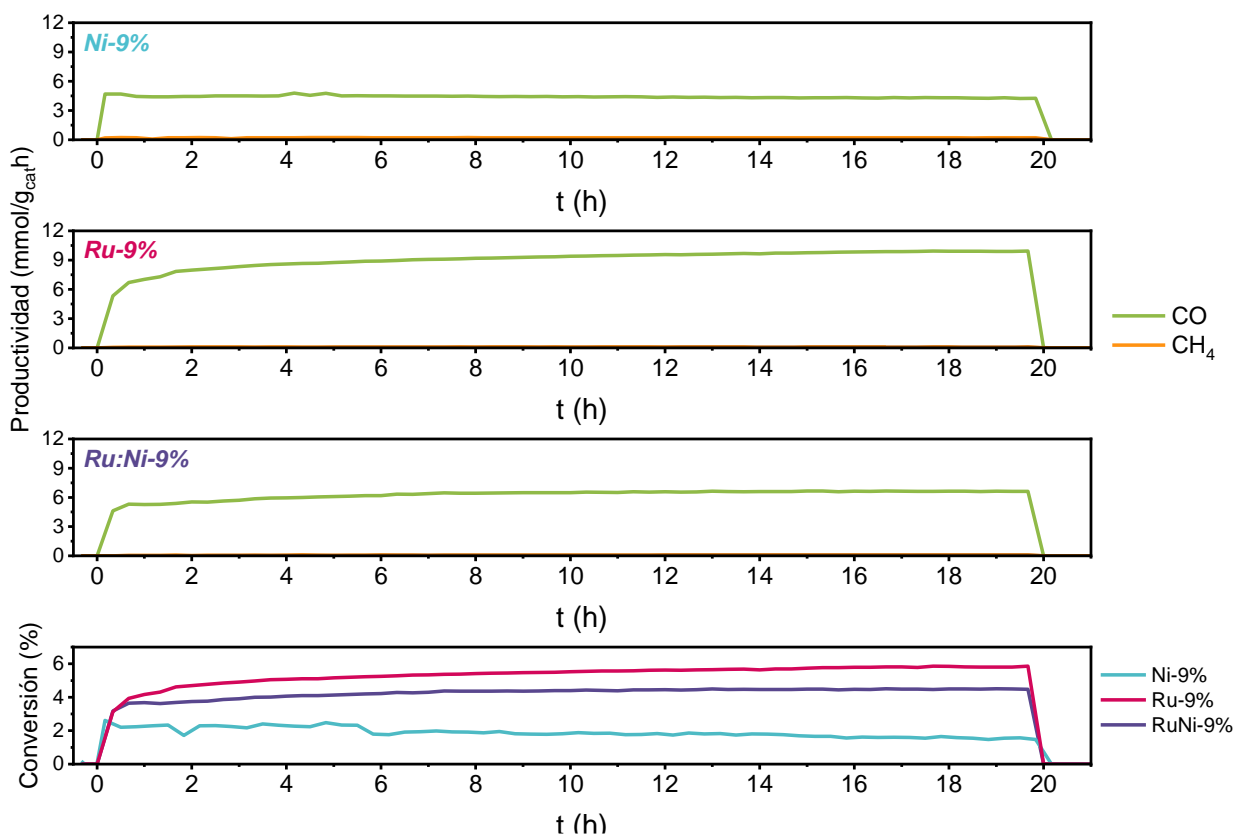


Figura 5-27. Productividad en la reacción de hidrogenación térmica de CO_2 en continuo sobre los fotocatalizadores obtenidos fotodeposición Ni o Ru sobre 9% MoO_xS_y y de Ru sobre Ni-9% bajo irradiación UV (365 nm), visible (RGB) e IR (940 nm) a 250°C y conversiones obtenidas.

Por otro lado, los experimentos de catálisis térmica convencional en continuo sobre los fotocatalizadores Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9% a 250°C se muestran en la Figura 5-27. Cabe destacar las diferencias en los perfiles de productividad obtenidos con cada material, ya que la conversión de CO_2 obtenida con Ni-9% sigue una ligera tendencia descendente y los materiales que contienen Ru muestran una tendencia ascendente, siendo el Ru-9% el catalizador que consigue los valores máximos de productividad de CO y conversión de CO_2 a las 20 h (9.9 $\text{mmol/g}_{\text{cat}}\text{h}$ y 5.9 % respectivamente). Como se explicará en el próximo apartado (Figura 5-32), el dopado del oxo-sulfuro con Ru aumenta la capacidad de adsorción de intermedios de reacción del catalizador, lo que mejora la actividad catalítica del Ru-9%.

5.2.3. Análisis *operando* DRIFTS del proceso catalítico

Con el objetivo de entender los mecanismos de reacción seguidos por los fotocatalizadores evaluados y el papel de los metales fotodepositados, se realizaron estudios de adsorción de CO_2 seguidos de reacción de hidrogenación de CO_2 en condiciones de catálisis térmica convencional, monitorizados mediante análisis DRIFTS *operando* (véase Apartado 2.2.2.).

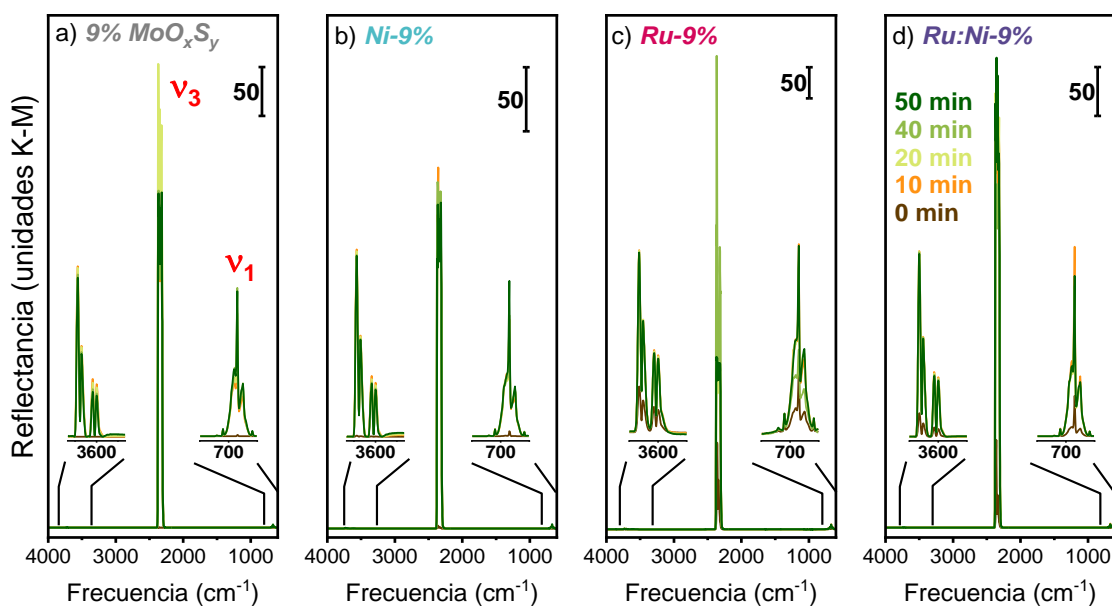


Figura 5-28. Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO₂ a 250°C (15 ml/min de CO₂ a P= 1 bar) sobre 9 MoO_xS_y (a), Ni-9% (b), Ru-9% (c) y Ru:Ni-9% (d).

En la Figura 5-28 se muestran los espectros DRIFTS obtenidos durante la etapa de adsorción de CO₂ sobre el fotocatalizador 9% MoO_xS_y, Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9% (Figura 5-28 a, b, c y d respectivamente). La adsorción de CO₂ puede demostrarse por la aparición de las bandas de vibración ν_3 a 2340 cm⁻¹, la banda de vibración ν_1 alrededor de 600 cm⁻¹ y las bandas de combinación cercanas a 3600 cm⁻¹, obtenidas sobre los cuatro fotocatalizadores evaluados.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos sobre cada material durante los ensayos de adsorción de CO₂ y de reacción de hidrogenación de CO₂ en condiciones de catálisis térmica a 250°C.

- **9% MoO_xS_y**

En la Figura 5-29 se muestran los espectros DRIFTS obtenidos durante los ensayos de adsorción de CO₂ (Figura 5-29 a) y de reacción de hidrogenación de CO₂ (Figura 5-29 b) sobre el fotocatalizador 9% MoO_xS_y. Además de las bandas de los modos de adsorción ν_3 y ν_1 de CO₂, en el inserto de la Figura 5-29 a se observa como la señal del CO₂* adsorbido, situada en 2077 cm⁻¹ [193], aumenta con el tiempo de exposición a la corriente gaseosa de CO₂. En esta primera etapa de adsorción podemos observar la aparición de bandas situadas alrededor de 1640, 1220 cm⁻¹ asociadas a especies de carbonato puente (-CO₃ p); y 1300 cm⁻¹ correspondientes a carbonato monodentado (-CO₃ m) [193,216,221,222,251]. También tenemos un aumento con el tiempo de la intensidad de bandas de adsorción de especies bicarbonato (-CO₃H) situadas en torno a los 1460 cm⁻¹ y de formiatos (-CO₂H), alrededor de los 1560 y 1360 cm⁻¹ [199,252-254]. Todas estas bandas son características de los modos de adsorción de CO₂ sobre la superficie de óxidos metálicos con presencia de grupos hidroxilo, como es el caso del soporte de TiO₂

(regiones O 1s de los espectros XPS de la Figura 5-7) parcialmente recubierto por capas de oxo-sulfuro de molibdeno.

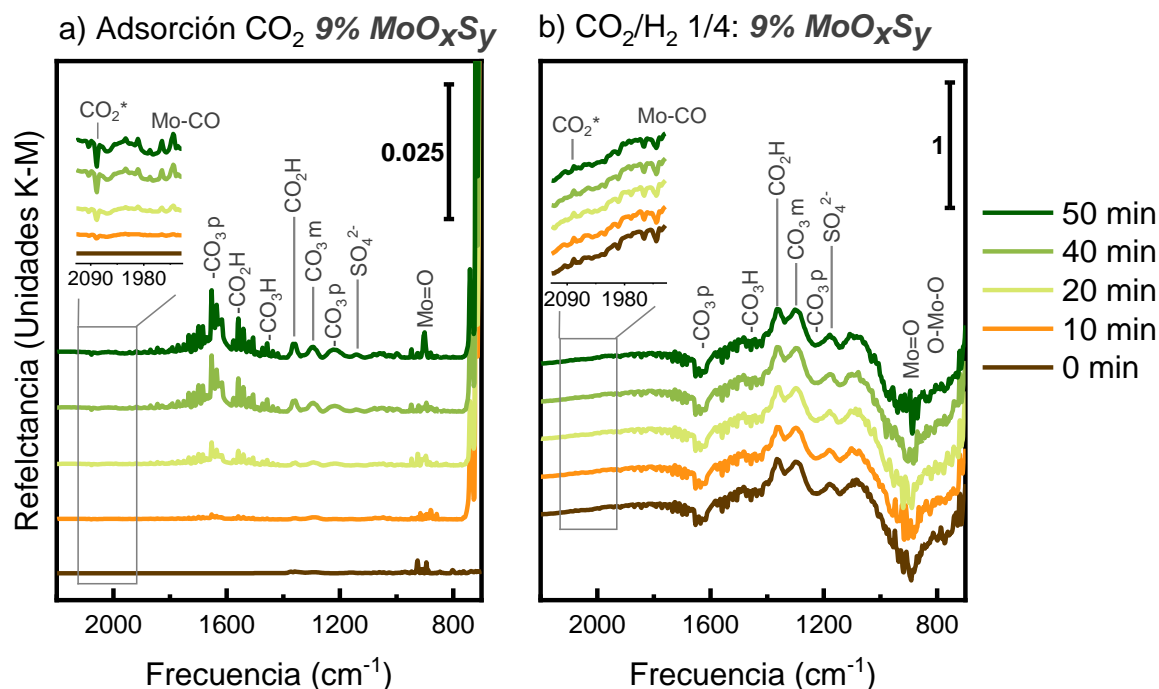


Figura 5-29. a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre 9% MoO_xS_y mostrando el aumento de las bandas de CO_2^* , CO_3 , $\text{Mo}=\text{O}$ y $\text{Mo}-\text{CO}$ durante 60 min de exposición. b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$, 15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre 9% MoO_xS_y mostrando el aumento de las bandas de CO_2^* , CO_3 , $\text{Mo}=\text{O}$ y $\text{Mo}-\text{CO}$ durante 60 min de exposición.

Por otro lado, se puede observar la aparición de bandas correspondientes a enlaces con Mo, como las situadas en 900 cm^{-1} , que se atribuyen a la formación de enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ [254,255], o los distintos picos que se pueden observar en el inserto de la Figura 5-29 a, localizadas entre los 2016 y 1917 cm^{-1} , asignadas a la aparición de grupos carbonilo ($\text{Mo}-\text{CO}$) [252,256]. La evolución conjunta de estas dos bandas sugiere que los átomos de molibdeno no saturados (ceranos a vacantes de azufre) son capaces de disociar las moléculas de CO_2 adsorbidas a CO^* y O^* , lo que también podría explicar el aumento de la señal negativa de moléculas de CO_2^* , ya que son disociadas tras ser adsorbidas. La liberación de las especies O^* provoca la oxidación de los átomos de azufre no saturados en los bordes de capa del oxo-sulfuro que quedan expuestos tras la síntesis mecanoquímica, lo que induce la aparición de la banda situada entre 1130 y 1180 cm^{-1} , asignada al grupo sulfato ($-\text{SO}_4^{2-}$) [251]. Este proceso de oxidación y ocupación de los átomos de azufre expuestos en los bordes de capa coincide con el aumento de la señal asignada al sulfato (S^{6+}) y la disminución de la señal de sulfito no saturado (S^{2-}) que se observa en la región S 2p de los espectros XPS obtenidos antes y después de los test de actividad fotocatalítica mostrados en la Figura 5-9. Los resultados, por tanto, sugieren que se producen dos

procesos de adsorción de CO_2 paralelos, uno sobre la superficie de los dominios de MoO_xS_y asistido por las vacantes de azufre presentes en el mismo material y otro sobre la superficie expuesta del soporte de TiO_2 , en el que los grupos hidroxilo presentes en esta superficie desempeñan un papel fundamental.

Al cambiar la corriente de gases de CO_2 a mezcla de reacción CO_2/H_2 1/4 (Figura 5-29 b) se puede dividir la evolución de las bandas observadas en dos procesos de diferentes. En primer lugar, se observa una bajada en la intensidad de la banda asignada a las moléculas de CO_2^* adsorbidas, lo que se explica por la bajada de concentración de CO_2 en la corriente de gases. En el inserto de la Figura 5-29 b también se puede observar cómo las bandas asociadas a los grupos carbonilo Mo-CO cambian de signo. Este cambio también se observa en la banda situada en 900 cm^{-1} , asignada a los enlaces Mo=O, además de la aparición de una banda ancha situada entre 700 y 860 cm^{-1} , que se corresponde a los enlaces O-Mo-O [254,255]. Esto sugiere que, en condiciones de reacción, los dominios de oxo-sulfuro de molibdeno depositado sobre el soporte de TiO_2 mediante síntesis mecanoquímica son capaces de disociar las moléculas de CO_2^* adsorbidas en vacantes de azufre en CO^* y $^*\text{O}$ y reducirlas a CO, siguiendo la ruta del carbonilo de la reacción inversa de intercambio de agua, seguida por el MoO_xS_y de molibdeno prístino propuesto en el Apartado 4.3.5. Esta propuesta de mecanismo se esquematiza en la Figura 5-30, siguiendo la línea naranja.

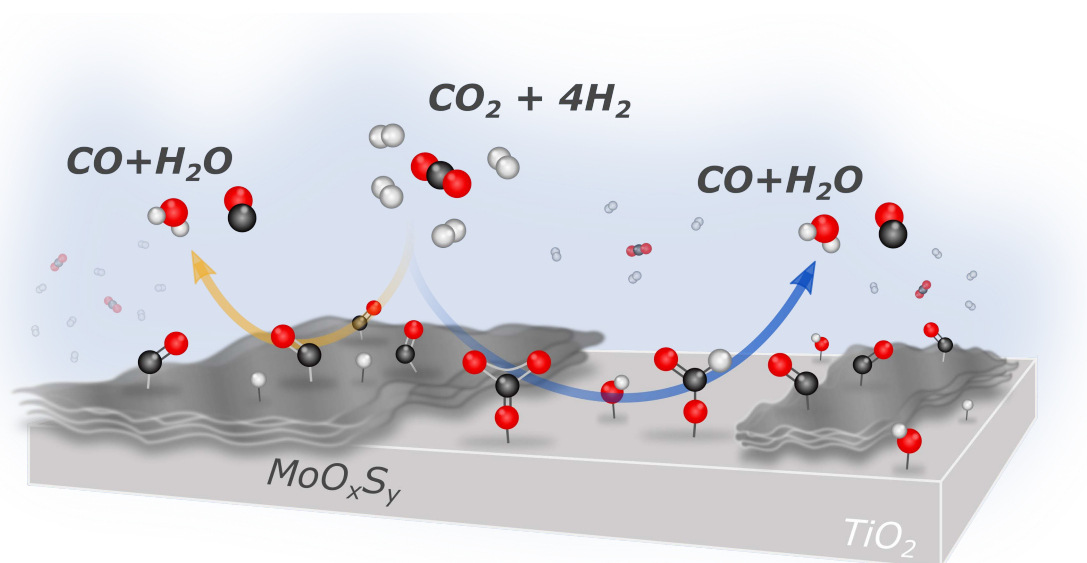


Figura 5-30. Esquema del posible de mecanismo de reacción de hidrogenación de CO_2 sobre el fotocatalizador 9% MoO_xS_y . En naranja se indica la ruta del carbonilo de la reacción inversa de intercambio de agua sobre la superficie de los dominios de MoO_xS_y y en azul se muestra la ruta del formiato de la reacción inversa de intercambio de agua sobre la superficie expuesta del soporte TiO_2 .

Paralelamente a las bandas asociadas a los enlaces con Mo, podemos observar cómo las bandas del carbonato puente también cambian a intensidades

decrecientes tras el cambio a la corriente de gases de reacción, mientras que la intensidad de la señal de carbonatos monodentados aumenta. La señal del bicarbonato aumenta de intensidad tras la exposición a hidrógeno, al igual que la señal de formiato, aunque con un aumento de intensidad mayor. Esta evolución de los intermedios de reacción sugiere que las especies carbonato adsorbidas sobre la superficie del TiO_2 siguen la ruta del formiato de la reacción inversa de intercambio de agua hasta liberarse como CO . Este proceso ocurre simultáneamente al explicado en el párrafo anterior y también se esquematiza en el esquema de la Figura 5-30, siguiendo la línea azul.

- **Ni-9%**

La Figura 5-31 muestra los espectros DRIFTS obtenidos durante los ensayos de adsorción de CO_2 (Figura 5-31 a) y de reacción de hidrogenación de CO_2 (Figura 5-31 b) sobre el fotocatalizador Ni-9%. A diferencia de los resultados obtenidos durante la adsorción de CO_2 sobre 9% MoO_xS_y , en el caso del Ni-9% no tenemos señal atribuida a los grupos sulfato $-\text{SO}_4^{2-}$. Esto coincide con los resultados de espectroscopía XPS, mostrados en la Figura 5-21, donde se muestra que la señal del sulfato (S^{6+}) aumenta muy levemente tras los experimentos de actividad fotocatalítica. Exceptuando esta diferencia, el proceso de adsorción de CO_2 sobre Ni-9% es muy similar al obtenido sobre 9% MoO_xS_y .

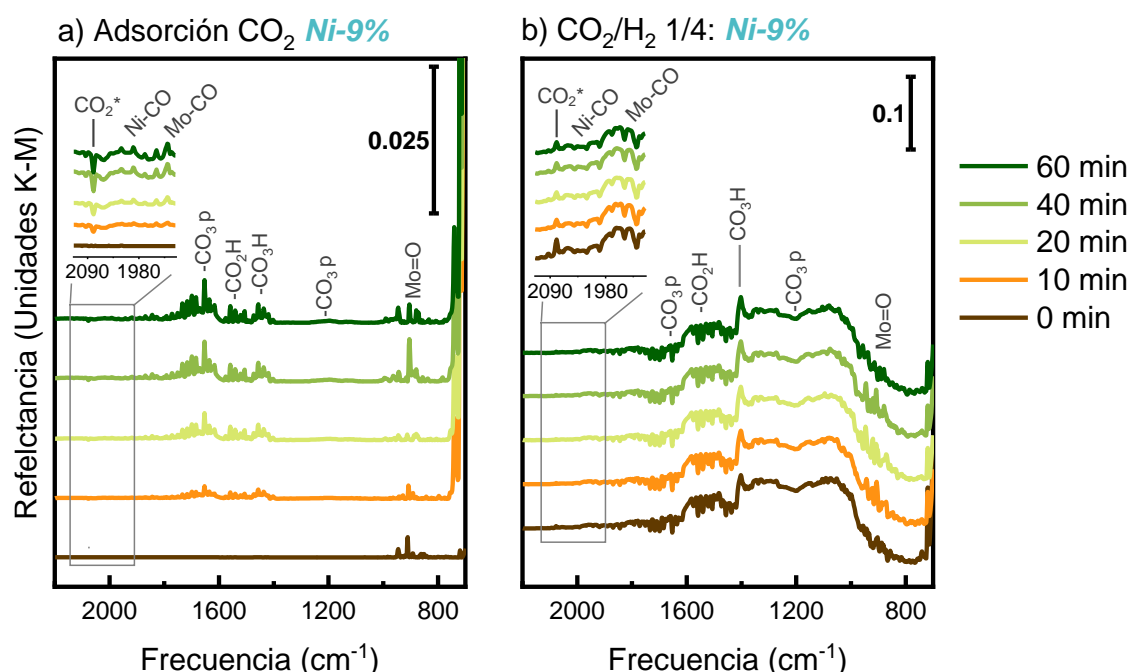


Figura 5-31 a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre Ni-9% mostrando el aumento de las bandas de CO_2^* , CO_3 , $\text{Mo}=\text{O}$, Ni-CO y Mo-CO durante 60 min de exposición. b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$, 15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre Ni-9% mostrando la evolución de las bandas de CO_2^* , CO_3 , $\text{Mo}=\text{O}$, Ni-CO y Mo-CO durante 60 min de exposición.

La evolución más significativa vuelve a ser la de la banda del carbonato puente, aunque en el caso del Ni-9% no se detecta la señal correspondiente a los carbonatos monodentados. Como en el caso del 9% MoO_xS_y, se detecta la señal de formación de bicarbonatos y formiatos que ya aparece a los 10 min de reacción y con mayor intensidad relativa con respecto a la banda de carbonatos puente. Estas diferencias en las evoluciones de las bandas de carbonatos, bicarbonatos y formiatos nos llevan a la suponer que la presencia de Ni en la superficie del catalizador acelera la interacción de las especies carbonato adsorbidas con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del TiO₂. En el inserto de la Figura 5-31a podemos volver a observar la señal del CO₂ adsorbido (CO₂*), así como los picos asignados a la presencia de enlaces carbonilo de molibdeno (Mo-CO) y la banda situada en 900 cm⁻¹, asignada a los enlaces Mo=O. En este caso, también aparecen picos que se pueden asignar a la presencia de carbonilos de Ni (Ni-CO) [257,258].

Al cambiar la corriente de gases a la mezcla de reacción de hidrogenación de CO₂ se puede detectar un cambio casi inmediato de los espectros DRIFTS obtenidos. Como en el caso del 9% MoO_xS_y, la intensidad de las bandas de carbonato puente se ve reducida, mientras que la intensidad de las bandas asignadas al bicarbonato y formiato aumenta. Esto, combinado con el cambio de sentido de las bandas de carbonilos (inserto de la Figura 5-31b) sugiere que la deposición de Ni sobre la superficie de 9% MoO_xS_y acelera la hidrogenación de CO₂ a CO siguiendo la ruta del formiato de la reacción reversa de desplazamiento de agua.

- **Ru-9%**

Los espectros DRIFTS obtenidos durante los ensayos de adsorción de CO₂ y de reacción de hidrogenación de CO₂ sobre el fotocatalizador Ru-9% se muestran respectivamente en la Figura 5-32a y 5-32b.

En el caso del Ru-9%, se puede asumir un mecanismo de adsorción de CO₂ diferente a los anteriores. En primer lugar, en la región de los carbonilos se observa una única banda situada en 1895 cm⁻¹. En los casos anteriores, se incluyó un inserto en las gráficas para poder observar correctamente la aparición de las bandas de Mo-CO o Ni-CO. En el caso del Ru-9%, la intensidad de las bandas asociada al CO₂ adsorbido (CO₂*), a los carbonilos adsorbidos a óxidos de Ru (Ruⁿ-(CO)_x) y al grupo carbonilo (CO*) es tan elevada que permite diferenciar estas bandas fuera del inserto de la Figura 5-32 a [199,259]. También tenemos bandas asociadas a la formación de carbonatos puente y monodentados; además de la aparición del grupo sulfato (SO₄²⁻) y los enlaces Mo=O. Por último, la banda de formiatos (-CO₂H) es la que presenta un mayor incremento de intensidad durante esta etapa de adsorción de CO₂.

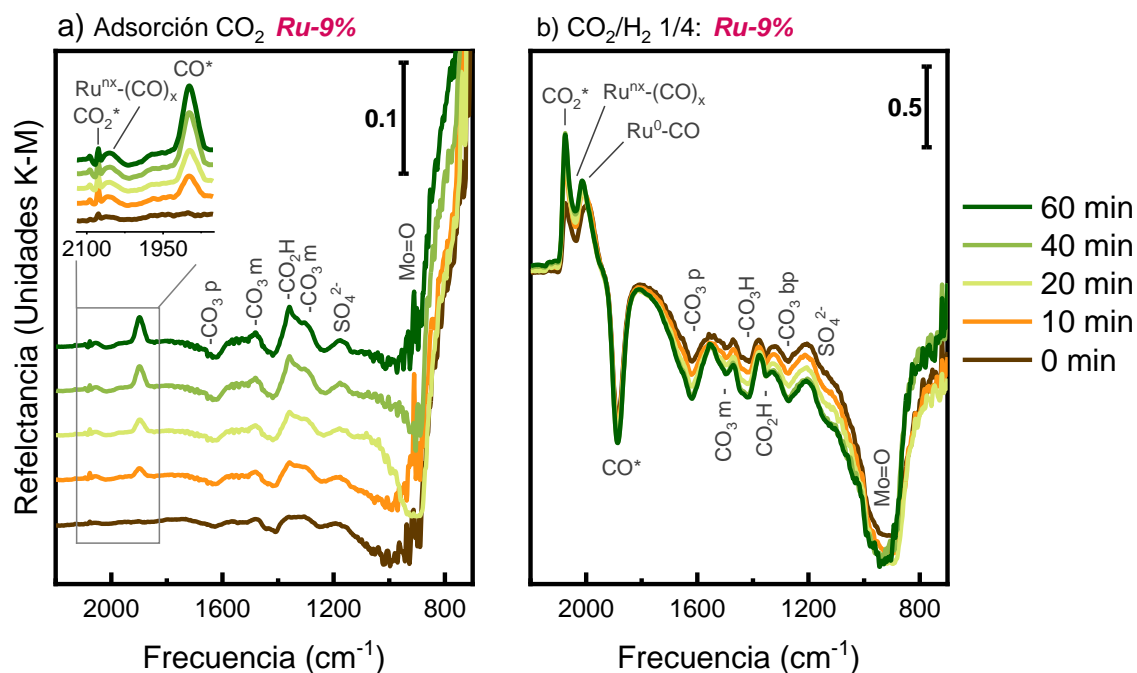


Figura 5-32. a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 a $P=1$ bar) sobre Ru-9% mostrando el aumento de las bandas de CO_2^* , CO^* , CO_3 y $\text{Ru}^{n_x}-(\text{CO})_x$ durante 60 min de exposición. b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2=1/4$, 15 ml/min de CO_2 a $P=1$ bar) sobre Ru-9% mostrando la evolución de las bandas de CO_2^* , CO_3 , CO^* , $\text{Ru}^{n_x}-(\text{CO})_x$, y $\text{Ru}^0\text{-CO}$ durante 60 min de exposición.

Al cambiar la corriente de gases a la mezcla de reacción se experimenta cambio drástico en los espectros obtenidos. En primer lugar, las bandas asignadas a los intermedios de reacción como carbonatos, bicarbonatos y formiatos, así como las asignadas al grupo sulfato y al enlace $\text{Mo}=\text{O}$, pasan a tener intensidades decrecientes, indicando una liberación de estas especies adsorbidas en superficie. La banda asignada al grupo carbonilo (CO^*) muestra la mayor evolución decreciente, lo que indica la liberación de CO gas en condiciones de reacción, siendo este el principal producto de reacción tanto en los ensayos de hidrogenación fotocatalítica de CO_2 como en los de catálisis térmica convencional. Cabe destacar el considerable aumento de la banda de CO_2^* adsorbido, así como la aparición de la banda asociada a grupos carbonilos sobre Ru metálico ($\text{Ru}^0\text{-CO}$) [199,259]. Esta aparición encaja con la reducción parcial del Ru depositado en la superficie del Ru-9% observada en los resultados de espectroscopia XPS obtenidos tras los experimentos de actividad fotocatalítica (Figura 5-22).

Estos resultados sugieren que son posibles de nuevo dos rutas paralelas de reacción inversa de intercambio de agua y que, en el caso del Ru-9%, la ruta del carbonilo es la que más contribuye a la producción de CO debido a la capacidad del Ru para disociar las moléculas de H_2 y CO_2 . La Figura 5-33 muestra un esquema de las dos rutas de reacción ocurriendo simultáneamente y como la presencia de Ru aumenta la contribución del camino de carbonilo.

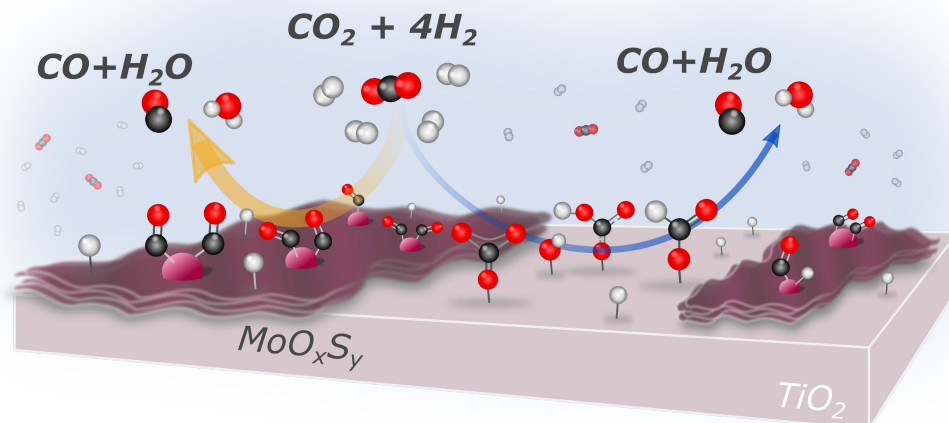


Figura 5-33. Esquema de la propuesta de mecanismo de reacción de hidrogenación de CO_2 sobre el fotocatalizador Ru-9%. En naranja se muestra la ruta del carbonilo de la reacción inversa de intercambio de agua sobre la superficie de los dominios de MoO_xS_y y en azul se muestra la ruta del formiato de la reacción inversa de intercambio de agua de las especies adsorbidas sobre la superficie expuesta del soporte TiO_2 .

- **Ru:Ni-9%**

Los espectros DRIFTS obtenidos durante los ensayos de adsorción de CO_2 y de reacción de hidrogenación de CO_2 sobre el catalizador Ru:Ni-9% se muestran en la Figura 5-34 a y 5-34 b, respectivamente. Como se muestra en la Figura 5-34 a, la adsorción de CO_2 sobre la superficie del catalizador Ru:Ni-9% se produce de manera mayoritaria en forma de carbonatos puente ($-\text{CO}_3 \text{ p}$), siendo esta banda la que mayor intensidad presenta a los 60 min de ensayo. También se detectan carbonatos monodentados, bicarbonatos y formiatos que son características de los procesos de adsorción sobre superficies de óxidos metálicos con grupos hidroxilo en superficie, como es el caso del TiO_2 (Figura 5-20). También se puede observar el desarrollo de las bandas asignadas al enlace $\text{Mo}=\text{O}$ y a la formación de grupos sulfato (SO_4^{2-}), que de nuevo se atribuye a la oxidación parcial de los dominios de oxo-sulfuro de molibdeno favorecida por la capacidad del oxo-sulfuro de disociar la molécula de CO_2 en CO y O , como se menciona en los comentarios del ensayo de adsorción de CO_2 del catalizador 9% MoO_xS_y al principio de este apartado. Las bandas situadas en torno a los 900 cm^{-1} se asignan a los grupos sulfitos ($-\text{SO}_3$), que también podemos ver en los espectros XPS de este catalizador (Figura 5-23).

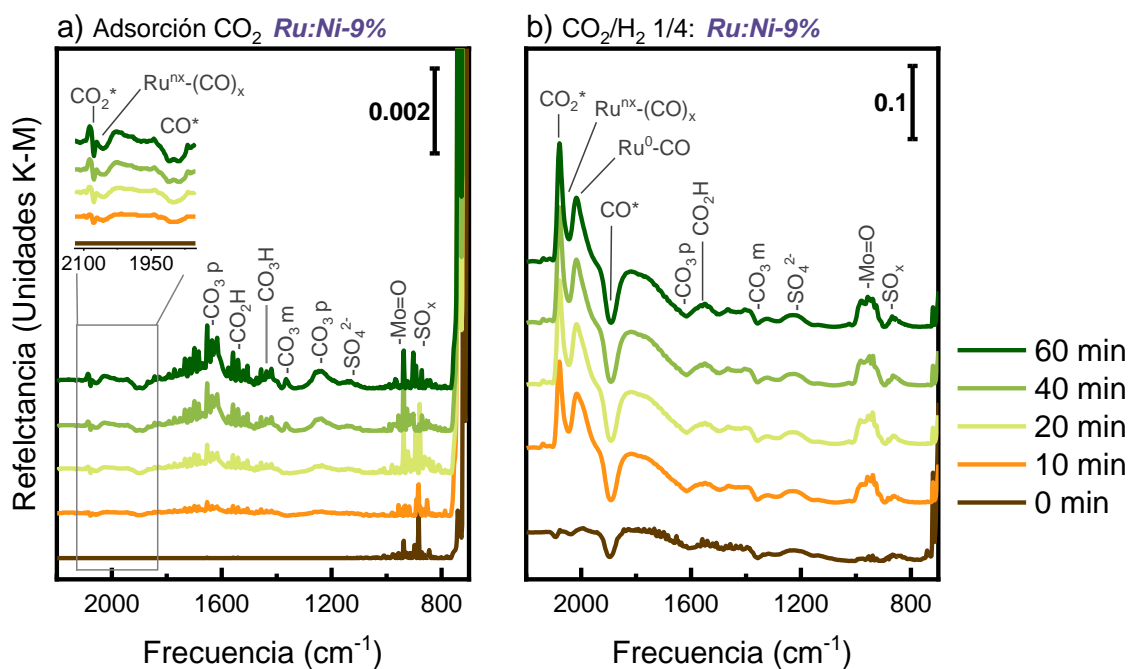


Figura 5-34. a) Espectros operando DRIFTS de adsorción de CO_2 a 250°C (15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre Ru:Ni-9% mostrando el aumento de las bandas de CO_2^* , CO^* , CO_3 , CO_3H , CO_2H , $\text{Ru}^{\text{nx}}-(\text{CO})_x$ y $\text{Mo}=\text{O}$ durante 60 min de exposición. b) Espectros operando DRIFTS durante la reacción de hidrogenación de CO_2 a 250°C ($\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/4$, 15 ml/min de CO_2 a $P = 1$ bar) sobre Ru:Ni-9% mostrando la evolución de las bandas de CO_2^* , CO_3 , CO^* , $\text{Ru}^{\text{nx}}-(\text{CO})_x$, y $\text{Ru}^0\text{-CO}$ durante 60 min de exposición.

Estos resultados presentan un proceso de adsorción de CO_2 muy similar al que hemos visto en los catalizadores 9% MoO_xS_y y Ni-9% (Figuras 5-29 y 5-31). Sin embargo, en el inserto de la figura 5-33a se puede observar, además de la banda asociada a la adsorción de moléculas de CO_2 , situada en 2077 cm^{-1} , la aparición de la banda de los carbonilos adsorbidos a óxidos de Ru ($\text{Ru}^{\text{nx}}-(\text{CO})_x$) y de una banda más ancha correspondiente a distintas bandas de carbonilos solapadas (CO^*). En el ensayo de adsorción de CO_2 sobre el catalizador Ru-9% (Figura 5-32 a) pudimos observar las mismas bandas, lo que sugiere que en el caso del Ru:Ni-9% existen dos procesos de adsorción de CO_2 que ocurren de manera simultánea, uno sobre los clústeres de Ru fotodepositados sobre la superficie del catalizador y otro sobre el resto de la superficie, asistida por los cationes de Ni fotodepositados previamente.

La Figura 5-34 b muestra la evolución de los espectros DRIFTS obtenidos tras cambiar la corriente de gases a la mezcla empleada en la reacción de hidrogenación de CO_2 . De nuevo, cabe destacar el aumento considerable de la señal tras el cambio de composición de la corriente de gases. Las bandas correspondientes al carbonato puente y al carbonato monodentado pasan a tener intensidades decrecientes, lo que sugiere la desorción de estas especies de la superficie del catalizador. Esto, combinado con el aumento de la señal del formiato, nos sugiere que, en presencia de H_2 , la evolución de los carbonatos hacia especies formiato se ve acelerada, lo que

indica que, de nuevo, tiene lugar un mecanismo de reacción que sigue la ruta del formiato de reacción reversa de desplazamiento de agua. De manera paralela, las señales asociadas al grupo carbonilo, a los carbonilos adsorbidos a óxidos de Ru y Ru^0 y la señal del CO_2 adsorbido en superficie (CO^* , $\text{Ru}^{\text{nx}}\text{-(CO)}_x$, $\text{Ru}^0\text{-CO}$ y CO_2^*) siguen la misma evolución que podemos observar en los ensayos de reacción de hidrogenación de CO_2 sobre el catalizador Ru-9%, mostrados en la Figura 5-32 b. Esto indica que paralelamente al proceso de hidrogenación de CO_2 a CO siguiendo la ruta del formiato en la reacción inversa de intercambio de agua, la hidrogenación de las especies adsorbidas sobre los clústeres de Ru sigue la ruta del carbonilo de la misma reacción. Sin embargo, en el caso del Ru:Ni-9%, la intensidad de estas señales es menor a la obtenida sobre el catalizador Ru-9% y la intensidad positiva de las bandas asociadas al formiato nos sugiere que en el caso del Ru:Ni-9%, ambas rutas de reacción contribuyen de manera comparable al proceso conjunto de hidrogenación de CO_2 .

5.3. Conclusiones

Con los resultados mostrados en este capítulo podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El proceso de síntesis mecanoquímica por molienda de alta energía permite obtener de manera reproducible heterouniones de MoO_xS_y y TiO_2 con proporciones de MoO_xS_y controladas. Estos materiales mostraron propiedades apropiadas para la reducción fotocatalítica de CO_2 gaseoso a productos de valor, principalmente CO y CH_4 .
- El proceso de síntesis mecanoquímica mantiene la estructura laminar del oxo-sulfuro utilizado, además de favorecer la exfoliación de las mismas láminas y aumentar los bordes de capa y defectos cristalinos expuestos, lo que incrementa el número de centros activos del oxo-sulfuro.
- El proceso de molienda homogeniza la composición superficial del MoO_xS_y de partida, convirtiendo la fracción de Mo^{5+} (atribuida al oxo-sulfuro de molibdeno) en mayoritaria y estabiliza esta composición durante la reacción de hidrogenación de CO_2 .
- Basándonos en los resultados obtenidos en los experimentos de catálisis térmica convencional y de fotocatalisis en continuo, la proporción de oxo-sulfuro de molibdeno estudiada más prometedora para el desarrollo de fotocatalizadores basados en heterouniones resultó ser un 9% en peso de MoO_xS_y sobre el soporte de TiO_2 .
- El proceso de precipitación fotoasistida bajo irradiación UV permite depositar cationes de Ni sobre la superficie del 9% MoO_xS_y de manera homogénea por toda la superficie del material. También permite la deposición de cationes de Ru y la formación de clústeres de Ru preferencialmente sobre la superficie de los dominios de MoO_xS_y . Este proceso de precipitación fotoasistida secuencial de Ni seguida de Ru no produce la formación de clústeres bimetálicos sobre la superficie de la heterounión.
- La introducción de Ni y Ru sobre la superficie del 9% MoO_xS_y tiene un efecto sobresaliente en la actividad fotocatalítica bajo irradiación LED UV, visible (lámpara RGB) e infrarroja. Sin embargo, no consigue aumentar la selectividad a CH_4 de la reacción.
- La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos de catálisis térmica convencional y fotocatalisis en continuo nos lleva a la conclusión que los fotocatalizadores Ru-9% y Ru:Ni-9% consiguen la hidrogenación de CO_2 a CO siguiendo un proceso catalítico. En el caso del Ni-9%, los valores de productividad fotocatalítica son superiores a los obtenidos a la misma temperatura mediante catálisis térmica convencional con todas las longitudes de onda estudiadas, lo que nos hace concluir que el material Ni-9% sigue un proceso fotocatalítico de hidrogenación de CO_2 .

- Tanto para el material 9% MoO_xS_y como para Ni-9%, Ru-9% y Ru:Ni-9% durante la primera hora de irradiación UV en los experimentos de actividad fotocatalítica se consiguen valores de productividad de CO y conversión de CO₂ en continuo significativamente superiores a los obtenidos en los experimentos de catálisis térmica convencional. Este fenómeno de desactivación debe estudiarse en detalle ya que, si pudiera evitarse, el rendimiento del catalizador aumentaría de forma muy importante.
- La hidrogenación de CO₂ sobre los cuatro fotocatalizadores sucede siguiendo la reacción inversa de intercambio de agua obteniendo CO como producto mayoritario. La formación de carbonilos Mo-CO, Ni-CO y Ru-CO, así como la aparición de carbonatos y formiatos adsorbidos en superficie nos permite concluir la existencia de dos procesos paralelos para conseguir esta reacción: las especies adsorbidas sobre los dominios de oxo-sulfuro siguen la ruta del carbonilo y las que son adsorbidas sobre la superficie del soporte de TiO₂ expuesta siguen la ruta del formiato hasta que son reducidas a CO.

En definitiva, se han conseguido sintetizar heterouniones de MoO_xS_y y TiO₂ mediante un proceso de síntesis mecanoquímica, aumentando la capacidad de hidrogenación de CO₂ de ambos materiales bajo un rango de longitudes de onda que abarca del UV al infrarrojo. El proceso de precipitación fotoasistida consigue aumentar significativamente la actividad catalítica y fotocatalítica de estos materiales, pero no mejora la selectividad de los productos obtenidos a CH₄.

Capítulo 6. Conclusiones y trabajo futuro

6.1. Conclusiones generales

El principal objetivo de esta tesis ha sido el de **desarrollar fotocatalizadores altamente activos en el rango visible e incluso en la región infrarroja** del espectro de radiación solar para su aplicación en la hidrogenación de CO₂ en fase gaseosa, como alternativa de mayor sostenibilidad futura frente a otros métodos de catálisis térmica convencional. Las principales conclusiones que se derivan de los resultados obtenidos son las siguientes:

- El proceso de **precipitación foto-asistida** bajo irradiación UV a 365 nm permite depositar co-catalizadores metálicos con alta dispersión y un buen control composicional sobre la superficie de soportes semiconductores, obteniendo así fotocatalizadores con una alta capacidad de hidrogenación de CO₂. Dependiendo de los potenciales de reducción de los iones metálicos que se deseen depositar, este método permite depositar **co-catalizadores bimetálicos**, tanto por un proceso de deposición simultáneo de dos o más metales o por un proceso de deposición secuencial. La **morfología de los co-catalizadores** obtenidos tras el proceso de deposición foto-asistida (nanopartículas, clústeres o átomos aislados) depende de las condiciones de síntesis y de las propiedades físico-químicas del material soporte empleado.
- Los co-catalizadores metálicos obtenidos por el procedimiento anterior pueden ser objeto de distintas estrategias de mejora de los fotocatalizadores, como extender la absorción de luz del soporte semiconductor y aumentar la adsorción de especies intermedias de reacción. Sin embargo, la **morfología de los co-catalizadores** depositados tiene un **efecto significativo en la selectividad** de los productos obtenidos. La selectividad a productos que requieren más electrones en su reacción de hidrogenación se verá favorecida con co-catalizadores de tamaños superiores (clústeres o nanopartículas), ya que funcionan como centros de alta densidad electrónica.
- La presencia de **Ru** en los co-catalizadores depositados sobre la superficie del TiO₂ favorece la generación de defectos de **vacante de oxígeno (Vo)** del soporte semiconductor. Estos defectos Vo tienen un papel fundamental en la reacción de hidrogenación de CO₂, ya que facilitan la adsorción del mismo CO₂ y de los intermedios de reacción implicados en la hidrogenación completa de este gas a CH₄.
- Los materiales mixtos de **óxido y sulfuro de molibdeno** preparados mediante síntesis hidrotermal a baja temperatura mostraron propiedades apropiadas para la reducción fotocatalítica de CO₂ en fase gas a productos de valor, principalmente CO y CH₄. Este proceso de hidrogenación de CO₂ ocurre tras la formación y posterior estabilización de **vacantes aniónicas** en la superficie del

material, que favorecen la adsorción de gas y actúan como sitios para la adsorción y reacción de CO₂ en un ambiente rico en H₂.

- El proceso de **síntesis mecanoquímica** por molienda de alta energía permite obtener **heterouniones de MoO_xS_y y TiO₂** con proporciones de MoO_xS_y controladas y reproducibles, siendo un **9% de MoO_xS_y** en peso sobre el soporte de TiO₂ la proporción más prometedora. Estos materiales consiguen aumentar la respuesta fotocatalítica del TiO₂ a las regiones visible e infrarroja del espectro de radiación solar para la hidrogenación fotocatalítica de CO₂ gaseoso a productos de valor, principalmente a CO.
- La estructura laminar del oxo-sulfuro depositado se mantiene tras el proceso de síntesis mecanoquímica. Además, en este proceso se **favorece la exfoliación** de las mismas láminas y se **aumentan los bordes de capa y defectos cristalinos expuestos**, lo que incrementa el número de centros activos del oxo-sulfuro. La composición superficial del MoO_xS_y de partida se homogeniza durante la molienda y se estabiliza la fase mayoritaria **Mo⁵⁺** durante la reacción de hidrogenación de CO₂.

6.2. Propuestas de trabajo futuro

Como siempre ocurre en Ciencia, una investigación plantea más preguntas que las que se responde, y deja planteados caminos y temas que merece la pena desarrollar pero que no han podido abordarse por falta de tiempo o de medios. Para no ser excesivamente prolijo, se exponen solo tres, que se derivan directamente de esta tesis:

- El proceso de **precipitación fotoasistida** ha demostrado ser un proceso sencillo y reproducible de deposición de co-catalizadores metálicos en la superficie de soportes semiconductores. Sin embargo, el proceso de síntesis se ha optimizado para escalas de laboratorio. Debido a la sencillez de su principio de funcionamiento, queda pendiente el **escalado de la síntesis**, incluso el desarrollo de un proceso en continuo que permita obtener mayores cantidades de fotocatalizador en menor tiempo.
- Queda pendiente estudiar el uso de este método de precipitación fotoasistida sobre **otros materiales soporte**, como MOFs (*Metal Organic Frameworks*) o COFs (*Covalent Organic Frameworks*) y para depositar co-catalizadores compuestos de metales más baratos o incluso **combinaciones de metales y no metales**, como azufre, fósforo o nitrógeno.
- Las lámparas LED aportan altas irradiancias con bajos consumos energéticos, pero la irradiación uniforme de áreas amplias con este tipo de lámparas es compleja, por lo que sería interesante estudiar distintas configuraciones de reactores fotocatalíticos que optimicen la iluminación del fotocatalizador empleado, como reactores de membrana o de lecho fluidizado.

Chapter 6. Conclusions and future work

6.1. General conclusions

The main objective of this thesis has been to **develop highly active photocatalysts in the visible and even in the infrared region** of the solar radiation spectrum for their application in the gas-phase hydrogenation of CO₂. This serves as a more sustainable alternative to other conventional thermal catalysis methods in the context of future sustainability. The key conclusions derived from the obtained results are as follows:

- The **photo-assisted precipitation** process under UV irradiance at 365 nm allows for the deposition of metallic co-catalysts with high dispersion and precise compositional control on the surface of semiconductor supports. Consequently, obtaining photocatalysts with a high capacity for CO₂ hydrogenation. Depending on the desired reduction potentials of the metallic ions to be deposited, this method enables the deposition of **bimetallic co-catalysts**, either through a simultaneous deposition process of two or more metals or through a sequential deposition process. The **morphology of the obtained co-catalysts** after the photo-assisted deposition process (nanoparticles, clusters, or isolated atoms) depends on the synthesis conditions and the physicochemical properties of the support material used.
- The metallic co-catalysts obtained through the aforementioned procedure can undergo various strategies to enhance photocatalysts, such as extending the light absorption of the semiconductor support and increasing the adsorption of intermediate reaction species. However, the **morphology of the deposited co-catalysts** significantly **affects the selectivity** of the obtained products. The selectivity towards products requiring more electrons in their hydrogenation reaction is favored with larger co-catalysts (clusters or nanoparticles) as they function as high-density electron centers.
- The presence of **Ru** in the co-catalysts deposited on the TiO₂ surface promotes the generation of **oxygen vacancy defects (Vo)** in the semiconductor support. These Vo defects play a crucial role in the CO₂ hydrogenation reaction, facilitating the adsorption of CO₂ and the intermediates involved in the complete hydrogenation of this gas to CH₄.
- Mixed **molybdenum oxide and sulfide** materials prepared by low-temperature hydrothermal synthesis showed suitable properties for the photocatalytic reduction of gaseous CO₂ to valuable products, primarily CO and CH₄. This CO₂ hydrogenation process occurs after the formation and subsequent stabilization of **anionic vacancies** on the material's surface, which facilitates gas adsorption and acts as sites for the adsorption and reaction of CO₂ in an H₂-rich environment.

- The high-energy ball milling **mechanochemical synthesis** process allows the production of **MoO_xS_y and TiO₂ heterojunctions** with controlled and reproducible MoO_xS_y proportions, with a **9% weight proportion of MoO_xS_y** on the TiO₂ support being the most promising. These materials manage to enhance the photocatalytic response of TiO₂ to the visible and infrared regions of the solar radiation spectrum for the photocatalytic hydrogenation of gaseous CO₂ to valuable products, mainly CO.
- The laminar structure of the deposited oxo-sulfide is maintained after the mechanochemical synthesis process. Additionally, this process **promotes the exfoliation** of the same layers and **increases the exposed layer edges and crystal defects**, thereby increasing the number of active centers of the oxo-sulfide. The surface composition of the starting MoO_xS_y is homogenized during milling, and the majority phase **Mo⁵⁺** is stabilized during the CO₂ hydrogenation reaction.

6.2. Proposals for future work

As is customary in science, research raises more questions than it answers and suggests avenues and topics worth exploring but that could not be addressed due to time or resource constraints. To avoid being overly lengthy, only three are presented here, directly derived from this thesis:

- The **photo-assisted precipitation** process has proven to be a simple and reproducible method for depositing metallic co-catalysts on the surface of semiconductor supports. However, the synthesis process has been optimized for laboratory scales. Due to the simplicity of its operational principle, **scaling up** the synthesis is pending, including the development of a continuous process that allows obtaining larger quantities of photocatalyst in less time.
- It remains to investigate the use of this photoassisted precipitation method on **other support materials**, such as MOFs (Metal Organic Frameworks) or COFs (Covalent Organic Frameworks), and for depositing co-catalysts composed of cheaper metals or even **combinations of metals and non-metals**, such as sulfur, phosphorus, or nitrogen.
- LED lamps provide high irradiances with low energy consumption, but achieving uniform irradiation over large areas with these lamps is complex. Therefore, it would be interesting to study different configurations of photocatalytic reactors that optimize the illumination of the employed photocatalyst, such as membrane reactors or fluidized bed reactors.

Bibliografía.

- [1] National Oceanic and Atmospheric Administration, (n.d.). <https://www.noaa.gov/>.
- [2] UN, World Population Prospects 2022 : Summary of Results Ten key messages, United Nations , Dep. Econ. Soc. Aff. , Popul. Div. (2022) 2–3. https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/undesapd_2022_wpp_key-messages.pdf.
- [3] BP, BP Energy Outlook 2023 edition 2023, (2023) 1–53.
- [4] S. Fawzy, A.I. Osman, J. Doran, D.W. Rooney, Strategies for mitigation of climate change : a review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 2069–2094. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>.
- [5] A.G. Olabi, M. Ali, Renewable energy and climate change, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 158 (2022) 112111. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111>.
- [6] C. Maureen, E. Olofsson, R. Lundmark, E. Wetterlund, Evaluating fuel switching options in the Swedish iron and steel industry under increased competition for forest biomass, *Appl. Energy.* 324 (2022) 119878. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119878>.
- [7] I. Khan, D. Tan, S. Tauseef, H. Bilal, Role of alternative and nuclear energy in stimulating environmental sustainability : impact of government expenditures, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2022) 37894–37905. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18306-4>.
- [8] M.M.F. Hasan, M.S. Zantye, M. Kazi, Challenges and opportunities in carbon capture , utilization and storage : A process systems engineering perspective, *Comput. Chem. Eng.* 166 (2022) 107925. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2022.107925>.
- [9] C.M. Baum, S. Low, B.K. Sovacool, Between the sun and us : Expert perceptions on the innovation , policy , and deep uncertainties of space-based solar geoengineering, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 158 (2022) 112179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112179>.
- [10] H.N. Huynh, V.F. McNeill, The Potential Environmental and Climate Impacts of Stratospheric Aerosol Injection : A Review, (n.d.) 1–34.
- [11] A. Abdulrafiu, B.K. Sovacool, C. Daniels, The dynamics of global public research funding on climate change , energy , transport , and industrial decarbonisation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 162 (2022) 112420. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112420>.
- [12] P. Moriarty, D. Honnery, Renewable Energy and Energy Reductions or Solar Geoengineering for Climate Change Mitigation ?, (2022) 1–16.
- [13] S.E. Andres, C.H. Mills, V.M. Adams, P. Cuneo, R.J. Standish, P.E. Lieurance, R.J. Harper, D.W. Butler, C. Lehmann, S.G. Tetu, C.A. Offord, R. V Gallagher, Defining biodiverse reforestation : Why it matters for climate change mitigation and biodiversity, (2023) 27–38. <https://doi.org/10.1002/ppp3.10329>.
- [14] K. Silverman-roati, REMOVING CARBON DIOXIDE THROUGH OCEAN FERTILIZATION : LEGAL CHALLENGES AND, (2022).
- [15] L.R. Amjith, B. Bavanish, Chemosphere A review on biomass and wind as renewable energy for sustainable environment, *Chemosphere.* 293 (2022) 133579. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133579>.
- [16] M. He, Z. Xu, D. Hou, B. Gao, X. Cao, Y.S. Ok, J. Rinklebe, N. S. Bolan, D.C.W. Tsang, Waste-derived biochar for water pollution control and sustainable development, *Nat. Rev. Earth*

- Environ. 3 (2022) 444–460.
- [17] D. Garza, P. Dargusch, D. Wadley, A Technological Review of Direct Air Carbon Capture and in Australia, (2023).
- [18] M. Ozkan, S.P. Nayak, A.D. Ruiz, W. Jiang, Current status and pillars of direct air capture technologies, *ISCIENCE*. 25 (2022) 103990. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103990>.
- [19] V.H. Nguyen, B.S. Nguyen, Z. Jin, M. Shokouhimehr, H.W. Jang, C. Hu, P. Singh, P. Raizada, W. Peng, S. Shiung Lam, C. Xia, C.C. Nguyen, S.Y. Kim, Q. Van Le, Towards artificial photosynthesis: Sustainable hydrogen utilization for photocatalytic reduction of CO₂ to high-value renewable fuels, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 126184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126184>.
- [20] T. Kong, Y. Jiang, Y. Xiong, Photocatalytic CO₂ conversion: What can we learn from conventional CO₂ hydrogenation?, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 6579–6591. <https://doi.org/10.1039/c9cs00920e>.
- [21] S. Shao, C. Cui, Z. Tang, G. Li, Recent advances in metal-organic frameworks for catalytic CO₂ hydrogenation to diverse products, 15 (2022) 10110–10133.
- [22] X. Gao, J. Liang, L. Wu, L. Wu, S. Kawi, Dielectric Barrier Discharge Plasma-Assisted Catalytic CO₂ Hydrogenation: Synergy of Catalyst and Plasma, *Catalysts*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12010066>.
- [23] M. Mihet, M. Dan, M.D. Lazar, CO₂ Hydrogenation Catalyzed by Graphene-Based Materials, (2022).
- [24] H.R. Darji, H.B. Kale, F.F. Shaikh, M.B. Gawande, Advancement and State-of-art of heterogeneous catalysis for selective CO₂ hydrogenation to methanol, *Coord. Chem. Rev.* 497 (2023) 215409. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215409>.
- [25] S. Hafeez, E. Harkou, S.M. Al-Salem, M.A. Goula, N. Dimitratos, N.D. Charisiou, A. Villa, A. Bansode, G. Leeke, G. Manos, A. Constantinou, Hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) to fuels in microreactors: a review of set-ups and value-added chemicals production, *React. Chem. Eng.* 7 (2022) 795–812. <https://doi.org/10.1039/d1re00479d>.
- [26] S. Saeidi, S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F.J. Keil, P. Concepción, S.L. Suib, A.E. Rodrigues, Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions, *Prog. Energy Combust. Sci.* 85 (2021) 100905. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905>.
- [27] P. Chen, Y. Zhang, Y. Zhou, F. Dong, Photoelectrocatalytic carbon dioxide reduction: Fundamental, advances and challenges, *Nano Mater. Sci.* 3 (2021) 344–367. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.003>.
- [28] T. Zhang, Z. Li, R. Shi, Y. Ma, J. Zhao, Photodriven CO₂ Hydrogenation into Diverse Products: Recent Progress and Perspective, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 5291–5303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01159>.
- [29] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors, *Catal. Today*. 224 (2014) 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.
- [30] A.D. Tjandra, J. Huang, Photocatalytic carbon dioxide reduction by photocatalyst innovation, *Chinese Chem. Lett.* 29 (2018) 734–746. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.017>.

- [31] M.J. Muñoz-Batista, R. Luque, *Heterogeneous Photocatalysis From Fundamentals to Green Applications*, Springer Berlin Heidelberg, 2021. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026>.
- [32] N. Saravanan, R. Eric, *Green Photocatalysts*, Springer Berlin Heidelberg, n.d.
- [33] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 178–214. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4).
- [34] R. Yang, Y. Fan, Y. Zhang, L. Mei, R. Zhu, J. Qin, J. Hu, Z. Chen, Y. Hau Ng, D. Voiry, S. Li, Q. Lu, Q. Wang, J.C. Yu, Z. Zeng, 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 62 (2023) 1–29. <https://doi.org/10.1002/anie.202218016>.
- [35] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [36] R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, J. Yang, D.W. Bahnemann, J.H. Pan, Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview, *Catal. Today.* 335 (2019) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>.
- [37] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, X. Yang, Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>.
- [38] Y. Li, S. Li, H. Huang, Metal-enhanced strategies for photocatalytic and photoelectrochemical CO₂ reduction, *Chem. Eng. J.* 457 (2023) 141179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141179>.
- [39] P. Raizada, V. Soni, A. Kumar, P. Singh, A.A. Parwaz Khan, A.M. Asiri, V.K. Thakur, V.H. Nguyen, Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment, Elsevier Ltd, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.009>.
- [40] H. Yin, Z. Zhang, T. Lu, Ordered Integration and Heterogenization of Catalysts and Photosensitizers in Metal-/Covalent-Organic Frameworks for Boosting CO₂ Photoreduction, (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00380>.
- [41] Y. Zhang, H. Liu, F. Gao, X. Tan, Y. Cai, B. Hu, Q. Huang, M. Fang, X. Wang, Application of MOFs and COFs for photocatalysis in CO₂ reduction, H₂ generation, and environmental treatment, *EnergyChem.* 4 (2022) 100078. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100078>.
- [42] J. Corredor, M.J. Rivero, C.M. Rangel, F. Gloaguen, I. Ortiz, Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 3049–3063. <https://doi.org/10.1002/jctb.6123>.
- [43] U. Kerketta, A.B. Tesler, P. Schmuki, Single-Atom Co-Catalysts Employed in Titanium Dioxide Photocatalysis, *Catalysts.* 12 (2022) 1–40. <https://doi.org/10.3390/catal12101223>.
- [44] W. Lei, T. Zhou, X. Pang, S. Xue, Q. Xu, Low-dimensional MXenes as noble metal-free co-catalyst for solar-to-fuel production: Progress and prospects, *J. Mater. Sci. Technol.* 114 (2022) 143–164. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.10.029>.
- [45] S.M. Sze, M.K. Lee, *Semiconductor Devices. Physics and Technology*, 3rd ed., JOHN

WILEY & SONS, INC., 2016.

- [46] K. Li, S. Zhang, Y. Li, J. Fan, K. Lv, MXenes as noble-metal-alternative co-catalysts in photocatalysis, *Chinese J. Catal.* 42 (2020) 3–14. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63630-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63630-0).
- [47] X. Han, T. Si, Q. Liu, F. Zhu, R. Li, X. Chen, J. Liu, H. Sun, J. Zhao, H. Ling, Q. Zhang, H. Wang, 2D bimetallic RuNi alloy Co-catalysts remarkably enhanced the photocatalytic H₂ evolution performance of g-C₃N₄ nanosheets, *Chem. Eng. J.* 426 (2021) 130824. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130824>.
- [48] X. Ren, C. Li, J. Liu, H. Li, L. Bing, S. Bai, G. Xue, Y. Shen, Q. Yang, The Fabrication of Pd Single Atoms/Clusters on COF Layers as Co-catalysts for Photocatalytic H₂ Evolution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 14 (2022) 6885–6893. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c23465>.
- [49] D. Kanakaraju, F.D. anak Kutiang, Y.C. Lim, P.S. Goh, Recent progress of Ag/TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization, *Appl. Mater. Today.* 27 (2022) 101500. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101500>.
- [50] C. Bie, H. Yu, B. Cheng, W. Ho, J. Fan, J. Yu, Design, Fabrication, and Mechanism of Nitrogen-Doped Graphene-Based Photocatalyst, *Adv. Mater.* 33 (2021) 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.202003521>.
- [51] J. Li, D. Wang, R. Guan, Y. Zhang, Z. Zhao, H. Zhai, Z. Sun, Vacancy-Enabled Mesoporous TiO₂ Modulated by Nickel Doping with Enhanced Photocatalytic Nitrogen Fixation Performance, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 18258–18265. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06775>.
- [52] H.T. Do, L.A. Phan Thi, N.H. Dao Nguyen, C.W. Huang, Q. Van Le, V.H. Nguyen, Tailoring photocatalysts and elucidating mechanisms of photocatalytic degradation of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) in water: a comparative overview, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95 (2020) 2569–2578. <https://doi.org/10.1002/jctb.6333>.
- [53] Z. Zhang, C. Liu, Z. Dong, Y. Dai, G. Xiong, Y. Liu, Y. Wang, Y. Wang, Y. Liu, Synthesis of flower-like MoS₂/g-C₃N₄ nanosheet heterojunctions with enhanced photocatalytic reduction activity of uranium(VI), *Appl. Surf. Sci.* 520 (2020) 146352. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146352>.
- [54] G. Zhang, Z. Wang, J. Wu, Construction of a Z-scheme heterojunction for high-efficiency visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction, *Nanoscale.* 13 (2021) 4359–4389. <https://doi.org/10.1039/d0nr08442e>.
- [55] G. Guan, X. Hao, A. Abudula, Photocatalytic reduction of carbon dioxide on TiO₂ Heterojunction Photocatalysts—A Review, *Sol. Energy Convers. Storage Photochem. Modes.* (2015) 173–185. <https://doi.org/10.1201/b19148>.
- [56] X. Han, B. Lu, X. Huang, C. Liu, S. Chen, J. Chen, Z. Zeng, S. Deng, J. Wang, Novel p- and n-type S-scheme heterojunction photocatalyst for boosted CO₂ photoreduction activity, *Appl. Catal. B Environ.* 316 (2022) 121587. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121587>.
- [57] P. yao Jia, R. tang Guo, W. guo Pan, C. ying Huang, J. ying Tang, X. yu Liu, H. Qin, Q. yan Xu, The MoS₂/TiO₂ heterojunction composites with enhanced activity for CO₂ photocatalytic reduction under visible light irradiation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 570 (2019) 306–316. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.03.045>.

- [58] Y. Zhu, Q. Ling, Y. Liu, H. Wang, Y. Zhu, Photocatalytic H₂ evolution on MoS₂-TiO₂ catalysts synthesized via mechanochemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 933–940. <https://doi.org/10.1039/c4cp04628e>.
- [59] A.H. Bashal, K. Alkanad, M. Al-Ghorbani, S. Ben Aoun, M.A. Bajiri, Synergistic effect of cocatalyst and S-scheme heterojunction over 2D/2D g-C₃N₄/MoS₂ heterostructure coupled Cu nanoparticles for selective photocatalytic CO₂ reduction to CO under visible light irradiation, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109545. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109545>.
- [60] R.A. Geioushy, I.M. Hegazy, S.M. El-Sheikh, O.A. Fouad, Construction of 2D MoS₂@ZnO heterojunction as superior photocatalyst for highly efficient and selective CO₂ conversion into liquid fuel, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107337. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107337>.
- [61] X. Wang, J. He, L. Mao, X. Cai, C. Sun, M. Zhu, CsPbBr₃ perovskite nanocrystals anchoring on monolayer MoS₂ nanosheets for efficient photocatalytic CO₂ reduction, *Chem. Eng. J.* 416 (2021) 128077. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.128077>.
- [62] M. Arif, M. Zhang, Y. Mao, Q. Bu, A. Ali, Z. Qin, T. Muhmood, Shahnoor, X. Liu, B. Zhou, S. ming Chen, Oxygen vacancy mediated single unit cell Bi₂WO₆ by Ti doping for ameliorated photocatalytic performance, *J. Colloid Interface Sci.* 581 (2021) 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.113>.
- [63] J. Ma, R. Long, D. Liu, J. Low, Y. Xiong, Defect Engineering in Photocatalytic Methane Conversion, *Small Struct.* 3 (2022) 2100147. <https://doi.org/10.1002/sstr.202100147>.
- [64] I.S. Petrik, G.V. Krylova, O.O. Kelyp, L.V. Lutsenko, N.P. Smirnova, L.P. Oleksenko, XPS and TPR study of sol-gel derived M/TiO₂ powders (M=Co, Cu, Mn, Ni), *Him. Fiz. Ta Tehnol. Poverhni.* 6 (2015) 179–189. <https://doi.org/10.15407/hftp06.02.179>.
- [65] M.C. Ortega-Liebana, J.L. Hueso, S. Ferdousi, R. Arenal, S. Irusta, K.L. Yeung, J. Santamaria, Extraordinary sensitizing effect of co-doped carbon nanodots derived from mate herb: Application to enhanced photocatalytic degradation of chlorinated wastewater compounds under visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.021>.
- [66] J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghousoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin, Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: Defect engineering-perfecting imperfection, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4631–4644. <https://doi.org/10.1039/c7cs00026j>.
- [67] J. Ye, J. He, S. Wang, X. Zhou, Y. Zhang, G. Liu, Y. Yang, Nickel-loaded black TiO₂ with inverse opal structure for photocatalytic reduction of CO₂ under visible light, *Sep. Purif. Technol.* 220 (2019) 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.042>.
- [68] J.M. Serra, J.F. Borrás-Morell, B. García-Baños, M. Balaguer, P. Plaza-González, J. Santos-Blasco, D. Catalán-Martínez, L. Navarrete, J.M. Catalá-Civera, Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature, *Nat. Energy.* 5 (2020) 910–919. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00720-6>.
- [69] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature.* 238 (1972) 38–40. <https://doi.org/10.1038/238038a0>.
- [70] S. Peiris, H.B. de Silva, K.N. Ranasinghe, S. V. Bandara, I.R. Perera, Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis, *J. Chinese Chem. Soc.* 68 (2021) 738–769.

<https://doi.org/10.1002/jccs.202000465>.

- [71] J.P. Jeon, D.H. Kweon, B.J. Jang, M.J. Ju, J.B. Baek, Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Catalysts, *Adv. Sustain. Syst.* 4 (2020) 1–19. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000197>.
- [72] A. Crake, K.C. Christoforidis, A. Kafizas, S. Zafeiratos, C. Petit, CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 210 (2017) 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.039>.
- [73] M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, Synergistic effect in plasmonic Au/Ag alloy NPs co-coated TiO₂ NWs toward visible-light enhanced CO₂ photoreduction to fuels, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 548–560. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.062>.
- [74] C.W. Lee, R. Antoniou Kourounioti, J.C.S. Wu, E. Murchie, M. Maroto-Valer, O.E. Jensen, C.W. Huang, A. Ruban, Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons by light-harvesting complex assisted Rh-doped TiO₂ photocatalyst, *J. CO₂ Util.* 5 (2014) 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.002>.
- [75] Y. Liu, L. Tian, X. Tan, X. Li, X. Chen, Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials, *Sci. Bull.* 62 (2017) 431–441. <https://doi.org/10.1016/J.SCIB.2017.01.034>.
- [76] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G. Amal, N. Sheha, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase , Rutile , Brookite , TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst : Fabrication and Activity, 2 (2023).
- [77] P. Du, P. Niu, Y. Yang, R. Chen, L. Yin, F. Fan, G. Liu, Constructing Anatase – Brookite TiO₂ Phase Junction by Thermal Topotactic Transition to Promote Charge Separation for Superior Photocatalytic H₂ Generation, (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00964>.
- [78] S. Chi, E. Tsang, Characterisation of oxygen defects and nitrogen impurities in TiO₂ photocatalysts using variable-temperature X-ray powder diffraction, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-20977-z>.
- [79] X. Kang, G. Dong, T. Dong, Oxygen Vacancy Defect Engineering of Heterophase Junction TiO₂ : Interfacial / Surface Oxygen Vacancies Coadjust the Photocatalytic ROS Production, (2023). <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03535>.
- [80] A. Hasani, M. Tekalgne, Q. Van Le, H.W. Jang, S.Y. Kim, Two-dimensional materials as catalysts for solar fuels: Hydrogen evolution reaction and CO₂ reduction, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 430–454. <https://doi.org/10.1039/c8ta09496a>.
- [81] H. Wang, X. Liu, P. Niu, S. Wang, J. Shi, L. Li, Porous Two-Dimensional Materials for Photocatalytic and Electrocatalytic Applications, *Matter.* 2 (2020) 1377–1413. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.04.002>.
- [82] S.B. Torrisi, A.K. Singh, J.H. Montoya, T. Biswas, K.A. Persson, Two-dimensional forms of robust CO₂ reduction photocatalysts, *Npj 2D Mater. Appl.* 4 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-0154-y>.
- [83] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, A. Kumar, A synoptic review of MoS₂ : Synthesis to applications, *Superlattices Microstruct.* 128 (2019) 274–297. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.005>.

- [84] C. Pan, L. Fu, Y. Ding, X. Peng, Q. Mao, Homogeneous catalytic activation of peroxymonosulfate and heterogeneous reductive regeneration of Co^{2+} by MoS_2 : The pivotal role of pH, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136447. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136447>.
- [85] Z. Wang, B. Mi, Environmental Applications of 2D Molybdenum Disulfide (MoS_2) Nanosheets, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 8229–8244. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01466>.
- [86] S. Shi, Z. Sun, Y.H. Hu, Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T metallic MoS_2 , *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 23932–23977. <https://doi.org/10.1039/c8ta08152b>.
- [87] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging photoluminescence in monolayer MoS_2 , *Nano Lett.* 10 (2010) 1271–1275. <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
- [88] Y. Liu, H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, H. Wang, Y.Z. Tan, J.W. Chew, Roles of sulfur-edge sites, metal-edge sites, terrace sites, and defects in metal sulfides for photocatalysis, *Chem Catal.* 1 (2021) 44–68. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.01.002>.
- [89] J.H. Han, H.K. Kim, B. Baek, J. Han, H.S. Ahn, M.H. Baik, J. Cheon, Activation of the Basal Plane in Two Dimensional Transition Metal Chalcogenide Nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13663–13671. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05477>.
- [90] H. Vrubel, D. Merki, X. Hu, Hydrogen evolution catalyzed by MoS_3 and MoS_2 particles, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6136–6144. <https://doi.org/10.1039/c2ee02835b>.
- [91] A.J. Meier, A. Garg, B. Sutter, J.N. Kuhn, V.R. Bhethanabotla, MoS_2 Nanoflowers as a Gateway for Solar-Driven CO_2 Photoreduction, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 265–275. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03168>.
- [92] Y. Li, A.I. Frenkel, Deciphering the Local Environment of Single-Atom Catalysts with X-ray Absorption Spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* 54 (2021) 2660–2669. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00180>.
- [93] C.B. Hiragond, H. Kim, J. Lee, S. Sorcar, C. Erkey, S. In, Electrochemical CO_2 Reduction to CO Catalyzed by, (2020) 1–21.
- [94] C.M. Wolff, P.D. Frischmann, M. Schulze, B.J. Bohn, R. Wein, P. Livadas, M.T. Carlson, F. Jäckel, J. Feldmann, F. Würthner, J.K. Stolarczyk, All-in-one visible-light-driven water splitting by combining nanoparticulate and molecular co-catalysts on CdS nanorods, *Nat. Energy.* 3 (2018) 862–869. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0229-6>.
- [95] J.C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, Amorphous oxysulfide thin films MOySz ($M = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ti}$) XPS characterization: Structural and electronic peculiarities, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 140–150. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00893-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00893-X).
- [96] G. Zhang, X. Wang, Oxysulfide Semiconductors for Photocatalytic Overall Water Splitting with Visible Light, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 15580–15582. <https://doi.org/10.1002/anie.201909669>.
- [97] A. Castedo, A. Casanovas, I. Angurell, L. Soler, J. Llorca, Effect of temperature on the gas-phase photocatalytic H_2 generation using microreactors under UVA and sunlight irradiation, *Fuel.* 222 (2018) 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.128>.

- [98] A. Galushchinskiy, R. González-Gómez, K. McCarthy, P. Farràs, A. Savateev, Progress in Development of Photocatalytic Processes for Synthesis of Fuels and Organic Compounds under Outdoor Solar Light, *Energy and Fuels*. 36 (2022) 4625–4639. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00178>.
- [99] K.P. Sundar, S. Kanmani, Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review, *Chem. Eng. Res. Des.* 154 (2020) 135–150. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.035>.
- [100] R. Binjhade, R. Mondal, S. Mondal, Continuous photocatalytic reactor: Critical review on the design and performance, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107746. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107746>.
- [101] D. Bertagna Silva, G. Buttiglieri, S. Babić, State-of-the-art and current challenges for TiO₂/UV-LED photocatalytic degradation of emerging organic micropollutants, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 103–120. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11125-z>.
- [102] M. Martín-Sómer, C. Pablos, C. Adán, R. van Grieken, J. Marugán, A review on led technology in water photodisinfection, *Sci. Total Environ.* 885 (2023) 163963. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163963>.
- [103] D. Bertagna Silva, G. Buttiglieri, S. Babić, State-of-the-art and current challenges for TiO₂/UV-LED photocatalytic degradation of emerging organic micropollutants, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 103–120. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11125-z>.
- [104] Y. Lee, E. Kim, Y. Park, J. Kim, W. Ryu, J. Rho, K. Kim, Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications, *J. Mater.* 4 (2018) 83–94. <https://doi.org/10.1016/J.JMAT.2018.01.004>.
- [105] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14587–14619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>.
- [106] C. Lv, L. Xu, M. Chen, Y. Cui, X. Wen, Y. Li, C.E. Wu, B. Yang, Z. Miao, X. Hu, Q. Shou, Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO₂ Methanation, *Front. Chem.* 8 (2020) 1–32. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00269>.
- [107] A. Quindimil, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, J.A. González-Marcos, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts, *Catal. Today.* 356 (2020) 419–432. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.027>.
- [108] Q. Wang, Y. Gao, C. Tumurbaatar, T. Bold, F. Wei, Y. Dai, Y. Yang, Tuned selectivity and enhanced activity of CO₂ methanation over Ru catalysts by modified metal-carbonate interfaces, *J. Energy Chem.* 64 (2022) 38–46. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.04.039>.
- [109] D. Song, Y. Li, X. Liu, Z. Zhang, X. Shen, Hot-Atom Mechanism in Syngas Methanation on Precovered Pd(100) Surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 5312–5317. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C01469/ASSET/IMAGES/LARGE/JZOC01469_0001.JPEG.
- [110] G. Botzolaki, G. Goula, A. Rontogianni, E. Nikolaraki, Chalmes, P. Zygouri, M. Karakassides, D. Gournis, N.D. Charisiou, M.A. Goula, S. Papadopoulos, I. V. Yentekakis,

- CO₂ Methanation on Supported Rh Nanoparticles: The combined Effect of Support Oxygen Storage Capacity and Rh Particle Size, *Catal.* 2020, Vol. 10, Page 944. 10 (2020) 944. <https://doi.org/10.3390/CATAL10080944>.
- [111] J. Kirchner, J.K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti, Methanation of CO₂ on iron based catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.025>.
- [112] W. Li, Y. Liu, M. Mu, F. Ding, Z. Liu, X. Guo, C. Song, Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 254 (2019) 531–540. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.028>.
- [113] W. Li, X. Nie, X. Jiang, A. Zhang, F. Ding, M. Liu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 397–408. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.048>.
- [114] A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I. V Yentekakis, Bimetallic Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation : A Review to, (2021).
- [115] K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, H. Peng, D. Qin, Y. Xia, Bimetallic Nanocrystals : Syntheses , Properties , and Applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 10414–10472. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211>.
- [116] S. Tajik, Z. Dourandish, F.G. Nejad, H. Beitollahi, P.M. Jahani, A. Di Bartolomeo, Transition metal dichalcogenides: Synthesis and use in the development of electrochemical sensors and biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 216 (2022) 114674. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114674>.
- [117] X. Zou, J. Xu, L. Liu, H. Wang, P. Lai, Damage-free mica / MoS₂ interface for high-performance multilayer MoS₂ field-effect transistors, (2019) 0–8.
- [118] W. Lu, B. Birmingham, Z. Zhang, Defect engineering on MoS₂ surface with argon ion bombardments and thermal annealing, *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020) 147461. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147461>.
- [119] M. Park, G. Kang, H. Ko, Plasmonic-tape-attached multilayered MoS₂ film for near-infrared photodetection, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68127-7>.
- [120] M.J. Park, S. Gravelins, J. Son, A.M. Van Der Zande, A.A. Dhirani, A scalable, solution-based approach to tuning the solubility and improving the photoluminescence of chemically exfoliated MoS₂, *ACS Nano.* 13 (2019) 6469–6476. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09578>.
- [121] S. Chae, S.S. Chae, M. Choi, H. min Park, H. Chang, J.O. Lee, T. Il Lee, Blocking of the 1T-to-2H phase transformation of chemically exfoliated transition metal disulfides by using a “lattice lock,” *Nano Energy.* 56 (2019) 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.009>.
- [122] A. Raza, M. Ikram, M. Aqeel, M. Imran, A. Ul-Hamid, K.N. Riaz, S. Ali, Enhanced industrial dye degradation using Co doped in chemically exfoliated MoS₂ nanosheets, *Appl. Nanosci.* 10 (2020) 1535–1544. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01239-3>.
- [123] M. Vázquez Sulleiro, A. Develioglu, R. Quirós-Ovies, L. Martín-Pérez, N. Martín Sabanés, M.L. Gonzalez-Juarez, I.J. Gómez, M. Vera-Hidalgo, V. Sebastián, J. Santamaría, E. Burzurí, E.M. Pérez, Fabrication of devices featuring covalently linked MoS₂–graphene heterostructures, *Nat. Chem.* 14 (2022) 695–700. <https://doi.org/10.1038/s41557-022-00924-1>.

- [124] I.W.P. Chen, Y.M. Lai, W.S. Liao, One-pot synthesis of chlorophyll-assisted exfoliated MoS₂/WS₂ heterostructures via liquid-phase exfoliation method for photocatalytic hydrogen production, *Nanomaterials*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11092436>.
- [125] Y. Dong, C. Huang, X.Y. Yang, Underwater superoleophobic and underoil superhydrophobic surface made by liquid-exfoliated MoS₂ for on-demand oil-water separation, *Chem. Eng. J.* 361 (2019) 322–328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.019>.
- [126] S. Li, X. Chen, F. Liu, Y. Chen, B. Liu, W. Deng, B. An, F. Chu, G. Zhang, S. Li, X. Li, Y. Zhang, Enhanced Performance of a CVD MoS₂ Photodetector by Chemical in Situ n-Type Doping, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 11636–11644. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00856>.
- [127] P.C. Sherrell, P. Palczynski, M.S. Sokolikova, F. Reale, F.M. Pesci, M. Och, C. Mattevi, Large-Area CVD MoS₂/WS₂ Heterojunctions as a Photoelectrocatalyst for Salt-Water Oxidation, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 5877–5882. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01008>.
- [128] E. Lee, S.G. Lee, W.H. Lee, H.C. Lee, N.N. Nguyen, M.S. Yoo, K. Cho, Direct CVD Growth of a Graphene/MoS₂ Heterostructure with Interfacial Bonding for Two-Dimensional Electronics, *Chem. Mater.* 32 (2020) 4544–4552. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00503>.
- [129] X. Zhai, X. Zhai, X. Xu, J. Peng, J. Peng, F. Jing, F. Jing, Q. Zhang, H. Liu, H. Liu, H. Liu, Z. Hu, Z. Hu, Enhanced Optoelectronic Performance of CVD-Grown Metal-Semiconductor NiTe₂/MoS₂ Heterostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 24093–24101. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02166>.
- [130] Z. Zhang, X. Xu, J. Song, Q. Gao, S. Li, Q. Hu, X. Li, Y. Wu, High-performance transistors based on monolayer CVD MoS₂ grown on molten glass, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5051781>.
- [131] Y.X. Gan, A.H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li, Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, *J. Nanomater.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>.
- [132] P. Sun, W. Zhang, X. Hu, L. Yuan, Y. Huang, Synthesis of hierarchical MoS₂ and its electrochemical performance as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 3498–3504. <https://doi.org/10.1039/c3ta13994h>.
- [133] G. Yang, S.J. Park, Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12071177>.
- [134] S. Yadav, A. Sharma, Importance and challenges of hydrothermal technique for synthesis of transition metal oxides and composites as supercapacitor electrode materials, *J. Energy Storage*. 44 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103295>.
- [135] S. Rani, M. Sharma, D. Verma, A. Ghanghass, R. Bhatia, I. Sameera, Two-dimensional transition metal dichalcogenides and their heterostructures: Role of process parameters in top-down and bottom-up synthesis approaches, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 139 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106313>.
- [136] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via

- hydrothermal method, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 3713–3717. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.020>.
- [137] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- [138] P. He, X. Zhao, F. Luo, Y. Zhang, J. Wei, T. Xu, J. Wu, N. Chen, Magnetically recyclable Fe₃O₄ doped flower-like MoS₂: Efficient removal of elemental mercury, *Fuel.* 282 (2020) 118728. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118728>.
- [139] S. Bolar, S. Shit, J.S. Kumar, N.C. Murmu, R.S. Ganesh, H. Inokawa, T. Kuila, Optimization of active surface area of flower like MoS₂ using V-doping towards enhanced hydrogen evolution reaction in acidic and basic medium, *Appl. Catal. B Environ.* 254 (2019) 432–442. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.028>.
- [140] Y. Liu, X. Xu, J. Zhang, H. Zhang, W. Tian, X. Li, M.O. Tade, H. Sun, S. Wang, Flower-like MoS₂ on graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic and electrochemical hydrogen evolutions, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 334–344. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.028>.
- [141] K. Krishnamoorthy, G.K. Veerasubramani, S. Radhakrishnan, S.J. Kim, Supercapacitive properties of hydrothermally synthesized sphere like MoS₂ nanostructures, *Mater. Res. Bull.* 50 (2014) 499–502. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.019>.
- [142] C. Thambiliyagodage, R. Wijesekera, Ball milling – A green and sustainable technique for the preparation of titanium based materials from ilmenite, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5 (2022) 100236. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100236>.
- [143] S.O. Amusat, T.G. Kebede, S. Dube, M.M. Nindi, Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: A review, *J. Water Process Eng.* 41 (2021) 101993. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101993>.
- [144] Y.S. Kwon, K.B. Gerasimov, S.K. Yoon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, *J. Alloys Compd.* 346 (2002) 276–281. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00512-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00512-1).
- [145] A.W. Tricker, G. Samaras, K.L. Hebisch, M.J. Realff, C. Sievers, Hot spot generation, reactivity, and decay in mechanochemical reactors, *Chem. Eng. J.* 382 (2020) 122954. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122954>.
- [146] S. Yu, B. Guo, T. Zeng, H. Qu, J. Yang, J. Bai, Graphene-based lithium-ion battery anode materials manufactured by mechanochemical ball milling process: A review and perspective, *Compos. Part B Eng.* 246 (2022) 110232. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110232>.
- [147] A. Meng, W. Tian, H. Yang, X. Wang, X. Wang, Z. Li, Molybdenum sulfide-modified metal-free graphitic carbon nitride/black phosphorus photocatalyst synthesized via high-energy ball-milling for efficient hydrogen evolution and hexavalent chromium reduction, *J. Hazard. Mater.* 413 (2021) 125400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125400>.
- [148] F.M. Casallas Caicedo, E. Vera López, A. Agarwal, V. Drozd, A. Durygin, A. Franco Hernandez, C. Wang, Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling, *Diam. Relat. Mater.* 109 (2020) 108064. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108064>.
- [149] X. Liu, Z. Xing, H. Zhang, W. Wang, Y. Zhang, Z. Li, X. Wu, X. Yu, W. Zhou, Fabrication of 3

- D Mesoporous Black TiO₂/MoS₂/TiO₂ Nanosheets for Visible-Light-Driven Photocatalysis, *ChemSusChem*. 9 (2016) 1118–1124. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600170>.
- [150] V. Chechik, E. Carter, D. Murphy, *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford, 2016.
- [151] M.M. Roessler, E. Salvadori, Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2534–2553. <https://doi.org/10.1039/c6cs00565a>.
- [152] Arthur Schweiger, *EasySpin*, (2006) 42–55. <https://easyspin.org/>.
- [153] P.B. Joshi, A.J. Wilson, Understanding electrocatalysis at nanoscale electrodes and single atoms with operando vibrational spectroscopy, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 38 (2022) 100682. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100682>.
- [154] Z. Xu, Z. Liang, W. Guo, R. Zou, In situ/operando vibrational spectroscopy for the investigation of advanced nanostructured electrocatalysts, *Coord. Chem. Rev.* 436 (2021) 213824. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213824>.
- [155] L. Luo, R. Hernandez, X.D. Zhou, H. Yan, Heterogeneous catalysis at metal-oxide interfaces using in situ and operando spectroscopy: From nanoparticles to single-atom sites, *Appl. Catal. A Gen.* 624 (2021) 118330. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118330>.
- [156] A.M. Pennington, A.I. Okonmah, D.T. Munoz, G. Tsilomelekis, F.E. Celik, Changes in Polymorph Composition in P25-TiO₂ during Pretreatment Analyzed by Differential Diffuse Reflectance Spectral Analysis, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 5093–5104. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10449>.
- [157] J. Zhang, L. Di, F. Yu, D. Duan, X. Zhang, Atmospheric-pressure cold plasma activating Au/P25 for CO oxidation: Effect of working gas, *Nanomaterials*. 8 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.3390/nano8090742>.
- [158] H. Zhao, Q. Mao, L. Jian, Y. Dong, Y. Zhu, Photodeposition of earth-abundant cocatalysts in photocatalytic water splitting: Methods, functions, and mechanisms, *Chinese J. Catal.* 43 (2022) 1774–1804. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(22\)64105-6](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(22)64105-6).
- [159] S. Chu, R.T. Rashid, X. Liu, Z. Mi, Photodeposition of a conformal metal oxide nanocoating, *Chem. Commun.* 55 (2019) 6305–6308. <https://doi.org/10.1039/C9CC02753J>.
- [160] A.A. Vodyankin, Y.A. Belik, V.I. Zaikovskii, O. V. Vodyankina, Investigating the influence of silver state on electronic properties of Ag/Ag₂O/TiO₂ heterojunctions prepared by photodeposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 408 (2021) 113091. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113091>.
- [161] V.A. De La Peña O’Shea, M. Consuelo Álvarez Galván, A.E. Platero Prats, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Direct evidence of the SMSI decoration effect: The case of Co/TiO₂ catalyst, *Chem. Commun.* 47 (2011) 7131–7133. <https://doi.org/10.1039/c1cc10318k>.
- [162] B. Ali, L.R. Shah, C. Ni, J.Q. Xiao, S.I. Shah, Interplay of dopant, defects and electronic structure in driving ferromagnetism in Co-doped oxides: TiO₂, CeO₂ and ZnO, *J. Phys. Condens. Matter*. 21 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/45/456005>.
- [163] G. Sadanandam, K. Lalitha, V.D. Kumari, M. V. Shankar, M. Subrahmanyam, Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from

- glycerol: Water mixtures under solar light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 9655–9664. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.116>.
- [164] H. She, H. Zhou, L. Li, L. Wang, J. Huang, Q. Wang, Nickel-Doped Excess Oxygen Defect Titanium Dioxide for Efficient Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 11939–11948. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02217>.
- [165] A. Sanz-Marco, J.L. Hueso, V. Sebastian, D. Nielsen, S. Mossin, J.P. Holgado, C.J. Bueno-Alejo, F. Balas, J. Santamaria, LED-driven controlled deposition of Ni onto TiO₂ for visible-light expanded conversion of carbon dioxide into C₁-C₂alkanes, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 3788–3798. <https://doi.org/10.1039/d1na00021g>.
- [166] A.T. Montoya, E.G. Gillan, Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution from Transition-Metal Surface-Modified TiO₂, *ACS Omega*. 3 (2018) 2947–2955. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02021>.
- [167] G. Zhou, Y. Dong, D. He, Bimetallic Ru–M/TiO₂ (M = Fe, Ni, Cu, Co) nanocomposite catalysts fabricated by galvanic replacement: Structural elucidation and catalytic behavior in benzene selective hydrogenation, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.206>.
- [168] M. Baruah, S.L. Ezung, S. Sharma, U.B. Sinha, D. Sinha, Synthesis and characterization of Ni-doped TiO₂ activated carbon nanocomposite for the photocatalytic degradation of anthracene, *Inorg. Chem. Commun.* 144 (2022) 109905. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109905>.
- [169] M. Shaban, A.M. Ahmed, N. Shehata, M.A. Betiha, A.M. Rabie, Ni-doped and Ni / Cr co-doped TiO₂ nanotubes for enhancement of photocatalytic degradation of methylene blue, *J. Colloid Interface Sci.* 555 (2019) 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.070>.
- [170] Y. Zhou, Q. Zhang, X. Shi, Q. Song, C. Zhou, D. Jiang, Photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Ru-doped TiO₂: Synergy of Ru and oxygen vacancies, *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 2809–2819. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.011>.
- [171] M. Kuang, Y. Wang, W. Fang, H. Tan, M. Chen, J. Yao, C. Liu, J. Xu, K. Zhou, Q. Yan, Efficient Nitrate Synthesis via Ambient Nitrogen Oxidation with Ru-Doped TiO₂ / RuO₂ Electro-catalysts, *2002189* (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.202002189>.
- [172] X. Yang, F. Tan, D. Wang, Q. Feng, D. Qiu, D. Dang, X. Wang, Entrapping Ru nanoparticles into TiO₂ nanotube: Insight into the confinement synergy on boosting photo-thermal CO₂ methanation activity, *Ceram. Int.* 47 (2021) 27316–27323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.153>.
- [173] N. Hamzah, N. Mohamad, A. Hayah, A. Nadzri, Y. Awg, M.B. Kassim, M. Ambar, Enhanced activity of Ru / TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media, *Appl. Catal. A Gen.* 420 (2012) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.020>.
- [174] J. Hun, G. Jong, S. Chang, Reaction properties of ruthenium over Ru / TiO₂ for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144906>.
- [175] W. Tolek, N. Nanthasanti, B. Pongthawornsakun, Effects of TiO₂ structure and Co addition as a second metal on Ru - based catalysts supported on TiO₂ for selective

- hydrogenation of furfural to FA, *Sci. Rep.* (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89082-x>.
- [176] X. Wang, P. Wu, Z. Wang, L. Zhou, Y. Liu, H. Cheng, M. Arai, C. Zhang, F. Zhao, Chlorine-Modified Ru/TiO₂ Catalyst for Selective Guaiacol Hydrodeoxygenation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2021).
- [177] X. Gao, S. Zhu, M. Dong, J. Wang, W. Fan, Ru nanoparticles deposited on ultrathin TiO₂ nanosheets as highly active catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone, *Appl. Catal. B Environ.* 259 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118076>.
- [178] O. Shtyka, R. Ciesielski, A. Kedziora, W.M.S. Dubkov, Photocatalytic Reduction of -CO₂ Over Me (Pt, Pd, Ni, Cu)/TiO₂ Catalysts, *Top. Catal.* 63 (2020) 113–120. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01241-y>.
- [179] D. Messou, V. Bernardin, F. Meunier, M. Borges, A. Urakawa, B.F. Machado, V. Collière, R. Philippe, P. Serp, C. Le, Origin of the synergistic effect between TiO₂ crystalline phases in the Ni / TiO₂ -catalyzed CO₂ methanation reaction, *J. Catal.* 398 (2021) 14–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.04.004>.
- [180] A. Shukla, R. Kumar, T. Sasaki, S. Adak, S. Bhandari, Room temperature selective reduction of nitroarenes to azoxy compounds, *Mol. Catal.* 490 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110943>.
- [181] L.F. Bobadilla, A. Mu, A. Penkova, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, O.H. Laguna, L.M. Marti, Effect of noble metal addition over active Ru / TiO₂ catalyst for CO selective methanation from H₂ rich- streams, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2022) 0–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.072>.
- [182] K. Shun, K. Mori, S. Masuda, N. Hashimoto, Y. Hinuma, H. Kobayashi, H. Yamashita, Revealing hydrogen spillover pathways in reducible metal oxides, *Chem. Sci.* (2022) 8137–8147. <https://doi.org/10.1039/d2sc00871h>.
- [183] R.R.E.O.J.A.C.J.N.D. De León, P. Angel, Anisole Hydrodeoxygenation : A Comparative Study of Ni / TiO₂ -ZrO₂ and Commercial TiO₂ Supported Ni and NiRu Catalysts, *Top. Catal.* 65 (2022) 1448–1461.
- [184] O.U. Valdés-martínez, C.E. Santolalla-vargas, V. Santes, J.A.D.L. Reyes, B. Pawelec, Influence of calcination on metallic dispersion and support interactions for NiRu / TiO₂ catalyst in the hydrodeoxygenation of phenol, *Catal. Today.* 329 (2019) 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.007>.
- [185] S. Masuda, K. Mori, T. Sano, K. Miyawaki, W. Chiang, H. Yamashita, Simple Route for the Synthesis of Highly Active Bimetallic Nanoparticle Catalysts with Immiscible Ru and Ni Combination by utilizing a TiO₂ Support Simple Route for the Synthesis of Highly Active Bimetallic Nanoparticle Catalysts with Immiscible Ru and N, *ChemCatChem.* 10 (2018).
- [186] H. Yu, X. Yang, Y. Wu, Y. Guo, S. Li, W. Lin, X. Li, J. Zheng, Bimetallic Ru-Ni / TiO₂ catalysts for hydrogenation of N-ethylcarbazole : Role of TiO₂ crystal structure, *J. Energy Chem.* 40 (2020) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.04.009>.
- [187] Z. Wang, C. Dong, X. Tang, X. Qin, X. Liu, M. Peng, Y. Xu, C. Song, J. Zhang, X. Liang, S. Dai, CO-tolerant RuNi / TiO₂ catalyst for the storage and purification of crude hydrogen, *Nat. Commun.* (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32100-x>.
- [188] O.U. Valdés-martínez, V.A. Suárez-toriello, J.A.D.L. Reyes, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, Support effect and metals interactions for NiRu / Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ catalysts in the

- hydrodeoxygenation of phenol, *Catal. Today.* 296 (2017) 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.007>.
- [189] Z. Zhao, Q. Jiang, Q. Wang, M. Wang, J. Zuo, H. Chen, Effect of Rutile Content on the Catalytic Performance of Ru/TiO₂ Catalyst for Low-Temperature CO₂ Methanation, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 14288–14296. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05565>.
- [190] Z. Zhou, X. Li, J. Li, Z. You, Promoting CO₂ methanation performance of Ru / TiO₂ through Co-activity of exposing (001) facets and oxygen vacancies of TiO₂, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 146 (2022) 106677. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106677>.
- [191] S. Cisneros, A. Abdel-Mageed, J. Mosrati, S. Bartling, N. Rockstroh, H. Atia, H. Abed, J. Rabeah, A. Brückner, Oxygen vacancies in Ru/TiO₂ - drivers of low temperature CO₂ methanation assessed by multimodal operando spectroscopy, *IScience.* 8 (2022) 6203–6215. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103886>.
- [192] S. Huygh, A. Bogaerts, E.C. Neyts, How Oxygen Vacancies Activate CO₂ Dissociation on TiO₂ Anatase, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 21659–21669. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07459>.
- [193] S.M. Fehr, I. Krossing, Spectroscopic Signatures of Pressurized Carbon Dioxide in Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy of Heterogeneous Catalysts, *ChemCatChem.* 12 (2020) 2622–2629. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902038>.
- [194] M. González-Castaño, J. González-Arias, L.F. Bobadilla, E. Ruíz-López, J.A. Odriozola, H. Arellano-García, In-situ DRIFTS steady-state study of CO₂ and CO methanation over Ni-promoted catalysts, *Fuel.* 338 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127241>.
- [195] Z. Yan, Q. Liu, L. Liang, J. Ouyang, Surface hydroxyls mediated CO₂ methanation at ambient pressure over attapulgite-loaded Ni-TiO₂ composite catalysts with high activity and reuse ability, *J. CO₂ Util.* 47 (2021) 101489. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101489>.
- [196] M. A. Álvarez, L.F. Bobadilla, V. Garcilaso, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, CO₂ reforming of methane over Ni-Ru supported catalysts: On the nature of active sites by operando DRIFTS study, *J. CO₂ Util.* 24 (2018) 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.01.027>.
- [197] R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C. Liu, Effect of the structure of Ni / TiO₂ catalyst on CO₂ methanation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 22017–22025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.093>.
- [198] P. Panagiotopoulou, Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: II. Effect of alkali additives on the reaction pathway, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.028>.
- [199] J. Aßmann, E. Löffler, A. Birkner, M. Muhler, Ruthenium as oxidation catalyst: Bridging the pressure and material gaps between ideal and real systems in heterogeneous catalysis by applying DRIFT spectroscopy and the TAP reactor, *Catal. Today.* 85 (2003) 235–249. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00391-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00391-2).
- [200] J. Zhang, M. Gao, R. Wang, Switching of CO₂ hydrogenation selectivity via chlorine poisoning over Ru / TiO₂ catalyst, (1998).
- [201] Z. Opre, J.D. Grunwaldt, M. Maclejewski, D. Ferri, T. Mallat, A. Baiker, Promoted Ru-hydroxyapatite: Designed structure for the fast and highly selective oxidation of alcohols

- with oxygen, *J. Catal.* 230 (2005) 406–419. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.012>.
- [202] G. Guglielminotti, F. Boccuzzi, An Infrared Study of Co Adsorbed on a Ru/ZnO Catalyst, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1989) 437–446.
- [203] A. Cárdenas-Arenas, A. Quindimil, A. Davó-Quiñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, A. Bueno-López, Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 265 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118538>.
- [204] N. Kumar, P. Siroha, H. Shankar, D. Singh, Y. Sharma, R. Kumar, Ramovatar, N. Yadav, K.K. Dey, H. Borkar, J. Gangwar, Probing into crystallography and morphology properties of MoS₂ nanoflowers synthesized via temperature dependent hydrothermal method, *Nano Express.* 3 (2022). <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac7cfe>.
- [205] P. Chawla, S.K. Sharma, A.P. Toor, Techno-economic evaluation of anatase and p25 TiO₂ for treatment basic yellow 28 dye solution through heterogeneous photocatalysis, *Environ. Dev. Sustain.* 22 (2020) 231–249. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0194-z>.
- [206] B.S. Rodrigues, V.A. Almeida, C.H. Claudino, C. Ponce-de-Leon, D. V. Bavykin, J.S. Souza, Direct polymerization of polyheptazine in the interlamellar spaces of titanate nanotubes enhances visible-light response, *J. Nanostructure Chem.* 10 (2020) 363–376. <https://doi.org/10.1007/s40097-020-00357-7>.
- [207] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂, *ACS Nano.* 4 (2010) 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.
- [208] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1385–1390. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>.
- [209] H. Yu, Z. Zhuang, D. Li, Y. Guo, Y. Li, H. Zhong, H. Xiong, Z. Liu, Z. Guo, Photo-induced synthesis of molybdenum oxide quantum dots for surface-enhanced Raman scattering and photothermal therapy, *J. Mater. Chem. B.* 8 (2020) 1040–1048. <https://doi.org/10.1039/C9TB02102G>.
- [210] H.W. Wang, P. Skeldon, G.E. Thompson, XPS studies of MoS₂ formation from ammonium tetrathiomolybdate solutions, *Surf. Coatings Technol.* 91 (1997) 200–207. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03186-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03186-6).
- [211] C.K. Chua, A.H. Loo, M. Pumera, Top-Down and Bottom-Up Approaches in Engineering 1 T Phase Molybdenum Disulfide (MoS₂): Towards Highly Catalytically Active Materials, *Chem. – A Eur. J.* 22 (2016) 14336–14341. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201602764>.
- [212] L. Qiu, G. Xu, Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3413–3417. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.12.043>.
- [213] Q. Xu, Y. Liu, H. Jiang, Y. Hu, H. Liu, C. Li, Unsaturated Sulfur Edge Engineering of Strongly Coupled MoS₂ Nanosheet–Carbon Macroporous Hybrid Catalyst for Enhanced Hydrogen Generation, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 3–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802553>.
- [214] X.-Y. Yu, Y. Feng, Y. Jeon, B. Guan, X.W.D. Lou, U. Paik, Formation of Ni-Co-MoS₂ Nanoboxes with Enhanced Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution, *Adv. Mater.*

28 (2016) 9006–9011. <https://doi.org/10.1002/adma.201601188>.

- [215] T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.019>.
- [216] J. Hu, L. Yu, J. Deng, Y. Wang, K. Cheng, C. Ma, Q. Zhang, W. Wen, S. Yu, Y. Pan, J. Yang, H. Ma, F. Qi, Y. Wang, Y. Zheng, M. Chen, R. Huang, S. Zhang, Z. Zhao, J. Mao, X. Meng, Q. Ji, G. Hou, X. Han, X. Bao, Y. Wang, D. Deng, Sulfur vacancy-rich MoS₂ as a catalyst for the hydrogenation of CO₂ to methanol, *Nat. Catal.* 4 (2021) 242–250. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00584-3>.
- [217] L. Cai, J. He, Q. Liu, T. Yao, L. Chen, W. Yan, F. Hu, Y. Jiang, Y. Zhao, T. Hu, Z. Sun, S. Wei, Vacancy-induced ferromagnetism of MoS₂ nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2622–2627. <https://doi.org/10.1021/ja5120908>.
- [218] B. Deroide, Y. Bensimon, P. Belougne, J.V. Zanchetta, Lineshapes of ESR signals and the nature of paramagnetic species in amorphous molybdenum sulfides, *J. Phys. Chem. Solids.* 52 (1991) 853–857. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90004-J).
- [219] Y. Chen, G. Zhang, Q. Ji, H. Liu, J. Qu, Triggering of Low-Valence Molybdenum in Multiphasic MoS₂ for Effective Reactive Oxygen Species Output in Catalytic Fenton-like Reactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 26781–26788. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05978>.
- [220] H. Bin Yang, S. Hung, S. Liu, K. Yuan, S. Miao, L. Zhang, X. Huang, H. Wang, W. Cai, R. Chen, J. Gao, X. Yang, W. Chen, Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO₂ reduction, *Nat. Energy.* 3 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0078-8>.
- [221] F. Maugé, J. Lamotte, N.S. Nesterenko, O. Manoilova, A.A. Tsyganenko, FT-IR study of surface properties of unsupported MoS₂, *Catal. Today.* 70 (2001) 271–284. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00423-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00423-0).
- [222] C. Vogt, E. Groeneveld, G. Kamsma, M. Nachtegaal, L. Lu, C.J. Kiely, P.H. Berben, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel, *Nat. Catal.* 1 (2018) 127–134. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0016-y>.
- [223] E. Schmidt, G. Meunier, C. Sourisseaub, A. Levasseur, Amorphous molybdenum oxysulfide thin films and their physical characterization, *Thin Solid Films.* 260 (1995) 21–25.
- [224] Y. Xie, X. Li, Y. Wang, B. Li, L. Yang, N. Zhao, M. Liu, X. Wang, Y. Yu, J.-M. Liu, Reaction mechanisms for reduction of CO₂ to CO on monolayer MoS₂, *Appl. Surf. Sci.* 499 (2020) 143964. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143964>.
- [225] X. Wang, C. Li, K. Gong, X. Wu, Surface-Modified MoS₂ Nanoparticles as Tribological Additives in a Glycerol Solution, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 6662–6669. <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c00369>.
- [226] J. Wang, K. Fu, X. Zhang, Q. Yin, G. Wei, Z. Su, When MoS₂ meets TiO₂: facile synthesis strategies, hybrid nanostructures, synergistic properties, and photocatalytic applications, *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021) 8466–8482. <https://doi.org/10.1039/d1tc01199e>.
- [227] T. Rajaramanan, M. Natarajan, P. Ravirajan, M. Senthilnathanan, D. Velauthapillai, Ruthenium (Ru) Doped Titanium Dioxide (P25) electrode for dye sensitized solar cells, *Energies.* 13 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.3390/en13071532>.

- [228] M. Ruid, A.Á. Miguel, G. Cruz-quesada, J. Rivera-utrilla, S. Manuel, Hydrothermal Synthesis of rGO-TiO₂ Composites as High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation, *J. Catal.* 10 (2020).
- [229] S. Wadhaj, Y. Jadhav, P. Thakur, Synthesis of metal-free phosphorus doped graphitic carbon nitride-P25 (TiO₂) composite: Characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic hydrogen evolution, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 223 (2021) 110958. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.110958>.
- [230] E.. Albiter, L.A.. Barrera-Andrade, J.M.; Calzada, M.A.. García-Valdés, J.; Valenzuela, Rojas-García, Enhancing Free Cyanide Photocatalytic Oxidation by rGO/TiO₂ P25 Composites, 15 (2022).
- [231] S.A. Abdullah, M.Z. Sahdan, N. Nayan, Z. Embong, C.R.C. Hak, F. Adriyanto, Neutron beam interaction with rutile TiO₂ single crystal (1 1 1): Raman and XPS study on Ti³⁺-oxygen vacancy formation, *Mater. Lett.* 263 (2020) 127143. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127143>.
- [232] J.J. Jasinski, M. Lubas, K. Suchorab, M. Gawęda, L. Kurpaska, M. Brykala, A. Kosinska, M. Sitarz, J. Jagielski, Qualitative and semi-quantitative phase analysis of TiO₂ thin layers by Raman imaging, *J. Mol. Struct.* 1260 (2022) 132803. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2022.132803>.
- [233] M. Scarisoreanu, A. Ilie, E. Dutu, A. Badoi, F. Dumitrache, E. Tanasa, C.N. Mihailescu, I. Mihailescu, Direct nanocrystallite size investigation in microstrained mixed phase TiO₂ nanoparticles by PCA of Raman spectra, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 507–519. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.11.122>.
- [234] A. Tayyebi, N. Ogino, T. Hayashi, N. Komatsu, Size-controlled MoS₂ nanosheet through ball milling exfoliation: parameter optimization, structural characterization and electrocatalytic application, *Nanotechnology.* 31 (2020) 075704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5077>.
- [235] G. Pacholik, L. Enzlberger, A. Benzer, R. Rameshan, M. Latschka, C. Rameshan, K. Föttinger, In situ XPS studies of MoS₂-based CO₂hydrogenation catalysts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac006f>.
- [236] J.I. Gu, J. Lee, C.K. Rhee, Y. Sohn, Enhanced electrochemical hydrogen evolution over defect-induced hybrid MoO₃/Mo₃O₉·H₂O microrods, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.050>.
- [237] M. Chen, X. Ma, R. Ma, Z. Wen, F. Yan, K. Cui, H. Chen, Y. Li, Ethanolysis of Kraft Lignin over a Reduction-Modified MoO₃ Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 14025–14033. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03585>.
- [238] A. Hezam, K. Alkanad, M.A. Bajiri, J. Strunk, K. Takahashi, Q.A. Drmosh, N. Al-Zaqri, L.N. Krishnappagowda, 2D/1D MoS₂/TiO₂ Heterostructure Photocatalyst with a Switchable CO₂ Reduction Product, *Small Methods.* 7 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.1002/smt.202201103>.
- [239] Y. Liu, J. Shi, C. Li, Z. Niu, X. Du, Z. Liu, X. Yue, Rational regulation of vacancy species to manage migration paths of carriers in MoS₂/TiO₂ heterojunctions for efficient photocatalytic H₂ generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 28845–28858. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.202>.
- [240] Q. Lu, Y. Sun, K. Liao, X. Zou, I. Hamada, W. Zhou, M. Ni, Z. Shao, Enhancing the cycle life

- of Li-S batteries by designing a free-standing cathode with excellent flexible, conductive, and catalytic properties, *Electrochim. Acta.* 298 (2019) 421–429. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.112>.
- [241] X. Liang, C. Hart, Q. Pang, A. Garsuch, T. Weiss, L.F. Nazar, A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms6682>.
- [242] X. Liang, C.Y. Kwok, F. Lodi-Marzano, Q. Pang, M. Cuisinier, H. Huang, C.J. Hart, D. Houtarde, K. Kaup, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, L.F. Nazar, Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “goldilocks” Principle, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501636>.
- [243] T.K.T. Ninh, L. Massin, D. Laurenti, M. Vrinat, A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.019>.
- [244] Y. Lou, Y. Zhao, H. Liu, Q. Gu, B. Yang, Y. Shi, T. Yao, Edge-Confined Pt 1 / MoS 2 Single-Atom Catalyst Promoting the Selective Activation of Carbon-Oxygen Bond, (2021) 2783–2793. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100325>.
- [245] B. Mos, T. Taniguchi, L. Nurdiwijayanto, S. Li, H.E. Lim, Y. Miyata, X. Lu, R. Ma, D. Tang, S. Ueda, K. Tsukagoshi, T. Sasaki, On/Off Boundary of Photocatalytic Activity, (2020). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09253>.
- [246] W. Tolek, N. Nanthasanti, B. Pongthawornsakun, P. Praserthdam, J. Panpranot, Effects of TiO2 structure and Co addition as a second metal on Ru-based catalysts supported on TiO2 for selective hydrogenation of furfural to FA, *Sci. Rep.* 11 (2021) 9786. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89082-x>.
- [247] J. Xiong, H. Li, J. Zhou, J. Di, Recent progress of indium-based photocatalysts: Classification, regulation and diversified applications, *Coord. Chem. Rev.* 473 (2022) 214819. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214819>.
- [248] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, M. Liu, Product selectivity of photocatalytic CO2 reduction reactions, *Mater. Today.* 32 (2020) 222–243. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>.
- [249] S. Cheng, Z. Sun, K.H. Lim, T.Z.H. Gani, T. Zhang, Y. Wang, H. Yin, K. Liu, H. Guo, T. Du, L. Liu, G.K. Li, Z. Yin, S. Kawi, Emerging Strategies for CO2 Photoreduction to CH4: From Experimental to Data-Driven Design, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 1–38. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200389>.
- [250] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, X. Chen, Cocatalysts for selective photoreduction of CO2 into solar fuels, *Chem. Rev.* 119 (2019) 3962–4179. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>.
- [251] L. Kylhammar, P.A. Carlsson, M. Skoglundh, Sulfur promoted low-temperature oxidation of methane over ceria supported platinum catalysts, *J. Catal.* 284 (2011) 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.018>.
- [252] K. Murase, K.L. Morrison, P.Y. Tam, R.L. Stafford, F. Journak, G.A. Weiss, In situ DRIFT studies of sulfided K-Mo/-A1203 catalysts, *Chem. Biol.* 10 (2003) 161–168. <https://doi.org/10.1016/S>.
- [253] Y. Zhou, F. Liu, S. Geng, M. Yao, J. Ma, J. Cao, Tuning the content of S vacancies in MoS2 by Cu doping for enhancing catalytic hydrogenation of CO2 to methanol, *Mol. Catal.* 547

- (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113288>.
- [254] S. Zhou, H.C. Zeng, Boxlike Assemblages of Few-Layer MoS₂ Nanosheets with Edge Blockage for High-Efficiency Hydrogenation of CO₂ to Methanol, *ACS Catal.* 12 (2022) 9872–9886. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02838>.
- [255] Y. Liu, A. Agarwal, Y. Kratish, T.J. Marks, Single-Site Carbon-Supported Metal-Oxo Complexes in Heterogeneous Catalysis: Structure, Reactivity, and Mechanism, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 202304221 (2023). <https://doi.org/10.1002/anie.202304221>.
- [256] M. Kurhinen, T.A. Pakkanen, CoMo/alumina prepared from carbonyl precursors DRIFT, TPR and HDS studies, *Appl. Catal. A Gen.* 192 (2000) 97–103. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00335-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00335-X).
- [257] M. Németh, F. Somodi, A. Horváth, Interaction between CO and a Coke-Resistant NiIn/SiO₂ Methane Dry Reforming Catalyst: A DRIFTS and CO Pulse Study, *J. Phys. Chem. C.* (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06839>.
- [258] L.P. Merkouri, J.L. Martín-Espejo, L.F. Bobadilla, J.A. Odriozola, A. Penkova, T. Ramirez Reina, M.S. Duyar, Unravelling the CO₂ capture and conversion mechanism of a NiRu-Na₂O switchable dual-function material in various CO₂ utilisation reactions, *J. Mater. Chem. A.* (2023) 13209–13216. <https://doi.org/10.1039/d3ta01892j>.
- [259] Y. Wang, R. Wang, Effects of chemical etching and reduction activation of CeO₂ nanorods supported ruthenium catalysts on CO oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* 613 (2022) 836–846. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.062>.