



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Nanomateriales estructurados basados en clústeres
metálicos dirigidos a procesos fotoelectrocatalíticos

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Perez de los Cobos Perez, Daniel

Tutor/a: Palomares Gimeno, Antonio Eduardo

Cotutor/a externo: FELIZ RODRIGUEZ, MARTA

Director/a Experimental: HERNANDEZ NIÑO, JHON SEBASTIAN

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

RESUMEN

En los últimos años, los materiales basados en clústeres octaédricos de los grupos V y VI con halógenos se han aplicado en las áreas de energía, catálisis y materiales. Los clústeres son de tamaño nanométrico y contienen unidades $\{M_6X_8\}$ ($M = Mo, W$) y $\{M_6X_{12}\}$ ($M = Nb, Ta; X = \text{halógenos}$) con una topología octaédrica, constituidas por 6 átomos metálicos interconectados mediante enlaces metal-metal. Recientemente, estos clústeres han despertado interés en el campo de la conversión de energía solar en combustibles limpios y activación del CO_2 . Debido a las propiedades ópticas y redox de estos clústeres, su incorporación en polímeros conductores con elevada actividad y estabilidad electroquímicas es una vía prometedora para obtener electrodos híbridos con potenciales propiedades fotoelectrocatalíticas y con actividades comparables o superiores a otros catalizadores actuales. Este es el caso del $g-C_3N_4$, y el oxidado $g-C_3N_4-COOH$ que debido a su estructura aromática es capaz de transferir rápidamente electrones, además de ser fácilmente combinable con otros materiales porosos y de elevada área superficial. Esto es lo que hace que este polímero sea tan atractivo y el mejor candidato para el desarrollo de estos híbridos clúster@Polímero. En este proyecto se propone el desarrollo de materiales nanoestructurados basados en polímeros conductores ($g-C_3N_4$) y clústeres octaédricos de molibdeno, así como su estudio en la reducción electrocatalítica de agua y en reacciones de valorización del CO_2 .

PALABRAS CLAVE:

Materiales híbridos, Clústeres Metálicos, Fotoelectrocatalisis, $g-C_3N_4$, Nanomateriales, Activación de CO_2 , HER.

ABSTRACT

In recent years, materials based on octahedral clusters of groups V and VI with halogens have been applied in the areas of energy, catalysis, and materials. The clusters are nanometer in size and contain $\{M_6X_8\}$ ($M = Mo, W$) and $\{M_6X_{12}\}$ ($M = Nb, Ta; X = \text{halogen}$) units with an octahedral topology, consisting of 6 metal atoms interconnected by metal-metal bonds. . . Recently, these clusters have aroused interest in the field of solar energy conversion into clean fuels and CO_2 activation. Due to the optical and redox properties of these clusters, their incorporation into conductive polymers with high electrochemical activity and stability is a promising way to obtain hybrid electrodes with potential photoelectrocatalytic properties and with activities comparable or superior to other current catalysts. This is the case of $g-C_3N_4$ and oxidated $g-C_3N_4-COOH$, which due to its aromatic structure is capable of rapidly transferring electrons, in addition to being easily combinable with other porous materials and high surface area. This is what makes this polymer so attractive and the best candidate for the development of these cluster@Polymer hybrids. This project proposes the development of nanostructured materials based on conductive polymers ($g-C_3N_4$) and octahedral molybdenum clusters, as well as their study in the electrocatalytic reduction of water and CO_2 recovery reactions.

KEYWORDS:

Hybrid materials, Metal Clusters, Photoelectrocatalysis, $g-C_3N_4$, Nanomaterials, CO_2 activation, HER.

AGRADECIMIENTOS

A mi tutora, la Dra. Marta Feliz Rodríguez, por haberme acogido en su grupo y guiado durante todo este proceso, en especial durante las últimas semanas. Por aportarme nuevos conocimientos y perspectivas de la Química. Por haberse mostrado siempre atenta conmigo. Gracias

Al consejo superior de investigaciones científicas (CSIC) por la adjudicación de la beca “Introducción a la investigación” en el programa JAE Intro.

A Sebastián Hernández, por haberme acompañado (o, mejor dicho, aguantado) durante mi trabajo experimental. Por haber hecho tan amena mi estancia en el laboratorio con tus bachatas, salsas y bromas.

A Ana Moreno, por su gran apoyo durante este proceso y por ser la alegría del laboratorio en todo momento.

Y finalmente, a mi familia. A mis yayos Toni y Elena, por haber sido siempre un pilar fundamental en mi vida. A mi yaya Conxa por haber sido siempre una figura muy presente en nuestras vidas. Y no menos importante, a mi madre y hermana, por ser siempre unas luchadoras excelentes. Simplemente gracias por estar ahí.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ¿QUÉ ES LA FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL?	5
1.2. REDUCCIÓN DE LA MOLECULA DE CO ₂ COMO FUENTE DE HIDROCARBUROS	7
1.3. GENERACIÓN DE ENERGÍA VERDE: H ₂	8
1.4. g-C ₃ N ₄ COMO MATERIAL PROMETEDOR	9
1.5. CLÚSTERES METÁLICOS COMO FOTOCATALIZADORES NOVEDOSOS	12
2. OBJETIVOS	15
3. METODOLOGÍA	16
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
4.1. REACTIVOS, EQUIPOS Y TÉCNICAS GENERALES	18
4.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	21
4.3 ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS: FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ Y H ₂ O	25
5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	
5.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN	26
5.2. ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS	44
6. CONCLUSIONES	53
BIBLIOGRAFÍA	I-V
ANEXO	AI-AVII

ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrilo
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
CCS	CO ₂ Capture and Storage
CCPC	CO ₂ Capture and Photocatalytic Conversion
CCU	CO ₂ Capture and Utilization
DRX	Difracción de Rayos X
EBP	Energía de Banda Prohibida
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC	Cromatografía de Gases
GC-FID	Cromatografía de Gases- Detector de ionización con llama
GO	Óxido de Grafeno
GEI	Gases de Efecto Invernadero
h ⁺	Hueco
HER	Hydrogen Evolution Reaction
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
NOAA	Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica
ppm	Partes por millón
RDS	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
t.a.	Temperatura Ambiente
TBA	Tetrabulamonio
TEOA	Trietanolamina
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la humanidad se encuentra fuertemente ligada al uso de combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural, que constituyen cerca del 80% de la fuente de energía a nivel global.¹ Estos recursos fósiles se formaron a lo largo de millones de años a partir de la descomposición, compresión y calentamiento subterráneo de materia orgánica rica en carbono, proveniente tanto de animales como de plantas. El aumento del consumo de energía en el último siglo, ha llevado consigo una quema de combustibles incontrolada. Esto ha generado niveles inaceptables de contaminación ambiental consecuencia de la emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2). Conforme a los registros de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (Figura 1.1), la concentración global promedio de CO_2 aumentó de 408.52 ppm en 2018 a 418.51 ppm en 2023.² Sumado a esto, la finitud de estas fuentes de fósiles ha provocado a una inevitable escasez de estos recursos, lo que ha generado repercusiones económicas, sociales y políticas

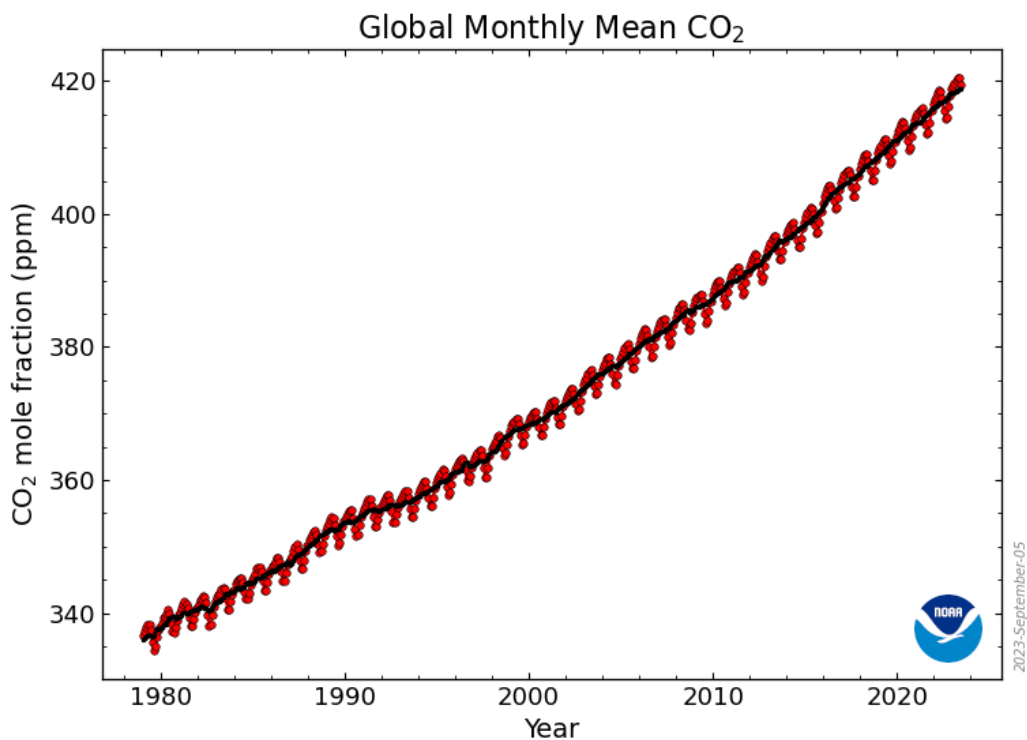


Figura 1.1: Concentraciones de CO_2 en la atmósfera (ppm) desde 1980. (NOAA RESEARCH National Oceanic and Atmospheric Administration, 2023).²

Además, se establece una correlación directa entre el incremento de los niveles de este gas y el aumento de la temperatura promedio a nivel mundial (Figura 1.2), lo que evidencia su implicación en el cambio climático. Desde que se tienen medidas, la temperatura global ha aumentado cerca de 1.1°C .³

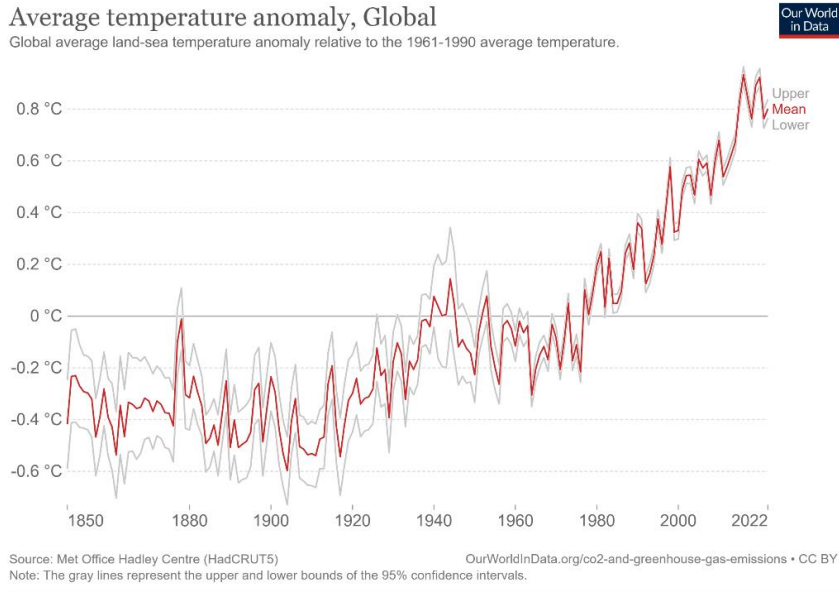


Figura 1.1: Anomalia de la temperatura media mundial de la tierra y el mar en relación con la temperatura media de 1961-1990 (Ritchie & Roser, 2020)¹

El CO₂ está clasificado dentro de los gases de efecto invernadero (GEI). Estos gases son moléculas capaces de absorber la radiación emitida por la superficie terrestre, en la zona del infrarrojo, y reemitirla en todas las direcciones, lo que provoca la acumulación de calor en la atmósfera (Figura 1.3). El dióxido de carbono es una molécula que presenta tres modos de vibración: dos de estiramiento (simétrico y antisimétrico) y uno de flexión (Figura 1.4). El estiramiento asimétrico y de flexión son activas en el infrarrojo, al implicar un cambio en el momento dipolar molecular y, por lo tanto, son las responsables directas del papel del CO₂ como GEI.^{4,5}

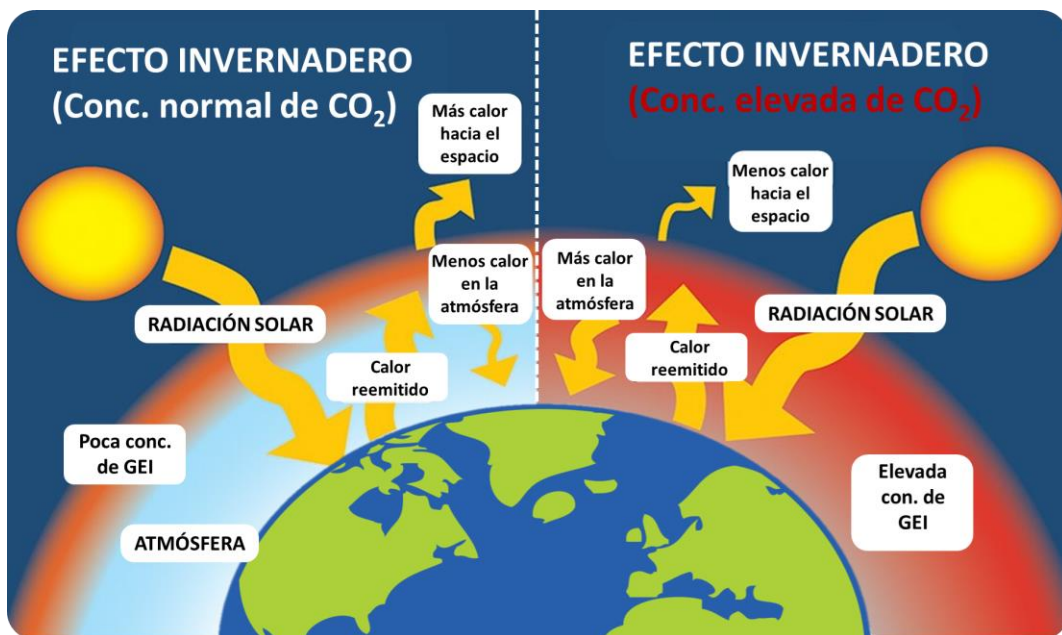


Figura 1.2: Representación esquemática del efecto invernadero (traducido) (W. Elder; National Park service, 2019)⁶



Figura 1.3: Modos de vibración de la molécula de CO₂.

Aunque el CO₂ sea el GEI con menor liberación de calor por kilogramo, es el gas, con diferencia, más emitido a la atmósfera, suponiendo un 75% de las emisiones como se puede ver en la Figura 1.5.⁷ Este hecho respalda la relación directa entre las emisiones de CO₂ y el aumento de la temperatura comentada anteriormente. Es por ello que, la exploración de nuevas vías para la transformación de energía y la utilización del CO₂ se ha erigido como uno de los campos de investigación más vital.

Emisiones Globales de GEI

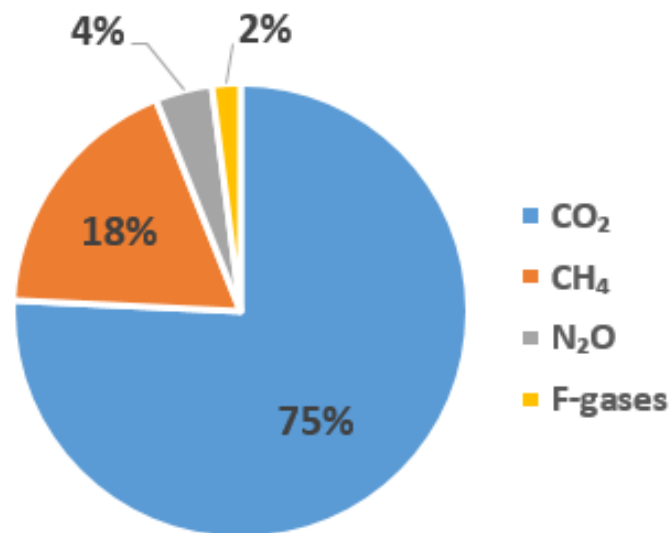


Figura 1.4: Desglose de las emisiones globales de gases de efecto invernadero en porcentaje. Fuente: IPCC (2022): Basado en las emisiones globales de 2019. Los detalles sobre las fuentes incluidas en estas estimaciones se pueden encontrar en la Contribución del Grupo de Trabajo III al Sexto Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático⁷

La Tabla 1.1 presenta un resumen de las ventajas y desventajas de diversas tecnologías propuestas para la captura y conversión de CO₂. Entre estas tecnologías, una opción viable para mitigar las emisiones de CO₂ a la atmósfera es el proceso de captura y almacenamiento de CO₂ (del inglés “CO₂ capture and storage”, CCS). Este proceso se compone de tres etapas fundamentales: i) la captura de CO₂ de instalaciones de generación de energía y otras fuentes industriales significativas, ii) el transporte del CO₂ capturado a través de tuberías o camiones cisterna, y iii) la inyección subterránea de CO₂ para mejorar la recuperación de petróleo o su almacenamiento en acuíferos salinos profundos.⁸ Sin embargo, persisten las preocupaciones a largo plazo asociadas con este proceso, como la acidificación continua de los océanos y la disponibilidad limitada de zonas geológicas adecuadas para el almacenamiento. Además, la captura y utilización

de CO₂ (del inglés “CO₂ capture and utilization”, CCU) ofrece la ventaja de reducir las emisiones y producir combustibles y productos químicos de alto valor añadido.

Existen otros procesos, como la conversión catalítica de CO₂ en combustibles, el reformado de metano (CH₄) para la producción de gas de síntesis (CO/H₂), la hidrogenación de CO₂, entre otros, que se han implementado para aprovechar las emisiones de CO₂. Sin embargo, estas reacciones catalíticas requieren temperaturas y presiones relativamente elevadas (>700°C y >10 bar), lo que conlleva un alto costo energético en el proceso.

Tabla 1.1: Ventajas y desventajas de las tecnologías actuales para la captura y conversión de CO₂^{8,9}

TECNOLOGÍA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
CAPTURA Y ALMACENAJE DE CO₂ (CCS)	Reducción de las emisiones de CO ₂ a la atmósfera.	-Operación costosa. -Requiere un alto contenido de energía para llevar a cabo los procesos de desorción.
CAPTURA Y USO DEL CO₂ (CCU)	Polimerización de CO ₂ para la obtención de hidrocarburos de cadena larga.	-Dependencia de elevadas temperaturas y presiones de operación para la obtención de los hidrocarburos.
ELECTROCATÁLISIS	Cercano a su aplicación a mayor escala y posterior aplicación comercial.	-Altos costo y demanda energética. -Dependencia de la disponibilidad de electrodos de metales nobles.
CATÁLISIS ENZIMÁTICA	Alta selectividad de reducción de CO ₂ .	- Aún no se ha demostrado su aplicación. -Baja eficiencia en la conversión de CO ₂
BIOHÍBRIDOS	Acoplamiento de enzimas y microorganismos a la división de la molécula agua.	Las aplicaciones microbianas son complicadas por la reducida estabilidad de los microorganismos y condiciones especiales de operación.
FOTOCATÁLISIS	Conversión directa de CO ₂ a combustibles solares (CH ₃ OH, CH ₄ , etc.) a condiciones cercanas a la atmosférica	Bajas eficiencias fotocatalíticas bajas
CAPTURA Y REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ (CCPC)	-Producción de productos de alto valor añadido que puede compensar el costo de energía y la inversión de capital a largo plazo. -Reducción de las emisiones de CO ₂ a la atmósfera. -Mitigación de la crisis energética y dependencia de fuentes no renovables a base de carbón.	Las eficiencias fotocatalíticas son bajas debido a la escasa afinidad al CO ₂ de los materiales fotocatalizadores propuestos hasta la fecha.

En contraposición, la técnica de captura y reducción fotocatalítica de CO₂ con H₂O, denominada conocida por sus siglas en inglés como CCPC (“CO₂ capture and photocatalytic conversion”), ha surgido recientemente como una solución altamente promisoría. Esta tecnología se encuentra dentro del concepto de la "fotosíntesis artificial" y se posiciona como una de las alternativas más alentadoras para contrarrestar el efecto invernadero, disminuir la dependencia a los combustibles fósiles y, simultáneamente, garantizar un suministro energético sostenible a largo plazo. La reducción fotocatalítica de CO₂ es un proceso complejo que implica la producción de iones hidrógeno (H⁺) a partir de la ruptura de la molécula de agua (fotólisis del agua).

1.1. ¿QUÉ ES LA FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL?

La fotosíntesis artificial se define como el aprovechamiento de la nanotecnología para capturar luz, transportar electrones, descomponer la molécula de agua y capturar CO₂ con el propósito de generar combustibles.¹⁰ En la Figura 1.6, se compara la fotosíntesis natural con su contraparte artificial.

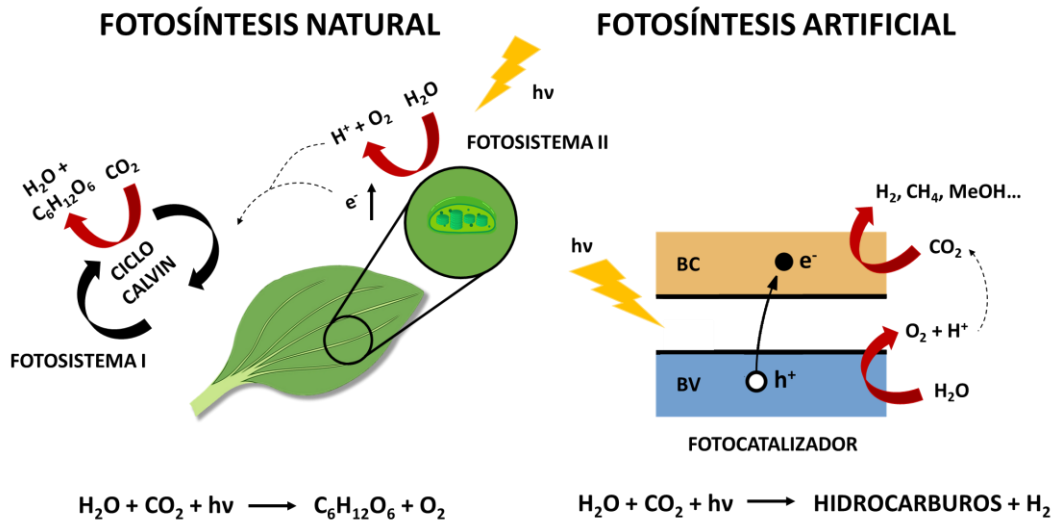


Figura 1.5: Esquema comparativo simplificado de los procesos de fotosíntesis natural (izquierda) y artificial (derecha)

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas que se encuentra de manera natural en la atmósfera y, durante siglos, ha desempeñado un papel esencial al proporcionar carbono para la fotosíntesis en organismos autótrofos, es decir, organismos que tienen la capacidad de producir su propio alimento a partir de sustancias inorgánicas, lo que crea un equilibrio natural en el ciclo del carbono. El aumento significativo en la concentración de CO₂ en la atmósfera, principalmente debido a la actividad humana, como la quema de combustibles fósiles, ha perturbado este equilibrio natural y ha dado lugar a efectos adversos en el medio ambiente, como el efecto invernadero. Por lo tanto, uno de los desafíos más importante de este siglo es desarrollar procesos mímicos o similares a los que tienen lugar en la naturaleza con el fin de eliminar de manera eficaz este CO₂ antropogénico.

Los sistemas fotosintéticos utilizan la luz para proporcionar energía a la mayoría de las formas de vida en la Tierra. La conversión eficiente de la energía absorbida en energía química es fundamental en estos sistemas. En particular, las plantas y algunas bacterias utilizan la energía solar para producir moléculas ricas en energía, como el adenosín trifosfato (ATP) y el nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH), que luego participan en la fijación de CO_2 durante el ciclo de Calvin.¹¹ Con el fin de imitar este proceso natural, se utilizan materiales semiconductores para realizar la fotosíntesis artificial altamente eficientes y capaces de llevar a cabo simultáneamente las etapas clave de un sistema fotosintético: la oxidación de la molécula de agua para generar oxígeno (O_2) y protones (H^+), la reducción de H^+ para generar H_2 y la reducción de CO_2 a CH_4 u otros productos de valor añadido. Este proceso se conoce como fotocatalisis heterogénea y difiere de la catálisis térmica convencional, ya que la activación electroquímica tiene lugar en presencia de luz. El proceso de activación del semiconductor (Figura 1.7), comúnmente denominado fotocatalizador, ocurre cuando los electrones localizados en la banda de valencia (BV) absorben luz y se promueven a la banda de conducción (BC). La energía necesaria para que se pueda realizar este proceso se conoce como energía de banda prohibida (EBP), que determina la longitud de onda de la luz que puede absorber el semiconductor empleado como fotocatalizador. Cuando los electrones son excitados a la BC dejan un espacio vacío en la BV que se comporta como una carga positiva, éste se denomina hueco (h^+).

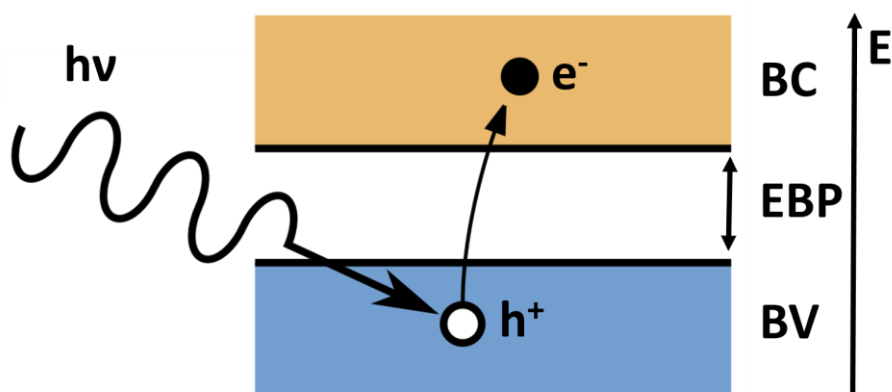


Figura 1.6: Diagrama de bandas de un semiconductor y el par electrón-hueco.

Los electrones excitados pueden invertirse en reacciones químicas para dar lugar a compuestos de valor añadido, o desactivarse mediante combinación con un hueco (h^+) del material semiconductor, lo que conlleva la liberación de la energía absorbida. Este proceso de desactivación se conoce como recombinación de cargas, y la escala de tiempo en la que ocurre es dos o tres órdenes de magnitud más rápida que cualquier otro proceso de transferencia de electrones, siendo uno de los principales factores responsables de las bajas eficiencias observadas en las reacciones químicas de interés.¹²

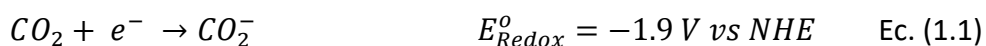
En muchas ocasiones, para reducir esta recombinación se introduce un agente de sacrificio, generalmente una molécula orgánica, tales como ácidos, alcoholes, aldehídos, colorantes o aminas, o una sal inorgánica, como S^{2-}/SO_3^{2-} , IO_3^-/I^- , Ce^{4+}/Ce^{3+} . Su papel principal de estos agentes es actuar como donante de electrones y así, consumir de manera irreversible los huecos (h^+) generados por irradiación, con el fin de reducir pérdida de eficiencia por la recombinación de cargas y, en consecuencia, mejorar la actividad catalítica.^{13,14,15,16,17}

1.2 REDUCCIÓN DE LA MOLECULA DE CO₂ COMO FUENTE DE HIDROCARBUROS

El paso inicial de la reducción fotocatalítica de CO₂ es la generación de pares electrón-hueco por la absorción de fotones de mayor o igual energía que la EBP del fotocatalizador. Una vez generado el par, se produce la reacción, los electrones que alcanzan la superficie del catalizador se transfieren a las moléculas de CO₂ y se reducen a combustibles renovables.

Las razones de la baja eficiencia y alta dificultad para la reducción fotocatalítica de CO₂ son tanto cinéticas como termodinámicas.¹⁸ El CO₂ es una molécula lineal termodinámicamente estable con una alta energía de enlace C=O de 750 kJmol⁻¹ y una gran brecha de energía (13.7 eV) entre su orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y su orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). La energía libre de Gibbs ΔG^0 es -394.4 kJmol⁻¹,¹⁹ por lo tanto, la reducción fotocatalítica de CO₂ exige una inyección de alta energía para romper los enlaces C=O.²⁰ Dado que el CO₂ es ópticamente inerte en el espectro UV-vis (200-900 nm), requiere materiales fotocatalíticos para convertir la energía solar en energía utilizable.¹⁸ Sumado a los problemas de activación de la molécula, se encuentra la proximidad entre los potenciales reducción a los diferentes productos, haciendo que la molécula de CO₂ pueda transformarse en CO, HCOOH, HCHO, CH₃OH y CH₄, suponiendo un inconveniente en términos de selectividad.

Los potenciales termodinámicos para varios productos de reducción de CO₂ se muestran en las ecuaciones 1.1-1.6 (pH 7 en disolución acuosa vs un electrodo normal de hidrógeno (NHE), 25 °C, 1 atm de presión de gas y 1 M para otros solutos):²¹



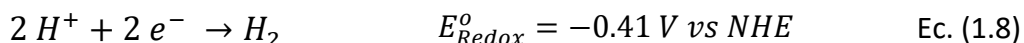
Hay que tener en cuenta que para que ocurra el proceso de reducción de CO₂ se requiere la presencia de otro reactivo que se oxide simultáneamente. Al igual que ocurre en la fotosíntesis, este reactivo puede ser el H₂O (ec. 1.7)



La ventaja de usar agua es que aparte de oxidarse, “atrapando” agujeros positivos en la banda de valencia del semiconductor, también funciona como fuente de H⁺, necesarios para la reducción de CO₂ de los productos de valor añadido.

1.3. GENERACIÓN DE ENERGÍA VERDE: H₂

Una vez generado el par electrón-hueco, y en presencia de H⁺, es posible formar otra molécula, el H₂. En el contexto de la química sostenible, se ha iniciado un esfuerzo significativo dirigido a disminuir la dependencia de recursos energéticos no renovables y proporcionar alternativas de energía verde. En esta línea de trabajo, el hidrógeno (H₂) ha sido reconocido como un combustible limpio debido a su capacidad de combustión libre de emisiones, y se vislumbra como uno de los principales combustibles del futuro.²² Una de las formas de producir hidrogeno verde es a través de la reacción de evolución de hidrogeno (*HER*, de sus siglas en inglés “Hydrogen Evolution Reaction”) la cual consiste la reducción de protones (H⁺) para generar hidrogeno molecular (H₂) (ec. 1.8). Esta reacción permite la obtención de este vector energético libre de emisiones de CO₂.



Sin embargo, es importante destacar que el potencial de reducción del ion hidrógeno (H⁺) a hidrógeno molecular (H₂) (ec. 1.10) es muy próximo a los potenciales de reducción del dióxido de carbono (CO₂) hacia los diferentes productos (ec 1.1-1.6 y 1.8), lo que implica que ambos procesos pueden competir entre sí y tener lugar simultáneamente.

1.4. g-C₃N₄ COMO MATERIAL PROMETEDOR

La elección de semiconductores adecuados para llevar a cabo la reacción deseada se basa principalmente en la relación entre los niveles de energía de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV). Estos niveles deben permitir tanto la reducción del dióxido de carbono (CO₂) como la oxidación del agua (H₂O). Idealmente, se busca un fotocatalizador con una posición de energía de la banda de conducción (BC) igual o superior a los potenciales de reducción; sin embargo, esto suele requerir niveles de energía muy elevados para su activación.

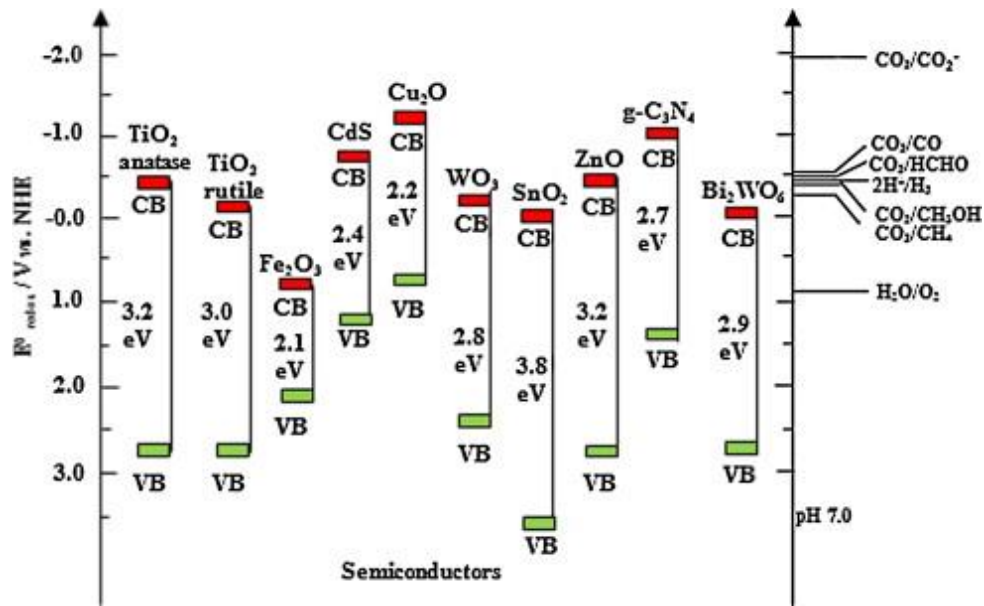


Figura 1.7: Diagrama comparativo de bandas de semiconductores típicos en la fotoreducción de H_2O y CO_2 . (Imagen extraída de "Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction")²³

Como se observa en el diagrama de energías (figura 1.8), el dióxido de titanio (TiO_2) es considerado el fotocatalizador más prometedor tanto por su posición de banda, como por su abundancia en la naturaleza (rutilo o anatasa), estabilidad y bajos costes económicos. No obstante, su actividad fotocatalítica es limitada debido a una alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotoinducidos. A esto se suma la incapacidad del material de usar la luz visible, ya que el TiO_2 absorbe únicamente la luz UV, la cual representa únicamente 4% de la radiación total. Como alternativa al TiO_2 , se están investigando las eficiencias de otros materiales, tales como Fe_2O_3 ,²⁴ CdS ,²⁵ ZnO ,²⁶ BiWO_4 ,²⁷ Cu_2O ²⁸ como catalizadores alternativos para impulsar estas reacciones.

En las últimas décadas, el grafeno de carbono nitrado ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) ha surgido como un material altamente prometedor para una amplia gama de aplicaciones, incluyendo sensores, almacenamiento de energía, células fotovoltaicas y en particular en la fotocatalisis.^{29,30} Esto se debe a su sencilla preparación, bajo costo y su respeto por el medio ambiente, además de presentar una estabilidad prometedora y buenas propiedades fisicoquímicas.³¹

El primer informe documentado sobre el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ data de la década de 1830 y se atribuye a los trabajos de Berzelius y Liebig.³² Desde entonces, se han realizado numerosas investigaciones para explorar la estructura de este material y desarrollar diversas rutas sintética.³³ La estructura del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 1.9) se basa en unidades de triazina o heptazina que polimeriza formando una disposición en capas.³⁴

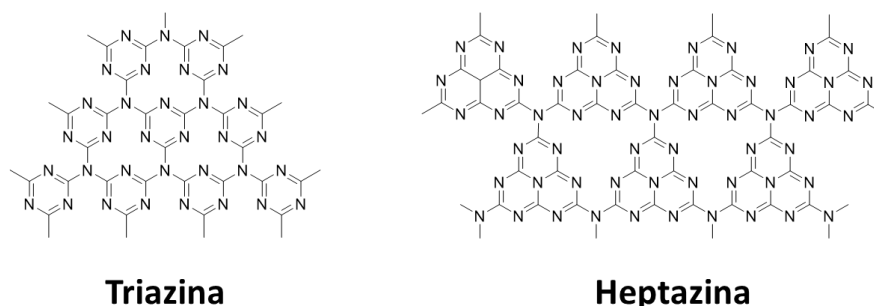


Figura 1.8: Estructura del polímero $g-C_3N_4$

En la actualidad, existen diversas y novedosas técnicas para la síntesis del $g-C_3N_4$, que incluyen métodos de calcinación, hidrólisis, sol-gel, hidrotermales o asistidas por radiación con microondas.³⁵ Entre estos, la policondensación (o polimerización por condensación) térmica, concretamente asistida mediante calcinación, destaca por permitir obtener $g-C_3N_4$ de manera eficaz a partir de recursos terrestres económicos y ampliamente disponibles, como la melamina, urea, tiourea, dicianamida o cianamida.³⁶ El método se basa en la polimerización de pequeñas moléculas ricas en nitrógeno para crear $g-C_3N_4$ durante un proceso de calcinación a temperaturas que oscilan entre 450 y 650 °C (Figura 1.10).³⁷

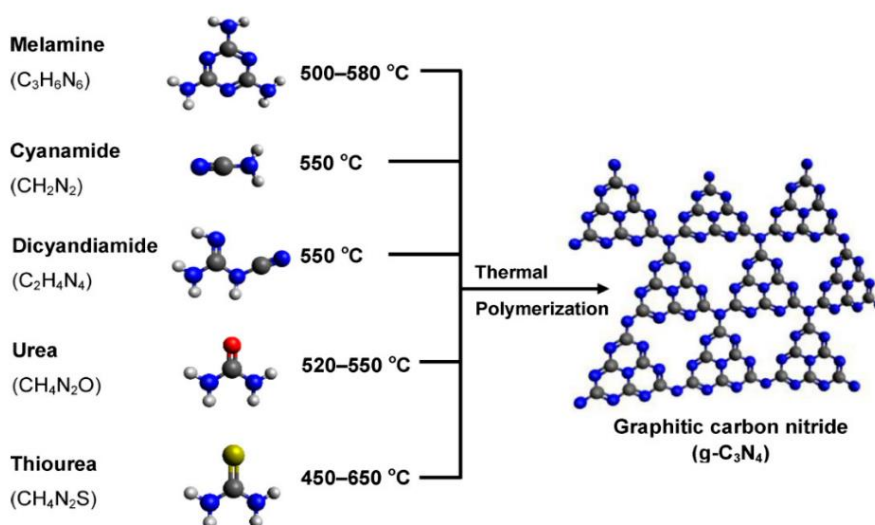


Figura 1.9: Esquema de obtención de $g-C_3N_4$ por polimerización térmica a partir de diferentes precursores. Las bolas de color negro, azul, blanco, rojo y amarillo denotan los átomos de C, N, H, O y S respectivamente. (Imagen extraída de "Graphitic Carbon Nitride Materials for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting: A Short Review")³⁸

A pesar de que el $g-C_3N_4$ fue descubierto en la segunda mitad del siglo XIX, no fue hasta el año 2009 cuando el equipo liderado por Wang y sus colaboradores demostró, por primera vez, la aplicabilidad del $g-C_3N_4$ en experimentos fotocatalíticos de producción de hidrógeno. En este estudio, el $g-C_3N_4$ preparado, exhibió una producción continua de H_2 a partir de agua, utilizando trietanolamina como dador de electrones, bajo iluminación con longitudes de onda mayores a 420 nm. Notablemente, este proceso logró producir H_2 de manera efectiva (hasta $40 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) sin necesidad de

costosos cocatalizadores basados en metales nobles, como es el platino, lo que marcó un hito significativo en la búsqueda de materiales para la producción de H_2 .³⁹

Tres años después, el grupo de Dong y Zhang demostró la sorprendente capacidad catalítica del **g-C₃N₄** para reducir, de manera selectiva, el CO_2 a CO ($0.44 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) bajo excitación de luz visible en presencia de vapor de agua, prescindiendo de la necesidad de cocatalizadores.⁴⁰ Este logro subrayó aún más el potencial del **g-C₃N₄** como fotocatalizador en como la producción de H_2 y la reducción de CO_2 .

El gran atractivo del **g-C₃N₄** como catalizador fotoquímico es gracias a la posición de sus bandas de valencia (VB) y conducción (CB), que se ubican aproximadamente en +1.6 y -1.1 eV (vs NHE), respectivamente.³⁴ Esto le confiere una banda prohibida de 2,7 eV convirtiéndolo en un candidato prometedor en aplicaciones fotoquímicas, en comparación con otros fotocatalizadores clásicos, como es el TiO_2 (véase la Figura 1.8).

Sin embargo, el **g-C₃N₄** en su estado prístino, todavía presenta una baja actividad fotocatalítica en diversas aplicaciones, como la disociación del agua y la reducción de CO_2 , debido a la rápida recombinación de pares fotoinducidos de electrones (e^-) y huecos (h^+).⁴¹

1.4.1. MEJORA DE LAS CAPACIDADES: **g-C₃N₄-COOH**

En los últimos años, la comunidad científica ha desarrollado diversas estrategias destinadas a mejorar la eficiencia fotocatalítica del **g-C₃N₄**. Una de estas técnicas se fundamenta en la oxidación del material. Este proceso se basa en la ruptura de los anillos de heptazina y la incorporación de grupos que funcionales que contienen oxígeno (figura 1.11), mayoritariamente funciones $-COOH$.⁴²

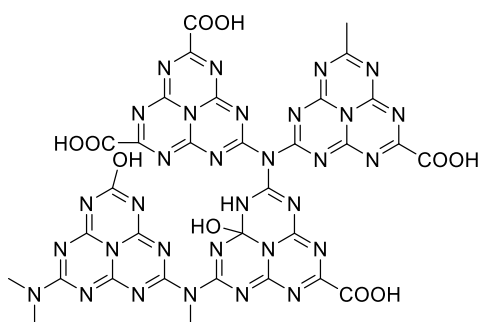


Figura ¡Error! No hay texto con el estilo especificado en el documento.10: Representación esquemática de la estructura de **g-C₃N₄-COOH**.

Se demostró que la oxidación térmica aumenta significativamente la actividad fotocatalítica del **g-C₃N₄**, debido a un efecto sinérgico de mayor área de superficie, mayor capacidad de reducción, mejor capacidad de transporte de electrones y vida útil prolongada de los portadores de carga.^{43,44,45} Por tanto, la oxidación de **g-C₃N₄** parece ser una ruta interesante para mejorar su rendimiento catalítico. Sin embargo, la mayoría de los procesos de oxidación utilizados hoy en día requieren oxidantes fuertes y procesamientos complejos, por lo que no se consideran viables para aumentar la producción de **g-C₃N₄** oxidado (**g-C₃N₄-COOH**).

Con el objetivo de obtener un material altamente activo en la oxidación y minimizar la complejidad de la síntesis, el equipo de investigación de Pisanu *et al.* examinó el rendimiento fotocatalítico en la producción de H₂ a partir de **g-C₃N₄-COOH** preparado a través de un proceso de reflujo con ácido nítrico.^{46,47} Los resultados destacaron la aplicabilidad de este método para mejorar las eficiencias catalíticas de dicho material.

1.5. CLÚSTERES METÁLICOS COMO FOTOCATALIZADORES NOVEDOSOS

La estrategia más prometedora para la mejora de las prestaciones catalíticas en este polímero es mediante la construcción de materiales híbridos heterogéneos. Estas heteroestructuras se basan en aumentar la eficiencia catalítica mediante una combinación de las BC y BV (en el caso de semiconductores) o de los orbitales HOMO y LUMO (en el caso de compuesto molecular) con las bandas del propio **g-C₃N₄** con el fin de reducir la capacidad recombinante del mismo. Tradicionalmente, un elevado número de fotocatalizadores estructurados se han desarrollado mediante combinación de **g-C₃N₄** con semiconductores clásicos, como TiO₂, ZnS y CdS, y han sido ampliamente estudiados en aplicaciones de captura de CO₂ y/o producción de H₂. Sin embargo, como se ha señalado previamente, estos compuestos a menudo exhiben bajos rendimientos cuánticos debido a altas tasas de recombinación de cargas. En este contexto, la incorporación de complejos moleculares basados en metales de transición, con determinadas propiedades ópticas y redox, se postula como una alternativa ventajosa.

Los clústeres octaédricos de los grupos V y VI con halógenos constituyen una alternativa viable a los fotocatalizadores convencionales, ya que presentan absorciones desde el UV hasta al infrarrojo cercano (NIR). Concretamente, los clústeres del grupo VI se constituyen por unidades de [M₆X₈L₆]^a (donde M es metal como Mo o W; Xⁱ, ligando interno, como Cl, Br, I y L^a, ligando puente, que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica, tal como se ilustra en la figura 1.12) con una topología octaédrica, constituidas por 6 átomos metálicos interconectados mediante enlaces metal-metal. La unidad clúster, M₆X₈, contiene 24 electrones de valencia de la unidad clúster (VEC) deslocalizados que proporcionan propiedades magnéticas, ópticas y redox intrínsecas, lo que resulta altamente atractivo en aplicaciones en los ámbitos de la fotocatalisis, optoelectrónica y biomedicina, entre otros. Gracias a la deslocalización de los VEC, estos clústeres moleculares que presentan un tamaño desde amstrongs hasta escala nanométrica, exhiben una gran ventana de absorción desde el ultravioleta al visible, así como una gran ventana de emisión del rojo al infrarrojo cercano.^{48,49} Además, estos clústeres se encuadran en el marco de la química sostenible, ya que cumplen con los requisitos actuales del desarrollo de materiales de bajo costo, estables, debido principalmente a la abundancia natural de molibdeno.

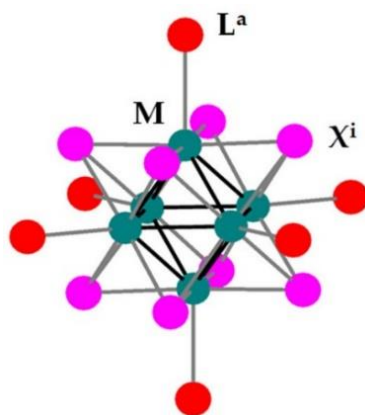


Figura 1.11: Representación general de la estructura de los cluster $[M_6X_8L_6]$. En azul, los átomos metálicos (M), en rosa, los ligandos internos o apuntados (X^i) y en rojo, los ligandos apicales o intercambiables (L^a).

El término “clúster” fue acuñado por F.A. Cotton en 1964 para describir los compuestos que contienen al menos un enlace directo metal-metal.⁵⁰ No obstante, el desarrollo de la química de estos materiales es mucho anterior. La primera síntesis fue reportada por Blomstrand en el año 1859,⁵¹ pero no fue hasta casi un siglo después, en el año 1945 cuando el grupo de C. Brosset realizó la primera caracterización estructural de estos compuestos.⁵² A principios de la década de los 80, se demostró primera vez las propiedades fotoluminiscentes de uno de estos materiales, concretamente del $[Mo_6Cl_8]Cl_6^{2-}$,⁵³ lo que resultó en un aumento del interés por la obtención de clústeres de M_6 con propiedades similares. Más recientemente, ciertas especies de estos clústeres han demostrado evidencias de su actividad fotocatalítica en la producción de H_2 ^{54,55,56} y en la captura de CO_2 ,^{57,58} lo que ha abierto nuevas posibilidades en sus aplicaciones catalíticas.

Si bien, todos los clústeres $[Mo_6X_8L_6]$ presentan propiedades de fotoluminiscencia, los que contienen yoduro $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ son los que muestran la mayores rendimientos cuánticos y tiempo de fosforescencia, en comparación a sus análogos de bromuro y especialmente cloruro, lo que resulta prometedor hacia sus aplicaciones fotocatalíticas estos clústeres.^{59,60,61,62} Además, se ha demostrado que la combinación de las unidades $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ con ligandos donantes de O fuertemente electronegativos (carboxilatos, fosfonatos, sulfonatos o nitratos) en posiciones apicales, aumentan enormemente las propiedades fotoluminiscentes de estos materiales. Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades fotofísicas, sus aplicaciones en transformaciones fotocatalíticas siguen siendo escasas. Dentro de contexto, en este trabajo se han seleccionado los clústeres $(TBA)_2[Mo_6I_8(CH_3COO)_6]$ (**MoAc**) y $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_6H_5COO)_6]$ (**MoBn**) por las buenas propiedades fotoluminiscentes (rendimientos cuánticos de emisión (Φ_{em}) de 0.48 y 0.62 respectivamente),⁶² y que contienen carboxilatos, que son ligandos estables, accesibles y sencillos, a diferencia de los carboxilatos fluorados o alcóxidos.

Mientras que, generalmente, los clústeres $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6]$ tienen una tendencia natural a la hidrólisis con la consiguiente formación de clústeres acuahidroxo, su hibridación con soportes lipofílicos y con características conductoras y fotoactivas, no solo mejoraría la estabilidad y recuperabilidad de clúster, sino que también permite que el soporte fotoactivo y el complejo funcionen de manera sinérgica para lograr una mejor transferencia de electrones y en consecuencia una mejora de las eficiencias catalíticas respecto de ambos.

Basándonos en todo lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es combinar las propiedades ópticas y redox de los clústeres de unidad $[\text{Mo}_6\text{I}_8]^{4+}$, **MoAc** y **MoBn**, con la capacidades electrónicas y catalíticas del **g-C₃N₄** y **g-C₃N₄-COOH**, con el fin de desarrollar híbridos con potenciales propiedades fotoelectrocatalíticas y actividades comparables o superiores a otros catalizadores actuales, en especial aplicados a dos de las reacciones más representativas en el campo de la química sostenible, como son la producción de H₂ y la captura de CO₂.

2. OBJETIVOS

Actualmente, existe una tendencia en el desarrollo de materiales sostenibles con usos relacionados en energía y eliminación de contaminantes para mejorar el bienestar social. Dentro de esta línea, este trabajo tiene como objetivo general el diseño y preparación de nuevos materiales híbridos y bien estructurados con aplicación fotocatalítica. Para ello, se plantean dos objetivos específicos:

O1. Diseño y desarrollo de los materiales híbridos (clúster@Polimero)

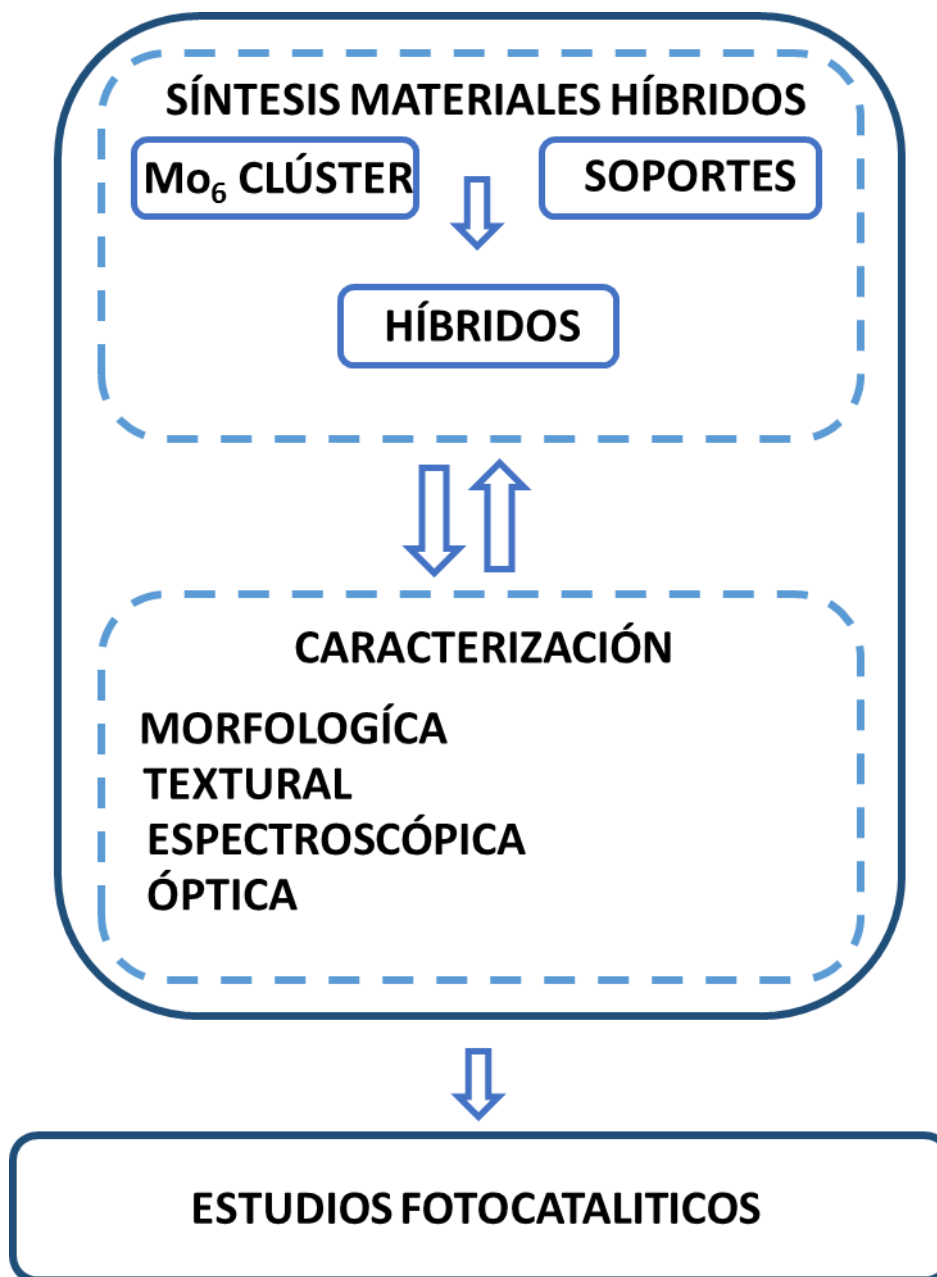
El primer objetivo refiere a la síntesis y caracterización de los materiales fotoactivos compuestos por polímeros basados en **g-C₃N₄** y clústeres hexametálicos de topología octaédrica y fotosensibles con fórmula general $A_2[M_6X_8L^a_6]$, siendo A un contra-catión, concretamente TBA; M un metal, en este trabajo se optó por molibdeno y L un ligando tanto orgánico como halógeno.

O2. Estudio de la fotorreducción catalítica de CO₂ y H₂O

El segundo objetivo hace referencia al estudio y evaluación de los diferentes materiales obtenidos en la fotorreducción catalítica de CO₂ y H₂O.

3. METODOLOGÍA

La metodología propuesta para el desarrollo de la presente Tesis de Fin de Máster se ilustra en el esquema 3.1.



Esquema 3.1: Bloques de Trabajo Propuestos

Los dos bloques principales del Esquema 1, marcados en azul oscuro, coinciden con los objetivos de la investigación y contienen las tareas asociadas al plan de trabajo y que se citan seguidamente:

B1. Diseño y desarrollo de los materiales híbridos (Clúster@Polimero)

El primer bloque integra la síntesis, caracterización de los materiales fotoactivos de estudio. Dicho objetivo se compone por cuatro tareas diferenciadas:

T1. Obtención de materiales clúster octaédricos de molibdeno

En esta tarea desarrollaremos clústeres de molibdeno hexanucleares con ioduros y carboxilatos con funcionalidades orgánicas. Con este fin, se optimizarán los procedimientos de síntesis en disolución y en estado sólido, tanto en condiciones atmosféricas como inertes, descritos en la bibliografía.

T2. Preparación de materiales basados en g-C₃N₄

Se determinarán los precursores idóneos y el procedimiento de síntesis para obtener nitruro de carbono gráfico (g-C₃N₄) con mayor rendimiento. Se tratará con oxidantes con el fin de incorporar nuevos grupos funcionales idóneos para la posterior inmovilización de clústeres metálicos e incorporar nuevas propiedades al material.

T3. Desarrollo de materiales Clúster@Polímero

En esta tarea se procederá a inmovilizar los clústeres moleculares obtenidos en T1 en los nitruros preparados en T2, mediante el uso de técnicas Schlenk, para obtener los híbridos nanoestructurados clúster@polímero.

T4. Caracterización y optimización de los materiales obtenidos

Se analizarán y caracterizarán todos los nuevos materiales obtenidos. Para ello se utilizarán técnicas espectroscópicas como RMN, IR, UV-VIS en disolución, UV-VIS RDS, FTIR y Raman, útiles para proporcionar información sobre los grupos funcionales presentes en los materiales. Asimismo, se emplearán técnicas analíticas, como AE para obtener información sobre la cantidad de elementos como C, H o N en las muestras, e ICP-AES para cuantificar la presencia de metal en los materiales. Se emplearán técnicas texturales y morfológicas, como SEM y DRX para evaluar la cristalinidad.

B2. Estudio de la fotorreducción catalítica de CO₂ y H₂O

Finalmente, el último de los objetivos refiere a la aplicación de los materiales obtenidos. La catálisis de la reacción se hará tanto de manera homogénea, en el caso de la evaluación de la actividad catalítica de los clústeres moleculares, como heterogénea, en el caso de los polímeros orgánicos y los materiales híbridos. El estudio consiste en el uso de energía lumínica dirigida a la fotorreducción catalítica de CO₂ y H₂O a productos de interés, tales como H₂, CH₄ y MeOH, su cuantificación cromatográfica y el análisis de la selectividad y conversión de las transformaciones implicadas.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. REACTIVOS, EQUIPOS Y TÉCNICAS GENERALES

Los reactivos comerciales usados en las diferentes síntesis fueron: Mo Polvo (99.95%, Alfa Aesa, Alemania), CsI (99.9%, Aldrich, USA), I₂ (99.8%, Aldrich, USA), (TBA)I (98%, Aldrich, USA), AgNO₃ (>99.8%, Aldrich, USA), NaOH (98%, Aldrich, Suecia), C₆H₅COOH (>99.5%, Aldrich, India), CH₃COOH (99.8%, Aldrich, Alemania), CH₃COONa (>99.9%, Aldrich, USA), Melamina (99%, Acros Organics, USA), HNO₃ (69%, PanReac AppliChem), TEOA (>98.5%, Fluka, Alemania), CO₂ (99.995%, Gasin, Portugal), Dodecano (>99%, Aldrich, USA). Por otra parte, los disolventes orgánicos se obtuvieron todos de forma comercial y se utilizaron sin tratamiento previo. Estos fueron: Etanol Absoluto (Scharlab, Grado Analisis, España), Acetona (Scharlab, Grado Reactivo, España), Diclorometano (Scharlab, Grado Analisis, España), Acetonitrilo (Scharlab, Grado HPLC, España). El agua ultrapura (mili-Q) se obtuvo mediante sistema de purificación de agua Milli-Q® EQ 7000 Tipo 1.

Los equipos y técnicas empleados en esta investigación se encuentran instalados en el ITQ y en el servicio de microscopia electrónica de la UPV. A continuación, se detallan las características de cada uno de ellos:

Las manipulaciones en caja seca para manipulación de materiales sensibles al aire se llevaron a mediante la caja seca MBraun de circulación continua que usa N₂ como gas de trabajo.

El análisis estructural de los compuestos moleculares obtenidos se realizó por resonancia magnética nuclear (RMN) en disolución. Esta técnica aprovecha las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos para estudiar la estructura y la composición de moléculas. Al aplicar un campo magnético y radio pulsos, los núcleos generan señales que revelan información sobre el entorno químico y la conectividad de los átomos en una muestra. Los espectros se registraron a 25 °C con un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz y un espectrómetro Bruker Neo400 Advance de 400 MHz. Los disolventes deuterados para la preparación de las muestras fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Los desplazamientos químicos (δ) de los núcleos de ¹H y ¹³C se expresan en partes por millón (ppm) respecto a TMS, utilizando como referencia la señal residual del disolvente no deuterado en el caso de los RMN de ¹H y las propia señal del carbono del disolvente deuterado para los RMN de ¹³C.⁶³ Las abreviaturas empleadas en la asignación de las señales son: s, singlete; d, doblete; t, triplete; c, cuadruplete; m, multiplete; dd, ara doble doblete; dt, doble triplete; td, triple doblete; tt, triple triplete; ddt, doble triplete; dtt, doble triple triplete; p, quintuplete; dq, doble cuadruplete y dp, doble quintuplete. Todos los espectros de RMN fueron analizados mediante el programa informático MestReNova.

El análisis químico de combustión es una técnica basada en el análisis de los gases producidos al quemar una muestra en condiciones controladas de oxígeno. A través de la medición de gases emitidos (N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2) se obtiene la proporción de elementos presentes en el combustible. Este análisis se llevó a cabo con un analizador Fisons EA 1108-CHNS-O (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.).

Los análisis de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es un método analítico que utiliza un plasma de alta temperatura para atomizar y excitar muestras líquidas, permitiendo la identificación y cuantificación de elementos presentes en la muestra a través del análisis de las emisiones de luz características de los átomos excitados. Esta técnica se usó para la cuantificación de Molibdeno atómico presente en las muestras. Previamente, los materiales sólidos se digirieron con agua regia a 180 °C durante 24 h en reflujo, y las soluciones resultantes se midieron en un espectrómetro Varian 715 (Palo Alto, CA, EE. UU.).

La espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica basada en la interacción de la radiación infrarroja con las moléculas, permitiendo la identificación de enlaces químicos y grupos funcionales presentes en una muestra. Al realizar mediciones de la absorbancia de la radiación infrarroja después de pasar a través de la muestra, se obtiene información sobre los grupos funcionales presentes. Los espectros se midieron en pastilla de KBr con un espectrómetro Nicolet 8700 Thermo (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). Las muestras se molieron con KBr seco en mortero de ágata y se prensaron al vacío. Los valores indicados se refieren $\nu_{\text{máx}}$ y se expresan en cm^{-1} . La posición de las señales se expresa como números de onda (cm^{-1}) y la intensidad mediante las abreviaturas: dd, muy débil; d, débil; m, media; m-d, débil-media y f, fuerte.

La espectroscopia Raman emplea la dispersión de luz para proporcionar información sobre la vibración y rotación de moléculas. Al irradiar una muestra con luz y medir las frecuencias desviadas de dispersión Raman, se obtiene un espectro característico que revela la composición química y la estructural de la muestra analizada. Los espectros se adquirieron a partir de materiales sólidos mediante un espectrómetro Renishaw "Reflex" (Wotton-under-Edge, Reino Unido) equipado con un microscopio óptico Olympus. La longitud de onda de excitación fue de 514 y 785 nm generada por un Ar^+ láser de iones. La potencia del láser en la muestra fue de 30 Mw y se tomaron un total de 10 a 40 adquisiciones.

La espectroscopia de masas mediante ionización por electrospray (ESI) es una técnica analítica que se utiliza para identificar y cuantificar las moléculas en una muestra midiendo las masas de sus componentes ionizados. La técnica facilita la separación de iones según su relación masa/carga para generar un espectro que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra. Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron por medio de un equipo XevoQTof-MS, que utiliza el

electrospray como técnica de ionización y un detector de tiempo de vuelo (Tof). Las muestras se disolvieron previamente en ACN grado UPLC y el voltaje de cono para generar el electrospray se estableció entre 5 y 30 V. Los datos obtenidos están expresados como relación masa/carga (m/z) y se trataron con el programa MassLynx.

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para estudiar la estructura cristalina de materiales. Se basa en la dispersión de los rayos X por los átomos en una red cristalina, lo que genera patrones de difracción que permiten determinar la disposición espacial de los átomos en la muestra. Los datos de difracción de rayos X de polvo de las muestras en polvo se adquirieron con el difractómetro PANalytical Cubix-Pro equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Este equipo empleaba radiación de rayos X monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$) y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. Utiliza una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm y la longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm. El difractograma de las muestras de polvo se obtuvo a temperatura ambiente en un rango de 2θ de 5–90°. Los difractogramas fueron analizados con el programa X'Pert HighScore Plus.

La espectroscopia UV-VIS utiliza radiación ultravioleta y visible para analizar la absorción y reflexión de la luz por sustancias, lo que revela información sobre sus estructuras. Los espectros de UV-VIS se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Varian Cary 50 UV-Vis de Agilent, lámpara de Xe como fuente de luz y un monocromador modelo Czerny-Turner de doble haz con cubetas de cuarzo de 10 × 10 mm. En el caso de los espectros de UV-VIS de reflectancia difusa (RDS) se obtuvieron en el rango de 200 a 1100 nm con un espectrofotómetro Varian Cary 5000.

La termogravimetría (TGA) es una técnica de análisis térmico que mide cambios en el peso de una muestra a medida que se calienta, lo que proporciona información sobre la descomposición, volatilidad y estabilidad térmica de materiales en diversas aplicaciones, desde química hasta ciencia de materiales. Los análisis se llevaron a cabo en un Netzsch TGA/STA 449 F3 dispositivo Júpiter; con una velocidad de calentamiento de 10°C en una corriente de aire de 100 mL/min hasta se alcanzó una temperatura de 500 °C.

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es una herramienta de microscopía que utiliza electrones en lugar de luz para obtener imágenes de alta resolución de superficies de muestras sólidas. Permite la observación detallada de la topografía y la composición de las muestras a escalas micro y nanométricas. La morfología y composición de los materiales se caracterizó mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) a través del servicio de microscopía electrónica de la UPV, a través de un ZEISS modelo ULTRA55 FESEM acoplado a un detector de rayos X de dispersión de energía (EDS) de Oxford Instruments.

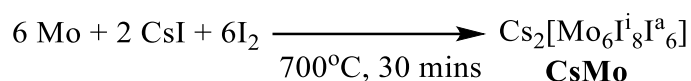
La determinación del área superficial por adsorción de N₂ es un método comúnmente utilizado para medir la superficie específica de materiales sólidos. Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno (N₂) en la superficie del material sólido a diferentes presiones, seguida de la aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular el área superficial específica. Las isothermas se registraron con un Micrometrics ASAP-2000 a una temperatura de -196 °C. Las muestras se trataron al vacío durante 24 horas antes de las mediciones de adsorción que se llevaron a cabo a una temperatura de 120 °C

Los experimentos de irradiación se realizaron con doble foco modelo Lightnincure Hamamatsu LC8, 800-200 nm, 150 W, equipado con una guía de luz de fibra óptica con un tamaño de punto de 1.0 cm de diámetro y situado a 1 cm del reactor.

Los productos gaseosos se controlaron mediante cromatografía de gases (GC) en el sistema Agilent 490 Micro GC equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y dos canales, uno compuesto por una columna MolSieve 5Å para analizar H₂, O₂, N₂ y CO, y otro con una columna Pore Plot Q para analizar el CO₂, CH₄ e hidrocarburos de cadena corta. Se tomó Ar como gas portador y el caudal se fijó en 5 mL min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector en la ejecución de GC fueron de 110 °C y 220°C, respectivamente, y el perfil de temperatura del horno isotérmico se estableció en 62°C con una presión de columna inicial de 15 psi. Por otra parte, los productos líquidos, CH₃OH, HCOOH y HCHO, se midieron mediante un cromatógrafo GC-FID Agilent 8860 con una columna Suprawax de 15mx0.32mm y un espesor de 0.15 µm con He como gas portador.

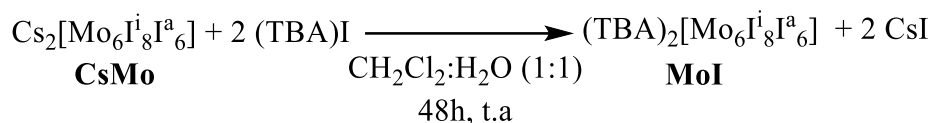
4.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

SÍNTESIS DEL Cs₂[Mo₆I₈I^a₆] Cs₂Mo₆I₁₄ (CsMo)



En un reactor de cuarzo que contenía Mo en polvo (0.2213 g, 2.307 mmol) y CsI (0.1098 g, 0.7656 mmol) se añadió I₂ (0.587 g, 2.313 mmol) bajo atmósfera seca e inerte y se selló a vacío. La mezcla resultante se calentó en un horno a 700°C durante 30 minutos con una rampa de 5°C/minuto y se dejó enfriar hasta t.a. con una rampa de 2°C/minuto. Atemperado el reactor, se homogeneizó por agitación y se volvió a introducir al horno. El proceso de calentamiento y homogeneización se repitió dos veces más. Finalmente, el producto se procesó por molienda obteniéndose el precursor **CsMo** (0.978 g, 98%) como un sólido de color teja.

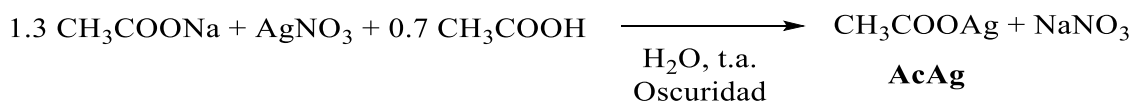
SÍNTESIS DEL (TBA)₂[Mo₆I₈I^a₆] (Mol)



En un matraz que contenía una disolución de (TBA)I (0.2631 g, 0.712 mmol) en una mezcla bifásica de CH₂Cl₂/H₂O (40 mL, 1:1 v/v) se añadió 1 (0.5072 g, 0.196 mmol). La mezcla resultante se dejó en agitación a t.a. durante 72h. Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción se procesó por decantación de la fase orgánica y se lavó con agua miliq. Finalmente, se eliminó el disolvente a vacío, obteniéndose el precursor **Mol** (0.5101 g, 93%) como un sólido rojo.

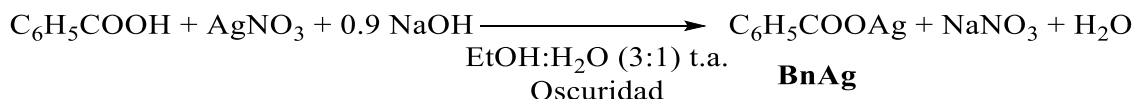
Datos de Caracterización de Mol: ¹H RMN (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 3.18 – 3.14 (m, 16H), 1.61 – 1.53 (m, 16H), 1.36-1.23 (m, 16H), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 24H). ¹³C RMN (101 MHz, DMSO) δ (ppm) 57.52 (s, C₁), 23.06 (s, C₂), 19.21 (s, C₃), 13.51 (s, C₄). UV-VIS (ACN) λ_{max} (nm): 483, 428, 349, 281. IR (KBr, cm⁻¹): 3443d (ancha), 2960f, 2926m, 2871m, 1473d, 1450d, 1376d, 1168dd, 1147dd, 1110dd, 1065dd, 1029dd, 920dd, 899dd, 880dd, 800dd, 738dd **Análisis elemental** (Mo₆I₁₄C₃₇H₇₂N₂) (%): Calculado: C (13.55), H (2.56), N (0.99); Encontrado: C (13.93), H (2.60), N (0.97).

SÍNTESIS DE CH₃COOAg

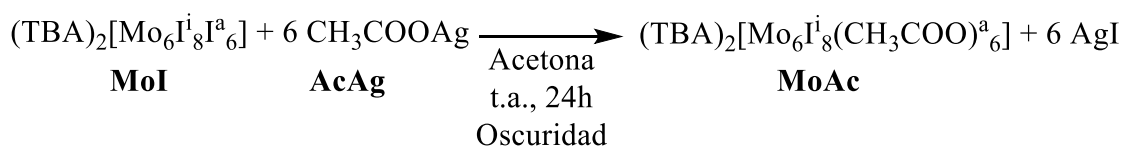


En ausencia de luz, se añadió sobre un matraz que contenía CH₃COONa (0.741 g, 9.0 mmol) en H₂O (8 mL), se añadió una disolución que contenía AgNO₃ (1.850 g, 6.9 mmol), CH₃COOH (0.308 g, 5.129 mmol) en H₂O (9 mL). Tras la adicción, la dispersión se filtró a vacío, se lavó con H₂O y se secó con Et₂O a vacío, para obtener la sal **AcAg** (1.085 g, 94%) como un polvo blanco.

SÍNTESIS DE C₆H₅COOAg

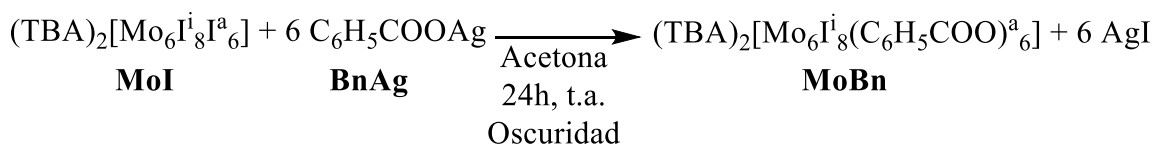


En ausencia de luz, sobre un matraz que contenía una disolución de AgNO₃ (0.8401g, 4.9 mmol) en EtOH:H₂O (3:1, 8 mL) se añadió gota a gota una disolución de C₆H₅COOH (0.599g, 4.9 mmol) en EtOH:H₂O (3:1, 12 mL) en presencia de NaOH aq. (0.9 equivalente). Terminada la adicción, el crudo se filtró vacío y se lavó con Et₂O, obteniéndose la sal de plata **BnAg** (1.079g, 96%) como un sólido blanco.

SÍNTESIS DE (TBA)₂[Mo₆I₈(CH₃COO)^a₆] (MoAc)

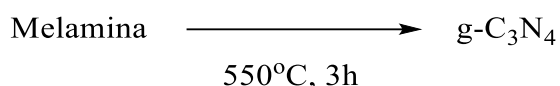
En un matraz que contenía una disolución de **MoI** (0.6433 g, 0.2267 mmol) en acetona (40 mL, 1:1 v/v), se añadió **AcAg** (0.2357 g, 1.4121 mmol). La mezcla resultante se cubrió con papel de aluminio y se dejó en agitación a t.a. durante 24h. Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción se procesó por eliminación del disolvente a vacío, redisolución en acetona y precipitación con Et₂O. Finalmente, se filtró a vacío obteniéndose el clúster **MoAc** (0.4399 g, 80%) como un sólido anaranjado.

Datos de Caracterización de MoAc: ¹H RMN (300 MHz, DMSO) δ (ppm): 3.21 – 3.09 (m, 16H), 1.77 (s, 16H), 1.64 – 1.48 (m, 16H), 1.31 (dd, J = 14.6, 7.3 Hz, 16H), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 24H). ¹³C RMN (75 MHz, DMSO) δ(ppm) 175.47 (s, C=O), 57.52 (s, C1), 24.73 (s, CH₃), 23.05 (s, C2), 19.21 (s, C3), 13.49 (s, C4). UV-VIS (ACN) λ_{max} (nm): 400, 349, 293. **Análisis elemental (Mo₆I₈C₄₄H₉₀N₂O₁₂) (%)**: Calculado: C (21.75), H (3.73), N (1.15); Encontrado: C (21.8), H (3.71), N (1.13). **Masa Exacta [Mo₆I₈(CH₃COO)^a₆]²⁻**: Calculada: 972.3754 m/z; Encontrada: 973.3148 m/z.

SÍNTESIS DE (TBA)₂[Mo₆I₈(C₆H₅COO)^a₆] (MoBn)

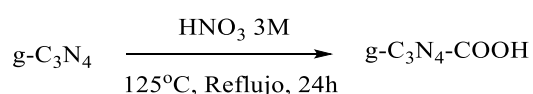
En un matraz que contenía una disolución de **MoI** (0.5072 g, 0.1787 mmol) en acetona (40 mL, 1:1 v/v) se añadió **BnAg** (0.2631 g, 1.1490 mmol). La mezcla resultante se cubrió con papel de aluminio y se dejó en agitación a t.a. durante 24h. Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción se procesó por eliminación del disolvente a vacío, redisolución en acetona y precipitación con Et₂O. Finalmente, se filtró a vacío obteniéndose el clúster **MoBn** (0.4429 g, 93%) como un sólido anaranjado.

Datos de Caracterización de MoBn: ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d) δ (ppm): 7.87-7.84 (m, 10H), 7.45-7.35 (m, 17H), 3.18 – 3.12 (m, 16H), 1.61 – 1.50 (m, 16H), 1.36-1.24 (m, 16H), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 24H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d) δ (ppm) 175.47 ((s), C=O), 136.22 (s, C_{Ar}), 130.30 (s, C_{Ar}), 128.91 (s, 2 C_{Ar}), 127.76 (s, 2 C_{Ar}), 57.52 (s, C1), 23.05 (s, C2), 19.21 (s, C3), 13.49 (s, C4). UV-VIS (ACN) λ_{max} (nm): 400, 349, 250. IR (KBr, cm⁻¹): 3443d (ancha), 2960f, 2926m, 2871m, 1627f, 1473d, 1450d, 1376d, 1325m, 1168dd, 1147dd, 1110dd, 1065dd, 1029dd, 920dd, 899dd, 880dd, 800dd, 738dd. **Análisis elemental (Mo₆I₈C₇₄H₁₀₂N₂O₁₂) (%)**: Calculado: C (31.71), H (3.67), N (1.00); Encontrado: C (30.66), H (3.76), N (1.07). **Masa Exacta [Mo₆I₈(C₆H₅COO)^a₆]²⁻**: Calculada: 972.3754 m/z; Encontrada: 973.3148 m/z.

SÍNTESIS DE g-C₃N₄

Un crisol que contiene Melamina (4.5637 g) se calentó hasta 550°C durante 3 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/minutos. Posteriormente el sólido se molió para obtener soporte **g-C₃N₄** (2.237 g, 49% peso) como un polvo amarillento.

Datos de Caracterización de g-C₃N₄: IR (KBr, cm⁻¹): 3190md (ancha), 1644f, 1561f, 1449f, 1408f, 1314f, 1249f, 806md. **Análisis elemental (%)**: N (60.02), C (34.31), H (1.87), O (3.80). **UV-VIS/RDS** λ (nm): 261, 369. Área Específica: 11.5275 m²·g⁻¹

SÍNTESIS DE g-C₃N₄-COOH

A un matraz que contiene una disolución acuosa de HNO₃ (3M, 40 mL) se añade **g-C₃N₄** (0.3998 g). El material se deja en agitación a 125°C durante 24h. Posteriormente se filtra a vacío el sólido y se lava hasta pH neutro con agua miliq. Finalmente se vuelve a filtrar a vacío, se dejó secar y se obtiene el soporte **g-C₃N₄-COOH** (0.2649 g, 656% en peso) como un sólido amarillo pálido.

Datos caracterización de g-C₃N₄-COOH: IR (KBr, cm⁻¹): 3190ff (ancha), 1644f, 1561f, 1449f, 1408f, 1314f, 1249f, 806md. **Análisis elemental**: N (50.46), C (27.74), H (2.58), O (19.19) **UV-VIS/RDS** λ (nm): 261, 369. Área Específica 27.7246 m²·g⁻¹

INMOVILIZACIÓN

Un matraz que contenía el soporte en 50 mL de acetona, se purgó en Ar durante 30 minutos. Una vez purgado, se dispersó el material mediante ultrasonidos durante 1h. A continuación, bajo atmosfera de Ar y mediante técnicas Schlenk, se añadió el clúster a inmovilizar. Transcurridas de 12 a 24h el material se filtró a vacío y se dejó secar.

SINTESIS DE MoAc@g-C₃N₄

El híbrido **MoAc@g-C₃N₄**, se obtuvo a partir de 15.4 mg de **MoAc** y 286.2 mg del soporte **g-C₃N₄**.

SINTESIS MoBn@g-C₃N₄

El híbrido **MoBn@g-C₃N₄**, se obtuvo a partir de 16.8 mg de **MoBn** y 283.9 mg del soporte **g-C₃N₄**.

SINTESIS DE MoAc@g-C₃N₄-COOH

El híbrido **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, se obtuvo a partir de 15.1 mg de **MoAc** y 285.2 mg del soporte **g-C₃N₄-COOH**.

SINTESIS DE MoBn@g-C₃N₄-COOH

El híbrido **MoBn@g-C₃N₄-COOH**, se obtuvo a partir de 16.3 mg de **MoBn** y 285.9 mg del soporte **g-C₃N₄-COOH**.

4.3. ESTUDIOS FOTOCATALÍTICAS: FOTOREDUCCIÓN DE CO₂ Y H₂O

Para las reacciones fotocatalíticas realizadas en presencia de una solución acuosa, el fotorreactor elegido fue un recipiente cilíndrico de Pyrex con un volumen total de 55 mL y 140 mm de diámetro, con entrada y salida con válvulas independientes equipadas con un manómetro para determinar la presión (figura 4.1). El fotorreactor se cargó con ACN (22.5 mL) y agua Milli-Q (1.25 ml). Posteriormente, se añadió TEOA (1.25 mL), como agente dador de electrones, y la especie catalítica (5 mg). Todo el sistema se purgó con un flujo de nitrógeno durante 10 min y, seguidamente con durante 3 minutos con CO₂. Finalmente se cargó hasta una presión de 0.5 bar de CO₂ y, se mantuvo el reactor durante 24h, con agitación magnética, bajo irradiación lumínica, con una distancia a la fuente de luz de 1.00 cm.

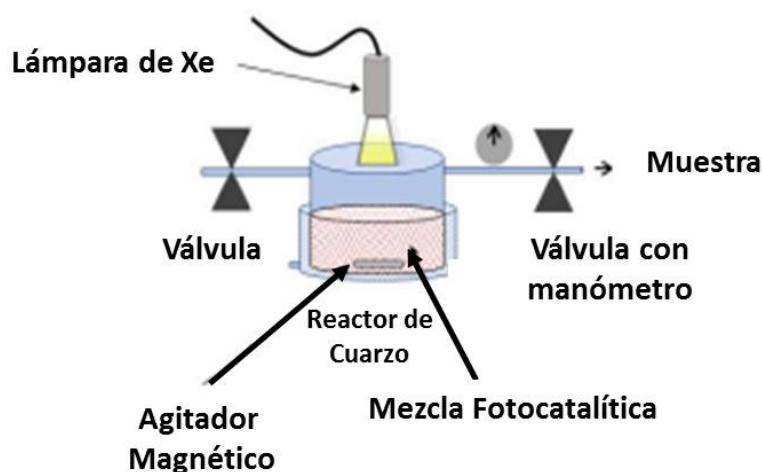


Figura 4.1: Esquema de montaje del sistema catalítico

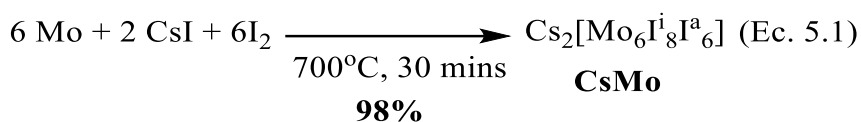
Transcurrido el tiempo de reacción, el sistema se sometió a US en modo *desgasificar* durante 15 minutos y se extrajo muestra de la fase gaseosa (200 μ L) con una jeringa Samplelock Hamilton. Los gases producidos se determinaron mediante cromatografía de gases (GC). Se usó el área del pico del producto para calcular a los micromoles producidos, a partir de la ley de los gases ideales ($n = PV/RT$). Tras la determinación de los productos gaseosos, el reactor se sometió a un baño de hielo y se purgó durante 15 minutos con N₂. La mezcla de reacción se enrasó hasta 10 mL en un matraz aforado en presencia de dodecano como patrón interno (333 μ L). La mezcla se filtró y se llevó a un vial para analizar la cantidad de productos líquidos formado por GC. Los micromoles de MeOH se calcularon por medio de las áreas obtenidas en el cromatograma y una calibración de patrón interno realizada previamente (anexo, figura A-12). Las características de los equipos usado en la determinación se pueden ver en la sección 4.1.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN

La obtención de los materiales clúster objeto de este trabajo, **MoAc** ((TBA)₂[Mo₆I₈(CH₃COO)^a₆]) y **MoBn** ((TBA)₂[Mo₆I₈(C₆H₅COO)^a₆]), se llevó a cabo secuencialmente mediante técnicas de síntesis de estado sólido y en disolución.

En una primera etapa, se abordó la preparación del precursor **CsMo** (Cs₂[Mo₆I₈I^a₆]) a partir de cantidades estequiométricas de sus precursores (Ecuación 5.1). Es conveniente destacar, que este procedimiento, descrito por Meyer *et al.*,⁶⁴ es ventajoso, ya que permite obtener el clúster molecular en una etapa, cuando los procedimientos tradicionales se hacen en dos etapas para, en primer lugar, proporcionar un material clúster polimérico (de fórmula simplificada MoI₂) mediante síntesis en estado sólido y, seguidamente, una el **CsMo** molecular a través de una reacción de escisión.⁶⁵



El material se identificó mediante DRX en polvo (figura 5.1) y su difractograma se comparó con el simulado obtenido mediante rayos X en monocristal y cristalizado en el grupo espacial trigonal P-31c.⁶⁵ La comparación por posición de las señales confirmó la naturaleza del material. Debido al método de identificación la caracterización se realizó únicamente por la posición de las señales.

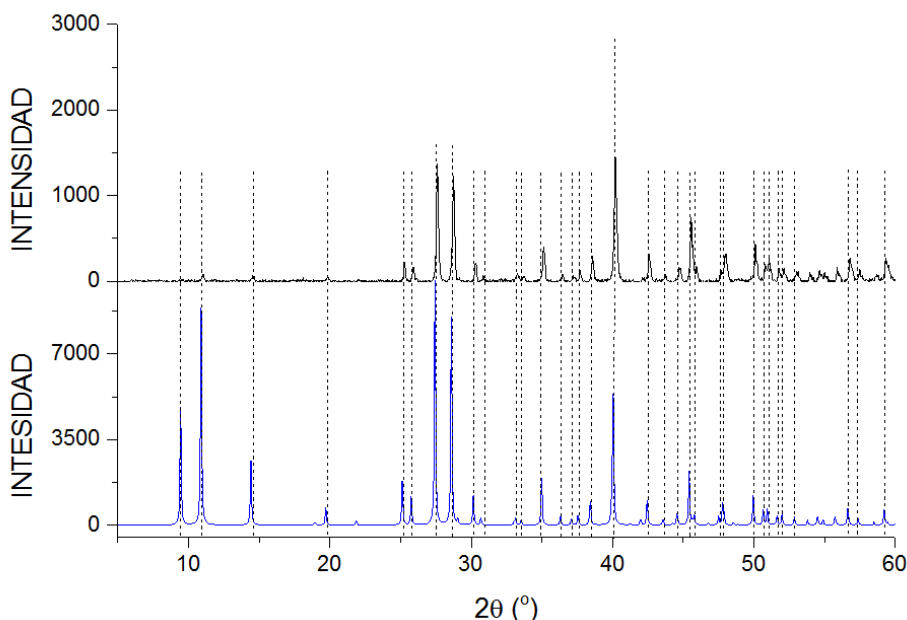
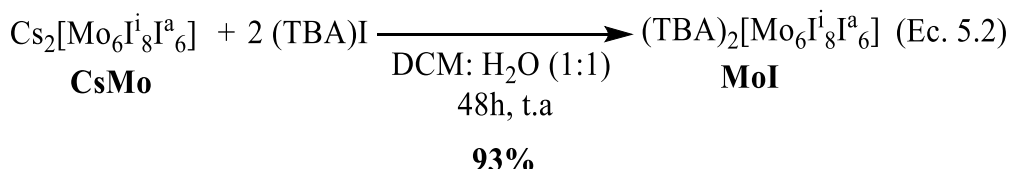


Figura 5.1: DRX en polvo del clúster, CsMo. En negro, registrado en el laboratorio; en azul, descrito por Cordier *et al.*⁶⁵

La segunda etapa de síntesis consistió en una reacción de intercambio iónico. Concretamente, una metátesis de Cs⁺ por TBA⁺, para proporcionar el clúster (TBA)₂[Mo₆I₈I^a₆] (**Mol**) (Ecuación 5.2). El procedimiento a seguir se basó en el descrito por Cordier *et al.*,⁶⁵ pero se reemplazó el medio de acetona por una mezcla bifásica de DCM y H₂O. Este cambio de medio favorece el intercambio por desplazamiento de las especies formadas. El yoduro de cesio permanece en la fase acuosa mientras que el **Mol** se desplaza a la fase orgánica. Esto logró mejorar el rendimiento de la reacción respecto al reportado en la literatura, que aumentó de un 70% al 98%.



La caracterización de este producto se realizó principalmente por DRX y por RMN de ¹H. El análisis por DRX en polvo (figura 5.2) mostró una elevada cristalinidad del material, además, al comparar con el difractograma simulado a partir de los resultados de rayos X en monocristal descrito en la literatura⁶⁵ se observa que la posición de las señales coincide, lo que indica que este material cristalizó en el grupo P21/n perteneciente al sistema monoclinico

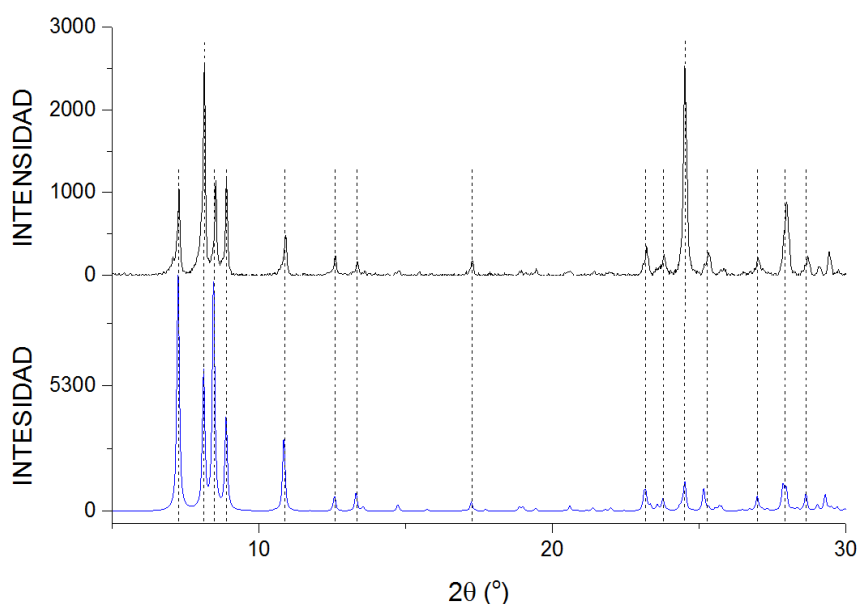
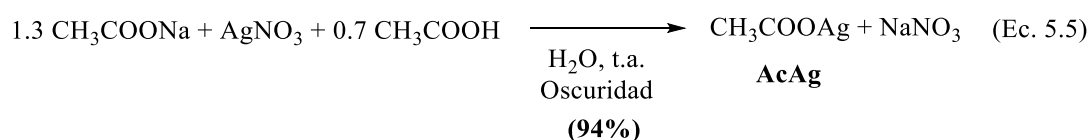


Figura 5.2: DRX en polvo del clúster **Mol**. En negro, el registrado en el laboratorio; en azul, simulado a partir de los resultados de rayos X en monocristal descrito por Cordier *et al.*⁶⁵

La identificación de RMN de ¹H llevada a cabo para el clúster **Mol** confirmó que el intercambio iónico fue satisfactorio. El espectro (figura 5.3) muestra las señales correspondientes a la cadena alquílica del TBA.

sospechó que el problema radicaba en la adición de NaOH, que favorecía la formación de plata metálica. Se retomó el procedimiento original, pero se optó por invertir el orden de adición de los reactivos. Esta modificación tiene como fin evitar que la disolución con que el AgNO₃ estuviera presente en un medio con exceso de NaOH. Esto mejoró el rendimiento y la pureza del producto, aunque aún presentaba trazas marrones correspondientes a la formación de plata metálica. Finalmente, se optimizó el tiempo de reacción, al filtrar inmediatamente después de agregar la disolución con NaOH. Esto permitió obtener sales de plata del ácido benzoico de color blanco característico, de elevada pureza y con un rendimiento del 96%.

Por otro lado, la obtención de la sal de plata del ácido acético, se basó en el procedimiento descrito por Stromnova⁶⁷, a partir de acetato de sodio como precursor y evitar así el uso de NaOH (ecuación 5.5). La reacción transcurrió satisfactoriamente con un rendimiento del 94%.



El intercambio de ioduros apicales en **MoI** por ligandos benzoatos para proporcionar **MoBn** se intentó en primer lugar, en medio de diclorometano, tal como se describe en la literatura.⁶² Al analizar el producto obtenido por RMN (Figura 5.4), se observó que la integración de la región aromática no correspondía con el número de protones esperados, presentado una integración de 19.5 protones en vez de 30. Además, se presentaba como múltiples grupos de señales (indicados en rojo, en la Figura 5.4). Estas múltiples señales sugerían que la sustitución de ioduros por acetatos lo que resultó en especies clúster con sustitución parcial de ligandos ioduro por carboxilatos.

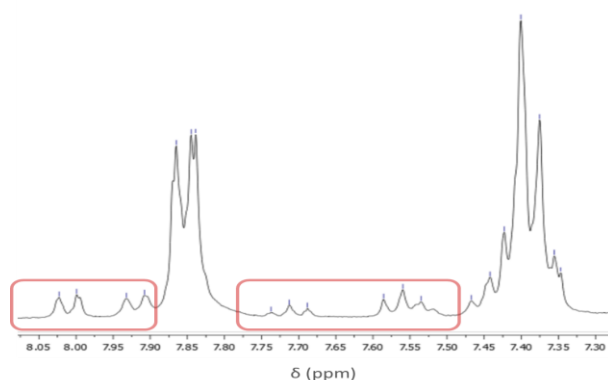


Figura 5.4: Zona aromática ¹H RMN compuesto **MoBn** con susstitución asimétrica. En rojo las señales que demuestran la asimetría.

La técnica de ESI-MS confirmó la existían núcleos con sustitución parcial por cloruros. En el espectro representado en la Figura 5.5, se pueden distinguir tres señales que hacen referencia a tres sustituciones diferentes: una primera señal centrada 1072.35.39 *m/z* asociada al anión [Mo₆I₈(C₆H₅COO)₄Cl₂]²⁻ (enmarcada en rojo), otra a 1116.3821 *m/z* que

representa el anión $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5\text{Cl}]^{2-}$ (verde) y la señal 1158.9265 m/z que se corresponde al núcleo aniónico buscado, el anión $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6]^{2-}$ (azul).

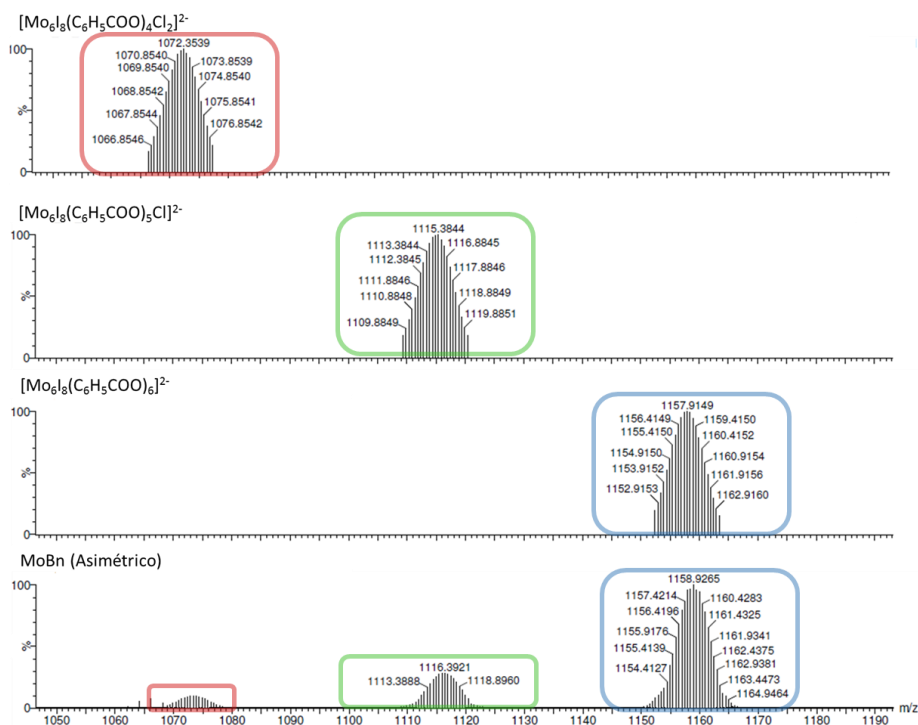


Figura 5.5: Espectros simulados y experimentales de **MoBn**. De arriba a bajo, señales simuladas de las especies $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5\text{Cl}]^{2-}$ y $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6]^{2-}$, espectro experimental adquirido en en ACN en modo negativo para **MoBn** sintetizado en DCM.

La presencia de los cloruros se atribuyó a trazas HCl que podría estar presentes en el diclorometano, por lo tanto, se procedió a realizar el intercambio de ligandos sustituyendo este solvente por acetona. Con este cambio, se logró obtener el producto deseado con un rendimiento del 93%, lo cual supera el rendimiento descrito en la bibliografía.

La presencia de los cloruros se atribuyó a trazas HCl presente en el diclorometano, por lo tanto, se procedió a realizar el intercambio de ligandos sustituyendo este solvente por acetona, que está libre de haluros. Con este cambio, se logró obtener el producto deseado con un rendimiento del 93%, que supera el descrito en la bibliografía. La pureza de este producto se confirmó por ESI-MS (Ver figura A-7 en el anexo).

La síntesis del clúster con acetatos (**MoAc**), ec. 5.3, se llevó también en medio de acetona lo que condujo a resultados con rendimientos mejorados respecto los descritos, de 40% a 80%. Los dos clústeres funcionalizados (**MoAc** y **MoBn**) se caracterizaron mediante DRX, para determinar la cristalinidad de los materiales. Para el caso del **MoAc** (Figura 5.6) al comparar con el difractograma simulado a partir de los resultados de rayos X en monocristal, se puede apreciar que ambos presentan la misma posición de señales, por lo tanto, este material, **MoAc**, cristalizó en un grupo espacial $P 2_1/n$.⁶²

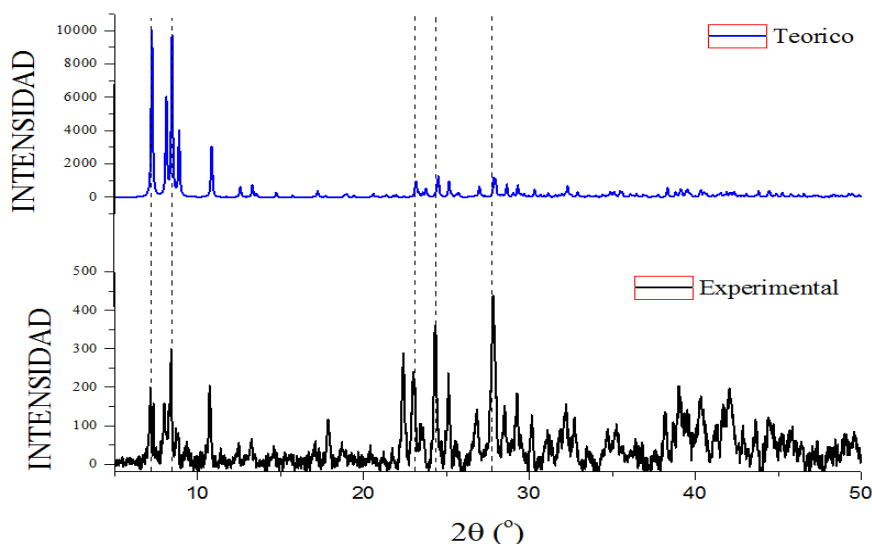


Figura 5.6: DRX en polvo del clúster **MoAc**. En negro, el registrado en el laboratorio; en azul, simulado a partir de los resultados de rayos X en monocristal descrito por Sokolov et al.⁶²

Por otra parte, en el caso del **MoBn** el difractograma no coincidió con el descrito en la bibliografía, según se ilustra en la Figura 5.7. Esta diferencia se atribuye a que el material cristalizó en acetona, en lugar de diclorometano, que aparece como molécula de cristalización en la estructura descrita para $(TBA)_2[Mo_6I_8(C_6H_5COO)_6] \cdot 2CH_2Cl_2$.

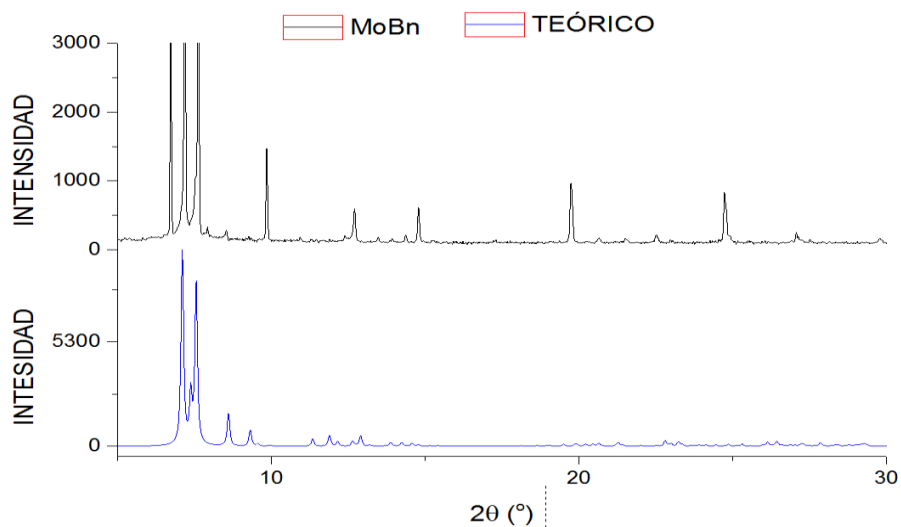


Figura 5.7: DRX en polvo del clúster **MoBn**. En negro, el registrado en el laboratorio; en azul, simulado a partir de los resultados de rayos X en monocristal descrito por Sokolov et al.⁶²

Para llevar a cabo el análisis morfológico de los materiales, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). La figura 5.8 presenta las imágenes resultantes de esta técnica. Es evidente, al observar las imágenes, que tanto los clústeres **MoAc** (a la izquierda) como los **MoBn** (a la derecha) muestran una notable tendencia a adoptar una forma cúbica o de cuboide, lo que respalda la cristalinidad reportada mediante RDX.

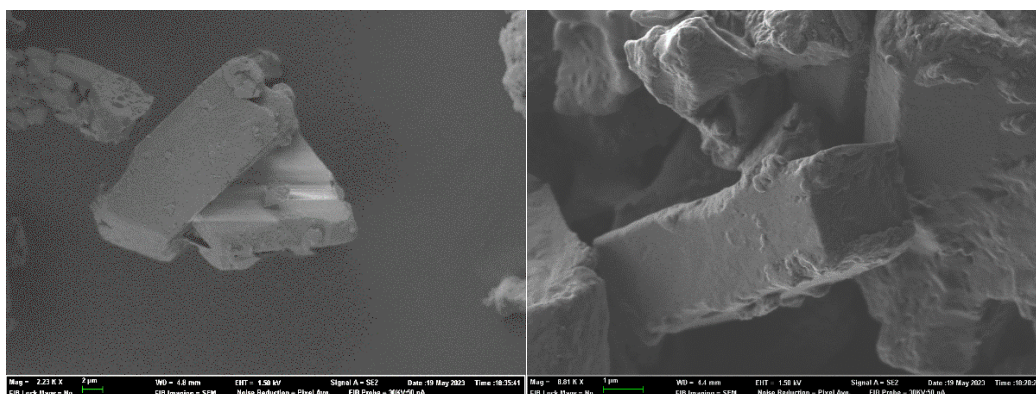


Figura 5.8: Imágenes obtenidas por espectroscopia electrónica de barrido. Izquierda, **MoAc**; Derecha, **MoBn**.

Mediante la técnica de RMN de ^1H , se logró confirmar de manera concluyente la incorporación de los ligandos carboxilatos en la unidad clúster $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Esta confirmación se basa en una comparación directa con el espectro obtenido para el producto **MoI** (figura 5.3) como referencia. En el caso del **MoAc** (ver Figura 5.9), se observa que las señales presentes en el espectro son coherentes con las que se encuentran en el caso del precursor de yodo, **MoI** (resaltado en rojo), lo que confirma la presencia del contracátion TBA^+ . Paralelamente, también se aprecia una nueva señal singlete en el espectro del **MoAc**, la cual corresponde a los ligandos acetatos (indicados en azul). Esta evidencia respalda de manera sólida la incorporación exitosa de los ligandos carboxilatos en la unidad clúster hexametálica.

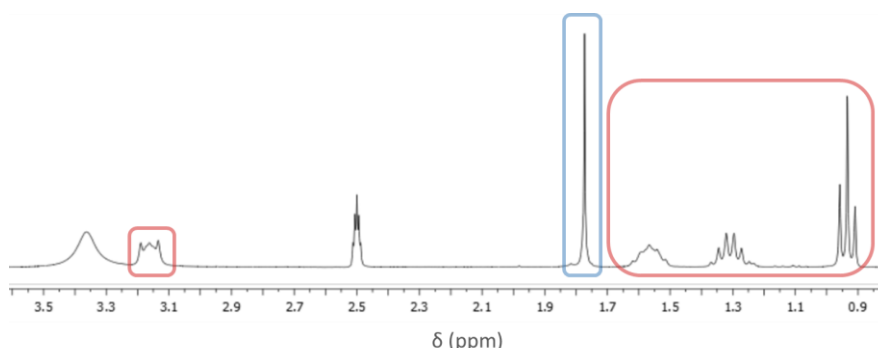


Figura 5.9: RMN del clúster **MoAc** en DMSO-d_6 a 300 MHz. En rojo las señales correspondientes al TBA^+ y en azul las de los ligandos acetatos. Las señales restantes pertenecen al disolvente.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **MoBn** (Figura 5.10), también se muestran las señales correspondientes al TBA (enmarcados en rojo) sumadas a las de los ligandos benzoato (en azul), que se encuentran en la zona aromática. En este caso, en comparación con el espectro del **MoBn** obtenido en medio de diclorometano (mostrado en la figura 5.4) la zona de protones aromáticos se muestra limpia y únicamente con dos agrupaciones de señales que se corresponden a los seis ligandos benzoato en la unidad $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$. Cabe indicar que la integración de los átomos de H de los ligandos, relativa a los del TBA, presenta una diferencia en $2/3$ H. Esto se observa solo en la zona de los ligandos y se atribuye a efectos magnéticos del metal.

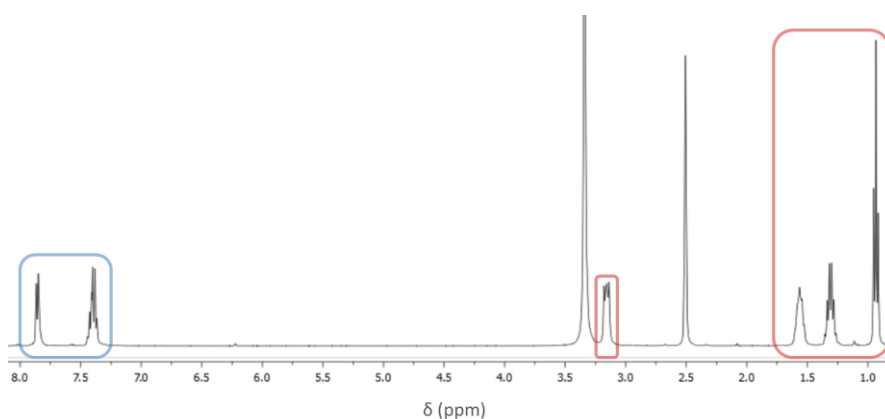


Figura 5.10: RMN del clúster **MoBn** en DMSO- d_6 a 300 MHz. En rojo las señales correspondientes al TBA⁺ y en azul las de los ligandos bezoatos. Las señales restantes pertenecen al disolvente.

Un método eficaz que permitió confirmar de la sustitución de los ligandos ioduro por los ligandos carboxilatos es mediante FTIR. En la figura 5.11 se superponen los espectros adquiridos para **MoBn** (en azul) con el precursor **Mol** (en negro).

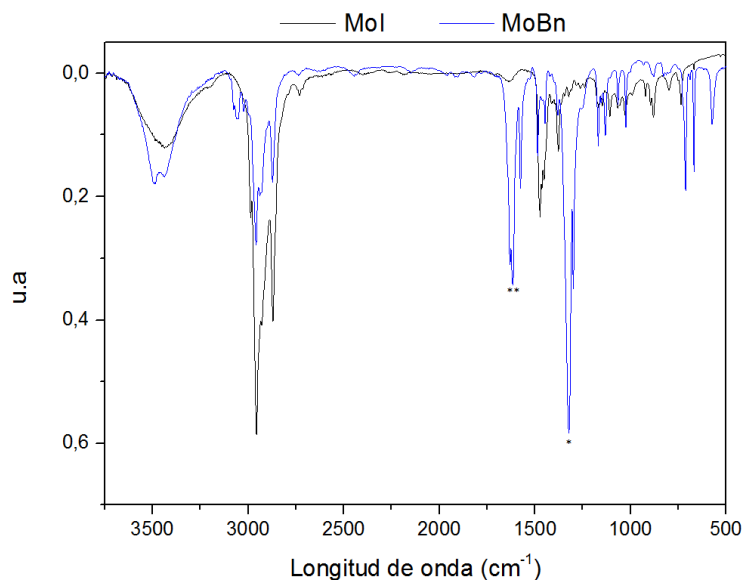


Figura 5.11: Comparación de los espectros de FTIR. En negro, **Mol**; en azul, **MoBn**.

La observación clave en el espectro de **MoBn** es que, a diferencia de en el **Mol**, aparecen dos señales nuevas, a 1627 cm^{-1} (**, Figura 5.11) y a 1325 cm^{-1} (*, Figura 5.11), que corresponden a las bandas de tensión C=O y C-O, respectivamente. Estas nuevas señales confirman de manera concluyente la sustitución de los ligandos por acetatos en la estructura del clúster. Además, el resto de las señales coinciden con las presentes en el precursor **Mol**, lo que ratifica que el contracción de TBA⁺ sigue presente.

Los materiales obtenidos se sometieron a un análisis termogravimétrico para investigar su estabilidad térmica y las transiciones de pérdida de masa. En las curvas termogravimétricas de los clústeres de **MoAc** y **MoBn**, que se muestran en las figuras 5.12 y 5.13, respectivamente, se pueden identificar dos zonas claramente diferenciadas. Una primera zona que se extiende desde aproximadamente 200 °C hasta alrededor de

325 °C (enmarcada en rojo) que representa la pérdida de los componentes más volátiles del clúster, que incluyen los ligandos y la contracción orgánica en forma de CO₂ y NO_x. En una segunda zona de las curvas termogravimétricas, entre 350-400 °C hasta los 450-500 °C (enmarcado en azul), se produce una segunda pérdida de masa, que se atribuye a la eliminación de los ligandos de yodo en forma de I₂ u otros yoduros. Cabe señalar que el análisis termogravimétrico del **MoBn** sustituido de manera parcial reveló curvas termogravimétricas diferentes en ambas zonas de los espectros, en concordancia con la diferente naturaleza del material obtenido.

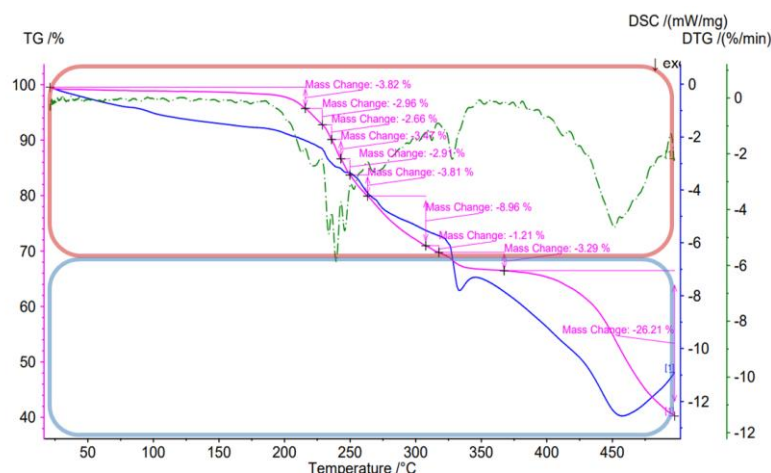


Figura 5.12: Diagrama termogravimétrico obtenido para **MoAc**. En rojo la zona de pérdida de compuestos orgánicos y en azul la zona de pérdida de los ligandos yoduro.

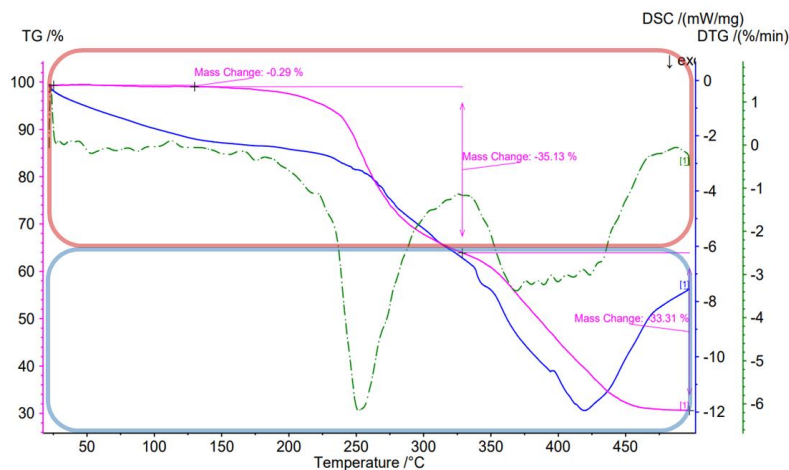


Figura 5.13: Diagrama termogravimétrico obtenido para **MoBn**. En rojo, la zona de pérdida de compuestos orgánicos; en azul, la zona de pérdida de los ligandos yoduro.

Los materiales cristalinos se caracterizaron mediante UV-VIS en ACN (figura 5.14). La absorción de los complejos en $\lambda > 320$ nm se puede asignar a las transiciones metal-metal (de tipo d-d) y metal-ligando centradas en la unidad $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ y a las transiciones que involucran orbitales localizados en la unidad clúster y los ligandos apicales, según los estudios teóricos realizados para sistemas $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}^a\}]^{2-}$ ($\text{X}^i = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L}^a = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$).⁶⁸ La asignación por debajo de 300 nm no se ha descrito de manera general para estos clústeres, pero estudios computacionales recientes descritos para compuestos

$[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_6]^{2-}$,⁶⁹ que describen transiciones a 300 nm de tipo M-M y M-halógeno. El desplazamiento batocromico en el caso del clúster **MoI**, se debe a efecto de átomo pesado de los ligandos apuntados yoduro.⁷⁰

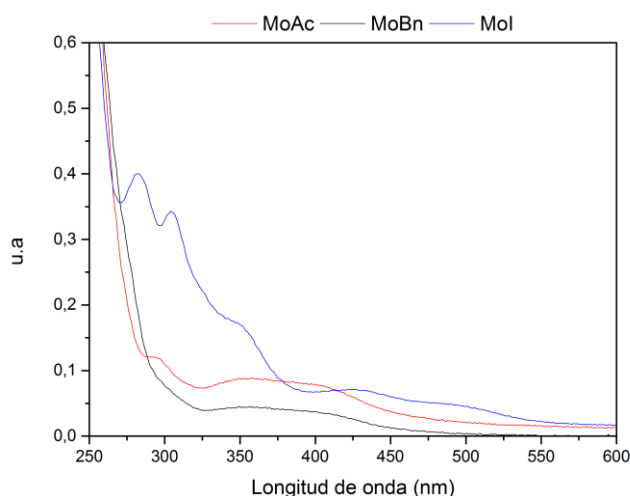


Figura 5.14: Espectros de absorción rango UV-VIS en disolución (ACN) de los compuestos **MoBn** (negro) y **MoAc** (rojo), **MoI** (azul) Ampliación en zona de transiciones d-d características del clúster.

A través de los espectros de absorción es posible calcular el valor de E_g y posición del estado excitado del clúster. Estos cálculos son importantes, ya que el valor de E_g se relaciona con la capacidad de absorción. Valores altos de este parámetro indican que se necesitan radiaciones energéticas, es decir hacia valores de UV, para excitar a los compuestos. En cambio, valores más pequeños están relacionados con una absorción de los materiales en el visible. Situar y conocer las posiciones de los estados energéticos ayudaría a evaluar la capacidad de los materiales en la fotorreducción de CO_2 y generación de H_2 , además de permitir una propuesta de un mecanismo de transferencia electrónica entre el clúster y el soporte.

La energía del estado singulete excitado ($E(S_1)$) se calculó a partir del nivel de energía del estado fundamental singulete ($E(S_0)$) del clúster al que se le suma la energía de la luz absorbida, según la ecuación 5.6.

$$E(S_1) = E(S_0) + E_g \quad (\text{Ec. 5.6})$$

La energía del estado S_0 se obtuvo a partir de los valores de potencial de inicio de absorción E_{onset} obtenidos de los voltamperogramas cíclicos disponibles en la literatura para ambos compuestos. El valor de E_g se determinó a partir del valor de λ_{onset} , mediante la relación de Plank-Einstein (ec. 5.7), donde h es la constante de Plank y c la velocidad de la luz.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{onset}}} \quad (\text{Ec. 5.7})$$

El parámetro λ_{onset} se define como la intersección con el eje x de una línea tangente en el punto de inflexión para la transición de absorción de más relevante. En el gráfico 5.15, se puede ver la extrapolación lineal a la línea base de los espectros de RDS (figura A-8, anexo) para la obtención de dicho valor.

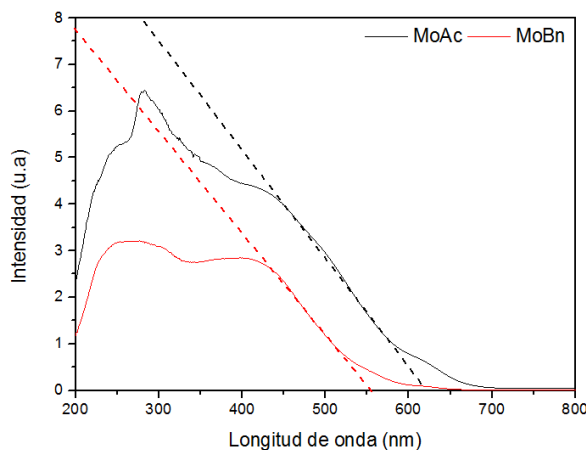


Figura 5.15: Extrapolación a la línea base de la absorción más relevante de los materiales **MoAc** (negro) y **MoBn** (rojo)

En la Tabla 5.1 se muestra los valores de las energías de los estados S_0 y S_1 , así como el valor de E_g para ambos materiales.

Tabla 5.1: Características optoelectrónicas de los materiales **MoAc** y **MoBn**

MATERIAL	λ_{onset} (nm)	E_g (V vs NHE)	$E(S_0)$ (V vs NHE)	$E(S_1)$ (V vs NHE)
MoAc	621	2.00	0.69	-1.41
MoBn	552	2.25	0.70	-1.55

Los valores que se obtienen son ligeramente diferentes a los descritos para este tipo de clústeres. El grupo de Sokolov *et al.* reportó un E_g para una familia de clústeres $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ con carboxilatos, situado entre 2.45 y 2.60 V.⁶² Estos autores obtuvieron los valores E_g a través de la diferencia entre los potenciales redox, E_{ox} y E_{red} . El problema de esta interpretación, es que tanto la especie reducida como la oxidada no tienen por qué corresponderse con las especies en el estado fundamental y/o excitado. En este trabajo se toma, el potencial E_{onset} , que implica el inicio de la oxidación, mientras el potencial de E_{ox} , es determinado electroquímicamente que corresponde a un potencial medio, y por lo tanto se encuentra a potenciales más altos. Por otra parte, Feliz *et al.* reportó un valor diferente (3.15 eV) para la especie **MoAc**.⁵⁶ A diferencia del otro grupo, aquí el valor de E_g se obtuvo a través del espectro de absorción, al igual que en este trabajo. Sin embargo, la forma de obtener el espectro es diferente. En este trabajo, se obtuvo mediante DRS, es decir a partir de la muestra sólida, mientras que en el caso del trabajo de Feliz *et al.* se obtuvo a través del espectro en disolución. Al hacerse en disolución se pueden establecer interacciones entre el disolvente con las especies excitadas o en el

estado fundamental. En general, la determinación del E_g sigue siendo objeto de discrepancias.

La figura 5.16 representa el posicionamiento energético de S_1 frente a las transformaciones de interés que, como tal, garantizaría la fotorreducción de las moléculas de CO_2 y H^+ , ya que los valores de reducción de estas especies se encuentran dentro del E_g de estos materiales. Sin embargo, no podrían llevar a cabo la fotooxidación de agua, en el caso de que la disociación del agua tuviera lugar.

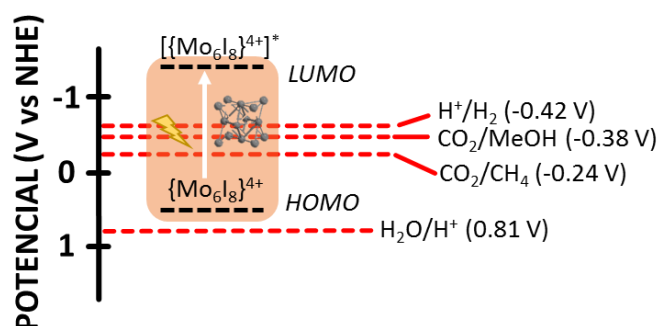


Figura 5.16: Estructura de los soportes sintetizados. Derecha, $g\text{-C}_3\text{N}_4$; Izquierda, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$.

Como se ha comentado en la introducción, los clústeres de molibdeno octaédricos con halógenos han demostrado tener buenas prestaciones en el campo de la catálisis. Sin embargo, la posibilidad de descomposición parcial del clúster por efecto de la radiación en condiciones homogéneas y en disolventes acuosos, convierte a estos catalizadores poco recuperables y atractivos desde el punto de vista económico y medioambiental, por lo que es conveniente heterogenizarlos y utilizar disolventes compatibles para mantener las propiedades de los clústeres. En este contexto, se ha seleccionado los materiales basados en $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (figura 5.17) para ser usados como soportes orgánicos capaces de mantener la integridad de los clústeres moleculares. Estos polímeros, dentro del marco de la química sostenible, destacan por presentar una fácil preparación en un paso a partir de precursores ricos en nitrógenos abundantes en la tierra. Además, presentan cargas electroestáticas y grupos aromáticos capaces de inmovilizar moléculas mediante interacciones supramoleculares que los hacen una opción viable para desarrollar híbridos. Dentro de estos materiales, el $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$ posee la ventaja de presentar grupos carboxilatos superficiales, lo que mejoraría de manera positiva la inmovilización al ofrecer más puntos de anclaje.

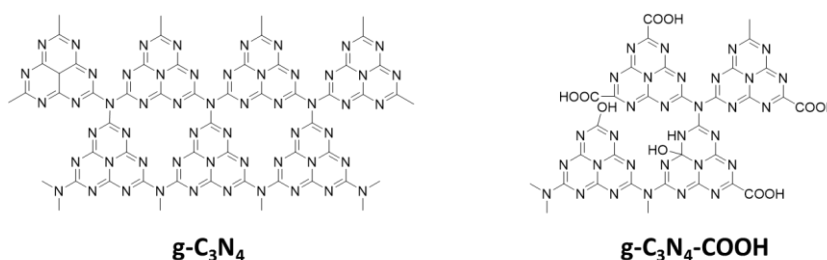


Figura 5.17: Estructura de los soportes sintetizados. Derecha, $g\text{-C}_3\text{N}_4$; Izquierda, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$.

El procedimiento propuesto para la síntesis del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ consiste en una polimerización térmica de melamina al aire (figura 5.18), que se basa en una reacción de condensación a elevada temperatura. Lo ventajoso de este método de síntesis frente a otros, es que los procedimientos de calcinación son simples, en una etapa, y altamente reproducibles, además de permitir controlar el área específica del material a través de la temperatura de calcinación. Concretamente, se escogió la opción de $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, tal como se describe en el artículo de Zang,⁷¹ ya que transmiten buenos valores de área en comparación con otras síntesis a temperaturas diferentes. En una vía alternativa, se probó a partir de urea, sin embargo, se produjeron 3 mg de polímero por gramo de urea, lo que resulta poco ventajoso ya que se requiere mucho más material de partida para obtener la misma cantidad de polímero.

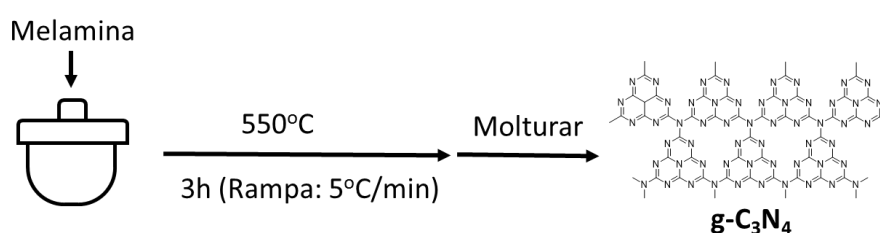


Figura 5.18: Esquema obtención del soporte polimérico $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

El soporte obtenido se oxidó (figura 5.19) para conseguir un mayor número de grupos carboxilatos en la superficie. Esta modificación se realiza mediante una oxidación con ácido nítrico concentrado siguiendo el procedimiento descrito por Wu *et al.*,⁷² pero concentración notablemente menor (3 M) frente a la descrita por estos autores (5 M). Este tratamiento conlleva la formación de los grupos carboxilatos en la superficie del material mediante la ruptura de las láminas de la superficie. Por lo tanto, a mayor concentración, más agresivo es el tratamiento y menor cantidad de material laminar se produce en peso. Alternativamente, se llevó a cabo un tratamiento de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con HNO_3 5M y que el análisis elemental respaldó que no se produce un aumento significativo en el porcentaje de oxígeno. Sumado a esto, los valores de área obtenidos para el material oxidado con el ácido de concentración más baja son similares a los reportados por tratamientos con HNO_3 más agresivos.⁴¹ Es por estas razones, que resulta más conveniente usar el método de 3M.

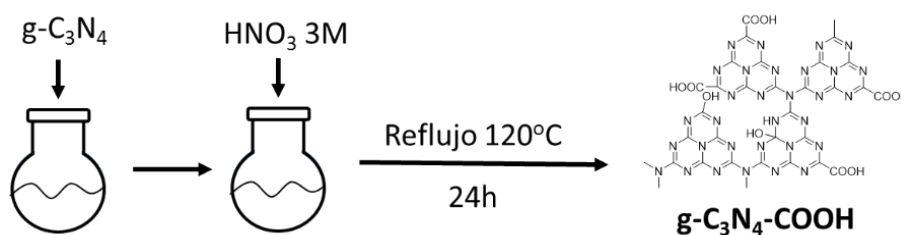


Figura 5.19: Esquema obtención del soporte polimérico $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{COOH}$

Se utilizó DRX en polvo para investigar la estructura cristalina de los dos materiales gráfenicos obtenidos. En el difractograma de ambos productos (Figura 5.20) Se pueden observar cuatro señales diferentes. La señal más intensa, situada a $2\theta = 27.3^\circ$, se corresponde al plano cristalino (002) que se adscribe al apilamiento interplanar de los anillos aromáticos conjugados. El segundo pico característico, situado a 12.8° , se corresponde al plano (100) y se atribuye a la repetición de anillos de heptazina³⁹ En el caso del material oxidado (Figura 5.20, inferior) este pico disminuye en intensidad, consecuencia de la distorsión de la estructura de nitruro de carbono, así como el ensanchamiento del espacio entre los anillo de heptazina.⁴⁶ Esto confirma la destrucción parcial de la estructura plana del nitruro de carbono tras la incorporación covalente de grupos de oxígeno mediante oxidación. Además se observan dos picos adicionales a ángulos menores, que indican que la polimerización se ha dado principalmente formando anillos de heptazina.⁷³

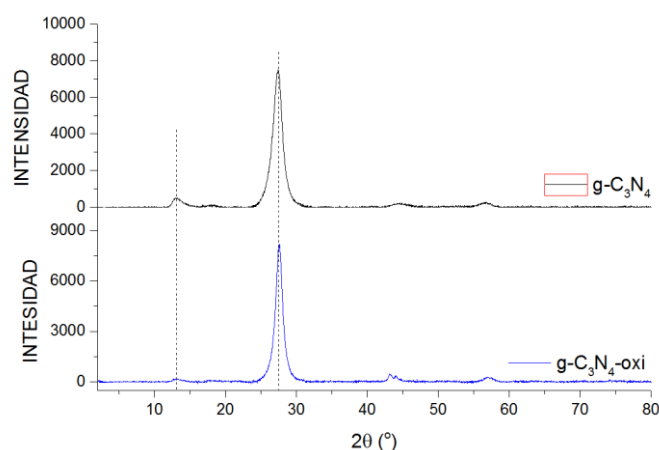


Figura 5.20: DRX en polvo de los soportes $g-C_3N_4$ (negro) y $g-C_3N_4-COOH$ (azul).

Las estructuras químicas de $g-C_3N_4$ y $g-C_3N_4-COOH$ las muestras se analizaron adicionalmente mediante espectroscopia FTIR, para proporcionar el espectro representado en la Figura 5.21. En primer lugar, se observa que el espectro del material prístino (negro) y el del oxidado (rojo) coinciden en cuanto a posición de bandas indicado la misma naturaleza de los materiales. Un primer pico se sitúa alrededor del valor $\pm 800\text{ cm}^{-1}$ y es asignado al modo de "respiración" de los anillos de triazina/heptazina³⁷ En segundo lugar, destaca la zona de bandas situada entre 1200 y 1600 cm^{-1} , que se relacionan con las vibraciones estructurales de los heterociclos de N en los enlaces C-N y C=N.³⁷ Finalmente, entre 3000 y 3500 cm^{-1} se observa una amplia banda indicativa de la presencia de aminas primarias y secundarias no condensadas,³⁷ así como de la presencia de enlaces O-H derivados de la absorción por moléculas de agua. Dentro de esta zona es donde se puede observar la diferencia entre el producto sin modificar y el oxidado, la banda es este segundo producto es mucho más intensa y ancha lo que podría respaldar la formación de los grupos -COOH superficiales.⁴⁶

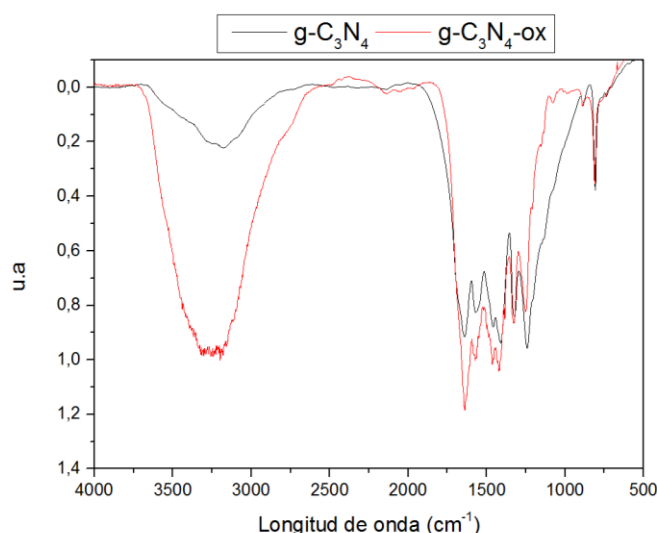


Figura 5.21: Espectro FT-IR de los soportes $g-C_3N_4$ (negro) y $g-C_3N_4-COOH$ (rojo).

Los nitruros grafénicos obtenidos se caracterizaron mediante microscopia SEM. La figura 5.22 muestra la estructura de agregamiento de láminas que presentan ambos materiales. Esto confirma que después de la oxidación se sigue manteniendo esa estructura laminar tal, y como se indica en el DRX.

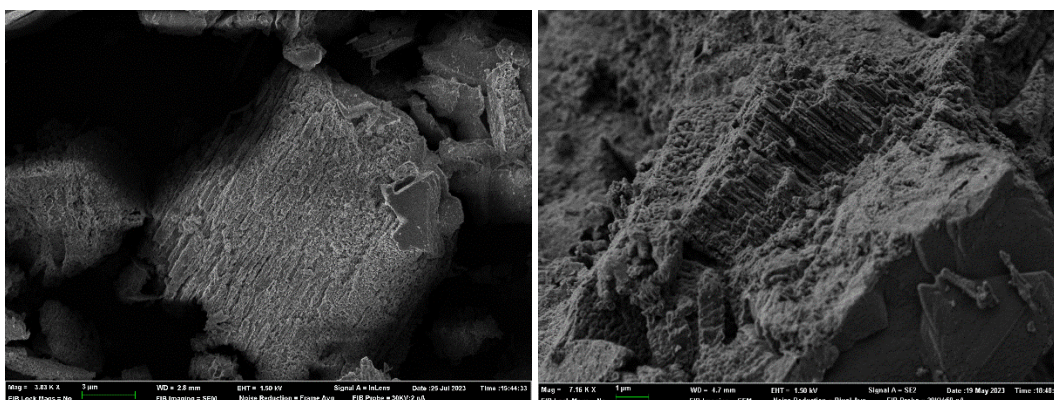


Figura 5.22: Imágenes de los soportes obtenidas por espectroscopia electrónica de barrido. Derecha: Negro, $g-C_3N_4$ experimental; Rojo, $g-C_3N_4-COOH$ experimental.

Al igual que se ha calculado el valor de E_g para los clústeres, se puede obtener el valor de EBP. En este caso, se determinó a partir del gráfico Tauc, que representa la raíz cuadrada del coeficiente de absorción multiplicado por la energía del fotón, $(\alpha h\nu)^{1/2}$, en función de la energía del fotón $h\nu$. La Figura 5.23 representa el gráfico Tauc plot de los materiales, obtenido a partir de los respectivos espectros de RDS (anexo, figura A-8), y la extrapolación lineal del gráfico a la línea base para producir el inicio de la absorción óptica. Mediante esta representación se obtuvo que el valor de EBP de $g-C_3N_4$ y $g-C_3N_4-COOH$ es 2.72 y 2.78 eV, respectivamente. Se puede observar que el valor de la energía de banda prohibida aumenta al oxidar el compuesto. Esta tendencia coincide con los observado en otros trabajos y podría atribuirse al fuerte efecto de confinamiento cuántico del espesor ultra fino.

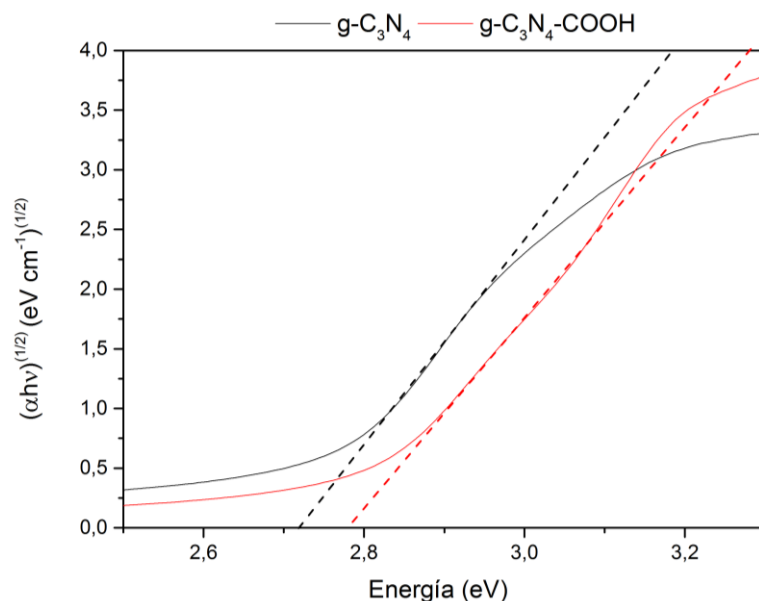


Figura 5.23: Gráfico Tauc Plot de las especies de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (negro) y $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$ (rojo).

Con el fin de desarrollar materiales con potenciales propiedades fotoelectrocatalíticas y actividades comparables o superiores a otros catalizadores actuales, se desarrollaron híbridos que combinaban las propiedades ópticas y redox de los clústeres de unidad $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$, **MoAc** y **MoBn**, con la capacidades electrónicas y catalíticas del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$.

La obtención de estos materiales híbridos (**MoAc@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$** , **MoBn@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$** , **MoAc@ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$** , **MoBn@ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$**) de interés se realizó mediante de una metodología disolución-suspensión con técnicas Schlenk (Figura 5.24), por analogía a otros métodos realizados anteriormente con clústeres Mo_6 y soportes gráficos, tales como GO y grafeno^{55,56,74}

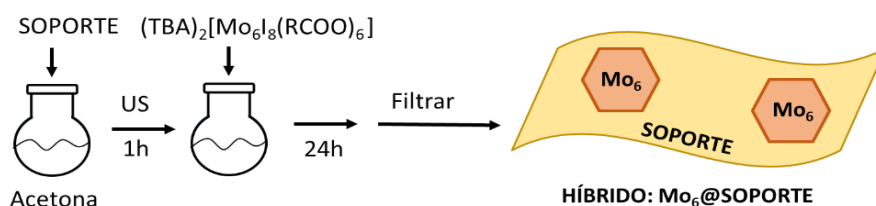


Figura 5.24: Esquema de síntesis de los materiales híbridos de interés.

Se puede hipotetizar que la interacción de unión entre la fase del clúster cristalino y las láminas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ podría estar asociada principalmente a interacciones supramoleculares, como las de Van der Waals y las que implican cargas electrostáticas e interacciones polares. En el caso del **MoBn**, que contiene ligandos benzoatos, los grupos aromáticos pueden favorecer una interacción de tipo $\pi\text{-}\pi$ con las láminas aromáticas de los soportes.^{75,76} En el caso del soporte oxidado $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$, la principal forma de inmovilización que se plantea es coordinativa, es decir, mediante la sustitución de los ligandos de carboxilatos por las funcionalidades de oxígeno del soporte. Este

método de interacción es factible, ya que se demostró que los ligandos que los ligandos de acetato apicales pueden reemplazarse por otros carboxilatos.⁷⁷

La inmovilización en suspensión-disolución requiere de una buena dispersibilidad, por lo que se realizó un estudio sobre la dispersibilidad del soporte **g-C₃N₄** en diferentes medios (ACN, EtOH, THF, acetona y DCM). El material dispersó por ultrasonidos la misma cantidad de soporte en un mismo volumen de los diferentes disolventes y se observó la decantación del soporte a lo largo del tiempo. De este estudio se concluyó que el mejor medio para dispersar es el EtOH.

La inmovilización de los clústeres en los nitruros de grafeno en etanol proporcionó nuevos materiales, de los que se cuantificó la cantidad de Mo mediante ICP. Los resultados indicaron una baja proporción de metal en la muestra (ca. 400 ppm), que se atribuyó a la baja solubilidad de los clústeres en este medio, por esta razón, se optó por la acetona como disolvente para suspensión. Los resultados del test de suspensión indicaban que presentaba una buena dispersión y duraba en el tiempo y si bien la solubilidad de clúster en menor que en ACN es bastante mayor que en EtOH. Los valores de molibdeno y clúster (tanto en ppm y en porcentaje respecto del soporte) en los híbridos se exponen en la tabla 5.2.

Tabla 5.2: Análisis de la cantidad de Mo y Clúster en los híbridos

HÍBRIDO	Mo ppm	Mo ₆ I ₈ ppm	% Mo	% Mo ₆ I ₈
MoAc@ g-C ₃ N ₄	2188.867	9239.779	0.219	0.605
MoBn@g-C ₃ N ₄	1017.657	4699.182	0.102	0.281
MoAc@ g-C ₃ N ₄ -COOH	7240.564	30564.311	0.724	2.001
MoBn@ g-C ₃ N ₄ -COOH	4131.079	19075.869	0.413	1.142

Llama la atención la diferencia de inmovilización que existe entre el soporte **g-C₃N₄** y el oxidado. Esto se puede explicar por dos motivos: el primero sería el aumento de del área superficial que como se puede observar pasa de 11.5275 m²·g⁻¹ a 27.7246 m²·g⁻¹, lo que podría mejorar la inmovilización. La segunda causa de la mayor proporción de Mo en el material oxidado es que podría ser más favorable la inmovilización a través sustitución de los ligandos apicales por los grupos carboxilatos resultantes de la oxidación (figura 5.25).

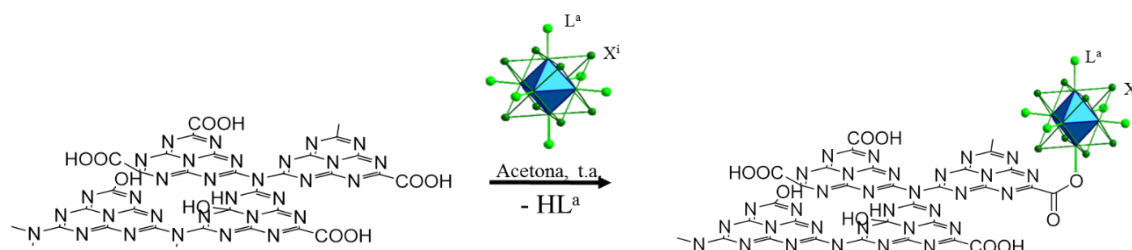


Figura 5.25: Representación de inmovilización por vía de intercambio de carboxilatos entre el **g-C₃N₄-COOH** y los clústeres

La baja proporción de clúster inmovilizado en los materiales impide detectar la presencia de metal por diversas técnicas. Los materiales obtenidos se caracterizaron por Raman y DRS (ver anexo figuras A-11 y A-8, respectivamente). Sin embargo, no mostraron evidencias de la presencia de clústeres de Mo. El análisis de los materiales por SEM (Figura 5.23) no mostró rastro visual de las formas cuboides en las láminas del soporte.

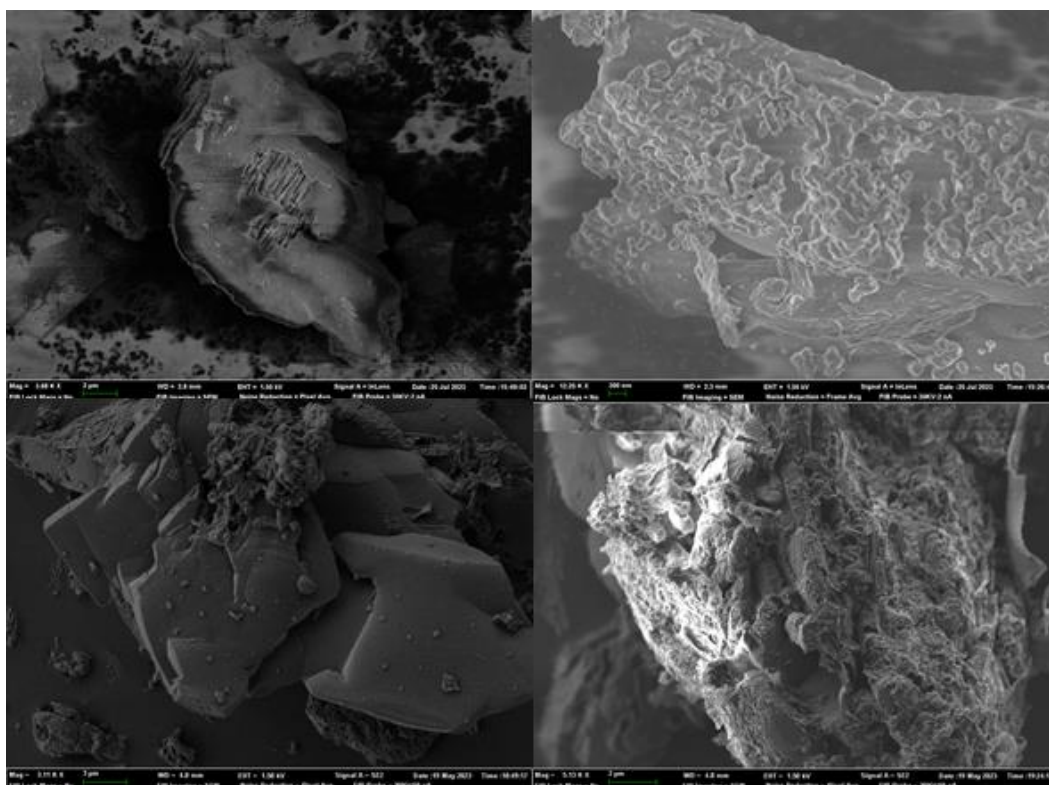


Figura 5.25: Imágenes de los soportes obtenidas por espectroscopia electrónica de barrido. Arriba, derecha: $\text{MoAc@g-C}_3\text{N}_4$; Arriba, izquierda: $\text{MoBn@g-C}_3\text{N}_4$; Abajo, derecha: $\text{MoAc@g-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$; Abajo, izquierda: $\text{MoBn@g-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$.

En cambio, la técnica EDS-SEM (tabla 5.3) sí que confirma la presencia de molibdeno y yodo dentro de las muestras inmovilizadas, y está presente con una relación similar a la teórica (1.76 I/Mo) dentro del clúster, por lo tanto, se puede concluir que pese a no observarse sí que están presentes al menos los núcleos clúster $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$.

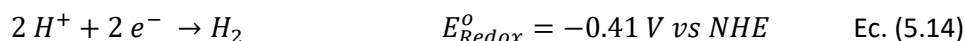
Tabla 5.3: Relación I/Mo obtenida por EDS por

HÍBRIDO	% Mo	% I	I/Mo
$\text{MoAc@g-C}_3\text{N}_4$	0.31	0.54	1.74
$\text{MoBn@g-C}_3\text{N}_4$	0.12	0.21	1.75
$\text{MoAc@g-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$	0.81	1.41	1.74
$\text{MoBn@g-C}_3\text{N}_4\text{-COOH}$	0.49	0.86	1.76

5.2. ESTUDIOS FOTOCATALÍTICOS

La reducción del consumo energético y una transición hacia un modelo productivo menos contaminante es un reto actual en el marco de la química sostenible. Uno de los métodos de obtención de H₂ de alta pureza consiste en la reacción de evolución de hidrógeno (HER, del inglés *Hydrogen Evolution Reaction*), muy atractivo en las tecnologías de conversión de energía. Además del agua como un elemento abundante para la HER, es útil para la conversión directa de CO₂ en combustibles solares y en otros productos químicos de valor añadido es una alternativa muy prometedora desde una perspectiva económica y medioambiental, considerando que este gas es un subproducto de numerosas reacciones industriales y una de las principales causas del cambio climático, debido a su continua acumulación en la atmósfera. Debido a las propiedades ópticas y redox de los clústeres de unidad {Mo₆I₈}⁴⁺ combinadas con las capacidades electrónicas y catalíticas del **g-C₃N₄** y **g-C₃N₄-COOH**, se han seleccionado los materiales híbridos basados en ellos, para evaluar sus capacidades fotocatalíticas en la reducción de CO₂ y H⁺. Para ello, se sometieron a irradiación en una mezcla de H₂O en ACN (5% v/v), en presencia de TEOA (5% v/v) como agente dador de electrones.

La fotocaptura de CO₂ contempla dos etapas. Por un lado, la fotooxidación del H₂O para generar H⁺ (ec. 5.8) y por otro, la inversión de estos H⁺ en la fotorreducción del CO₂ para dar lugar a productos de valor añadido (ec. 5.9-5.13). En estas condiciones, esta segunda etapa se encuentra en competencia con la reacción HER, por la cercanía de los potenciales, los H⁺ del medio pueden fotoreducirse para generar H₂ (ec. 5.14)



Tras 24 horas de irradiación, se procedió a analizar los productos en fase gaseosa y líquida mediante cromatografía de gases. En todas las reacciones realizadas con los materiales preparados en este trabajo, tanto los híbridos como sus precursores en las condiciones propuestas, únicamente se detectaron MeOH, CH₄ y H₂, lo que indica que los materiales desarrollados son selectivos a estos productos. En lo que respecta a la producción de MeOH (figura 5.26), es importante destacar que no hay grandes diferencias en la producción entre los materiales y que los valores obtenidos se encuentran por encima del límite de detección del equipo, con un rendimiento promedio de 1.97 μmol·g_{cat}⁻¹. Este resultado es inesperado, ya que difiere de manera

muy significativa de lo descrito en la literatura para clústeres bromados de unidad $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$ y en condiciones catalíticas similares. Concretamente, se describen en la literatura producciones de 6679.45 y 5550.53 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para los respectivos compuestos moleculares $\text{A}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{TBA}$) y de 1644 y 1294 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para los correspondientes clústeres soportados en OG.^{57,58} En sucesivos ensayos, se probó la reactividad con los clústeres yodados análogos, $\text{A}_2[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]$, y tampoco se alcanzaron estos valores.

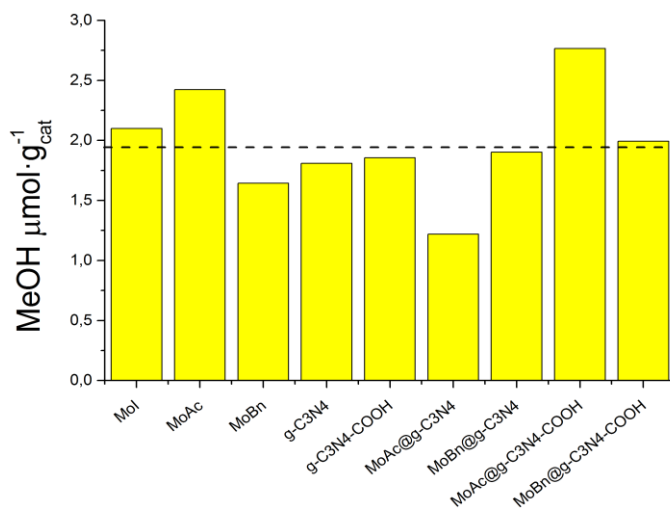


Figura 5.26: Producción de MeOH ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) en función del material.

La cuantificación de los productos gaseosos obtenidos, CH_4 y H_2 (figura 5.25), sugiere que los materiales presentan una mayor selectividad hacia el H_2 . Los resultados indican que los H^+ generados se invierten en la producción de H_2 y en la reducción de CO_2 de manera competitiva, y que los materiales desarrollados muestran una clara preferencia a la formación de H_2 .

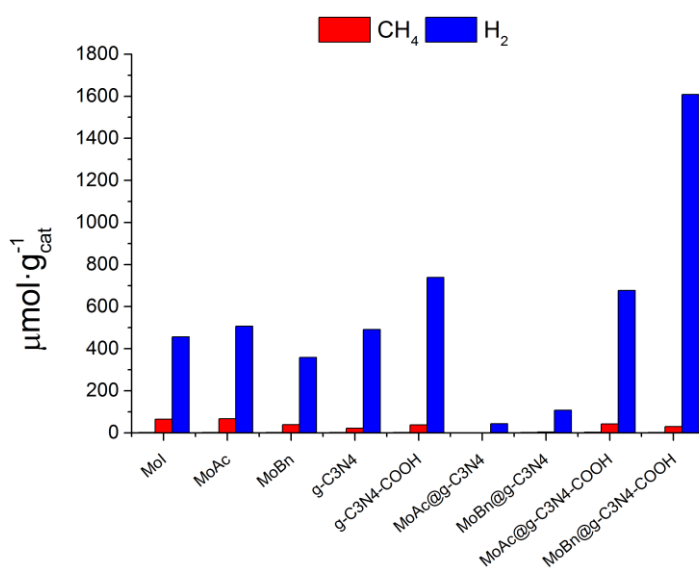


Figura 5.27: Comparativa en la producción ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) de los productos gaseosos detectados (H_2 , en azul; CH_4 , en rojo)

En un análisis más detallado de los resultados de producción de CH_4 (Figura 5.28), cabe destacar que los clústeres moleculares **Mol** y **MoAc** mostraron la mayor actividad catalítica (65 y $67 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ respectivamente). Los soportes exhibieron menores rendimientos que los materiales cristalinos. Se puede apreciar que en el polímero **g-C₃N₄-COOH** ($38 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) la producción de CH_4 es el doble que la registrada para **g-C₃N₄** ($21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). Este incremento en la actividad se puede relacionar con el aumento del área específica, que favorece la interacción de las moléculas reactivas con la superficie del polímero.

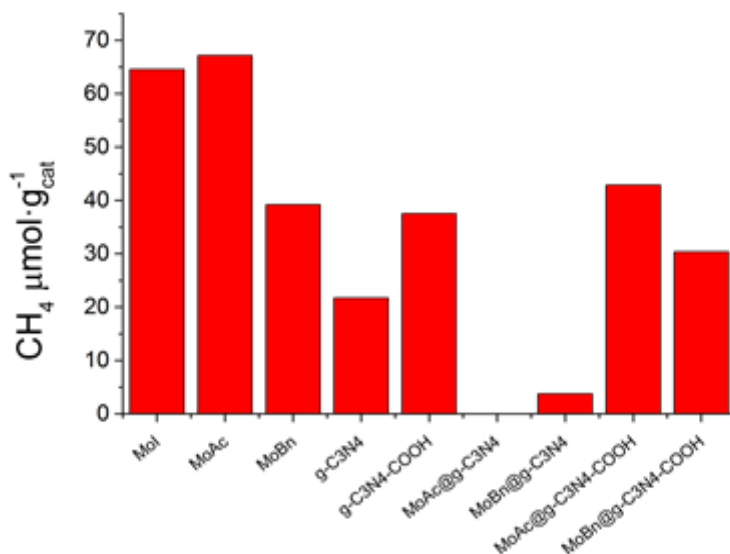


Figura 5.28: Producción de CH_4 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) en función del material.

Los materiales soportados proporcionaron los resultados más llamativos. Al inmovilizar las unidades clúster sobre **g-C₃N₄** se observó una reducción notable en la producción de CH_4 , llegando incluso a ser no detectable en el caso del **MoAc@g-C₃N₄**. Esto sugiere que, con una mínima cantidad de clúster Mo_6 , se produce un cambio en las propiedades del material que inhibe la transformación a CH_4 . El **g-C₃N₄** presenta un valor de área específica relativamente bajo y puesto que la inmovilización de las especies clúster podría conllevar una reducción del área más expuesta del material, la baja actividad de estos compuestos podría estar relacionada con una menor accesibilidad del CO_2 a la superficie, que ya se pone de manifiesto en la producción del MeOH y de H_2 de las Figuras 5.26 y 5.25. Por el contrario, los rendimientos obtenidos por los híbridos de grafeno nitrado oxidado fueron notablemente superiores. El nanomaterial **MoBn@g-C₃N₄-COOH** mostró una mejora significativa en la producción de CH_4 en comparación con el híbrido análogo de **g-C₃N₄** (de 4 a $30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). No obstante, la incorporación del clúster no contribuye en un incremento de la actividad respecto soporte **g-C₃N₄-COOH** no dopado. El híbrido **MoAc@g-C₃N₄-COOH** también mostro una mejora en comparación con el **MoAc@g-C₃N₄**. En este caso, si se observó una mejora ligeramente la actividad, en comparación con la actividad de **g-C₃N₄-COOH**. Cabe señalar que únicamente se observan ligeras diferencias entre las eficiencias de los materiales soportados en **g-C₃N₄-COOH** frente a las del propio soporte **g-C₃N₄-COOH**.

Como se ha indicado anteriormente, la oxidación del material supone la ruptura de las láminas y la incorporación de grupos carboxilatos en los bordes, por lo tanto, seguramente, no sea principalmente el efecto del área, sino la accesibilidad al clúster por los grupos carboxilatos es mayor. Por esta razón, la reactividad podría estar más centrada en el clúster que en el material. Este posible efecto entre el clúster y el polímero se pone de manifiesto al comparar la actividad de las unidades clúster en **MoAc@g-C₃N₄-COOH** ($2145 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Mo618}}^{-1}$) frente al material molecular ($186 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Mo618}}^{-1}$). Esto indica que el rendimiento de **MoAc@g-C₃N₄-COOH** aumenta 12 veces respecto del **MoAc** ($(\text{TBA})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{CH}_3\text{COO})^6]$) demostrando así un efecto positivo del conjunto clúster@Polímero. Sin embargo, para evaluar si los efectos observados se deban al clúster o área del material composite, sería conveniente realizar estudios de fotoreactividad de los composite en los materiales oxidados a diferentes concentraciones del clúster inmovilizados y a diferentes áreas de soporte

Habitualmente, el CH₄ (tabla 5.4) se presenta como producto minoritario de los posibles productos que pueden generarse dentro de la reacción de captura de CO₂. En general, de entre los productos de esta reacción, se produce preferencialmente CO, que en nuestro caso no se detectó. Al comparar la actividad observada en este estudio con otros catalizadores basados en molibdeno soportados en **g-C₃N₄**, como **Mo(NPs)@g-C₃N₄**, se observa que la eficiencia, en términos de $\mu\text{moleg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, es mayor. En cambio, si se evalúa la producción en función de la cantidad de metal soportado en lugar de cantidad de material, se puede apreciar que entonces la producción del **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, es considerablemente mayor. Esto indica que el molibdeno en el material nanoestructurado desarrollado en este trabajo exhibe una mayor actividad en comparación con el bibliográfico. Por otra parte, en comparación con materiales basados en otros metales soportados como Co y Au, **Co-Porfirina@g-C₃N₄** y **Au(NPs)@g-C₃N₄** respectivamente, se obtiene una mayor producción de CH₄ en el material **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, en especial por cantidad de metal presente. Por ejemplo, en el caso del fotocatalizador basado en el metal noble Au, este se encuentra en una proporción en peso del 2%, mientras que en el material desarrollado en este trabajo el Mo se encuentra presente en un 0.72% en peso, lo que, en términos de producción, indica que la especie metálica en el **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, es mucho más activa. No obstante, es importante mencionar que estos los materiales basados en Co y Au, presentan actividades significativas hacia el CO, con valores de 17 y $4.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, mientras que los desarrollados en este trabajo no hay evidencia de este producto. Por último, al comparar el rendimiento del catalizador **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, con otro catalizador selectivo en CH₄ y MeOH, como el **Pd@g-C₃N₄**, se observa una tendencia contraria. Mientras que el **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, demuestra una mayor selectividad hacia la producción de CH₄, el catalizador basado en Pd exhibe una mayor preferencia por la generación de MeOH.

Tabla 5.4: Actividades catalíticas de fotocatalizadores seleccionados a base de molibdeno y $g-C_3N_4$ para la producción de CH_4 a partir de CO_2 .

CATALIZADOR	SACRIFICANTE	$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	CH_4 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{Metal}}^{-1}$	REF
MoAc@$g-C_3N_4$-COOH	TEOA (5%)	CH_4 : 1.8	249	-
Mo(NPs)@$g-C_3N_4$	No	CH_4 : 6.0	40	[78]
Co-Porfirina@$g-C_3N_4$	TEOA (20%)	CH_4 : 0.7 CO: 17.0	27	[79]
Au(NPs)@$g-C_3N_4$	EtOH	CH_4 : 1.3 CO: 4.3	65	[80]
Pd(NPs)@$g-C_3N_4$	No	CH_4 : 0.4 MeOH: 3.17	103	[81]

En lo que respecta a la producción de H_2 (figura 5.29), se observa que los materiales moleculares (**MoI**, **MoAc** y **MoBn**) presentan diferencias en las reactividades en función del ligando orgánico. Al tomar como referencia el compuesto **MoI** ($456 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), se aprecia que la los ligando acetatos, **MoAc**, generan un efecto positivo hacia la generación de H_2 ($507 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). En contraste, los ligandos benzoatos, **MoBn**, muestran una reducción actividad ($359 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), por lo que se puede atribuir un ligero efecto del ligando sobre la actividad de la unidad $\{Mo_6I_8\}^{4+}$. Los soportes mostraron la misma tendencia que se observaba en la formación de CH_4 , es decir, el polímero **$g-C_3N_4$ -COOH** presenta mayor actividad ($738 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) que el **$g-C_3N_4$** ($491 \mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). De nuevo, estos resultados confirman el efecto positivo de la oxidación del material en términos de actividad catalítica.

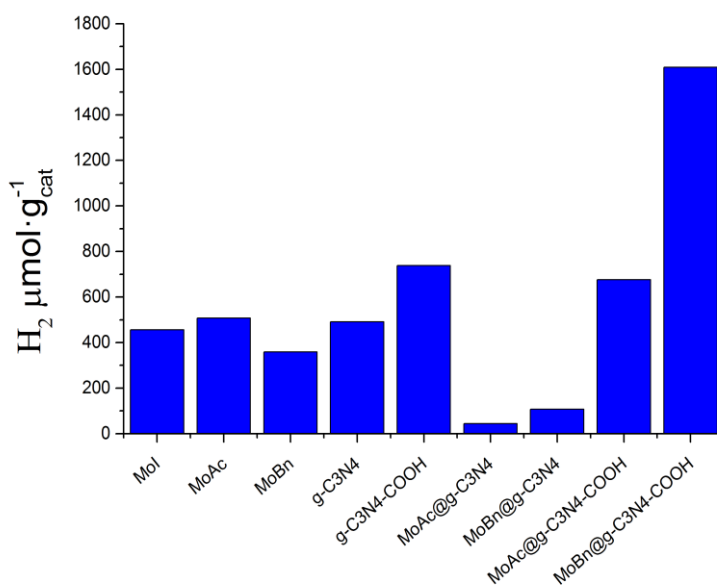


Figura 5.29: Producción de H_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) en función del material.

Se observó que los híbridos basados en el grafeno nitrado prístino, volvieron a mostrar un efecto inhibitorio tanto para el caso del **MoBn** como en **MoAc**. Lo que apoya la hipótesis comentada anteriormente sobre la pérdida de actividad por la baja área del material. Al inmovilizarlos sobre **g-C₃N₄-COOH** se mostró un efecto totalmente contrario, al haber actividad catalítica. En el caso del híbrido **MoAc@g-C₃N₄-COOH**, la producción de H₂ es mayor que en el caso del **MoAc** molecular pero menor que el **g-C₃N₄-COOH** sin dopar. Esto no refleja la misma tendencia que con la producción de metano donde la producción del híbrido es menor que la del molecular, aquí hay claramente una mayor preferencia hacia la generación de H₂ para el híbrido con soporte oxidado. Sin embargo, los resultados del **MoBn** inmovilizado sobre el mismo soporte, indican que este material es con diferencia el más activo de los estudiados, presentando una producción de H₂ (1608 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) mayor que la suma de las cantidades de H₂ generadas por el clúster y el polímero por separado. Este resultado indica que se está produciendo un efector sinérgico entre la unidad de clúster y el soporte. Además, la actividad de las unidades {Mo₆I₈}⁴⁺ en el híbrido **MoBn@g-C₃N₄-COOH** es de 140890 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Mo6I8}}^{-1}$ frente 991 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Mo6I8}}^{-1}$ del material molecular. Esto indica que el rendimiento del sitio clúster ({Mo₆I₈}⁴⁺) en el híbrido **MoBn@g-C₃N₄-COOH** es 142 veces mayor que el del **MoBn** ((TBA)₂[Mo₆I₈(C₆H₅COO)^a₆]) molecular, demostrando así la mejora de la eficiencia catalítica del sitio del clúster soportado sobre la superficie gráfica nitrada.

Una comparación de las eficiencias catalíticas de los materiales preparados en este trabajo con la de otros fotocatalizadores (tabla 5.5), muestra que los rendimientos catalíticos obtenidos son notablemente superiores a los informados para nanocompuestos de clústeres anclados en OG, como **(TBA)₂Mo₆I₈@OG** y **(TBA)₂Mo₆Br₈@OG**, en condiciones de fase gaseosa o líquida, respectivamente. Es relevante mencionar que en esos casos se utilizaba una proporción mayor de agente de sacrificio y no se encontraba presente CO₂, lo que significa que no había competencia por la reducción de H⁺ a H₂. Además, al expresar la actividad por cantidad de metal soportado, el catalizador desarrollado en este trabajo, **MoBn@g-C₃N₄-COOH**, supera significativamente los valores informados para los dos fotocatalizadores mencionados anteriormente, por lo que se está generando mayor concentración de H₂ con menor cantidad de metal. Al comparar la actividad observada en este estudio con otros catalizadores basado en molibdeno soportados sobre **g-C₃N₄**, como **Mo₂C@g-C₃N₄**, se observa que se encuentran en el mismo orden de magnitud. Cabe destacar que, en este caso, la fotorreducción se realizó en ausencia de CO₂ por lo que tampoco había competencia. Además, al comparar por cantidad de metal, se observa que el material desarrollado, **MoBn@g-C₃N₄-COOH**, es más activo. Finalmente, cabe destacar que se han observado también producciones de H₂ mayores que las informadas para otros complejos metálicos soportados en **g-C₃N₄** en condiciones de fase líquida, utilizando el mismo agente de sacrificio y en condiciones de competencia por CO₂, como **Co-ZIF-9@g-C₃N₄** y el complejo **(Ru(II))@g-C₃N₄**. Cabe indicar tanto para este caso, como para la

comparación con los fotocatalizadores con producción de metano, los datos se expresen en función del tiempo (horas) por lo tanto, convendría realizar un estudio cinético con el fin de buscar el máximo de producción para cada especie. Los resultados en este trabajo se expresan teniendo en cuenta la producción tras 24h, por lo tanto, si el máximo de producción se produjera antes, los datos obtenidos mejorarían considerablemente.

Tabla 2.5: Actividades catalíticas de fotocatalizadores seleccionados a base de molibdeno y g-C₃N₄ para la producción de H₂ a partir de agua.

CATALIZADOR	SACRIFICANTE	FASE ^a	H ₂		REF
			$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{Metal}}^{-1}$	
MoBn@g-C₃N₄-COOH	TEOA (5%)	L	67 ^b	5870	-
(TBA)₂Mo₆I₈@OG	MeOH (30%)	V	3 ^c	194	[56]
(TBA)₂Mo₆Br₈@OG	MeOH (30%)	L	2 ^c	29	[54]
Mo₂C@g-C₃N₄	TEOA (20%)	L	61 ^c	3221	[82]
Mo@g-C₃N₄	TEOA (20%)	L	19 ^c	955	[82]
Co-ZIF-9@g-C₃N₄	TEOA (17%)	L	2 ^b	194	[83]
Complejo(Ru(II))@g-C₃N₄	TEOA (20%)	L	7 ^b	838	[84]

^aL, Líquida; V, Vapor. ^b: Reacción con CO₂ presente. ^c: Reacción en ausencia de CO₂

Puesto que el material **MoBn@g-C₃N₄-COOH**, proporcionó los mejores resultados en producción de H₂, se optó por escoger este fotocatalizador para realizar las reacciones de control. Se realizaron las reacciones de control (tabla 5.6) para evaluar la influencia del disolvente, la radiación y el agente sacrificante. En ninguno de los ensayos se detectó la formación de productos. El resultado más llamativo fue que en presencia de fotocatalizador y en ausencia de agente sacrificante (E2), no se detectó ninguna transformación. Esto indica que la oxidación del agua no tiene lugar. Por lo tanto, es necesario contar con la presencia de una especie sacrificante y dadora de electrones. Además, esta especie también desempeña un papel al prevenir la recombinación e⁻/h⁺ y en la recuperación del estado fundamental de la unidad clúster tras ceder el electrón al soporte gráfico.

Tabla 5.6: Reacciones control

REACCIÓN CONTROL	ACN	H ₂ O	LUZ	TEOA	CAT.
E1	SI	NO	SI	NO	NO
E2	SI	SI	SI	NO	SI
E3	SI	SI	SI	SI	NO
E4	SI	NO	SI	SI	SI

Se proponen dos posibles mecanismos basados en el posicionamiento de los niveles energéticos del soporte y del clúster. En la figura 5.30, se muestra la primera propuesta mecanística. En ella, Tras la absorción de luz, un electrón de la unidad clúster se promueve desde el estado fundamental al estado excitado ($[\{Mo_6I_8\}^{4+}]^*$) mediante una transición de HOMO a LUMO. Posteriormente, este estado excitado transfiere un electrón a la BC del **g-C₃N₄-COOH**. Finalmente, se produce la transferencia de electrones hacia la reducción de los protones para generación de hidrógeno molecular o la reducción de CO₂ a CH₄ o MeOH y la inyección de electrones al HOMO del clúster promovido por el agente de sacrificio (AS).

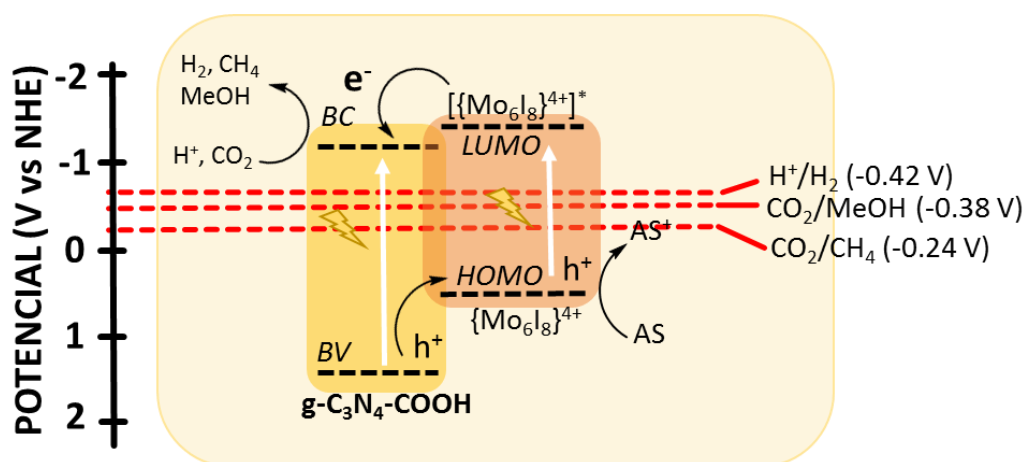


Figura 5.30: Esquema I propuesto del mecanismo catalítico. AS: Agente sacrificante.

En un segundo mecanismo (figura 5.31), al igual que en el mecanismo anterior, tras la absorción de luz, un electrón de la unidad clúster se promueve al estado, $[\{Mo_6I_8\}^{4+}]^*$. La diferencia con el mecanismo anterior, radica en que, en este estado, el la especie $[\{Mo_6I_8\}^{4+}]^*$. Estos clústeres son fotoluminiscentes y la especie $[\{Mo_6I_8\}^{4+}]^*$ se relaja desde una transición del estado excitado al estado triplete para liberar radiación en forma de fosforescencia. El tiempo de vida característico del triplete retarda la recombinación directa al estado fundamental, lo que hace más probable se transfieran directamente los electrones, desde el estado singulete o triplete, para la producción de H₂ o reducción el CO₂. El **g-C₃N₄-COOH** también se excitaría, mediante la transición de un electrón de la BV a la BC, lo que genera el par e^-/h^+ en el material. Idealmente, los electrones de la BC del grafítico alimentarían los huecos generados en el clúster y todos los electrones del cluster se invertirían en la reducción, sin recombinarse o relajarse al estado fundamental. En este mecanismo, el agente sacrificante, daría electrones a la BV del semiconductor, lo que prevendría la recombinación e^-/h^+ de este material.

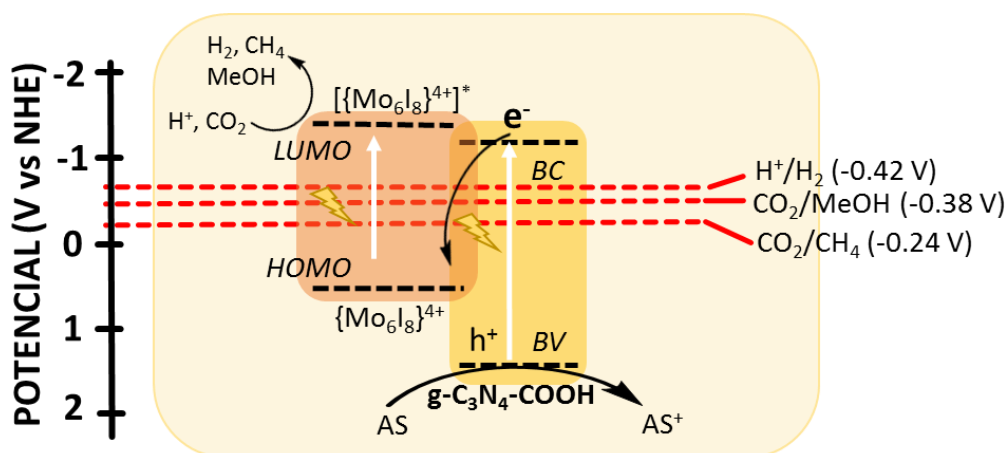


Figura 5.30: Esquema II propuesto del mecanismo catalítico. AS: Agente sacrificante.

Ambas propuestas de mecanismo catalítico se fundamentan en lo propuesto por otros trabajos basados en modelos conocidos de fotosistemas.⁸⁵ Es difícil discriminar uno del otro basándonos únicamente en nuestros experimentos realizados hasta ahora, por lo que convendría realizar más estudios ópticos y electrónicos de los materiales, como experimentos de impedancia electroquímica basados en Mott-Schottky para situar de manera precisa la posición de las bandas del soporte, así como modelos teóricos.

6. CONCLUSIÓN

Los estudios experimentales desarrollados en esta memoria han fructificado en las principales conclusiones que se enumeran a continuación:

1. El uso combinado de métodos de síntesis en estado sólido, en disolución y en atmósfera inerte proporciona clústeres octaédricos de molibdeno y yodo de fórmula $A_2[Mo_6I_8L^a_6]$ ($A = Cs, TBA$; $L^a = I, RCOO$ ($R = CH_3, Ph$)) con elevada pureza, cristalinidad y rendimientos mejorados, en comparación con las metodologías de síntesis ya descritas.
2. La técnica de masas por ESI es una técnica eficaz en la elucidación estructural y determinación de la pureza de los iones clúster con funcionalización orgánica.
3. La obtención de nitruros de grafeno, **g-C₃N₄** y **g-C₃N₄-COOH**, mediante calcinación y oxidación en condiciones suaves, constituyen vías de síntesis metodológicamente viables y sostenibles de obtención de materiales.
4. La incorporación de clústeres de unidad $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ en soportes **g-C₃N₄** y **g-C₃N₄-COOH** proporciona nuevos materiales nanoestructurados con un contenido de Mo de alrededor del 2% en peso.
5. Los clústeres $TBA_2[Mo_6I_8(RCOO)^a_6]$ ($R = CH_3$, **MoAc**; $R = Ph$, **MoBn**), los nitruros de grafeno y los materiales nanoestructurados derivados de su inmovilización en **g-C₃N₄-COOH**, resultan útiles en la fotorreducción de CO_2 y protones en fase homo- y heterogénea, respectivamente, con una selectividad dirigida a la producción de H_2 , CH_4 y, en menor medida, $MeOH$.
6. La actividad catalítica aumenta de **g-C₃N₄** a **g-C₃N₄-COOH** debido a un efecto sinérgico de mayor área de superficie, mayor capacidad de reducción y mejor capacidad de transporte de electrones.
7. El resultado obtenido en producción de CH_4 se encuentra dentro de los valores promedio descritos en la literatura. El material **MoAc@g-C₃N₄-COOH** resulta el más eficaz, incluso mejora la actividad que otros catalizadores soportados en **g-C₃N₄** basados en Mo.
8. El nanomaterial híbrido **MoBn@g-C₃N₄-COOH** resulta el mejor fotocatalizador en la reducción de H^+ ($1608 \mu mol \cdot g_{cat}^{-1} H_2$), con una eficiencia 34 veces superior a la descrita por catalizadores basados en clústeres metálicos y soportes grafíticos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ritchie, H.; Roser, M.; Rosado, P. (Septiembre 2023) - "Energy" (**2022**). Published online at OurWorldInData.org.
<https://ourworldindata.org/energy>
- [2] Lan, X.; Tans, P.; Thoning, K.W. Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. (**2023**)
<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>
- [3] Ritchie, H.; Roser, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. (2020)
<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [4] North, M. Chapter 1 - What is CO₂? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry (Styring, P.; Quadrelli E. A.; Armstrong K. (eds.)), *Elsevier*, **2015**, 3-17.
- [5] Von Der Assen, N.; Lafuente, A. M. L.; Peters, M.; Bardow, A. Chapter 4 - Environmental Assessment of CO₂ Capture and Utilisation, (Styring, P.; Quadrelli E. A.; Armstrong K. (eds.)), *Elsevier*, **2015**, 45-56.
- [6] Elder, W. What is Climate Change? (09/2023) National Park Service
<https://www.nps.gov/goga/learn/nature/climate-change-causes.htm>
- [7] IPCC, 2022: Summary for Policymakers [P.R. Shukla, J. Skea, A. Reisinger, R. Slade, R. Fradera, M. Pathak, A. Al Khourdajie, M. Belkacemi, R. van Diemen, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, D. McCollum, S. Some, P. Vyas, (eds.)]. In: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- [8] Robertson, B.; Mousavian, M. "The carbon capture crux: Lessons learned" IEEFA, Cleveland, OH (September 2022), 1–79.
<https://ieefa.org/resources/carbon-capture-crux-lessons-learned>
- [9] Bushuyev, O. S.; De Luna, P.; Dinh, C.; Tao, L.; Saur, G.; Van De Lagemaat, J.; Kelley, S. O.; Sargent, E. H. What should we make with CO₂ and how can we make it? *Joule* **2018**, 2(5), 825-832.
- [10] Sovacool, B. K.; Gross, A. The social acceptance of artificial photosynthesis: Towards a conceptual framework. *Interface Focus* **2015**, 5(3), 20140089
- [11] Kang, Q.; Ning, S.; Jiang, D.; Wang, Y.; Zhou, F. Semiconductor-based artificial photosynthesis for water-splitting and CO₂ reduction. *AP*. **2023**, 377-405.
- [12] Jeyalakshmi, V.; Rajalakshmi, K.; Mahalakshmy, R.; Krishnamurthy, K. R.; Viswanathan, B. Application of photocatalysis for mitigation of carbon dioxide. *Res. Chem. Intermed.* **2012**, 39(6), 2565-2602.
- [13] Li, Q.; Li, X.; Yu, J. Surface and interface modification strategies of CDS-based photocatalysts. *Interface Sci. Technol.* **2020**, 313-348.
- [14] Natarajan, K.; Natarajan, T. S.; Kureshy, R. I.; Bajaj, H. C.; Jo, W. K.; Tayade, R. J. Photocatalytic H₂ production using semiconductor nanomaterials via water splitting – an overview. *Adv. Mater. Res.* **2015**, 1116, 130-156.
- [15] Li, Y.X.; Lu, G.X.; Li, S.B. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. *Chemosphere* **2003**, 52, 843-850.
- [16] Kumaravel, V.; Imam, M. D.; Badreldin, A.; Chava, R. K.; Yeon, J.; Kang, M.; Abdel-Wahab, A. Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts. *Catalysts* **2019**, 9(3), 276.

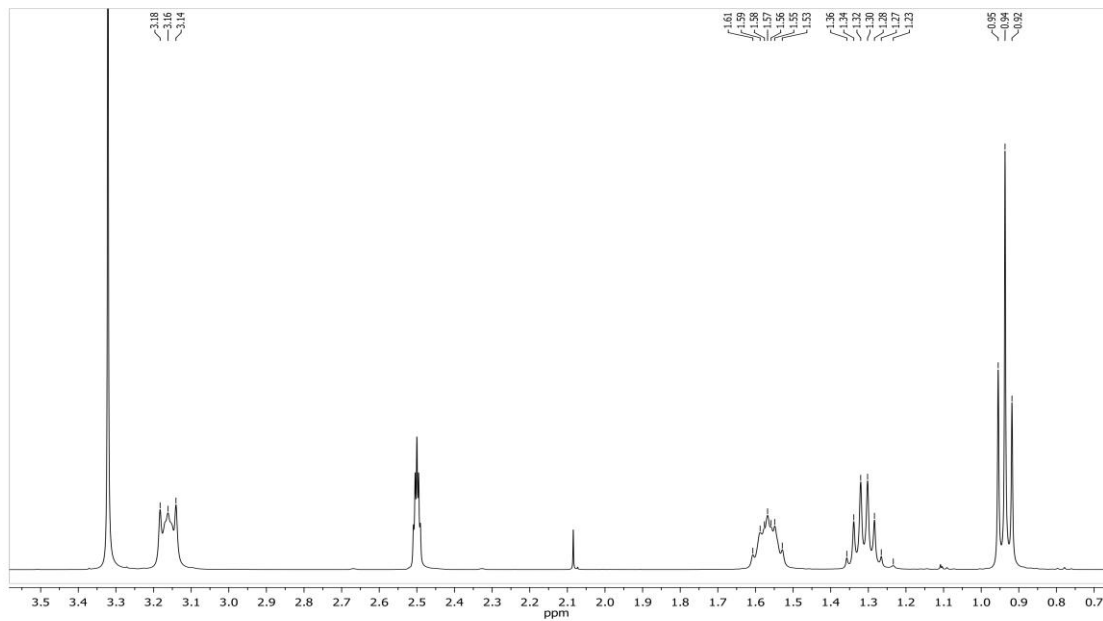
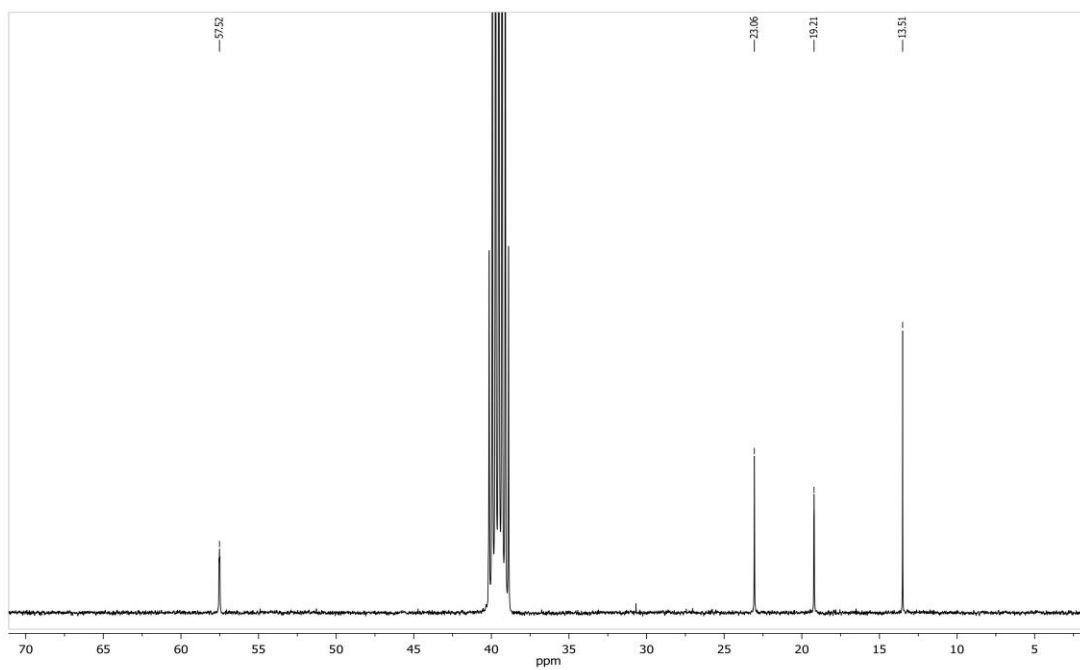
- [17] Deguchi, S.; Shibata, N.; Takeichi, T.; Furukawa, Y.; Isu, N. Photocatalytic hydrogen production from aqueous solution of various oxidizing sacrifice agents. *J. Jpn. Pet. Inst.* **2010**, 53(2), 95-100.
- [18] Corma, A.; García, H. Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges. *J. Catal.* **2013**, 308, 168-175.
- [19] Nguyen, T.P.; Nguyen, D.L.T.; Nguyen, V.-H.; Le, T.-H.; Vo, D.-V.N.; Trinh, Q.T.; Bae, S.-R.; Chae, S.Y.; Kim, S.Y.; Le, Q.V. Recent Advances in TiO₂-Based Photocatalysts for Reduction of CO₂ to Fuels. *Nanomaterials* **2020**, 10, 337.
- [20] Li, K.; Peng, B.; Peng, T. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. *ACS Catal.* **2016**, 6, 7485.
- [21] Wang, W.-N.; Soulis, J.; Yang, Y. J.; Biswas, P. Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, 14 (2), 533–549.
- [22] Niu, F.; Wang, D.; Li, F.; Liu, Y.; Shen, S.; Meyer, T.J. Hybrid Photoelectrochemical Water Splitting Systems: From Interface Design to System Assembly. *Adv. Matt. Energy.* **2020**, 10, 1900399.
- [23] Ola, O.; Maroto-Valer, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2015**, 24, 16-42.
- [24] Thimsen, E.; Le Formal, F.; Grätzel, M.; Warren, S.C. Influence of plasmonic Au nanoparticles on the photoactivity of Fe₂O₃ electrodes for water splitting. *Nano Letters* **2011**, 11, 35-43.
- [25] Pan, B.; Qin, J.; Wang, X.; Su, W. Efficient self-assembly synthesis of LaPO₄/CdS hierarchical heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic CO₂ reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 504, 144379.
- [26] Deng, H.; Xu, F.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. Photocatalytic CO₂ reduction of C/ZnO nanofibers enhanced by an Ni-NiS cocatalyst. *Nanoscale* **2020**, 12, 7206.
- [27] Ren, G.; Zhang, X.; Zhang, C.; Li, R.; Liu, J.; Wang, Y.; Wang, Y.; Fan, C.; Zhao, Q. Synergetic effect of Bi₂WO₆ micro-spheres and activated carbon mm-spheres for enhancing photoreduction activity of CO₂ to CO. *Mater. Lett.* **2020**, 264, 127201.
- [28] Zeng, Z.; Yan, Y.; Chen, J.; Zan, P.; Tian, Q.; Chen, P. Boosting the photocatalytic ability of Cu₂O nanowires for CO₂ conversion by MXene quantum dots. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1806500.
- [29] Safaei, J.; Mohamed, N. A.; Noh, M. F. M.; Soh, M. F.; Ludin, N. A.; Isahak, W. N. R. W.; Teridi, M. A. M. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Electrodes for Energy conversion and storage: A review on photoelectrochemical water splitting, solar cells and supercapacitors. *J. Mater. Chem. A.* **2018**, 6, 22346-22380.
- [30] Alaghmandfard, A.; Ghandi, K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. *Nanomaterials*, **2022**, 12(2), 294.
- [31] Rono, N.; Kibet, J.K.; Martincigh, B.S.; Nyamori, V.O. A Review of the Current Status of Graphitic Carbon Nitride. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2021**, 46, 189–217.
- [32] Liebig, J. V. About Some Nitrogen Compounds. *Ann. Pharm.* **1834**, 10, 10.
- [33] Wang, J.; Wang, S. A Critical Review on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Materials: Preparation, Modification and Environmental Application. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 453, 214338.
- [34] Kroke, E.; Schwarz, M. Novel Group 14 Nitrides. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493–532.
- [35] Ismael, M. A review on Graphitic Carbon Nitride (G-C₃N₄) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis. *J. Alloys. Compd.* **2020**, 846, 156446.

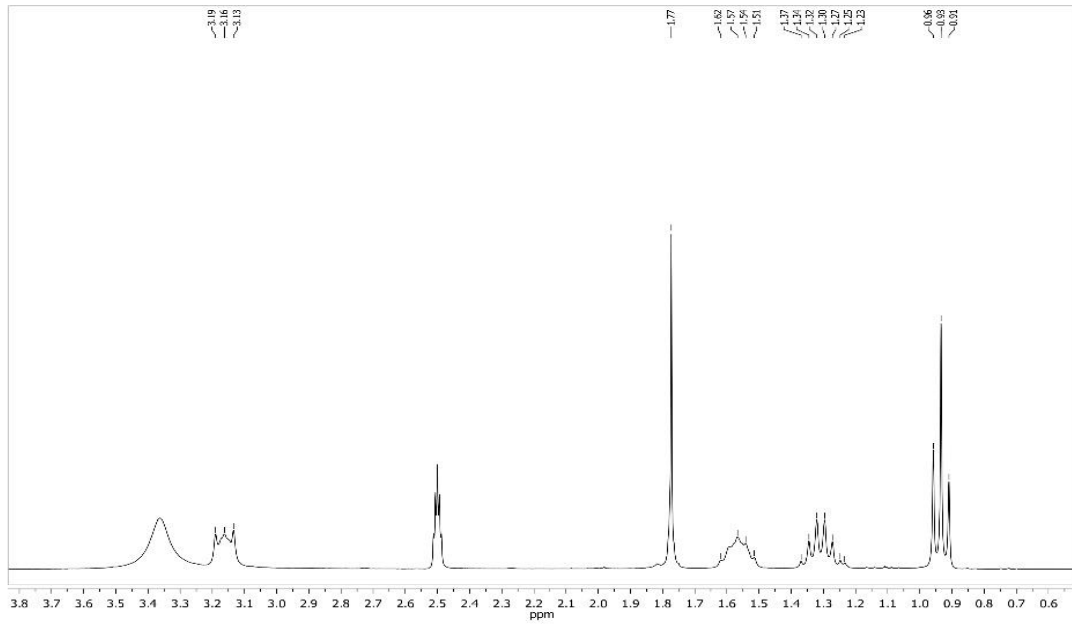
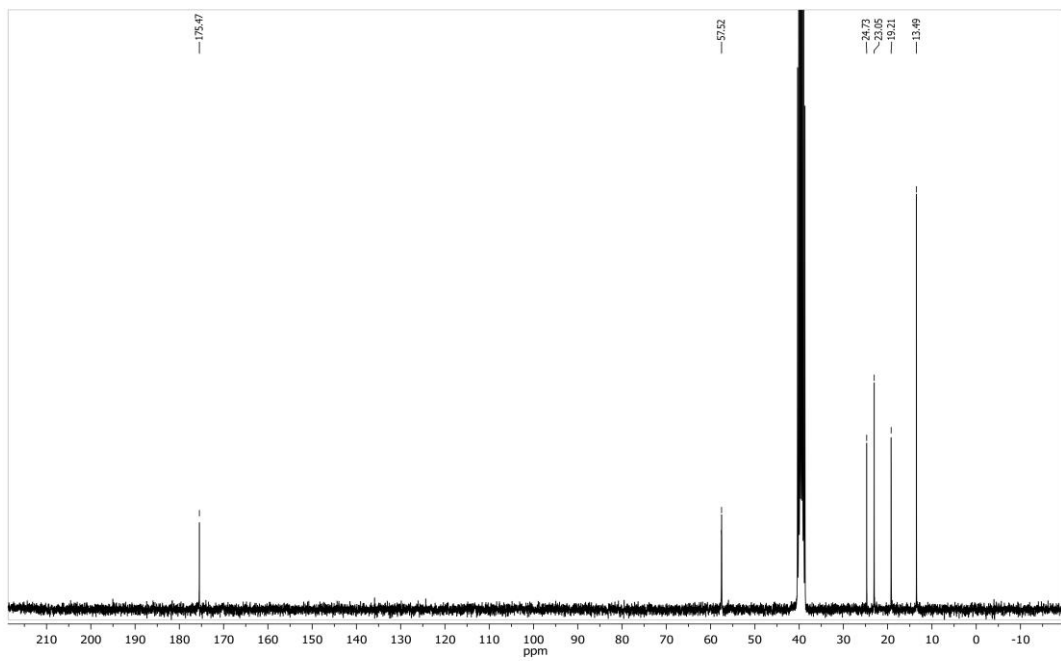
- [36] Ahmaruzzaman, M.; Mishra, S. R. Photocatalytic performance of g-C₃N₄ based nanocomposites for effective degradation/removal of dyes from water and wastewater. *Mater. Res. Bull.* **2021**, 143, 111417.
- [37] Papailias, I.; Giannakopoulou, T.; Todorova, N.; Demotikali, D.; Vaimakis, T.; Trapalis, C. Effect of Processing Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of G-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 358, 278–286.
- [38] Mun, S.J.; Park, S.-J. Graphitic Carbon Nitride Materials for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting: A Short Review. *Catalysts* **2019**, 9, 805.
- [39] Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J.M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76–80.
- [40] Dong G.; Zhang L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1160.
- [41] Dong G, Zhang L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1160.
- [42] Wepasnick, K. A.; Smith, B.; Schrote, K. E.; Wilson, H.; Diegelmann, S. R.; Fairbrother, D. H. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* **2011**, 49(1), 24-36.
- [43] Yang L.; Huang j.; Shi, L.; Cao, L.; Yu, Q.; Jie, Y. A surface modification resultant thermally oxidized porous g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic hydrogen production. *Appl. Catal: B Environ.* **2017**, 204, 335-345.
- [44] Sun, H.; Zhou, X.; Zhang, H.; Tu W. An efficient exfoliation method to obtain graphitic carbon nitride nanosheets with superior visible-light photocatalytic activity. *Int J Hydrog. Energy.* **2017**, 42, 7930-7937.
- [45] Lin, B.; An, H.; Yan, X.; Zhang, T.; Wei, J.; Tang, G. Fish-scale structured g-C₃N₄ nanosheet with unusual spatial electron transfer property for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution. *Appl. Catal: B Environ.* **2017**, 210, 173-183.
- [46] Speltini, A.; Scalabrini, A.; Vigani, B.; Mannini, M.; Calasi, N.; Pisanu, A.; Caneschi, A., Quadrelli, P.; Malavasi, L.; Profumo, A. Enhanced hydrogen photogeneration by bulk g-C₃N₄ through a simple and efficient oxidation route *Dalton Trans* **2018**, 47, 6772-6778.
- [47] Speltini, A.; Scalabrini, A.; Maraschi, F.; Sturini, M.; Pisanu, A.; Malavasi, L.; Profumo, A. Improved photocatalytic H₂ production assisted by aqueous glucose biomass by oxidized g-C₃N₄. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, 43(32), 14925-14933.
- [48] Jackson, J.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G. Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94(11)
- [49] Cordier, S.; Kirakci, K.; Méry, D.; Perrin, C.; Astruc, D. Nanocluster cores (X=Br, I): from inorganic solid state compounds to hybrids. *Inorganica Chim. Acta.* **2006**, 359(6), 1705-1709.
- [50] Cotton, F. A. Metal Atom Clusters in Oxide Systems. *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (9), 1217–1220.
- [51] Blomstrand, W. Ueber unorganische Haloidverbindungen, die sich wie Radicale verhalten. *J. prakt. Chem.* **1859**, 77(1), 88-119.
- [52] C. Brosset, Ark. Kemi Mineral. Geol. 1945, 20 A, (no. 7).
- [53] Maverick, A. W.; Gray, H. B. Luminescence and redox photochemistry of the molybdenum(II) cluster Mo₆Cl₁₄²⁻. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103(5), 1298-1300.
- [54] Feliz, M.; Puche, M.; Atienzar, P.; Concepción, P.; Cordier, S.; Molard, Y. In Situ Generation of Active Molybdenum Octahedral Clusters for Photocatalytic Hydrogen Production from Water. *ChemSusChem* **2016**, 9, 1963–1971
- [55] Feliz, M.; Atienzar, P.; Amela-Cortés, M.; Dumait, N.; Lemoine, P.; Molard, Y.; Cordier, S. Supramolecular Anchoring of Octahedral Molybdenum Clusters onto Graphene and Their Synergies in Photocatalytic Water Reduction. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 15443–15454.

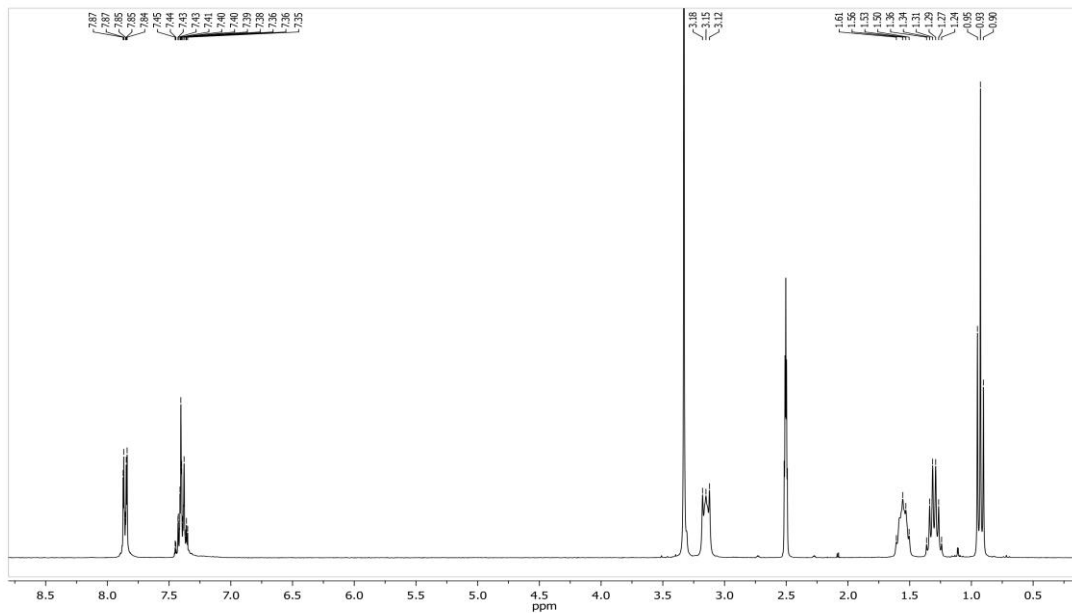
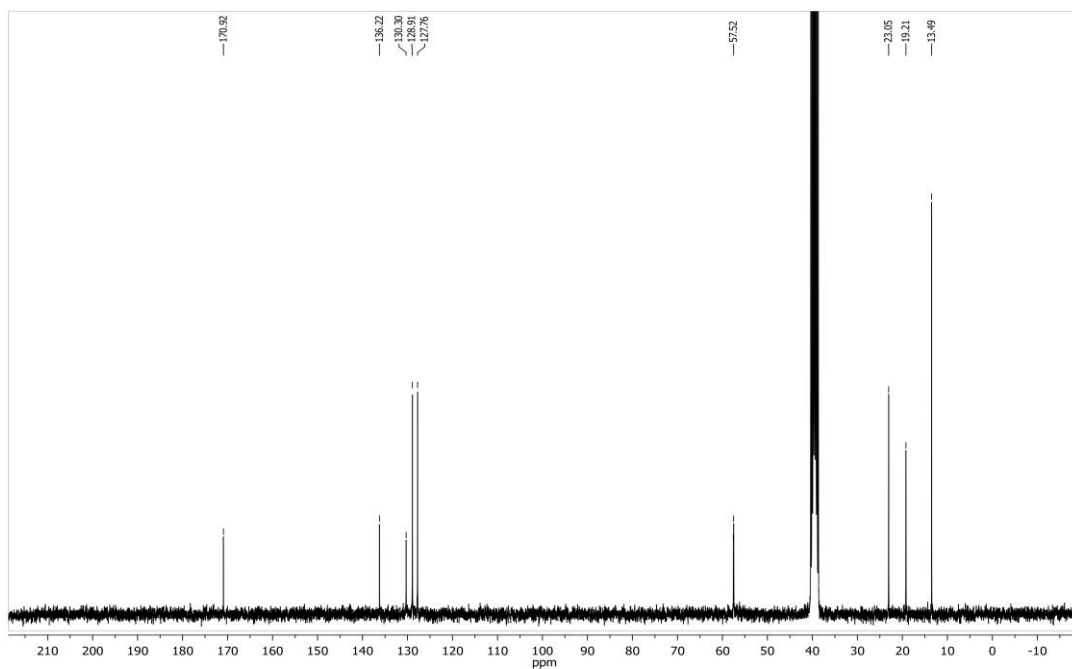
- [56] Feliz, M.; Atienzar, P.; Puche, M.; García-Aboal, R.; Mikhaylov, M.A.; Sokolov, M. Enhanced Photocatalytic Activity and Stability in Hydrogen Evolution of Mo₆ Iodide Clusters Supported on Graphene Oxide. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1259.
- [57] Kumar, P.; Kumar, S.; Cordier, S.; Paofai, S.; Boukherroub, R.; Jain, S.L. Photoreduction of CO₂ to methanol with hexanuclear molybdenum [Mo₆Br₁₄]²⁻ cluster units under visible light irradiation. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10420–10423
- [58] Kumar, P.; Mungse, H.P.; Cordier, S.; Boukherroub, R.; Khatri, O.P.; Jain, S.L. Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: Visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol. *Carbon* **2015**, *94*, 91–100
- [59] Kirakci, K.; Kubát, P.; Dušek, M.; Fejfarová, K.; Šícha, V.; Mosinger, J.; Lang, K. A Highly Luminescent Hexanuclear Molybdenum Cluster—A Promising Candidate toward Photoactive Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3107–3111.
- [60] Kirakci, K.; Kubat, P.; Langmaier, J.; Polivka, T.; Fuciman, M.; Fejfarova, K.; Lang, K. A comparative study of the redox and excited state properties of (nBu₄N)₂[Mo₆X₁₄] and (nBu₄N)₂[Mo₆X₈(CF₃COO)₆] (X = Cl, Br, or I). *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 7224–7232.
- [61] Sokolov, M.N.; Brylev, K.A.; Abramov, P.A.; Gallyamov, M.R.; Novozhilov, I.N.; Kitamura, N.; Mikhaylov, M.A. Complexes of {W₆I₈}⁴⁺ Clusters with Carboxylates: Preparation, Electrochemistry, and Luminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4131–4137.
- [62] Mikhailov, M.A.; Brylev, K.A.; Abramov, P.A.; Sakuda, E.; Akagi, S.; Ito, A.; Kitamura, N.; Sokolov, M.N. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}⁴⁺ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8437–8445.
- [63] Fulmer, G. R.; Miller, A. J.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shift of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179.
- [64] Fuhrmann, A.; Pachel, F.; Ströbele, M.; Enseling, D.; Jüstel, T.; Meyer, H. Synthesis, crystal structure, and luminescence of metal iodide cluster compounds (nBu₄N)₂[M₆I₈(NCO)₆] with M = Mo, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*(19), 1650-1654.
- [65] Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X=Br or I) hexamolybdenum cluster halides: efficient Mo₆ cluster precursors for solution chemistry syntheses. *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*(2-3), 411-416.
- [66] Sullivan, K. T.; Wu, C.; Piekielek, N. W.; Gaskell, K. J.; Zachariah, M. R. Synthesis and reactivity of nano-Ag₂O as an oxidizer for energetic systems yielding antimicrobial products. *Combust. Flame.* **2013**, *160*(2), 438-446.
- [67] Stromnova, T. A.; Paschenko, D. V.; Boganova, L. I.; Daineko, M. V.; Katser, S. B.; Churakov, A. V.; Kuzmina, L. G.; Howard, J. A. K. Palladium nitrosyl carboxylate complexes x-ray structures of Pd₄(μ-NO)₂(μ-OCOCMe₃)₆ and Pd₃(NO)₂(μ-OCOCF₃)₄·2C₆H₅Me. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *350*, 283-288.
- [68] Zarate, X.; Schott, E.; Alvarado-Soto, L.; Ramirez-Tagle, R. A Family of Octahedral Molybdenum Cluster Complexes [Mo₆Cl₈(H₂O)_n(OH)_{6-n}]²⁻ with n=0–6 as a PH-Sensors: A Theoretical Study. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *567*, 39–42.
- [69] Costuas, K.; Garreau, A.; Bulou, A.; Fontaine, B.; Cuny, J.; Gautier, R.; Mortier, M.; Molard, Y.; Duvail, J.-L. ; Faulques, E.; Cordier, S. Combined Theoretical and Time-Resolved Photoluminescence Investigations of [Mo₆Br₈Br^a]²⁻ Metal Cluster Units: Evidence of Dual Emission. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (43), 28574–28585.
- [70] Ramirez-Tagle, R.; Arratia-Pérez, R. Electronic Structure and Molecular Properties of the [Mo₆X₈L₆]²⁻; X=Cl, Br, I; L=F, Cl, Br, I Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460* (4-6), 438–441.
- [71] Zhang, F.; Liao, J.; Lu, J.; Niu, J. Extensive Incorporation of Carboxyl Groups into g-C₃N₄ by Integrated Oxygen Doping and HNO₃ Oxidation for Enhanced Catalytic Ozonation of Para-Chlorobenzoic Acid and Atrazine. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *256*, 117806.

- [72] Wu, L.; Sha, Y.; Li, W.; Wang, S.; Guo, Z.; Zhou, J.; Su, X.; Jiang, X. One-Step Preparation of Disposable Multi-Functionalized g-C₃N₄ Based Electrochemiluminescence Immunosensor for the Detection of CA125. *Sens. Actuators. B.* **2016**, *226*, 62–68.
- [73] Fina, F.; Callear, S. K.; Carins, G. M.; Irvine, J. T. S. Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction. *Chem. Mater.* **2015**, *27*(7), 2612–2618.
- [74] Casanova-Chafer, J.; Garcia-Aboal, R.; Atienzar, P.; Feliz, M.; Llobet, E. Octahedral Molybdenum Iodide Clusters Supported on Graphene for Resistive and Optical Gas Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (51), 57122–57132.
- [75] Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (9), 5464–5519.
- [76] Zhan, J.; Lei, Z.; Zhang, Y. Non-Covalent Interactions of Graphene Surface: Mechanisms and Applications. *Chem* **2022**, *8* (4), 947–979.
- [77] Volostnykh, M.V.; Mikhaylov, M.A.; Sinelshchikova, A.A.; Kirakosyan, G.A.; Martynov, A.G.; Grigoriev, M.S.; Piryazev, D.A.; Tsivadze, A.Y.; Sokolov, M.N.; Gorbunova, Y.G. Hybrid organic–inorganic supramolecular systems based on a pyridine end-decorated molybdenum(ii) halide cluster and zinc(ii) porphyrinate. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 1835–1842.
- [78] Huang, S.; Yi, H.; Zhang, L.; Jin, Z.; Long, Y.; Zhang, Y.; Liao, Q.; Na, J.; Cui, H.; Ruan, S.; Yamauchi, Y.; Wakihara, T.; Kaneti, Y. V.; Zeng, Y.-J. Non-Precious Molybdenum Nanospheres as a Novel Cocatalyst for Full-Spectrum-Driven Photocatalytic CO₂ Reforming to CH₄. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *393*, 122324.
- [79] Zhao, G.; Pang, H.; Liu, G.; Li, P.; Liu, H.; Zhang, H.; Shi, L.; Ye, J. Co-Porphyrin/Carbon Nitride Hybrids for Improved Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *200*, 141–149.
- [80] Li, F.; Zhou, H.; Fan, J.; Xiang, Q. Amine-Functionalized Graphitic Carbon Nitride Decorated with Small-Sized Au Nanoparticles for Photocatalytic CO₂ Reduction. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *570*, 11–19.
- [81] Cao, S.; Li, Y.; Zhu, B.; Jaroniec, M.; Yu, J. Facet Effect of Pd Cocatalyst on Photocatalytic CO₂ Reduction over g-C₃N₄. *J. Catal.* **2017**, *349*, 208–217.
- [82] Dong, J.; Shi, Y.; Huang, C.; Wu, Q.; Zeng, T.; Yao, W. A New and Stable Mo-Mo₂C Modified G-C₃N₄ Photocatalyst for Efficient Visible Light Photocatalytic H₂ Production. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *243*, 27–35.
- [83] Wang, S.; Lin, J.; Wang, X. Semiconductor–Redox Catalysis Promoted by Metal–Organic Frameworks for CO₂ Reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (28), 14656.
- [84] Ryo Kuriki; Osamu Ishitani; Maeda, K. Unique Solvent Effects on Visible-Light CO₂ Reduction over Ruthenium(II)-Complex/Carbon Nitride Hybrid Photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (9), 6011–6018.
- [85] Liras, M.; Barawi, M.; de, A. Hybrid Materials Based on Conjugated Polymers and Inorganic Semiconductors as Photocatalysts: From Environmental to Energy Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (22), 5454–5487

ESPECTROS DE RMN

Figura A.1: Espectro de ^1H RMN (400 MHz, DMSO-d) del compuesto **Mol.**Figura A.2: Espectro de ^{13}C RMN (101 MHz, DMSO-d) del compuesto **Mol.**

Figura A.3: Espectro de ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d) del compuesto MoAc.Figura A.4: Espectro de ¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d) del compuesto MoAc.

Figura A.5: Espectro de ^1H RMN (300 MHz, DMSO-d) del compuesto **MoBn**.Figura A.6: Espectro de ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-d) del compuesto **MoBn**.

ESI-MS MoBn (PURO)

MASAS MoBn

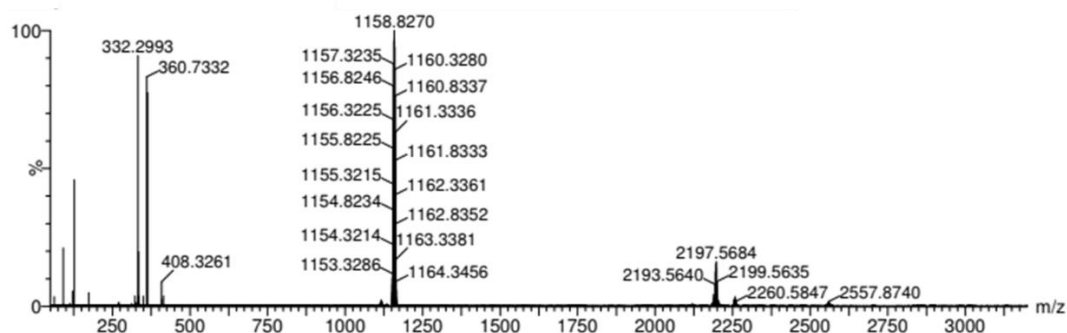


Figura A.7: Espectro experimental experimental adquirido en en ACN en modo negativo para **MoBn** sintetizado en acetona.

ESPECTROS UV-VIS REFLECTANCIA DIFUSA

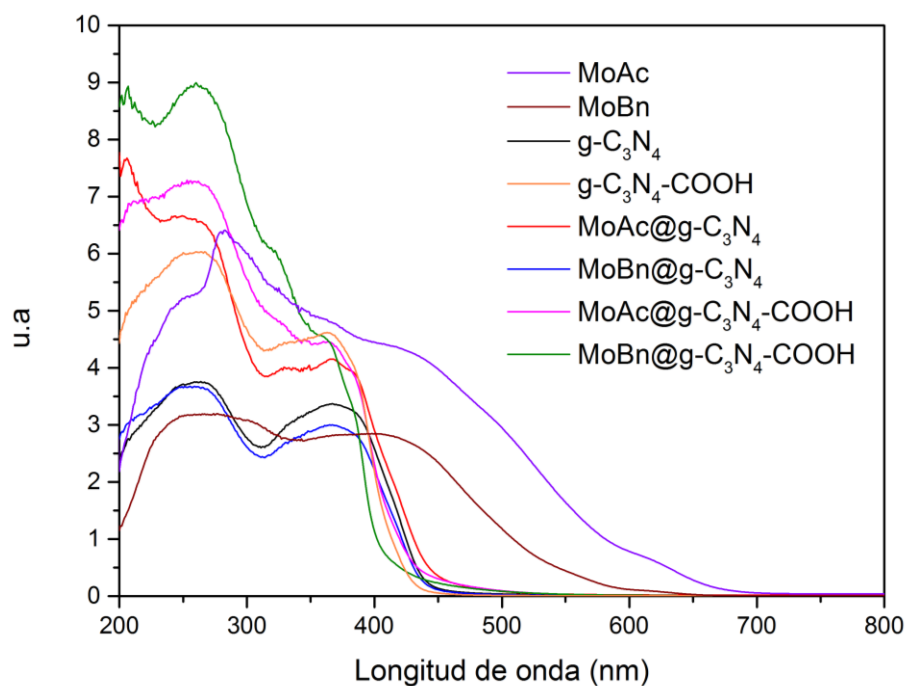


Figura A.8: Espectro UV-VIS de reflectancia difusa de los materiales desarrollados. En morado, **MoAc**; grante, **MoBn**; negro, **g-C₃N₄**; naranja, **g-C₃N₄-COOH**; rojo, **MoAc@g-C₃N₄**; azul, **MoBn@g-C₃N₄**; rosa, **MoAc@g-C₃N₄-COOH**; verde, **MoBn@g-C₃N₄-COOH**.

ESPECTROS RAMAN

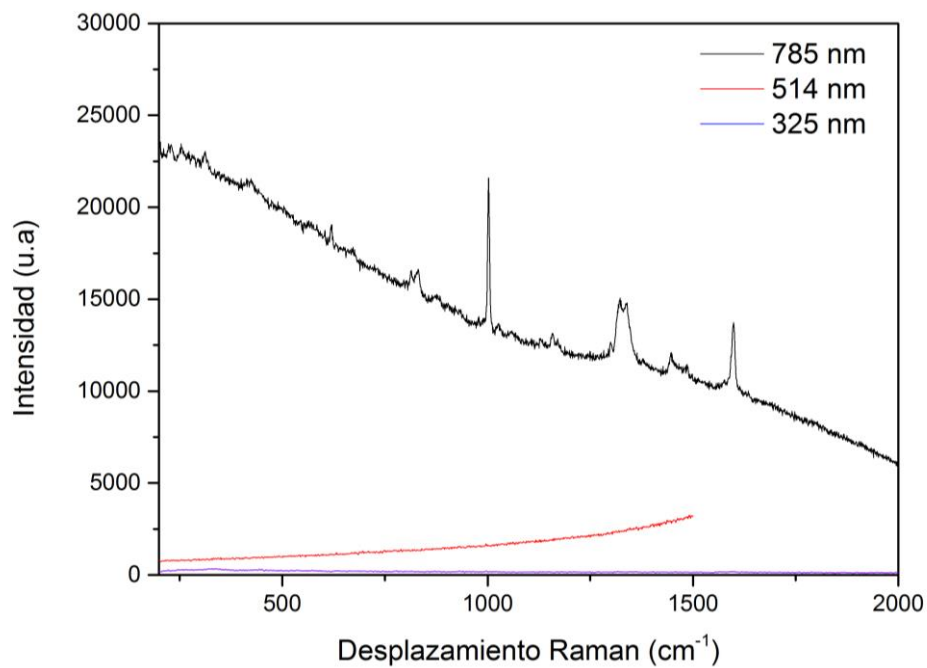


Figura A.9: Espectro Raman del clúster **MoBn** a diferentes longitudes de onda de excitación. En negro, 785 nm; rojo, 514 nm; azul, 325 nm.

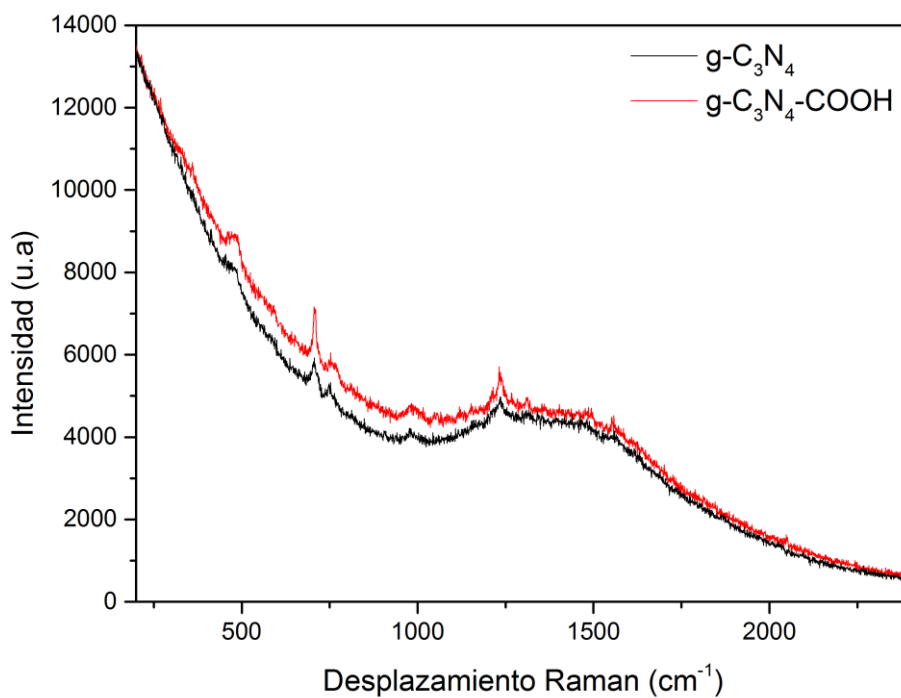


Figura A.10: Espectro Raman de los soportes a 785 nm. En negro, **g-C₃N₄**; rojo, **g-C₃N₄-COOH**

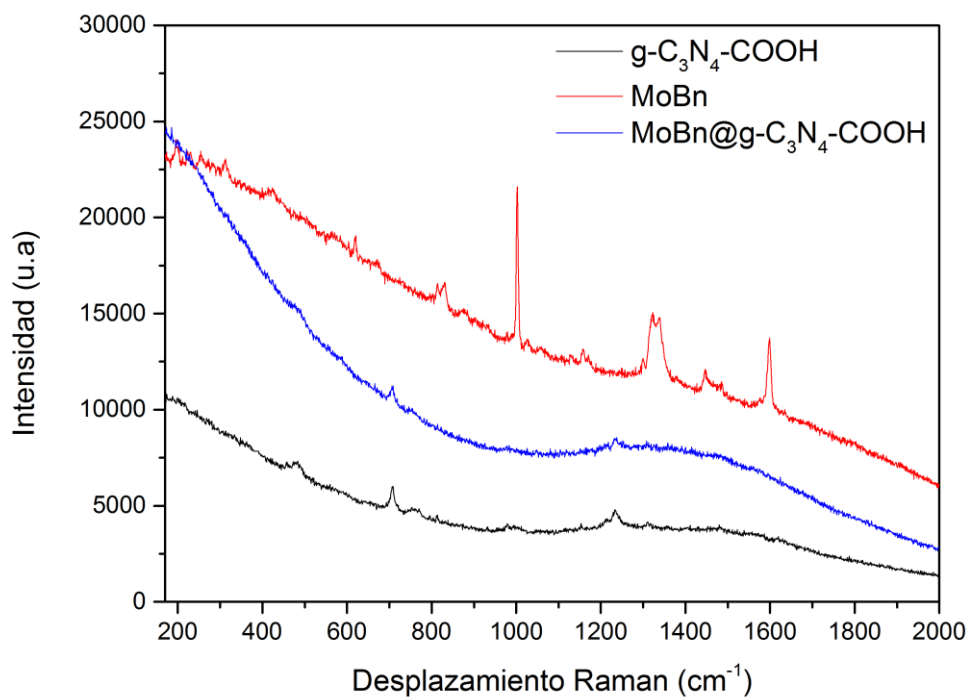


Figura A.11: Comparación espectros Raman de los magteriales basados en **MoBn** excitados a 785 nm. En negro, el soporte **g-C₃N₄-COOH**; rojo, el clúster molecular **MoBn**; azul, híbrido **MoBn@g-C₃N₄-COOH**.

RECTA DE CALIBRADO: DETERMINACIÓN MeOH

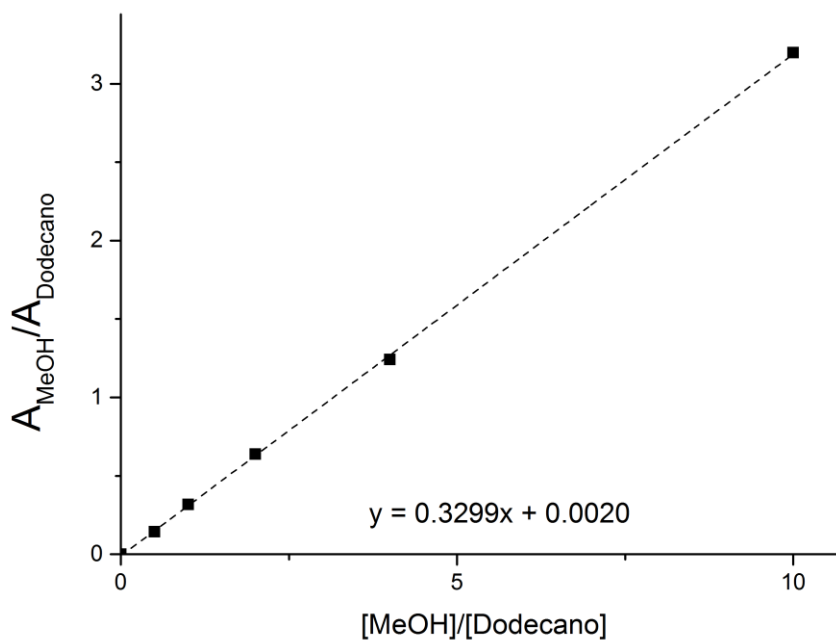


Figura A.12: Recta de calibrado para la obtención de la concentración de MeOH producida a partir de valor $\frac{\text{Área}(\text{MeOH})}{\text{Área}(\text{Dodecano})}$