



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario de Investigación Mixto de
Tecnología Química

Sistemas híbridos nanoestructurados para la producción de
combustibles verdes usando luz solar simulada

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Segura Castellano, Cintia

Tutor/a: Oña Burgos, Pascual

Cotutor/a externo: Chacón Rosales, Gustavo Javier

CURSO ACADÉMICO: 2024/2025



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2025



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología
Química

Sistemas híbridos nanoestructurados para la producción de combustibles verdes usando luz solar simulada

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

Autora: Segura Castellano, Cintia

Tutor: Oña Burgos, Pascual

Director experimental: Chacón Rosales, Gustavo Javier

Curso académico: 2024/2025

Resumen:

Este Trabajo de Fin de Máster se centra en el diseño y desarrollo de sistemas híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas bimetálicas soportadas sobre óxidos semiconductores, con el objetivo de obtener fotocatalizadores eficientes para la producción de combustibles verdes a partir de la luz solar simulada. El enfoque combina diferentes rutas catalíticas, incluyendo la división del agua (water splitting), la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reverse water gas shift) y la reducción de CO₂.

La investigación se estructura en tres etapas principales:

- Síntesis de nanomateriales, empleando nanopartículas bimetálicas de paladio e indio soportadas en óxidos semiconductores como TiO₂, Nb₂O₅ y WO₃.
- Evaluación fotocatalítica de los sistemas preparados bajo irradiación con lámpara de simulación solar.
- Caracterización química, estructural y fotofísica de los sistemas con mayor actividad y selectividad hacia los productos de interés.

La estrategia de síntesis contempla el uso de redes metal-orgánicas (MOFs), depositadas sobre los soportes mediante crecimiento solvotermal. Posteriormente, se aplicará un tratamiento químico de preestabilización de las especies metálicas, seguido de un proceso térmico para generar los clústeres bimetálicos. De manera complementaria, se estudiará el efecto fotosensibilizador de líquidos iónicos sobre la superficie del fotocatalizador más prometedor.

La caracterización de los sistemas se llevará a cabo mediante técnicas avanzadas como DRX, análisis elemental, UV-Vis, IR, TG, determinación de área superficial, HRTEM y SEM, con el fin de correlacionar su composición, estructura y propiedades foto electrónicas. La actividad fotocatalítica se evaluará en un reactor de cuarzo, dispersando el catalizador en mezclas acuosas con agentes sacrificantes (agua, metanol o glicerol) previamente desoxigenadas con argón. El sistema será irradiado con una lámpara Xe/Hg (280–1200 nm) durante cuatro horas. Se tomarán muestras

de la fase gaseosa a cada hora y los productos serán analizados mediante cromatografía de gases (GC). Finalmente, pasadas las 4 horas se tomará también una alícuota de la fase líquida que será analizada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Palabras clave: Hidrógeno, Fotocatálisis, Sistemas híbridos, Nanopartículas, Catalizador, Líquido iónico.

Índice

1.	Introducción	7
1.1	Cambio climático y emisiones de CO ₂	7
1.2	Principios de la fotocatalisis heterogénea	8
1.2.1	Aplicaciones de la fotocatalisis	10
1.3	Semiconductores	13
1.3.1	Propiedades del TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ y WO ₃ en fotocatalisis	14
1.3.2	Mecanismos de mejora de la eficiencia fotocatalítica	17
1.4	Productos típicos y vías de reacción	19
1.4.1	Agentes de sacrificio: Metanol y Glicerol	21
2.	OBJETIVO GENERAL	23
3.	PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1	Síntesis del complejo precursor PdCl ₂ (NCPh) ₂	25
3.2	Síntesis de sistemas del tipo PdIn-MOF@SC	25
3.3	Síntesis del sistema PdIn-Q@SC	26
3.4	Síntesis del sistema PdIn-QT@SC.....	27
3.5	Recubrimiento con líquido iónico	27
3.6	Reacciones fotocatalíticas.....	28
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1	Caracterización estructural y química de los sistemas	30
4.1.1	Difracción de rayos X	30
4.1.2	Análisis elemental	33
4.1.3	UV-VIS	34
4.1.4	Espectroscopía FTIR	37
4.1.5	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	39
4.1.6	Área superficial	41
4.1.7	HR-FESEM	44
4.1.8	HRTEM-STEM-EDX.....	46
4.1.9	Cálculo del valor de la banda prohibida (<i>Band gap</i>)	47
4.2	Evaluación fotocatalítica.....	48
5.	CONCLUSIONES.....	53

6. BIBLIOGRAFÍA.....	55
----------------------	----

1. Introducción

1.1 Cambio climático y emisiones de CO₂

El cambio climático representa uno de los mayores retos ambientales y sociales actuales. Es un fenómeno global que se ve agravado por el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. El crecimiento de la población, la urbanización y el uso de tecnologías de alto consumo energético han incrementado notablemente el consumo de combustibles fósiles. Esto intensifica las emisiones del CO₂, el principal gas de efecto invernadero tanto por la cantidad emitida como por su persistencia en la atmósfera [1]. Como consecuencia, se ha observado un aumento de la temperatura media global, el deshielo de los polos, la elevación del nivel del mar y una mayor frecuencia e intensidad de fenómenos climáticos extremos como olas de calor, sequías, incendios forestales e inundaciones, con impactos directos sobre la biodiversidad, la seguridad alimentaria y la salud humana [2].

Reducir las emisiones de CO₂ implica transformar el modelo energético y productivo, avanzando hacia fuentes renovables y tecnologías más sostenibles. Esto no solo requiere sustituir los combustibles fósiles por energías más limpias como la eólica, solar o hidráulica, sino también optimizar el uso de recursos, rediseñar los procesos industriales y mejorar la eficiencia energética. Es fundamental desarrollar tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono (*CCS* y *CCU*) junto con sistemas que fomenten la economía circular y reduzcan la huella de carbono [3]. En este contexto, el CO₂ no debe considerarse únicamente un residuo, sino como recurso abundante, no tóxico y aprovechable como materia prima, ya que su transformación en compuestos de alto valor añadido mediante tecnologías emergentes permite avanzar hacia un modelo productivo más sostenible y circular [4].

1.2 Principios de la fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un método catalítico en el que un material sólido semiconductor es capaz de absorber radiación electromagnética, UV o visible, para provocar reacciones químicas en compuestos que se encuentran en una fase diferente. Este enfoque tiene gran importancia en aplicaciones medioambientales y energéticas como son la producción de hidrógeno, la degradación de contaminantes orgánicos y la valorización de subproductos industriales [5]. Una de las principales ventajas de la fotocatálisis es que puede activarse utilizando luz solar como fuente de energía, lo que la convierte en una tecnología limpia y renovable. La energía solar es una alternativa sostenible a combustibles fósiles debido a su carácter abundante, renovable y distribución global. Así mismo, tiene un gran potencial para almacenar energía de forma sostenible y con un bajo impacto ambiental [6].

El comportamiento fotocatalítico de un semiconductor está directamente relacionado con su estructura electrónica, concretamente con la energía de banda prohibida (band gap). Este parámetro representa la energía necesaria para excitar un electrón desde su estado fundamental en la banda de valencia (VB) hasta un estado excitado en la banda de conducción (CB). Cuando el semiconductor absorbe fotones con una energía igual o superior a su band gap se genera una excitación electrónica, generando pares electrón-hueco [7].

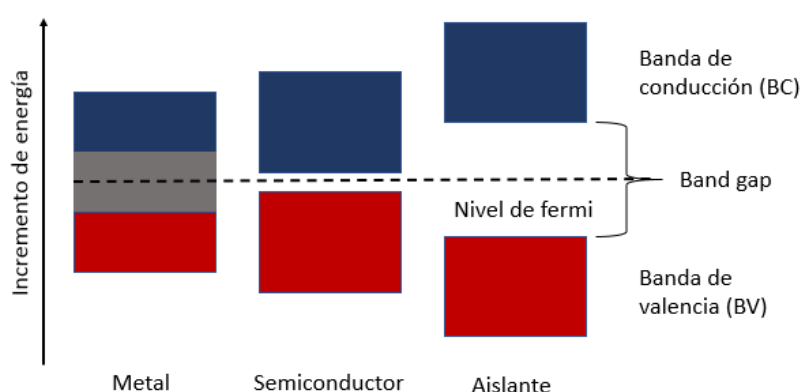
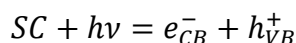


Figura 1. Diferencia en la estructura de bandas entre metales, semiconductores y aislantes.

Tras su generación, puede producirse una recombinación electrónica, es decir, que un electrón de la banda de conducción regrese a la banda de valencia. Esto anula la posibilidad de que se produzcan reacciones redox. Por esta razón, uno de los principales retos del diseño de materiales fotocatalíticos es optimizar la separación de los portadores de carga y facilitar su migración hacia la superficie del catalizador donde puedan participar de forma eficiente en reacciones de oxidación y reducción [8]. El mecanismo básico de fotocatálisis heterogénea consta de cuatro etapas principales [9]:

1. Absorción de fotones y generación de portadores de carga.

El proceso fotocatalítico comienza cuando un semiconductor absorbe fotones con energía igual o superior a su band gap. Los electrones que se encuentran en la banda de valencia están en estado fundamental y cuando se excitan promocionan a estados vacíos de mayor energía correspondientes a la banda de conducción. Esta transición deja un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia formando un par electrón-hueco (e^-/h^+) [10].



- e_{CB}^- : electrón promocionado a la banda de conducción capaz de participar en reacciones de reducción.
- h_{VB}^+ : hueco generado en la banda de valencia que puede actuar como aceptor de electrones en reacciones de oxidación.

2. Separación y migración de cargas hacia la superficie activa del catalizador.

La eficiencia del proceso fotocatalítico está relacionada con la capacidad de evitar la recombinación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+) generados. Cuando esta recombinación ocurre, los portadores dejan de estar disponibles para las reacciones redox y se pierde parte de la energía absorbida. Por ello, para maximizar la eficiencia cuántica del fotocatalizador es clave una separación efectiva y migración de cargas dirigida hacia los sitios activos superficiales [11].

3. Reacciones redox en la superficie del catalizador.

Una vez los portadores de carga migran hacia la superficie del fotocatalizador se pueden producir reacciones redox. Los huecos (h^+) de la banda de valencia (VB) actúan como agentes oxidantes. Son capaces de atraer los electrones de moléculas como agua o grupos -OH, generando radicales hidroxilo. Estas especies son altamente reactivas y tienen un gran poder oxidante. Por otro lado, los electrones de la banda de conducción (CB) pueden reducir aceptores de electrones como por ejemplo el oxígeno molecular (O_2) y formar radicales superóxido ($\bullet O_2^-$) o reducir el dióxido de carbono (CO_2) hacia productos de valor añadido como monóxido de carbono (CO), metanol (CH_3OH) o metano (CH_4) [12].

4. Formación de productos.

La etapa final del mecanismo fotocatalítico consiste en la desorción de los productos fotogenerados en la superficie del catalizador. Esta fase es esencial para mantener el sistema catalítico activo, ya que una acumulación prolongada de especies gaseosas en los sitios activos puede bloquearlos, inhibiendo la absorción de nuevos reactantes y reduciendo la eficiencia del proceso. Este está controlado por la energía de adsorción de los productos, la cual tiene que ser lo suficientemente baja para facilitar su desorción sin interferir en la estabilización de los reactivos intermedios. Por lo tanto, la eficiencia fotocatalítica no depende solo de la generación y separación de cargas, sino también de una desorción eficaz que asegure la continuidad del ciclo catalítico [9].

1.2.1 Aplicaciones de la fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea se ha consolidado como una tecnología versátil y prometedora en diversas áreas debido a su capacidad para aprovechar la energía solar y activar reacciones redox superficiales sin necesidad de utilizar condiciones extremas. Las aplicaciones más relevantes son:

- **Producción de hidrogeno**

La producción de hidrógeno por fotocatálisis se remonta a 1972, cuando Fujishima y Honda demostraron por primera vez la fotólisis del agua en una celda

fotoelectroquímica utilizando dióxido de titanio bajo irradiación ultravioleta, dando inicio a la era moderna de la fotocatalisis. Desde entonces, la investigación ha evolucionado desde óxidos semiconductores simples hacia materiales dopados, heterouniones y arquitecturas nanométricas, incorporando metales nobles y plasmones para ampliar la absorción hacia la luz visible y mejorar la separación de cargas. Existen dos vías que han sido muy estudiadas para obtener H₂ usando un semiconductor y luz. Estas son la división fotocatalítica del agua (por sus siglas en inglés *water splitting*) y la reforma fotocatalítica de compuestos orgánicos. La primera reacción permite obtener H₂ y O₂ a partir de agua utilizando luz UV y un electrodo de TiO₂. Este proceso implica dos semirreacciones principales:

- Oxidación del agua: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Reducción de protones: $4 \text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2$

A pesar de su potencial como vía sostenible para la producción de hidrógeno, la división directa del agua presenta importantes limitaciones como la recombinación de portadores de carga, la lenta cinética de oxidación del agua y la necesidad de radiación UV debido al amplio rango de banda prohibida (*band gap*) de muchos semiconductores. En este contexto, la fotoreforma de moléculas orgánicas, tales como alcoholes o ácidos, surge como una alternativa atractiva, ya que estos sustratos sacrificantes permiten superar las barreras cinéticas de la oxidación del agua, mejorar la eficiencia en la generación de hidrógeno y, al mismo tiempo, ofrecer rutas de valorización hacia productos químicos de interés [13]. En otras palabras, estos agentes de sacrificio donan electrones a los huecos del fotocatalizador, evitando la recombinación de e⁻/h⁺ y aumentando su disponibilidad para favorecer la producción de H₂ [14].

▪ **Tratamiento de aguas contaminadas**

Las reacciones fotocatalíticas son también capaces de degradar contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Algunos de los contaminantes más perjudiciales son los colorantes sintéticos, los pesticidas, los herbicidas y los fármacos y residuos hormonales. Estos contaminantes suelen resistir los tratamientos biológicos convencionales y pueden ser tóxicos incluso a bajas

concentraciones. En los procesos fotocatalíticos, bajo irradiación adecuada, se generan especies reactivas de oxígeno (ROS), como radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y aniones superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) los cuales son altamente oxidantes y son capaces de transformar los contaminantes en CO_2 y H_2O sin generar subproductos tóxicos para el medio ambiente [15].

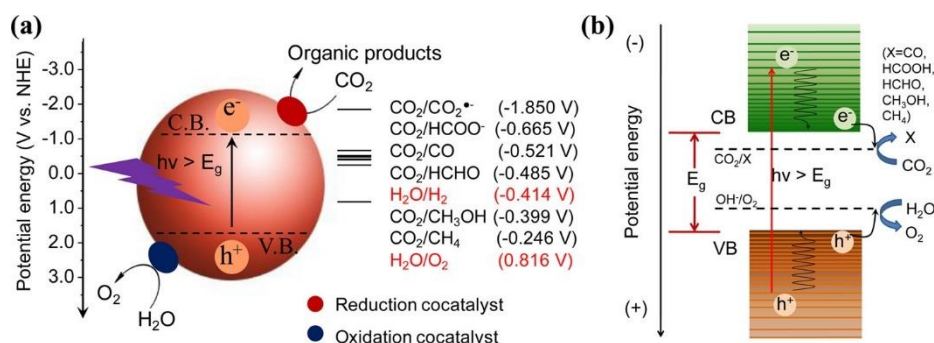
- **Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y NO_x**

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y óxidos de nitrógeno (NO_x) son contaminantes atmosféricos tóxicos, persistentes y causantes de la formación de ozono troposférico y smog fotoquímico. Pueden ser eliminados a través la fotocatálisis utilizando TiO_2 como semiconductor e irradiando con luz UV. Por ejemplo, se generan especies reactivas de oxígeno que son capaces de oxidar los VOCs a CO_2 , H_2O y nitratos solubles. La oxidación ocurre a temperatura ambiente y sin necesidad de reactivos adicionales, lo que la convierte en una alternativa sostenible a métodos convencionales de purificación del aire. Para mejorar su eficiencia se utilizan estrategias como la sensibilización o el dopado con materiales [16] [17].

- **Reducción de CO_2**

Una de las aplicaciones más prometedoras de la fotocatálisis heterogénea es la conversión de dióxido de carbono en productos químicos de alto valor añadido tales como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH_3OH) y metano (CH_4), contribuyendo así a los objetivos de descarbonización y al desarrollo de una economía circular basada en la valorización de las emisiones de gases [18]. Este proceso se inicia con la activación del fotocatalizador mediante la absorción de fotones, generando pares electrón-hueco que se separan y migran hacia la superficie del catalizador. La viabilidad termodinámica de la reducción de CO_2 está determinada por la adecuada alineación de los potenciales redox del sistema con los bordes de banda del semiconductor. Un nivel de banda de conducción con el potencial más negativo que el potencial estándar de reducción del CO_2 permite una transferencia efectiva de electrones hacia la molécula, favoreciendo su transformación a especies reducidas como CO , CH_3OH o CH_4 . Sin

embargo, debido a la alta estabilidad termodinámica del CO_2 , se requieren materiales con una configuración electrónica adecuada y alta eficiencia en la separación de cargas [19].



Esquema 1. (a) Representación esquemática del mecanismo y (b) niveles de energía asociados a la reducción fotocatalítica de CO_2 en un semiconductor [20].

1.3 Semiconductores

Los semiconductores se caracterizan por presentar una estructura de bandas que disponen una banda de valencia (VB) ocupada y una banda de conducción (BC) vacía. Las bandas están separadas por una brecha energética llamada *band gap* (*banda prohibida*) que está comprendida entre 0.1 y 4.0 eV. Esta magnitud condiciona la capacidad de cada material para absorber fotones y participar en procesos foto inducidos, ya que al irradiar con una luz cuya energía sea igual o superior al *band gap*, se favorece la excitación y promoción de un electrón de la VB a la BC. Durante este proceso, se generan pares electrón-hueco (e^-/h^+) sobre los cuales se producen reacciones redox superficiales [21].

Los semiconductores pueden clasificarse como intrínsecos o extrínsecos, dependiendo de si los portadores de carga se generan únicamente por excitación térmica en el material puro (intrínsecos), o bien por la incorporación de átomos dopantes que modifican su concentración electrónica (extrínsecos). Los semiconductores intrínsecos son materiales puros, sin dopaje externo, cuya concentración de electrones y huecos es similar. Los semiconductores extrínsecos han sido modificados con la incorporación de átomos dopantes. Por ejemplo, si el dopante actúa como donador de electrones, el material se clasifica como del tipo

n, pero en cambio, sí se generan huecos como portadores mayoritarios, el material adquiere comportamiento de semiconductor del tipo p [22].

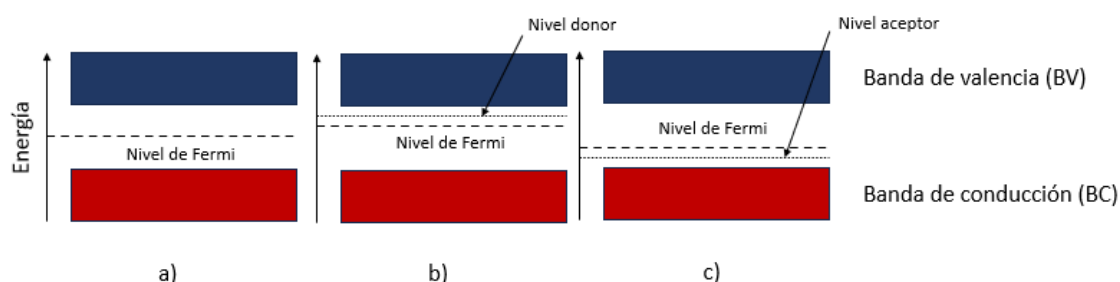


Figura 2. Estructura de banda de un semiconductor (a) intrínseco, (b) tipo n y (c) tipo p [23].

1.3.1 Propiedades del TiO_2 , Nb_2O_5 y WO_3 en fotocatalisis

▪ TiO_2 (dióxido de titanio)

El TiO_2 es el óxido más ampliamente utilizado en fotocatalisis por su estabilidad, abundancia y bajo coste. Es un semiconductor tipo n y existe en tres fases cristalinas principales: anatasa, rutilo y brookita, cada una de ellas con un comportamiento fotocatalítico diferente. La fase más reactiva es la anatasa que posee una estructura tetragonal formada por unidades repetitivas de octaedros TiO_6 en los que cada átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno. Los octaedros están ligeramente distorsionados y se enlazan entre sí compartiendo vértices, generando una red tridimensional menos compacta ($3,99 \text{ g/cm}^3$) que otras fases como el rutilo (alrededor de $4,13 \text{ g/cm}^3$) y con mayor superficie activa. Posee un band gap de 3,2 eV, lo que restringe su actividad al rango UV, pero favorece reacciones redox con alta capacidad oxidante. Tiene una mejor separación de cargas electrón-hueco que otras fases, reduciendo la recombinación y aumentando su eficiencia en procesos fotocatalíticos.

La fase rutilo es la fase más estable térmicamente del dióxido de titanio y, al igual que la anatasa tiene una estructura tetragonal basada en octaedros de TiO_6 . Sin embargo, los octaedros están organizados de forma más compacta lo que le confiere una mayor densidad y superficie activa menor que la anatasa. Su band gap es 3,0 eV por lo que puede activarse con luz UV-VIS. Pese a ser una fase más estable,

su actividad fotocatalítica es menor debido a que los pares electrón-hueco tienden a recombinarse con mayor rapidez [24].

La brookita es la fase menos común del dióxido de titanio, pero también presenta propiedades fotocatalíticas interesantes. Su estructura es ortorrómbica y es más compleja que la de anatasa y rutilo, tiene una forma más distorsionada y sus octaedros de TiO_6 están conectados de diferentes modos. La brookita tiene una densidad de en torno $3,79 \text{ g/cm}^3$ y una mayor polarización estructural que favorece la separación de cargas. Requiere también radiación UV para activarse ya que su band gap es $3,4 \text{ eV}$ [25].

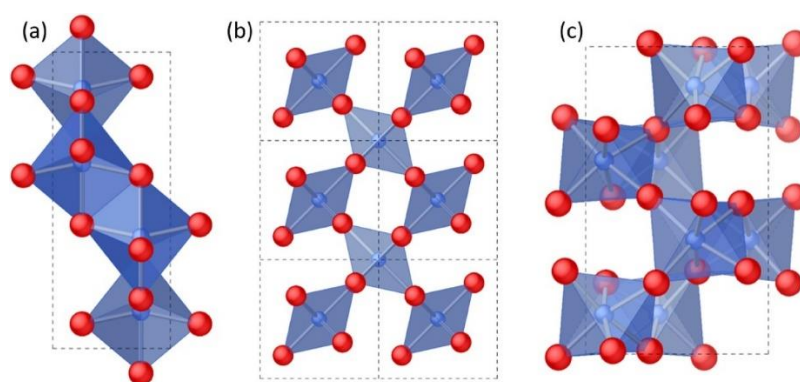


Figura 3. Representaciones poliédricas de las estructuras cristalinas de TiO_2 : (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita. Las esferas azules corresponden a átomos de Ti y las esferas rojas a átomos de O [26].

▪ **Nb_2O_5 (pentóxido de niobio)**

El Nb_2O_5 es un semiconductor tipo n, no tóxico, con elevada capacidad oxidativa y alta estabilidad química. Su unidad básica está constituida por octaedros de NbO_6 que pueden estar distorsionados y enlazados de diferentes formas. Su band gap está entre $3,0$ y $3,4 \text{ eV}$ dependiendo de la fase cristalina en la que se encuentre, lo que restringe su actividad fotocatalítica al rango de UV o UV-cercano. Puede presentarse en forma cristalina o amorfa, siendo la más común el ácido níobico y las fases denominadas T y H, que varían según el tratamiento químico aplicado durante la síntesis [27]. La fase T suele formarse a temperaturas moderadas, 600°C - 800°C , y presenta una estructura más abierta y con mayor cantidad de defectos estructurales. Esto se traduce en una alta área superficial y en una mayor densidad

de sitios activos en la superficie del material, lo que favorece su comportamiento fotocatalítico.

En cambio, cuando el material se somete a tratamientos térmicos más intensos ($>800^{\circ}\text{C}$), se transforma en la fase H, que presenta una estructura más ordenada y densa. Esta fase es más estable térmicamente, pero su menor cantidad de defectos y de sitios activos hace que su actividad fotocatalítica disminuya en comparación con la fase T [28]. Por otro lado, también existen formas amorfas o hidratadas de Nb_2O_5 , como el llamado ácido nióbico. Estas formas suelen obtenerse mediante síntesis a baja temperatura, como el método sol-gel, y se caracterizan por su estructura desordenada, gran dispersión superficial y abundancia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted, lo que las convierte en materiales muy activos, sobre todo cuando se combinan con otros semiconductores [29].

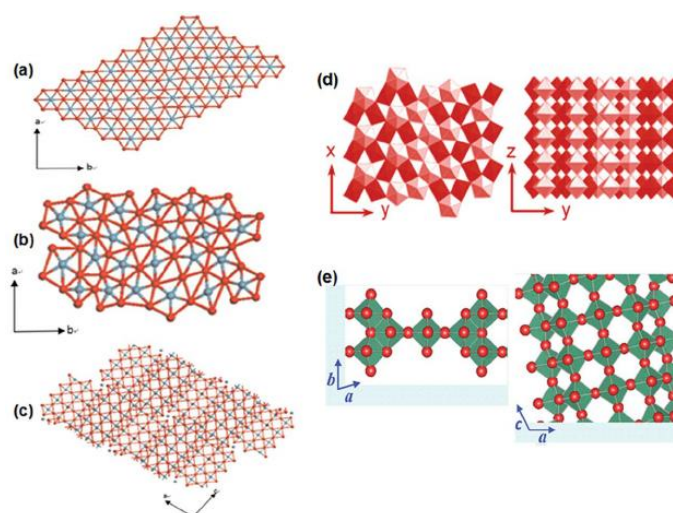


Figura 4. Representación atómica de (a) la fase pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$), (b) la fase ortorrómbica ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) y (c) la fase monoclinica ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$), junto con esquemas tridimensionales de (d) la estructura ortorrómbica ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) y (e) la monoclinica ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$) [28].

▪ WO_3 (trióxido de tungsteno)

El trióxido de tungsteno es un semiconductor tipo n, muy estable, no es tóxico y no presenta fotocorrosión, lo que lo convierte en material prometedor para aplicaciones fotoelectroquímicas. Su band gap se encuentra en el rango de 2,6 a 2,8 eV, lo que le permite absorber de manera eficiente radiación en el visible, a diferencia del TiO_2 y el Nb_2O_5 que en la mayoría de los casos requieren luz UV [30].

El WO_3 presenta varias fases cristalinas que se forman en diferentes intervalos térmicos. Las más comunes son la fase monoclinica ($\gamma\text{-WO}_3$) la ortorrómbica ($\beta\text{-WO}_3$) y la tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$). La fase monoclinica ($\gamma\text{-WO}_3$) es la más estable a temperatura ambiente, y se mantiene en el rango aproximado de 17°C a 330°C . A temperaturas superiores, entre 330°C y 740°C , se transforma en la fase ortorrómbica ($\beta\text{-WO}_3$), caracterizada por una mayor distorsión estructural. Si el calentamiento continúa por encima de 740°C , el material adquiere una estructura tetragonal, la cual representa una fase de transición de alta temperatura antes de la fusión o descomposición. Cada una de estas fases presenta distintas configuraciones cristalinas que influyen en sus propiedades ópticas, electrónicas y fotocatalíticas [31].

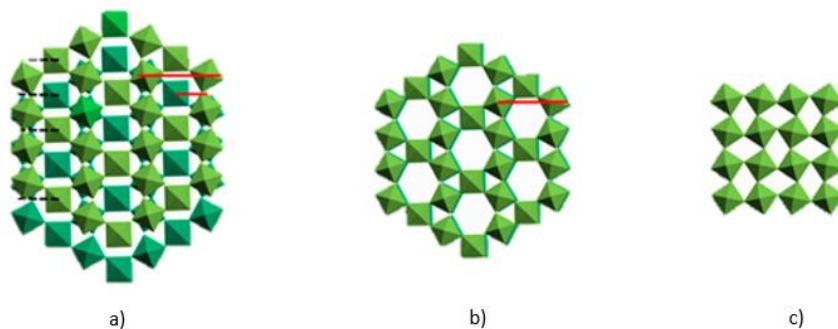


Figura 5. Estructuras cristalinas de WO_3 : (a) ortorrómbica, (b) pseudohexagonal y (c) monoclinica [32].

1.3.2 Mecanismos de mejora de la eficiencia fotocatalítica

Una de las estrategias más efectivas para potenciar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores es la deposición del diseño de materiales híbridos basados en redes metal orgánicas (MOFs) dopados con metales, su modificación mediante líquidos iónicos (ILs) y la incorporación de metales nobles con respuesta plasmónica. Esto permite mejorar la absorción de luz, optimizar la separación y transporte de cargas, evitando la recombinación, y aumentar la selectividad hacia reacciones específicas [33].

▪ Redes metalorgánicas (MOFs)

Los metal-organic frameworks (MOFs) son materiales cristalinos formados por la coordinación de iones o clusters metálicos con ligandos orgánicos, que tienen

estructuras porosas altamente ordenadas con superficies específicas que pueden oscilar entre 500 y 7000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [34]. Para mejorar las propiedades electrónicas y catalíticas de estos materiales se pueden preparar combinaciones de metales con diferentes actividades catalíticas según se necesite para cada caso específico como Pt, Au, Ag, Pd o combinaciones bimetálicas que introducen centros catalíticos altamente activos. Los metales actúan como trampas electrónicas capturando los electrones fotoexcitados desde la banda de conducción del semiconductor y alargando su vida media. La presencia de un metal en la superficie del semiconductor puede reducir la recombinación electrón-hueco y se aumenta la posibilidad de que se produzcan las reacciones redox superficiales [35]. Así mismo, los metales nobles pueden modificar la densidad de estados cerca de los bordes de banda ajustando el potencial redox del sistema ya que facilitan los procesos de transferencia electrónica interfacial [36].

- **Líquidos iónicos**

Los líquidos iónicos son sales líquidas a temperatura ambiente, formadas por combinaciones de cationes orgánicos y aniones inorgánicos u orgánicos. Tienen carácter polar y su baja presión de vapor y su ajustabilidad estructural les permite actuar como modificador de la superficie de los fotocatalizadores [37]. La incorporación de líquidos iónicos en los sistemas MOF@SC puede optimizar el rendimiento fotocatalítico. Los líquidos iónicos al estar formados por cationes orgánicos y aniones inorgánicos u orgánicos pueden unirse a la superficie del sistema, modificando su energía superficial y mejorando la absorción de moléculas polares como H_2O o CO_2 [38]. También, su capacidad de formar interacciones específicas, como puentes de hidrógeno o interacciones π - π , permiten estabilizar intermedios de la reacción mejorando la progresión de las fotorreacciones [39]. Así mismo, los ILs también pueden actuar como sensibilizadores ampliando la respuesta espectral [40].

- **Metales nobles con propiedades plasmónicas**

Otro de los enfoques más relevantes para incrementar la eficiencia fotocatalítica es el empleo de metales nobles con propiedades plasmónicas. Nanopartículas de

Au, Ag o Pt pueden generar resonancia de plasmones superficiales (SPR) bajo irradiación visible, lo que permite inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor y favorecer la separación de cargas fotoinducidas. Esta interacción metal-semiconductor amplía el rango de absorción espectral, reduce la barrera de Schottky y prolonga la vida media de los portadores de carga. Como consecuencia, los metales nobles actúan como fotosensibilizadores mejorando la actividad redox superficial, como se ha demostrado en sistemas híbridos Au@TiO₂ para la reacción de evolución de hidrógeno [13].

1.4 Productos típicos y vías de reacción

En fotocátalisis existen distintas rutas de reacción que permiten transformar el CO₂ o producir hidrógeno a partir de moléculas simples. Estos procesos dependen tanto de la naturaleza del semiconductor como de la dinámica de los portadores de carga y de la estabilidad del sistema. Entre las más estudiadas se encuentran las siguientes:

- **División del agua (*Water Splitting Reaction, WSR*)**

La división fotocatalítica del agua es un proceso inspirado en la fotosíntesis natural, en el que la energía de la luz solar se utiliza para obtener un combustible limpio como el hidrógeno. Cuando un semiconductor con la energía de banda adecuada absorbe un fotón, se generan electrones y huecos que se separan y se desplazan hacia la superficie del material. Allí, los huecos impulsan la reacción de oxidación del agua, liberando oxígeno, mientras que los electrones facilitan la reducción de protones, dando lugar a la formación de hidrógeno. En condiciones estándar (pH 0), la reducción de protones ocurre a 0.00 V vs. NHE (electrodo normal de hidrógeno) y la oxidación del agua a +1.23 V vs. NHE, estableciendo el potencial mínimo necesario para la reacción global de water splitting [41].

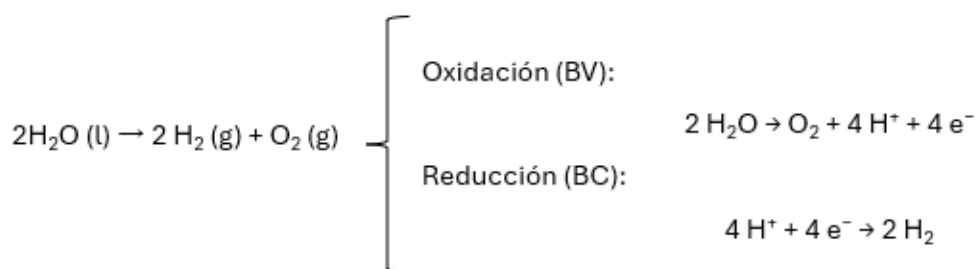
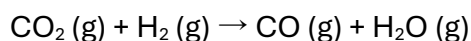


Figura 6. Reacción global y semirreacciones de water splitting.

- **Reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (*Reverse Water-Gas Shift, RWGS*)**

La reacción de RWGS involucra la reacción de CO_2 y H_2 para generar CO y H_2O como productos. Esta vía no produce directamente hidrógeno puro, pero CO puede servir como intermediario para sintetizar otras moléculas que pueden servir para originar combustibles o moléculas de mayor valor agregado [42].



- **Reducción de CO_2**

La reducción fotocatalítica de CO_2 constituye una alternativa prometedora para la valorización de este gas, permitiendo su conversión en productos químicos de interés como metanol (CH_3OH), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) o ácido fórmico (HCOOH). El proceso se basa en la excitación de un semiconductor bajo irradiación, lo que genera electrones y huecos capaces de participar en reacciones redox. Mientras los electrones reducen las moléculas de CO_2 adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, los huecos suelen oxidar moléculas de agua u otros agentes donadores de electrones [43].

Dependiendo del número de electrones transferidos, se forman distintos productos:

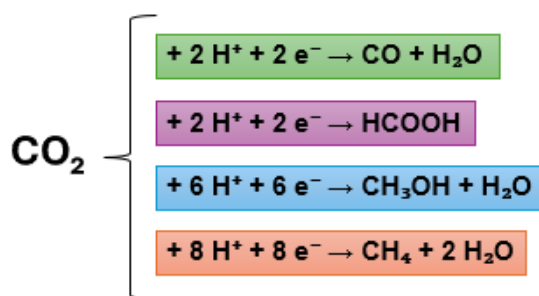


Figura 7. Productos típicos y vías de reacción en la reducción fotocatalítica del CO_2 .

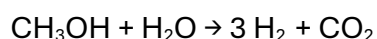
1.4.1 Agentes de sacrificio: Metanol y Glicerol

Para evitar la recombinación y mejorar la eficiencia en las reacciones anteriores, se emplean agentes de sacrificio [44]. Entre los agentes de sacrificio más empleados destacan el metanol y el glicerol:

- **Metanol (CH_3OH)**

El metanol actúa como donador de electrones ya que cuando se oxida, consume huecos (h^+) generados en la banda de valencia antes de que estos puedan recombinarse con los electrones en la banda de conducción. Esta oxidación suministra electrones adicionales, lo que puede aumentar la generación de hidrógeno o favorecer rutas de reducción de CO_2 hacia productos más reducidos. Además, la oxidación del metanol suele generar subproductos simples, como formaldehído o ácido fórmico, cuya formación depende del catalizador y de las condiciones de reacción. Se ha comprobado en diversos estudios que la presencia de metanol mejora la producción de H_2 en sistemas con óxidos semiconductores cuando se compara con agua pura como sustrato oxidativo [45].

De manera ideal, la fotoreforma global del metanol puede representarse como:

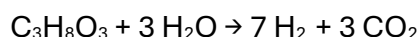


lo que supone un máximo teórico de tres moléculas de hidrógeno por cada molécula de metanol consumida.

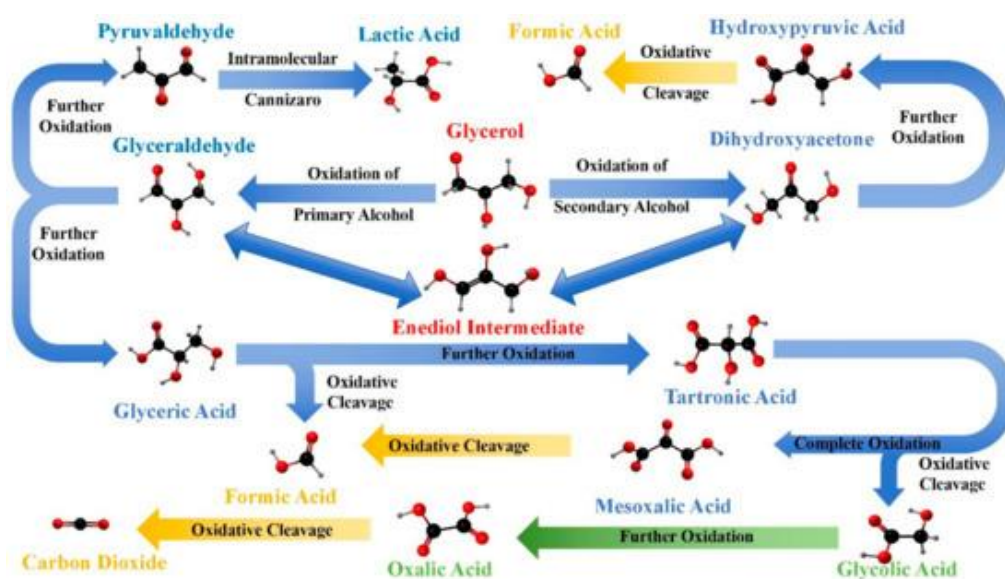
- **Glicerol**

El glicerol, por su parte, presenta varias ventajas adicionales. En primer lugar, es un subproducto de la producción de biodiésel, abundante y económico y además químicamente posee 5 α-Hidrógenos que facilitan su oxidación. Es por esto por lo que su estructura permite rutas de oxidación más variadas produciendo diversos productos útiles (Esquema 2). Así mismo, en estudios con óxidos fotocatalíticos se ha observado que glicerol produce una mejora sustancial de la producción de H₂ bajo irradiación simulada solar en comparación con otros agentes de sacrificio [46].

La reacción global balanceada para el glicerol se expresa como:



lo que implica un rendimiento teórico aún mayor de hidrógeno ya que se generan siete moléculas de H₂ por cada molécula de glicerol oxidada.



Esquema 2. Vías de oxidación del glicerol y formación de productos C1, C2 y C3 bajo condiciones fotocatalíticas [47].

2. OBJETIVO GENERAL

Evaluar reacciones fotocatalíticas bajo luz solar simulada empleando materiales híbridos desarrollados a partir de óxidos semiconductores (TiO_2 , Nb_2O_5 y WO_3) dopados con nanopartículas bimetálicas (clusters) de paladio e indio depositadas sobre la superficie del semiconductor. Este tipo de sistema permite disponer de una plataforma activa y estable para la fotocatalisis. El propósito es comparar de manera sistemática la eficiencia y estabilidad de dichos materiales en la generación de hidrógeno mediante fotoreacciones con alcoholes y ácidos, considerando tanto la mejora en la actividad como la resistencia a la desactivación en condiciones de operación continua.

Sintetizar y caracterizar materiales híbridos basados en TiO_2 , Nb_2O_5 y WO_3 modificados mediante dopaje con redes metal-orgánicas (MOFs), tratamientos químicos (Q) y pirolíticos (QT), para evaluar de manera comparativa su eficiencia y estabilidad en reacciones fotocatalíticas bajo irradiación solar simulada.

Para cumplir con el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar y caracterizar los sistemas híbridos obtenidos a partir del crecimiento de MOFs sobre semiconductores, modificación química con anilina y posterior transformación química y térmica mediante pirólisis.
- Analizar las diferentes propiedades estructurales, texturales, ópticas y químicas de los sistemas preparados mediante técnicas de caracterización avanzada (DRX, UV-Vis, TG, FTIR, SEM/TEM entre otras), con el fin de establecer la relación entre su composición y microestructura con la actividad fotocatalítica.
- Explorar la incorporación de líquidos iónicos (ILs) como estrategia de recubrimiento superficial para mejorar la estabilidad y modular la interacción de la superficie con el medio de reacción. Evaluar la actividad fotocatalítica de los sistemas sintetizados en reacciones de producción de

hidrógeno y reducción de CO_2 a partir de reacciones como *water splitting*, y *reverse water gas-shift*.

- Establecer comparaciones del efecto del semiconductor utilizado (TiO_2 , Nb_2O_5 y WO_3) en el desempeño fotocatalítico, identificando similitudes y diferencias que permitan establecer criterios para el diseño de materiales más eficientes en el futuro.

En conjunto, este trabajo busca no solo la preparación de una serie de materiales con diferentes niveles de complejidad estructural, sino también entender cómo cada etapa de modificación influye en la respuesta fotocatalítica final, aportando información útil para el desarrollo de sistemas más activos, estables y adaptados a la utilización de energía solar.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis del complejo precursor $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$

La síntesis del complejo $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ se realizó a temperatura ambiente. En un balón de 250 mL se añadieron 384 mg de bis(benzonitrilo) paladio (II), 335 mg de ácido piridin-3,5-dicarboxílico y 150 mL de tetrahidrofurano (THF). La mezcla se agitó durante 5 horas, observándose una disolución de color amarillo. Una vez transcurrido ese tiempo, se concentró la disolución hasta reducir su volumen a un tercio de su inicial. Luego, se añadieron 250 mL de hexano, para provocar la formación de un precipitado amarillo pálido. El sólido se recogió por filtración al vacío y se lavó con hexano (3x10 mL). Finalmente, se secó bajo vacío durante 4 horas.

3.2 Síntesis de sistemas del tipo PdIn-MOF@SC

Para la síntesis de los sistemas del tipo PdIn-MOF@SC, se utilizó el método hidrotermal utilizando reactores de acero y teflón. Para ello, en un balón redondo se pesaron los precursores InCl_3 (116,8 mg; 0,53 mmol), y $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ (112,5 mg; 0,29 mmol) y se disolvieron en una mezcla de solventes $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}/\text{THF}$ (7/21/28ml). La mezcla se agitó durante 15 minutos, hasta lograr la completa disolución de todos los componentes. Seguidamente, se pesaron 60 mg del semiconductor correspondiente (TiO_2 , Nb_2O_5 o WO_3) en cuatro vasos de teflón de reacción para tratamiento hidrotermal, y se agregó a ellos 11,2 mL de la disolución preparada anteriormente, dejando como prueba de cristalización del MOF una porción de su solución prístina, separada en tubos de ensayo. Cada vaso de teflón fue sellado dentro de su correspondiente autoclave, los cuales se colocaron en la estufa a 63 °C durante 72 horas. Transcurrido este tiempo, los autoclaves se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se abrieron y el sólido obtenido se recuperó por filtración al vacío; luego se lavó con acetona para remover restos de agua y disolventes, y finalmente transferido a un vial para ser secado al vacío a temperatura ambiente por 2 horas.

3.3 Síntesis del sistema PdIn-Q@SC

Siguiendo un protocolo usado por el grupo de investigación, la obtención del sistema PdIn-Q@SC se realizó por la vía de un tratamiento químico que involucra la deposición de anilina en la superficie. La intención de este procedimiento es lograr una estabilización de nanopartículas metálicas gracias a un proceso de hidrogenación de nitrobenceno y de las unidades básicas de estructura (SBU) del MOF formado. De manera típica, este procedimiento se realizó en un reactor Fischer-Porter bajo atmósfera de hidrógeno (5 bar) y a temperatura ambiente durante 24 horas. Para ello, se disolvieron 80 mg del sistema PdIn-MOF@SC en tolueno (5 mL) y se añadió a esta disolución 55 μ L de nitrobenceno.

El reactor fue cerrado y cargado con hidrógeno a la presión establecida y la mezcla se dejó en agitación por 24 horas. Al final de este procedimiento se observó un cambio de coloración de la solución, a color gris, indicativo de la formación de la especie deseada. Además, se detectó una disminución de la presión interna, lo que confirmaba el consumo de hidrógeno.

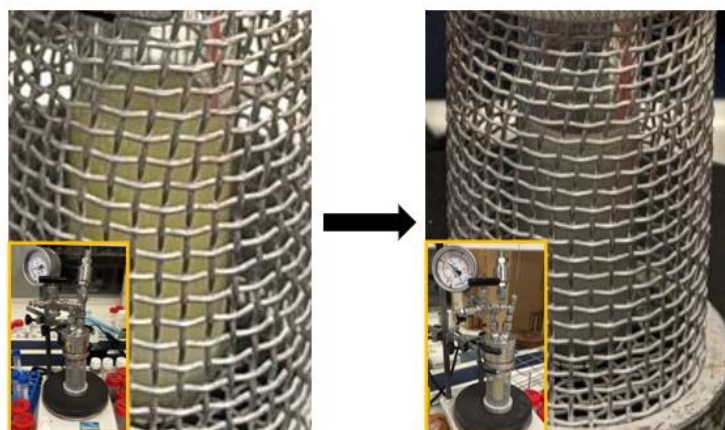


Ilustración 1. Reactor a presión cargado con H_2 (5 bar). Se aprecia el cambio de coloración de la suspensión tras 24 horas de reacción.

Finalizado el tiempo de reacción, se preparó un sistema de filtración al vacío y se procedió a raspar cuidadosamente las paredes del reactor para recuperar todo el material sólido obtenido. Este sólido se lavó con metanol (5 x 5 mL) para eliminar restos de disolvente y/o de estabilizante, se recuperó, se dejó secar al vacío por 4h y se guardó en atmósfera inerte para su uso posterior.

3.4 Síntesis del sistema PdIn-QT@SC

La obtención de este sistema se realizó empleando un tratamiento térmico de pirólisis del sistema PdIn-Q@SC a 800°C. Para ello, se pesaron 300 mg de PdIn-Q@SC y se introdujeron en un tubo de cuarzo provisto de una placa porosa para descanso del material. El tubo fue introducido en un horno de pirólisis y conectado a una entrada de gas inerte (N_2), en el que se comienza a calentar desde temperatura ambiente hasta 800°C a una velocidad de 25°C/min y dura 30 minutos. Una vez se alcanza la temperatura de 800°C se mantiene durante dos horas con un flujo de N_2 de 20 ml/min. Al finalizar este tiempo el sistema se dejó enfriar y el sólido oscuro recuperado fue guardado para su posterior uso en fotocatalisis.

3.5 Recubrimiento con líquido iónico

En este trabajo se optó por emplear el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil)imida ($BMIm.NTf_2$), ya que en la literatura se ha descrito su eficacia para estabilizar nanopartículas metálicas, presentar una gran estabilidad frente a la irradiación y procesos fototérmicos y contribuir a mejorar la conductividad iónica del sistema. Todas estas propiedades se combinan con su carácter hidrofóbico (apenas doce moléculas de agua por par iónico), que lo convierten en una buena opción para minimizar la lixiviación desde la superficie del material [48]. El procedimiento de recubrimiento del líquido iónico se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se pesaron 100 mg de PdIn-QT@SC en un tubo de ensayo y, de manera independiente, 100 mg del líquido iónico en un eppendorf. Posteriormente, se añadieron gradualmente 5 mL de diclorometano (DCM) al eppendorf, realizando lavados para favorecer la completa disolución y transferencia de la mezcla hacia el tubo de ensayo que contenía la especie PdIn-QT@SC. La suspensión obtenida se mantuvo bajo agitación continua durante 24 horas, lo que permitió una adecuada interacción entre el líquido iónico y la superficie del material. Transcurrido este tiempo, la mezcla se dejó decantar para separar la fase sólida, que fue transferida con ayuda de una pipeta a un nuevo eppendorf y se decantaron por centrifugación hasta obtener un sólido oscuro que se secó al vacío por dos horas. El material final

se almacenó en atmósfera inerte para su posterior uso en los ensayos fotocatalíticos.

3.6 Reacciones fotocatalíticas

La reacción de fotoreforma de orgánicos (metanol y glicerol) se llevó a cabo a temperatura ambiente, con agitación a 800 rpm durante 4 horas. En primer lugar, se pesaron 10 mg del fotocatalizador y se introdujeron en el reactor de cuarzo, se añadió 1 mL del compuesto orgánico correspondiente y se completó el volumen con 9 mL de agua, obteniendo así un volumen total de solución de 10 mL. Esta mezcla se dispersó mediante ultrasonido durante 1–2 minutos, asegurando una distribución homogénea del sólido en el medio. A continuación, se procedió a desoxigenar la disolución con argón durante 30 minutos, verificando posteriormente la ausencia de aire en el interior del reactor al analizar una muestra del headspace del reactor. Tras verificar un valor bajo del contenido de aire en el headspace del reactor, se irradió el sistema usando una lámpara de Xenon_Mercurio como simulador solar.

Durante el experimento, se tomaron muestras de la fase gaseosa a cada hora las cuales fueron analizadas mediante cromatografía de gases (GC). Finalizada la reacción, la disolución restante se almacenó en un vial para su análisis posterior por HPLC.

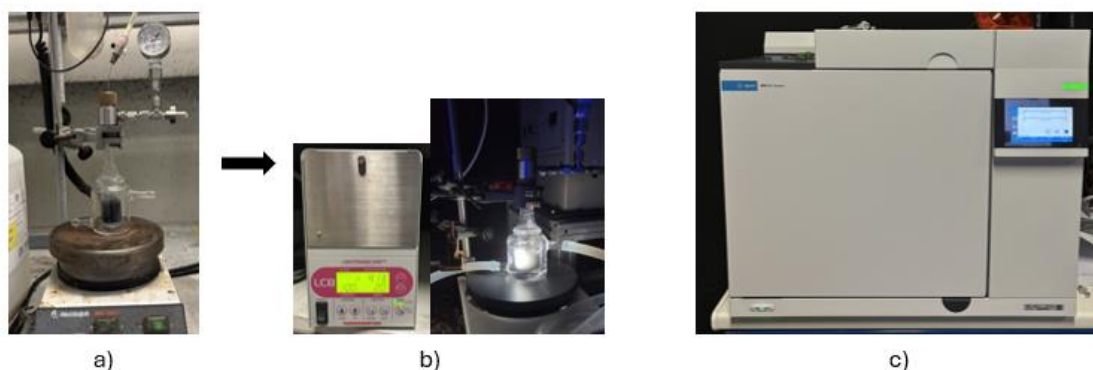


Ilustración 2. Procedimiento experimental: a) desoxigenación de la disolución mediante burbujeo con argón por 30 minutos, b) irradiación bajo lámpara de simulación solar para la reacción fotocatalítica en estudio, y c) análisis de los productos formados mediante cromatografía de gases (GC).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización estructural y química de los sistemas

4.1.1 Difracción de rayos X

En el patrón de difracción de rayos X mostrado en la *Figura 8* corresponde al sistema PdIn-MOF@TiO₂ (línea roja), pueden observarse las reflexiones características de la fase anatasa (25°, 38°, 48°, 55°, 62° y 75°) y rutilo (27° y 36°) del TiO₂. Además, aparecen picos de baja intensidad en la región por debajo de 15°, que corresponden a la estructura cristalina del MOF (línea roja). Esto confirma que el crecimiento del MOF sobre el soporte no altera la cristalinidad de la anatasa o del rutilo [49]. Tras el recubrimiento con anilina, el difractograma de PdIn-Q@TiO₂ (línea azul) presenta un patrón de señales del MOF atenuadas como consecuencia de la presencia de una capa orgánica amorfa. Por otro lado, no se detectan reflexiones atribuibles a Pd⁰ o In metálico, lo que sugiere que aparentemente permanecen altamente dispersos o amorfos.

En el caso del sistema PdIn-QT@TiO₂ (línea negra), obtenido tras el tratamiento de pirólisis a 800 °C, se observa que las reflexiones del MOF desaparecen. De acuerdo con la bibliografía, a estas temperaturas la fase anatasa tiende a transformarse progresivamente en rutilo [50]; sin embargo, en los difractogramas registrados aún se aprecia la coexistencia de ambas fases, lo que indica una transición incompleta bajo las condiciones aplicadas. Además, surgen picos nuevos en $2\theta \approx 40,1^\circ$, que se asignan al Pd⁰ [51]. Esta señal es indicativa de la formación de nanopartículas metálicas bien definidas.

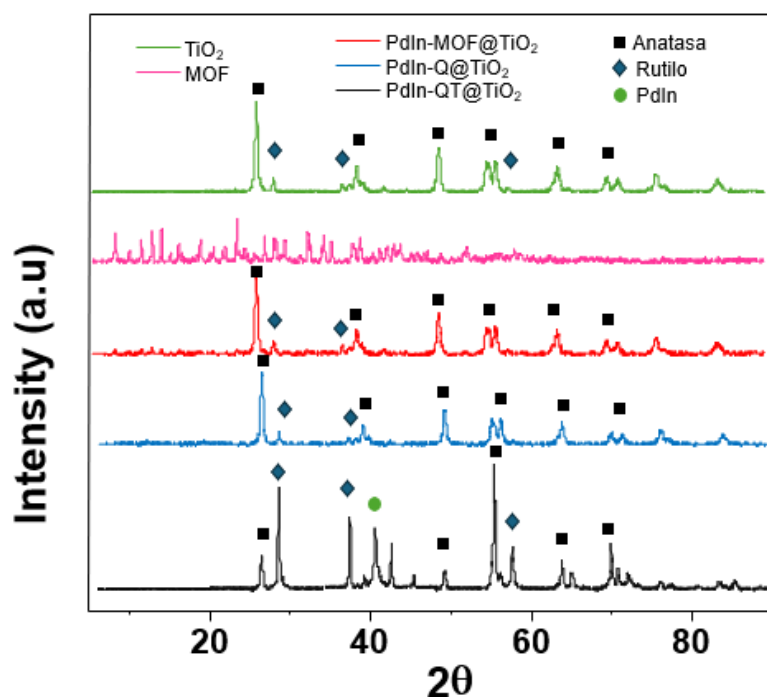


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X de TiO_2 , MOF, PdIn-MOF@TiO_2 , PdIn-Q@TiO_2 y PdIn-QT@TiO_2 .

En el difractograma de la Figura 9, el $\text{PdIn-MOF@Nb}_2\text{O}_5$ (línea roja) muestra las reflexiones típicas de la fase ortorrómbica del Nb_2O_5 con picos en picos en 22.7° , 28.5° , 36.6° , 46.0° y 55.3° . Además, se observan las señales de menor intensidad en la región de bajo ángulo ($<15^\circ$) correspondientes al MOF. Tras el tratamiento químico, el patrón de $\text{PdIn-Q@Nb}_2\text{O}_5$ (línea azul) conserva las reflexiones principales de la fase ortorrómbica, lo que indica estabilidad estructural. No obstante, nuevamente las señales del MOF aparecen atenuadas. Tampoco se detectan señales de Pd o In metálicos. Similar a lo que ocurre con las demás muestras tras el tratamiento de pirólisis a 800°C , para el sistema $\text{PdIn-QT@Nb}_2\text{O}_5$ (línea negra), las señales del MOF desaparecen completamente mientras que se mantiene la estructura cristalina del Nb_2O_5 . Así mismo, surgen nuevas reflexiones en torno a $2\theta \approx 40.1^\circ$ y correspondientes al PdIn, lo que confirma la formación de nanopartículas durante el tratamiento térmico. La disminución de la intensidad de las señales de Nb_2O_5 significa una reducción de la cristalinidad del material [52].

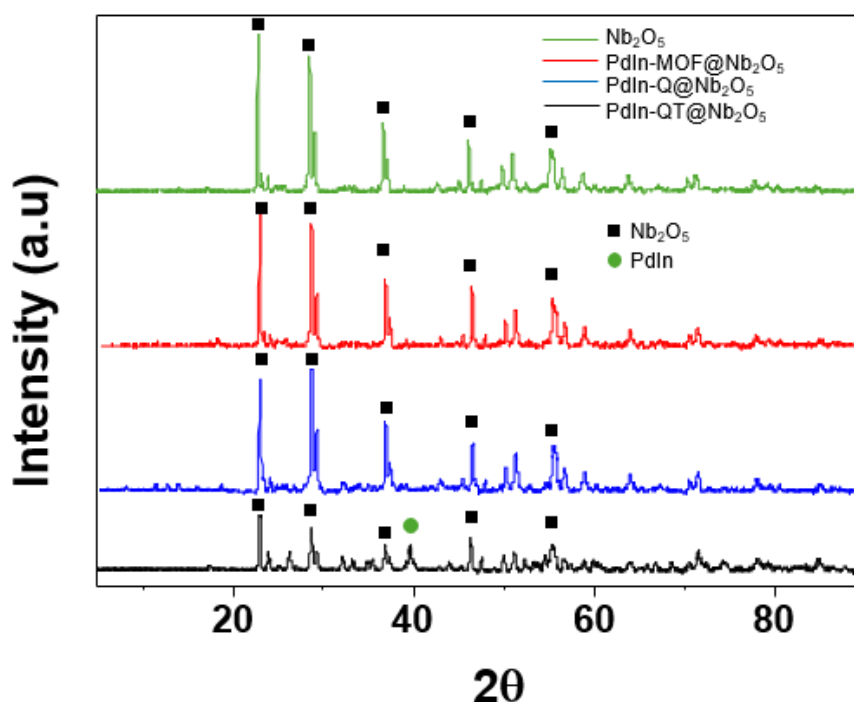


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras Nb_2O_5 , $\text{PdIn-MOF@Nb}_2\text{O}_5$, $\text{PdIn-Q@Nb}_2\text{O}_5$ y $\text{PdIn-QT@Nb}_2\text{O}_5$.

En la Figura 10, el patrón de PdIn-MOF@WO_3 (línea roja) muestra reflexiones que corresponden a la fase monoclinica de WO_3 (24.4° , 34.1° , 41.7° y 49.9°). La presencia de estas reflexiones bien definidas indica una elevada cristalinidad del soporte. En el sistema PdIn-Q@WO_3 (línea azul), tras el recubrimiento con anilina, las reflexiones de la fase monoclinica de WO_3 ($\gamma\text{-WO}_3$) se mantienen prácticamente sin cambios en posición, descartando transiciones de fase. Así mismo, el difractograma de PdIn-QT@WO_3 (línea morada), muestra un cambio en las señales que corresponden con la fase ortorrómbica ($\beta\text{-WO}_3$) con picos en 23.1° , 33.6° , 41.2° , 47.1° y 53.6° . Este cambio confirma que el WO_3 no se mantiene monoclinico bajo estas condiciones, sino que evoluciona hacia la fase ortorrómbica [53]. El patrón de señales observado en el difractograma del sistema PdIn-QT@WO_3 a 800°C (línea negra) denotan claramente un cambio en el patrón. Las nuevas reflexiones se atribuyen a la fase tetragonal (23.6° , 26.0° , 36.9° y 53.4°) y se observa el pico característico del PdIn como en los casos anteriores confirmando la formación de nanopartículas bien definidas.

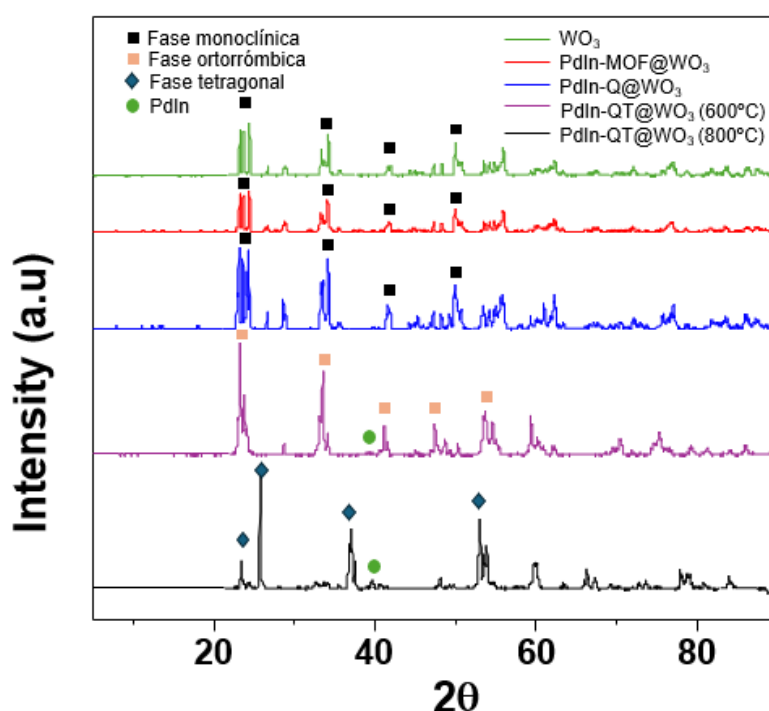


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de los sistemas WO_3 , PdIn-MOF@WO_3 , PdIn-Q@WO_3 y PdIn-QT@WO_3 .

4.1.2 Análisis elemental

El análisis elemental de los diferentes sistemas recogido en la *Tabla 1* revela variaciones significativas en los contenidos de nitrógeno, carbono e hidrógeno en función de las etapas de modificación química y pirólisis, además del tipo de semiconductor utilizado como soporte. En el caso de TiO_2 , para el sistema PdIn-Q@TiO_2 no se produce un incremento del nitrógeno, sino una ligera disminución de este elemento (de 1,28 % a 1,12 %). En cambio, el carbono pasa de 6,19 % a 7,75 %, lo que sugiere que el recubrimiento con anilina aporta sobre todo fracciones carbonadas con bajo contenido en N, posiblemente debido a una cobertura parcial. El contenido de H se mantiene constante (0,83 %) en ambas etapas. Tras la pirólisis (PdIn-QT@TiO_2), el contenido de N desciende a 0 %, y el C y H se reducen a 2,60 % y 0,04 %, respectivamente, confirmando la eliminación de la materia orgánica.

En Nb_2O_5 , se observa una disminución más pronunciada del N tras la modificación con anilina (de 1,25 % a 0,74 %), acompañada de un ligero aumento de C (de 5,79 % a 6,66 %) y reducción de H (de 0,67 % a 0,47 %). Esto apunta a que, en este soporte, la anilina interactúa de forma menos eficiente para retener N que en TiO_2 ,

pero sí deja un aporte carbonado. La pirólisis reduce de nuevo los contenidos de N, C y H a valores mínimos (0,23 %, 2,80 % y 0,04 %).

En WO₃, el contenido inicial de N es bajo (0,30 %), y tras la modificación con anilina aumenta hasta 0,83 %. También se observa un incremento del C (de 1,67 % a 5,91 %) y H (de 0,19 % a 0,49 %), lo que indica que en este soporte sí hay una adsorción más evidente de la anilina. La pirólisis elimina completamente el N (0 %) y reduce el C y H a 0,95 % y 0,02 %, respectivamente. En todos los casos, el contenido de azufre es nulo, lo que confirma que no hay especies sulfuradas en los sistemas sintetizados.

En resumen, la modificación con anilina incrementa el contenido de carbono en todos los soportes, pero su efecto sobre el nitrógeno varía según el semiconductor, siendo más favorable en WO₃ y menos en Nb₂O₅. La pirólisis elimina la mayor parte de los elementos orgánicos, dejando un material predominantemente inorgánico y con ausencia total de N en TiO₂ y WO₃, y trazas mínimas en Nb₂O₅.

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
PdIn-MOF@TiO₂	1,28	6,19	0,83	0
PdIn-Q@TiO₂	1,2	7,75	0,83	0
PdIn-QT@TiO₂	0	2,6	0,04	0
PdIn-MOF@Nb₂O₅	1,25	5,79	0,67	0
PdIn-Q@Nb₂O₅	0,74	6,66	0,47	0
PdIn-QT@Nb₂O₅	0,23	2,8	0,04	0
PdIn-MOF@WO₃	0,3	1,67	0,19	0
PdIn-Q@WO₃	0,83	5,91	0,49	0
PdIn-QT@WO₃	0	0,95	0,02	0

Tabla 1. Análisis elemental (% en peso de N, C, H y S) de los sistemas PdIn-MOF@SC, PdIn-Q@SC y PdIn-QT@SC (SC = TiO₂, Nb₂O₅, WO₃).

4.1.3 UV-VIS

El espectro de PdIn-MOF@TiO₂ (línea azul) muestra que esta especie absorbe de 200 nm a 400 nm, como ocurre en el espectro de la fase anatasa del TiO₂ [54]. Esto indica que la incorporación del MOF no modifica de manera significativa la respuesta óptica propia del semiconductor. Tras el recubrimiento con anilina, el patrón de absorción UV de la especie PdIn-Q@TiO₂ (línea roja) no se ve modificado

con relación al material inicial. Esto sugiere que la incorporación de anilina no altera de manera apreciable la transición óptica fundamental del TiO_2 . El espectro de PdIn-QT@TiO_2 (línea negra), presenta un ensanchamiento de la absorción en la región visible (400–800 nm). Como consecuencia, este sistema presenta una respuesta óptica más amplia, lo que apunta a un mayor potencial de aprovechamiento bajo condiciones de iluminación solar simulada. (Figura 11)

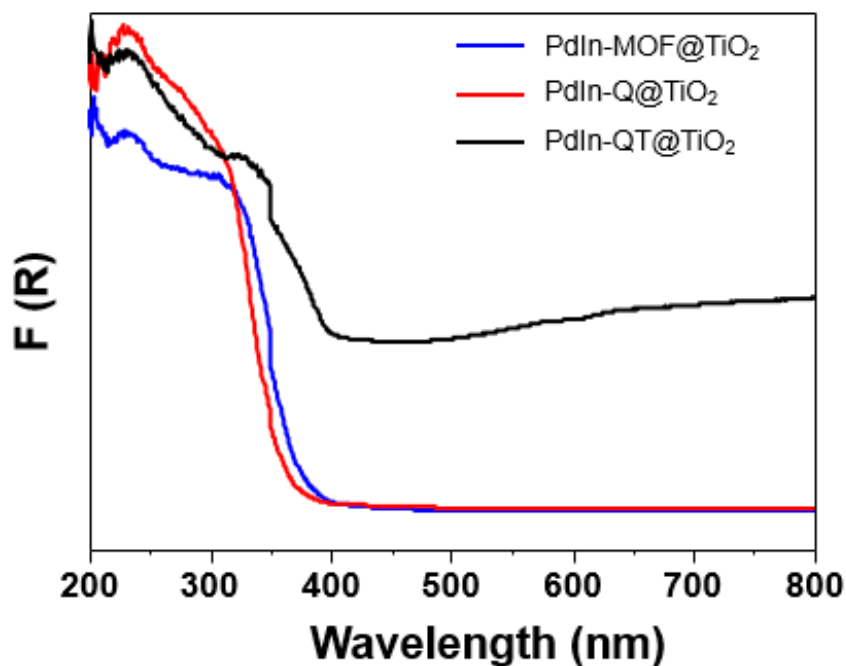


Figura 11. Espectros UV-Vis de los sistemas PdIn-MOF@TiO_2 , PdIn-Q@TiO_2 y PdIn-QT@TiO_2 .

El espectro de $\text{PdIn-MOF@Nb}_2\text{O}_5$ (línea azul) se observa que absorbe de 200nm a 400nm y presenta un máximo de absorción a 270 nm. Tras el tratamiento con anilina, el sistema $\text{PdIn-Q@Nb}_2\text{O}_5$ (línea roja) presenta un espectro con menor intensidad en todo el rango UV respecto al MOF inicial. En el sistema $\text{PdIn-QT@Nb}_2\text{O}_5$ (línea negra) se aprecia un cambio notable en el espectro ya que se observa una absorción extendida en la región visible (400–800 nm). El sistema adquiere una respuesta óptica más amplia, potencialmente útil para aplicaciones fotocatalíticas bajo irradiación solar, como ocurría en el caso del PdIn-QT@TiO_2 . (Figura 12)

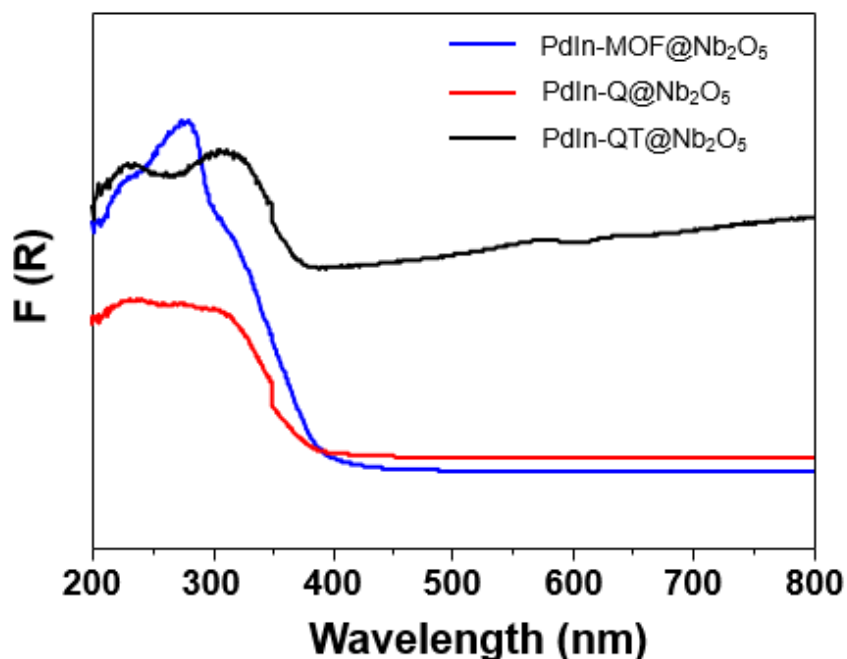


Figura 12. Espectros UV-Vis de los sistemas PdIn-MOF@Nb₂O₅, PdIn-Q@Nb₂O₅ y PdIn-QT@Nb₂O₅.

El espectro de PdIn-MOF@WO₃ (azul) absorbe en la región de 200 nm a 450 nm y tiene un máximo a 272 nm. En el caso de PdIn-Q@WO₃ (rojo), tras el recubrimiento con anilina, se mantiene el mismo rango de absorción, aunque con menor intensidad. Este efecto puede asociarse al recubrimiento orgánico que atenúa la señal del semiconductor y reduce la intensidad relativa de F(R). El espectro de PdIn-QT@WO₃ (negro), presenta un comportamiento distinto. Aparece una absorción extendida en la región visible (400–800 nm), con un máximo a 650 nm. Este incremento en la absorción se asocia a la formación de carbono dopado en N y a la presencia de nanopartículas de Pd. El resultado nuevamente es un material con una respuesta óptica ampliada hacia el visible. En conjunto, el estudio UV-Vis muestra que los recubrimientos orgánicos (Q) tienden a atenuar la absorción sin desplazar de forma significativa el band gap, mientras que el proceso de pirólisis amplía de manera consistente la respuesta óptica hacia la región visible en los tres semiconductores, gracias a la formación de carbono dopado y nanopartículas de Pd. (Figura 13)

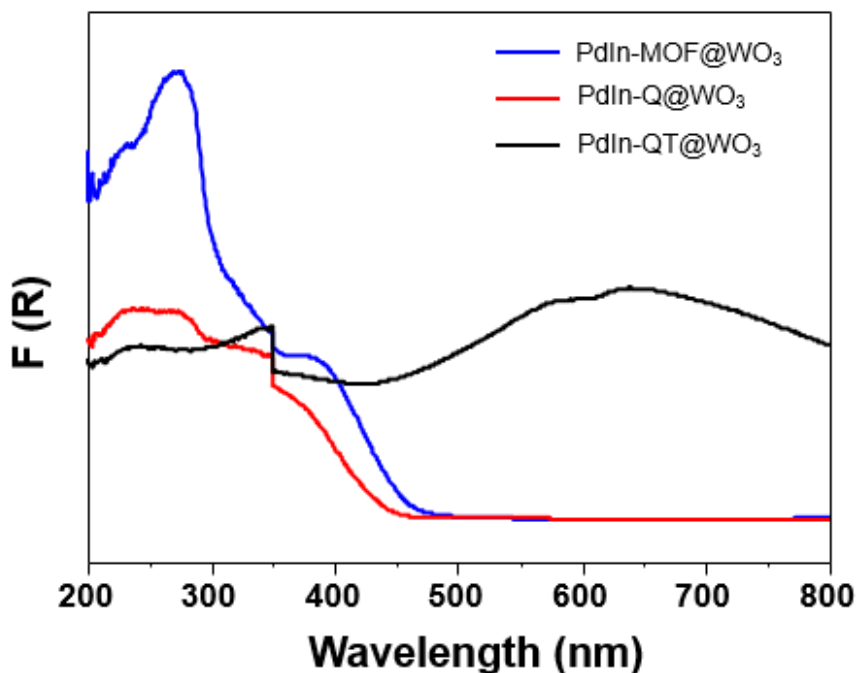


Figura 13. Espectros UV-Vis de los sistemas PdIn-MOF@WO₃, PdIn-Q@ WO₃ y PdIn-QT@WO₃.

4.1.4 Espectroscopía FTIR

En los espectros de FTIR de la *Figura 14* correspondientes a los sistemas de PdIn-MOF@TiO₂, PdIn-Q@TiO₂ y PdIn-QT@TiO₂ se observa la presencia de las bandas características del soporte TiO₂ en la región de 1400–500 cm⁻¹, atribuibles a las vibraciones de estiramiento Ti–O–Ti y Ti–O [55]. No obstante, se aprecian diferencias entre los sistemas. El PdIn-MOF@TiO₂ presenta intensidades ligeramente mayores y señales adicionales en la región de 1700–1400 cm⁻¹, lo que sugiere la presencia del esqueleto orgánico del MOF. El PdIn-Q@TiO₂ muestra un espectro más uniforme con bandas definidas en torno a 1700–1400 cm⁻¹, asociadas a vibraciones de grupos orgánicos, mientras que el PdIn-QT@TiO₂ presenta una mayor variación en la línea base y un aumento progresivo de la transmitancia hacia bajas frecuencias.

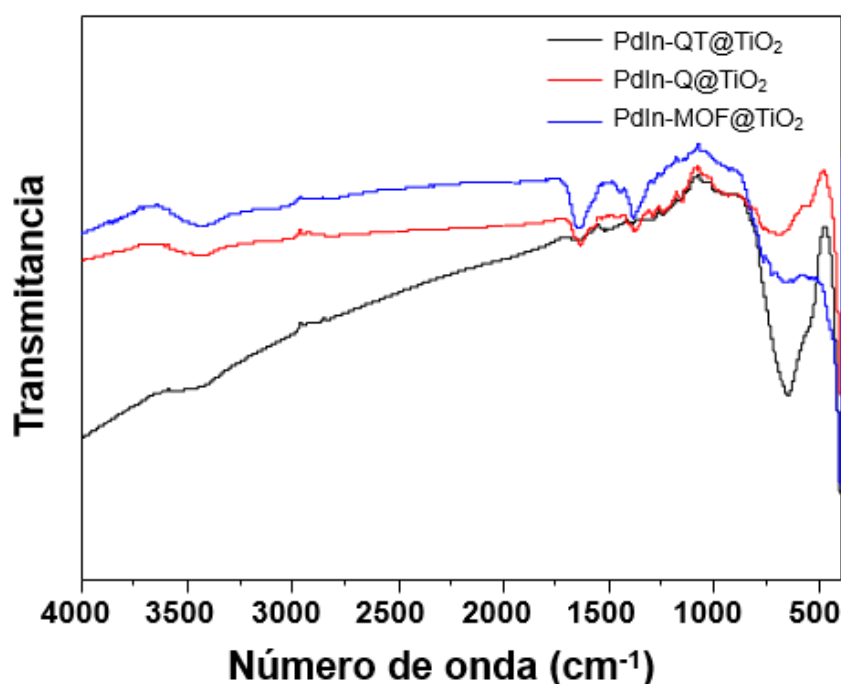


Figura 14. Espectros FTIR de los sistemas PdIn-MOF@TiO₂, PdIn-Q@TiO₂ y PdIn-QT@TiO₂.

En la Figura 15 se observa el espectro infrarrojo del líquido iónico BMIm·NTf₂ (línea roja). Se distinguen señales intensas en la región 3100–2850 cm⁻¹ atribuibles a estiramientos C–H, tanto del anillo imidazolio como de las cadenas alquílicas. También aparecen bandas en torno a 1570–1470 cm⁻¹, relacionadas con vibraciones del esqueleto del anillo, mientras que entre 1350–1050 cm⁻¹ destacan picos que corresponden a vibraciones de S=O del anión NTf₂⁻. Finalmente, en el intervalo 1050–700 cm⁻¹ se aprecian bandas intensas que pueden asignarse a estiramientos C–F y a deformaciones características del anión. Al comparar con el sistema IL@PdIn-QT@TiO₂ (negro), se aprecia que dichas bandas aparecen mucho más atenuadas. Este comportamiento indica que el líquido iónico no se encuentra como fase libre, sino que está anclado e interactuando con la superficie del sólido. La pérdida de nitidez en las señales del NTf₂⁻ confirma que su entorno vibracional se ve alterado tras la incorporación al material. En conjunto, el análisis FTIR demuestra la presencia del líquido iónico en el material reflejando una interacción entre el IL y la superficie del PdIn-QT@TiO₂.

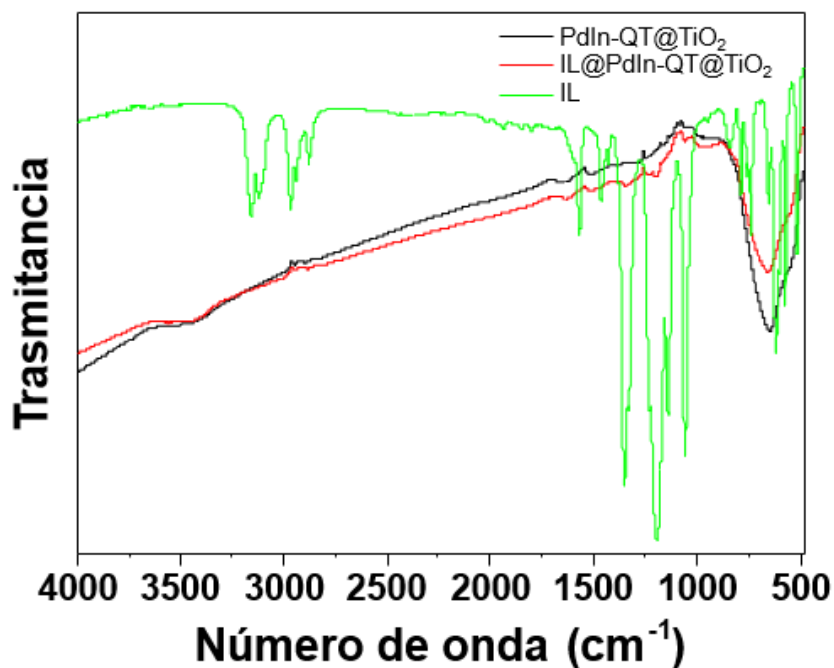


Figura 15. Comparación de los espectros FTIR de IL, IL@PdIn-QT@TiO₂ y PdIn-QT@TiO₂.

4.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las curvas del TGA de los sistemas PdIn-MOF soportados en TiO₂, Nb₂O₅ y WO₃ muestran pérdidas de peso progresivas que reflejan tanto la descomposición de las especies orgánicas del MOF como la estabilidad térmica relativa de cada sistema. Para el sistema PdIn-MOF@TiO₂ (línea negra), la pérdida de masa es mayor, alcanzando valores cercanos al 23 % en torno a 500–600 °C. El perfil muestra varias etapas de descomposición: una primera pérdida suave por debajo de 150 °C, atribuible a la eliminación de agua y moléculas adsorbidas, seguida de una caída marcada entre 300 y 450 °C asociada a la descomposición de los ligandos orgánicos del MOF. La pérdida continua hasta temperaturas superiores a 600 °C indica que este sistema es el menos estable térmicamente de la serie. (Figura 16)

Para el sistema PdIn-MOF@Nb₂O₅ (línea roja), la pérdida total de masa es menor (15% hasta 600 °C) y el perfil de descomposición resulta más gradual. La principal caída de peso también se concentra en la región de 300–450 °C, aunque con menor magnitud que en TiO₂. Esto sugiere que el Nb₂O₅ proporciona un soporte más estable frente a la descomposición térmica del MOF. Por último, el sistema PdIn-MOF@WO₃ (línea azul) parece ser el más estable de todos, con una pérdida de

masa del 13 % hasta 600 °C. El proceso de descomposición se muestra de forma más retardada y menos pronunciada que en los otros dos semiconductores, lo que indica una fuerte interacción entre el MOF y el WO_3 que dificulta la descomposición de los ligandos orgánicos. La curva correspondiente a PdIn-MOF@TiO_2 (negro) muestra de nuevo una pérdida de masa importante, cercana al 22 % a 600 °C, con un perfil multietapa caracterizado por una primera pérdida ligera (<150 °C, agua/solventes) y una descomposición más pronunciada entre 300 y 450 °C asociada a las unidades secundarias de estructura (SBU) del MOF. (Figura 16)

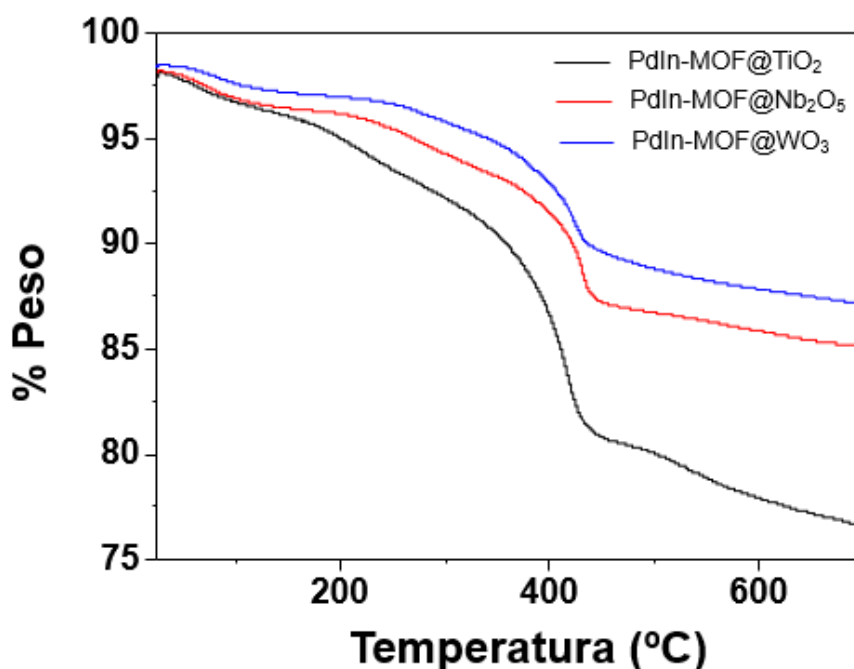


Figura 16. Análisis termogravimétrico (TGA) de los sistemas PdIn-MOF@TiO_2 , $\text{PdIn-MOF@Nb}_2\text{O}_5$ y PdIn-MOF@WO_3 .

Se estudió también el comportamiento del sistema IL@PdIn-QT@TiO_2 siguiendo la metodología previamente desarrollada por el grupo y se obtuvo una pérdida de masa de aproximadamente un 5 % hasta 600 °C, atribuida a la fracción orgánica del líquido iónico. El perfil obtenido muestra una elevada estabilidad térmica, ya que el líquido iónico permanece en gran medida inalterado y contribuye a proteger al material frente a la descomposición [48].

4.1.6 Área superficial

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 obtenidas de los sistemas PdIn-QT@TiO₂, PdIn-QT@Nb₂O₅ y PdIn-QT@WO₃ presentan un comportamiento característico de sólidos mesoporosos. En el caso de PdIn-QT@TiO₂ (*Figura 18, (a)*), la isoterma muestra un incremento progresivo de la cantidad de N_2 adsorbido hasta $P/P_0 = 0,8$, seguido de una subida muy pronunciada en la zona de alta presión relativa ($P/P_0 > 0,9$). Este perfil es típico de isothermas de tipo IV con un bucle de histéresis asociado a la condensación capilar en poros meso-macroporosos [56]. El resultado indica que tras la pirólisis el sistema conserva una elevada superficie accesible y una estructura porosa abierta. Para PdIn-QT@Nb₂O₅ (*Figura 18, (b)*), se observa un comportamiento similar, aunque con un volumen de adsorción total más reducido que en el TiO₂. La forma de la isoterma también corresponde a un sólido mesoporoso, pero la menor cantidad de N_2 adsorbido sugiere una superficie específica inferior.

En PdIn-QT@WO₃ (*Figura 18, (c)*), el volumen de adsorción es el más bajo de toda la serie, con valores de apenas $15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ STP. Aunque la isoterma mantiene la misma tendencia de mesoporosidad, la menor capacidad de adsorción revela que la superficie específica de este material es notablemente inferior a la de TiO₂ y Nb₂O₅.

En conjunto, la comparación entre los tres soportes muestra que la pirólisis de los sistemas QT mantiene estructuras mesoporosas, pero con claras diferencias: TiO₂ es el soporte que desarrolla la mayor área superficial, seguido de Nb₂O₅ y, en último lugar, WO₃. Estas diferencias estructurales tienen implicaciones directas en la actividad fotocatalítica, ya que una mayor superficie específica facilita la dispersión de los centros activos y mejora la accesibilidad de los reactivos.

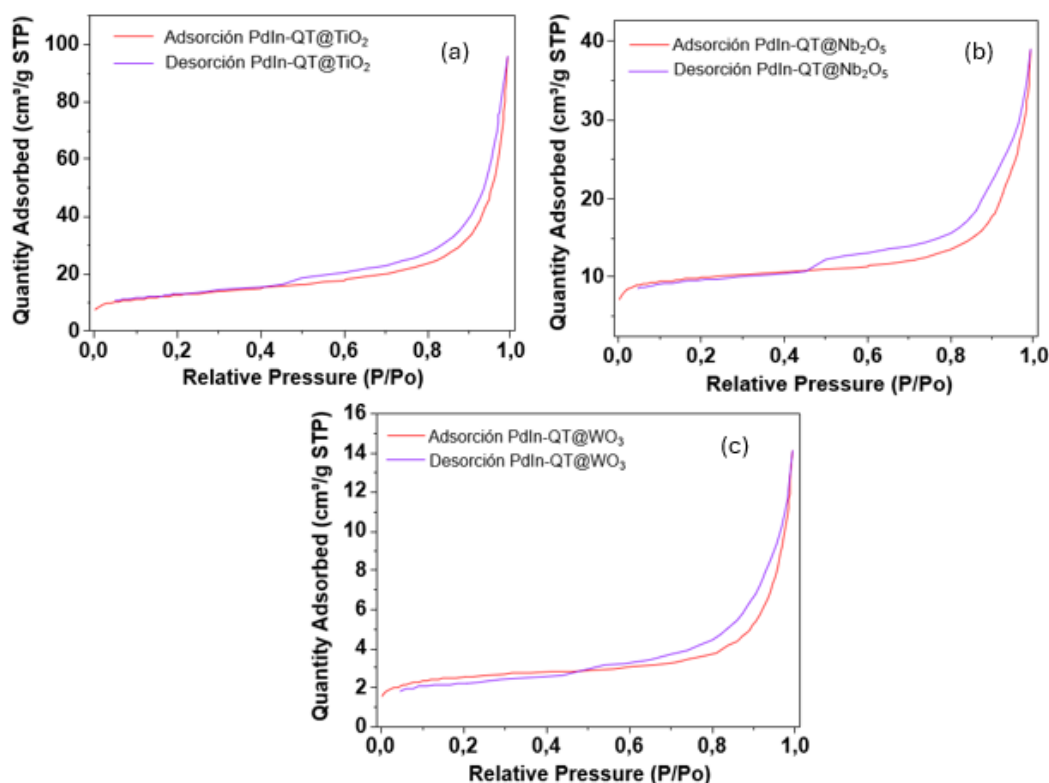


Figura 17. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de los sistemas PdIn-QT@TiO₂ (a), PdIn-QT@Nb₂O₅ (b) y PdIn-QT@WO₃ (c).

En la *Tabla 2* se aprecia que PdIn-QT@TiO₂ mantiene un área superficial relativamente alta ($43,53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), en línea con los valores típicos del TiO₂ comercial. En cambio, el PdIn-QT@Nb₂O₅ destaca por un aumento muy notable ($32,74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) frente a lo esperado para el Nb₂O₅ de partida, que suele presentar superficies muy bajas, lo que refleja el efecto positivo del tratamiento QT en este óxido. Por su parte, PdIn-QT@WO₃ muestra la superficie más reducida ($8,61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), coherente con su tendencia a formar estructuras más compactas, aunque todavía dentro del rango reportado para el material comercial. En conjunto, los resultados muestran que el QT contribuye a conservar o mejorar parcialmente la textura de los óxidos, siendo más evidente en Nb₂O₅, mientras que en WO₃ el efecto es mucho menos significativo.

Sistema	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro medio de poro (nm)
<i>PdIn-QT@TiO₂</i>	43,53	0,008	11,82
<i>PdIn-QT@Nb₂O₅</i>	32,74	0,012	9,35
<i>PdIn-QT@WO₃</i>	8,61	0,0029	9,48

Tabla 2. Parámetros texturales de los sistemas *PdIn-QT@TiO₂*, *PdIn-QT@Nb₂O₅* y *PdIn-QT@WO₃* obtenidos a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Valores de área superficial (BET) reportados por los proveedores: TiO_2 ($35\text{--}65 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Sigma-Aldrich), Nb_2O_5 ($0.5\text{--}10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, AM-Material) y WO_3 ($5\text{--}20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Atlantic Equipment Engineers).

En la Figura 19 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el sistema *PdIn-QT@TiO₂* antes (a) y después de la incorporación del líquido iónico (b). En el caso del sistema sin IL (a), la isoterma presenta un volumen de adsorción más elevado, lo que indica una mayor área superficial y, por tanto, una mayor accesibilidad de la superficie activa. Sin embargo, tras la modificación con el líquido iónico (b), se observa una reducción en la cantidad adsorbida, lo que sugiere que el recubrimiento con IL bloquea parcialmente los poros o reduce la accesibilidad de la superficie.

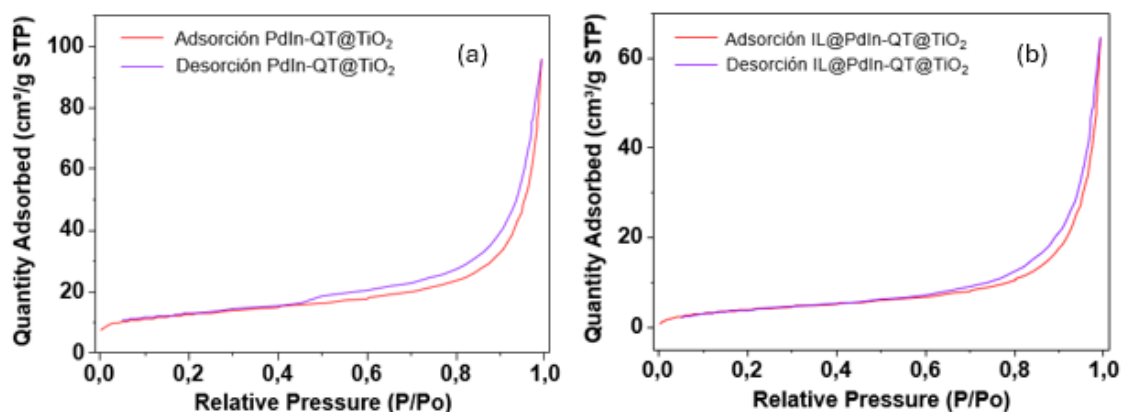


Figura 18. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los sistemas *PdIn-QT@TiO₂* (a) y *IL@PdIn-QT@TiO₂* (b).

Como puede observarse, en la Tabla 3 el recubrimiento con líquido iónico reduce de forma notable el área superficial y el volumen de poro, pero provoca un aumento en el diámetro medio de poro. Esto concuerda con lo que se observa en las

isotermas ya que el IL penetra los poros más pequeños, dejando accesibles poros más amplios, pero menos abundantes.

Sistema	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro medio de poro (nm)
<i>PdIn-QT@TiO₂</i>	43,53	0,008	11,82
<i>IL@PdIn-QT@TiO₂</i>	15,42	0,000025	21,58

Tabla 3. Parámetros texturales de los sistemas *PdIn-QT@TiO₂* y *IL@PdIn-QT@TiO₂* obtenidos a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

4.1.7 HR-FESEM

La micrografía electrónica del sistema *PdIn-MOF@TiO₂* muestra cristales con morfología bien definida y homogénea, lo que refleja un crecimiento controlado del MOF sobre el soporte. El análisis elemental realizado confirma que en esta fase inicial la relación atómica Pd/In es cercana a 1:3, lo que concuerda con la composición esperada de este tipo de estructuras. Tras el tratamiento térmico QT, esta proporción se ajusta aproximadamente a 1:1, en concordancia con lo reportado en la literatura [57], indicando la transformación hacia una fase bimetalica Pd-In. (Figura 20)

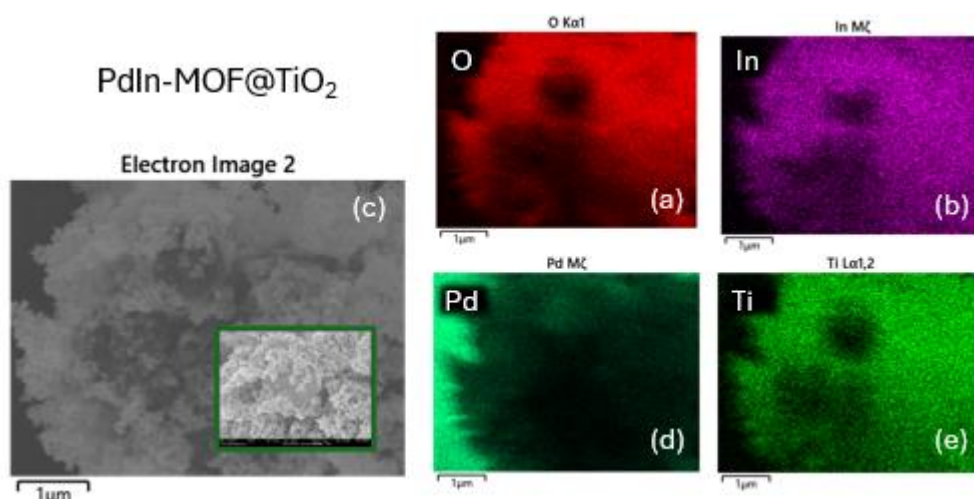


Figura 19. Micrografía HR-FESEM y mapeo elemental EDX del sistema *PdIn-MOF@TiO₂*.

El sistema PdIn-MOF@Nb₂O₅ presenta cristales con morfología cúbica, bien definida, lo que indica un crecimiento ordenado del MOF sobre el soporte. El análisis elemental muestra nuevamente una relación de Pd/In $\approx$ 1:3. (Figura 21)

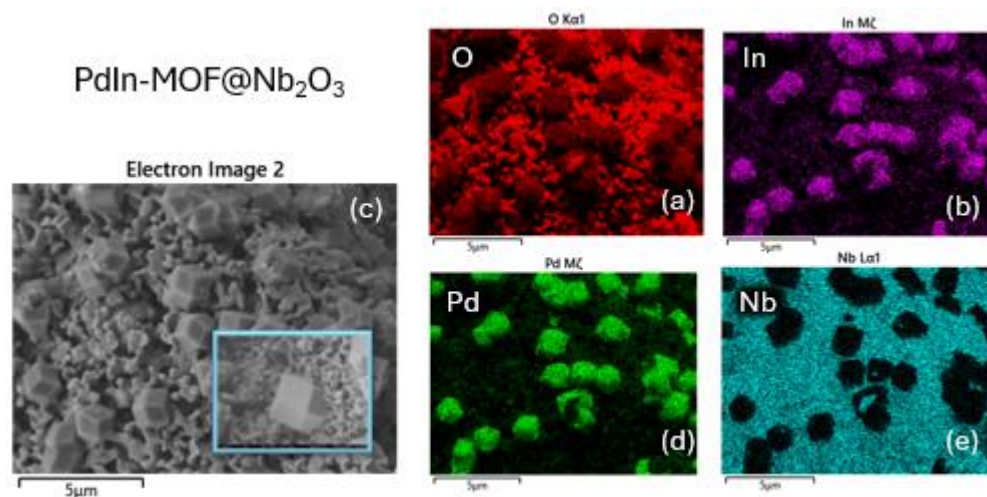


Figura 20. Micrografía HR-FESEM y mapeo elemental EDX del sistema PdIn-MOF@Nb₂O₅.

El sistema PdIn-MOF@WO₃ presenta partículas de morfología predominantemente cuboctaédrica, junto con algunas de tipo cúbico, caracterizadas por una superficie rugosa que denota un crecimiento cristalino definido sobre el soporte. El análisis elemental vuelve a mostrar un mayor contenido de indio respecto a paladio en la fase MOF. (Figura 22)

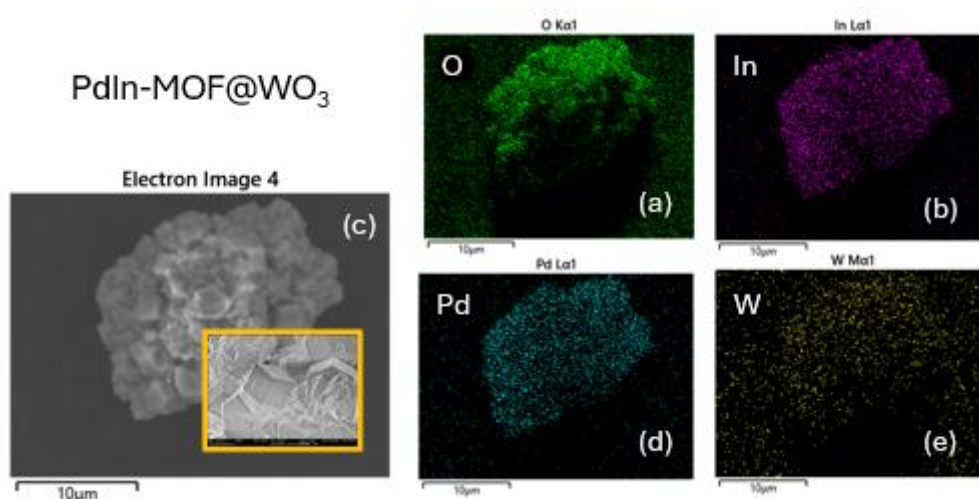


Figura 21. Micrografía HR-FESEM y mapeo elemental EDX del sistema PdIn-MOF@WO₃.

4.1.8 HRTEM-STEM-EDX

Las imágenes HRTEM de PdIn-MOF@TiO₂ obtenidas a diferentes escalas muestran la presencia de agregados de partículas bien definidas y con buena dispersión sobre el soporte. A mayor aumento se aprecia la presencia de dominios cristalinos con planos reticulares, lo que confirma la naturaleza ordenada del material y respalda los resultados obtenidos por DRX. (Figura 23)

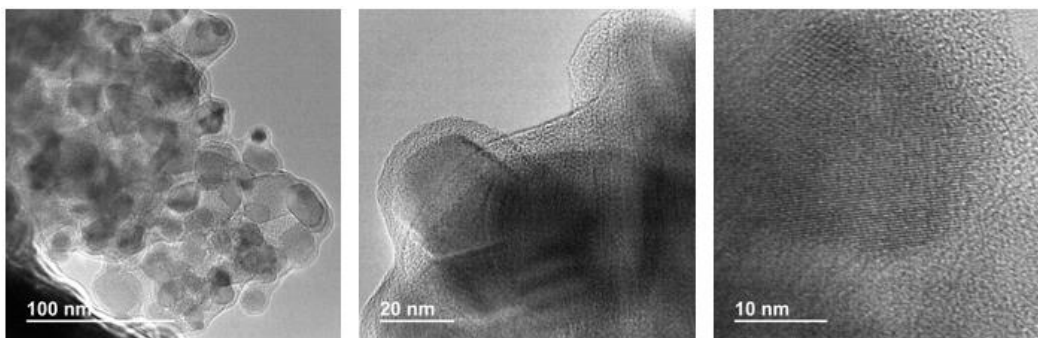


Figura 22. Micrografías HRTEM del sistema PdIn-MOF@TiO₂ a diferentes escalas (100 nm, 20 nm y 10 nm).

Las micrografías HRTEM de PdIn-MOF@Nb₂O₅ muestran nanopartículas metálicas bien dispersas sobre la superficie del soporte. A escalas intermedias se aprecia su distribución homogénea, mientras que a mayor aumento se observan los planos reticulares, característicos de las fases cristalinas formadas. (Figura 24)

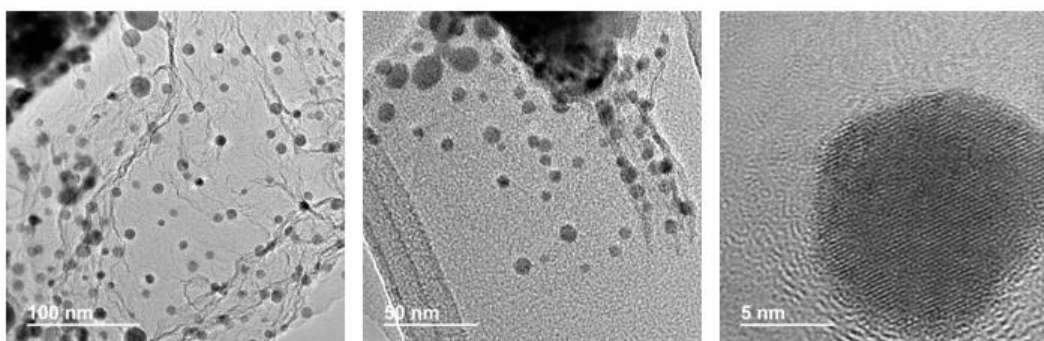


Figura 23. Micrografías HRTEM de PdIn-MOF@Nb₂O₅ a diferentes escalas (100 nm, 20 nm y 5 nm).

El HRTEM de PdIn-MOF@WO₃ muestran partículas de mayor tamaño en comparación con TiO₂ y Nb₂O₅. A escalas intermedias se observa la formación de agregados finos, mientras que a mayor aumento se vuelven a identificar planos

reticulares bien definidos, confirmando la naturaleza cristalina del material. (Figura 25)

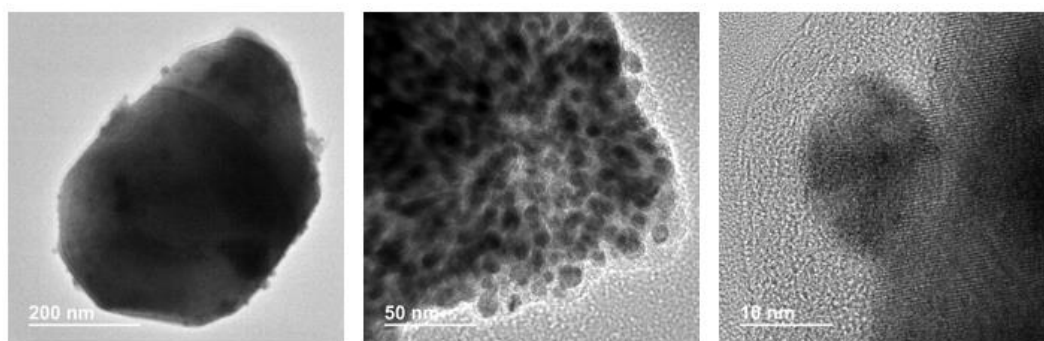


Figura 24. Micrografías HRTEM de PdIn-MOF@WO₃ a diferentes escalas (200 nm, 50 nm y 10 nm).

4.1.9 Cálculo del valor de la banda prohibida (*Band gap*)

Los valores de energía de la banda prohibida (E_g) se han calculado a partir de los diagramas de Tauc aplicando el modelo de transición directa permitida ($n = 1/2$). En el caso de los sistemas MOF, se obtienen valores de 2,74 eV para PdIn-MOF@TiO₂, 2,81 eV para PdIn-MOF@Nb₂O₅ y 2,32 eV para PdIn-MOF@WO₃. Tras la pirólisis se aprecia una ligera disminución del E_g en todos los casos: 2,63 eV en TiO₂, 2,78 eV en Nb₂O₅ y 2,66 eV en WO₃. Esta reducción del band gap favorece la absorción en el rango visible ampliando su respuesta espectral, lo que favorece la actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada. (Figura 26)

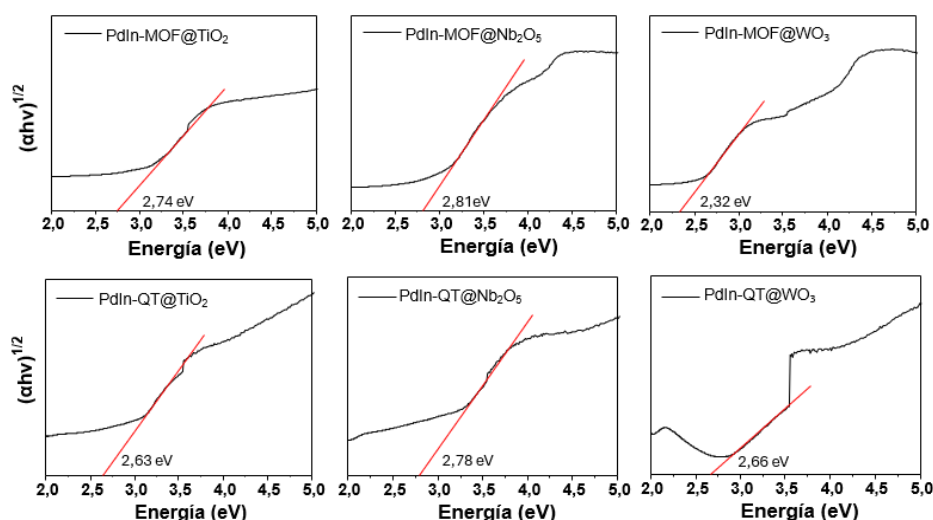


Figura 25. Diagramas de Tauc para la estimación del band gap en los sistemas PdIn-MOF y PdIn-QT soportados en TiO₂, Nb₂O₅ y WO₃.

4.2 Evaluación fotocatalítica

4.2.1 Condiciones experimentales de reacción

- Reactor y fuente de irradiación

Los ensayos fotocatalíticos se realizaron en un reactor de cuarzo con camisa de refrigeración, de $V_{\text{total}}=29$ ml (headspace=19 ml), agitando magnéticamente a 800 rpm y con temperatura regulada a 25°C. Como fuente de irradiación se empleó un simulador solar con lámpara de Xe (300W).

- Condiciones de reacción

En cada experimento se emplearon 10 mg de fotocatalizador (PdIn-QT@TiO₂, PdIn-QT@Nb₂O₅ o PdIn-QT@WO₃) en 10 ml de disolución acuosa, preparada con una relación agua:agente de sacrificio 9:1 (v/v), es decir, 9 ml de agua con 1 ml de metanol o glicerol según el ensayo. Antes de la irradiación la suspensión se lleva al ultrasonido para lograr una dispersión uniforme y seguido se purga con Ar durante 30 min para lograr eliminar el aire de dentro del reactor. El pH inicial de la disolución está en un intervalo de 6,5-7 y al final de la reacción toma valores de 3-3,5.

- Muestreo y análisis

- Cromatografía de gases (CG)

Durante la reacción se tomaron alícuotas del headspace de 100 µL mediante una jeringa cada 60 minutos y se analizaron por cromatografía de gases en un sistema Agilent 8860, equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) en línea frontal y posterior. Se emplearon dos columnas ShinCarbon ST (0–330 °C, packed), con gases portadores He y Ar en flujo constante de 10 ml·min⁻¹. La temperatura del horno se programó inicialmente a 80°C, manteniéndose isoterma durante los primeros minutos y posteriormente incrementándose hasta 200°C, con un tiempo total de corrida de 13 min.

Las condiciones de los detectores TCD se fijaron en 180°C, mientras que los inyectores se mantuvieron a 100°C. Las señales se registraron y procesaron con el software OpenLab CDS (Agilent Technologies). La calibración se realizó por el método externo, utilizando mezclas patrón.

- Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC)

Las muestras líquidas obtenidas tras la reacción fueron sometidas previamente a un tratamiento de separación con el fin de eliminar los restos sólidos del fotocatalizador, de manera que únicamente se conservara la fase líquida. Posteriormente, se prepararon las disoluciones destinadas al análisis por HPLC, para lo cual se mezclaron 37 μL de muestra con 963 μL de agua y 500 μL de 1-butanol (BuOH), empleado como patrón interno.

El uso de BuOH como estándar interno permitió corregir posibles variaciones derivadas de la inyección y cuantificación, garantizando así una mayor fiabilidad en la determinación de los compuestos presentes en las muestras.

4.2.2 Ensayos realizados

En este trabajo, cada fotocatalizador se evaluó bajo tres condiciones diferenciadas: un ensayo en blanco utilizando únicamente agua (water splitting), y dos fotoreformas empleando metanol (methanol photoreforming, MPR) y glicerol (glycerol photoreforming, GPR) como agentes de sacrificio. Este planteamiento permite comparar de manera directa el comportamiento de los sistemas en distintos entornos de reacción y establecer tendencias claras en su actividad.

4.2.3 Resultados reacciones fotocatalíticas

- PdIn-QT@TiO₂

En la reacción en blanco con PdIn-QT@TiO₂ (*Figura 27, (a)*), únicamente se detecta la evolución de CO₂ tras 4 horas de irradiación. La ausencia de H₂ confirma que en condiciones sin agente de sacrificio el sistema no es capaz de promover la separación de cargas de manera efectiva, y el CO₂ detectado probablemente procede de procesos de oxidación residual del soporte o de pequeñas fracciones orgánicas aún presentes en el material.

Cuando se introduce metanol como agente de sacrificio (*MPR, (b)*), se observa una clara mejora en la actividad fotocatalítica. El CO₂ aumenta hasta 2,88 mmol·g⁻¹ y aparece producción de H₂, que alcanza 2,08 mmol·g⁻¹ tras 4 horas. Al comparar los

valores experimentales con la reacción global teórica, se observa que en la MPR la relación H_2/CO_2 obtenida (0,72) es muy inferior al valor esperado (3,0). Este desajuste sugiere que parte del carbono no se libera como CO_2 , sino que se transforma en subproductos líquidos oxigenados (como ácido fórmico, formaldehído o dihidroxiacetona), cuya identificación y cuantificación se llevará a cabo mediante análisis por HPLC.

Por último, en la reacción de glicerol (*GPR*, (c)) se registra la mayor actividad global. La evolución de H_2 alcanza $54,34 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ tras 4 h, con un incremento progresivo a lo largo del tiempo. De forma paralela, se detecta una gran liberación de CO_2 , que presenta un máximo a las 2 h ($103,44 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) y luego desciende, lo que sugiere un consumo parcial en reacciones secundarias. Además, aparece la formación de CO en pequeñas cantidades, lo que apunta a vías de reducción parcial del CO_2 . Estos resultados ponen de manifiesto que el glicerol, al ser un donador de electrones más complejo y con mayor número de grupos hidroxilo, potencia la actividad fotocatalítica de forma mucho más intensa que el metanol.

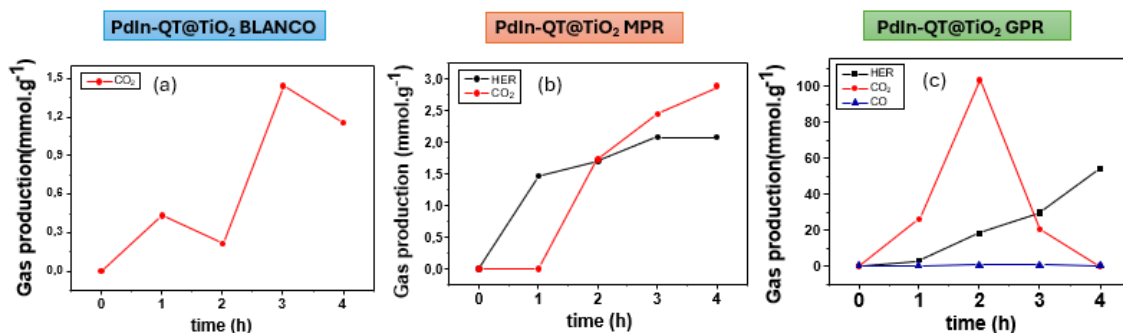


Figura 26. Producción de gases con $PdIn-QT@TiO_2$ en blanco (a), fotoreforma de metanol (MPR) (b) y fotoreforma de glicerol (GPR) (c).

- $PdIn-QT@Nb_2O_5$

En la reacción en blanco con $PdIn-QT@Nb_2O_5$ se observó una pequeña liberación de CO_2 y ausencia de H_2 . Cuando se emplea metanol como agente de sacrificio o glicerol, la actividad fotocatalítica no se ve favorecida. En comparación con el soporte de TiO_2 , la ausencia de una evolución de H_2 sugiere que el Nb_2O_5 favorece

principalmente las reacciones de oxidación, con menor eficiencia en las de reducción.

- PdIn-QT@WO₃

En el caso del catalizador PdIn-QT@WO₃, no se detectó producción apreciable de H₂ ni de CO₂, lo que evidencia una falta de actividad fotocatalítica bajo las condiciones empleadas. Ante este resultado, se decidió realizar la pirólisis a 600 °C (fase ortorrómbica), considerando que la fase tetragonal obtenida a 800 °C podría no ser activa. En este caso, al pirolizar el material a 600 °C, tampoco se observa actividad fotocatalítica. En el blanco, únicamente aparece una pequeña liberación de CO₂ a lo largo de las 4 h, asociada probablemente a procesos de oxidación residuales, sin detectarse producción de H₂. Cuando la reacción se realiza en presencia de metanol (MPR) o glicerol (GPR), la actividad fotocatalítica no mejora.

4.2.4 Efecto del recubrimiento de líquido iónico en HER

Debido a que el sistema que presentó actividad fotocatalítica para la producción de H₂ fue PdIn-QT@TiO₂, se decidió realizar su recubrimiento (coating) con el líquido iónico escogido (BMIm.NTf₂). Se comparó la producción de hidrógeno en la que se observa un comportamiento claramente diferenciado en las reacciones de metanol (MPR) y glicerol (GPR).

En la MPR (a), el recubrimiento con líquido iónico (IL@PdIn-QT@TiO₂) potencia de manera notable la reacción, alcanzando valores de evolución de H₂ significativamente más altos con relación al sistema sin recubrir, y con una tendencia ascendente a lo largo de las 4 horas de reacción. Esto indica que el líquido iónico actúa como promotor en este sistema. Por el contrario, en la GPR (b) el efecto del recubrimiento es negativo. Mientras que el catalizador sin IL (PdIn-QT@TiO₂) muestra un incremento continuo y pronunciado en la evolución de H₂, el sistema recubierto con líquido iónico presenta una producción muy limitada y prácticamente estable a lo largo del tiempo. Este contraste sugiere que, el líquido iónico introduce una barrera que dificulta la interacción del glicerol con los centros activos, reduciendo la eficiencia global del proceso.

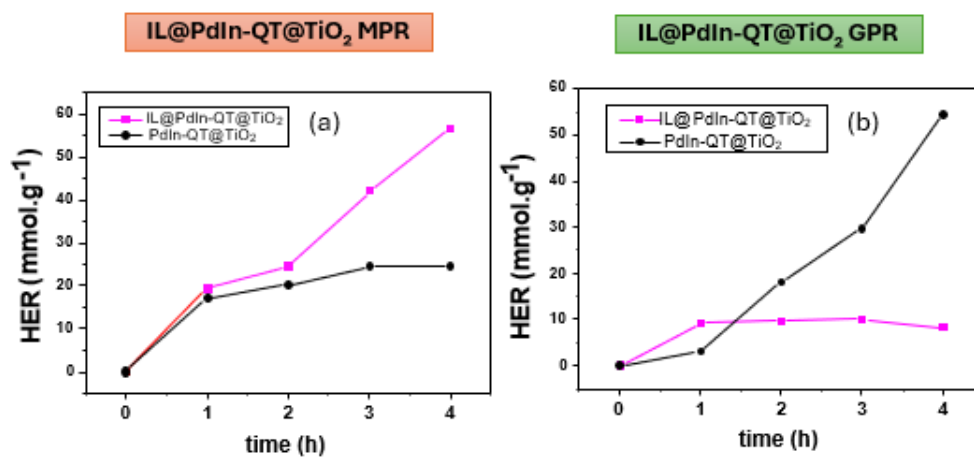


Figura 27. Producción de H₂ (HER) con PdIn-QT@TiO₂ e IL@PdIn-QT@TiO₂ en fotoreforma de metanol (MPR) y glicerol (GPR).

5. CONCLUSIONES

En este Trabajo Fin de Máster desarrollaron y evaluaron distintos sistemas híbridos nanoestructurados basados en óxidos semiconductores (TiO_2 , Nb_2O_5 y WO_3) modificados con clusters bimetálicos de Pd-In, con el objetivo de explorar materiales con potencial y estabilidad para la obtención fotocatalítica de combustibles verdes.

La estrategia de síntesis empleada permitió integrar MOFs de Pd-In sobre la superficie de los tres semiconductores seleccionados de manera exitosa cuyo posterior tratamiento químico con nitrobenceno favoreció la estabilización parcial de las fases metálicas. Finalmente, el tratamiento térmico a altas temperaturas, generó nanopartículas bimetálicas bien definidas y amplió la respuesta espectral hacia la región visible. Se comprobó que las condiciones de pirólisis influyen de manera crítica en la fase cristalina del soporte, especialmente en WO_3 , donde se observaron transiciones de la fase monoclinica a ortorrómbica (600 °C) y tetragonal (800 °C).

Mediante técnicas de caracterización como DRX fue posible identificar la presencia de las fases cristalinas características de los soportes en cada una de las fases de síntesis, en especial la aparición de reflexiones atribuibles a M^0 tras el proceso de pirólisis de cada uno de los sistemas. Los análisis de FTIR y TG demostraron la presencia y posterior eliminación de fracciones orgánicas, así como el efecto estabilizador del líquido iónico cuando fue incorporado al sistema. Los espectros UV-Vis mostraron una clara extensión de la absorción hacia el visible en los sistemas sometidos a pirólisis, lo que se correlaciona con la presencia de especies carbonosas y nanopartículas metálicas. El análisis textural por fisisorción de N_2 reveló que TiO_2 conserva la mayor área superficial tras la pirólisis, seguido de Nb_2O_5 y, en último lugar, WO_3 , lo que se refleja posteriormente en su actividad fotocatalítica.

Entre los soportes estudiados el TiO_2 mostró la mayor actividad fotocatalítica, alcanzando tasas de evolución de hidrógeno significativas, sobre todo en presencia de glicerol como agente de sacrificio. En el caso del Nb_2O_5 y el WO_3 no se registró

actividad fotocatalítica. Las relaciones H_2/CO_2 obtenidas con los resultados de las fotorreacciones de PdIn-QT@TiO₂ estuvieron por debajo de los valores esperados por la estequiometría de cada fotoreforma, lo que sugiere que una buena parte del el CO₂ producido puede quedar disuelto en la solución, pero también puede deberse a la formación de subproductos líquidos oxigenados (p. ej. ácido fórmico, formaldehído, ácido oxálico, entre otros).

El recubrimiento con líquido iónico sobre el único sistema activo (PdIn-QT@TiO₂) tuvo un efecto dual: mejoró la producción de H₂ en la fotoreforma de metanol, pero la limitó en el caso del glicerol, evidenciando que la interacción catalizador-sustrato depende fuertemente del medio de reacción.

Relevancia y perspectivas

Los resultados ponen de manifiesto que la interacción entre dopaje metálico, modificación superficial y control de fase del semiconductor es clave para optimizar la separación de cargas y dirigir las rutas de reacción. Este trabajo proporciona información valiosa para el diseño de sistemas híbridos en procesos de conversión de CO₂ y producción sostenible de H₂.

Como líneas futuras, resulta imprescindible caracterizar en detalle los productos líquidos mediante HPLC y técnicas complementarias y explorar la estabilidad de los sistemas en ensayos prolongados bajo condiciones de operación realistas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. I. Nwali, M. A. Oladunjoye, and O. A. Alao, "A review of atmospheric carbon dioxide sequestration pathways; processes and current status in Nigeria," *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 12, p. 100208, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.ccst.2024.100208.
- [2] W. A. Gutierrez Rodriguez, "Impactos del Cambio Climático en la Salud Humana: Un Análisis Global de Riesgos y Adaptaciones," *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, vol. 8, no. 4, pp. 6065–6082, Sep. 2024, doi: 10.37811/cl_rcm.v8i4.12815.
- [3] IPCC, *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2022.
- [4] P. Tcvetkov, A. Cherepovitsyn, and S. Fedoseev, "The Changing Role of CO₂ in the Transition to a Circular Economy: Review of Carbon Sequestration Projects," *Sustainability*, vol. 11, no. 20, p. 5834, Oct. 2019, doi: 10.3390/su11205834.
- [5] Vincenzo Augugliaro, Marta Litter, Leonardo Palmisano, and Javier Soria, *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. Elsevier, 2006.
- [6] Q. Wang and K. Domen, "Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies," Jan. 22, 2020, American Chemical Society. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00201.
- [7] H. Yan, X. Wang, M. Yao, and X. Yao, "Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 23, no. 4, pp. 402–407, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.06.002.
- [8] Z. Zhang and J. T. Yates, "Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces," *Chem Rev*, vol. 112, no. 10, pp. 5520–5551, Oct. 2012, doi: 10.1021/cr3000626.
- [9] K. Takanabe, "Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design," *ACS Catal*, vol. 7, no. 11, pp. 8006–8022, Nov. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02662.
- [10] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, "Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and

Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?,” *Chem Rev*, vol. 116, no. 12, pp. 7159–7329, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.

- [11] R. Yanagi, T. Zhao, D. Solanki, Z. Pan, and S. Hu, “Charge Separation in Photocatalysts: Mechanisms, Physical Parameters, and Design Principles,” Jan. 14, 2022, American Chemical Society. doi: 10.1021/acsenergylett.1c02516.
- [12] Y. Wang, E. Chen, and J. Tang, “Insight on Reaction Pathways of Photocatalytic CO₂ Conversion,” Jun. 17, 2022, American Chemical Society. doi: 10.1021/acscatal.2c01012.
- [13] G. J. Chacón R et al., “Photocatalytic effects on Au@TiO₂ confined in BMIm.NTf₂ ionic liquid for hydrogen evolution reactions,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 81, pp. 31629–31642, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.243.
- [14] V. Kumaravel et al., “Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts,” *Catalysts*, vol. 9, no. 3, p. 276, Mar. 2019, doi: 10.3390/catal9030276.
- [15] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review,” *Water Res*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, May 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [16] J. S. Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Hallam, and G. C. Allen, “Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach,” *Environmental Pollution*, vol. 120, no. 2, pp. 415–422, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0269-7491(02)00107-0.
- [17] P. Felczak, P. Miądlicki, G. Chacón-Rosales, and J. Przepiórski, “Photocatalytic conversion of D5 siloxane in water: An exploratory research and mechanism of the process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 517, p. 164337, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.164337.
- [18] G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, “Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons,” *J Org Chem*, vol. 74, no. 2, pp. 487–498, Jan. 2009, doi: 10.1021/jo801260f.
- [19] S. R. Lingampalli, M. M. Ayyub, and C. N. R. Rao, “Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide,” *ACS Omega*, vol. 2, no. 6, pp. 2740–2748, Jun. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00721.

- [20] S. R. Lingampalli, M. M. Ayyub, and C. N. R. Rao, "Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide," *ACS Omega*, vol. 2, no. 6, pp. 2740–2748, Jun. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00721.
- [21] A. Balapure, J. Ray Dutta, and R. Ganesan, "Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials," *RSC Applied Interfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 43–69, 2024, doi: 10.1039/D3LF00126A.
- [22] A. Prakash, "Comparative Study of Silicon and Silicon Carbide Semiconductors," *Journal of Research in Science and Engineering*, vol. 6, no. 11, pp. 1–5, Nov. 2024, doi: 10.53469/jrse.2024.06(11).01.
- [23] F. A. Filippin and H. J. Fasoli, "PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL SYSTEMS WITH SEMICONDUCTORS FOR THE CONVERSION OF SOLAR ENERGY. A REVIEW," *Anales AFA*, vol. 32, no. 1, pp. 22–31, Apr. 2021, doi: 10.31527/analesafa.2021.32.1.22.
- [24] F. Scarpelli, T. F. Mastropietro, T. Poerio, and N. Godbert, "Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art," in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74244.
- [25] F. S. Freyria et al., "Effects of the Brookite Phase on the Properties of Different Nanostructured TiO₂ Phases Photocatalytically Active Towards the Degradation of N-Phenylurea," *ChemistryOpen*, vol. 9, no. 9, pp. 903–912, Sep. 2020, doi: 10.1002/open.202000127.
- [26] H. Y. Playford, "Variations in the local structure of nano-sized anatase TiO₂," *J Solid State Chem*, vol. 288, p. 121414, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121414.
- [27] K. Su, H. Liu, Z. Gao, P. Fornasiero, and F. Wang, "Nb₂O₅-Based Photocatalysts," *Advanced Science*, vol. 8, no. 8, Apr. 2021, doi: 10.1002/advs.202003156.
- [28] R. A. Rani, A. S. Zoolfakar, A. P. O'Mullane, M. W. Austin, and K. Kalantar-Zadeh, "Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 38, pp. 15683–15703, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4TA02561J.
- [29] A. T. Y. Wolek, M. A. Ardagh, H. N. Pham, S. Alayoglu, A. K. Datye, and J. M. Notestein, "Creating Brønsted acidity at the SiO₂-Nb₂O₅ interface," *J Catal*, vol. 394, pp. 387–396, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jcat.2020.10.027.
- [30] A. Aldrees, H. Khan, A. Alzahrani, and S. Dan'azumi, "Synthesis and characterization of tungsten trioxide (WO₃) as photocatalyst against

wastewater pollutants,” *Appl Water Sci*, vol. 13, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.1007/s13201-023-01938-x.

- [31] O. Samuel et al., “WO₃-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications,” Mar. 01, 2022, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.158.
- [32] Y. Li, Z. Tang, J. Zhang, and Z. Zhang, “Defect Engineering of Air-Treated WO₃ and Its Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic and Electrochemical Performance,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 18, pp. 9750–9763, May 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00457.
- [33] Q. Wang and K. Domen, “Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies,” Jan. 22, 2020, American Chemical Society. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00201.
- [34] V. F. Yusuf, N. I. Malek, and S. K. Kailasa, “Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 49, pp. 44507–44531, Dec. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05310.
- [35] C. Fu, Z. Wan, X. Yang, J. Zhang, and Z. Zhang, “Artificial CO₂ photoreduction: a review of photocatalyst design and product selectivity regulation,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 12, no. 42, pp. 28618–28657, 2024, doi: 10.1039/D4TA04600E.
- [36] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, “Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7787–7812, 2014, doi: 10.1039/C3CS60425J.
- [37] G. G. Eshetu, M. Armand, H. Ohno, B. Scrosati, and S. Passerini, “Ionic liquids as tailored media for the synthesis and processing of energy conversion materials,” *Energy Environ Sci*, vol. 9, no. 1, pp. 49–61, 2016, doi: 10.1039/C5EE02284C.
- [38] S. Zhang, J. Sun, X. Zhang, J. Xin, Q. Miao, and J. Wang, “Ionic liquid-based green processes for energy production,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7838–7869, 2014, doi: 10.1039/C3CS60409H.
- [39] J. P. Hallett and T. Welton, “Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2,” *Chem Rev*, vol. 111, no. 5, pp. 3508–3576, May 2011, doi: 10.1021/cr1003248.

- [40] B. He, S. Zhong, K. Li, S. Wei, M. Li, and R. Liu, "Ionic liquids: The emerging 'cardiotonic' for photocatalytic materials," Apr. 15, 2025, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.ccr.2025.216461.
- [41] K. Takanabe, "Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design," ACS Catal, vol. 7, no. 11, pp. 8006–8022, Nov. 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b02662.
- [42] X. Chen et al., "Recent Advances in Supported Metal Catalysts and Oxide Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction," Aug. 31, 2020, Frontiers Media S.A. doi: 10.3389/fchem.2020.00709.
- [43] P. Ganji, R. K. Chowdari, and B. Likozar, "Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methanol: Carbonaceous Materials, Kinetics, Industrial Feasibility, and Future Directions," Jun. 01, 2023, American Chemical Society. doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c00714.
- [44] T. Zhang and S. Lu, "Sacrificial agents for photocatalytic hydrogen production: Effects, cost, and development," Chem Catalysis, vol. 2, no. 7, pp. 1502–1505, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.checat.2022.06.023.
- [45] F. Guzman, S. S. C. Chuang, and C. Yang, "Role of methanol sacrificing reagent in the photocatalytic evolution of hydrogen," Ind Eng Chem Res, vol. 52, no. 1, pp. 61–65, Jan. 2013, doi: 10.1021/ie301177s.
- [46] V. Kumaravel et al., "Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts," Catalysts, vol. 9, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.3390/catal9030276.
- [47] J. Li et al., "Mechanistic Insights into Glycerol Oxidation to High-Value Chemicals via Metal-Based Catalysts," Mar. 01, 2025, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). doi: 10.3390/molecules30061310.
- [48] G. J. Chacón R et al., "Photocatalytic effects on Au@TiO₂ confined in BMIm.NTf₂ ionic liquid for hydrogen evolution reactions," Int J Hydrogen Energy, vol. 48, no. 81, pp. 31629–31642, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.04.243.
- [49] J. S. Martinez et al., "Efficient Alkyne Semihydrogenation Catalysis Enabled by Synergistic Chemical and Thermal Modifications of a PdIn MOF," ACS Catalysis, vol. 14, no. 7, pp. 4768–4785, Apr. 2024, doi: 10.1021/acscatal.4c00310.
- [50] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," Feb. 2011. doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.

- [51] International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, PDF No. 46-1043, Palladium, fcc. Newtown Square, PA, USA: International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2023.
- [52] S. A. A. Terohid, S. Heidari, A. Jafari, and S. Asgary, "Effect of growth time on structural, morphological and electrical properties of tungsten oxide nanowire," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 124, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1955-0.
- [53] R. Hatel and M. Baitoul, "Nanostructured tungsten trioxide (wo₃): Synthesis, structural and morphological investigations," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Sep. 2019. doi: 10.1088/1742-6596/1292/1/012014.
- [54] Cristina, "UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS Departamento de Química Física Aplicada."
- [55] P. S. Ramaripa et al., "Fabrication, characterization, and photovoltaic performance of titanium dioxide/metal-organic framework composite," *J Photochem Photobiol*, vol. 12, p. 100142, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jpap.2022.100142.
- [56] "INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity Reporting physisorption data for gas/solid systems- with special reference to the determination of surface area and porosity," 1985.
- [57] J. S. Martinez et al., "Efficient Alkyne Semihydrogenation Catalysis Enabled by Synergistic Chemical and Thermal Modifications of a PdIn MOF," *ACS Catalysis*, vol. 14, no. 7, pp. 4768–4785, Apr. 2024, doi: 10.1021/acscatal.4c00310.