



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)

***Preparación de materiales basados en
hidróxidos dobles laminares como
fotocatalizadores***

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Manuel Molina Muriel

Dirigida por:

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dr. Antonio Luis Ribera Hermano

Valencia, Marzo de 2024



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
07/2013-06/2017
07/2017-06/2021
2023-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE VALÈNCIA



EXCELLENCE IN RESEARCH

D. HERMENEGILDO GARCÍA GÓMEZ, Profesor catedrático de la Universitat Politècnica de València y D. ANTONIO LUIS RIBERA HERMANO, Profesor titular de la Universitat de València.

CERTIFICAN, que la presente tesis doctoral, titulada **“Preparación de materiales basados en hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores”**, ha sido desarrollada por MANUEL MOLINA MURIEL, en el marco del programa de doctorado en Química de la Universitat Politècnica de València, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dr. Antonio L. Ribera Hermano

Agradecimientos

Aunque estas páginas son las primeras que aparecen en esta tesis doctoral, en realidad son las últimas en ser escritas. Ya está. Tras cinco años de duro trabajo y esfuerzo, de momentos buenos y malos, esta etapa llega a su fin. Y lo único que me queda por hacer es dar las gracias a las personas que me han acompañado durante este proceso, porque sin ellas no hubiera sido posible la escritura de este libro.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis directores de tesis, Hermenegildo García Gómez y Antonio Luis Ribera Hermano, por darme la oportunidad de trabajar con ellos. Lo que he aprendido bajo su tutela excede varias veces el contenido de esta tesis. Del Prof. Hermenegildo García he aprendido cómo debe pensar un investigador y a sacar el máximo provecho del tiempo del que se dispone. Además, la posibilidad de trabajar en un instituto y un grupo de investigación tan puntero me ha dado acceso a multitud de técnicas y equipos que de otra forma nunca habría podido conocer y utilizar. Muchas gracias por tu tiempo y por esas charlas escribiendo en la pizarra de tu despacho de las que tanto he aprendido.

El Dr. Antonio Ribera es un experto en hidróxidos dobles laminares (LDH) y todo lo que sé acerca de estos materiales se lo debo a él (lo que dado el tema de la tesis viene muy a cuento). Pero además ha sido el “apagafuegos” que entraba en acción cada vez que surgía un problema, una síntesis no daba los resultados esperados o era imposible reproducir un resultado. Muchas gracias por estar siempre ahí, fuese fin de semana o festivo, para cualquier cosa que necesitase.

Quiero también dar las gracias a Rocío, tan bonita como es ella, por estar siempre ahí y no permitir que me cayese en ningún momento. Has compartido conmigo todo por lo que he pasado en estos cinco años, tanto los éxitos como los momentos más duros. Gracias por ser ese orden que yo necesito cuando mi desorden está fuera de control. Gracias

por tu comprensión cuando te decía que tenía que trabajar todo el fin de semana (otra vez) o que estaría fuera. Si enumerara todas las cosas en las que me has ayudado, la lista no cabría en este libro, pero tú sabes las que son. Muchísimas gracias.

Por supuesto mis padres también deben recibir su buena dosis de agradecimientos, pues como siempre me han dicho, la vida es una carrera de fondo y ellos han estado animándome a seguir mis sueños desde el principio, ya fuese en Rute, Lucena, Málaga o por último Valencia. Han sido siempre ese apoyo sólido a donde podía recurrir cada vez que todo lo demás fallaba y ellos nunca lo han hecho. Si consigo ser doctor, uno de los mayores motivos es que siempre os he tenido detrás empujándome. Este éxito es también vuestro. Gracias a Miriam y Rafa porque a pesar de estar lejos también he sentido vuestro apoyo. Y al pequeño Javier, por ser la mayor alegría en un año no muy bueno.

Una mención especial tengo que hacer a Pepe, Salistre como lo conocen muchos. Siempre has creído en mí, y estoy seguro de que, estés donde estés, me has echado un cable y ahora estás orgulloso de mí. Nunca olvidaré cómo te interesabas por todo lo que hacía y esas conversaciones tan filosóficas contigo. Muchas gracias también a Loli, por ser un ejemplo a seguir de fortaleza, resiliencia y espíritu de superación. Ojalá hubiera más personas como tú en el mundo. Gracias a Lolita, Mery, Javi y Joseda por esos ratos de desconexión que han sido oro. Y gracias a Lolita por los dibujos para la portada, que son una pasada.

Me siento muy afortunado de haber podido formar parte del grupo de Hermenegildo García, donde he podido conocer a personas que no han puesto ningún “pero” para ayudarme en el día a día. Comenzando por el G3, gracias a Esther y Amparo por su infinita paciencia, y por explicarme millones de veces los procedimientos oficiales del ITQ. Creo que cuando me vaya me quedarán sólo unas pocas cosas por saber del funcionamiento del centro (hoy por ejemplo

he puesto mi primera lavadora con batas del grupo). Eso sí, lo de aprenderme los nombres de los laboratorios creo que ya no me va a dar tiempo. Thank you, Yong, for all the things I have learned from you. You never minded taking time to explain me a procedure or help me with data curation, even after you left ITQ. Thank you Horatiu, the funniest “caradura” I have ever met. Gracias Ana por toda tu ayuda, especialmente en el tema de la gestión de la tesis en el que andaba muy perdido. Gracias también al resto de compañeros del grupo: Josep, Sara, María, Alberto, Rubén, Andrés, Aisha, Alejandra, Diego, Jiajun... por todas las veces que me habéis prestado vuestra ayuda. Y gracias al resto de compañeros del grupo, los que están ahora y los que terminaron y ahora siguen en otra parte.

No me olvido de los compañeros de la UV, tanto los compañeros del máster como las nuevas incorporaciones en el laboratorio. Gracias Rubén y Álex por mantener el contacto conmigo, que reconozco que es complicado. Esas tardes de juegos me han venido genial. Gracias Carmen, por lo que me has ayudado. Comenzamos juntos en el tema de los LDH en el máster, y ahora empezamos a ver los frutos del trabajo realizado. ¡Mucho ánimo que ya queda poco! Gracias también a Fernando y Ana, ya que sin sus síntesis el Capítulo 6 no habría estado a tiempo.

También quiero dar las gracias a los servicios de caracterización del ITQ y la UPV, incluyendo los miembros del servicio de microscopía y los técnicos de IR, XPS, ICP, RMN, DRX, área, TPR... Sin su trabajo la finalización de esta tesis no habría sido posible.

No quiero dejarme atrás a mi grupo de amigos de Rute, que han seguido estando ahí a pesar de que no lo he puesto fácil en los últimos años. No voy a hacer una lista exhaustiva porque sois muchos y no querría dejarme a nadie. Muchas gracias por haberme acompañado en las diferentes etapas de mi vida, porque todo eso me ha ayudado a llegar hasta aquí.

Por último, me gustaría agradecer a la Universitat Politècnica de València el haberme concedido una beca FPI, sin la cual no habría sido posible la realización de la presente tesis doctoral.

*Un hombre muy sabio me ha dicho siempre
que “de un cobarde nunca se ha escrito nada”.*

*Esas palabras se repetían en mi mente
cada vez que las cosas no marchaban bien,
y me han ayudado a no tirar la toalla.*

*Y el resultado es esta tesis doctoral.
Gracias por ayudarme a conseguir mis sueños.*

Abreviaturas

2D	Dos dimensiones
$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Micromoles por gramo y por hora
Å	Armstrongs (1 nm = 10 Å)
AQY	Rendimiento cuántico aparente
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CBM	Mínimo de la banda de conducción
DLS	Dispersión dinámica de láser
DMF	N, N - dimetilformamida
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
EDX	Fluorescencia de rayos X por energías dispersivas
E_g	Ancho de banda
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FIB	Rayo de iones focalizado
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
H ₂ -TPR	Reducción térmica programada con hidrógeno

HE-MO	Óxido mixto de alta entropía
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
HOMO	Nivel electrónico ocupado de mayor energía
Hz	Hercio
K	Grados Kelvin
LDH	Hidróxido Doble Laminar
LUMO	Nivel electrónico desocupado de menor energía
miliQ	Grado de pureza del agua
MO	Óxido mixto
MOF	Red metal-orgánica
MPa	Megapascals
mW/cm ²	Milivatios por centímetro cuadrado
NHE	Electrodo normal de hidrógeno
NIR	Infrarrojo cercano
nm	Nanómetro
PXRD	Difracción de rayos X de polvo
TAS	Espectroscopía de absorción de transientes
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOA	Trietanolamina

UPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV
UV-Vis	Ultravioleta – visible
VBM	Máximo de la banda de valencia
W (TW)	Vatio (teravatio)
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Fuentes de energía actuales	2
1.2 Cambio climático	6
1.3 El sol como fuente de energía primaria.....	11
1.4. Fotocatálisis.....	17
1.5. Hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores.....	22
1.6. LDH de tres o más metales	30
1.7. Referencias	32
Capítulo 2: Objetivos	43
Capítulo 3: Actividad fotocatalítica y selectividad hacia CH₄ del LDH trimetálico NiTiAl.....	49
3.1 Introducción	50
3.2 Resultados y discusión	54
3.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores	54
3.2.2 Actividad fotocatalítica para la reducción de CO ₂	61
3.3. Conclusiones	77
3.4. Referencias	78
Capítulo 4: Óxidos mixtos trimetálicos CoTiAl derivados de LDH como fotocatalizadores en la reacción de hidrogenación de CO₂. 83	83
4.1. Introducción	84
4.2 Resultados y discusión	86
4.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores	87
4.2.2. Actividad fotocatalítica para la hidrogenación de CO ₂	99
4.3. Conclusiones	111

4.4 Referencias	113
Capítulo 5: Estudio de la influencia de la composición y la morfología de LDH esféricos y sus óxidos mixtos derivados en la reducción fotocatalítica de CO₂.....	119
5.1. Introducción	120
5.2. Denominación de los materiales del presente Capítulo	123
5.3. Resultados y discusión	124
5.3.1 Preparación y caracterización de los materiales.....	124
5.3.2. Actividad fotocatalítica para la reducción de CO ₂	143
5.3.3. Diagrama de energía de bandas	163
5.3.4. Medidas de espectroscopía in-situ.....	169
5.4. Conclusiones	172
5.5. Referencias	174
Capítulo 6: Síntesis de óxidos mixtos multimetálicos de alta entropía a partir de precursores multimetálicos LDH y evaluación de su actividad fotocatalítica para la hidrogenación de N₂	181
6.1 Introducción	182
6.2 Resultados y discusión	184
6.2.1. Preparación y caracterización de los materiales.....	185
6.2.2 Actividad fotocatalítica para la hidrogenación de nitrógeno	199
6.3 Conclusiones	210
6.4 Referencias	211
Capítulo 7: Sección experimental	217
7.1. Síntesis de catalizadores.....	218
7.1.1. Preparación de LDH de Ni, Ti y Al mediante el método hidrotermal	218

7.1.2. Preparación de LDH de distintas composiciones químicas mediante síntesis solvotermal en metanol.	218
7.1.3 Preparación de LDH de alta entropía	220
7.1.4. Preparación de óxidos mixtos derivados de LDH.	221
7.2. Test fotocatalíticos.....	221
7.2.1. Reducción fotocatalítica de CO ₂	221
7.2.1.1. Experimentos de reusabilidad de los materiales	222
7.2.1.2 Experimentos de marcado isotópico con ¹³ C	223
7.2.2 Hidrogenación fotocatalítica de CO ₂ en flujo continuo ..	223
7.2.2.1. Determinación del orden de reacción.....	225
7.2.3 Hidrogenación fotocatalítica de N ₂ en flujo continuo	225
7.2.3.1. Determinación de NH ₃ mediante el método colorimétrico del indofenol.....	228
7.2.3.2. Elaboración de la recta de calibrado	228
7.2.4. Determinación del rendimiento cuántico aparente (AQY)	229
7.3. Medidas electroquímicas.....	229
7.3.1. Preparación de fotoelectrodos	229
7.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	229
7.3.3. Medidas de fotocorriente.....	230
7.4. Caracterización de materiales.....	231
7.4.1 Difracción de rayos X de polvo (PXRD)	231
7.4.2. Isotermas de adsorción de N ₂	232
7.4.3. Isotermas de adsorción de CO ₂	232
7.4.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microanálisis por fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDX).....	232

7.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	233
7.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	233
7.4.7. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Visible (UV-Vis DRS)	233
7.4.8. Espectroscopía de absorción UV-Visible	234
7.4.9. Espectroscopía fotoelectrónica UV (UPS).....	234
7.4.10. Espectroscopía de absorción transitoria (TAS)	234
7.4.11. Espectroscopía de emisión de fluorescencia del estado estacionario.....	235
7.4.12. Reducción térmica programada con H ₂ (H ₂ -TPR)	236
7.4.13. Adsorción de CO	236
7.4.14. Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier in situ (In situ FTIR).....	236
7.4.15. Dispersión dinámica de láser (DLS)	237
7.5. Otros procedimientos experimentales	238
7.5.1. Corte de secciones transversales de los materiales utilizando un sistema de rayos de iones Galio focalizados (FIB)	238
7.5.2. Cálculo del ancho de banda de los materiales.....	238
7.5.3. Cálculo de la posición del máximo de la banda de valencia por XPS	239
7.5.4. Cálculo de la posición del máximo de la banda de valencia por UPS	239
6.6. Referencias	241
Capítulo 8: Conclusiones	243
RESUMEN	247

CAPÍTULO 1

Capítulo 1: Introducción

1.1 Fuentes de energía actuales

Las actividades humanas requieren el uso masivo de energía. Se estima que el consumo actual de energía se sitúa en el orden de unos $1.8 \cdot 10^5$ TW/h [1], que se distribuyen aproximadamente en tres tercios correspondientes a actividad industrial, transporte y uso doméstico [2]. Este consumo de energía ha ido creciendo continuamente en el siglo XX, en el cual se produjo un cambio en los primeros años desde la carboquímica, cuyo apogeo alcanzó aproximadamente hasta la primera guerra mundial, a la petroquímica actual, que se desarrolló fuertemente en el periodo de entreguerras, fundamentalmente en Norteamérica [3]. En la segunda mitad del siglo XX, y particularmente en las últimas décadas, se ha producido un aumento considerable en el consumo de gas natural estableciendo redes de distribución y gaseoductos que conectan grandes centros industriales y ciudades con centros de gasificación y producción en el norte de África y Rusia [4]. Estas fuentes de energía se basan en la combustión de combustibles fósiles que se produjeron por la putrefacción y descomposición de materia orgánica en condiciones anaeróbicas durante cientos de miles de años y de los cuales se encontraron reservas abundantes a lo largo de todo el siglo XX. La Figura 1.1 muestra la localización geográfica de los principales yacimientos de petróleo en la actualidad.

Crude Oil-Times Series Annual

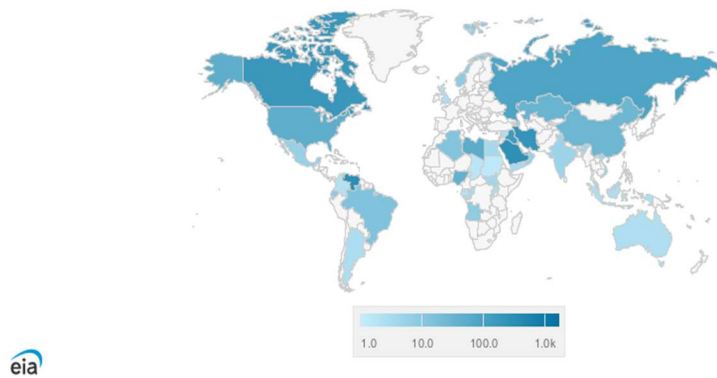


Figura 1.1. Reservas globales estimadas de petróleo por país en el año 2020. Fuente: U. S. Energy Information Administration, 2021 [5].

Aunque se especulaba que estos yacimientos de carbón e hidrocarburos fósiles se agotarían debido a la extracción masiva de estos recursos, se estima que existen aún fuentes de petróleo para más de 50 años al consumo actual, habiéndose incorporado la posibilidad de extracción de arenas bituminosas y esquistos como fuentes de estos hidrocarburos [5]. También, la extracción de gas natural sufrió una revolución en las últimas décadas del siglo XX en Estados Unidos con la incorporación del fracking, que asegura reservas de metano estimadas en más de 100 años al consumo actual [6]. Además de petróleo y gas natural, las reservas de carbón, recurso que se encuentra más uniformemente distribuido geográficamente, puede proveer de energía para más de 200 años [5]. La Figura 1.2 resume la estimación actual de las reservas de hidrocarburos fósiles y carbón conocidas.

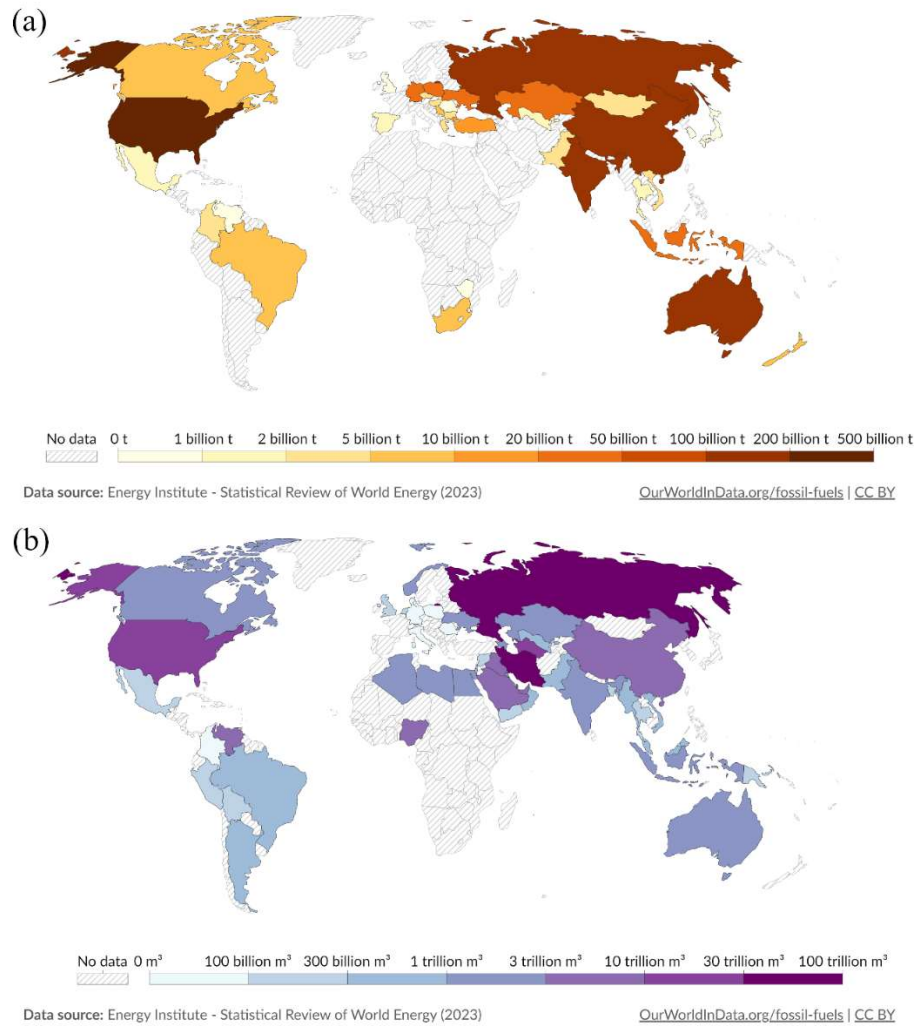


Figura 1.2. Reservas globales estimadas de carbón (a) y gas natural (b) por país en el año 2020. Fuente: Energy Institute – Statistical Review of World Energy, (2023) – procesados por Our World in Data [5].

De esta manera, la combustión de combustibles fósiles, petróleo, gas natural y carbón ha constituido la fuente primaria de energía para

todas las actividades humanas predominante durante todo el siglo XX y las primeras décadas del siglo XXI, y se considera que la situación presente se podría mantener con cierta adaptación durante un mínimo de otros 100 años.

Aunque no existe una necesidad urgente de cambio de fuentes de energía primaria debido al agotamiento de recursos, el impacto ambiental que la combustión masiva de esos combustibles fósiles ha ocasionado en el planeta ha llevado a considerar urgente el cambio en el modelo de consumo energético [7,8]. Esto va a provocar una revolución a nivel planetario y económico, probablemente sin precedentes debido al grado de desarrollo y bienestar que ha alcanzado la humanidad en las últimas décadas. La Figura 1.3 muestra las fuentes de energía primarias empleadas en el año 2020 según fuentes internacionales [9]. En esta Figura se observa que, a pesar del convencimiento y de la voluntad de producir un cambio en el modelo de energía, hace tan sólo 3 años el 75 % de la energía consumida en el planeta derivaba del gas natural, petróleo y carbón, constituyendo las energías renovables una contribución mínima al consumo total realizado en ese año. De esta manera, la combustión de combustibles fósiles ha generado cantidades masivas de CO₂ que se han emitido a la atmósfera [10,11].

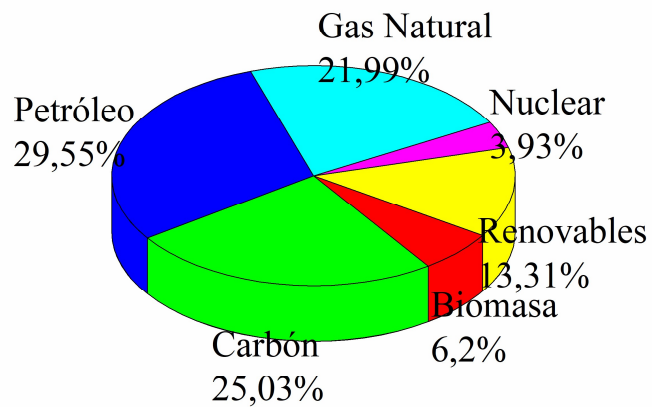


Figura 1.3. Consumo de energía global en el año 2020 clasificada por fuente de energía primaria. Las energías renovables engloban la energía hidroeléctrica, eólica, solar, biocombustibles y otras. Fuente: elaboración propia con datos del Energy Institute – Statistical Review of World Energy, (2023) – procesados por Our World in Data [5].

1.2 Cambio climático

Se estima que el contenido total de CO₂ en la atmósfera es en torno a 3200 GTm o lo que viene a corresponder a unas 420 ppm [12]. El consumo de combustibles fósiles al nivel que se ha alcanzado emite una cantidad de CO₂ anual estimada en unas 40 GTm [12]. Esta cantidad anual de emisiones de CO₂ no es despreciable y ha conducido a que el porcentaje de CO₂ en atmósfera haya subido continuamente

desde la revolución industrial en 1850 desde 200 ppm hasta valores actuales (en torno a 420 ppm). En cualquier caso, resulta incuestionable que los millones de barriles de crudo que se extraen, así como los cientos de miles de toneladas de gas natural que se consumen diariamente van a ser convertidos en emisiones de CO₂ mediante su uso como combustible.

Aunque el CO₂ es una molécula no tóxica que es emitida por todos los seres vivos en el proceso de respiración y una de las moléculas más inertes que existen, su presencia en la atmósfera en cantidades elevadas posee el efecto indeseado del calentamiento global como consecuencia del denominado efecto invernadero [13,14]. La Figura 1.4 ilustra el mecanismo de operación del efecto invernadero y sus consecuencias, conduciendo al calentamiento de la superficie terrestre. Como se ve en esta Figura, el planeta Tierra recibe insolación solar durante las horas diurnas, y como consecuencia de su elevada capacidad calorífica se produce el calentamiento de aguas y de la superficie terrestre durante esas horas. Paralelamente, la superficie calentada emite radiación infrarroja como consecuencia de este calentamiento que, tras atravesar la atmósfera, escaparía de la Tierra.

La emisión infrarroja a través de la atmósfera ocurre principalmente porque el N₂ y el O₂, principales constituyentes de la atmósfera son transparentes a esta radiación en las condiciones atmosféricas habituales [15].

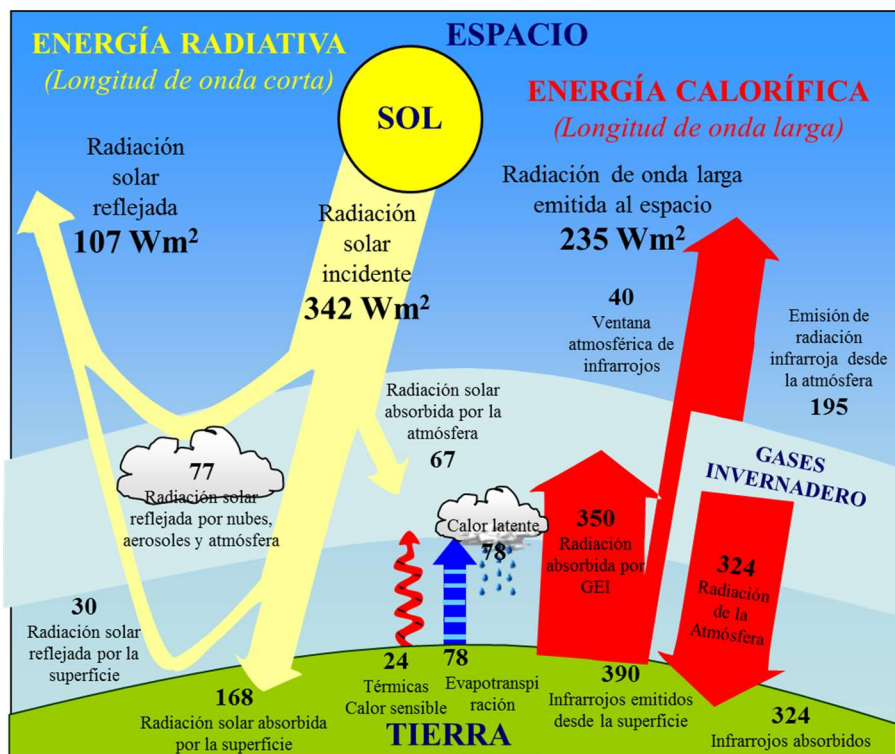


Figura 1.4. Diagrama explicativo de los procesos de reflexión y absorción lumínica que son responsables del efecto invernadero. Fuente: Instituto de Tecnologías Educativas, Ministerio de educación.

Tan solo el H_2O y el CO_2 absorben radiación infrarroja y, por tanto, evitarían que este mecanismo de enfriamiento de la superficie terrestre sea eficiente. Mientras las concentraciones de CO_2 son bajas, la contribución al calentamiento global es limitada. Pero si la concentración de CO_2 se dobla en un periodo corto de tiempo, como ha ocurrido, se modifica el balance energético del planeta entre energía recibida y energía disipada, y según los modelos ello produciría un

aumento de la temperatura promedio del planeta [16,17]. Este efecto de calentamiento derivado del atrapamiento de la energía infrarroja por el CO₂ se ha denominado efecto invernadero, porque es el que se emplea en agricultura para crear un clima cálido favorable a determinados cultivos.

Los modelos desarrollados para predecir la influencia que puede tener el aumento de la concentración de CO₂ en la temperatura, debido al efecto invernadero, indican que la temperatura promedio del planeta subiría al final del siglo XXI entre 2.0 y 2.5 °C [18]. Estos mismos modelos, aplicados sobre el planeta Tierra considerado como un ecosistema, indican que el aumento de temperatura llevaría a un retroceso considerable de los polos con la fusión de hielos y glaciares, y un aumento del nivel del mar como consecuencia de esta fusión de entre 20 cm y 1 m a finales del siglo XXI [19]. Además, este aumento de temperatura produciría un cambio en el clima, caracterizado por periodos de gran sequía e incontrolables lluvias torrenciales [20].

La evidencia científica de los modelos meteorológicos sobre el cambio climático y el aumento de la concentración atmosférica de CO₂ (entre 5 y 10 ppm anualmente [12]) ha llevado a los organismos internacionales a considerar los efectos que un cambio climático como el que se predice puede producir en la humanidad y en la vida sobre el planeta. Para intentar revertir esta situación, la ONU instituyó una comisión específica de expertos en el cambio climático que desde su constitución ha reclamado de manera urgente una reforma en el modelo de consumo energético [21]. Así, la cumbre de Kioto a finales del siglo

XX fue la primera en acordar una reducción concertada a nivel internacional de las emisiones de CO₂ [22].

Sin embargo, la situación experimentada en los últimos años, con lluvias torrenciales cada vez más frecuentes combinadas con sequía, en línea con las predicciones de los modelos referentes al cambio climático, ha hecho que los acuerdos de Kioto sean manifiestamente insuficientes. Un hito en esta evolución fue la cumbre del cambio climático celebrada en París en diciembre de 2015, que acordó unas reducciones mucho más drásticas en las emisiones de CO₂, de manera que sólo se alcance a final de siglo una subida de temperatura promedio del planeta de 1.5 °C [23]. La Figura 1.5 muestra la propuesta de emisiones de CO₂ globales y el acuerdo alcanzado en la cumbre de París, refrendado en la cumbre de Marrakech en 2016 [24].

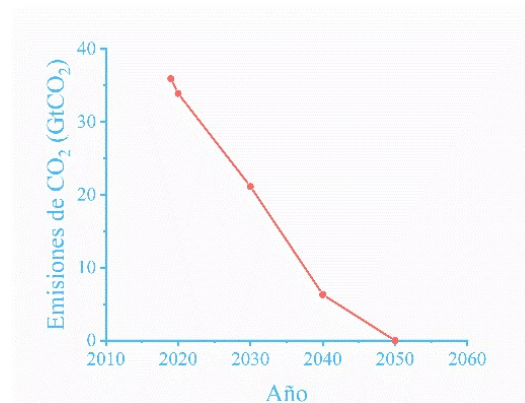


Figura 1.5. Estimación de la reducción en las emisiones de CO₂ para alcanzar los objetivos de los acuerdos de París de 2015 (subida de la temperatura promedio del planeta 1.5 °C como máximo durante el siglo XXI). Fuente: elaboración propia con datos del informe “Net Zero by 2050” de la International Energy Agency en 2021 [25].

La Unión Europea se ha propuesto objetivos aún más ambiciosos en la reducción de emisiones de CO₂ [26]. Esos objetivos derivan de la visión de los países europeos de que el cambio de modelo energético, además de constituir una amenaza, representa una oportunidad única que Europa no puede desaprovechar. Mientras que Europa considera que perdió competitividad en la revolución tecnológica y de telecomunicaciones, espera ser la pionera en el cambio de modelo energético. Para ello ha propuesto que los países europeos reduzcan las emisiones de CO₂ para el año 2030 a los niveles de 1970, y conseguir una Europa totalmente descarbonizada para el año 2050 [26]. Para conseguir estos ambiciosos objetivos se ha movilizado una cantidad ingente de recursos, del orden de billones de euros, y que cubren toda la escala de valor, desde fomentar la investigación en energías verdes y abundantes hasta favorecer el cambio en la industria y transporte desde el petróleo y combustibles fósiles hacia nuevas energías más renovables.

1.3 El sol como fuente de energía primaria

Los datos sobre la energía solar que recibe la Tierra del Sol indican que el planeta recibe en torno a 17000 TW por irradiación de luz solar [27]. Esta inmensa cantidad de energía proveniente del Sol se va disipando y distribuyendo en diferentes consumos, incluyendo reflexión, termalización, emisión de energía infrarroja, calentamiento, pero también fotosíntesis y producción de energía y compuestos químicos para la vida. La Figura 1.6 indica el reparto entre diferentes

procesos físicos y químicos que ocurren gracias a la energía solar que recibe la tierra. Como indica esta Figura, el aprovechamiento de tan solo una ínfima parte de la energía solar (unos pocos TW) sería suficiente para proporcionar la energía necesaria para todas las actividades humanas [1].

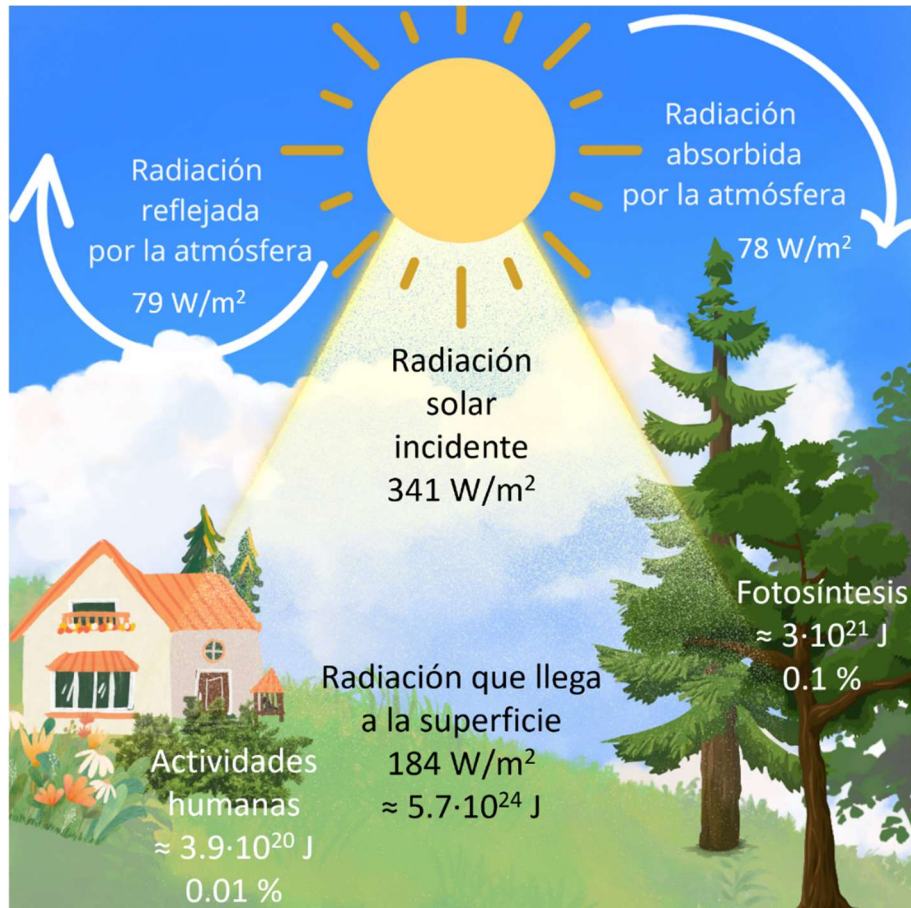


Figura 1.6. Reparto de la energía solar que incide en la tierra. Fuente: elaboración propia.

Una fuente de inspiración que será desarrollada en la presente Tesis Doctoral lo constituye la fotosíntesis, el proceso responsable de que haya vida en la tierra y en la que, con la energía del Sol, se transforma CO_2 y agua en glucosa y O_2 , así como ATP y NADPH, que constituyen la energía biológica común para todos los seres vivos. Por similitud con este proceso, se denominan combustibles solares aquellos compuestos químicos que pueden emplearse como combustible y que se forman empleando luz solar a través de un proceso fotoquímico [28]. Esta definición incluye la biomasa, que se forma mediante la fotosíntesis natural, pero también otros compuestos químicos que puedan obtenerse mediante técnicas fotocatalíticas a partir del Sol. La Figura 1.7 ilustra los tipos de combustibles solares.

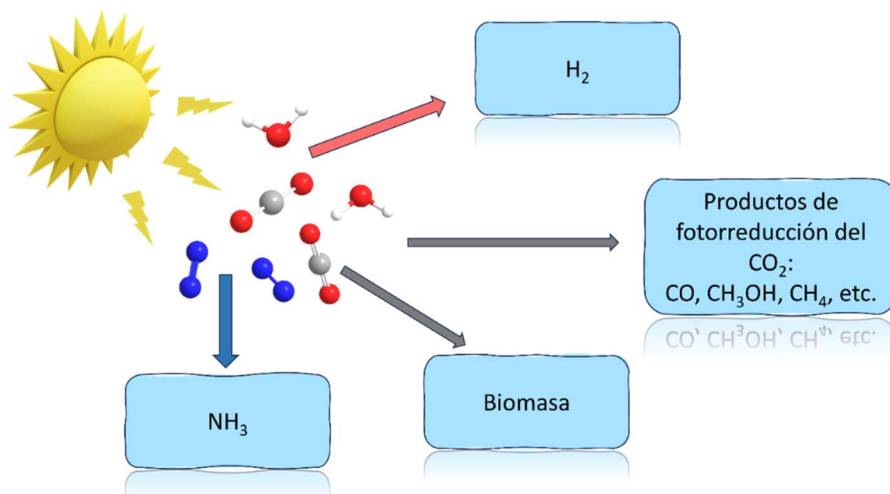


Figura 1.7. Resumen de los combustibles solares más importantes. Fuente: elaboración propia.

De entre ellos, el hidrógeno obtenido a partir del agua es uno de los combustibles más deseados. Sin embargo, la dificultad de almacenamiento del hidrógeno gas, así como estrategias basadas en la valorización de las emisiones de CO₂, pueden hacer recomendable el uso de otros compuestos, como los derivados del CO₂ [29].

En comparación con la generación de hidrógeno fotocatalítica, la reducción fotocatalítica de CO₂ transcurre con rendimientos cuánticos inferiores y plantea problemas, no sólo de eficiencia, sino también de selectividad de producto [30,31]. La reducción fotocatalítica del CO₂ se enmarca en una estrategia global de reducción de emisiones de CO₂ que consiste en su captura y utilización posterior para la obtención de combustibles u otros productos químicos [32,33]. Debido a la gran estabilidad termodinámica del CO₂, la reducción de este gas requiere de un elevado consumo de energía, al tratarse generalmente de procesos altamente endotérmicos [34]. En este contexto, el empleo de luz solar natural para la reducción de CO₂ permitiría la concentración y almacenamiento de la energía solar en compuestos químicos orgánicos de gran interés, bien como combustible o bien como materia prima para la preparación de otros compuestos [35]. La Figura 1.8 ilustra varias posibilidades de conversión de CO₂, entre las que sobresalen las que se basan en energías renovables tales como la electrolisis con electricidad verde y la fotocatálisis con luz solar natural.

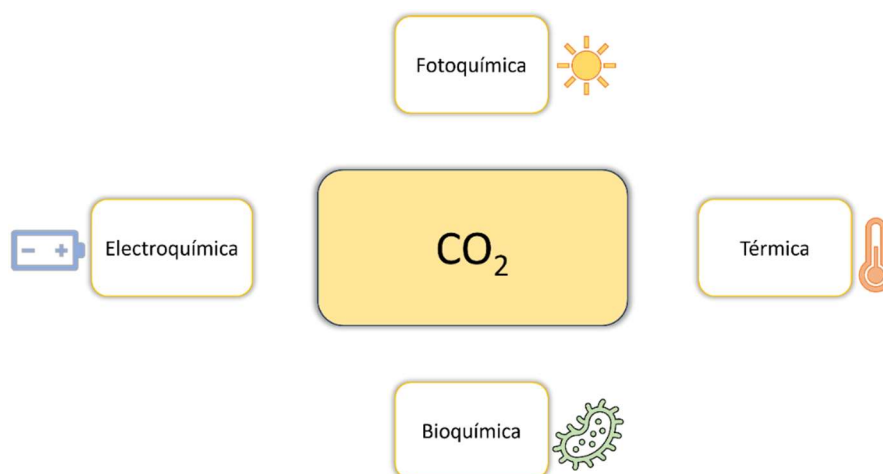


Figura 1.8. Esquema resumen con las principales posibilidades para la conversión del CO₂ en otros productos de alto valor. Fuente: elaboración propia.

El proceso fotocatalítico de reducción del CO₂ es generalmente dos o tres órdenes de magnitud menos eficiente que la obtención de H₂ a partir del agua, lo cual se debe a factores termodinámicos y cinéticos [36,37]. Por un lado, las reacciones que emplean CO₂ como reactivo poseen una entalpía de reacción menos favorable que la ruptura del agua para generar H₂. Por otra parte, la reducción de CO₂ requiere el consumo de 2, 6 u 8 electrones acoplado con los correspondientes protones. Los productos que pueden derivarse de la reducción fotocatalítica de CO₂, junto con la estequiometría de la reacción correspondiente, se resumen en las ecuaciones presentes en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Potenciales de reducción del CO₂ a los productos más frecuentes, frente al Electrodo Normal de Hidrógeno, medidos a pH = 7.

Semirreacción	Potencial (V)
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	-0.41
$\text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH} (\text{l})$	-0.61
$\text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-0.53
$\text{CO}_2 (\text{g}) + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-0.38
$\text{CO}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-0.24
$2 \text{CO}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 12 \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}) + 12 \text{OH}^-$	-0.34
$3 \text{CO}_2 (\text{g}) + 9 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 12 \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l}) + 12 \text{OH}^-$	-0.33

Tal como indica la Figura 1.8, existe una gran diversidad de compuestos que pueden formarse a partir del CO₂, lo que determina que la selectividad del proceso sea frecuentemente inferior a lo deseable. Además, puesto que estas reducciones requieren de protones para tener lugar, otro proceso competitivo generalmente más favorable que la reducción de CO₂ es la reducción de estos protones para dar H₂ [36].

Otro tipo de combustible solar que puede considerarse es el amoníaco (NH₃), que provendría de la hidrogenación del N₂ atmosférico. Mientras que la captura de CO₂ directamente del aire es un reto debido a los bajos porcentajes de CO₂ en la atmósfera, el N₂ es el elemento más abundante de la misma. La conversión de N₂ a NH₃ se lleva a cabo actualmente de forma masiva para su empleo como fertilizante en usos agrícolas y como componente de la industria

química. La síntesis de Haber-Bosch empleando N_2 atmosférico es un proceso de un alto consumo de energía debido a la gran estabilidad del N_2 , requiriéndose elevadas temperaturas y presiones para su producción [38,39]. Se estima que en torno al 1.5 % de todo el consumo de energía de la humanidad se destina a la fijación de nitrógeno atmosférico en amoníaco [40]. Teniendo en cuenta la transformación de fuentes de energía fósiles a renovables, es de gran importancia también considerar posibles alternativas a la síntesis de Haber-Bosch convencional empleando bien electricidad verde o bien energía solar. La presente Tesis Doctoral describirá un proceso fotocatalítico para la fijación de N_2 mediante el empleo de óxidos mixtos de alta entropía.

1.4. Fotocatálisis

Desde la publicación a finales del siglo XIX de la definición del término “catálisis” por Jöns Jacob Berzelius [41], esta disciplina está dominada por la catálisis térmica. Como indica la Figura 1.9, la conversión de reactivos en productos ocurre a través de intermedios de reacción y de complejos excitados que frecuentemente poseen una mayor energía que los reactivos y productos. De esta manera, cuando un sustrato se convierte en producto es necesario proporcionar al sistema una energía, denominada energía de activación, que haga posible que la reacción ocurra a velocidades medibles. En algunos casos la barrera de energía de activación es tan elevada que la reacción no ocurre a pesar de que la termodinámica sea favorable. Tradicionalmente esta energía de activación se proporciona calentando el sistema. La

temperatura de un sistema se relaciona directamente con la velocidad de las moléculas en el medio y a mayor temperatura, el impacto entre ellas puede tener lugar con energía suficiente para ocasionar la ruptura o debilitamiento de enlaces químicos y favorecer la formación de otros. Tal como indica la Figura 1.9, además del calentamiento del sistema, otra forma de aumentar la velocidad del proceso es mediante el empleo de una sustancia disuelta en el medio o en otra fase que introduzca un mecanismo alternativo en la formación y ruptura de enlaces químicos. Esa sustancia o material generalmente muy diferente de los reactivos y productos se denomina catalizador.

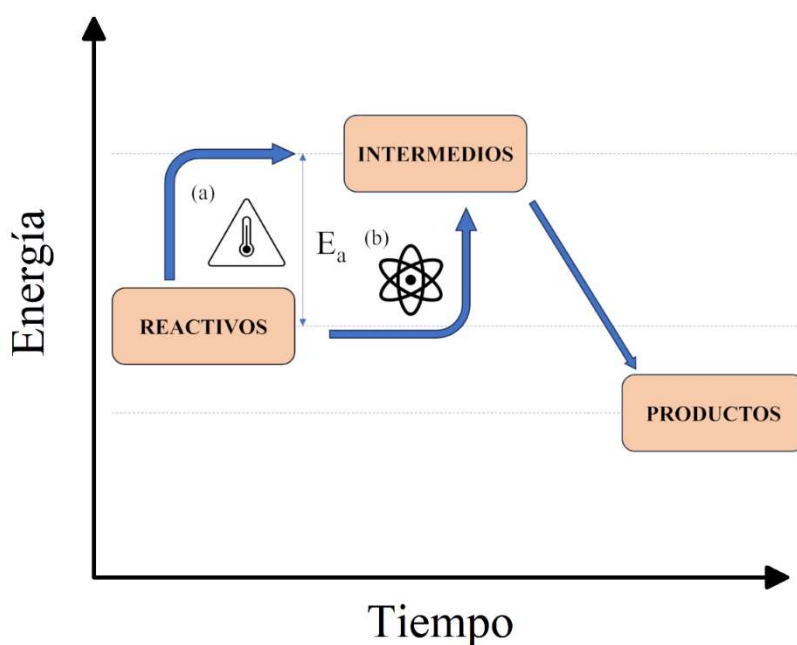


Figura 1.9. Perfil energético de una reacción química. La energía de activación (E_a) puede ser superada aplicando energía térmica (a) o mediante el uso de un catalizador (b). Fuente: elaboración propia.

Cuando la energía que se suministra a un sistema para promover una reacción química no es energía térmica, sino de otra naturaleza, el catalizador puede tener otros nombres que aludan a la energía que promueve la transformación. El interés por las energías verdes y renovables ha determinado un cambio gradual pero que se ha acelerado en las últimas décadas, del empleo del calor proveniente de la combustión de combustibles fósiles como energía prevalente para llevar a cabo reacciones químicas a energías renovables, fundamentalmente electricidad verde [42-44]. Junto con los electrocatalizadores, otro tipo de catalizadores que emplean una energía diferente al calor son los fotocatalizadores. Generalmente, se trata de materiales semiconductores, capaces de absorber fotones y convertir su energía en energía química que promueva una reacción [45,46].

En estos catalizadores, la energía del fotón se emplea en promover electrones del material desde los niveles ocupados de mayor energía a los niveles desocupados de menor energía. Cuando el material es un semiconductor, estos niveles se denominan banda de valencia y banda de conducción, respectivamente. La promoción de un electrón a un estado electrónico de mayor energía genera un estado excitado de tiempo de vida corto, generalmente inferior al milisegundo, que decae hasta regresar al estado fundamental del material que posee menor energía [47]. Durante su tiempo de vida, estos estados transitorios donde un electrón no se encuentra en su posición inicial de menor energía se denominan, en el caso de semiconductores, estado de separación de cargas [48].

En el caso de los semiconductores, alguna de las especies portadoras de cargas posee un alto coeficiente de difusión. En cierta manera, es como si el material semiconductor se comportara como un material conductor permitiendo la movilidad de los electrones o de los huecos (con carga positiva) formados cuando el electrón ha sido excitado. En los semiconductores tipo n la migración de electrones tiene lugar a mayor velocidad que la de los huecos, mientras que lo contrario ocurre en los semiconductores tipo p . Cuando estas cargas se generan en la superficie de las partículas del semiconductor o cuando la migración de los portadores de carga lleva a éstos a la superficie de la partícula se originan sitios donde hay una acumulación de electrones fotogenerados, los cuales pueden producir una reducción química de los sustratos que se encuentren adsorbidos. De forma análoga, los huecos positivos en la superficie de la partícula pueden producir la oxidación de aquellos sustratos que se encuentren adsorbidos en la superficie que posean un potencial de oxidación inferior al de éstos. El proceso fotocatalítico en un semiconductor se ilustra en la Figura 1.10.

Como puede verse en este esquema, la absorción de un fotón con una energía mayor que la energía del ancho de banda da lugar al salto de un electrón desde la banda de valencia a la de conducción (proceso i en la Figura 1.10). La migración de los electrones o huecos en el interior de la partícula puede llevar a éstos a la superficie de esta (procesos ii en la Figura 1.10). En estas posiciones el electrón puede reducir a un sustrato adsorbido y el hueco oxidar a otro sustrato (procesos iii en la Figura 1.10).

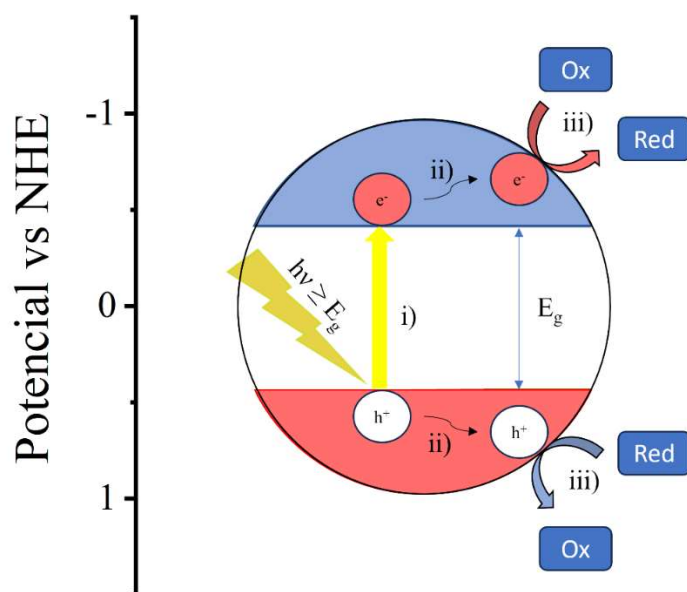


Figura 1.10. Esquema del proceso fotocatalítico dentro de un semiconductor. E_g se refiere al ancho de banda del semiconductor y NHE hace referencia al potencial normal de hidrógeno, de sus siglas en inglés. Fuente: elaboración propia.

El eje vertical de la Figura 1.10 corresponde al valor de los potenciales redox de los electrones y huecos, así como los de los sustratos adsorbidos para procesos de reducción u oxidación. En cualquiera de las etapas, y durante su tiempo de vida, el encuentro de un electrón y un hueco produce la anulación del estado de separación de cargas, resultando bien en la emisión de un fotón de menor energía que el absorbido (fotoluminiscencia) o la conversión de energía en vibraciones de enlace (acoplamiento fotón-fonón) que produce el

calentamiento del material [49]. Además, las reacciones de oxidación y reducción tienen que ocurrir simultáneamente y a la misma velocidad, puesto que, de otra manera, se produciría un exceso de carga negativa o positiva en la partícula que pararía el proceso fotocatalítico.

1.5. Hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores

Tras el descubrimiento de la fotocatálisis por Fujishima y Honda en los años 70 empleando óxido de titanio como fotocatalizador [50], la fotocatálisis se ha desarrollado y ha estado basada en gran medida en el empleo de óxidos metálicos semiconductores. Esos óxidos metálicos presentan la ventaja de su abundancia, facilidad de preparación y en muchos casos se encuentran de forma natural o no son dañinos para el medio ambiente [51]. El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido el fotocatalizador más empleado, pero existen otros óxidos que también presentan actividad fotocatalítica y entre ellos destaca el óxido de zinc, óxidos de cobre, óxidos de wolframio, así como óxidos de tierras raras [52,53]. La Figura 1.11 resume los tipos de fotocatalizadores semiconductores más empleados junto con sus ventajas y limitaciones.

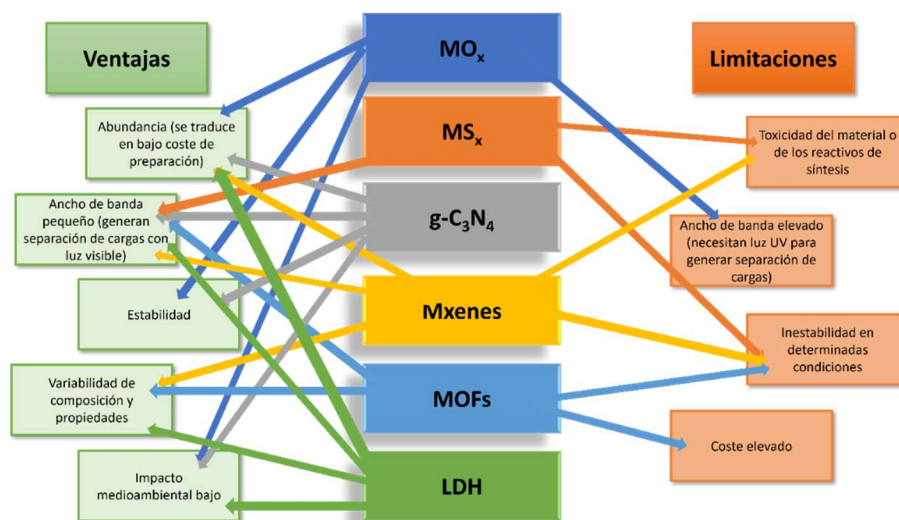


Figura 1.11. Principales tipos de materiales semiconductores empleados en fotocatalisis, con sus ventajas y limitaciones. Fuente: elaboración propia.

Además de los óxidos metálicos, otro tipo de fotocatalizadores que poseen en general un ancho de banda inferior son los sulfuros y fosfuros [54,55]. Entre ellos destacan el sulfuro de cadmio por su gran actividad, y el sulfuro de zinc, que es uno de los compuestos con fosforescencia más ampliamente utilizados [54]. En comparación con los óxidos, muchos de los sulfuros no son estables al ser irradiados y sufren de forma general fenómenos de fotocorrosión, que consiste en la descomposición del material como consecuencia de que en el estado de separación de cargas los electrones o los huecos producen la reducción u oxidación del mismo material [56,57]. En el caso de los sulfuros y fosfuros, el azufre o el fósforo se oxidan fácilmente a azufre o fósforo elemental liberando el catión metálico, que pasa a la disolución acuosa.

Por otra parte, muchos sulfuros metálicos son además más tóxicos que los óxidos correspondientes [58], por lo que, aunque el sulfuro de cadmio es inicialmente mucho más eficiente que cualquiera de los óxidos metálicos, su mayor inestabilidad determina que sean los óxidos los fotocatalizadores más empleados.

La mayor anchura de banda de la mayoría de los óxidos metálicos empleados como fotocatalizadores determina que estos no presenten absorción en la región visible [59]. Por ello la apariencia visual de estos materiales es la de sólidos blancos. Por ejemplo, el TiO_2 presenta el inicio de la banda de absorción a 380 nm, por lo que no absorbe fotones de longitud de onda mayor de 380 nm que corresponden al mínimo de la anchura de banda (3.1 eV) [60]. Un comportamiento similar presenta el ZnO [61].

En el contexto de aprovechamiento y conversión de energía solar, se ha propuesto que la fotocatálisis puede ser una tecnología viable. Sin embargo, la radiación solar que alcanza la superficie terrestre tras ser filtrada por la atmósfera posee principalmente fotones en la región visible e infrarroja, siendo el porcentaje de fotones correspondiente a la zona de ultravioleta en torno al 5 %, fundamentalmente en la región entre 380 y 400 nm (ultravioleta zona A) [62]. Ello determina, por tanto, que el TiO_2 , que posee una respuesta fotoquímica muy notable en la región ultravioleta, no responda a radiación solar en la superficie terrestre. Por tanto, la fotocatálisis solar requiere de materiales nuevos capaces de responder en la zona espectral correspondiente a la radiación solar.

Una alternativa al empleo de óxidos y que podría ser aplicable a la preparación de combustibles solares y en particular a la reducción fotocatalítica de CO₂ serían los óxidos mixtos y en particular los hidróxidos mixtos laminares (LDH, de sus siglas en inglés Layered Double Hydroxide) [63,64]. Estos materiales pueden ser sintetizados con una gran variedad de metales de transición y contienen generalmente dos metales, uno divalente y otro trivalente, con la condición de que la proporción del trivalente en la estructura quede enmarcada en el intervalo entre el 20 y el 33 % [65]. La síntesis de los materiales LDH ha suscitado mucho interés en las últimas décadas y así se han desarrollado procedimientos sintéticos de precipitación en medio básico además de otros medios no acuosos [66-68].

La estructura de los LDH (Figura 1.12) se deriva de la del Mg(OH)₂, y está constituida por el apilamiento de láminas de octaedros que comparten aristas entre sí. En el centro de cada octaedro se encuentra un catión metálico, mientras que en los vértices se disponen los átomos de oxígeno. Al sustituir aleatoriamente parte de los cationes divalentes por tri- o tetravalentes, se genera un exceso de carga en las láminas que es compensado por aniones que se colocan en los espacios interlaminares. En dichos espacios también se alojan moléculas de agua. De esta forma, una fórmula general que describiría este tipo de materiales podría ser $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}) \cdot mH_2O$, donde M^{II} y M^{III} son cationes di- y trivalentes respectivamente, y Aⁿ⁻ es el anión alojado en el espacio interlaminar [69]. De acuerdo con lo anteriormente mencionado y para evitar la segregación de fases

crystalinas, el valor de x debe oscilar entre 0.20 y 0.33. En principio, cualquier catión puede formar parte de la estructura LDH, siendo la única limitación el radio iónico, dando lugar a una gran variedad de composiciones. La Figura 1.12 muestra también una selección de cationes que pueden formar parte de la estructura LDH.

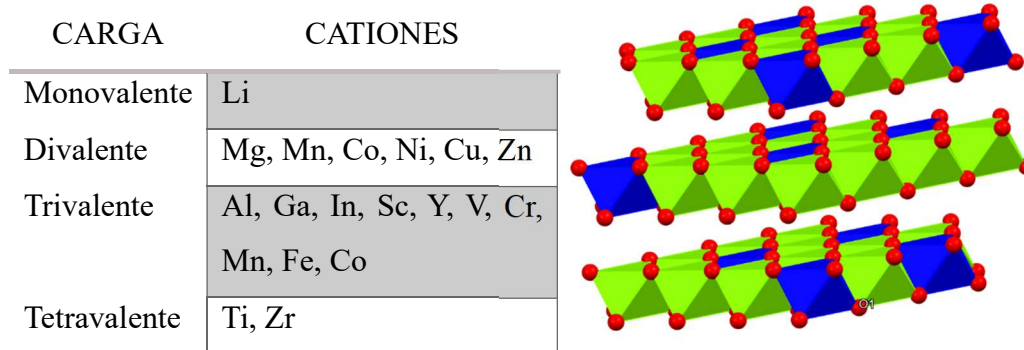


Figura 1.12. Estructura cristalina de los LDH y cationes constituyentes más frecuentes clasificados por carga. En la estructura LDH los cationes divalentes están representados en verde y los trivalentes en azul. Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a la síntesis de los materiales LDH, generalmente se lleva a cabo mediante la coprecipitación de los metales en disolución, en condiciones de supersaturación alcanzada mediante métodos físicos (evaporación) o químicos (variación del pH del medio), más comúnmente utilizados. En general, la coprecipitación tiene lugar a un pH superior al necesario para precipitar el hidróxido más soluble de los cationes en la disolución [66]. Las condiciones en las que se produce la

precipitación (disolvente, pH, temperatura, presión, agente basificante empleado, tiempo y velocidad de precipitación) tienen un gran impacto en el grado de cristalinidad, morfología y propiedades del material resultante [70]. Tradicionalmente se ha preferido el empleo de métodos como pueden ser el de coprecipitación a pH constante o el de precipitación homogénea. Estos métodos emplean temperaturas y tiempos de reacción relativamente altos, o bien la síntesis hidrotermal con agentes que descomponen lentamente para liberar amoníaco (como por ejemplo la urea), posibilitando el crecimiento de las partículas de LDH, y dando lugar a materiales con un alto grado de cristalinidad [71,72]. Sin embargo, recientemente (y también en el caso de la presente Tesis Doctoral), se ha comenzado a optar por métodos solvotermales o de precipitación muy rápida, dando lugar a materiales con un menor tamaño de partícula y un mayor número de defectos estructurales, que pueden generar sitios activos para su empleo en catálisis [73,74].

Desde el punto de vista de su empleo como fotocatalizadores, los LDH presentan un comportamiento similar a los óxidos. Así, la absorción de un fotón por un LDH promueve electrones de la capa de valencia, generalmente correspondientes a electrones solitarios de los átomos de oxígeno, a la capa de conducción del material, generalmente orbitales d con ocupación incompleta del metal. La gran diversidad de metales que pueden estar presentes en los LDH y el control de las proporciones entre ellos determina que estos materiales sean muy interesantes desde el punto de vista fotocatalítico [75,76] . La

introducción de un porcentaje de metal de transición con orbitales d incompletos introduce bandas de absorción en la región del visible que pueden llegar a promover estados de separación de carga y a la observación de procesos fotocatalíticos. Así, nuestro grupo fue pionero en la descripción de la actividad fotocatalítica de LDH de ZnCr para la formación de H_2 y O_2 a partir del agua [77]. Estos mismos LDH con los metales adecuados han sido ensayados como fotocatalizadores para la reducción de CO_2 . La Tabla 1.2 presenta los últimos avances descritos en la bibliografía en el empleo de LDH como fotocatalizadores en la reducción de CO_2 irradiando luz solar o visible al comienzo de la presente Tesis Doctoral.

Los LDH son también interesantes como precursores de óxidos mixtos, generalmente con estructura de espinela [65]. El calentamiento de los LDH a temperaturas superiores a los 350 °C da lugar a la descomposición y transformación de estos materiales con liberación de los aniones interlaminares y la formación de óxidos mixtos donde los dos metales presentes en el LDH se encuentran formando parte de la misma partícula [84,85]. Dependiendo de la proporción entre esos metales puede ocurrir también un cierto grado de segregación de una fase diferente como óxido de alguno de los metales más abundantes [69]. Estos óxidos mixtos presentan un gran potencial como fotocatalizadores y su actividad está mucho menos explorada que para los óxidos de un único metal.

Tabla 1.2. Estado del arte para el empleo de LDHs como fotocatalizadores en la reducción fotocatalítica de CO₂ con luz solar o visible al comienzo de la presente Tesis Doctoral.

Material	Fuente de irradiación	Productos generados	Producción (μmol g⁻¹ h⁻¹)	Ref.
CoAl-LDH	Lámpara de Xe 300 W (400 – 800 nm)	CH ₄	4.3	[78]
NiAl-LDH	Lámpara de Xe 300 W (600 – 800 nm)	CH ₄ , CO	103, 43	[79]
CuZnGa-LDH	Lámpara de Xe 300 W (400 – 800 nm)	CH ₃ OH	0.6	[80]
MgAl-LDH	Lámpara halógena 20 W (290 – 900 nm)	CH ₃ OH	9	[81]
CoCo-LDH/Ti ₃ C ₂ T _x	Lámpara LED 5 W (400 – 1000 nm)	CO	12500	[82]
Cu ₂ O@ZnCr-LDH	Lámpara de Hg 200 W (>400 nm)	CO	1.3	[83]

1.6. LDH de tres o más metales

Como se ha comentado en la sección anterior, los materiales laminares de tipo LDH son fáciles de sintetizar y se pueden preparar en cantidades multigramo de forma reproducible sin mucha dificultad. Estos materiales LDH son también precursores de óxidos mixtos, ampliando de esta manera la diversidad de fotocatalizadores que pueden obtenerse de forma reproducible y en cantidades suficientes. Entre los metales que poseen interés en fotocátalisis, tal como se ha comentado con anterioridad, cabe incluir el Ti y el Zn con la intención de comparar su actividad con la de los correspondientes óxidos de un único metal.

Esta facilidad de síntesis permite también preparar LDH con metales tetravalentes tales como el Ti, así como materiales que contengan más de dos metales [86,87]. En el caso de los LDH trimetálicos, es conveniente introducir Al como un metal estructural, permitiendo la formación de las láminas pero sin actividad catalítica y otro metal que posea una configuración d0 o d10 con buena actividad fotocatalítica. Así, combinaciones de Ti y Al en LDH presentan un gran potencial, puesto que combinan los dos metales con funciones estructurales o fotocatalíticas. Además, la transformación de estos LDH trimetálicos podría dar lugar a una gran variedad de óxidos mixtos.

Un aspecto a resaltar es que, mientras que la síntesis de LDH trimetálicos ha sido descrita, es posible pensar en LDH con 4 o más metales. Sin embargo, en el estado actual del campo estos materiales multimetálicos más allá de tres elementos son prácticamente desconocidos. En principio, se supone que la estructura laminar tipo

brucita sería más difícil de obtener al aumentar el número de metales debido a la discrepancia entre los radios iónicos de los mismos, lo que generaría tensiones estructurales en el material [69]. Sin embargo, la preparación de estos materiales multimetálicos podría ser un hito ya que conduciría a materiales nuevos en los que se podrían ajustar propiedades tales como ancho de banda, posición de los niveles de conducción y valencia, movilidad de los portadores de carga y propiedades catalíticas. De hecho, en áreas como supercondensadores o electrocatalizadores, es conocido que los óxidos bimetálicos poseen una mayor capacidad de almacenamiento de carga o una mayor actividad electrocatalítica que los análogos monometálicos o mezclas físicas de óxidos metálicos de diferentes metales [88-90].

En el caso de metales se ha acuñado el término de aleaciones de alta entropía para describir materiales compuestos por más de cinco metales en proporciones similares y que presentan propiedades en cuanto afinidad electrónica, electronegatividad, energía del centro de la banda d, nivel de fermi, etc. diferentes de las aleaciones con menos componentes [91,92]. En este sentido, el distintivo de “alta entropía” alude a que los elementos se encuentran distribuidos de forma aleatoria en el material. De igual manera, se puede considerar óxidos metálicos de alta entropía para describir materiales que, siendo óxidos, contengan más de cinco elementos, ninguno de ellos en proporciones bajas [93,94]. Considerando el estado del arte, constituye un reto digno de explorar la preparación de LDH multimetálicos donde los metales se encuentren en proporciones no despreciables, así como la transformación de estos

LDH multimetálicos en sus correspondientes óxidos. Estos materiales permitirían determinar si existe alguna ventaja desde el punto de vista de la eficiencia fotocatalítica al combinar muchos elementos diferentes con respecto a los materiales compuestos uno o dos metales.

Es uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral el llenar este vacío de información y obtener datos que permitan confirmar la viabilidad de la síntesis de los LDH multimetálicos y su transformación posterior en óxidos mixtos de alta entropía.

1.7. Referencias

- [1] H Ritchie, P Rosado, M Roser, Our World in Data. (2020).
- [2] R Buzatu, V Ungureanu, A Ciutina, M Gireadă, D Vitan, I Petran, Energies. 14 (2021) <https://doi.org/10.3390/en14165061>.
- [3] P Johnstone, C McLeish, Energy Res.Soc.Sci. 69 (2020) 101732. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101732>.
- [4] H Ritchie, P Rosado, Our World in Data. (2017).
- [5] The Energy Institute Statistical Review of World Energy 2023: Oil Chemical Business Newsbase. (2023).
- [6] M Stephenson, Shale Gas and Fracking, 1st ed., Elsevier Science, San Diego, CA, USA 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00197-9>.

- [7] KN Ninan, M Inoue, Building a Climate Resilient Economy and Society: Challenges and Opportunities, Edward Elgar Publishing, Cheltenham, UK 2017. <https://doi.org/10.4337/9781785368455>.
- [8] AG Olabi, MA Abdelkareem, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 158 (2022) 112111. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112111>.
- [9] International Energy Agency, Key World Energy Statistics 2021 (2021) <https://doi.org/10.1787/2ef8cebc-en> <https://www.oecd-ilibrary.org/content/publication/2ef8cebc-en>.
- [10] S Paraschiv, LS Paraschiv, Energy Reports. 6 (2020) 237-242. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.116>.
- [11] Y Shan, Q Huang, D Guan, K Hubacek, Scientific Data. 7 (2020) 54. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0393-y>.
- [12] NOAA: Greenhouse Gases Continued to Increase Rapidly in 2022 (2023) <https://search.proquest.com/docview/2796119858>.
- [13] TR Anderson, E Hawkins, PD Jones, Endeavour. 40 (2016) 178-187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>.
- [14] A Mikhaylov, N Moiseev, K Aleshin, T Burkhardt, Entrepreneurship and Sustainability Issues. 7 (2020) 2897-2913. [https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4\(21\)](https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4(21)).
- [15] M Höpfner, M Milz, S Buehler, J Orphal, G Stiller, Geophys.Res.Lett. 39 (2012) <https://doi.org/10.1029/2012GL051409>.
- [16] KO Yoro, MO Daramola, In: Rahimpour MR, Farsi M, Makarem MA (Eds.), Advances in Carbon Capture, Woodhead Publishing, 2020, pp. 3-28 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>.

- [17] RJ Norby, Y Luo, *New Phytol.* 162 (2004) 281-293.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01047.x>.
- [18] MC MacCracken, *Strategic Planning for Energy and the Environment.* 28 (2009) 8-25.
<https://doi.org/10.1080/10485230909509197>.
- [19] S Jevrejeva, JC Moore, A Grinsted, *Global Planet.Change.* 80-81 (2012) 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2011.09.006>.
- [20] PYA Groisman, TR Karl, DR Easterling, RW Knight, PF Jamason, KJ Hennessy, et al., In: Karl TR, Nicholls N, Ghazi A (Eds.), *Weather and Climate Extremes: Changes, Variations and a Perspective from the Insurance Industry*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999, pp. 243-283 https://doi.org/10.1007/978-94-015-9265-9_15.
- [21] A Gupta, In: Ramiah V, Gregoriou GN (Eds.), *Handbook of Environmental and Sustainable Finance*, Academic Press, San Diego, 2016, pp. 3-23 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803615-0.00001-7>.
- [22] Javier Aldaz Berruezo, Julio Díaz Jiménez, *Revista de salud ambiental.* 17 (2017).
- [23] *Net zero by 2050: a roadmap for the global energy sector* (2021) <https://apo.org.au/node/312319>.
- [24] J Cifuentes-Faura, *Air.Qual.Atmos.Health.* 15 (2022) 1333-1340.
<https://doi.org/10.1007/s11869-022-01156-5>.
- [25] S Styring, *Faraday discussions.* 155 (2012) 357-376.
<https://doi.org/10.1039/c1fd00113b>.

- [26] S Gumber, AVP Gurumoorthy, In: Basile A, Dalena F (Eds.), Methanol, Elsevier, 2018, pp. 661-674 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00025-X>.
- [27] S Cheng, Z Sun, KH Lim, TZH Gani, T Zhang, Y Wang, et al., Adv.Energy Mater. 12 (2022) 2200389. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200389>.
- [28] J Khan, Y Sun, L Han, Small Methods. 6 (2022) 2201013. <https://doi.org/10.1002/smtd.202201013>.
- [29] Y Chen, G Jia, Y Hu, G Fan, YH Tsang, Z Li, et al., Sustainable Energy Fuels. 1 (2017) 1875-1898. <https://doi.org/10.1039/C7SE00344G>.
- [30] X Xiang, F Pan, Y Li, Adv.Compos.Hybrid Mater. 1 (2018) 6-31. <https://doi.org/10.1007/s42114-017-0001-6>.
- [31] Z Li, R Shi, Y Ma, J Zhao, T Zhang, J.Phys.Chem.Lett. 13 (2022) 5291-5303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01159>.
- [32] X Jiao, K Zheng, L Liang, X Li, Y Sun, Y Xie, Chem.Soc.Rev. 49 (2020) 6592-6604. <https://doi.org/10.1039/D0CS00332H>.
- [33] VC Hoang, VG Gomes, N Kornienko, Nano Energy. 78 (2020) 105311. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105311>.
- [34] G Wang, J Chen, Y Ding, P Cai, L Yi, Y Li, et al., Chem.Soc.Rev. 50 (2021) 4993-5061. <https://doi.org/10.1039/D0CS00071J>.
- [35] G Zhang, Y Li, C He, X Ren, P Zhang, H Mi, Adv.Energy Mater. 11 (2021) 2003294. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003294>.

- [36] JS Prabagar, Y Sneha, T Tenzin, B Shahmoradi, S Rtimi, K Wantala, et al., *Environmental Science and Pollution Research*. 30 (2023) 90341-90351. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24726-7>.
- [37] JS Prabagar, D Vinod, Y Sneha, KM Anilkumar, S Rtimi, K Wantala, et al., *Environ.Sci.Pollut.Res.Int.* 30 (2023) 90383-90396. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24997-0>.
- [38] JJ Berzelius, *Årsberättelse om framstegen i fysik och kemi: 1835*, Norstedt 1835.
- [39] J Liu, J Ma, Z Zhang, Y Qin, Y Wang, Y Wang, et al., *Journal of Physics: Materials*. 4 (2021) 022004. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abd596>.
- [40] S Zhang, M Han, T Shi, H Zhang, Y Lin, X Zheng, et al., *Nature Sustainability*. 6 (2023) 169-179. <https://doi.org/10.1038/s41893-022-00993-7>.
- [41] F Li, G Han, J Baek, *Acc.Mater.Res.* 2 (2021) 147-158. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00110>.
- [42] I Ahmad, Y Zou, J Yan, Y Liu, S Shukrullah, MY Naz, et al., *Adv.Colloid Interface Sci.* 311 (2023) 102830. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>.
- [43] H Yang, *Mater.Res.Bull.* 142 (2021) 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>.
- [44] L Liu, S Wang, H Huang, Y Zhang, T Ma, *Nano Energy*. 75 (2020) 104959. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104959>.
- [45] F Chen, T Ma, T Zhang, Y Zhang, H Huang, *Adv Mater.* 33 (2021) 2005256. <https://doi.org/10.1002/adma.202005256>.

- [46] MZ Rahman, P Maity, OF Mohammed, J Gascon, Phys.Chem.Chem.Phys. 24 (2022) 11213-11221.
<https://doi.org/10.1039/D2CP00200K>.
- [47] A FUJISHIMA, K HONDA, Nature. 238 (1972) 37-38.
<https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [48] E Pastor, M Sachs, S Selim, JR Durrant, AA Bakulin, A Walsh, Nature Reviews Materials. 7 (2022) 503-521.
<https://doi.org/10.1038/s41578-022-00433-0>.
- [49] C Karthikeyan, P Arunachalam, K Ramachandran, AM Al-Mayouf, S Karuppuchamy, J.Alloys Compounds. 828 (2020) 154281.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154281>.
- [50] W Jiang, H Loh, BQL Low, H Zhu, J Low, JZX Heng, et al., Applied Catalysis B: Environmental. 321 (2023) 122079.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122079>.
- [51] Q Zhu, Q Xu, M Du, X Zeng, G Zhong, B Qiu, et al., Adv Mater. 34 (2022) 2202929. <https://doi.org/10.1002/adma.202202929>.
- [52] Y Yang, C Zhou, W Wang, W Xiong, G Zeng, D Huang, et al., Chem.Eng.J. 405 (2021) 126547.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126547>.
- [53] S Zhang, X Ou, Q Xiang, SAC Carabineiro, J Fan, K Lv, Chemosphere. 303 (2022) 135085.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135085>.
- [54] S Chen, D Huang, P Xu, W Xue, L Lei, M Cheng, et al., J.Mater.Chem.A. 8 (2020) 2286-2322.
<https://doi.org/10.1039/C9TA12799B>.

- [55] KA Ubaid, X Zhang, VK Sharma, L Li, Environmental Chemistry Letters. 18 (2020) 97-111. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00920-x>.
- [56] A Chaves, JG Azadani, H Alsalman, DR da Costa, R Frisenda, AJ Chaves, et al., npj 2D Materials and Applications. 4 (2020) 29. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00162-4>.
- [57] S Guan, Y Cheng, L Hao, H Yoshida, C Tarashima, T Zhan, et al., Scientific Reports. 13 (2023) 14105. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-39523-6>.
- [58] AM Alsaad, QM Al-Bataineh, AA Ahmad, Z Albataineh, A Telfah, Optik. 211 (2020) 164641. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164641>.
- [59] Y Sang, H Liu, A Umar, ChemCatChem. 7 (2015) 559-573. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402812>.
- [60] N Dewangan, WM Hui, S Jayaprakash, A Bawah, AJ Poerjoto, T Jie, et al., Catalysis today. 356 (2020) 490-513. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.020>.
- [61] X Bian, S Zhang, Y Zhao, R Shi, T Zhang, InfoMat. 3 (2021) 719-738. <https://doi.org/10.1002/inf2.12192>.
- [62] AJ Knorpp, A Zawisza, S Huangfu, A Borzi, AH Clark, D Kata, et al., RSC Adv. 12 (2022) 26362-26371. <https://doi.org/10.1039/D2RA05435C>.
- [63] Q Wang, D O'Hare, Chem.Rev. 112 (2012) 4124-4155. <https://doi.org/10.1021/cr200434v>.
- [64] L Tan, Z Wang, Y Zhao, Y Song, Chem.Asian J. 15 (2020) 3380-3389. <https://doi.org/10.1002/asia.202000963>.

- [65] Z Yang, J Wei, G Zeng, H Zhang, X Tan, C Ma, et al., *Coord.Chem.Rev.* 386 (2019) 154-182. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.018>.
- [66] F Cavani, F Trifiro, A Vaccari, *Catal.Today.* 11 (1991) 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [67] J Yu, Q Wang, D O'Hare, L Sun, *Chem.Soc.Rev.* 46 (2017) 5950-5974. <https://doi.org/10.1039/C7CS00318H>.
- [68] G Abellan, E Coronado, C Marti-Gastaldo, E Pinilla-Cienfuegos, A Ribera, *J.Mater.Chem.* 20 (2010) 7451-7455. <https://doi.org/10.1039/c0jm01447h>.
- [69] Z Liu, R Ma, M Osada, N Iyi, Y Ebina, K Takada, et al., *J.Am.Chem.Soc.* 128 (2006) 4872-4880. <https://doi.org/10.1021/ja0584471>.
- [70] C Lin, N Xia, S Zhou, J Tian, H Li, *Inorg.Chem.* 59 (2020) 10253-10261. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01408>.
- [71] J Yu, BR Martin, A Clearfield, Z Luo, L Sun, *Nanoscale.* 7 (2015) 9448-9451. <https://doi.org/10.1039/C5NR01077B>.
- [72] R Wang, X Wang, Y Xiong, Y Hou, Y Wang, J Ding, et al., *ACS Appl.Mater.Interfaces.* 14 (2022) 35654-35662. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07940>.
- [73] P Miao, J Zhao, R Shi, Z Li, Y Zhao, C Zhou, et al., *ACS EST Eng.* 2 (2022) 1088-1102. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00489>.
- [74] CG Silva, Y Bouizi, V Fornés, H García, *J.Am.Chem.Soc.* 131 (2009) 13833-13839. <https://doi.org/10.1021/ja905467v>.

- [75] K Wang, L Zhang, Y Su, D Shao, S Zeng, W Wang, *J.Mater.Chem.A.* 6 (2018) 8366-8373.
<https://doi.org/10.1039/C8TA01309H>.
- [76] L Tan, S Xu, Z Wang, Y Xu, X Wang, X Hao, et al., *Angew.Chem.Int.Ed.* 58 (2019) 11860-11867.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904246>.
- [77] MM- Li, C Chen, T Ayvali, H Suo, J Zheng, IF Teixeira, et al., *ACS Catal.* 8 (2018) 4390-4401.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00474>.
- [78] M Flores-Flores, E Luévano-Hipólito, LMT Martínez, G Morales-Mendoza, R Gómez, *J.Photochem.Photobiol.A.* 363 (2018) 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.033>.
- [79] W Chen, B Han, Y Xie, S Liang, H Deng, Z Lin, *Chem.Eng.J.* 391 (2020) 123519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123519>.
- [80] H Jiang, K Katsumata, J Hong, A Yamaguchi, K Nakata, C Terashima, et al., *Applied Catalysis B: Environmental.* 224 (2018) 783-790. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.011>.
- [81] Y Zhao, X Jia, G Chen, L Shang, GIN Waterhouse, L Wu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6517-6524.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b01606>.
- [82] W Li, P Hou, Z Wang, P Kang, *Sustainable Energy Fuels.* 3 (2019) 1455-1460. <https://doi.org/10.1039/C9SE00056A>.
- [83] Y Zhao, B Li, Q Wang, W Gao, CJ Wang, M Wei, et al., *Chem.Sci.* 5 (2014) 951-958. <https://doi.org/10.1039/C3SC52546E>.
- [84] Y Wang, M Qiao, Y Li, S Wang, *Small.* 14 (2018) n/a.
<https://doi.org/10.1002/sml.201800136>.

- [85] Y Li, W Su, Y Yang, L Bai, J Lu, W Zhang, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*. 341 (2024) 123282.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123282>.
- [86] MM Islam, T Bredow, *J.Phys.Chem.C*. 119 (2015) 5534-5541.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00023>.
- [87] W Deng, Q Tang, S Huang, L Zhang, Z Jia, L Guo, *Applied Catalysis B: Environmental*. 278 (2020) 119336.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119336>.
- [88] B Cantor, ITH Chang, P Knight, AJB Vincent, *Materials Science and Engineering: A*. 375-377 (2004) 213-218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [89] J- Yeh, S- Chen, S- Lin, J- Gan, T- Chin, T- Shun, et al., *Adv.Eng.Mater*. 6 (2004) 299-303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [90] Y Gao, Y Liu, H Yu, D Zou, *Applied Catalysis A: General*. 631 (2022) 118478. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118478>.
- [91] Y Pan, J Liu, T Tu, W Wang, G Zhang, *Chem.Eng.J*. 451 (2023) 138659. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138659>.

CAPÍTULO 2

Capítulo 2: Objetivos

Como se ha comentado en el Capítulo de Introducción, la fotocatalisis constituye una tecnología prometedora para hacer frente al problema energético y medioambiental, ya sea mediante la generación de hidrógeno a partir del agua, la reducción del CO_2 para obtener combustibles y moléculas de interés para procesos químicos, o la transformación de N_2 en NH_3 , uno de los procesos más importantes a nivel industrial.

Debido a las propiedades características de los LDH, descritas igualmente en la Introducción, el empleo de estos materiales como fotocatalizadores es un tema que suscita mucho interés en la actualidad, con numerosas publicaciones que constatan el buen rendimiento que pueden llegar a alcanzar. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se centran en LDH basados en metales de la primera serie de transición, pertenecientes a los grupos 8-12 (véase Fe, Co, Ni, Zn...).

Es menos frecuente encontrar trabajos en los que se incorporen metales de la primera serie de transición pertenecientes a los primeros grupos 3 a 7 (Ti, V, Cr...) a estructuras LDH, pese a que estos metales puedan encontrarse en una mayor variedad de estados de oxidación, lo que puede derivar en un comportamiento interesante de cara a la fotocatalisis. En particular, el Ti es un elemento bien conocido por la alta actividad fotocatalítica de sus óxidos, pero que, al ser un catión

tetravalente, es más difícil de incorporar en la estructura LDH, ya que genera una mayor densidad de carga positiva en las láminas.

Por otra parte, la mayoría de los trabajos que emplean LDH como fotocatalizadores se limitan a la inclusión de dos o tres metales diferentes en su estructura. Como también se ha comentado en el Capítulo de Introducción, la inclusión de un mayor número de metales en estas estructuras y los óxidos mixtos derivados podría dar lugar a una mejora de las propiedades de este tipo de sistemas, entre otras las que tienen influencia sobre la actividad fotocatalítica del material. Partiendo de estas hipótesis, se establecen cuatro objetivos principales para la presente tesis doctoral:

-En primer lugar, la síntesis de materiales basados en hidróxidos dobles laminares que contengan Ti^{IV} en su composición, junto a otros metales con conocidas propiedades catalíticas como son Ni o Co. Para lograr este objetivo se utilizarán procedimientos de síntesis típicos para la preparación de materiales LDH, como son el método de precipitación a pH constante y el método de precipitación homogénea, así como otros procedimientos más novedosos, como la síntesis solvotermal en la que se emplean disolventes distintos al agua. Como precursor de Ti se empleará el complejo bis (amonio-lactato) dihidróxido de Ti^{IV} , que es más estable que otros precursores más comúnmente usados frente a la hidrólisis instantánea que da lugar a la formación de TiO_2 , como son por ejemplo el TiCl_4 o el isopropóxido de Ti. La hidrólisis del precursor de Ti a TiO_2 es un proceso indeseado, ya

que la alta estabilidad del TiO_2 impide que el Ti se incorpore como elemento dentro de las láminas de LDH.

-En segundo lugar, la caracterización de las estructuras sintetizadas mediante las técnicas analíticas, texturales y espectroscópicas empleadas habitualmente para este tipo de materiales (PXRD, EDX, FESEM...), así como otras más específicas que permitan estudiar las propiedades electrónicas del material y relacionarlas con su actividad catalítica (XPS, espectroscopía UV-Visible...). Se estudiará en profundidad el efecto de la incorporación del Ti al material LDH sobre las propiedades estructurales y electrónicas del material, que a su vez tendrán influencia en la actividad fotocatalítica. El objetivo es demostrar los beneficios del empleo de este metal a la hora de producir materiales LDH para su uso en el campo de la fotocatálisis.

-En tercer lugar, la realización de ensayos fotocatalíticos para determinar la actividad de los materiales preparados, así como para dirigir procesos de optimización de estos que sirvan para mejorar dicha actividad. En particular, se emplearán los materiales en procesos de transformación fotocatalítica del CO_2 en combustibles y otras moléculas de interés para la industria, ya sea utilizando H_2 o H_2O como fuente de protones. A pesar de que este proceso es de vital importancia para la sociedad actual, a fecha de inicio de la tesis doctoral no existen estudios sobre la

actividad fotocatalítica de materiales LDH que contengan Ti en su estructura.

-Por último, la síntesis de LDH multimetálicos de alta entropía y los correspondientes óxidos metálicos por calcinación de los materiales laminares para su empleo como fotocatalizadores en la hidrogenación fotocatalítica de N_2 . Teniendo en cuenta la flexibilidad que ofrece la síntesis de LDH sería interesante determinar si es posible preparar LDH con más de cinco metales, su transformación en óxidos y su aplicación como fotocatalizadores para la reacción entre el N_2 y el H_2 para dar amoníaco.

La consecución de los objetivos de la presente tesis arrojaría luz sobre los beneficios de la incorporación de metales menos típicos a la estructura de los materiales LDH, pero de gran interés en fotoquímica. Ello permitiría abrir un abanico de posibilidades para modular las propiedades estructurales y electrónicas de los sólidos LDH y, consecuentemente, mejorar su actividad cuando participan en procesos de transformación fotocatalítica del CO_2 o el N_2 .

CAPÍTULO 3

Publicación: M. Molina-Muriel, Y. Peng, H. García, A. Ribera; Increased photocatalytic activity and selectivity towards methane of trimetallic NiTiAl-LDH, J. Alloys Compd.; 897 (2022) 163124.

Capítulo 3: Actividad fotocatalítica y selectividad hacia CH₄ del LDH trimetálico NiTiAl

3.1 Introducción

Como se ha venido comentando en capítulos anteriores, la disminución de emisiones de CO₂ es uno de los retos más urgentes al que se enfrenta el ser humano [1,2]. Una de las mejores maneras de solucionar este problema consiste en la conversión de CO₂ en compuestos de interés tales como CO, CH₄, CH₃OH, C₂⁺, aromáticos y otros compuestos del carbono. De esta manera, la utilización del CO₂ como producto de partida solucionaría un problema medioambiental además de proporcionar combustibles y compuestos químicos de interés. Si fuera posible capturar el CO₂ de la atmósfera, su posterior transformación en combustibles constituiría un ejemplo de economía circular donde el residuo de un proceso (el consumo del combustible) se convertiría en el producto de partida de otro proceso (formación de nuevo del combustible).

De entre todas las posibilidades que se han descrito para la transformación del CO₂, la presente tesis doctoral se ha centrado en la reducción fotocatalítica de CO₂ (CO₂PR de sus siglas en inglés), que como se ha contado en el capítulo de introducción, es una de las estrategias más prometedoras, pues permitiría la producción de compuestos orgánicos de valor a partir del CO₂ usando la luz solar como fuente primaria de energía de una manera limpia [3-5].

Aunque el campo de la CO_2PR está recibiendo mucha atención en las últimas décadas y se ha realizado un progreso notable, existen todavía numerosos problemas que tienen que ser solucionados antes de que sea posible cualquier aplicación real [6]. Por ejemplo, la mayoría de los fotocatalizadores más eficientes para esta reacción utilizan radiación ultravioleta, mientras que los materiales activos por exposición a luz solar son todavía notablemente ineficientes. Ello se debe en gran medida a la rápida recombinación de los portadores de carga generados fotoquímicamente y que constituye una de las principales limitaciones a la hora de conseguir una alta eficiencia en el proceso fotocatalítico. El control de la selectividad de los productos que se forman en la reducción y cómo evitar la evolución simultánea de H_2 en la reacción CO_2PR son otros de los puntos importantes a mejorar en el proceso [7]. Como se ha indicado anteriormente, la evolución de H_2 es termodinámica y cinéticamente menos exigente que la reducción de CO_2 , que implica una transferencia de un mayor número de electrones y protones.

Los comentarios que se acaban de indicar muestran la necesidad de desarrollar nuevos materiales que permitan mejorar notablemente la eficiencia y la selectividad de los productos en la CO_2PR .

Como se ha indicado en el Capítulo de Introducción de la presente tesis doctoral, los materiales LDH son una familia de nanomateriales 2D para los que ha sido descrita cierta actividad fotocatalítica al ser expuestos a luz en la región del visible [8-12]. La composición de los LDH puede ser expresada mediante la fórmula

general $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{II} y M^{III} son cationes metálicos di- y trivalentes, mientras que A es un anión que está localizado entre las capas de hidróxido que poseen cargas positivas [13]. Los cationes M^{II} y M^{III} están aleatoria y homogéneamente distribuidos en la estructura de las láminas. Además, es posible incluir en la estructura de los materiales LDH cationes metálicos mono- o tetravalentes en sustitución de un cierto porcentaje de M^{II} y M^{III} , respectivamente, siendo los radios iónicos de los cationes la principal limitación. Algunas de las ventajas de los LDH, tales como la alta actividad, composición química variable, control de las propiedades físicas, coste asequible y un impacto medioambiental bajo han impulsado el uso e interés de estos materiales como fotocatalizadores para la CO₂PR [9,14-18]. Además, los grupos hidroxilo superficiales pueden actuar como centros básicos donde adsorber la molécula de CO₂, con propiedades ácidas, lo que resulta favorable para su reacción posterior [19].

Se han hecho varios intentos para controlar la selectividad en la CO₂PR, minimizando la formación competitiva de H₂ (proceso HER) y aumentando la selectividad hacia productos tales como CH₄ o CH₃OH, cuya formación requiere una serie consecutiva de transferencias de electrones y protones en su formación [1,20-24]. Es conocido que los fotocatalizadores conteniendo Ni presentan una alta selectividad hacia la producción de CH₄ [25-27]. La introducción de Ni en la estructura de LDH, combinada con la selección de la longitud de onda de la luz incidente (> 600 nm) ha sido descrita como una forma de aumentar la

producción de CH_4 , evitando casi completamente la formación de H_2 [28-32]. Otros estudios han revelado que los LDH conteniendo Ti también presentan una selectividad alta hacia la producción de CH_4 [33]. Sería, por tanto, lógico pensar que la combinación de estos dos elementos (Ni y Ti) en el mismo material LDH pudiera resultar en una mejora en la producción de metano frente a otros productos competitivos, particularmente con respecto a H_2 y CO.

El presente Capítulo describe la preparación y actividad fotocatalítica de un nuevo material trimetálico LDH conteniendo cationes de Ni, Ti y Al. Se ha observado que tanto el uso de metanol como disolvente, como la presencia de Ti en la síntesis, determinan el proceso de nucleación del material LDH, dando lugar a aglomerados de nanoláminas agrupadas con una morfología en forma de nanoesferas 3D donde las láminas presentan una orientación radial. Este catalizador alcanza una selectividad del 86 % hacia la evolución de CH_4 en la reducción fotocatalítica de CO_2 empleando luz solar simulada. De esta manera, en contraste con los resultados publicados [28,29,34] no es necesario filtrar longitudes de onda por debajo de 600 nm para alcanzar una alta selectividad a CH_4 , por lo que el material aquí descrito aprovecha la totalidad de los fotones incidentes en una radiación solar y por consiguiente se podría aumentar la eficacia del proceso. El presente Capítulo demuestra la versatilidad de los materiales LDH, ya que hacen posible el diseño y selección de la composición y morfología del material fotocatalizador a fin de aumentar la selectividad hacia los productos deseados.

3.2 Resultados y discusión

En el presente Capítulo se describe la síntesis y caracterización de un material LDH y posteriormente la actividad fotocatalítica del mismo para la reducción fotocatalítica de CO₂.

3.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

En el presente Capítulo se prepararon tres materiales LDH. Uno de ellos fue un LDH trimetálico sintetizado mediante un método solvothermal usando metanol como disolvente y urea como agente alcalinizante (NiTiAl-LDH). También se preparó un material LDH bimetálico de Ni y Al siguiendo idéntico procedimiento, pero en ausencia de compuesto precursor de Ti (NiAl-LDH). El tercer material preparado fue obtenido por el método hidrotermal más común en la síntesis de LDH (NiTiAl-bulk) con el objetivo de comparar el efecto de la morfología de las partículas en la actividad fotocatalítica.

En la síntesis se empleó un complejo de Ti que posee una menor tendencia a sufrir hidrólisis en disolución acuosa, lo que facilita la incorporación de este metal en la estructura del material resultante, minimizando de esta manera la formación de TiO₂, indeseada debido a su baja reactividad.

Los patrones de difracción de rayos X tanto para el NiAl-LDH como para NiTiAl-LDH mostraron las reflexiones típicas de la estructura de α -Ni(OH)₂ (JCPDS 38-0715). Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran los difractogramas de los materiales preparados en el presente

Capítulo. En ellos, los picos que aparecen a valores 2θ de 10 y 20° se atribuyen a la difracción en las caras (001) del material y están relacionados con el parámetro c de la celda unidad. El espacio basal es la distancia entre dos láminas consecutivas y su valor es 1/3 del parámetro c . El espacio basal obtenido para el material NiTiAl-LDH es de 8.8 Å, el cual corresponde a una estructura de LDH que intercala aniones nitrato entre las láminas [13]. El valor obtenido para el material NiAl-LDH es de 9.3 Å, que se asocia con la intercalación de aniones metóxido [35,36].

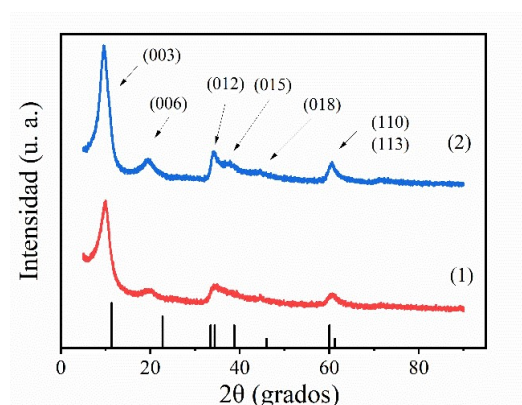


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X para los materiales NiTiAl-LDH (1) y NiAl-LDH (2).

El pico alrededor de 2θ 60 ° puede relacionarse con el parámetro a de la celda unidad. Los valores de los parámetros de celda para los materiales NiTiAl-LDH y NiAl-LDH se muestran en la Tabla 3.1.

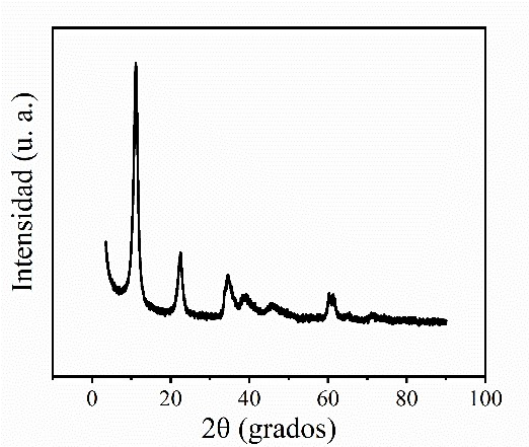


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X para el material NiTiAl-bulk.

Tabla 3.1. Porcentaje elemental de los cationes metálicos, área superficial BET y parámetros de celda unidad medidos por DRX para los materiales NiTiAl-LDH y NiAl-LDH.

	MATERIAL	
	NiTiAl-LDH	NiAl-LDH
a (Å)	3.0	3.0
c (Å)	26.4	27.9
Espaciado basal (Å)	8.8	9.3
Ni (%)	69.6	71.4
Al (%)	12.0	28.6
Ti (%)	18.4	0.0
Relación teórica	4:0.5:0.5	4:1
Relación experimental	3:0.5:0.8	2.5:1
Área superficial (m ² /g)	3.25	0.44

La composición de los metales presentes en las muestras de LDH se determinó mediante análisis de fluorescencia de rayos X por energías dispersivas (EDX, de sus siglas en inglés) siendo de 3:0.5:0.8

para el material NiTiAl-LDH y de 2.5:1 para el material NiAl-LDH. Las Tablas 3.1 y 3.2 proporcionan detalles adicionales.

Tabla 3.2. Porcentaje elemental de los cationes metálicos, área superficial BET y parámetros de celda unidad medidos por DRX para el material NiTiAl-bulk.

	NiTiAl-bulk LDH
a (Å)	3.0
c (Å)	23.8
Espaciado basal (Å)	7.9
Ni (%)	82.5
Al (%)	9.4
Ti (%)	8.1
Relación teórica	4:0.5:0.5
Relación experimental	4:0.4:0.45
Área superficial (m ² /g)	97.99

Las imágenes de las muestras por la técnica FESEM se presentan en la Figura 3.3. Estas imágenes revelan la influencia de la composición sobre la morfología de las partículas formadas bajo las mismas condiciones de síntesis. Así, tal como puede verse en la Figura 3.3, la muestra NiTiAl-LDH presenta una morfología caracterizada por la presencia de láminas nanométricas agregadas que se organizan en una superestructura con forma de nanoesferas de un diámetro en el rango entre 100 y 600 nm. Por otra parte, las láminas de NiAl-LDH presentan un mayor tamaño lateral y espesor, siendo menos regular la superestructura de nanoesferas (Figura 3.3). El tamaño de partícula es mayor (varios μm) comparado con el de las nanoesferas presentes en NiTiAl-LDH. Este hecho está de acuerdo con el mayor grado de

cristalinidad observado para el material NiAl-LDH en la difracción de rayos X. Las imágenes FESEM de NiTiAl-bulk se muestran en la Figura 3.4. Como se observa en ellas, este material presenta un mayor grado de agregación.

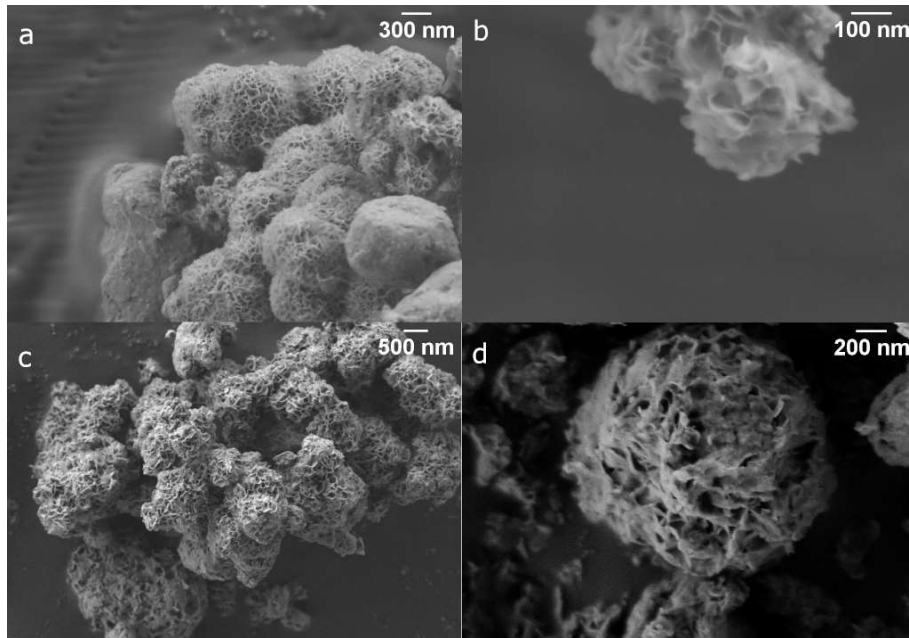


Figura 3.3. Imágenes de FESEM tomadas para los materiales NiTiAl-LDH (a-b) y NiAl-LDH (c-d).

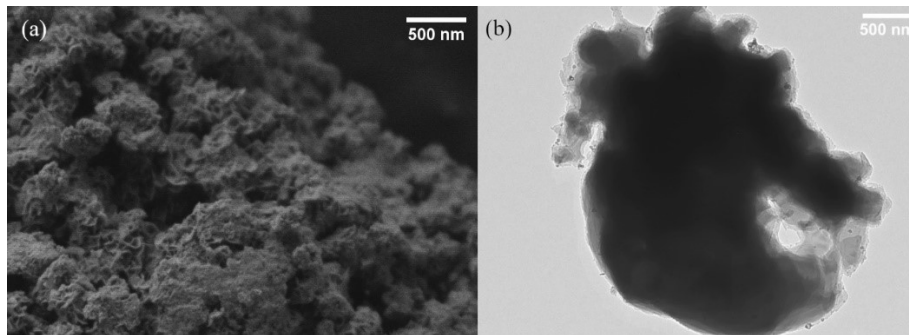


Figura 3.4. Imágenes de FESEM (a) y TEM (b) del material NiTiAl-bulk.

A fin de estudiar mejor la diferencia en el tamaño de partícula entre los diferentes materiales se llevó a cabo un análisis por dispersión dinámica de láser (DLS, de sus siglas en inglés) suspendiendo las muestras en etanol. Los resultados se muestran en la Figura 3.5. Al igual que en las imágenes de microscopía, se observó en las medidas de DLS un mayor tamaño promedio de partícula medido para la muestra NiAl-LDH (500-1200 nm) en suspensión etanólica comparado con el tamaño de las partículas en el mismo tipo de suspensiones e igual concentración para el material NiTiAl-LDH (100-500 nm).

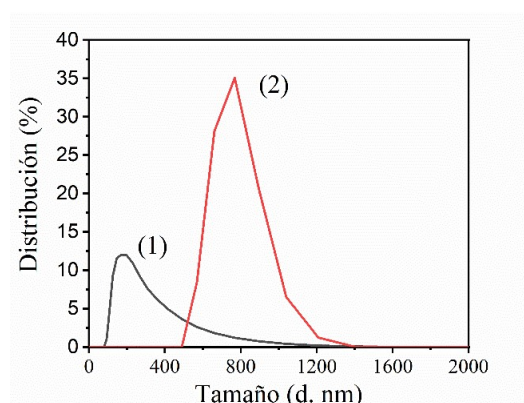


Figura 3.5. Distribución del tamaño de partícula para los materiales NiTiAl-LDH (1) y NiAl-LDH (2) obtenidas mediante la técnica DLS para suspensiones en etanol a una concentración de $7.5 \cdot 10^{-2}$ g/L.

Las imágenes de las muestras por microscopía electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés) confirmaron igualmente la diferencia en el tamaño de partícula y en la morfología entre las muestras NiTiAl-LDH y NiAl-LDH. Así, las imágenes TEM del

material NiTiAl-LDH mostraron un espesor de lámina de 2-4 nm, lo que implica el apilamiento de unas pocas capas en este material, proporcionando de esta manera un mayor número de centros activos accesibles. La Figura 3.6 muestra algunas de estas imágenes. Por otra parte, el material NiAl-LDH presenta una morfología con mayor nivel de agregación y que es típica de los LDH preparados por síntesis alcohotermales [37]. Para la muestra NiAl-LDH el espesor de las láminas se estimó entre 15 y 20 nm, tal como muestra la Figura 3.6. Por otra parte, la muestra NiTiAl-bulk presenta un tamaño de partícula aun mayor, como se confirmó mediante medidas en las imágenes de TEM. La Figura 3.4 muestra imágenes para este material.

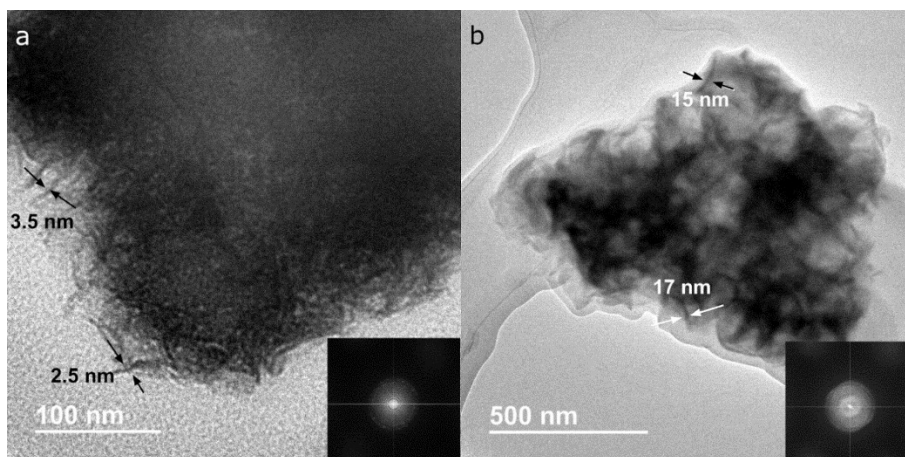


Figura 3.6. Imágenes de TEM y modelos de difracción de electrones SAED (imagen insertada) para los materiales NiTiAl-LDH (a) y NiAl-LDH (b).

3.2.2 Actividad fotocatalítica para la reducción de CO₂

La actividad fotocatalítica para la reducción de CO₂ se determinó para los materiales NiTiAl-LDH, NiAl-LDH y NiTiAl-bulk, así como para un blanco en ausencia de cualquier material, empleando Ru(bpy)₃²⁺ como fotosensibilizador y trietanolamina (TEOA) como agente dador de electrones. Los resultados se presentan en la Figura 3.7. Como se puede ver en esta Figura, no se observó actividad fotocatalítica alguna en ausencia de Ru(bpy)₃²⁺ o TEOA. Para la muestra NiTiAl-LDH, el principal producto observado fue CH₄ con una productividad de 148 μmol g⁻¹ h⁻¹ y con una selectividad del 86%. Este valor representa la selectividad más alta hacia CH₄ descrita hasta el momento para un material LDH en condiciones similares. La Tabla 3.3 presenta algunos de los resultados descritos en la bibliografía para la reducción fotocatalítica de CO₂ empleando Ru(bpy)₃²⁺ como fotosensibilizador y TEOA como agente dador de electrones en condiciones similares a las aquí empleadas.

En el caso del material NiAl-LDH el producto principal es CO, no observándose en este caso evolución alguna de CH₄. La cantidad de CO generado es de 328 μmol g⁻¹ h⁻¹. Para NiAl-LDH también se observó la formación de H₂, obteniendo un valor de 74 μmol g⁻¹ h⁻¹. Igualmente, se observaron productos en un experimento control empleando Ru(bpy)₃²⁺ como fotosensibilizador en ausencia de cualquiera de los tres materiales, midiéndose 49 μmol g⁻¹ h⁻¹ de H₂ y 34 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO.

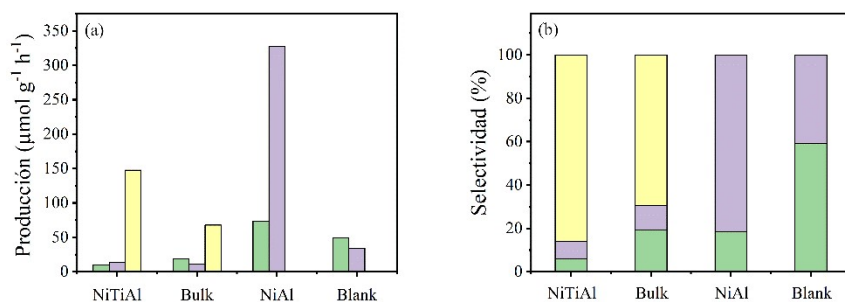


Figura 3.7. Evolución de productos (a) y selectividad (b) obtenidos en la reducción fotocatalítica de CO₂ en presencia de los catalizadores indicados. Los productos generados fueron H₂ (verde), CO (violeta) y CH₄ (amarillo). Condiciones de reacción: 20 ml de una mezcla CH₃CN:H₂O:TEOA 3:1:1, 20 mg de fotocatalizador, 6.6 mg Ru(bpy)₃Cl₂, temperatura: 40 °C, irradiación con luz solar simulada (filtro AM 1.5G, 100 mW/cm²).

Estos resultados control muestran que, en ausencia de LDH, el fotosensibilizador exhibe cierta actividad fotocatalítica, aunque con una eficiencia y selectividad menores que en presencia de los materiales aquí preparados. Este hecho está de acuerdo con la literatura, donde se describe el aumento de eficiencia del fotosensibilizador de Ru(bpy)₃²⁺ cuando se encuentra presente un material LDH [28].

Tabla 3.3. Comparación de la producción de CH₄ y selectividad a productos obtenidas por los materiales preparados en el presente capítulo en la fotorreducción de CO₂ con los datos descritos en la literatura.

Material	Morfología	Condiciones de reacción	Fuente de irradiación	Prod. de CH ₄ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Selectividad (%)	Ref.
NiTiAl-LDH	Nanoesferas	Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O TEOA CH ₃ CN:H ₂ O 3:1 (vol.)	Luz solar simulada	148	86	Presente Capítulo
NiAl-LDH	Monocapa	Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O TEOA CH ₃ CN:H ₂ O 3:1 (vol.)	Lámpara de Xe (400 - 800 nm, 600 - 800 nm)	168, 103	17, 70	[28]
NiCoFe-LDH	Ultrafino	Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O TEOA CH ₃ CN:H ₂ O 3:1 (vol.)	Lámpara de Xe (500 - 800 nm)	700	57, 79	[29]
Óxido mixto NiAl	/	Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O TEOA CH ₃ CN:H ₂ O 3:1 (vol.)	Lámpara de Xe (600 - 800 nm)	95	23, 39	[30]
ZnTi-LDH	Ultrafino	H ₂ O (vapor)	Lámpara de Xe (200 - 800 nm)	1,2	68	[33]

CoAl-LDH	Ultrafino	H ₂ O (vapor)	Lámpara de Xe (400 - 800 nm)	4.3	77	[38]
NiAl-LDH	Ultrafino	Ru(bpy) ₃ Cl ₂ ·6H ₂ O TEOA CH ₃ CN:H ₂ O 3:1 (vol.)	Lámpara de Xe (400 - 800 nm)	6.3	6	[39]
TiMgAl-LDH	/	H ₂ O (vapor)	Lámpara de Xe (420 - 800 nm)	3.8	45	[40]

Las cantidades de productos generados se normalizaron según el número de equivalentes de electrones que consumen asumiendo que son necesarios 2 electrones para la formación de H_2 o CO y 8 electrones para la formación de CH_4 . La producción normalizada según el número de electrones consumidos es de $1229 \mu\text{mol}_e \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para NiTiAl-LDH, $803 \mu\text{mol}_e \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para NiAl-LDH y $167 \mu\text{mol}_e \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para el experimento control con $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en ausencia de cualquier material LDH. De esta manera, el fotocatalizador NiTiAl-LDH resulta ser el más eficiente comparado con el LDH bimetalico NiAl o la reacción control usando exclusivamente $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en ausencia de LDH.

El rendimiento del proceso HER disminuye cuando un catalizador LDH está presente, probablemente debido a la adsorción favorable de CO_2 sobre el LDH. De esta manera, la selectividad hacia la producción de H_2 es del 59.1 % en el experimento control usando $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y TEOA, pero disminuye al 18.3 % para el material NiAl-LDH y resulta considerablemente disminuida para NiTiAl-LDH (selectividad a H_2 de sólo el 5.8%).

A fin de probar la estabilidad de los materiales se llevaron a cabo reacciones reutilizando el material LDH. Como muestra la Figura 3.8, la cantidad y distribución de los fotoproductos generados permanece estable para el catalizador NiTiAl-LDH durante tres ciclos fotocatalíticos consecutivos.

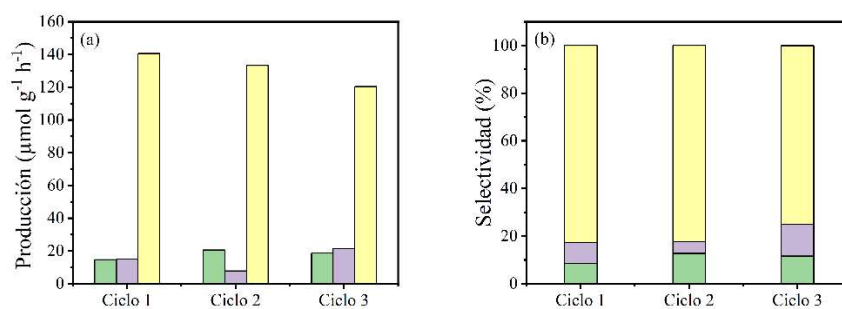


Figura 3.8. Evolución de productos (a) y selectividad (b) obtenidos en la reducción fotocatalítica de CO_2 en presencia del material NiTiAl-LDH durante tres ciclos fotocatalíticos consecutivos. Los productos generados fueron H_2 (verde), CO (violeta) y CH_4 (amarillo). Condiciones de reacción: 20 ml de una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{TEOA}$ 3:1:1, 20 mg de fotocatalizador, 6.6 mg $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, temperatura: 40 °C, irradiación con luz solar simulada (filtro AM 1.5G, 100 mW/cm^2).

El pequeño porcentaje de disminución en la producción en cada ciclo puede explicarse a causa de la pérdida de pequeñas cantidades del catalizador en el proceso de recuperación entre un ensayo y el siguiente. Además, la estabilidad del material se confirmó mediante caracterización por la técnica de difracción de rayos X y por análisis EDX de la muestra tras tres usos consecutivos. La Figura 3.9 y la Tabla 3.4 contienen los datos estructurales y analíticos de la muestra tras tres usos consecutivos.

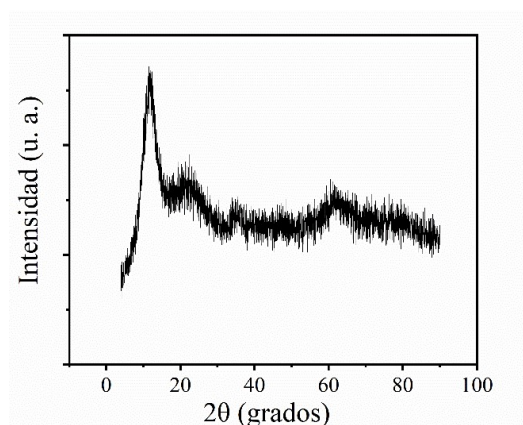


Figura 3.9. Patrón de difracción de rayos X para el material NiTiAl-LDH tras tres ciclos fotocatalíticos consecutivos.

Tabla 3.4. Comparación de los porcentajes elementales de los cationes metálicos entre muestras del material NiTiAl-LDH antes y después de realizar tres ciclos fotocatalíticos consecutivos de reducción de CO₂.

MATERIAL		
	NiTiAl-LDH fresco	NiTiAl-LDH tras tres usos
Ni (%)	69.6	66.8
Al (%)	12.0	15.3
Ti (%)	18.4	17.9

De los datos de selectividad para los tres productos observados se puede proponer que el mecanismo a través del cual la reacción fotocatalítica transcurre debe ser diferente para cada una de las muestras. En el caso del proceso fotocatalítico en fase homogénea, en el cual Ru(bpy)₃²⁺ es la especie que absorbe luz, la presencia de H₂O en su esfera de solvatación probablemente favorece la formación de H₂.

Cuando el catalizador LDH está presente, puede tener lugar la transferencia electrónica desde el estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ al material LDH. En este caso, la adsorción de CO_2 sobre las láminas de LDH sería el factor responsable de la selectividad hacia los productos de reducción del CO_2 respecto al H_2O . La adsorción de CO_2 sobre el LDH ocurre en los grupos hidroxilo superficiales presentes en el material, que actúan como centros básicos, y que tendrían una elevada afinidad por la molécula de CO_2 dadas las propiedades ácidas de este gas [19].

Con el fin de racionalizar el diferente comportamiento fotocatalítico de los materiales sintetizados se registraron los espectros de absorción mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible. Como puede verse en la Figura 3.10, la muestra NiAl-LDH presenta tres bandas de absorción. La primera de ellas aparece en el intervalo 200-300 nm. La segunda se registra entre 300 y 500 nm, mientras que la tercera aparece en la zona 600-800 nm. La primera banda de absorción puede ser atribuida a la transferencia de carga ligando-a-metal (LMCT, de sus siglas en inglés) desde el orbital 2p del O al orbital 3d- t_{2g} del Ni. La segunda banda debe corresponder a la transición d-d del catión Ni^{II} en geometría octaédrica [41]. En el material trimetálico NiTiAl-LDH, la primera de las bandas aparece desplazada a valores de longitudes de onda más altos, hecho que se atribuye a la contribución del Ti [42] y las bandas de absorción d-d del Ni^{II} se hallan fusionadas con ella. La otra banda del Ni^{II} entre 300 y 600 nm sería coincidente con la que se registra en el material NiAl-LDH.

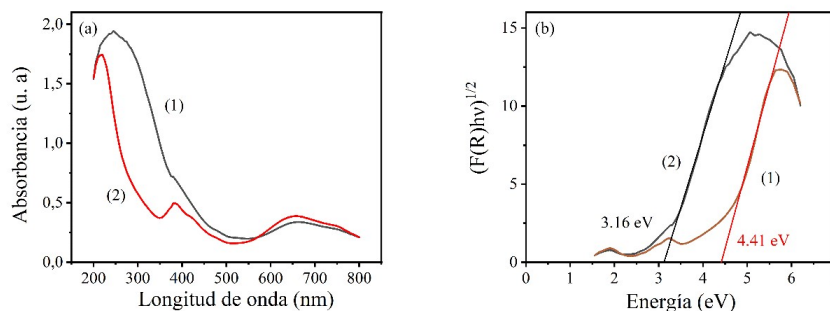


Figura 3.10. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis (a) y gráficos Tauc (b) de los dos materiales LDH estudiados en el presente Capítulo.

Los valores de ancho de banda calculados mediante la extrapolación de la tangente de la parte lineal en los gráficos de Tauc fueron de 3.16 eV para NiTiAl-LDH y 4.41 para NiAl-LDH, como se muestra en la Figura 3.10, considerando la transición electrónica indirecta como permitida, tal y como ha sido propuesto en la literatura para este tipo de materiales [28,34,43]. Estos valores de ancho de banda corresponden a absorciones en la zona del ultravioleta. Por consiguiente, teniendo en cuenta las condiciones experimentales empleadas en el presente capítulo se asume que el colorante $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ debe ser el componente que absorbe la luz visible y promueve la reacción fotocatalítica de reducción de CO_2 .

Se observó que la presencia de Ti en la composición del material LDH juega también un papel importante en el mecanismo de reacción, puesto que su presencia cambia completamente el producto principal de la reducción fotocatalítica de CO_2 , que pasa de CO en su ausencia a CH_4

cuando el Ti está incorporado entre las láminas. La evolución de CO es el proceso más comúnmente observado en la reducción fotocatalítica de CO_2 usando materiales LDH [3,19]. Por el contrario, en el presente Capítulo se ha observado que debido a la presencia de Ti en la composición del LDH se produce un cambio de selectividad hacia CH_4 .

A fin de demostrar el efecto del Ti en la estructura electrónica del material se llevaron a cabo estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés). A partir de los espectros de XPS del nivel Ni 2p de las muestras NiTiAl-LDH y NiAl-LDH se pudo observar un desplazamiento de los picos a valores de energía mayores para el material conteniendo Ti, tal y como se observa en la Figura 3.11. Este desplazamiento de las energías de enlace confirma la interacción electrónica entre los cationes Ni^{II} y Ti^{IV} , lo que resulta en una menor densidad electrónica sobre los centros de Ni^{II} .

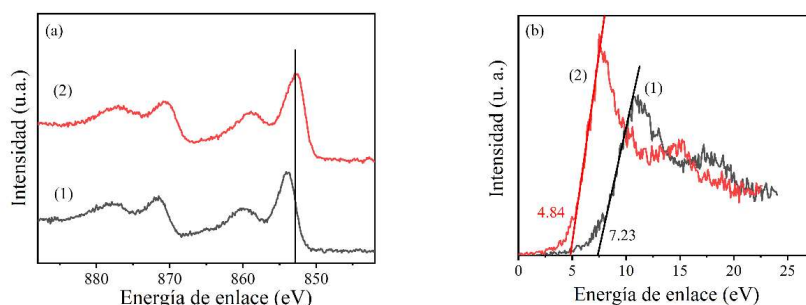
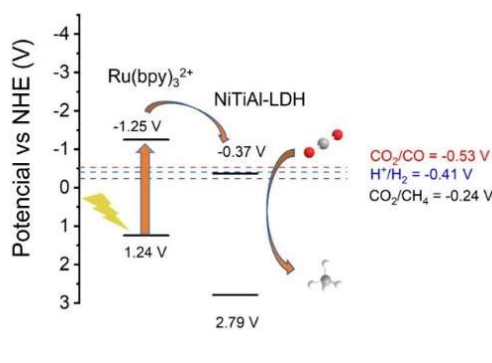


Figura 3.11. Espectro de XPS (a) del nivel Ni 2p para los materiales NiTiAl-LDH (1) y NiAl-LDH (2). Cálculo por XPS de la energía para el máximo de la banda de valencia (b) para los materiales NiTiAl-LDH (1) y NiAl-LDH (2). Los valores en la Figura están referidos frente a la energía del vacío (E_V^{vac}).

Además, se llevaron a cabo medidas de XPS para determinar el potencial en el que empieza a aparecer la banda de valencia para los materiales NiTiAl-LDH y NiAl-LDH. Los valores obtenidos frente al NHE se muestran en el Esquema 3.1, siendo de 2.79 y 0.4 V frente al NHE para NiTiAl-LDH y NiAl-LDH, respectivamente. La posición del mínimo de las bandas de conducción puede ser calculada para ambos materiales a partir del ancho de banda procedente de los gráficos de Tauc y los valores del máximo de la banda de valencia medidos por XPS, siendo de -0.37 V y -4.01 V frente al NHE para los materiales NiTiAl-LDH y NiAl-LDH, respectivamente.



Esquema 3.1. Diagrama de energías para el fotocatalizador NiTiAl-LDH y mecanismo probable para la reducción fotocatalítica de CO₂ a CH₄. Los niveles de energía del Ru(bpy)₃²⁺ frente al vacío se confirmaron como 5.68 V para el HOMO y 3.19 V para el LUMO [4].

Tal y como se muestra en el Esquema 3.1, el potencial de la banda de conducción del material NiTiAl-LDH resultó ser superior al

potencial redox del par CO_2/CH_4 , pero inferior al del par CO_2/CO . Ello explicaría el cambio de selectividad causado por la introducción de Ti en la estructura. En un mecanismo hipotético, el colorante $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ absorbería fotones en la región del visible promoviendo un electrón desde el nivel HOMO al LUMO. Este electrón migraría al material NiTiAl-LDH y posteriormente a las moléculas de CO_2 adsorbidas sobre él, las cuales se reducirían a CH_4 . Este proceso se resume en el Esquema 3.1.

Con el objetivo de ganar información sobre el origen de la selectividad a CH_4 en el caso del fotocatalizador NiTiAl-LDH, se llevaron a cabo medidas de adsorción de CO. Se observó que la adsorción de CO sobre el material NiTiAl-LDH es mayor que sobre NiAl-LDH tal como se muestra en la Figura 3.12. Teniendo en cuenta este dato, se propone que el CO, que se produce de forma preferente cuando se utiliza NiAl-LDH como fotocatalizador evoluciona a la fase gaseosa una vez formado en el caso de NiAl-LDH. Por el contrario, la molécula de CO formada permanecería fuertemente adsorbida sobre el fotocatalizador trimetálico NiTiAl-LDH y, consecuentemente, continuaría reaccionando hasta llegar a la formación del producto más reducido, CH_4 .

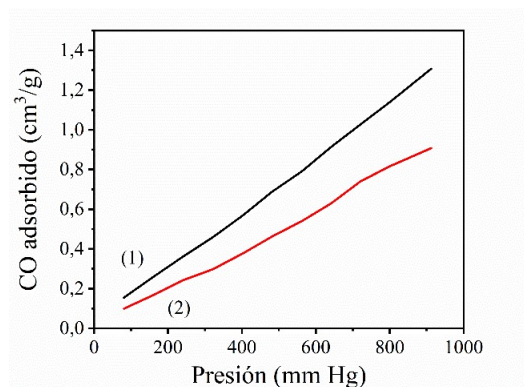


Figura 3.12. Isotermas de Adsorción de CO a 30 °C sobre los materiales NiTiAl-LDH (1) y NiAl-LDH (2) medidas a diferentes presiones.

Se llevaron a cabo medidas de área BET cuyos resultados se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2. Los valores obtenidos fueron de 3.25 m²/g para NiTiAl-LDH, 0.44 m²/g para NiAl-LDH y de 97.99 m²/g para el material NiTiAl-bulk. Por tanto, no parece existir una correlación directa entre un alto valor de área superficial y la actividad fotocatalítica del material.

De igual manera, también se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS de sus siglas en inglés). Los espectros de EIS para los materiales se muestran en la Figura 3.13 para las muestras registrándose un menor radio en la parte del gráfico en forma de arco para las muestras conteniendo Ti. Ello indica que estos materiales con Ti presentan una menor resistencia a la transferencia de carga con el electrolito.

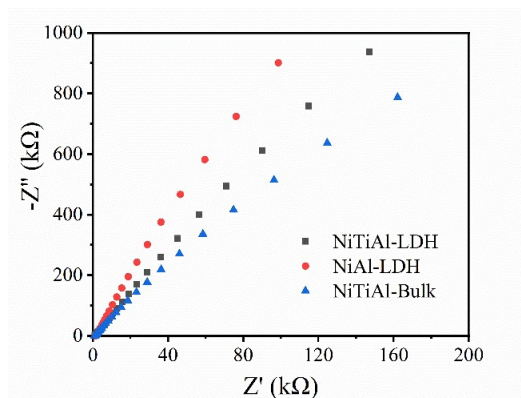


Figura 3.13. Gráficos de Nyquist para los materiales NiAl-LDH, NiTiAl-LDH y NiTiAl-bulk. Condiciones de medida: Na_2SO_4 0.1 M en agua. Celda electroquímica de un único componente, electrodo de trabajo LDH/FTO, electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de Pt. Atmósfera de N_2 . Rango de barrido de frecuencias 0.01 Hz-100 kHz a 0.625 V frente al electrodo de Ag/AgCl.

A fin de conseguir información adicional sobre el comportamiento fotocatalítico de los materiales, también se realizaron medidas de fotocorriente. Estas medidas se muestran en la Figuras 3.14. En las condiciones de medida se obtuvieron valores de fotocorriente de alrededor de 900 nA para el material trimetálico NiTiAl-LDH y de 1300 nA para el material NiAl-LDH bajo las mismas condiciones de irradiación usando películas delgadas de LDH depositadas sobre un electrodo transparente conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, de sus siglas en inglés) como electrodo de trabajo. Estos valores se obtuvieron irradiando con el espectro de emisión completo de la lámpara de Xe y modulando periodos de iluminación y periodos en la oscuridad a intervalos de 10 s.

Si en estas mismas medidas se usa un filtro de corte de 380 nm, que evita la presencia de radiaciones con longitudes de onda inferiores a 380 nm, no se observa fotocorriente alguna para ninguno de los dos materiales LDH. Este resultado indica que la separación de cargas en las muestras de LDH sólo tiene lugar por irradiación con luz UV. Ello implica que la banda correspondiente a la transferencia de carga ligando-a-metal que aparece en el espectro UV-Vis en la zona entre 200 y 400 nm es la responsable de la actividad fotocatalítica, mientras que las transiciones electrónicas d-d del Ni no contribuyen a la separación de cargas de acuerdo con los valores de anchura de banda calculados.

Estas medidas de fotocorriente explican por qué no hay actividad fotocatalítica en ausencia del complejo de Ru, puesto que no existe separación de cargas en el material LDH cuando éste se irradia con luz solar simulada. Por consiguiente, estos resultados demuestran que la absorción de luz que inicia el proceso fotocatalítico es debida exclusivamente al empleo de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, puesto que el sistema es irradiado con luz solar simulada y los materiales LDH sólo puede producir estados de separación de carga por sí mismos cuando absorben fotones en la región UV por debajo de 380 nm, que se encuentran ausentes en el espectro de la luz solar que alcanza la superficie terrestre.

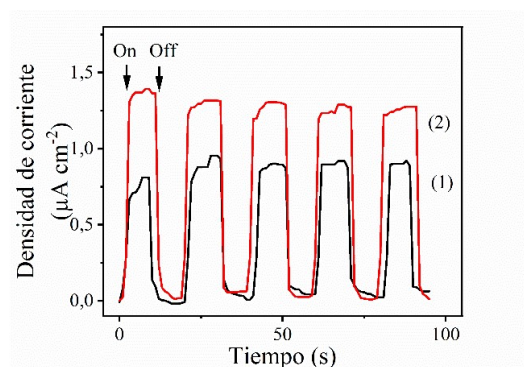


Figura 3.14. Medidas de fotocorriente para electrodos sobre los que se ha depositado una película delgada de los materiales NiTiAl-LDH (1) y NiAl-LDH (2), en la oscuridad e iluminando a intervalos regulares de tiempo. Condiciones de medida: celda electroquímica de un único componente, electrodo de trabajo LDH/FTO, electrodo de referencia Ag/AgCl, contraelectrodo de Pt, electrolito LiClO_4 0.1 M en agua (5 % en volumen de metanol), atmósfera de N_2 . Fuente de luz: lámpara de Xe de 300 W.

La morfología de las partículas tiene también un gran impacto en la fotoactividad. Debido a las pequeñas dimensiones de las láminas y a su espesor, existe un mayor grado de exposición de los centros activos en el material NiTiAl-LDH comparado con su análogo NiTiAl-bulk donde el empaquetamiento de las láminas es mayor y, por tanto, la producción de CH_4 es notablemente inferior.

3.3. Conclusiones

El presente Capítulo describe la síntesis empleando un método alcohothermal de un nuevo material LDH trimetálico conteniendo cationes Ni, Ti y Al. La incorporación de Ti da lugar a una morfología de las partículas como nanoesferas, con un tamaño de partícula de entre 100 y 600 nm para el material trimetálico NiTiAl-LDH. Cuando se usa el material NiTiAl-LDH como fotocatalizador en la fotorreducción de CO_2 se observa la formación de CH_4 con una selectividad del 86 %, suprimiendo casi completamente la formación de H_2 y CO. Esta selectividad ha sido atribuida a la energía de las bandas de conducción del material conteniendo Ti cuyo valor mínimo en la banda de conducción es adecuado para llevar a cabo la reducción de CO_2 a CH_4 , pero no suficiente para efectuar la reducción del CO_2 a CO. La interacción electrónica entre los cationes Ni^{II} y Ti^{IV} produce un desplazamiento en la posición de las bandas de conducción y valencia, reduciendo la anchura de banda óptica del material.

Un mecanismo probable de la reducción fotocatalítica de CO_2 implica la absorción de luz visible por parte de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y la transferencia del electrón excitado a la banda de conducción del NiTiAl-LDH, que posee un potencial de conducción menor y es capaz de reducir el CO_2 a CH_4 , pero no a CO. Este alineamiento entre los valores de los potenciales redox del material NiTiAl-LDH y la de los pares CO_2/CO y CO_2/CH_4 explicaría la selectividad observada en la fotorreducción hacia metano.

Como conclusión general, el presente Capítulo muestra la versatilidad de los LDH en cuanto a su composición y como ésta puede producir un cambio en la selectividad de los productos en reacciones fotocatalíticas al controlar la energía de las bandas de conducción y de valencia. Una comprensión detallada de la relación entre estructura y actividad puede dar lugar en el futuro a diseñar materiales tipo LDH que sean más eficientes para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas.

3.4. Referencias

- [1] X Li, J Yu, M Jaroniec, X Chen, Chem.Rev.(Washington, DC, U.S.). 119 (2019) 3962-4179.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>.
- [2] Y Yang, J Wu, T Xiao, Z Tang, J Shen, H Li, et al., Appl.Catal., B. 255 (2019) 117771. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117771>.
- [3] L Tan, Z Wang, Y Zhao, Y Song, Chem.- Asian J. 15 (2020) 3380-3389. <https://doi.org/10.1002/asia.202000963>.
- [4] K Lu, Y Li, F Zhang, M Qi, X Chen, Z Tang, et al., Nat.Commun. 11 (2020) 5181. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18944-1>.
- [5] H Zhang, Y Wang, S Zuo, W Zhou, J Zhang, XWD Lou, J.Am.Chem.Soc. 143 (2021) 2173-2177.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c08409>.
- [6] X Jiao, K Zheng, L Liang, X Li, Y Sun, Y Xie, Chem.Soc.Rev. 49 (2020) 6592-6604. <https://doi.org/10.1039/D0CS00332H>.

- [7] CS Diercks, Y Liu, KE Cordova, OM Yaghi, *Nat.Mater.* 17 (2018) 301-307. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0033-5>.
- [8] MJ Wu, JZ Wu, J Zhang, H Chen, JZ Zhou, GR Qian, et al., *Catal.Sci.Technol.* 8 (2018) 1207-1228. <https://doi.org/10.1039/C7CY02314F>.
- [9] Y Zhao, X Jia, GIN Waterhouse, L Wu, C Tung, D O'Hare, et al., *Adv.Energy Mater.* 6 (2016) n/a. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501974>.
- [10] G Zhao, J Zou, X Chen, J Yu, F Jiao, *Chem.Eng.J.* 397 (2020) 125407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125407>.
- [11] S Ng, MYL Lau, W Ong, *Sol.RRL.* 5 (2021) 2000535. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/solr.202000535>.
- [12] X Bian, S Zhang, Y Zhao, R Shi, T Zhang, *InfoMat.* 3 (2021) 719-738. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/inf2.12192>.
- [13] F Cavani, F Trifiro, A Vaccari, *Catal.Today.* 11 (1991) 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [14] N Vu, S Kaliaguine, T Do, *Adv.Funct.Mater.* 29 (2019) n/a. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901825>.
- [15] Y Zhao, G Chen, T Bian, C Zhou, GIN Waterhouse, L Wu, et al., *Adv Mater.* 27 (2015) 7824-7831. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201503730>.
- [16] R Wang, Z Qiu, S Wan, Y Wang, Q Liu, J Ding, et al., *Chem.Eng.J.* 427 (2022) 130863. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130863>.
- [17] Y Su, Z Song, W Zhu, Q Mu, X Yuan, Y Lian, et al., *ACS Catal.* 11 (2021) 345-354. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04020>.

- [18] Z Li, Z Liu, Y Li, Q Wang, J. Alloys Compounds. 881 (2021) 160650. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160650>.
- [19] Z Yang, J Wei, G Zeng, H Zhang, X Tan, C Ma, et al., Coord. Chem. Rev. 386 (2019) 154-182. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.018>.
- [20] K Bhattacharyya, GP Mane, V Rane, AK Tripathi, AK Tyagi, J. Phys. Chem. C. 125 (2021) 1793-1810. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08441>.
- [21] C Chen, J Jin, S Chen, T Wang, J Xiao, T Peng, Mater. Res. Bull. 137 (2021) 111177. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111177>.
- [22] Y Gao, L Zhang, Y Gu, W Zhang, Y Pan, W Fang, et al., Chem. Sci. 11 (2020) 10143-10148. <https://doi.org/10.1039/d0sc03754k>.
- [23] J An, T Shen, W Chang, Y Zhao, B Qi, Y Song, Inorg. Chem. Front. 8 (2021) 996-1004. <https://doi.org/10.1039/d0qi01259a>.
- [24] D Adekoya, M Tahir, NAS Amin, Renewable Sustainable Energy Rev. 116 (2019) 109389. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109389>.
- [25] K Niu, Y Lum, J Ager, H Zheng, K Niu, H Wang, et al., Sci Adv. 3 (2017) e1700921.
- [26] J Wang, T Xia, L Wang, X Zheng, Z Qi, C Gao, et al., Angew. Chem., Int. Ed. 57 (2018) 16447-16451. <https://doi.org/10.1002/anie.201810550>.
- [27] F Sastre, A Corma, H Garcia, Angew. Chem., Int. Ed. 52 (2013) 12983-12987. <https://doi.org/10.1002/anie.201307851>.

- [28] L Tan, S Xu, Z Wang, Y Xu, X Wang, X Hao, et al.,
Angew.Chem., Int.Ed. 58 (2019) 11860-11867.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904246>.
- [29] X Hao, L Tan, Y Xu, Z Wang, X Wang, S Bai, et al., Ind Eng
Chem Res. 59 (2020) 3008-3015.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06464>.
- [30] Z Wang, S Xu, L Tan, G Liu, T Shen, C Yu, et al., Appl.Catal.,
B. 270 (2020) 118884. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118884>.
- [31] L Tan, S Xu, Z Wang, X Hao, T Li, H Yan, et al., Cell Reports
Physical Science. 2 (2021) 100322.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100322>.
- [32] S Bai, T Li, H Wang, L Tan, Y Zhao, Y Song, Chem.Eng.J. 419
(2021) 129390.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129390>.
- [33] X Xiong, Y Zhao, R Shi, W Yin, Y Zhao, GIN Waterhouse, et
al., Sci.Bull. 65 (2020) 987-994.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.032>.
- [34] S Bai, Z Wang, L Tan, GIN Waterhouse, Y Zhao, Y Song, Ind
Eng Chem Res. 59 (2020) 5848-5857.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00522>.
- [35] JA Carrasco, J Romero, M Varela, F Haukec, o Abellana, A
Hirsch, et al., arXiv.org, e-Print Arch., Phys. (2018) 1-29.
- [36] E Gardner, KM Huntoon, TJ Pinnavaia, Adv.Mater.(Weinheim,
Ger.). 13 (2001) 1263-1266. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200108\)13:163.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200108)13:163.0.CO;2-R).
- [37] Z Lu, L Qian, W Xu, Y Tian, M Jiang, Y Li, et al., Nano Res. 9
(2016) 3152-3161. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1197-4>.

- [38] K Wang, L Zhang, Y Su, D Shao, S Zeng, W Wang, *J.Mater.Chem.A.* 6 (2018) 8366-8373.
<https://doi.org/10.1039/C8TA01309H>.
- [39] P Kipkorir, L Tan, J Ren, Y Zhao, Y Song, *Chem.Res.Chin.Univ.* 36 (2020) 127-133. <https://doi.org/10.1007/s40242-020-9096-3>.
- [40] K Wang, C Miao, Y Liu, L Cai, W Jones, J Fan, et al., *Appl.Catal., B.* 270 (2020) 118878.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118878>.
- [41] S Tonda, S Kumar, M Bhardwaj, P Yadav, S Ogale, *ACS Appl.Mater.Interfaces.* 10 (2018) 2667-2678.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b18835>.
- [42] Y Zhao, B Li, Q Wang, W Gao, CJ Wang, M Wei, et al., *Chem.Sci.* 5 (2014) 951-958. <https://doi.org/10.1039/C3SC52546E>.
- [43] S Xu, H Yan, M Wei, *J.Phys.Chem.C.* 121 (2017) 2683-2695.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10159>.

CAPÍTULO 4

Manuscrito enviado a J. CO₂ Util. M. Molina-Muriel, Y. Peng, H. Szalad, A. Ribera, H. García; LDH-derived CoTiAl mixed oxide as photocatalyst for photo-assisted CO₂ hydrogenation.

Capítulo 4: Óxidos mixtos trimetálicos CoTiAl derivados de LDH como fotocatalizadores en la reacción de hidrogenación de CO₂

4.1. Introducción

Una de las posibles estrategias para disminuir las emisiones atmosféricas de CO₂ consistiría en la captura y posterior conversión de este gas en combustibles y compuestos químicos de interés [1-3]. Tal como se ha comentado en capítulos anteriores la alta estabilidad termodinámica del CO₂ determina que la mayoría de las reacciones en las que éste se ve involucrado como reactivo sean altamente endotérmicas, con equilibrios de reacción altamente desfavorables, por lo que requieren una gran cantidad de energía para llevarse a cabo [4,5]. Como se ha discutido anteriormente, entre las pocas excepciones a esta regla general se encuentra la hidrogenación de CO₂, que puede llegar a ser una reacción exotérmica dependiendo del producto formado y, por tanto, podría llevarse a cabo con una alta conversión de CO₂ y rendimientos de productos elevados [6].

Sin embargo, aunque puedan ser termodinámicamente favorables, las reacciones de hidrogenación de CO₂ presentan una cinética extremadamente lenta debido a la considerable energía de activación requerida para superar las barreras de los estados de transición [7]. Mientras que las hidrogenaciones de CO₂ catalizadas por calor son conocidas desde principios del siglo XX, la atención se ha

centrado actualmente en la sustitución del calor como fuente de energía para aumentar la velocidad de reacción por el empleo de otro tipo de energía que sea renovable y no provenga de la combustión de hidrocarburos fósiles. Particularmente, existe un gran interés en la reducción electroquímica de CO_2 y en el empleo de luz solar para promover la conversión de CO_2 [8-13].

Así, aunque es frecuente encontrar estudios recientes en la bibliografía en los que se utilizan diferentes fotocatalizadores que incluyen metales nobles para la hidrogenación fotocatalítica de CO_2 [14-16], es de suma importancia el desarrollo de fotocatalizadores que consigan una alta eficiencia, pero que contengan metales de la primera serie de transición (como óxidos, fosfatos o nitruros), mucho más abundantes que los metales nobles [17-20].

Es bastante frecuente que la actividad fotocatalítica de los óxidos metálicos aumente cuando más de un metal está presente en su composición [21,22]. De esta forma, podría esperarse que la actividad fotocatalítica de óxidos trimetálicos sea más elevada que la de óxidos similares bimetálicos o monometálicos. Además, dado que la actividad fotocatalítica que presentan los óxidos de Ti [23-25] está ampliamente estudiada, este elemento podría incluirse como componente de un material trimetálico con propiedades fotocatalíticas, mientras que la inclusión de otros metales con conocida actividad para la hidrogenación, como el Co, también sería conveniente.

Un método muy extendido para la preparación de óxidos mixtos multimetálicos conteniendo cationes di-, tri- o tetravalentes es el uso de

hidróxidos dobles laminares (LDH, de sus siglas en inglés) como precursores [26,27]. Aunque de manera menos frecuente, esta estrategia ha sido utilizada para la preparación de óxidos mixtos que contienen titanio en su composición [28].

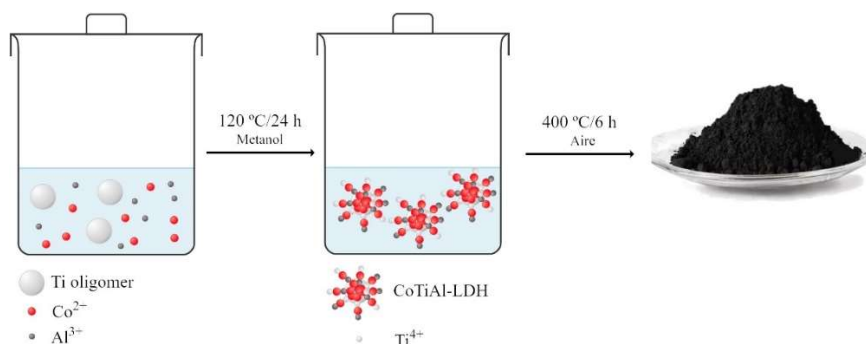
De esta forma, el presente Capítulo describe la preparación de un óxido mixto compuesto por Co, Ti y Al obtenido a partir del LDH correspondiente, así como el estudio de la actividad fotocatalítica de dicho material para la hidrogenación de CO₂. Este óxido mixto trimetálico presenta una reseñable actividad fotocatalítica, a temperaturas en las que la contribución del proceso termocatalítico es despreciable, alcanzando rendimientos cuánticos aparentes por encima del 5 % al ser irradiados con luz ultravioleta y energías de activación aparentes muy bajas en ese intervalo de temperaturas, con valores en torno a 10 kJ/mol.

4.2 Resultados y discusión

En el presente Capítulo se describe la síntesis y caracterización de un material LDH, su posterior calcinación para la obtención del óxido mixto correspondiente, así como la evaluación de la actividad fotocatalítica del mismo para la hidrogenación de CO₂.

4.2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

El precursor LDH, designado como CoTiAl-LDH, fue preparado mediante síntesis solvotermal (120 °C, 24 h) usando metanol como disolvente y urea como agente liberador de amoníaco. Se emplearon en la síntesis como fuentes de metales los nitratos de Al y Co, y el complejo bis (amonio-lactato) dihidróxido de Ti. El uso de este complejo de Ti mejora la estabilidad de este elemento en disolución, ralentizando la formación de TiO_2 , muy poco reactivo. El óxido mixto correspondiente (CoTiAl-MO) se obtuvo mediante calcinación a 400 °C en atmósfera de aire del precursor LDH. El esquema 4.1 ilustra el procedimiento sintético seguido para la preparación del óxido mixto trimetálico.



Esquema 4.1. Procedimiento sintético para la obtención de CoTiAl-MO.

El análisis por difracción de rayos X de polvo (PDRX) de CoTiAl-LDH tras la síntesis exhibe los patrones de difracción característicos de los materiales LDH (Figura 4.1), aunque los picos son notablemente anchos, lo que indica que la cristalinidad del material es

baja. Los picos a valores de 2θ de 9.8° y 19.6° pueden ser asignados a las caras (001) de materiales LDH típicos [29]. Tras la calcinación del material CoTiAl-LDH a 400°C , se obtiene el óxido trimetálico correspondiente (CoTiAl-MO, MO correspondiendo a óxido mixto en inglés). Esto se refleja en el análisis por PDRX, en el que se evidencia la desaparición de los picos correspondientes al precursor LDH y la aparición de nuevas reflexiones a valores de 2θ de 31.4° , 36.8° , 44.7° , 59.5° , y 65.0° que pueden atribuirse a los planos (220), (311), (400), (511) y (440) de Co_3O_4 , con estructura cristalina de espinela (JCPDS-74-2120) [30]. El hecho de que no aparecen señales atribuibles a Al o Ti en el patrón de difracción sugiere que estos metales se encuentran incorporados a la estructura de espinela, sustituyendo a los átomos de Co (en la forma de CoAl_2O_4 o Co_2TiO_4 , ambos isoestructurales con Co_3O_4), o en el caso del Ti también formando fases amorfas segregadas. La presencia del Al y Ti en el sólido contribuiría al bajo grado de cristalinidad observado en el material.

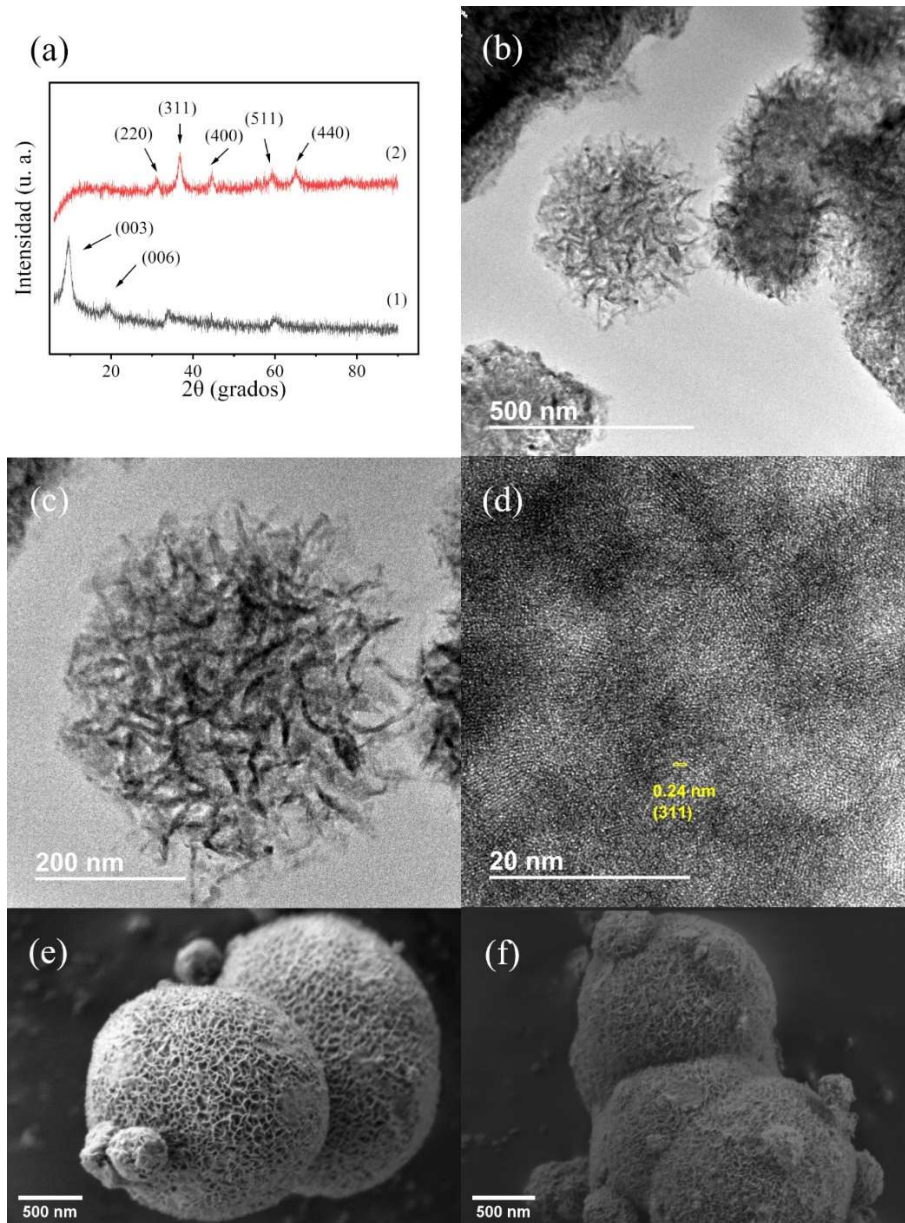


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X de polvo (a) para los materiales CoTiAl-LDH (1) y CoTiAl-MO (2). Imágenes de TEM del material CoTiAl-MO a diferentes magnificaciones (b-d). Imágenes de FESEM de los materiales CoTiAl-LDH (e) y CoTiAl-MO (f).

El análisis elemental mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) de los fotocatalizadores estudiados mostró que la relación atómica de los cationes metálicos presentes en CoTiAl-LDH es similar al de los reactivos empleados en la síntesis (ver Tabla 4.1). Esta proporción se mantiene tras la calcinación del material LDH para la obtención del óxido mixto correspondiente. La Tabla 4.1 muestra también el área superficial estimada de ambos catalizadores, que se midió utilizando adsorción de CO₂ a 0 °C, después de un pretratamiento de las muestras a 100 °C para eliminar el agua adsorbida sobre su superficie. Los valores de área se calcularon siguiendo el modelo de Dubinin-Astakhov [31].

Tabla 4.1. Relaciones atómicas de los metales y valores de área superficial medidos para los materiales CoTiAl-LDH y CoTiAl-MO.

	MATERIAL	
	CoTiAl-LDH	CoTiAl-MO
Co (%)	62.0	63.0
Ti (%)	19.4	18.5
Al (%)	18.6	18.5
Relación atómica	1.6:0.5:0.5	1.7:0.5:0.5
Área superficial (m ² /g)	62.8	224.1

Las imágenes de los materiales obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), revelaron que la morfología del material

CoTiAl-LDH está constituida por agregados esféricos de nanoláminas distribuidas radialmente con respecto al centro (Figura 4.1). Como puede verse en la Figura 4.1, la calcinación de las muestras a temperaturas relativamente moderadas (400 °C) conserva esta morfología característica.

Para explicar la formación de estos agregados esféricos, puede considerarse que el LDH trimetálico comienza a nuclear en el centro de la esfera y posteriormente crece hacia el exterior. De esta manera, se puede proponer que durante la síntesis solvotermal, el complejo de Ti-lactato sufre un proceso de oligomerización formando micelas o agregados constituidos por especies oligoméricas de Ti en suspensión. Durante el curso de la reacción, y a medida que la descomposición de la urea tiene lugar y el medio se vuelve más alcalino, el material trimetálico CoTiAl-LDH comienza a nuclear preferencialmente alrededor de los agregados de Ti, dando lugar al ensamblaje en forma esférica de las láminas de LDH. Patrones de difracción de rayos X (Figura 4.2), imágenes de SEM (Figura 4.3) y análisis mediante EDX (Tabla 4.2) de los materiales obtenidos a tiempos de síntesis más cortos apoyan esta hipótesis, ya que a las 2 h de síntesis sólo pueden observarse partículas esféricas compuestas principalmente por Ti y O, sin que aparezcan las láminas de LDH. Tiempos de síntesis más largos permiten ver pequeñas láminas desarrollándose sobre la superficie de las partículas esféricas de Ti.

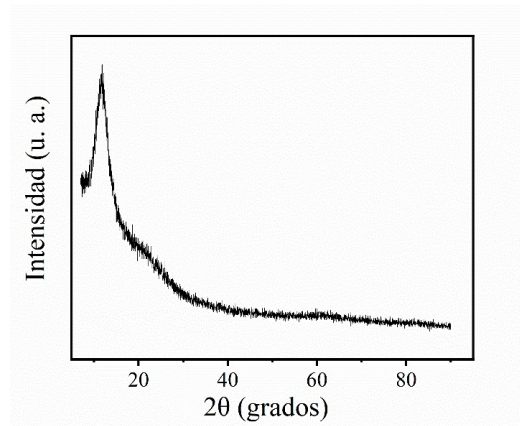


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de polvo del material obtenido tras 2 h de síntesis. No aparecen las reflexiones típicas de los materiales LDH.

Tabla 4.2. Porcentajes atómicos en el material CoTiAl-LDH obtenidos a diferentes tiempos de síntesis.

Tiempo (h)	Co (%)	Ti (%)	Al (%)
2	4.4	82.5	13.1
24	62.0	19.4	18.6

Con el objetivo de proporcionar información adicional sobre la estructura interna de las esferas, éstas fueron obtenidas a microtomo para obtener secciones transversales de los materiales utilizando un instrumento de SEM equipado con un sistema de rayo de iones focalizado (FIB, de sus siglas en inglés).

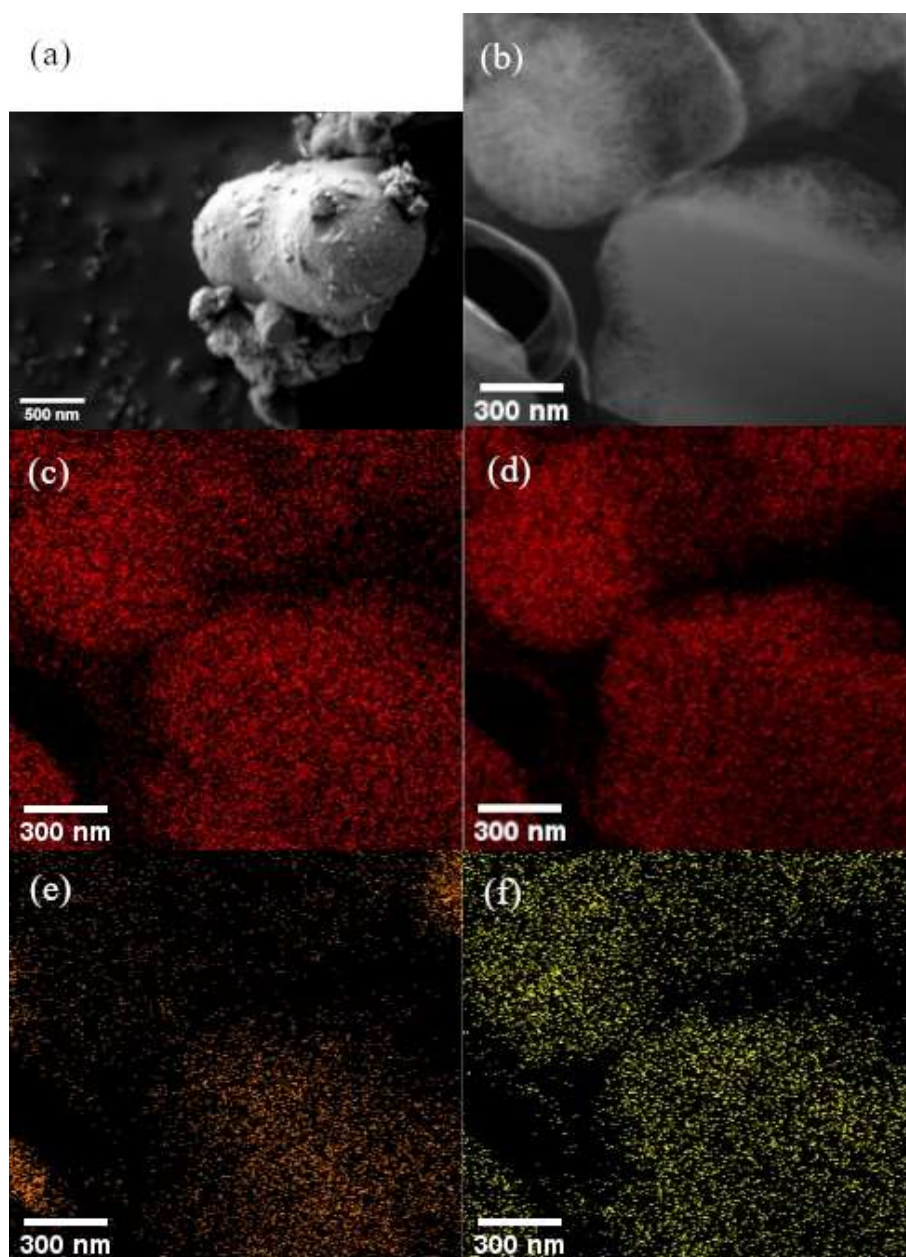


Figura 4.3. Imagen de SEM del material obtenido tras 2 h de síntesis (a). Imagen de STEM (b) y distribución elemental para el O (c), Co (d), Ti (e) y Al (f) obtenidas sobre las secciones transversales del material CoTiAl-MO.

El análisis mediante microscopía electrónica de transición (TEM) de las secciones transversales, combinado con el análisis elemental obtenido por EDX confirmó la forma esférica de los agregados de láminas de LDH (Figura 4.1). Las imágenes de TEM de alta resolución muestran un espaciado basal de 0.24 nm, que puede ser atribuido al plano cristalino (311) de Co_3O_4 en concordancia con los datos de PXRD. La distribución elemental de las muestras evidencia la presencia de regiones ricas en Ti en los núcleos de las esferas con un menor grado de evolución (Figura 4.3). Este núcleo contrasta con las láminas de LDH que crecen a partir de él, para las que el análisis de EDX confirma la presencia de Co, Ti y Al.

La composición elemental de la superficie de los fotocatalizadores y la distribución de los elementos metálicos en diferentes estados de oxidación y con esferas de coordinación distintas fue determinada mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los resultados se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5.

La presencia de Co, Ti, Al y O en la superficie de ambos materiales se confirmó mediante el espectro de barrido XPS. El espectro correspondiente al orbital Ti 2p del material CoTiAl-LDH muestra dos picos debidos a los niveles Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} a 458.0 y 463.6 eV, atribuibles a Ti^{IV} [32]. Además, un pico presente a 456.0 eV puede ser asignado a un pequeño porcentaje de Ti^{III} en la muestra [33]. En el caso del espectro de Co 2p, se puede observar la presencia de dos componentes asignables al Co^{II} en entorno de $\text{Co}(\text{OH})_2$ a 780.6 y 782.4 eV y el correspondiente satélite a 786.2 eV. El espectro del orbital Al

2p concuerda con la configuración típica del Al^{III} , mostrando una sola componente a 73.9 eV [34].

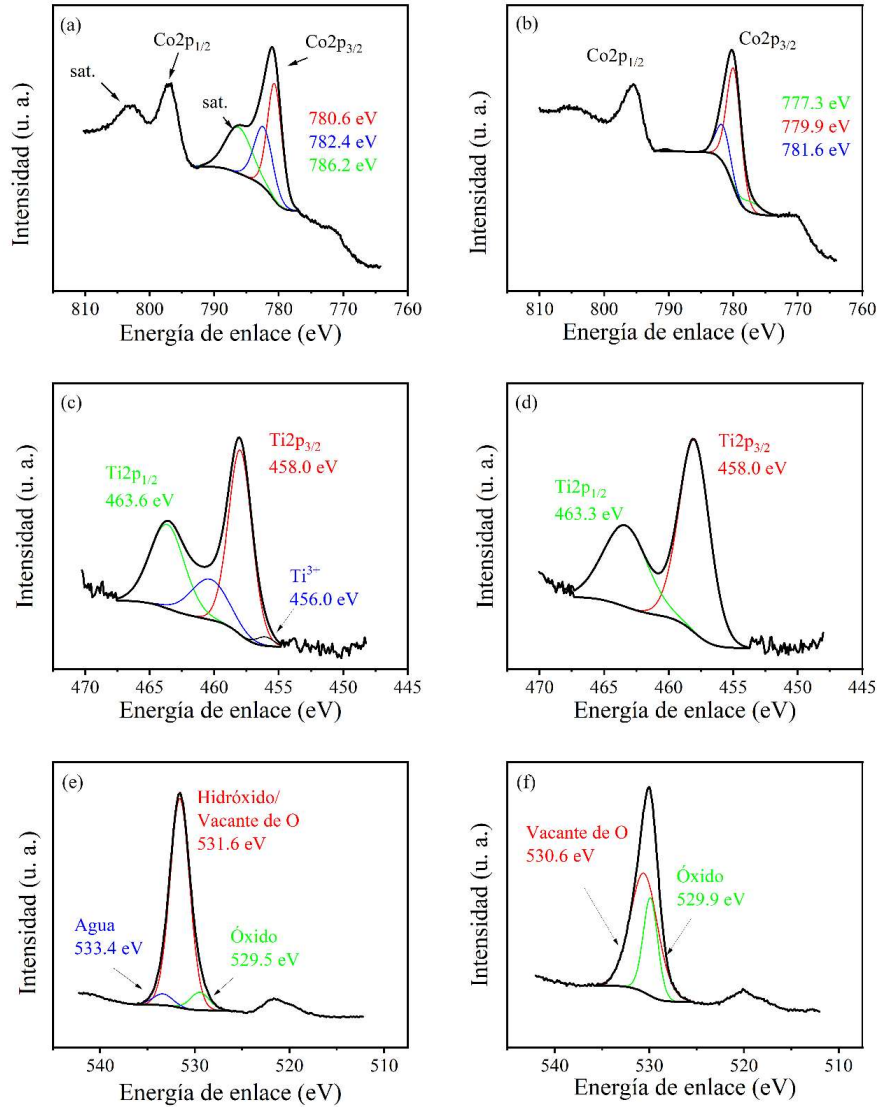


Figura 4.4. Espectros de XPS de alta resolución de los materiales CoTiAl-LDH: Co 2p (a), Ti 2p (c), O 1s (e); y CoTiAl-MO: Co 2p (b), Ti 2p (d), O 1s (f).

El espectro XPS del orbital O 1s puede deconvolucionarse en tres componentes a 529.5, 531.6 y 533.4 eV, que corresponden a átomos de O en forma de óxido, hidróxido/posición vacante, y agua adsorbida, respectivamente [23,35].

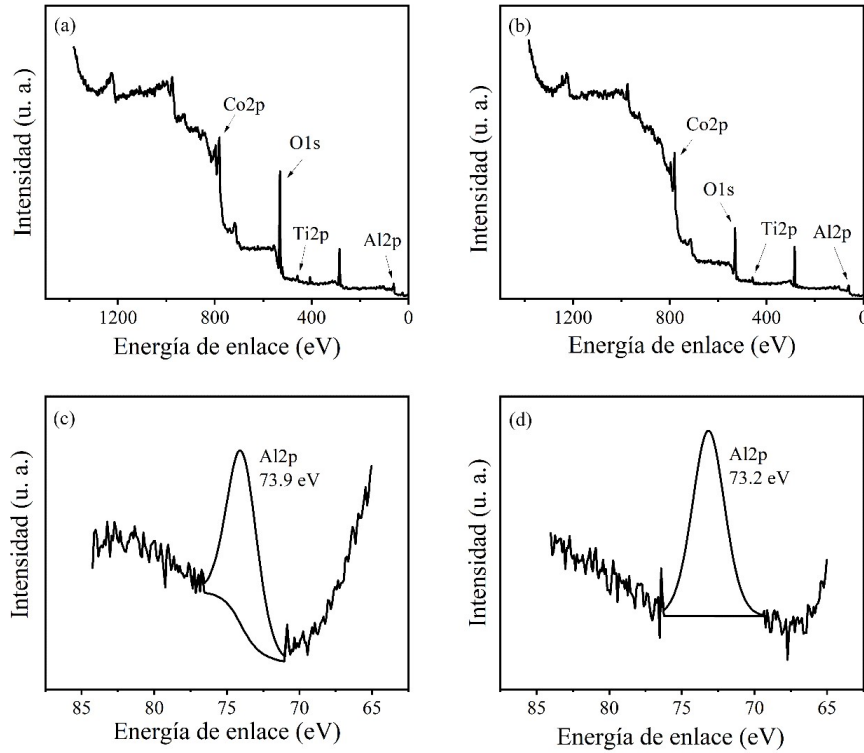


Figura 4.5. Espectros de XPS de los materiales CoTiAl-LDH: espectro de barrido (a), Al 2p (c); y CoTiAl-MO: espectro de barrido (b), Al 2p (d).

Después de la calcinación y transformación del LDH trimetálico en el óxido mixto correspondiente, solamente se observa en el espectro de XPS de alta resolución de Ti una única componente del orbital Ti

$2p_{3/2}$ a 458.0 debida al Ti^{IV} . En el caso del Co, el óxido mixto presenta dos componentes a 781.6 y 779.9 eV debidos a Co^{II} y Co^{III} . El cambio más importante que puede observarse en este espectro tras la calcinación es la desaparición de la banda satélite observada en el espectro del LDH. Esta característica ya ha sido señalada en la literatura para otros óxidos de Co similares [36].

El espectro correspondiente al nivel Al 2p muestra un solo pico a 73.2 eV, que puede ser asignado a Al^{III} . En cuanto al espectro del nivel O 1s, sólo se puede observar en él dos componentes a 529.9 y 530.6 eV, asignables a óxido y a átomos de oxígeno cercanos a posiciones vacantes, respectivamente. Es destacable que la componente debida a las vacantes de oxígeno posee mayor área que la correspondiente al óxido, lo que implica una gran concentración de defectos superficiales en el material, en concordancia con otras técnicas de caracterización empleadas en el presente Capítulo.

Una propiedad importante que debe ser considerada cuando se trata de aplicaciones fotocatalíticas es el alineamiento de las bandas frontera de los fotocatalizadores. El ancho de banda óptico del material trimetálico CoTiAl-LDH, con un valor de 2.59 eV, fue estimado a partir del gráfico de Tauc del correspondiente espectro de reflectancia difusa UV-visible, considerando el material como un semiconductor una transición electrónica permitida indirecta. Tras la calcinación del material y la transformación del LDH en un óxido mixto trimetálico, se observó una notable disminución del ancho de banda, como se deduce del desplazamiento del inicio de la banda de absorción hacia la región

del infrarrojo cercano (NIR de sus siglas en inglés), resultando un valor de energía de ancho de banda de 1.31 eV. La Figura 4.6 proporciona una comparación de los espectros de absorción obtenidos mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible-NIR para los materiales CoTiAl-LDH y CoTiAl-MO.

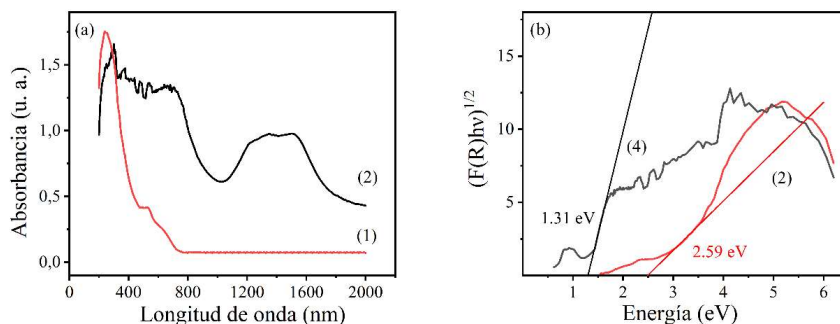


Figura 4.6. Espectros de absorción obtenidos mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible-NIR (a) y los correspondientes gráficos de Tauc (b) para las muestras CoTiAl-LDH (1) y CoTiAl-MO (2).

La capacidad de transferir electrones a un electrolito puede determinarse mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, de sus siglas en inglés), observándose cambios notables en las propiedades eléctricas entre el material LDH y el óxido mixto correspondiente. La Figura 4.7 presenta los gráficos de Nyquist para ambos materiales. El menor radio en la curva para CoTiAl-MO indica una menor resistencia a la transferencia de electrones entre el sólido y el electrolito circundante, en comparación con la estructura LDH [37].

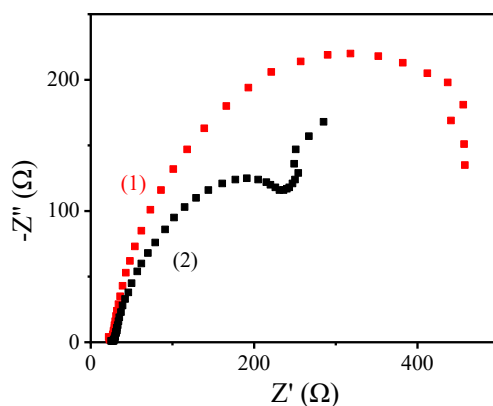


Figura 7. Gráficos de Nyquist para los fotocatalizadores CoTiAl-LDH (1) y CoTiAl-MO (2).

En resumen, tanto la espectroscopía óptica como la caracterización electroquímica indican que el material CoTiAl-MO posee unas propiedades más favorables para su uso como fotocatalizador en comparación con el material CoTiAl-LDH, implicando una mayor absorción de fotones a mayor longitud de onda y una menor resistencia a la transferencia de electrones entre el material y el medio. Además, la mayor estabilidad térmica de CoTiAl-MO, mejorada tras el proceso de calcinación, permite su utilización en aquellos casos en los que la reacción fotocatalítica requiere asistencia térmica para superar la barrera de activación.

4.2.2. Actividad fotocatalítica para la hidrogenación de CO_2

Como se ha comentado anteriormente, el material CoTiAl-MO debería ser el fotocatalizador más idóneo de los dos descritos en el presente Capítulo para aplicaciones fotocatalíticas en las que se requiera

alcanzar determinadas temperaturas, gracias a su mayor estabilidad térmica. Para demostrar esta hipótesis, se llevó a cabo la hidrogenación fotocatalítica de CO_2 en condiciones de flujo continuo, usando una mezcla de gases H_2/CO_2 en proporción 1:1 con un flujo de gas de 13 ml/min, e irradiando el lecho catalítico con luz UV-Visible.

Previamente a la reacción fotocatalítica se aplicó al fotocatalizador un pretratamiento a 400 °C bajo flujo de H_2 durante 1 h. A continuación, la temperatura del reactor se fijó a 200 °C, irradiando la superficie del material. En esas condiciones, la conversión de CO_2 alcanzada en dos experimentos de control, bien en oscuridad en presencia del fotocatalizador, o bien irradiando en ausencia del catalizador, fue prácticamente nula ($< 0.5\%$). Por el contrario, irradiando a 200 °C en presencia del material CoTiAl-MO, se alcanzó una conversión de CO_2 del 12 %. Los productos medidos fueron CO y CH_4 , con una selectividad del 72 y 28 %, respectivamente. No se detectó durante el análisis ningún otro producto.

Cuando la reacción en flujo continuo se llevó a cabo a temperaturas más altas en el rango 200-350 °C, se alcanzaron conversiones de CO_2 más altas y ratios de producción de CO/ CH_4 más elevados. La Figura 4.8 proporciona una comparación de la actividad para la hidrogenación de CO_2 , tanto en oscuridad como irradiando el fotocatalizador. Como puede verse en dicha Figura, mientras que a 200 °C la conversión de CO_2 en ausencia de luz es prácticamente nula, la contribución del proceso termocatalítico se incrementa exponencialmente con la temperatura, siendo notable a 300 y 350 °C. A

esa temperatura, la actividad termocatalítica del material CoTiAl-MO es más comparable con la debida al proceso fotocatalítico. La Tabla 4.3 proporciona una comparación del rendimiento del fotocatalizador CoTiAl-MO aquí preparado respecto a otros mencionados anteriormente en la literatura para esta reacción, con el objetivo de situar su actividad fotocatalítica dentro del estado del arte.

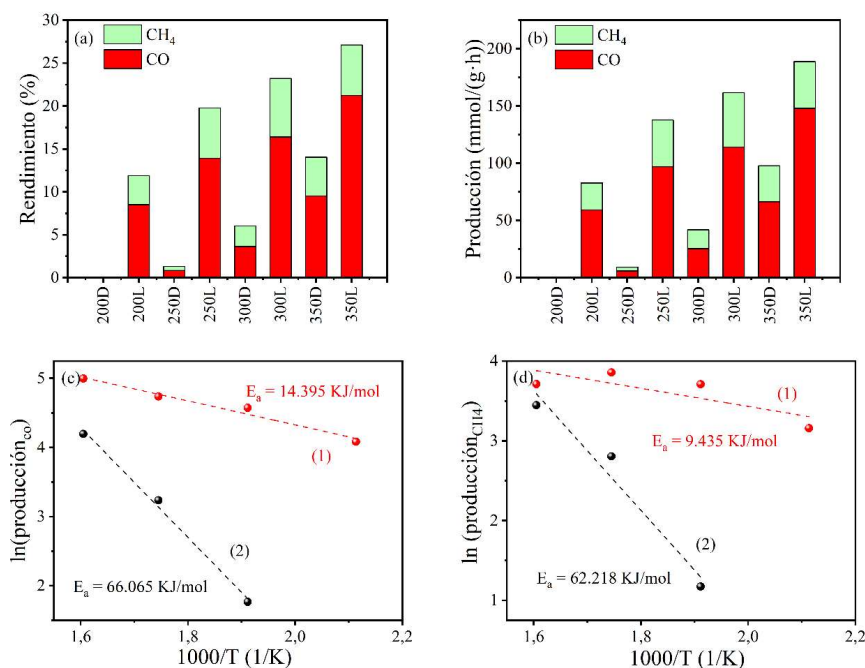


Figura 4.8. Rendimiento (a) y producción (b) CO y CH₄ resultantes de la hidrogenación de CO₂ usando el material CoTiAl-MO como fotocatalizador. “L” denota los ensayos realizados irradiando, mientras que “D” se refiere a los llevados a cabo en oscuridad. Condiciones de reacción: flujo continuo de CO₂/H₂ (proporción 1:1, flujo total 13 ml/min), temperatura: 200-350 °C, irradiación UV-Visible (108 mW/cm²), 50 mg de fotocatalizador. Gráficos de Arrhenius obtenidos irradiando (1) y en condiciones de oscuridad (2) para CO (c) y CH₄ (d) en el rango de temperaturas 200-350 °C.

Tabla 4.3. Comparación de la actividad del material CoTiAl-MO con otros fotocatalizadores descritos en la literatura para la hidrogenación fotocatalítica de CO₂, tanto en condiciones de flujo continuo como en un reactor cerrado.

Catalizador	Condiciones de reacción	Fuente de irradiación	Producción (mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Selectividad (%)	Ref.
Nanoláminas de In ₂ O _{3-x}	Reactor sellado t. a., 0.1 MPa	Lámpara Xe (300 W)	103.21 (CO)	~100	[9]
Rh/Al nanoantena	Reactor sellado 200 °C, 1.5 MPa	Simulador solar (11.3 W/cm ²)	550 (CH ₄)	100	[13]
Rh/TiO ₂	Flujo continuo 250 °C, 0.1 MPa	Lámpara Xe (300 W, 2.7 W/cm ²)	20.6 (CO)	100	[15]
Co ₁₅ HAP	Flujo continuo 400 °C, 0.1 MPa	Lámpara Xe (300 W, 0.1 W/cm ²)	62 (CO)	83	[17]
FeO-CeO ₂	Reactor sellado t. a., 0.18 MPa	Lámpara Xe (300 W, 2.2 W/cm ²)	19.61 (CO)	99.87	[19]
In ₂ O ₃ /In ₂ O _{3-x}	Reactor sellado t. a., 0.2 MPa	Lámpara Xe (300 W, 2 W/cm ²)	23.87 (CO)	100	[20]

In ₂ O _{3-x} (OH) _y /TiN@TiO ₂ NT	Reactor sellado t. a., 0.12 MPa	Lámpara Xe (300 W, 1 W/cm ²)	81.1 (CO)	99.7	[38]
Ru@FL-LDHs	Flujo continuo t. a., 0.1 MPa	Lámpara Xe (300 W, 1 W/cm ²)	277 (CH ₄)	99.3	[39]
Ru/TiO ₂	Flujo continuo 300 °C, 0.1 MPa	Simulador solar (500 W, 0.1 W/cm ²)	69.49 (CH ₄)	100	[40]
CoTiAl-MO	Flujo continuo 200 °C, 0.1 MPa	Lámpara Xe (300 W, 0.1 W/cm ²)	59.28 (CO), 23.52 (CH ₄)	71.6 (CO), 28.4 (CH ₄)	Presente capítulo

t. a.: temperatura ambiente; HAP: Hidroxiapatita; NT: Nanotubos; FL: paquetes de pocas láminas obtenidas por exfoliación.

Las energías de activación aparentes para los procesos termo y fotocatalíticos se obtuvieron a partir de la dependencia de la velocidad de formación de los productos con la temperatura, aplicando la ecuación de Arrhenius [14,17]. Las energías de activación aparentes para el proceso termocatalítico calculadas para CO y CH₄ poseen valores alrededor de los 60 kJ/mol, mientras que las energías de activación aparentes para el proceso fotocatalítico fueron mucho menores, en torno a 10 kJ/mol. La Figura 4.8 también presenta los gráficos de Arrhenius a partir de los cuales se determinaron las energías de activación, mientras que la Tabla 4.4 muestra los valores correspondientes.

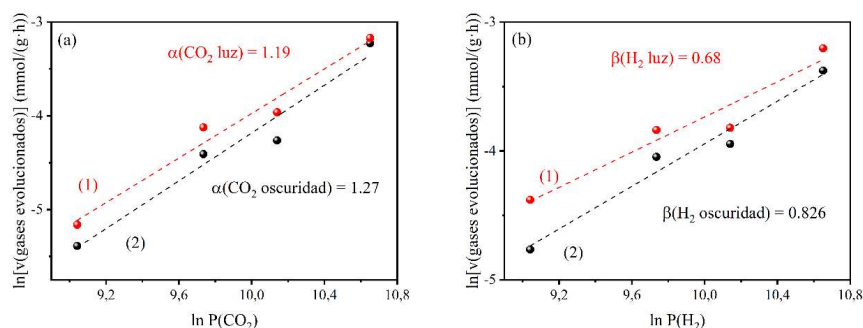


Figura 4.9. Determinación del orden de reacción para CO₂ (a) y H₂ (b) en oscuridad e irradiando. Condiciones de reacción: flujo continuo de CO₂/H₂ (diferentes relaciones molares, flujo total 13 ml/min), temperatura: 200 °C, irradiación UV-Visible (108 mW/cm²), 50 mg fotocatalizador.

Tabla 4.4. Valores de energía de activación aparente para la hidrogenación de CO₂ utilizando el material CoTiAl-MO como fotocatalizador irradiando y en oscuridad. También se indican los órdenes de velocidad de reacción para CO₂ y H₂ en las mismas condiciones. Condiciones de reacción: flujo continuo de CO₂/H₂ (proporción 1:1, 13 ml/min), temperatura: 200 °C, irradiación UV-vis (108 mW/cm²), 50 mg fotocatalizador.

		CO	CH ₄	CO ₂	H ₂
Energía de activación (kJ/mol)	Oscuridad	66.065	62.218	/	/
	Luz	14.395	9.435	/	/
Orden de reacción	Oscuridad	/	/	1.27	0.83
	Luz	/	/	1.19	0.68

Mientras que la diferencia notable en las energías de activación refleja mecanismos de reacción diferentes, otra medida cinética que se lleva a cabo frecuentemente para establecer diferencias en los mecanismos entre procesos termo y fotocatalíticos es la determinación del orden de reacción con respecto de los reactivos. En el caso del material CoTiAl-MO, estas medidas cinéticas se presentan en la Figura 4.9 y se llevaron a cabo manteniendo constante la temperatura de reacción y el flujo de uno de los reactivos, mientras se variaba el flujo del otro. La Tabla 4.4 también incluye el orden de reacción para cada uno de los reactivos, pudiéndose apreciar que tanto en el proceso térmico como en el fotocatalítico el orden de reacción para el CO₂ es mayor que 1 mientras que es menor que 1 para el H₂, aunque próximo a la unidad en ambos casos. Los órdenes de reacción, similares para los

procesos termo y fotocatalíticos, indicarían que tanto el CO_2 como el H_2 están involucrados en la etapa determinante de la reacción, y que el mecanismo de los dos procesos requiere de la adsorción de ambos reactivos como etapa común.

Es importante resaltar que incluso a $350\text{ }^\circ\text{C}$, donde la contribución del proceso termocatalítico es sustancial, la conversión de CO_2 y la evolución de productos se incrementan en un factor de 2 cuando el proceso está asistido por luz de intensidad 108 mW/cm^2 . Este comportamiento ha sido documentado con anterioridad en la bibliografía para la hidrogenación fotocatalítica de CO_2 , en la que el incremento relativo de la producción mediante el proceso fotocatalítico frente al termocatalítico disminuye con el incremento de la temperatura, siendo este último más importante a medida que la temperatura aumenta [38,40].

Para determinar la influencia de la luz incidente en la hidrogenación fotocatalítica del CO_2 , se midieron los rendimientos cuánticos aparentes (AQY, de sus siglas en inglés) para la formación de CO en el intervalo de longitudes de onda de 350 a 650 nm. Estas medidas se realizaron a $200\text{ }^\circ\text{C}$ ya que, como se mostró en la Figura 4.8, la contribución del proceso termocatalítico es mínima a esta temperatura y, por tanto, la formación de productos necesita de la absorción de fotones. Los resultados se muestran en la Figura 4.10. Como puede verse, se midió un AQY del 7 % a 365 nm, y la fotorrespuesta en la región del visible fue significativamente más baja, siendo un orden de magnitud menor a 405 nm que en la región

ultravioleta, pero incrementándose de nuevo a medida que la longitud de onda se acerca a la región del infrarrojo. Aunque los AQY en la región del visible son bajos, estos pueden ser medidos y son bastante más altos que los publicados en otras reducciones fotocatalíticas de CO_2 [41]. Una estimación del rendimiento cuántico aparente para la formación de CH_4 dio un valor de 4.6 % a 365 nm.

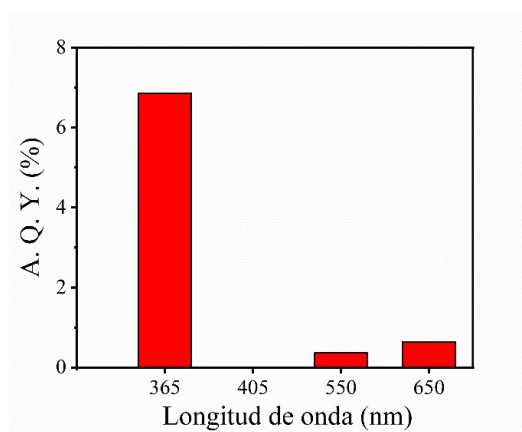


Figura 4.10. Valores de AQY para la producción de CO a diferentes longitudes de onda. Condiciones de reacción: flujo continuo de CO_2/H_2 (proporción 1:1, flujo total 13 ml/min), temperatura: 200 °C, irradiación UV-Visible (108 mW/cm², filtros de paso de banda centrados a 365, 405, 550 y 650 nm), 50 mg fotocatalizador.

De acuerdo con la bibliografía, en la hidrogenación fotocatalítica del CO_2 pueden participar dos posibles mecanismos de reacción. Uno de ellos, denominado fototérmico, consiste en la conversión de la energía de los fotones en focos de calor localizados en la superficie de las nanopartículas. Este mecanismo fototérmico es frecuente en nanopartículas metálicas con respuesta en el rango

espectral completo, sobre todo en la región del infrarrojo cercano. El otro posible mecanismo de reacción, aplicado principalmente en el caso de semiconductores, implica una separación de cargas, donde los electrones en la banda de conducción se encargan de reducir el CO_2 . Simultáneamente a este proceso, los huecos generados oxidan el H_2 dando lugar a protones que son consumidos para la formación de los productos de reducción del CO_2 .

Asumiendo que sólo tiene lugar uno de los dos mecanismos descritos, y basándose en la respuesta en la región del UV del fotocatalizador CoTiAl-MO y la composición del material, para el cual no se han observado partículas metálicas, se puede afirmar que el mecanismo predominante en este caso es el que implica una separación de cargas. Para comprobar la estabilidad del material, se tomaron imágenes de SEM de las muestras sometidas a 24 h de ensayo fotocatalítico. Como puede verse en la Figura 4.11, la morfología del material se mantiene inalterada tras el experimento.

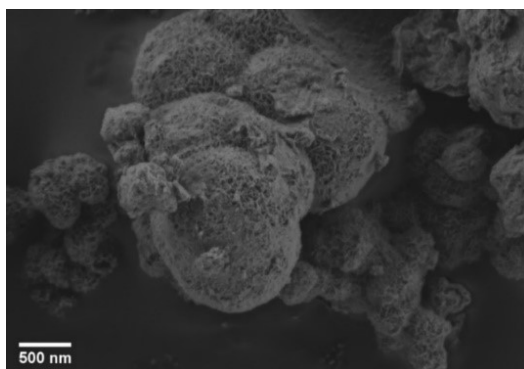


Figura 4.11. Imagen de SEM del material CoTiAl-MO tras 24 h de ensayo fotocatalítico.

Como se ha comentado en el apartado de caracterización de los materiales, el óxido mixto obtenido tras la calcinación del LDH presenta un bajo grado de cristalinidad. No obstante, los picos anchos y de baja intensidad correspondientes a la fase cristalina de Co_3O_4 cambian cuando el material se calienta el material a 300 °C bajo atmósfera de H_2 , siendo reemplazados por nuevas señales que pueden asignarse a CoO . La Figura 4.12 presenta los difractogramas de rayos X de polvo para el material CoTiAl-MO registrados bajo atmósfera de H_2 a diferentes temperaturas.

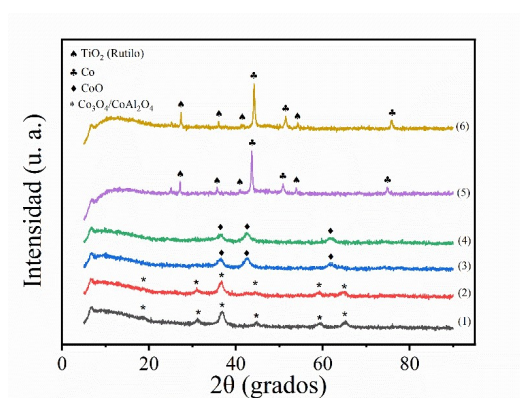


Figura 4.12. Patrones de difracción de rayos X de polvo para el material CoTiAl-MO obtenidos bajo atmósfera de H_2 a 25 °C (1), 200 °C (2), 300 °C (3), 400 °C (4), 800 °C (5) y tras enfriar el sistema hasta temperatura ambiente (6).

Aunque la baja cristalinidad del material no permite seguir con precisión su transformación durante la reacción, puede observarse, sin embargo, la desaparición de los picos correspondientes al Co_3O_4 , los

cuales son reemplazados por el patrón de difracción del CoO. Esto indica que el material sufre una profunda reestructuración a 400 °C durante el tratamiento previo a los ensayos fotocatalíticos.

Es razonable pensar que la presencia de hidrógeno y la temperatura de reacción favorecen la reducción de Co^{III} a Co^{II} . Para apoyar esta hipótesis se realizaron medidas de reducción térmica programada de H_2 (H_2 -TPR, de sus siglas en inglés). Como puede verse en la Figura 4.13, el perfil de reducción presenta dos picos, uno a 305 °C y otro a 640 °C, indicando que el hidrógeno reacciona con el material en este rango de temperaturas. El primer pico, con un área de consumo de hidrógeno de $113.7 \mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$, puede ser asignado a la reducción del Co^{III} presente en el óxido mixto a Co^{II} , en concordancia con el difractograma de RX. El segundo pico de reducción a 640 °C con un consumo de hidrógeno significativamente más alto correspondería a la reducción de Co^{II} a Co^0 . La cantidad de hidrógeno consumido a 305 y 640 °C permite realizar una estimación cuantitativa del contenido de Co^{II} y Co^{III} en el fotocatalizador e indica que en las condiciones de la hidrogenación fotocatalítica del CO_2 se da lugar también la reducción del Co^{III} presente en el material. La Tabla 4.5 presenta una estimación de la proporción $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ en el material CoTiAl-MO obtenida de los datos de H_2 -TPR.

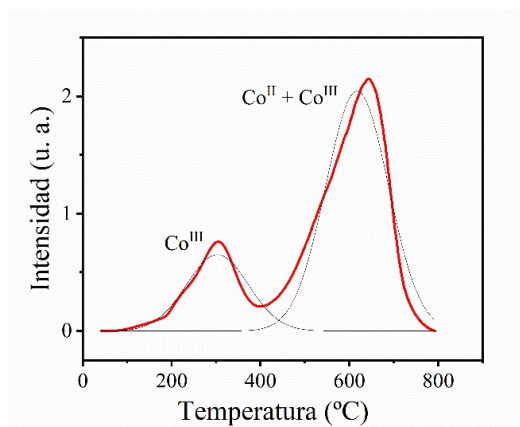


Figura 4.13. Perfil de H₂-TPR del material CoTiAl-MO.

Tabla 4.5. Porcentaje de Co^{II} y Co^{III} en el material CoTiAl-MO estimado a partir de las medidas de H₂-TPR.

	Área H ₂ -TPR	Porcentaje en la muestra
Co ^{II}	65.5	23.0
Co ^{III}	113.8	40.0
Co ^{II} +Co ^{III}	179.3	63.0

4.3. Conclusiones

El presente Capítulo describe la preparación de un LDH trimetálico que contiene Co, Ti y Al, con una morfología basada en agregados esféricos de nanoláminas. La caracterización de los materiales obtenidos a distintos tiempos de síntesis indica que la nucleación de las especies oligoméricas del complejo Ti-lactato en

forma de partículas esféricas es el proceso más rápido que tiene lugar durante la síntesis, de forma que el LDH trimetálico CoTiAl empieza a desarrollarse y crecer desde la superficie de estos núcleos iniciales de Ti, formando agregados en forma de pétalos perpendiculares a dicha superficie. La descomposición térmica del material CoTiAl-LDH a 400 °C tiene como resultado la formación del correspondiente óxido mixto trimetálico (CoTiAl-MO). Este óxido exhibe una notable actividad fotocatalítica para la hidrogenación fotocatalítica de CO₂ en flujo continuo a 200 °C, dando lugar a la formación de CO, acompañada de pequeñas cantidades de CH₄.

Aunque el mismo proceso puede también tener lugar en oscuridad con la asistencia de energía térmica, se requieren temperaturas más altas (en torno a 350 °C) para obtener una conversión comparable, siendo la producción mediante el proceso termocatalítico casi nula a 200 °C. El proceso fotocatalítico presenta un rendimiento cuántico aparente a 200 °C para la formación de CO del 7 %, y un rendimiento combinado de CO y CH₄ del 11.6 %, que se encuentran entre los más altos medidos para la reducción fotocatalítica del CO₂. Las energías de activación aparentes para la formación de CO y CH₄ en el rango de temperaturas 200-350 °C también son muy bajas, alrededor de 10 kJ/mol, lo que sugiere que la reacción transcurre mediante un mecanismo diferente al del proceso termocatalítico.

En resumen, los resultados presentados en este Capítulo constituyen un ejemplo del potencial que ofrecen los materiales LDH para la preparación de óxidos mixtos multimetálicos con alta actividad

fotocatalítica, permitiendo la combinación de una amplia selección de cationes di-, tri- y tetravalentes, tanto de transición como de los grupos principales. El desarrollo de esta metodología para la preparación de óxidos mixtos multimetálicos hasta conseguir los porcentajes metálicos óptimos debería permitir un incremento aún mayor de la actividad fotocatalítica que presentan estos óxidos multimetálicos para la reducción fotocatalítica de CO₂.

4.4 Referencias

- [1] N Dewangan, WM Hui, S Jayaprakash, A Bawah, AJ Poerjoto, T Jie, et al., Catalysis today. 356 (2020) 490-513. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.020>.
- [2] A Rehman, G Nazir, KY Rhee, S Park, Journal of Environmental Chemical Engineering. 10 (2022) 108219. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108219>.
- [3] X Jiao, K Zheng, L Liang, X Li, Y Sun, Y Xie, Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 6592-6604. <https://doi.org/10.1039/D0CS00332H>.
- [4] P Miao, J Zhao, R Shi, Z Li, Y Zhao, C Zhou, et al., ACS EST Eng. 2 (2022) 1088-1102. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00489>.
- [5] J Albero, Y Peng, H García, ACS Catal. 10 (2020) 5734-5749. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478>.
- [6] C Lv, X Bai, S Ning, C Song, Q Guan, B Liu, et al., ACS Nano. 17 (2023) 1725-1738. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09025>.
- [7] X Li, J Yu, M Jaroniec, X Chen, Chem. Rev. 119 (2019) 3962-4179. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>.

- [8] Y Zhou, AJ Martín, F Dattila, S Xi, N López, J Pérez-Ramírez, et al., *Nat Catal.* 5 (2022) 545-554. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00803-5>.
- [9] Y Qi, L Song, S Ouyang, X Liang, S Ning, Q Zhang, et al., *Adv Mater.* 32 (2020) 1903915. <https://doi.org/10.1002/adma.201903915>.
- [10] F Chen, L Zhou, C Peng, D Zhang, L Li, D Xue, et al., *Applied catalysis. B, Environmental.* 331 (2023) 122689. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122689>.
- [11] J Zhao, R Shi, GIN Waterhouse, T Zhang, *Nano energy.* 102 (2022) 107650. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107650>.
- [12] Z Li, R Shi, Y Ma, J Zhao, T Zhang, *J. Phys. Chem. Lett.* 13 (2022) 5291-5303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c01159>.
- [13] G Fu, M Jiang, J Liu, K Zhang, Y Hu, Y Xiong, et al., *Nano Lett.* 21 (2021) 8824-8830. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03215>.
- [14] C Kim, S Hyeon, J Lee, WD Kim, DC Lee, J Kim, et al., *Nat Commun.* 9 (2018) 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05542-5>.
- [15] Y Tang, S Wu, Y Wang, L Song, Z Yang, C Guo, et al., *Energy Fuels.* 37 (2023) 539-546. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03604>.
- [16] B Deng, H Song, Q Wang, J Hong, S Song, Y Zhang, et al., *Applied catalysis. B, Environmental.* 327 (2023) 122471. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122471>.
- [17] Y Peng, H Szalad, P Nikacevic, G Gorni, S Goberna, L Simonelli, et al., *Applied catalysis. B, Environmental.* 333 (2023) 122790. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122790>.
- [18] S Singh, R Verma, N Kaul, J Sa, A Punjal, S Prabhu, et al., *Nat Commun.* 14 (2023) 1-18. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38235-9>.

- [19] J Zhao, Q Yang, R Shi, GIN Waterhouse, X Zhang, L Wu, et al., NPG Asia Mater. 12 (2020) 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0171-5>.
- [20] L Wang, Y Dong, T Yan, Z Hu, FM Ali, DM Meira, et al., Nat Commun. 11 (2020) 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16336-z>.
- [21] G Chen, R Gao, Y Zhao, Z Li, GIN Waterhouse, R Shi, et al., Adv Mater. 30 (2018) 1704663. <https://doi.org/10.1002/adma.201704663>.
- [22] Y Zhao, Z Li, M Li, J Liu, X Liu, GIN Waterhouse, et al., Adv Mater. 30 (2018) 1803127. <https://doi.org/10.1002/adma.201803127>.
- [23] K Bhattacharyya, GP Mane, V Rane, AK Tripathi, AK Tyagi, J. Phys. Chem. C. 125 (2021) 1793-1810. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08441>.
- [24] S Song, H Song, L Li, S Wang, W Chu, K Peng, et al., Nat Catal. 4 (2021) 1032-1042. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00708-9>.
- [25] Y Zhao, Y Zhao, R Shi, B Wang, GIN Waterhouse, L Wu, et al., Adv Mater. 31 (2019) 1806482. <https://doi.org/10.1002/adma.201806482>.
- [26] Y Xu, Z Wang, L Tan, Y Zhao, H Duan, Y Song, Ind. Eng. Chem. Res. 57 (2018) 10411-10420. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02246>.
- [27] Z Wei, D Feng, J Li, Y Lin, H Zhang, Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996). 427 (2022)<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131659>.
- [28] Y Zhao, X Jia, G Chen, L Shang, GIN Waterhouse, L Wu, et al., J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 6517-6524. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01606>.
- [29] RdS Macedo, RB Fazzi, AMdC Ferreira, VRL Constantino, New J. Chem. 44 (2020) 10022-10032. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00380H>.

- [30] W Chen, B Han, C Tian, X Liu, S Liang, H Deng, et al., *Applied catalysis. B, Environmental*. 244 (2019) 996-1003. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.045>.
- [31] DA Cadenhead, JF Danielli, MD Rosenberg, *Progress in Surface and Membrane Science*, 1975.
- [32] MC Biesinger, LWM Lau, AR Gerson, RSC Smart, *Applied surface science*. 257 (2010) 887-898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [33] Y Zhao, B Li, Q Wang, W Gao, CJ Wang, M Wei, et al., *Chem. Sci.* 5 (2014) 951-958. <https://doi.org/10.1039/C3SC52546E>.
- [34] F Lv, W Zhang, L He, X Bai, Y Song, Y Zhao, J. *Mater. Chem. A*. 11 (2023) 2826-2835. <https://doi.org/10.1039/D2TA08947E>.
- [35] MC Biesinger, BP Payne, LWM Lau, A Gerson, RSC Smart, *Surf.Interface Anal.* 41 (2009) 324-332. <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [36] MC Biesinger, BP Payne, AP Grosvenor, LWM Lau, AR Gerson, RSC Smart, *Applied surface science*. 257 (2011) 2717-2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [37] J Li, Y Xu, Z Ding, AH Mahadi, Y Zhao, Y Song, *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*. 388 (2020) 124248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124248>.
- [38] NT Nguyen, M Xia, PN Duchesne, L Wang, C Mao, FM Ali, et al., *Nano Lett.* 21 (2021) 1311-1319. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04008>.
- [39] J Ren, S Ouyang, H Xu, X Meng, T Wang, D Wang, et al., *Adv.Energy Mater.* 7 (2017) 1601657. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601657>.

[40] C Wang, S Fang, S Xie, Y Zheng, YH Hu, J. Mater. Chem. A. 8 (2020) 7390-7394. <https://doi.org/10.1039/C9TA13275A>.

[41] B Tahir, M Tahir, MA Che Yunus, AR Mohamed, M Siraj, A Fatehmulla, Applied surface science. 520 (2020) 146296. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146296>.

CAPÍTULO 5

Manuscrito enviado a J. CO₂ Util. M. Molina-Muriel, M. Eledath-Changarath, A. Dhingra, J. Albero, J. F. Sánchez-Royo, A. Ribera, H. Garcia; Influence of morphology and composition of spherical layered double hydroxide particles and derived mixed oxides on photocatalytic CO₂ reduction.

Capítulo 5: Estudio de la influencia de la composición y la morfología de LDH esféricos y sus óxidos mixtos derivados en la reducción fotocatalítica de CO₂

5.1. Introducción

Uno de los principales temas de interés de la comunidad científica actualmente es el desarrollar nuevas formas de energía limpia que no incrementen el llamado “efecto invernadero” [1,2]. Una de las estrategias posibles para evitar la emisión de CO₂ a la atmósfera consiste en desarrollar procesos que permitan capturar el CO₂ responsable de este efecto de calentamiento global y transformarlo de manera limpia en combustibles que puedan ser consumidos para obtener energía u otras moléculas de valor para la industria [3-5]. Para promover la reacción de reducción del CO₂ se puede emplear como fuente primaria de energía la electricidad producida mediante energías renovables o directamente la luz solar. Las reacciones fotocatalíticas requieren de un catalizador que absorba la energía de la luz y la transforme en energía química necesaria para que la reacción de reducción de CO₂ tenga lugar [6,7].

Como se ha comentado en Capítulos anteriores, la fotocatalisis es una de las posibles vías para la transformación del CO₂ en productos de interés [8-10]. Por ello, la literatura describe una amplia variedad de

fotocatalizadores para llevar a cabo esta reacción, como por ejemplo materiales reticulares metal-orgánicos (MOFs) [11,12], óxidos metálicos [13,14], MXenes [15], materiales basados en carbono [16], etc. Entre ellos, los hidróxidos dobles laminares (LDH, de sus siglas en inglés) destacan como una prometedora familia de catalizadores para aplicaciones fotocatalíticas, ya que poseen una alta flexibilidad en la composición química y en sus propiedades, tanto estructurales como electrónicas [17-19]. Además, son materiales de bajo coste, lo que facilita el escalado del proceso de producción [20,21].

Los LDH tienen una estructura cristalina tipo brucita constituida por octaedros que comparten caras, con un catión di- o trivalente situado en el centro y oxígenos que ocupan los vértices del octaedro, compartidos por tres centros metálicos. Dependiendo de la proporción de cationes trivalentes, la lámina de brucita desarrolla una carga positiva que requiere de la presencia de aniones que ocupan los espacios entre las láminas para compensar el exceso de carga. Normalmente, se pueden intercambiar hasta un máximo de un tercio de los cationes divalentes por cationes trivalentes, ya que a mayor relación M^{III}/M^{II} , la alta densidad de carga hace que el material sea inestable y se generen fases segregadas [22]. Mientras que inicialmente los LDH eran preparados con solamente dos cationes metálicos, como Mg y Al, se ha demostrado que es posible la preparación de materiales LDH que contengan otros cationes y además que coexistan más de dos cationes, lo que expande considerablemente las posibles composiciones químicas que pueden presentar este tipo de materiales. Este hecho ha sido

utilizado en la bibliografía como una estrategia para modular y controlar el ancho de banda de los materiales, así como la posición de los potenciales de las bandas de valencia y conducción de estos materiales [23,24]. Todo ello ha generado un creciente interés en el estudio de estos materiales en el campo de la fotocatalisis.

Existe en la literatura un gran número de trabajos que muestran la actividad fotocatalítica de los materiales LDH [25-28]. Además de sus propiedades fotocatalíticas intrínsecas, estos materiales también pueden ser transformados en los correspondientes óxidos metálicos mixtos mediante calcinación a temperaturas moderadas en torno a 400 °C. De esta forma, además del uso directo de los LDH como fotocatalizadores, existe igualmente la posibilidad de su uso como precursores de óxidos mixtos que contienen dos o más cationes metálicos en su red cristalina [29,30].

Tal y como se ha demostrado en la bibliografía, los complejos metálicos y los colorantes orgánicos pueden actuar como fotosensibilizadores para incrementar la actividad fotocatalítica de los LDH y la de sus óxidos mixtos derivados, particularmente extendiendo la fotorrespuesta a la región del visible [31-34]. En estos sistemas mixtos, el fotosensibilizador es el encargado de absorber los fotones y favorecer la transferencia de electrones o energía al LDH, que se activa en el intervalo de longitudes de onda correspondiente a la absorción del colorante. Entre los fotosensibilizadores más ampliamente utilizados en combinación con materiales LDH se encuentran tanto el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, como el colorante Eosina Y [35].

En este contexto, el presente Capítulo describe la actividad fotocatalítica de los LDH trimetálicos NiTiAl y CoTiAl, así como de sus óxidos mixtos derivados, para la reducción fotocatalítica de CO₂ en presencia de Ru(bpy)₃²⁺ como fotosensibilizador. En el Capítulo se mostrará que el rendimiento fotocatalítico para la reducción de CO₂ de los materiales aquí preparados se encuentra entre los más altos según la bibliografía, con una producción de CH₄ de 4.6 μmol/h y una selectividad por encima del 85 %, que compara favorablemente con otros resultados que han sido publicados en la literatura. Este Capítulo también mostrará que la composición química, la morfología de las partículas y el alineamiento adecuado de las bandas electrónicas de conducción tienen una gran influencia en la actividad y selectividad hacia los distintos productos en la reducción fotocatalítica de CO₂.

5. 2. Denominación de los materiales del presente Capítulo

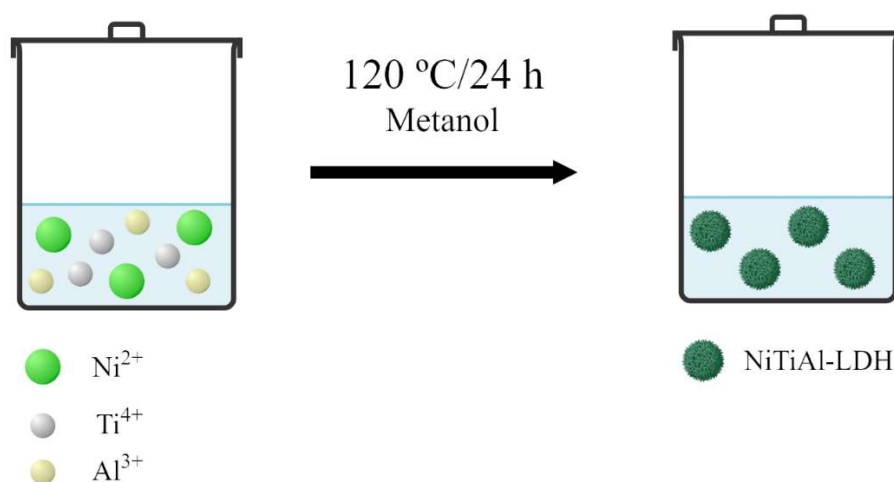
Las muestras (todas ellas conteniendo Ti y Al en su composición) se denominaron con el código Mxyz, donde “M” hace referencia al catión divalente (Co o Ni) presente en la muestra, “x” indica si se trata de un material LDH (L) o un óxido mixto (M), “y” es la proporción de cationes divalentes (2 o 4), y “z” es la concentración de los precursores en la síntesis (1, 10 o 20). Así, por ejemplo, la denominación NiL410 describiría un material LDH que contiene Ni como catión divalente, preparado con una relación de metales M^{II}:M^{III}:M^{IV} 4:0.5:0.5 y añadiendo una concentración de precursores en la síntesis 10 veces mayor que la descrita en la sección experimental.

5.3. Resultados y discusión

En el presente Capítulo se prepararon dos series de materiales LDH diferentes, NiTiAl y CoTiAl, con dos relaciones atómicas $M^{II}:M^{III}:M^{IV}$ distintas y los óxidos mixtos correspondientes, teniendo como objetivo evaluar su actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2 .

5.3.1 Preparación y caracterización de los materiales

La síntesis se llevó a cabo en metanol a 120 °C empleando urea como agente generador de amoníaco de forma gradual. El Esquema 5.1 muestra el procedimiento sintético seguido. En la literatura se ha demostrado que el uso de metanol como disolvente para la síntesis de LDHs tiene como resultado materiales caracterizados por el empaquetamiento de un menor número de láminas de LDH, lo que proporciona dispersiones estables en agua [36]. Como precursores metálicos se utilizaron sales de nitrato, excepto para el Ti^{IV} , para el que se empleó el complejo bis (amonio-lactato) dihidróxido de Ti^{IV} , ya que este complejo presenta una mayor estabilidad frente a la hidrólisis comparado con el más comúnmente usado $TiCl_4$, permitiendo de este modo una incorporación del Ti en el material resultante mucho mayor que si se formara TiO_2 [23,37,38].



Esquema 5.1. Procedimiento de síntesis de los materiales preparados en el presente capítulo.

La selección de estos elementos en la composición química, y particularmente el Ti, se basó en la consideración de la actividad fotocatalítica de los óxidos de Ti y la actividad de Ni y Co como catalizadores para la reducción de CO_2 [39-41]. La transformación posterior de los LDH preparados mediante calcinación a 400 °C dio como resultado los óxidos derivados, con fases cristalinas constituidas por NiO o Co_3O_4 según el caso, y fases amorfas de Ti y Al, que probablemente también contengan Ni o Co. En la Tabla 5.1 se muestra la composición elemental para cada uno de los materiales preparados obtenida mediante microanálisis por fluorescencia de rayos X por energías dispersivas (EDX, de sus siglas en inglés).

Tabla 5.1. Relación de metales de los materiales más representativos estudiados en el presente Capítulo. También se muestran las áreas superficiales específicas estimadas mediante el modelo de Dubinin-Astakhov, basadas en la adsorción de CO₂.

Muestra	Ni (%)	Co (%)	Ti (%)	Al (%)	Área superficial (m ² /g)
NiL41	70.9	/	14.4	14.7	180.1
NiL410	76.7	/	10.3	13.0	174.8
NiL420	73.0	/	8.7	18.3	206.2
NiL210	65.7	/	15.7	18.6	/
NiM410	80.9	/	7.0	12.1	691.0
CoL21	/	62.0	19.4	18.6	62.77
CoL210	/	61.3	16.7	22.0	/
CoM21	/	63.0	18.5	18.5	/
CoM210	/	59.9	16.2	23.9	230.47
CoM410	/	78.8	9.4	11.8	/

Además de emplear diferentes relaciones de metales en la síntesis, también se estudió la influencia de la concentración de los precursores en la morfología y la cristalinidad de las partículas. Estos parámetros estructurales pueden jugar un papel importante en la actividad fotocatalítica debido a la influencia del área superficial específica, así como la densidad de defectos estructurales. Los defectos, incluyendo las posiciones vacantes de oxígeno, pueden actuar como sitios activos favoreciendo la adsorción del CO₂, así como centros que

atrapan los portadores de carga y favorecen la separación o recombinación de cargas dependiendo de su concentración [42,43].

El área superficial específica de los materiales se midió mediante adsorción isotérmica de gas. El uso de N_2 para determinar el área dio como resultado valores pequeños de área superficial, en el rango de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ o menores. Sin embargo, y dado que el propósito del estudio es la conversión fotocatalítica del CO_2 , se empleó también este gas para las medidas de área superficial. Generalmente, el uso de CO_2 resulta en valores de área superficial específica mayores que los obtenidos con N_2 debido al menor diámetro cinético del CO_2 (330 pm) con respecto al N_2 (364 pm) [44]. Por tanto, el uso de CO_2 permite la determinación de la superficie de ultramicroporos que no pueden ser medidos mediante N_2 . Además, las medidas de CO_2 se realizan a una temperatura más alta (273 K frente a 77.3 K con N_2), lo que permite una mejor difusión del gas a través del sólido. En el presente Capítulo, las áreas superficiales medidas utilizando CO_2 dieron valores superiores a $60 \text{ m}^2/\text{g}$, alcanzando valores de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ para algunos de los materiales. En la Tabla 5.1 también se detallan los valores de área superficial específica para algunos de los mejores fotocatalizadores en el presente estudio.

Tras la síntesis, las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvo (PXRD, de sus siglas en inglés). En estos difractogramas se observaron los picos correspondientes a la fase de hidrotalcita en todos los materiales LDH, aunque como señales anchas, lo que demuestra un bajo grado de cristalinidad [32]. En la Figura 5.1

se muestran los difractogramas de las muestras más representativas, mientras que en la Figura 5.2 aparecen el resto de los materiales. Ninguna de las condiciones de síntesis estudiadas, ya sea la relación de metales o la concentración de los precursores, pareció tener influencia en la posición o intensidad de los picos de los difractogramas. La posición del pico correspondiente a la reflexión de la cara (003) con un valor de 2θ en torno a 10° indica que el espacio entre las láminas está ocupado por aniones nitrato [22].

Como era de esperar, la calcinación de los LDH dio lugar a los óxidos mixtos correspondientes. En el caso de NiM410, el difractograma indica solamente la presencia de NiO, con sus bandas de difracción características a valores de 2θ de 37.2, 43.3, 63.1, 75.6 y 79.4 grados, que pueden ser atribuidas a las caras (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente (JPCDS-78-0423) [14]. Por otra parte, el tratamiento térmico de los materiales LDH basados en Co resultó en el cambio del difractograma correspondiente al material laminar inicial a uno de tipo espinela, típico del Co_3O_4 (JCPDS-74-2120) [45]. Dado que el análisis mediante PXRD no aporta información acerca de las fases de Ti y Al tras la calcinación, se puede asumir que estos elementos están presentes en el material en forma de óxidos amorfos, que probablemente contengan también Ni o Co según el caso.

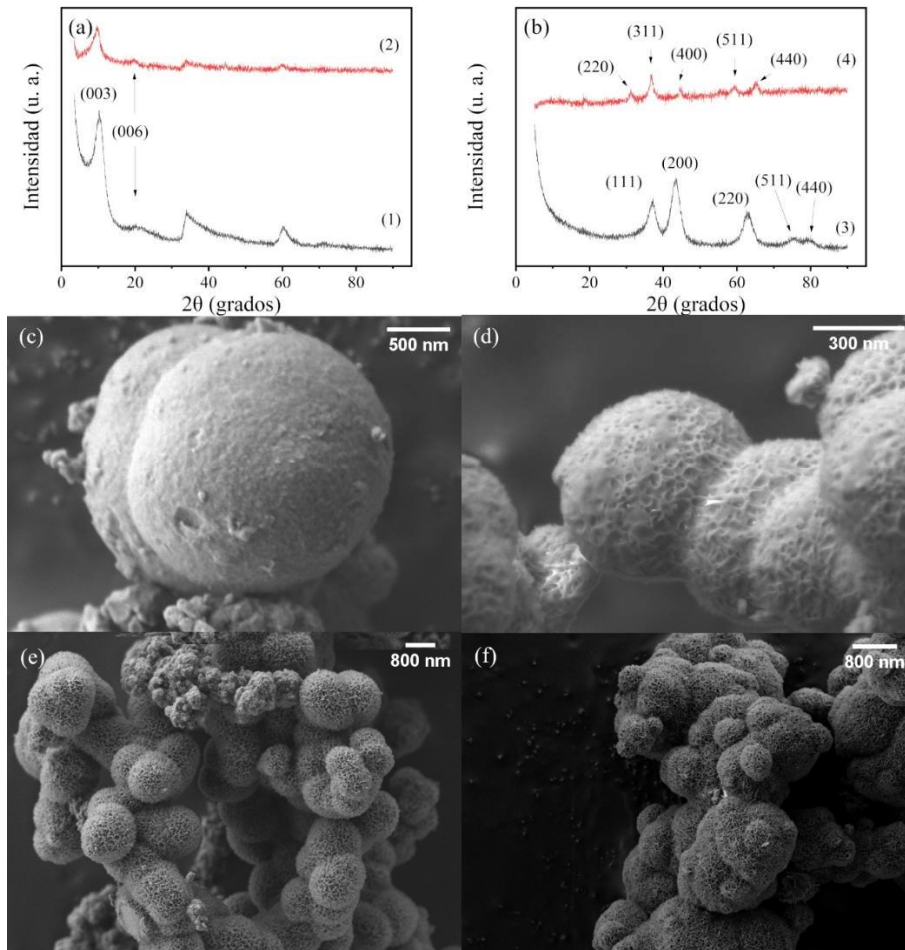


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X (a-b) para los materiales NiL410 (1), CoL21 (2), NiM410 (3) y CoM210 (4). Imágenes obtenidas mediante la técnica FESEM del material NiL410 tras 2 (c), 5 (d) y 24 h (e) de síntesis. Imagen FESEM del material CoM210 (f).

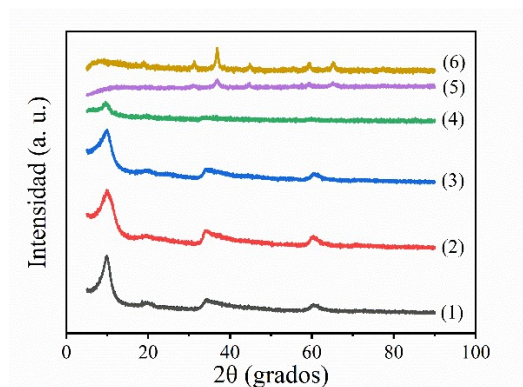


Figura 5.2. Patrones de difracción de rayos X de los materiales NiL41 (1), NiL420 (2), NiL210 (3), CoL210 (4), CoM21 (5) y CoM410 (6).

La morfología de los materiales preparados tras la síntesis fue observada mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, de sus siglas en inglés). La Figura 5.1 muestra una selección de las imágenes de algunas muestras, mientras que la Figura 5.3 contiene un catálogo de imágenes más completo. Como puede verse en todas estas Figuras, la característica más reconocible es la presencia de partículas esféricas constituidas por láminas 2D distribuidas radialmente respecto del centro de la esfera. La concentración de los reactivos durante la síntesis influye en la densidad de estas láminas, que se vuelven más compactas y densas a medida que la concentración de los precursores aumenta.

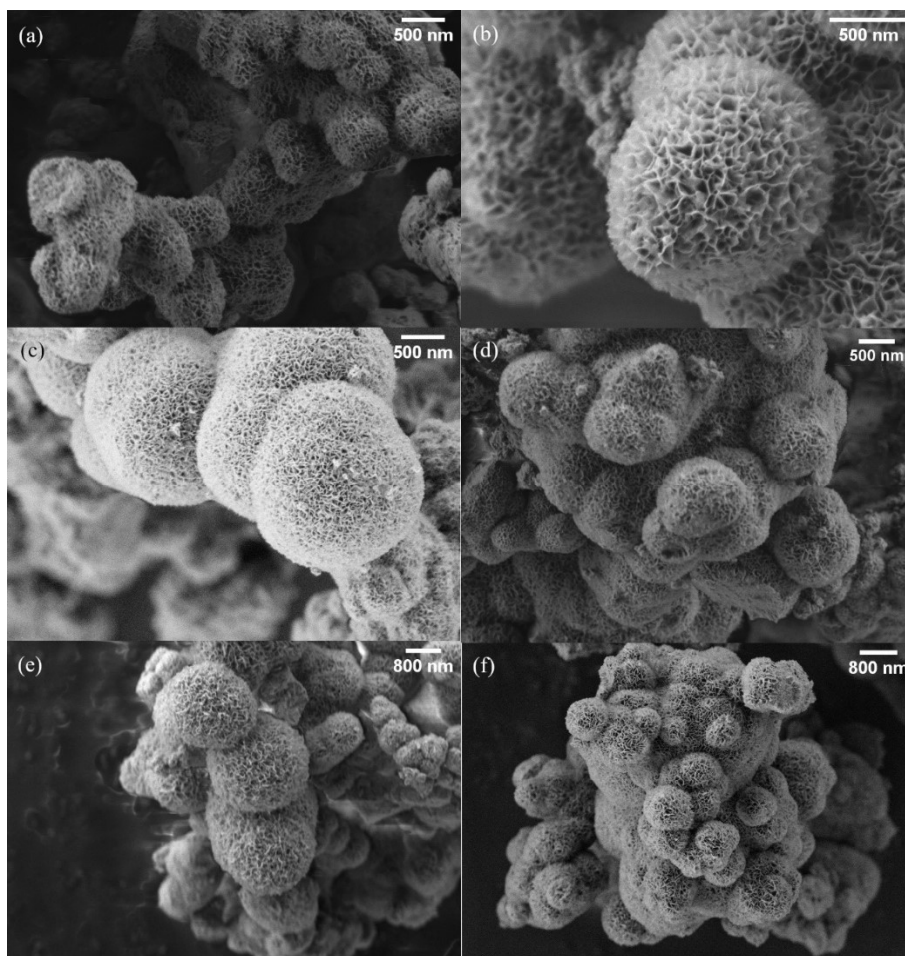


Figura 5.3. Imágenes FESEM de los materiales NiL41 (a), NiL410 (b), NiL420 (c), NiL210 (d), CoL21 (e) y CoL210 (f). La influencia de la concentración de los precursores en la morfología puede observarse en las Figuras 5.3.a-c.

Con el objetivo de establecer el origen de esta geometría esférica, se tomaron imágenes a varios tiempos de síntesis tras la mezcla de los reactivos. De esta manera, se observó que las primeras partículas que aparecían a tiempos cortos de síntesis (2 h) contenían casi

exclusivamente Ti, sin tener un porcentaje significativo de los otros metales. Por tanto, se propuso que el complejo de Ti-lactato usado como precursor durante la síntesis precipita en cuanto entra en contacto con el medio de reacción. Empezando con esta etapa inicial de precipitación, una segunda etapa corresponde al crecimiento del material LDH usando los cationes M^{II} y Al^{III} presentes en la disolución, y movilizand los átomos de Ti^{IV} provenientes de las partículas que se forman en la fase inicial de la síntesis. La Figura 5.1 recoge imágenes que muestran este crecimiento en dos etapas de los materiales LDH, mientras que la Tabla 5.2 presenta el análisis elemental mediante EDX donde se muestra la composición de los núcleos que aparecen inicialmente en la mezcla de reacción. La morfología característica y el empaquetamiento poco denso de las láminas de hidróxidos de los LDH formados en metanol son responsables de la alta dispersabilidad de estos materiales en medios líquidos.

Tabla 5.3. Porcentaje de los elementos metálicos en el material NiL410 medido a diferentes tiempos de síntesis.

Duración de la síntesis (h)	Ni (%)	Ti (%)	Al (%)
2	2.3	89.9	7.8
5	79.5	6.6	13.9
24	76.7	10.3	13.0

La calcinación de los LDH preservó la forma esférica y la morfología 2D de las láminas que la constituyen, aunque con una pequeña contracción del diámetro de las partículas esféricas. Las Figuras 5.1 y 5.4 muestran algunas imágenes de FESEM de los óxidos mixtos resultantes tras la calcinación de los precursores LDH.

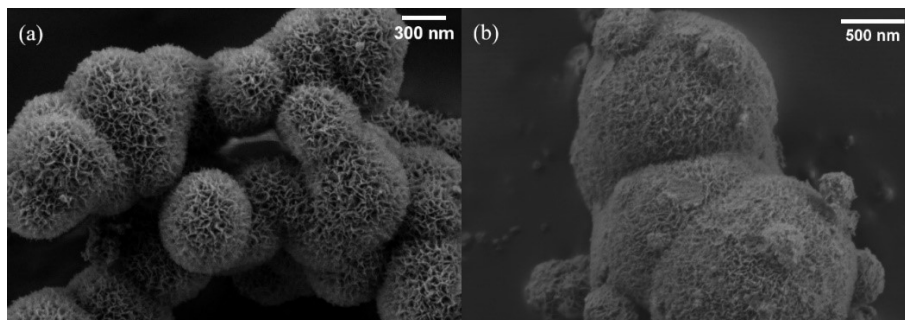


Figura 5.4. Imágenes de FESEM de los materiales NiM410 (a) y CoM21 (b). La concentración de los precursores en la síntesis también tiene influencia en la morfología, como se ha visto para los materiales LDH. La morfología se mantiene tras el proceso de calcinación.

Otras observaciones que se llevaron a cabo para entender la estructura y morfología de los materiales estudiados en el presente Capítulo fue la aplicación de cortes transversales de las esferas mediante un equipo de rayos de iones Ga focalizados (FIB, de sus siglas en inglés). La Figura 5.5 presenta imágenes tomadas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés). En la imagen se puede observar que en algunas partículas aún existe un núcleo residual que proviene de las partículas de lactato de Ti que se generan durante la primera etapa del proceso de síntesis. En cambio, se

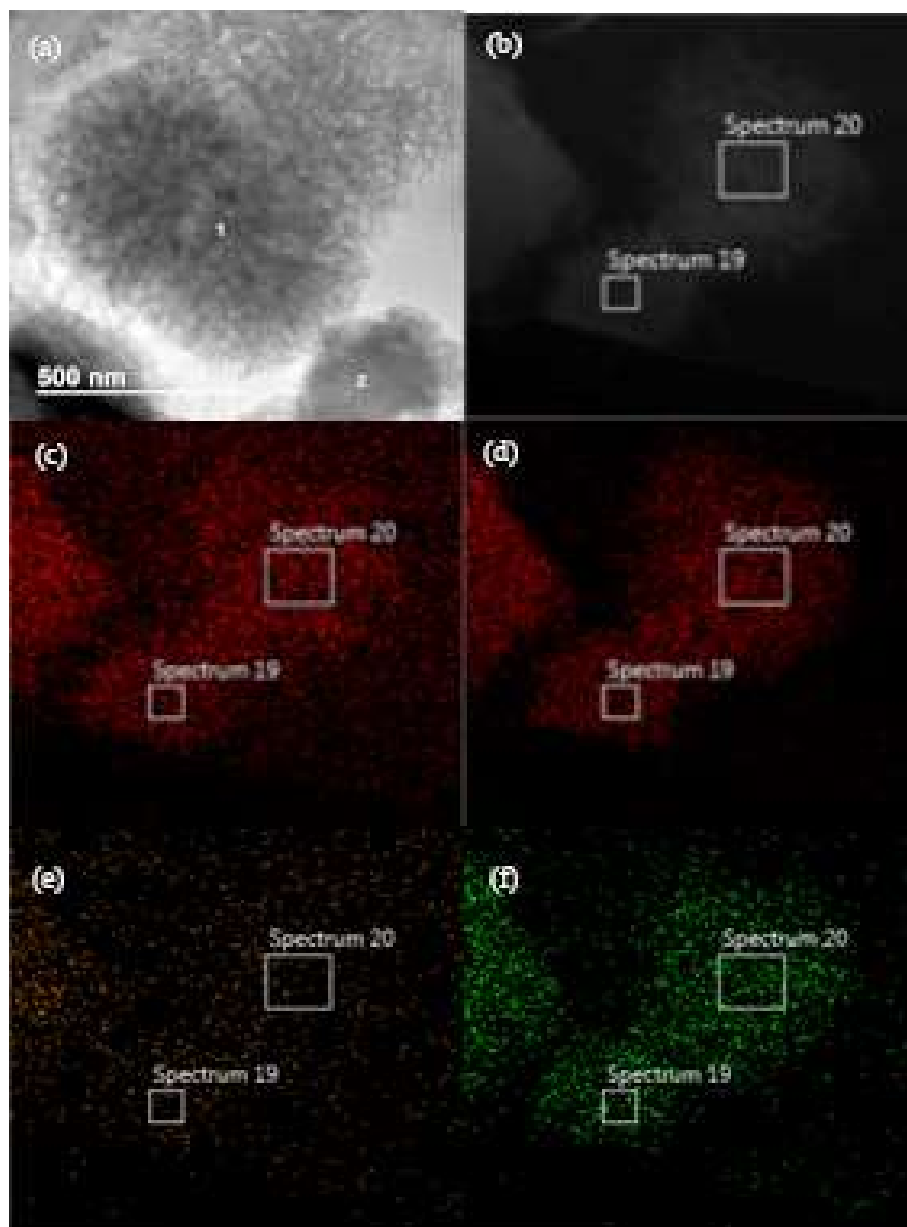
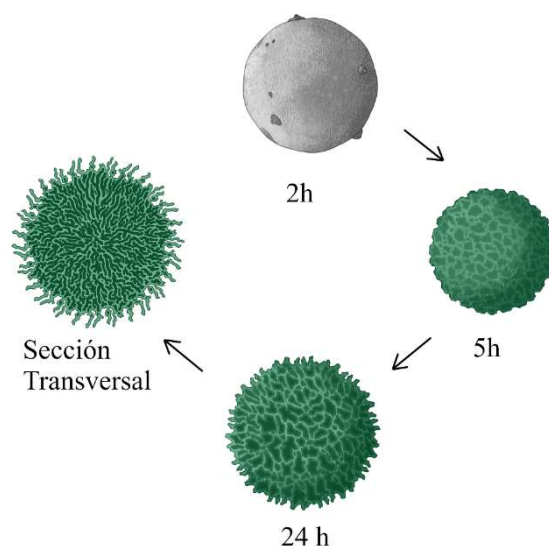


Figura 5.5. Imagen de TEM de las secciones transversales efectuadas en el material CoL21 (a). Mapas elementales de las secciones transversales del material CoL21 mostrando la imagen de STEM (a), y la distribución elemental del O (c), Co (d), Ti (e) y Al (f).

observó que en otras partículas el núcleo inicial de Ti ha desaparecido completamente, y la partícula está constituida únicamente por la aglomeración de láminas en disposición radial y con la composición correspondiente al sólido LDH.

La Figura 5.5 también presenta los mapas elementales de los distintos elementos determinados por la técnica de EDX para las partículas en las que no se observa núcleo residual de Ti. En estas imágenes se observa una distribución homogénea de los tres elementos metálicos, en concordancia con los resultados de PXRD, que muestran la formación de una fase cristalina de LDH. El Esquema 5.2 ilustra un posible mecanismo que explicaría la formación de la morfología esférica de los materiales LDH y MO que han sido sintetizados.



Esquema 2. Posible mecanismo de crecimiento de los materiales LDH preparados.

Los elementos presentes en el material y la composición química de la superficie fueron determinados mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés) y los resultados concordaron con los datos obtenidos mediante EDX. La Figura 5.6 muestra los espectros de barrido de los mejores materiales del estudio, mientras que las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9 contienen los espectros de alta resolución de los elementos. En el caso del material NiL410, el espectro de alta resolución del orbital Ni 2p presenta dos bandas debidas al acoplamiento spin-órbita asignables a los orbitales Ni $2p_{3/2}$ y Ni $2p_{1/2}$, acompañados de sus correspondientes señales satélite. El espectro del Ni $2p_{3/2}$ contiene una sola componente con energía de enlace de 856.5 eV, atribuible al Ni^{II} [46]. El espectro del Ti presenta muy baja intensidad, pero puede reconocerse en el dos señales debidas al acoplamiento spin-órbita, con la banda correspondiente al orbital Ti $2p_{3/2}$ apareciendo a 460.4 eV, y que puede ajustarse a una única componente asignable al Ti^{IV} [47]. La baja intensidad del espectro del orbital Ti 2p podría deberse al hecho de que este elemento no es tan abundante como los demás en la superficie de las partículas esféricas, lo que concuerda con la propuesta realizada anteriormente sobre el modo de formación y crecimiento de las partículas. Según esta hipótesis, el Ti sufre una precipitación inmediata al comienzo de la síntesis formando el núcleo sobre el que crecerán las láminas de LDH y aportando desde ese núcleo los átomos de Ti para la formación de dichas láminas.

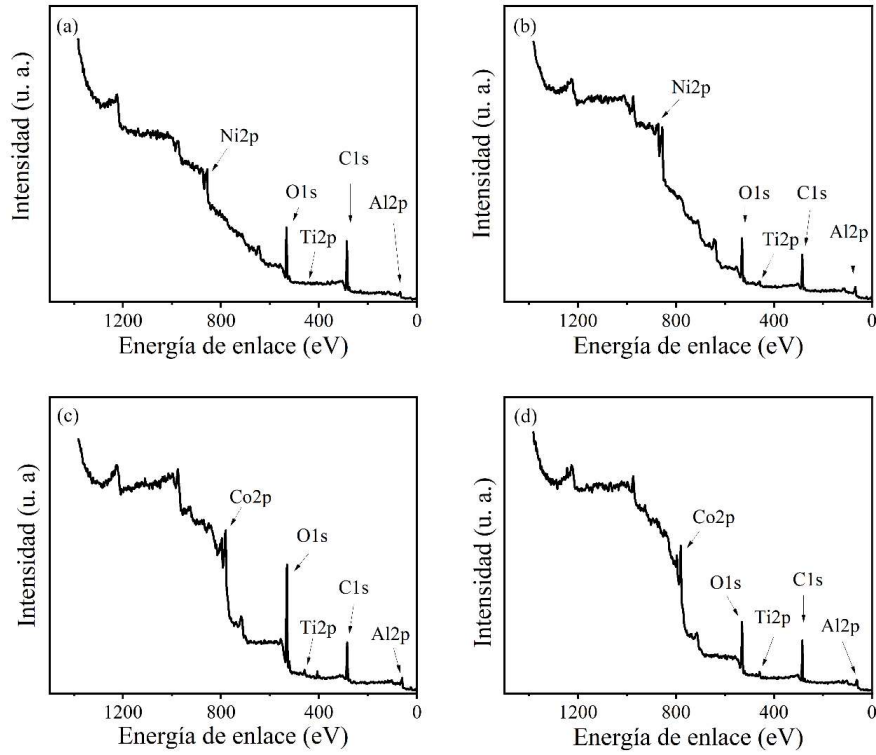


Figura 5.6. Espectro de barrido de XPS de los materiales NiL410 (a), NiM410 (b), CoL21 (c) y CoM210 (d).

En cuanto a los materiales basados en Co, los análisis de XPS indican la presencia de los elementos esperados. Para el espectro del orbital Co 2p, las componentes presentes y las energías de enlace concuerdan con las que aparecen en la literatura para el $\text{Co}(\text{OH})_2$ (CoL21, Figura 5.8) y el Co_3O_4 (CoM210, Figura 5.7), respectivamente [46].

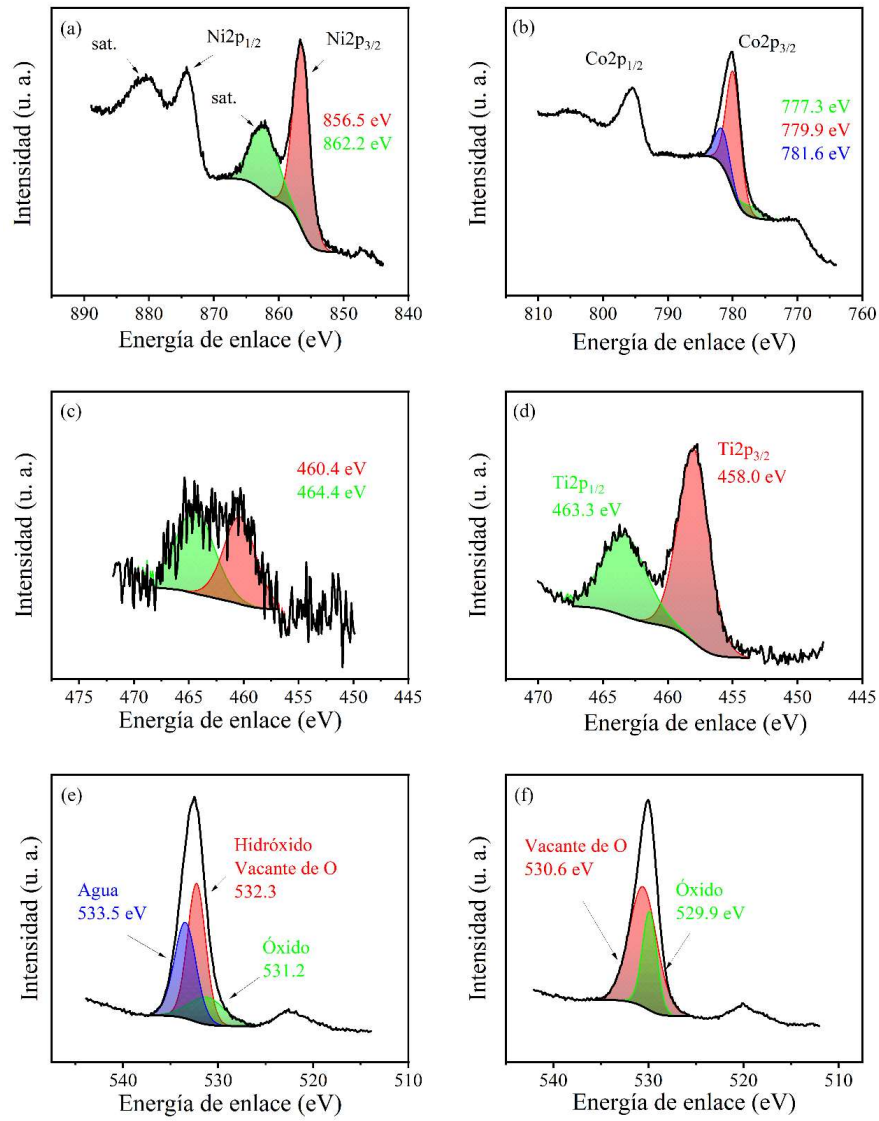


Figura 5.7. Espectros de XPS de alta resolución de los materiales NiL410: Ni 2p (a), Ti 2p (c) y O 1s (e); y CoM210: Co 2p (b), Ti 2p (d) y O 1s (f).

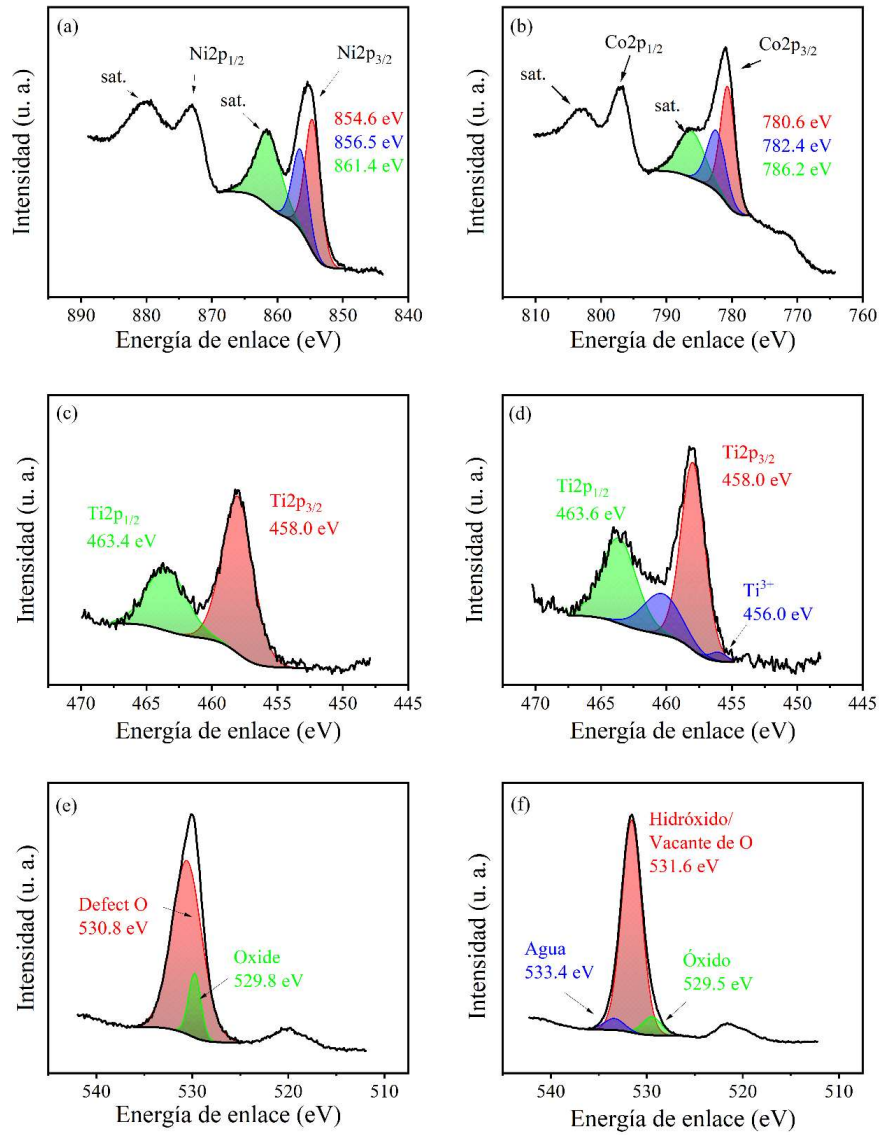


Figura 5.8. Espectros de XPS de alta resolución de los materiales NiM410: Ni 2p (a), Ti 2p (c) y O 1s (e); y CoL21: Co 2p (b), Ti 2p (d) y O 1s (f).

El espectro de alta resolución del Ti es más intenso en los materiales que contienen Co con respecto a los que incluyen Ni, y la deconvolución del espectro indica la presencia de una componente de Ti^{IV} a 458.0 eV acompañada, en el caso de CoL21, de una pequeña (5 %) componente a 456.0 eV debida a la presencia de Ti^{III} residual [37]. El análisis mediante XPS de las otras muestras preparadas exhiben características similares a las comentadas para NiL410 y CoM210. La Figura 5.8 presenta algunos ejemplos de datos de XPS de estos materiales. Los espectros de XPS del orbital Al 2p de todos los materiales estudiados en el presente Capítulo muestran como cabía esperar las características típicas de un espectro de Al^{III} , como puede verse en la Figura 5.9.

El análisis de los espectros de alta resolución del orbital O 1s de los materiales LDH y los óxidos mixtos correspondientes aportan una información relevante. En los materiales LDH, conteniendo Ni o Co, la componente principal (más del 80 %) aparece en torno a 531-532 eV y corresponde a los grupos -OH, en concordancia con la estructura de hidróxido del material. Tras la calcinación y formación de los óxidos mixtos el pico debido al hidróxido desaparece y las dos componentes que aparecen a 529.9 y 530.7 eV concuerdan con las energías de enlace esperadas para el oxígeno en red de un óxido metálico y las posiciones vacantes de oxígeno, respectivamente [48]. El hecho de que la componente correspondiente a las posiciones vacantes de oxígeno sea mucho mayor en el caso de NiM410 (86.8 %) con respecto a CoM210 (69.9 %) concuerda con la mayor área superficial específica medida

para el material NiM410, y podría indicar una mayor densidad de defectos en la estructura de este material.

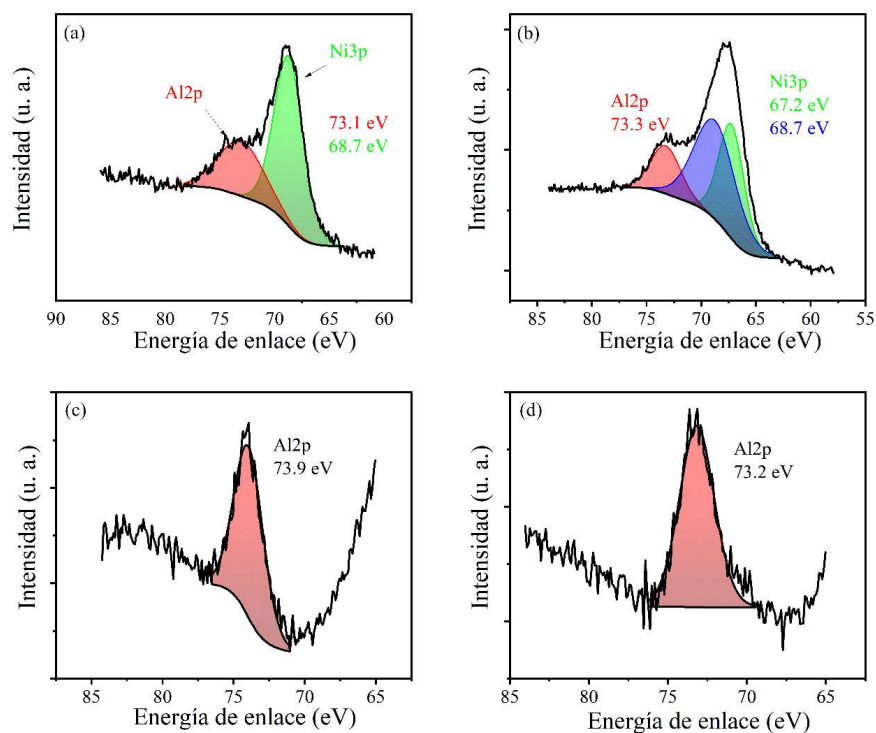


Figura 5.9. Espectros de XPS de alta resolución del pico Al 2p en los materiales NiL410 (a), NiM410 (b), CoL21 (c) y CoM210 (d)

Cuando se estudia la actividad fotocatalítica de un material, la espectroscopía por reflectancia difusa de UV-Visible (DRS, de sus siglas en inglés) es una de las técnicas de caracterización que aporta más información acerca del comportamiento de los sólidos. La Figura 5.10 muestra los espectros de absorción UV-Visible de cuatro de las muestras estudiadas. Como puede verse esa Figura, la absorción de luz

se incrementa tras la calcinación, siendo más intensa para los óxidos mixtos. Particularmente, en el caso del material CoM210 (un sólido negro), en comparación con el resto de los materiales, el espectro de absorción se extiende a lo largo de toda la región en el rango 200-800 nm.

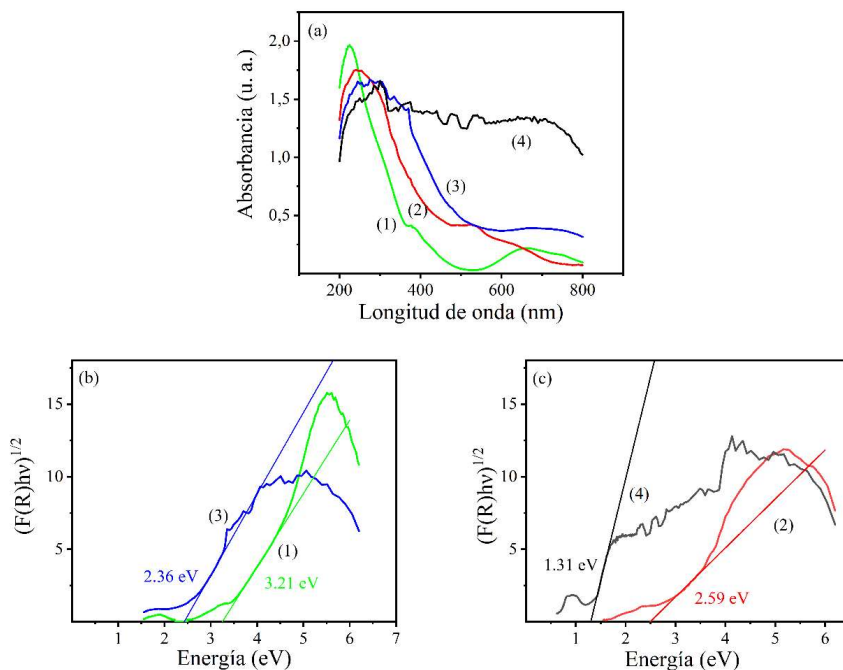


Figura 5.10. Espectros de DRS de UV-Visible (a) y gráficos de Tauc incluyendo los anchos de banda ópticos estimados (b-c) para los mejores fotocatalizadores del presente estudio. Los materiales presentados son NiL410 (1), CoL21 (2), NiM410 (3) y CoM210 (4).

Cuando se registra el espectro de absorción en la región del infrarrojo cercano (NIR, de sus siglas en inglés) del material CoM210,

se observa que la absorbancia decae abruptamente en torno a 850 nm. Los anchos de banda ópticos de los sólidos fueron determinados a partir de los gráficos de Tauc, considerando los materiales como semiconductores indirectos. Para las muestras preparadas usando concentraciones de precursores más altas se obtuvieron espectros de absorción similares, con valores de ancho de banda óptico prácticamente coincidentes, aunque con menor intensidad de absorción (véase la Figura 5.11).

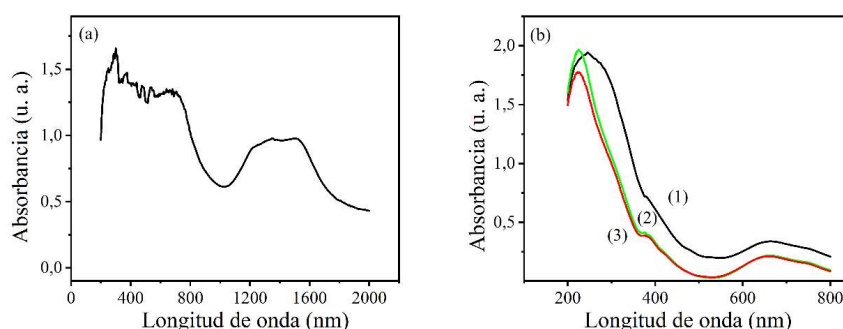


Figura 5.11. Espectro de DRS UV-Visible-NIR del material CoM210 (a). Espectros de DRS UV-Visible de los materiales NiL41 (1), NiL410 (2) y NiL420 (3).

5.3.2. Actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2

Los estudios fotocatalíticos del presente Capítulo se llevaron a cabo en un reactor cerrado de cuarzo (volumen 52 ml) con válvulas de entrada y salida. Se suspendieron cantidades optimizadas de fotocatalizador en una mezcla de acetonitrilo (12 ml), agua (4 ml) como dador de protones y trietanolamina (TEOA, 4 ml) como dador de electrones. La mezcla se mantuvo en baño de ultrasonidos durante 15

min y después se añadió a la suspensión $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ hasta alcanzar una concentración de 0.44 M. El sistema se purgó con CO_2 hasta saturar la fase líquida. Durante los ensayos, el reactor se irradió por la parte superior con un simulador solar operando a 100 mW/cm^2 , mientras que se mantenía la temperatura constante a 50°C . Experimentos de control llevados a cabo en oscuridad, o en ausencia de cualquiera de los tres componentes, a saber, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, TEOA o CO_2 , no dio lugar a la formación en la fase gaseosa de cantidades significativas de productos de reducción del CO_2 . Por tanto, se concluyó que la irradiación con luz solar, el CO_2 , el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y la TEOA son agentes necesarios para observar evolución de productos.

La Figura 5.12 muestra los resultados obtenidos en la reacción fotocatalítica tras 1 h de irradiación para la serie de materiales LDH y óxidos mixtos que contenían Ni en su composición, utilizando $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ como fotosensibilizador y TEOA como dador de electrones. Como puede verse, en estos experimentos se observó la evolución de CH_4 acompañado de pequeñas cantidades de H_2 y CO .

Otros experimentos similares, en los cuales se emplearon los materiales basados en Co como fotocatalizadores dieron una selectividad diferente, siendo CO el producto mayoritario de la reducción del CO_2 , acompañado de cantidades similares de H_2 . De hecho, la distribución de productos obtenida para los materiales que contenían Co es similar a la obtenida para $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y TEOA en ausencia de materiales LDH u óxidos mixtos, aunque la producción se

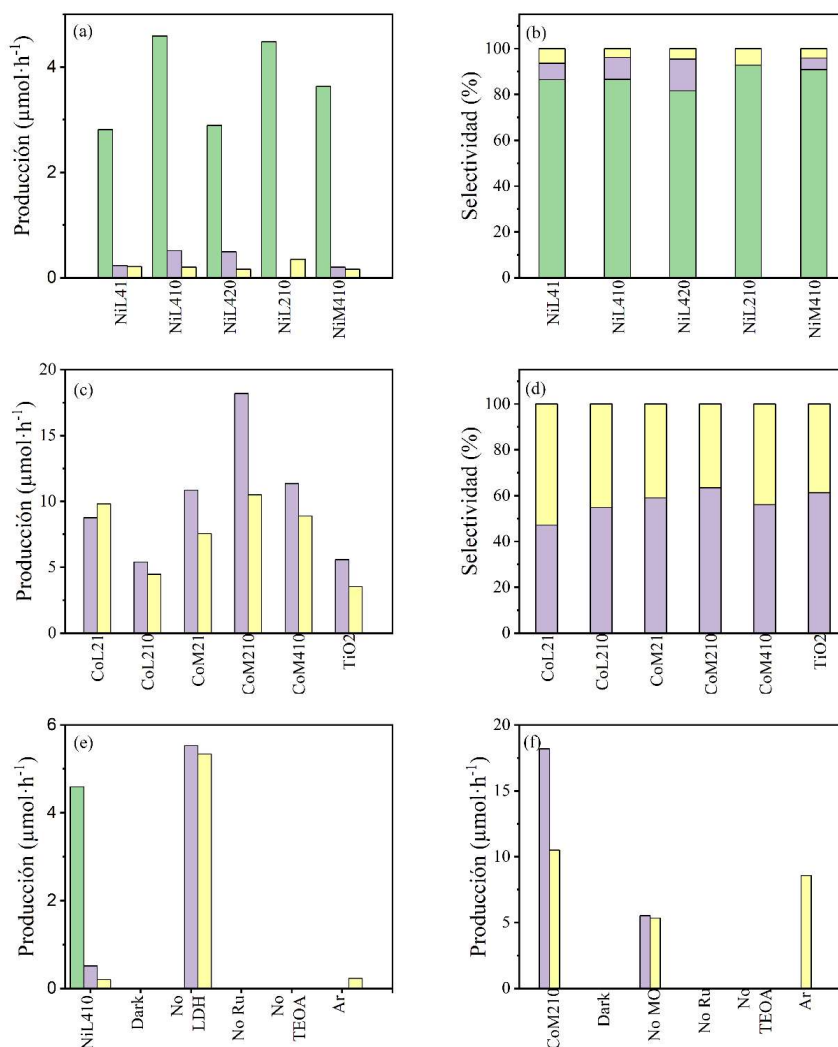


Figura 5.12. Evolución de productos (a, c) y selectividad (b, d) para la reducción fotocatalítica de CO₂ sobre varios materiales basados en Ni (a-b) y Co (c-d). Experimentos de control para los materiales NiL410 (e) y CoM210 (f), respectivamente. Los productos generados fueron CH₄ (verde), CO (violeta) y H₂ (amarillo). Condiciones de reacción: 20 ml de una mezcla CH₃CN:H₂O:TEOA 3:1:1, 3 mg (NiLDH410) o 1 mg (CoMO210) como fotocatalizador, 6.6 mg Ru(bpy)₃Cl₂, temperatura: 50 °C, irradiación con luz solar simulada (filtro AM 1.5G, 100 mW/cm²).

ve incrementada en un factor de 3 cuando el material CoMO210 está presente en el reactor. La optimización de las cantidades de fotocatalizador en el sistema muestra que la concentración óptima es 0.15 mg/ml en el caso de los materiales que contienen Ni y de 0.05 mg/ml en el caso de los basados en Co, tal y como se presenta en la Figura 5.13.

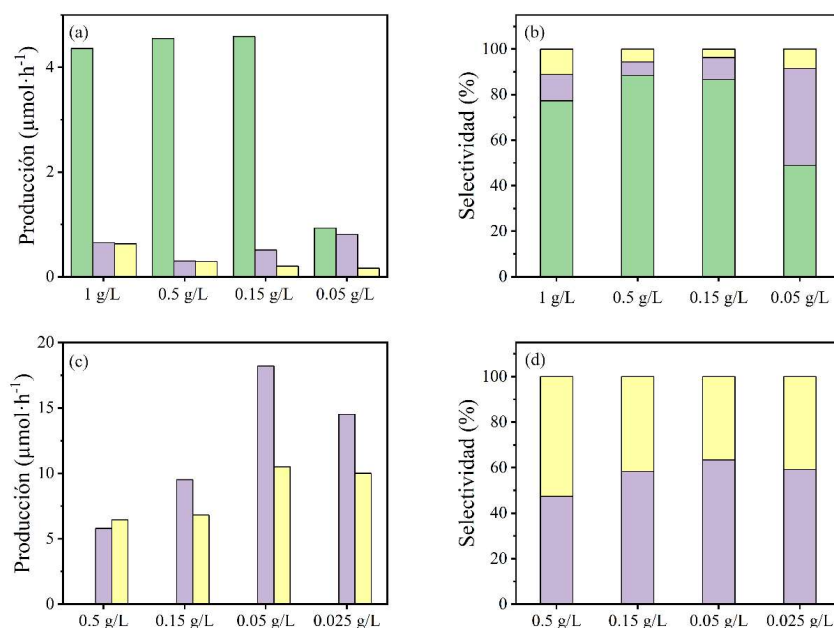


Figura 5.13. Evolución de productos y selectividad para la reducción fotocatalítica de CO₂ utilizando diferentes concentraciones de catalizador sobre NiL410 (a-b) y CoM210 (c-d). Los productos generados fueron CH₄ (verde), CO (violeta) y H₂ (amarillo). Condiciones de reacción: 20 ml de una disolución de CH₃CN:H₂O:TEOA 3:1:1, diferentes cantidades de fotocatalizador, 6.6 mg de Ru(bpy)₃Cl₂, temperatura: 50 °C, irradiación con luz solar simulada (filtro AM 1.5G, 100 mW/cm²).

De los datos mostrados en la Figura 5.12 se puede deducir que en el caso de los fotocatalizadores basados en Ni, la eficiencia depende de una serie de parámetros, incluyendo la concentración de los precursores en la síntesis, que origina densidades diferentes de las láminas en las esferas, y la relación atómica de los cationes Ni:Ti:Al. De esta manera, el fotocatalizador más eficiente resultó ser NiL410, preparado a una concentración 10 veces mayor con una proporción Ni:Ti:Al de 4:0.5:0.5. Curiosamente, la calcinación del LDH para formar el correspondiente material derivado resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica, aunque la selectividad hacia CH₄ se mantiene. Resulta interesante comentar en este punto que no se genera CH₄ en el experimento control en el que el complejo Ru(bpy)₃²⁺ se usa como fotocatalizador homogéneo para la reducción de CO₂ en ausencia de ningún otro material inorgánico de Ni o Co.

Como se ha comentado anteriormente, en comparación con los materiales que contenían Ni, la principal diferencia de la serie de materiales de Co es la naturaleza de los fotoproductos formados en el proceso. En presencia de cualquiera de los materiales de Co, no se forma CH₄, mientras que CO y H₂ son producidos simultáneamente en proporción similar. También se estudió la influencia de los distintos parámetros de síntesis en la actividad fotocatalítica de los materiales que contenían Co, observándose tendencias diferentes con respecto a los fotocatalizadores de Ni. En el caso de los LDH de Co, un incremento en la concentración de los precursores durante la síntesis, que resulta en un empaquetamiento más denso de las láminas, causa una disminución

de la actividad fotocatalítica. De manera contraria a la serie de Ni, la calcinación de los LDH da lugar a óxidos mixtos que son más activos que sus precursores LDH. La relación atómica Co:Ti:Al también influye en la actividad fotocatalítica, siendo el material más activo CoM210, obtenido tras la calcinación de CoL210, cuya síntesis se llevó a cabo con una concentración de precursores aumentada 10 veces. Para los materiales calcinados, la proporción Co:Ti:Al óptima resultó ser 2:0.5:0.5.

Debido a que el Ti es un elemento presente en todos los materiales evaluados en el presente capítulo, se comparó la actividad catalítica de los LDH y sus correspondientes derivados por calcinación con la de una muestra comercial de TiO_2 en las mismas condiciones experimentales. Los resultados se presentan también en la Figura 5.12. En este caso, la utilización de TiO_2 dio lugar a cantidades similares de H_2 y CO. Sin embargo, la eficacia es 3 veces menor cuando se compara con el material CoM210 y similar a los productos obtenidos usando sólo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y TEOA sin ningún otro cocatalizador. Esta comparación ilustra de nuevo las ventajas del uso de los LDH y los materiales derivados en este tipo de sistemas fotocatalíticos.

Para confirmar que la fuente del CO y CH_4 obtenidos en los ensayos fotocatalíticos es el CO_2 introducido en el reactor, se llevaron a cabo experimentos de marcado isotópico con ^{13}C utilizando los mejores fotocatalizadores. La Figura 5.14 presenta el espectro de masas del $^{13}\text{CH}_4$ formado irradiando $^{13}\text{CO}_2$ en presencia del material NiL410.

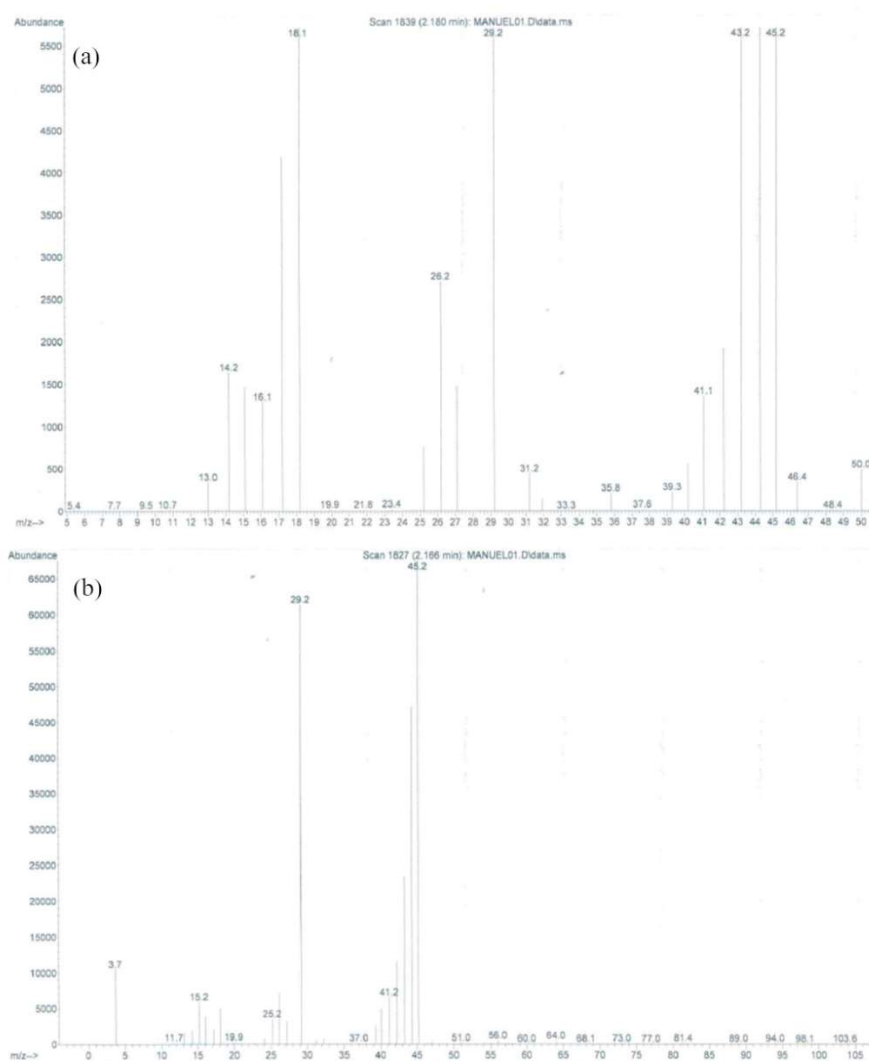


Figura 5.14. Espectros de masas obtenidos para la reducción fotocatalítica de $^{13}\text{CO}_2$ empleando los materiales NiL410 (a) y CoM210 (b). Condiciones de reacción: 20 ml de una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{TEOA}$ 3:1:1, 3 mg (NiLDH410) o 1 mg (CoMO210) como fotocatalizador, 6.6 mg $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, temperatura: 50 °C, irradiación con luz solar simulada (filtro AM 1.5G, 100 mW/cm^2).

En el caso del material NiL410, se registró la presencia de un pico en el espectro de masas a m/z 17 con mayor intensidad que la esperada para la fragmentación del agua. De forma análoga, los espectros de masas permitieron apoyar la formación de ^{13}CO a partir de $^{13}\text{CO}_2$ irradiando en presencia de CoM210. La estabilidad de NiL410 y CoM210 en las condiciones de irradiación se confirmó llevando a cabo tres usos consecutivos de la misma muestra. Después de cada uso, el catalizador se recuperó por centrifugación, se lavó dos veces con agua milliQ y se suspendió en disoluciones nuevas de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y TEOA. Los resultados en estos reusos se presentan en la Figura 5.15.

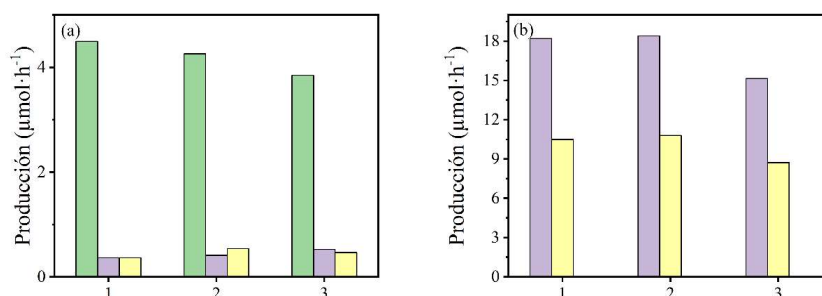


Figura 5.15. Evolución de productos en la reducción fotocatalítica de CO_2 tras tres reusos consecutivos de los materiales NiL410 (a) y CoM210 (b). Los productos generados fueron CH_4 (verde), CO (violeta) y H_2 (amarillo). Condiciones de reacción: 20 ml de una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{TEOA}$ 3:1:1, 3 mg (NiLDH410) o 1 mg (CoMO210) como fotocatalizador, 6.6 mg $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, temperatura: 50 °C, irradiación con luz solar simulada (filtro AM 1.5G, 100 mW/cm^2).

Para el material NiL410 se observó una disminución gradual de la producción de CH_4 tras cada reuso. Sin embargo, esta disminución

ligera de la actividad podría deberse a la pérdida de pequeñas cantidades de catalizador durante el proceso de recuperación entre dos reacciones consecutivas. También se observó una tendencia similar en el caso de CoM210.

Con el objetivo de situar la actividad fotocatalítica obtenida con los materiales NiL410 y CoM210 en un contexto más amplio del estado del arte, las Tablas 5.3 y 5.4 ofrecen una comparación de los resultados presentados en este Capítulo con los descritos anteriormente en la literatura para la misma reacción. Como puede verse en esas Tablas, los resultados obtenidos para la formación de CH_4 usando el material NiL410 son los mejores alcanzados hasta el momento en estas condiciones. Particularmente notable es que el producto formado con los materiales de NiLDH sea predominantemente CH_4 . Es necesario puntualizar que CO, en lugar de CH_4 , es el producto comúnmente observado cuando se usa $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ como fotosensibilizador y TEOA como dador de electrones [32,49].

En el caso del material CoM210, para el cual CO es el producto principal, los resultados de actividad sitúan este material entre los fotocatalizadores más eficientes, aunque su actividad es menor que la del material ZnCo-LDH previamente descrito [27]. En cualquier caso, se deben tener en cuenta las condiciones en las que se realizan los ensayos fotocatalíticos a la hora de comparar los resultados de la bibliografía con los obtenidos en el presente Capítulo, ya que existen notables diferencias en las condiciones experimentales y éstas pueden influir en gran medida en la actividad fotocatalítica.

Tabla 5.3. Estado del arte para la producción fotocatalítica de CH₄ a partir de CO₂ usando luz solar o visible.

MATERIAL	Prod. CH₄ (μmol/h)	Selectividad (%)	A. Q. Y. (%)	Condiciones	Ref.
Nanojaulas huecas de NiCo-LDH	2.8	62.7	Sin datos	Lámpara de Xe (300 W, >400 nm) Catalizador (0.5 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1.8 bar	[50]
NiMn-LDH ultrafino	1.6	92.3	0.32 (550 nm)	Lámpara de Xe (300 W, >400 nm) Catalizador (1 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1.8 bar	[31]
NiVAl-LDH	2.17	78.9	Sin datos	Lámpara de Xe (300 W, >400 nm) Catalizador (1 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1.8 bar	[26]

NiAl-LDH ultrafino	1.03	70.3	4.13 (470 nm)	Lámpara de Xe (300 W) Catalizador (1 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1.8 bar	[34]
NiFe-LDH ultrafino	1.53	81.8	Sin datos	Lámpara de Xe (300 W, >400 nm) Catalizador (1 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1.8 bar	[21]
NiTiAl-LDH	2.96	86	Sin datos	Solar (AM 1.5G, 100 mW/cm ²) Catalizador (1 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 0.5 bar	Capítulo 3
NiL410	4.59	86.6	1.95 (405 nm)	Solar (AM 1.5G, 100 mW/cm ²) Catalizador (0.15 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 0.5 bar	Presente Capítulo

Tabla 5.4. Estado del arte para la producción fotocatalítica de CO a partir de CO₂ usando luz solar o visible.

MATERIAL	Prod. CO ($\mu\text{mol/h}$)	Selectividad (%)	A. Q. Y. (%)	Condiciones	Ref.
ZnCo-LDH hueco	134.2	76.9	6.76 (450 nm)	Lámpara de Xe (>420 nm) Catalizador (0.01 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (1 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1 bar	[27]
Cu ₂ S/ROH- NiCo ₂ O ₃	21.3	72	1.01 (400 nm)	Lámpara de Xe (>400 nm) Catalizador (0.125 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.4 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1 bar	[14]
Ni-Co ₃ O ₄	44.3	Variable	3.7 (450 nm)	Lámpara de Xe (>420 nm) Catalizador (0.03 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (1.67 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1 bar	[30]

Ni(OH) ₂ /Grafeno	10.7	96	1.03 (450 nm)	Lámpara de Xe (>420 nm, 405 mW/cm ²) Catalizador (0.17 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (1.25 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, no PCO ₂ data	[32]
Ni(OH) ₂ nanojaulas	43.2	96.1	2.50 (420 nm)	Lámpara LED (100 W, 420 nm) Catalizador (0.03 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.9 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 0.8 bar	[28]
CoAl-LDH ultrafino	25.2	60.9	0.92 (420 nm)	Lámpara de Xe (400-800 nm, 500 mW/cm ²) Catalizador (1 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 1.8 bar	[33]

NiO/Co ₃ O ₄	16.15	71	No data	Lámpara de Xe (>420 nm, 1.2 W) Catalizador (0.17 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (1.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, no PCO ₂ data	[29]
Mxene/CoCo-LDH	6.3	63.9	0.92 (420 nm)	LED lamp (5 W, 400-1000 nm) Catalizador (0.08 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (1.25 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, no PCO ₂ data	[49]
CoM210	15.14	63.4	1.12 (405 nm)	Solar (AM 1.5G, 100 mW/cm ²) Catalizador (0.05 mg/ml) Ru(bpy) ₃ Cl ₂ (0.33 mg/ml) CH ₃ CN:H ₂ O:TEOA, CO ₂ 0.5 bar	Presente capítulo

Para una mejor evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales NiL410 y CoM210, se determinaron los rendimientos cuánticos aparentes (AQY, de sus siglas en inglés) respecto de los productos formados usando luz visible monocromática. La Figura 5.16 recoge los resultados obtenidos. Como puede verse, el AQY incrementa a medida que nos acercamos a la región ultravioleta, disminuyendo a longitudes de onda más largas. Se obtuvo un valor de AQY a 405 nm de aproximadamente un 2 % para el material NiL410 y un 1.1 % para CoM210. Si se considera que el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ es el responsable de la absorción de luz, y teniendo en cuenta su espectro de absorción (véase la Figura 5.17), debería observarse un AQY constante para las tres longitudes de onda estudiadas, a menos que la eficiencia de la transferencia electrónica desde el estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dependa de la energía de la longitud de onda, como parece ser el caso para ambos materiales. En otras palabras, dado que la reducción de CO_2 tiene lugar sobre el fotocatalizador, la eficacia total del proceso no depende sólo de la excitación del $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, que sería óptima a 450 nm, sino también de la transferencia de esos electrones desde el triplete del Ru a los materiales inorgánicos que, según proponemos, depende de la energía de la longitud de onda.

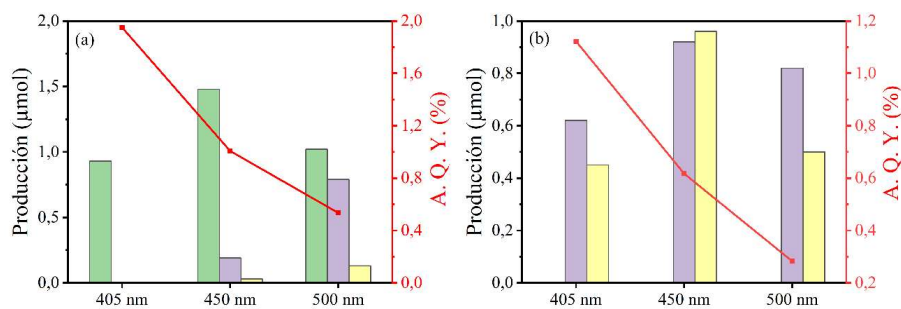


Figura 5.16. AQY obtenidos para los materiales NiL410 (a) y CoM210 (b) bajo diferentes longitudes de onda de excitación. Los productos generados fueron CH₄ (verde), CO (violeta) y H₂ (amarillo). Condiciones de reacción: 20 ml de una mezcla CH₃CN:H₂O:TEOA 3:1:1, 3 mg (NiL410) o 1 mg (CoM210) de fotocatalizador, 6.6 mg de Ru(bpy)₃Cl₂, temperatura: 50 °C. Fuente de irradiación: Lámpara de Xe PLS-SXE300E de 300 W equipada con filtros de paso de banda centrados a 365, 405 y 550 nm (13.3, 38.3 y 52.8 mW/cm², respectivamente).

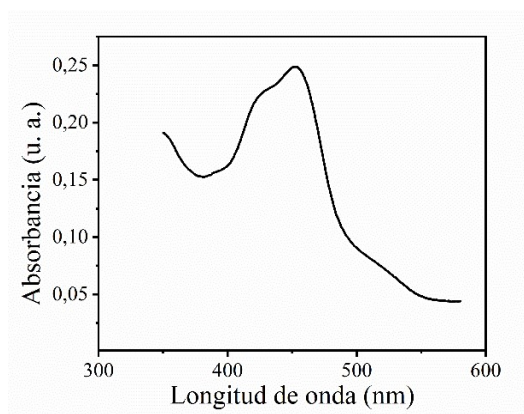


Figura 5.17. Espectro de absorción UV-Visible del complejo Ru(bpy)₃Cl₂.

A fin de demostrar la separación de cargas inducida en el fotocatalizador por la radiación luminosa se llevaron a cabo medidas de

fotocorriente. Para ello se irradió con una lámpara de Xe un electrodo de trabajo que fue preparado depositando una suspensión de los materiales en etanol sobre un vidrio transparente conductor de la electricidad de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, de sus siglas en inglés), abriendo y cerrando el obturador de la lámpara a intervalos de tiempo regulares. Los cambios en la fotocorriente al irradiar tanto con el espectro completo de la lámpara de Xe, como exclusivamente en la región del visible fueron registrados y se muestran en la Figura 5.18.

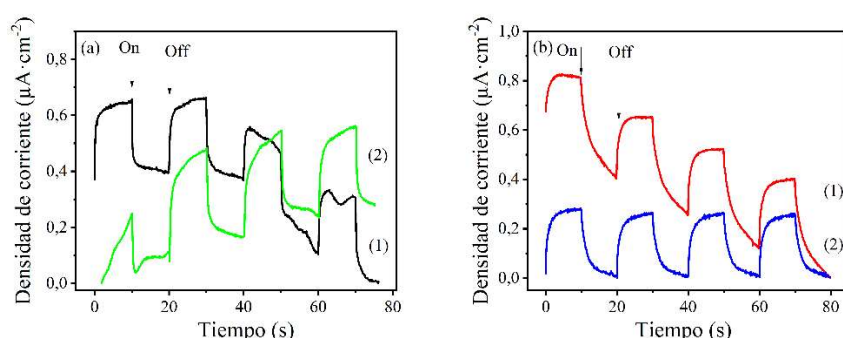


Figura 5.18. Medidas de fotocorriente para los materiales NiL410 (a) y CoM210 (b) irradiando con una lámpara de Xe de 300 W usando todo el espectro (1) y sólo la región del visible (2). Condiciones de medida: electrolito Na_2SO_4 0.1 M en agua. Celda electroquímica de un único componente, electrodo de trabajo LDH/FTO, electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de Pt. Atmósfera de N_2 . Fuente de luz: lámpara de Xe de 300 W.

Para determinar la resistencia a la transferencia de carga desde el material al electrolito se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, de sus siglas en inglés) con electrodos preparados sobre FTO como se ha indicado para las medidas

de fotocorriente para los mejores fotocatalizadores del presente Capítulo. Los gráficos de Nyquist obtenidos se muestran en la Figura 5.19.

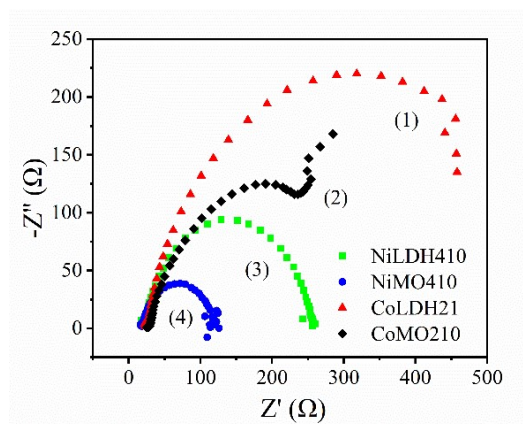


Figura 5.19. Gráficos de Nyquist de los materiales CoL21 (1), CoM210 (2), NiL410 (3) y NiM410 (4). Condiciones de medida: electrolito Na_2SO_4 0.1 M en agua. Celda electroquímica de un único componente, electrodo de trabajo LDH/FTO, electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de Pt. Atmósfera de N_2 . Rango de barrido de frecuencias 0.01 Hz-100 kHz a 1 V frente al electrodo de Ag/AgCl.

Las medidas de EIS determinaron que los materiales basados en Ni presentan una menor resistencia a la transferencia de carga comparados con los materiales análogos de Co. La mayor facilidad para la migración de cargas en el caso del material NiL410 con respecto a CoL21 concuerda con la alta selectividad hacia CH_4 cuando se usa el primero, ya que este producto requiere la transferencia de 8 electrones respecto a los 2 electrones que se necesitan transferir para la formación de CO. También se observó que dicha resistencia a la transferencia de

carga disminuye tras la calcinación y formación de los óxidos mixtos correspondientes.

Con el objetivo de proporcionar alguna información sobre el papel de los materiales preparados como cocatalizadores, presumiblemente aceptando los electrones del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, se realizaron experimentos de espectroscopía de absorción transitoria (TAS, de sus siglas en inglés), siguiendo los cambios de la señal a 360 nm. Al irradiar una disolución de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en acetonitrilo, se registraron los rasgos característicos correspondientes a la transferencia de carga intramolecular del estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, con una absorción muy intensa a 370 nm, otra banda de absorción menos intensa a 580 nm y la desaparición de la absorción del estado fundamental, que aparece como una señal negativa a 440 nm (véase la Figura 5.20).

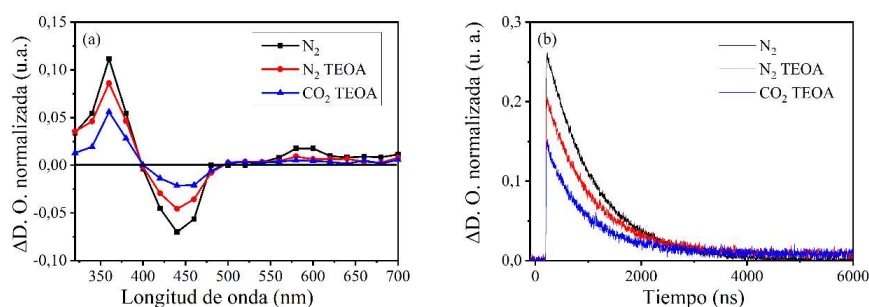


Figura 5.20. Espectros TAS del $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (a) registrados en una disolución de acetonitrilo a 1 μs tras excitación con un destello láser de longitud de onda de 450 nm en diferentes condiciones. Perfil temporal de la señal correspondiente a la especie transitoria para el complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (b) medido a 360 nm bajo diversas condiciones experimentales.

La adición de TEOA como dador de electrones disminuye la intensidad de las señales, pero sin que aparezca ninguna señal nueva en el rango UV-Visible a un μ s de retardo con respecto del destello láser.

Si además se añade a la disolución de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ el material NiL410 o CoM210, puede observarse una disminución adicional de la señal. Este atenuamiento puede interpretarse como una transferencia electrónica desde el triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ al fotocatalizador. Además, si la cubeta se satura con CO_2 en lugar de N_2 , se observa un atenuamiento aun mayor de la señal del estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, tanto en presencia de NiL410 como de CoM210. Estas medidas de absorción transitoria proporcionan una evidencia directa del atenuamiento de la señal correspondiente en el estado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en la escala de tiempos de microsegundos por los dos materiales más activos del presente Capítulo, particularmente en presencia de CO_2 . La Figura 5.21 muestra los espectros TAS de los mejores catalizadores de este estudio.

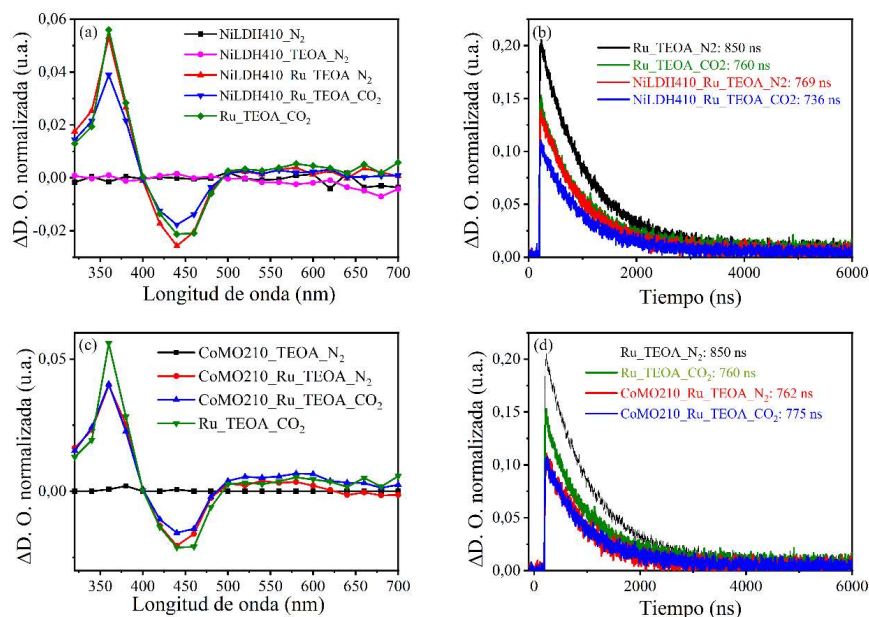


Figura 5.21. Espectros TAS (a y c) obtenidos tras la excitación de la suspensión con un láser de una longitud de onda de 450 nm. Decaimiento de la señal a una longitud de onda de 360 nm (b y d) para los materiales NiL410 (a-b) y CoM210 (c-d).

5.3.3. Diagrama de energía de bandas

La energía de las bandas de valencia y conducción de los materiales estudiados en el presente capítulo se determinó mediante una combinación de datos de UPS acerca de la energía del VBM y el ancho de banda óptico medido por reflectancia difusa. Los detalles acerca de los cálculos realizados para la obtención de los valores de energía a partir de los datos experimentales de UPS se presentan en el Capítulo 7 (Sección 7.5.4). Considerando la presencia de defectos en los materiales, se empleó la interpolación de la energía frontera de emisión electrónica en las medidas de UPS (Figura 5.22) para determinar la energía del

VBM, con un valor aproximado de 2.0 eV frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE, de sus siglas en inglés). El ancho de banda óptico se calculó representando la función de Kubelka-Munk, $(F(R)hv)^{1/n}$, frente a la energía de los fotones incidentes, y considerando a los materiales como semiconductores de transición indirecta ($n = 2$). La Tabla 5.5 presenta los valores de ancho de banda óptico calculados. De los valores de energías de banda se pueden extraer ciertas tendencias. Por ejemplo, la energía del VBM es más alta en materiales LDH con respecto a los óxidos mixtos de la misma composición. En cuanto a los potenciales del CBM, éstos son más bajos (más negativos) para los materiales que contienen Ni comparados con los basados en Co, y más bajos también para los materiales LDH con respecto a los óxidos mixtos. Con estos dos valores fue posible determinar el diagrama de energía de bandas para los LDH y óxidos mixtos estudiados en el presente Capítulo, cuyos datos se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Valores de las bandas de energía para algunas de las muestras más activas del presente Capítulo, obtenidos de los gráficos de Tauc y los espectros de UPS.

MUESTRA	E_g (eV)	VBM vs. NHE (eV)	CBM vs. NHE (eV)
NiL410	3.21	2.38	-0.83
NiM410	2.36	2.08	-0.28
CoL21	2.51	2.32	-0.19
CoM210	1.37	2.06	0.69

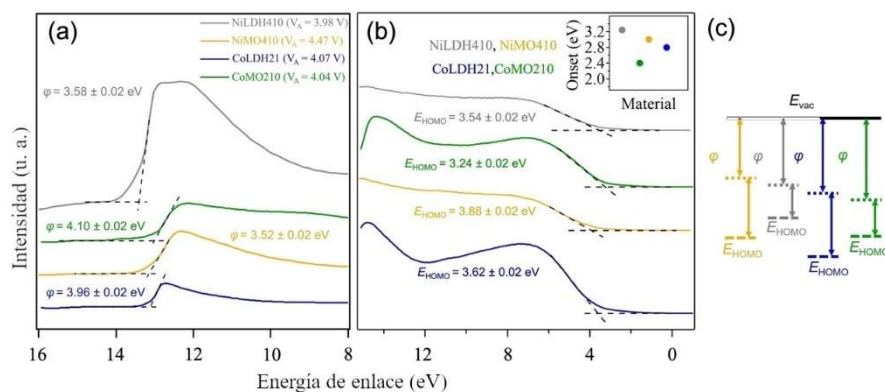
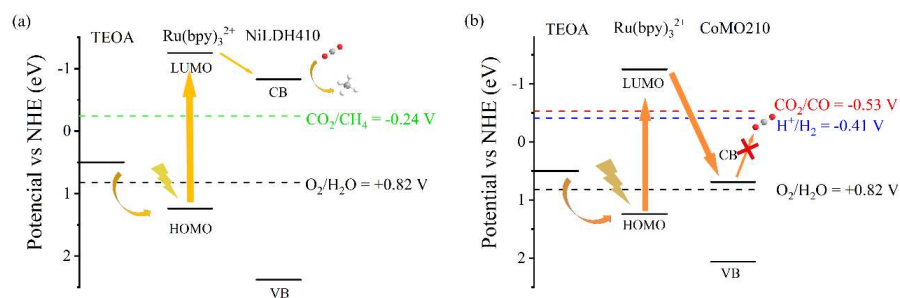


Figura 5.22. Valores de la función de trabajo ϕ (a) y la energía del HOMO (E_{HOMO}) (b) para los materiales NiL410 (gris), NiM410 (amarillo), CoL21 (azul) y CoM210 (verde), obtenidos de la extrapolación de las medidas de UPS. El recuadro dentro de la Figura (b) muestra la energía frontera de cada material con respecto del nivel de Fermi (E_F). Diagrama de energía (c) de las posiciones de los E_F de los distintos materiales con respecto del vacío (E_{vac}) y las posiciones del E_{HOMO} con respecto del E_F .

A modo de resumen, el Esquema 5.3 presenta los valores experimentales de energías de las bandas para los fotocatalizadores más eficientes, incluyendo también la energía de los estados HOMO y LUMO del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y el potencial de oxidación de la TEOA. De acuerdo con este diagrama de bandas, se propone como mecanismo de la reacción fotocatalítica sensibilizada que tras la excitación del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y la generación de su estado excitado triplete, la TEOA que es la especie con menor energía de oxidación en el medio donaría un electrón a dicho estado formando $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ y TEOA^+ .



Esquema 5.3. Diagrama de energía de bandas para los materiales NiL410 (a) y CoM210 (b).

Por otra parte, el electrón excitado del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ podría migrar a la banda de conducción de cualquiera de los sólidos de Ni o Co del presente estudio. En el caso de los materiales basados en Ni, la transferencia de un electrón desde el estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ al CBM del material tendría suficiente energía para provocar la reducción de CO_2 , tanto a CO como a CH_4 . Este mecanismo propuesto basado en los potenciales termodinámicos concuerda con los datos existentes en la literatura para sistemas similares, en los que el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ha sido usado como cocatalizador para la reducción del CO_2 y se ha propuesto una transferencia electrónica fotoinducida desde el estado excitado triplete del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ al $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [32].

Sin embargo, y debido al reducido ancho de banda del material CoM210, el CBM de este material no posee un potencial suficientemente negativo para reducir el CO_2 a CO, por lo que de

acuerdo con los datos obtenidos mediante UPS y DRS el material CoM210 no debería ser capaz de reducir el CO₂.

Para encontrar una explicación a la formación fotocatalítica de CO a partir del CO₂ usando CoM210 como mediador, se llevaron a cabo medidas de fotoluminiscencia tras excitación en la región UV. La hipótesis propuesta para explicar la actividad de este material se basa en que, a pesar de que el CBM del material no puede reducir el CO₂, podrían existir otros estados con un potencial de reducción más negativo por encima del CBM que deberían ser responsables de la reducción del CO₂. La evidencia experimental de la existencia de estos estados sería la observación de espectros de emisión definidos a longitudes de onda más cortas que el borde de absorción del material CoM210, que se encuentra alrededor de 800 nm.

Para apoyar esta hipótesis y detectar fotoluminiscencia en CoM210 se registraron espectros de fotoluminiscencia mediante la excitación del sólido a longitudes de onda en el intervalo entre 300 y 500 nm para confirmar la existencia de esos estados. Se observó que, al excitar con longitudes de onda más cortas de 340 nm, aparece una intensa banda de luminiscencia a 340 nm, acompañada de un segundo pico de emisión más ancho a 440 nm. La Figura 5.23 muestra un resumen de estas medidas de fotoluminiscencia.

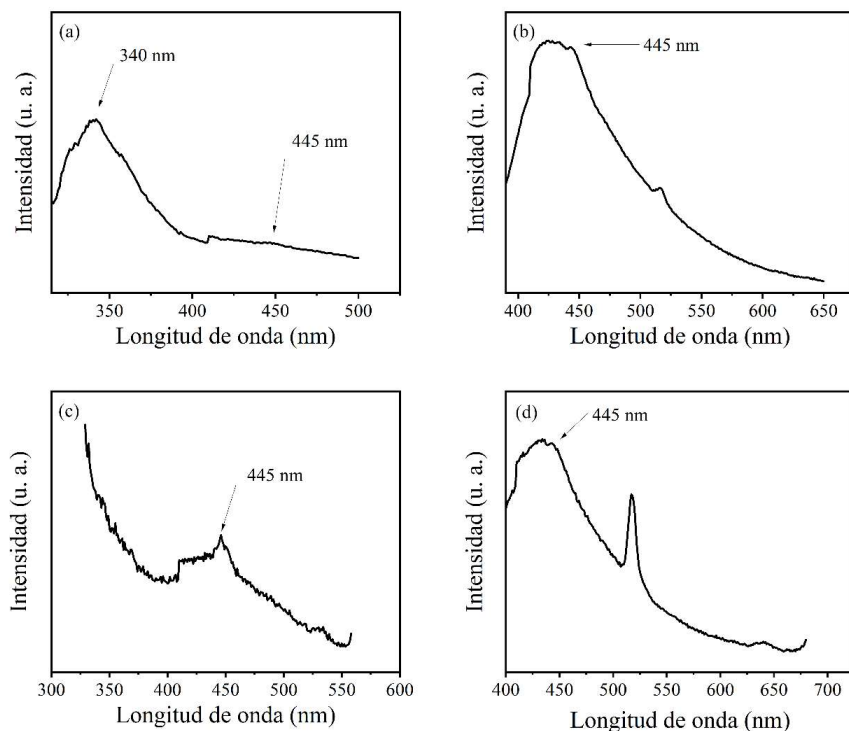


Figura 5.23. Espectros de emisión registrados para el material CoM210 tras excitación a 290 (a) y 360 nm (b) y de Co₃O₄ comercial usado como referencia tras la excitación a 300 (c) y 360 nm (d).

La observación de la emisión a 340 nm puede interpretarse como una recombinación de un par electrón-hueco que resulta en una fotoemisión. De manera análoga, se propone que el origen del pico de emisión a 440 nm procede de la recombinación de cargas fotogeneradas. Si este fuera el caso, estos dos estados caracterizados por la emisión a 340 y 440 nm deberían tener suficiente potencial de reducción para convertir el CO₂ en CO. Un punto interesante es que el primero de estos

estados, responsable de la emisión más intensa a 340 nm, y que probablemente esté involucrado en la actividad fotocatalítica, no está presente en el óxido Co_3O_4 comercial. De hecho, en un estudio análogo en el que se utilizó la cobaltita comercial, sólo se pudo observar el pico de emisión a 450 nm. De esta forma, se propone que la presencia de Ti y Al en la composición del óxido mixto trimetálico provoca la aparición de estados electrónicos con un potencial más negativo que el CBM en el material. Estos estados serían los responsables de la generación fotocatalítica de CO a partir de CO_2 . Los resultados aquí presentados ilustran la importancia del dopaje y la introducción de otros elementos en la composición de un óxido metálico para generar o mejorar la actividad fotocatalítica.

5.3.4. Medidas de espectroscopía *in-situ*

Para tratar de explicar la diferente distribución de productos en la reducción fotocatalítica del CO_2 catalizada por los materiales NiL410 o CoM210, se llevaron a cabo medidas *in-situ* de adsorción de CO_2 , registrando los cambios mediante espectroscopía de infrarrojos. El objetivo del estudio fue detectar intermedios de reacción diferentes que indicarían que el CO_2 estaría siendo reducido a través de mecanismos diferentes en los materiales de Ni en comparación con los de Co. Primero se estudió la adsorción de CO_2 en condiciones de oscuridad. En el caso del material CoM210, se observó un aumento en la intensidad en las bandas de absorción centradas en 1512 y 1375 cm^{-1} , asignadas a los modos de unión mono- y bidentado del carbonato,

respectivamente [52]. El pico de absorción a 1636 cm^{-1} se explica como una señal intrínseca del material, por lo que su intensidad relativa con respecto a las otras bandas va decreciendo cuando el material se carga de CO_2 a medida que aumenta el tiempo de exposición. Estudios similares no pudieron realizarse para el material NiL410 debido que este material presenta una elevada absorción intrínseca en esta región, saturando la señal del detector.

Cuando se irradia el material CoM210 mientras está expuesto a la mezcla de gases CO_2 /vapor de agua, se observa la aparición de pequeñas bandas de adsorción, que pueden ser asignadas a los intermedios $^*\text{HCO}_3^-$ (1228 y 1427 cm^{-1}) y $^*\text{COOH}$ (1457 cm^{-1}), además de las observadas en condiciones de oscuridad debidas al m-CO_3^{2-} (1540 cm^{-1}) y b-CO_3^{2-} (1373 cm^{-1}) [52,53]. La Figura 5.24 presenta las regiones del IR más relevantes del estudio *in-situ*.

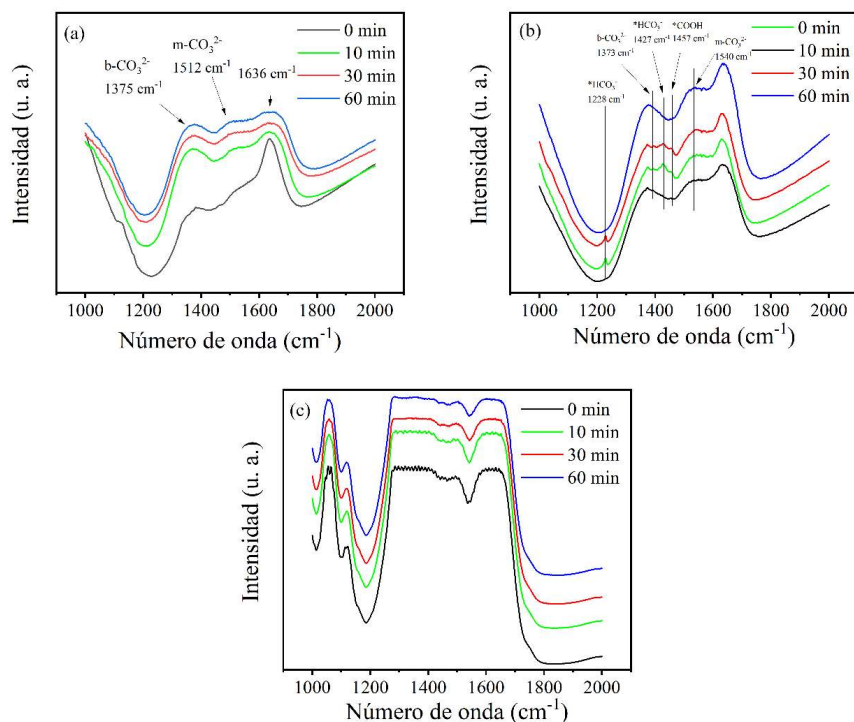


Figura 5.24. Espectros de in-situ FTIR para el material CoM210 en condiciones de oscuridad (a) y bajo irradiación con luz UV-Visible (b). Espectro de in-situ FTIR para el material NiL410 (c). La intensidad de las bandas debidas a las señales intrínsecas del material satura el detector e impiden seguir los intermedios de reacción que aparecen durante la reducción fotocatalítica del CO₂. Condiciones de medida: Flujo de CO₂ saturado de vapor de agua (30 ml/min), T: 50 °C. Fuente de luz: lámpara de Xe de 300 W equipada con un filtro de corte a 380 nm.

Dos aspectos interesantes deben comentarse respecto a la evolución de la intensidad de las bandas de absorción a medida que aumenta el tiempo de exposición a la atmósfera de CO₂ húmedo y la radiación visible. En primer lugar, se observa un aumento de intensidad

debida a los intermedios de reacción $^*\text{HCO}_3^-$ y $^*\text{COOH}$ entre el comienzo del experimento y los primeros 30 min. Sin embargo, en el espectro medido a 60 min ya no se observan estas bandas. Estas especies han sido señaladas en la literatura como intermedios en la reducción de CO_2 a CO [52,54,55]. Una posible explicación sería que la reducción fotocatalítica de CO_2 discurre por un periodo inicial de inducción donde la velocidad de reacción no es elevada y los intermedios tienen un tiempo de vida suficiente para ser observados. Una vez superado ese periodo de inducción, la velocidad de reacción es rápida y no permite la acumulación de los intermedios sobre la superficie del material.

El otro aspecto a considerar es que cuando el experimento se realiza bajo irradiación con luz visible la relación entre la banda intrínseca del material a 1636 cm^{-1} y las debidas a las especies de carbonato mono- y bidentado se mantiene más o menos constante. Esto podría explicarse considerando que, dado que en este caso se da un proceso fotocatalítico que consume moléculas de CO_2 para transformarlas en CO , no hay una acumulación tan grande de carbonatos sobre la superficie del material, como se observó en el experimento llevado a cabo en la oscuridad.

5.4. Conclusiones

En el presente Capítulo se ha descrito la preparación de una serie de materiales LDH trimetálicos que contienen Ti en su composición química. La utilización del precursor de Ti bis (amonio lactato)

dihidróxido de Ti^{IV} unido al uso de metanol como disolvente en la síntesis dirige el crecimiento de las partículas hasta configurar una morfología consistente en agregados esféricos de nanoláminas de LDH.

Variando distintos parámetros de la síntesis de los materiales, como son la composición química, la proporción de metales o la concentración de los precursores, se ha estudiado la influencia de dichos parámetros en las características estructurales y electrónicas de los materiales, y por extensión, en la actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2 .

De todos los materiales preparados, NiL410 y CoM210 son los más activos para esta reacción. En el caso del material de Ni, se obtuvo CH_4 como principal producto de reducción del CO_2 , con una producción de $4.59 \mu\text{mol/h}$ y una selectividad superior al 86 %, valores que son los más altos descritos hasta ahora en la literatura para la reducción fotocatalítica de CO_2 cuando se emplea H_2O como dador de protones. El material CoM210 en cambio, genera como productos CO y H_2 en proporciones similares, con una producción equiparable a la de otros sistemas descritos en la bibliografía.

El análisis de los materiales mediante técnicas espectroscópicas (DRS UV-Visible, UPS, TAS, fluorescencia y FTIR *in-situ*) permitió la construcción del diagrama de bandas de los mejores fotocatalizadores del presente estudio, con el objetivo de explicar la selectividad de los productos generados en función de los metales presentes en el material, así como aportar evidencias experimentales del mecanismo propuesto para la reducción de CO_2 . Según este mecanismo, el complejo

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ es el encargado de captar los fotones con los que se irradia el sistema, lo que promueve electrones desde el HOMO hasta el LUMO del complejo. Estos electrones son transferidos al LDH u óxido mixto correspondiente que a su vez los cede al CO_2 adsorbido sobre su superficie, que es reducido. Por otra parte, la TEOA presente en el medio como dador de electrones regenera el $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

El estudio presentado en este Capítulo constituye un ejemplo de cómo el diseño de distintos materiales con propiedades determinadas mediante el control de los parámetros de síntesis permite modular la evolución y la selectividad hacia los distintos productos posibles en la reducción fotocatalítica de CO_2 .

5.5. Referencias

- [1] C Lv, X Bai, S Ning, C Song, Q Guan, B Liu, et al., ACS Nano. 17 (2023) 1725-1738. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09025>.
- [2] A Rehman, G Nazir, KY Rhee, S Park, Journal of Environmental Chemical Engineering. 10 (2022) 108219. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108219>.
- [3] S Shin, H Choi, S Ringe, DH Won, H Oh, DH Kim, et al., Nature Communications. 13 (2022) 5482. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33199-8>.
- [4] S Cheng, Z Sun, KH Lim, TZH Gani, T Zhang, Y Wang, et al., Adv. Energy Mater. 12 (2022) 2200389. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200389>.

- [5] D Wu, F Jiao, Q Lu, ACS Catal. 12 (2022) 12993-13020.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03348>.
- [6] J Albero, Y Peng, H García, ACS Catal. 10 (2020) 5734-5749.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478>.
- [7] X Jiao, K Zheng, L Liang, X Li, Y Sun, Y Xie, Chem.Soc.Rev. 49 (2020) 6592-6604. <https://doi.org/10.1039/D0CS00332H>.
- [8] Z Li, R Shi, Y Ma, J Zhao, T Zhang, J.Phys.Chem.Lett. 13 (2022) 5291-5303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c01159>.
- [9] S Yao, B Sun, P Zhang, Z Tian, H Yin, Z Zhang, Applied Catalysis B: Environmental. 317 (2022) 121702.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121702>.
- [10] X Li, J Yu, M Jaroniec, X Chen, Chem.Rev. 119 (2019) 3962-4179. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>.
- [11] D Li, M Kassymova, X Cai, S Zang, H Jiang, Coord.Chem.Rev. 412 (2020) 213262. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213262>.
- [12] W Zhan, H Gao, Y Yang, X Li, Q Zhu, Adv.Energy Sustainability Res. 3 (2022) 2200004.
<https://doi.org/10.1002/aesr.202200004>.
- [13] F Lv, W Zhang, L He, X Bai, Y Song, Y Zhao, J.Mater.Chem.A. 11 (2023) 2826-2835. <https://doi.org/10.1039/D2TA08947E>.
- [14] L Li, X Dai, D Chen, Y Zeng, Y Hu, XW(Lou, Angew.Chem.Int.Ed. 61 (2022) e202205839.
<https://doi.org/10.1002/anie.202205839>.
- [15] Y Zhao, M Que, J Chen, C Yang, J.Mater.Chem.C. 8 (2020) 16258-16281. <https://doi.org/10.1039/D0TC02979C>.
- [16] J Low, B Cheng, J Yu, M Jaroniec, Energy Storage Materials. 3 (2016) 24-35. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.12.003>.

- [17] P Miao, J Zhao, R Shi, Z Li, Y Zhao, C Zhou, et al., ACS EST Eng. 2 (2022) 1088-1102. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00489>.
- [18] X Bian, S Zhang, Y Zhao, R Shi, T Zhang, InfoMat. 3 (2021) 719-738. <https://doi.org/10.1002/inf2.12192>.
- [19] L Tan, Z Wang, Y Zhao, Y Song, Chem.Asian J. 15 (2020) 3380-3389. <https://doi.org/10.1002/asia.202000963>.
- [20] X Zhang, S Li, Appl.Surf.Sci. 274 (2013) 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.003>.
- [21] S Bai, T Li, H Wang, L Tan, Y Zhao, Y Song, Chem.Eng.J. 419 (2021) 129390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129390>.
- [22] F Cavani, F Trifirò, A Vaccari, Catalysis Today. 11 (1991) 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [23] X Xiong, Y Zhao, R Shi, W Yin, Y Zhao, GIN Waterhouse, et al., Science Bulletin. 65 (2020) 987-994. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.032>.
- [24] R Wang, X Wang, Y Xiong, Y Hou, Y Wang, J Ding, et al., ACS Appl.Mater.Interfaces. 14 (2022) 35654-35662. <https://doi.org/10.1021/acscami.2c07940>.
- [25] M Li, Z Zuo, S Zhang, ACS Catal. 13 (2023) 11815-11824. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02486>.
- [26] S Yu, L Tan, S Bai, C Ning, G Liu, H Wang, et al., Small. 18 (2022) 2202334. <https://doi.org/10.1002/sml.202202334>.
- [27] F Wang, R Fang, X Zhao, X Kong, T Hou, K Shen, et al., ACS Nano. 16 (2022) 4517-4527. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c10958>.
- [28] Y Su, Z Song, W Zhu, Q Mu, X Yuan, Y Lian, et al., ACS Catal. 11 (2021) 345-354. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04020>.

- [29] F Chen, L Zhou, C Peng, D Zhang, L Li, D Xue, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*. 331 (2023) 122689.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122689>.
- [30] G Qian, W Lyu, X Zhao, J Zhou, R Fang, F Wang, et al., *Angew.Chem.Int.Ed.* 61 (2022) e202210576.
<https://doi.org/10.1002/anie.202210576>.
- [31] L Tan, S Xu, Z Wang, X Hao, T Li, H Yan, et al., *Cell Reports Physical Science*. 2 (2021) 100322.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100322>.
- [32] K Lu, Y Li, F Zhang, M Qi, X Chen, Z Tang, et al., *Nature Communications*. 11 (2020) 5181. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18944-1>.
- [33] S Bai, Z Wang, L Tan, GIN Waterhouse, Y Zhao, Y Song, *Ind Eng Chem Res.* 59 (2020) 5848-5857.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00522>.
- [34] L Tan, S Xu, Z Wang, Y Xu, X Wang, X Hao, et al., *Angew.Chem.Int.Ed.* 58 (2019) 11860-11867.
<https://doi.org/10.1002/anie.201904246>.
- [35] A Fasolini, N Sangiorgi, E Tosi Brandi, A Sangiorgi, F Mariani, E Scavetta, et al., *Appl.Clay.Sci.* 212 (2021) 106219.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106219>.
- [36] Z Lu, L Qian, W Xu, Y Tian, M Jiang, Y Li, et al., *Nano Research*. 9 (2016) 3152-3161. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1197-4>.
- [37] Y Zhao, B Li, Q Wang, W Gao, CJ Wang, M Wei, et al., *Chem.Sci.* 5 (2014) 951-958. <https://doi.org/10.1039/C3SC52546E>.
- [38] M Molina-Muriel, Y Peng, H García, A Ribera, *J.Alloys Compounds*. 897 (2022) 163124.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163124>.

- [39] S Tonda, S Kumar, M Bhardwaj, P Yadav, S Ogale, ACS Appl.Mater.Interfaces. 10 (2018) 2667-2678.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b18835>.
- [40] K Wang, L Zhang, Y Su, D Shao, S Zeng, W Wang, J.Mater.Chem.A. 6 (2018) 8366-8373.
<https://doi.org/10.1039/C8TA01309H>.
- [41] A Ziarati, A Badiei, R Grillo, T Burgi, ACS Appl.Mater.Interfaces. 11 (2019) 5903-5910.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b17232>.
- [42] Y Zhao, L Zheng, R Shi, S Zhang, X Bian, F Wu, et al., Adv.Energy Mater. 10 (2020) 2002199.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202002199>.
- [43] X Zhang, Y Zhao, Y Zhao, R Shi, GIN Waterhouse, T Zhang, Adv.Energy Mater. 9 (2019) 1900881.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201900881>.
- [44] A Primo, A Rendón-Patiño, C Bucur, A Jurca, B Cojocaru, VI Parvulescu, et al., Journal of Catalysis. 405 (2022) 355-362.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.034>.
- [45] W Chen, B Han, C Tian, X Liu, S Liang, H Deng, et al., Applied Catalysis B: Environmental. 244 (2019) 996-1003.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.045>.
- [46] MC Biesinger, BP Payne, AP Grosvenor, LWM Lau, AR Gerson, RSC Smart, Appl.Surf.Sci. 257 (2011) 2717-2730.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [47] MC Biesinger, LWM Lau, AR Gerson, RSC Smart, Appl.Surf.Sci. 257 (2010) 887-898.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.

- [48] MC Biesinger, BP Payne, LWM Lau, A Gerson, RSC Smart, *Surf.Interface Anal.* 41 (2009) 324-332.
<https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [49] W Chen, B Han, Y Xie, S Liang, H Deng, Z Lin, *Chem.Eng.J.* 391 (2020) 123519. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123519>.
- [50] J An, T Shen, W Chang, Y Zhao, B Qi, Y Song, *Inorg.Chem.Front.* 8 (2021) 996-1004.
<https://doi.org/10.1039/D0QI01259A>.
- [51] X Liu, Y Chen, Q Wang, L Li, L Du, G Tian, *J.Colloid Interface Sci.* 599 (2021) 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.104>.
- [52] L Liu, C Zhao, JT Miller, Y Li, *J.Phys.Chem.C.* 121 (2017) 490-499. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10835>.
- [53] R Wang, Z Wang, X Shang, Y Yang, J Ding, Q Zhong, *J.Mater.Chem.A.* 11 (2023) 630-641.
<https://doi.org/10.1039/D2TA08349C>.
- [54] R Wang, Z Wang, S Wan, Q Liu, J Ding, Q Zhong, *Chem.Eng.J.* 434 (2022) 134434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134434>.
- [55] R Wang, Z Wang, Z Qiu, S Wan, J Ding, Q Zhong, *Chem.Eng.J.* 448 (2022) 137338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137338>.

CAPÍTULO 6

Manuscrito en preparación. M- Molina-Muriel, A. Ribera, H. García; High-entropy multimetallic mixed oxide synthesis from a LDH precursor and evaluation of its photocatalytic activity for N₂ hydrogenation

Capítulo 6: Síntesis de óxidos mixtos multimetálicos de alta entropía a partir de precursores multimetálicos LDH y evaluación de su actividad fotocatalítica para la hidrogenación de N₂

6.1 Introducción

Los óxidos metálicos, por ejemplo, TiO₂, ZnO, WO₃ y CeO₂ entre otros, se encuentran entre los fotocatalizadores más estudiados [1-4]. También se ha observado que la presencia de un segundo metal dentro de la estructura de estos óxidos contribuye a una mejor actividad fotocatalítica [5-7], ya que cuando dos metales se encuentran presentes en un semiconductor, la densidad de estados es más compleja y permite la aparición de estados electrónicos dentro del ancho de banda, modificando las propiedades y el comportamiento del material [8]. En la bibliografía se ha descrito también un efecto similar tras la introducción de un segundo o tercer metal en materiales empleados en catálisis [9,10], electrocatálisis [11,12] y otros como componentes de supercondensadores [13] y materiales con propiedades magnéticas [14]. Siguiendo esta tendencia, una continuación lógica sería la consideración de un cuarto o más metales adicionales.

En el caso de materiales que contienen elementos en su estado de oxidación metálico, la presencia de cinco o más elementos metálicos

en proporciones similares ha dado lugar al concepto de metales de alta entropía, con propiedades imbatibles [15,16]. De manera análoga, la presencia de cinco o más elementos en un óxido metálico debería considerarse una herramienta para la optimización de la eficiencia del óxido mixto resultante en una determinada aplicación, como pueda ser la fotocatalisis [17-19]. Sin embargo, un problema clave a superar en la preparación de óxidos multimetálicos es la segregación en fases diferentes de uno o más óxidos de los metales constituyentes, ya que el material objetivo debe contener simultáneamente todos los elementos presentes en los precursores en una única fase cristalina [20].

Dentro de este contexto, los hidróxidos dobles laminares (LDH, de sus siglas en inglés Layered Double Hydroxide) destacan como precursores adecuados para la obtención de óxidos mixtos monofásicos conteniendo una gran variedad de elementos metálicos [21-23]. Un LDH típico contiene dos elementos metálicos en estado de oxidación M^{2+} y M^{3+} y presenta una morfología 2D consistente en capas de octaedros apiladas [24]. La presencia cationes metálicos trivalentes (M^{3+}) que reemplazan isomórficamente a los iones metálicos divalentes (M^{2+}) introduce un exceso de carga positiva en las láminas que requiere la presencia de aniones que compensen dicho exceso de carga, y que se colocan en los espacios interlaminares. En el campo de la síntesis de LDH, una tendencia actual es la introducción de un tercer o incluso un cuarto elemento metálico, en algunos casos con una carga culómbica diferente de +2 o +3 [25,26]. Asimismo, estos materiales LDH podrían ser empleados como precursores para la preparación de óxidos mixtos

de alta entropía con una sola fase cristalina, algo que ya ha sido descrito en la literatura, aunque de manera muy puntual [27-29]. Sin embargo, al tratarse de un campo emergente, la exploración de nuevas formulaciones basadas en nuevas relaciones de elementos metálicos y/o nuevas proporciones entre los mismos y por supuesto las posibles aplicaciones de este tipo de materiales en distintas áreas, y concretamente en el de la fotocatalisis, se encuentra en una fase temprana.

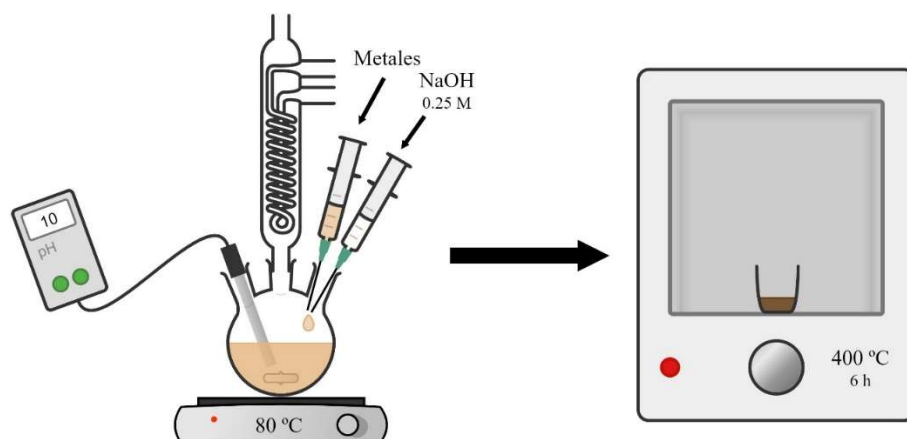
De esta forma, el presente Capítulo describe la preparación de un material LDH que contiene siete elementos metálicos diferentes en una sola fase con morfología laminar. Tras un tratamiento térmico posterior, este LDH multimetálico se transforma en un óxido de alta entropía monofásico con morfología 2D, que se ha empleado como fotocatalizador para la hidrogenación de nitrógeno a presión atmosférica. La comparación entre la actividad de este óxido heptametálico con la de un óxido bimetálico de Fe y Co preparado mediante el mismo procedimiento de síntesis como referencia muestra claramente la ventaja de la inclusión de una gran cantidad de elementos metálicos en la composición del material.

6.2 Resultados y discusión

En el presente Capítulo se describe la preparación de un LDH heptametálico y su posterior transformación en un óxido mixto de alta entropía, así como la evaluación de la actividad catalítica de este material en la hidrogenación fotocatalítica de N_2 .

6.2.1. Preparación y caracterización de los materiales

La síntesis del LDH heptametálico (HE-LDH, de las siglas en inglés para High Entropy-Layered Double Hydroxide) se llevó a cabo mediante la precipitación conjunta de una disolución acuosa de los nitratos divalentes (Mg, Zn y Co) y trivalentes (Al, Ga, In y Fe) sobre una mezcla de N,N-dimetilformamida (DMF)/H₂O (23 % en volumen) a 80 °C, para lo que se mantuvo un valor de pH = 10 mediante la adición simultánea de una disolución acuosa de NaOH. Un factor clave en el procedimiento de síntesis fue la adición rápida de la disolución de metales y la disolución básica, asegurando la producción de láminas pequeñas de hidróxidos. Por otra parte, de acuerdo con la bibliografía, la presencia de DMF debe dificultar el apilamiento de las láminas de hidróxidos en la síntesis del material LDH, que se forma con un grado de exfoliación considerablemente mayor [30,31]. Después de la mezcla de ambas disoluciones se obtuvo un hidrogel, y la suspensión se centrifugó y secó. El Esquema 6.1 ilustra el procedimiento seguido para la preparación del LDH de alta entropía, así como del óxido mixto correspondiente.



Esquema 6.1. Procedimiento sintético para la preparación de los materiales LDH del presente capítulo y sus derivados obtenidos mediante calcinación.

Los difractogramas de rayos X de polvo del sólido obtenido mediante este procedimiento muestran la formación de un material con una alta cristalinidad (véase la Figura 6.1a). El LDH multimetálico obtenido se calcinó a 400 °C bajo atmósfera de aire para obtener el óxido mixto correspondiente (HE-MO, de sus siglas en inglés). El análisis mediante difracción de rayos X del óxido obtenido muestra una estructura reticular de tipo espinela con un bajo grado de cristalinidad (ICDD 00-050-0235) [27]. A modo de comparación, se preparó siguiendo el mismo procedimiento sintético un óxido bimetalico conteniendo solamente Fe y Co. La Figura 6.1 muestra también el difractograma de rayos X de este óxido mixto, que presenta un mayor grado de cristalinidad cuando se compara con el óxido de alta entropía.

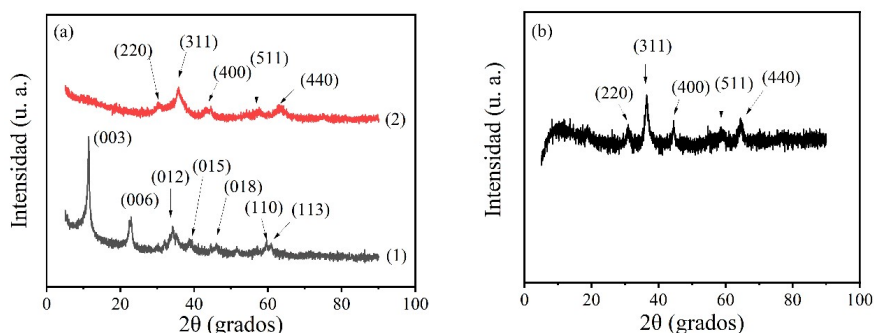


Figura 6.1. Patrones de difracción de rayos X (a) para los materiales HE-LDH (1) y HE-MO (2). Patrón de difracción de rayos X del óxido mixto de Fe y Co (b).

El análisis químico mediante microanálisis por fluorescencia de rayos X por energías dispersivas (EDX, de sus siglas en inglés) de los sólidos establece claramente la presencia de los siete metales en su composición. Esta composición de los sólidos concuerda con los datos analíticos esperados asumiendo la completa incorporación en los sólidos de todos los elementos metálicos empleados en la síntesis. Los resultados se resumen en la Tabla 6.1, que también incluye el análisis químico de los otros dos sólidos bimetálicos bajo estudio que fueron empleados como referencia.

Una peculiaridad del HE-LDH y, por tanto, del óxido mixto correspondiente es que la composición exhibe un porcentaje más alto de metales divalentes con respecto a los trivalentes. Esta preferencia en la composición se deriva de los requerimientos de la síntesis de LDH, que limita el porcentaje de los cationes trimetálicos en la lámina de

LDH a un máximo de alrededor de un tercio del total de los átomos metálicos [21].

Tabla 6.1. Porcentajes atómicos de los elementos metálicos obtenidos mediante EDX para los materiales del presente capítulo.

	MATERIAL			
	HE-LDH	HE-MO	CoFe-LDH	CoFe-MO
Co (%)	21.8	24.6	67.2	66.0
Zn (%)	24.3	23.5	/	/
Mg (%)	27.0	23.8	/	/
Fe (%)	7.7	8.8	32.8	34.0
Al (%)	9.3	8.4	/	/
Ga (%)	4.2	4.1	/	/
In (%)	5.8	6.8	/	/

Este límite en el porcentaje de elementos trivalentes es debido a la acumulación de carga culómbica derivada del exceso de cargas positivas en la lámina de LDH [24]. Sin embargo, esta limitación en la composición se compensa gracias a la sorprendente flexibilidad composicional que permite la síntesis de LDH para la incorporación de muchos metales diferentes, siete en el caso del presente capítulo [32].

La morfología 2D de los materiales preparados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, de sus siglas en inglés). Las imágenes FESEM del material

HE-LDH muestran un sólido denso constituido por láminas de unas cuantas micras. Tras la calcinación del material, se conserva la morfología 2D en el óxido mixto resultante, cuyo polvo también está formado por la densa aglomeración de láminas 2D. La Figura 6.2 presenta imágenes de los materiales de alta entropía preparados, tanto en forma de LDH como el óxido mixto derivado de él. Además, el material de referencia constituido por Fe y Co también presenta partículas densas resultantes de la agregación de láminas con un tamaño en el rango de varios micrómetros, tanto en forma de LDH como de óxido mixto, como puede verse en la Figura 6.2.

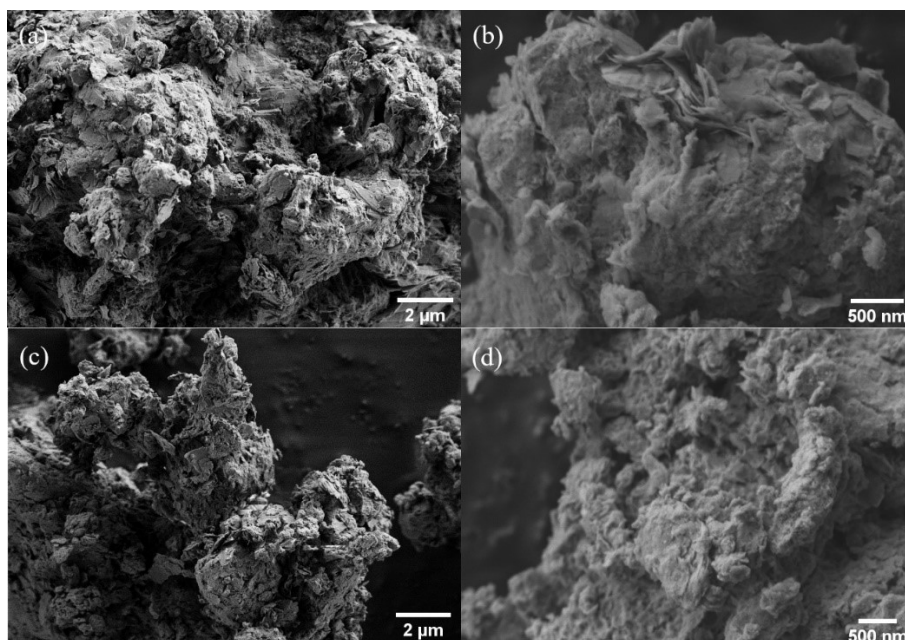


Figura 6.2. Imágenes obtenidas mediante la técnica FESEM de los materiales HE-LDH (a), HE-MO (b), CoFe-LDH (c) y CoFe-MO (d).

La morfología 2D y la cristalinidad de los materiales preparados se observan más claramente mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés). Para los materiales de referencia CoFe-LDH y CoFe-MO, pueden observarse láminas de varios cientos de nm. Una inspección más detenida de los materiales permite ver la morfología hexagonal característica de los materiales LDH, con ángulos de 120 °C que han sido previamente observados en LDH bien cristalizados [33], y que se mantienen tras el proceso de calcinación. La Figura 6.3 presenta imágenes seleccionadas para estos materiales de referencia, en las que se ha resaltado la presencia de estas láminas características con ángulos hexagonales. Las imágenes de TEM alta resolución muestran un alto grado de cristalinidad en las láminas, con distancias interplanares de 0.261 nm y 0.240 nm para el LDH y el óxido mixto, respectivamente. Estas distancias se corresponderían con los planos (012) y (311) esperable para los materiales respectivos, en concordancia con los difractogramas de rayos X de polvo.

En el caso de los materiales de alta entropía, la presencia de un mayor número de metales se traduce en un menor grado de cristalinidad, como también se ha observado en el análisis mediante difracción de rayos X de polvo, posiblemente por la formación de partículas de menor tamaño, en comparación con los de referencia. No obstante, siguen observándose partículas con morfología hexagonal en el rango de unos pocos nm, que son visibles en las imágenes de TEM de alta resolución (véase Figura 6.4).

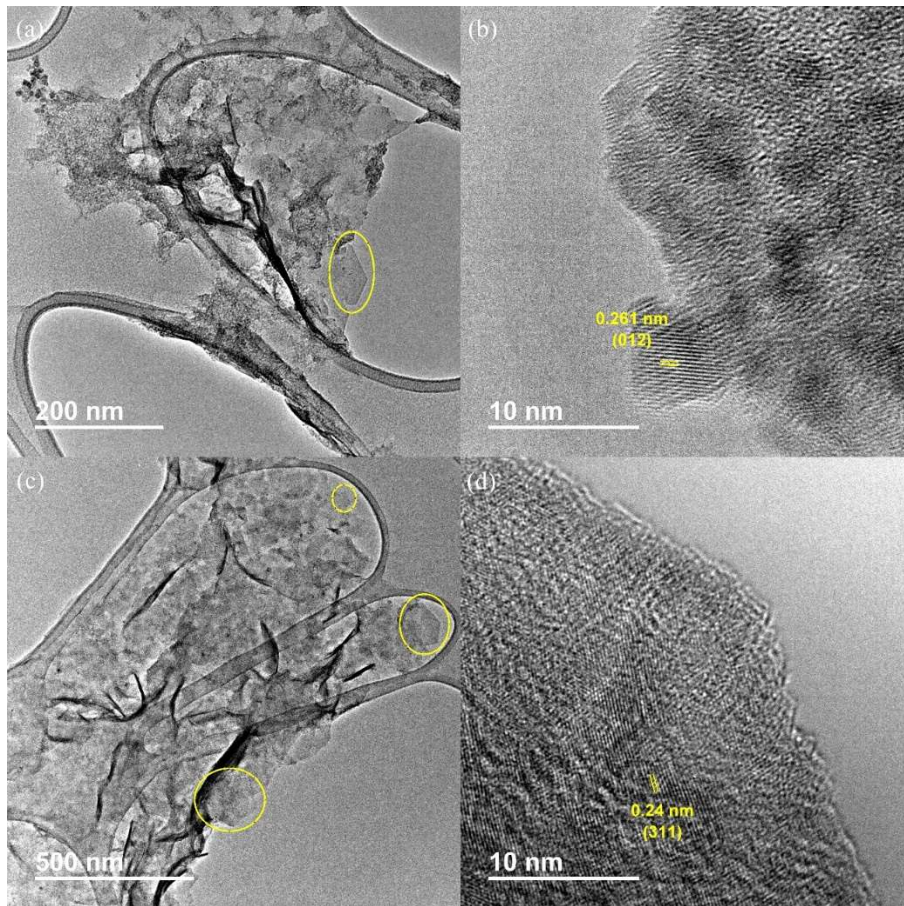


Figura 6.3. Imágenes de TEM para los materiales de referencia CoFe-LDH (a-b) y CoFe-MO (c-d). Los círculos amarillos muestran zonas donde se distingue la morfología de lámina hexagonal característica de los LDH (imágenes a y c) y las medidas de distancia interlaminar (imágenes b y d).

En dichas imágenes también se observan los planos correspondientes a las caras (015) para HE-LDH y (311) para HE-MO, con espaciados de 0.232 y 0.240 nm, respectivamente. Adicionalmente, el patrón de difracción de electrones muestra claramente que las

láminas son cristalinas, con un patrón de difracción hexagonal que está muy bien resuelto en el caso de HE-MO.

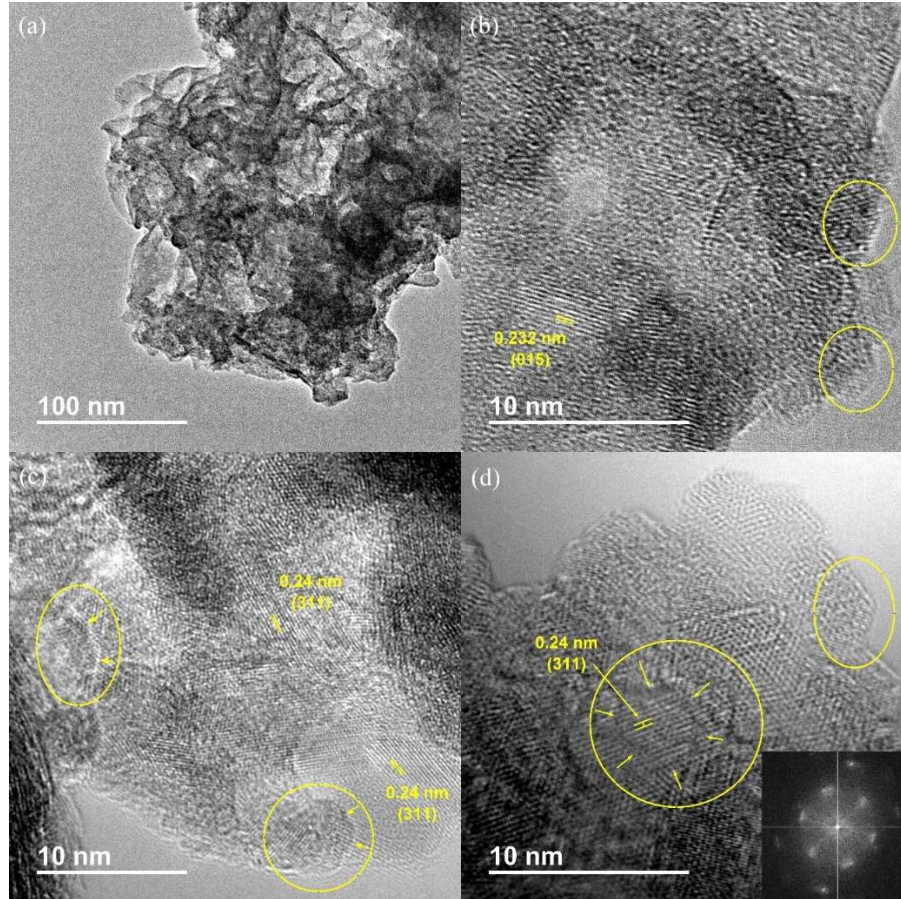


Figura 6.4. Imágenes de TEM para los materiales HE-LDH (a-b) y HE-MO (c-d). En el inserto de la Figura 4d se muestra el patrón de difracción de electrones del material HE-MO. Las flechas en las imágenes señalan los bordes de partículas que comparten ángulos hexagonales de 120° y las distancias interplanares (imágenes b-d).

Por tanto, el análisis mediante microscopía electrónica proporciona una sólida evidencia de la presencia de una única fase cristalina, tanto en el caso del LDH como del óxido mixto, conteniendo los siete metales. En ningún caso se observó la presencia de partículas en el material que pudiesen indicar la presencia de una fase segregada, correspondiente a alguno de los elementos metálicos. Mediante el mapeo elemental de las láminas por análisis EDX de las imágenes de microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM, de sus siglas en inglés) de las muestras se consiguió evidencia experimental adicional que apoya la formación del LDH y óxido mixto de alta entropía en una sola fase cristalina. Una selección de dichas imágenes se presenta en la Figura 6.5, que muestra que la distribución de los átomos metálicos en una partícula es coincidente para los siete elementos, implicando que todos los metales se distribuyen de manera aleatoria dentro de la lámina.

Este mapeo elemental, combinado con la cristalinidad observada en las imágenes de TEM de alta resolución y el patrón de difracción de electrones, proporciona evidencia suficiente de la formación de materiales de alta entropía que carecen de dominios separados o partículas de diferente composición. Este hecho es un descubrimiento importante que abre la posibilidad para la preparación de materiales LDH y óxidos mixtos conteniendo un número incluso mayor de metales con porcentajes optimizados.

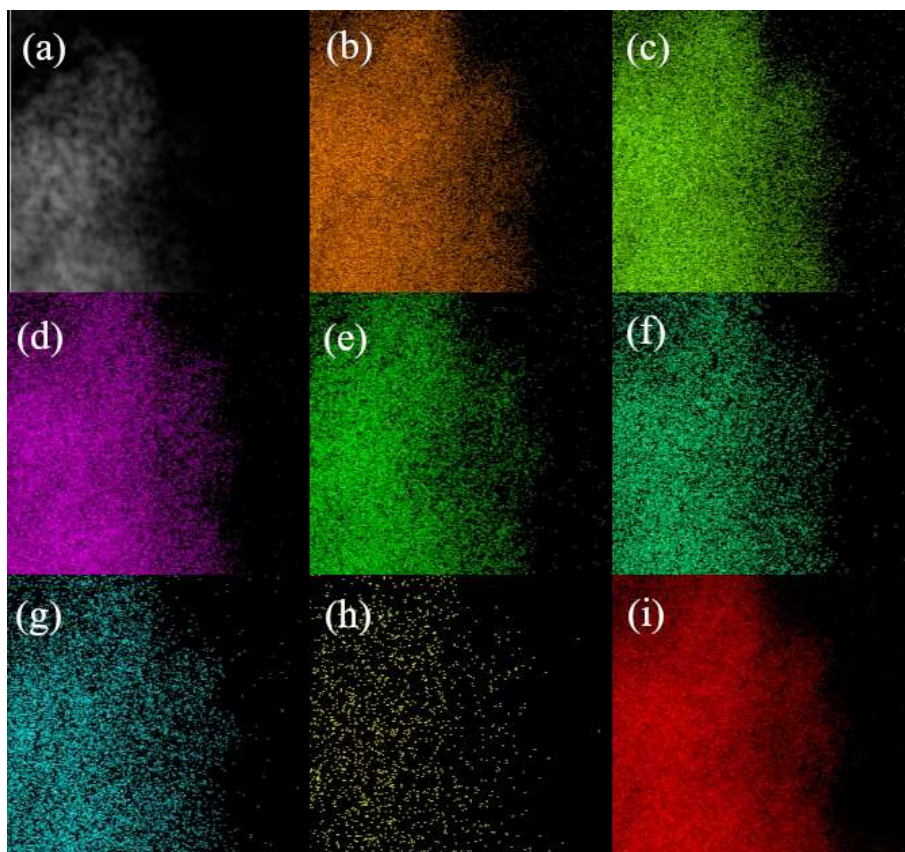


Figura 6.5. Imagen de STEM (a) y distribución elemental para Co (b), Zn (c), Mg (d), Fe (e), Al (f), Ga (g), In (h) y O (i) en el material HE-MO.

La presencia de los diferentes elementos metálicos en la superficie del material HE-MO se determinó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés). Las Figuras 6.6 y 6.7 muestran los picos de XPS de los diferentes elementos, incluyendo la correspondiente deconvolución en componentes individuales, así como el espectro de XPS de barrido. Un rasgo general

de los espectros obtenidos es la poca intensidad de las señales, sobre todo en el caso de los elementos que se encuentran en una menor proporción. En el caso del pico del orbital Co 2p_{3/2} pueden observarse claramente dos componentes a 780.6 y 783.2 eV que se atribuyeron a Co en dos estados de oxidación (+2 y +3), además del satélite característico a 789.6 eV [28]. El pico debido al orbital Fe 2p_{3/2} puede deconvolucionarse en dos componentes a 711.3 y 713.3 eV correspondientes a Fe³⁺ en diferentes entornos de coordinación. El satélite observado a 719.4 eV es característico del Fe en estado de oxidación +3 [34]. El espectro obtenido para el orbital O 1s muestra dos componentes principales, una a 530.1 eV debida a los átomos de óxido de la red y otra a 532.1 eV, asignada a átomos de oxígeno contiguos a posiciones vacantes o bien grupos hidroxilo [35]. Para el resto de los metales presentes, los picos experimentales presentan las configuraciones típicas que corresponden únicamente con los estados de oxidación +2 o +3 esperados, de acuerdo con los valores de energía de enlace [36,37].

En el caso del óxido mixto de Fe y Co, la mayor proporción de ambos elementos permite una mejor observación de los picos de alta resolución. El pico de XPS del orbital Co 2p_{3/2} presenta dos componentes a valores de energía de enlace de 779.7 y 781.1 eV atribuibles a átomos de Co en dos estados de oxidación [28].

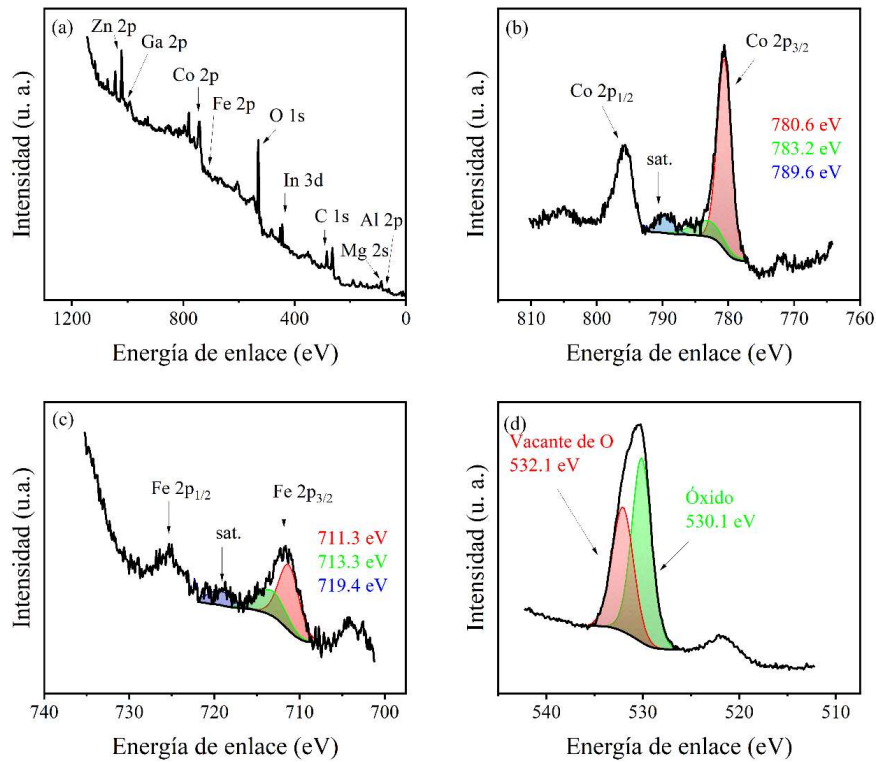


Figura 6.6. Espectro de XPS de barrido (a) y de alta resolución del material HE-MO: Co 2p (b), Fe 2p (c) y O 1s (d).

En este caso, el satélite también presenta dos componentes. Para el pico de XPS correspondiente al orbital Fe 2p, se obtuvieron a partir del mejor ajuste del espectro experimental dos componentes a valores de energía de enlace de 709.7 y 711.2 eV, atribuibles a átomos de Fe en distintas esferas de coordinación [34].

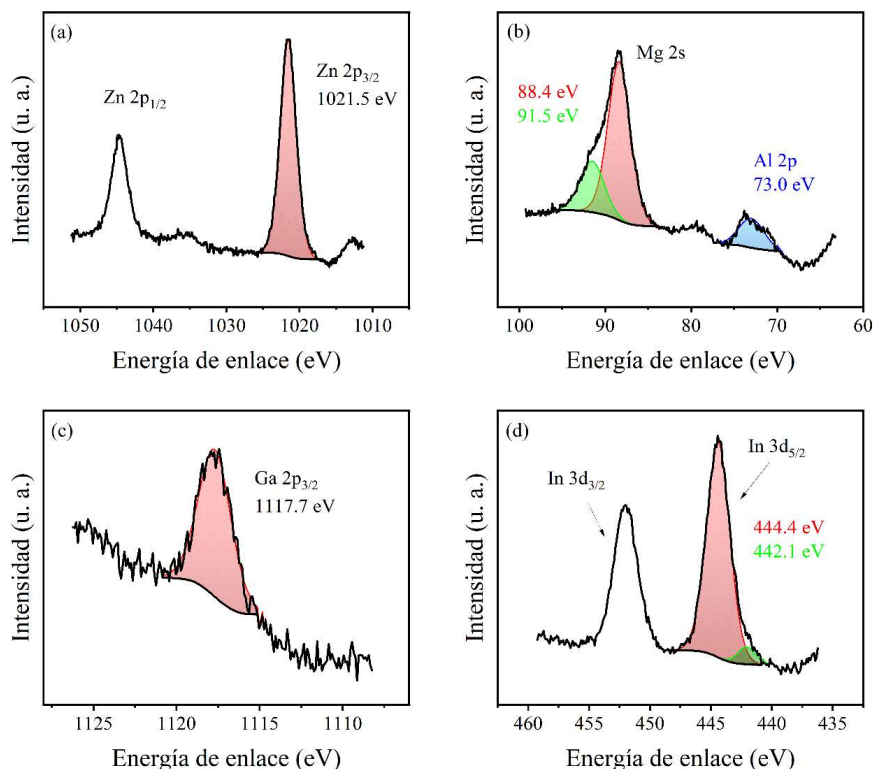


Figura 6.7. Espectros de XPS de alta resolución para el material HE-MO: Zn 2p (a), Mg 2s + Al 2p (b), Ga 2p_{3/2} (c) e In 3d (d).

El pico de XPS debido al orbital O 1s presenta una componente principal a 529.7 eV, asignable a los átomos de óxido en la red, acompañado de una componente minoritaria a 531.4 eV que probablemente corresponda a átomos cercanos a posiciones vacantes de oxígeno. La Figura 6.8 presenta el espectro de barrido y los picos de XPS de alta resolución para el óxido mixto de Fe y Co utilizado como referencia en el presente Capítulo.

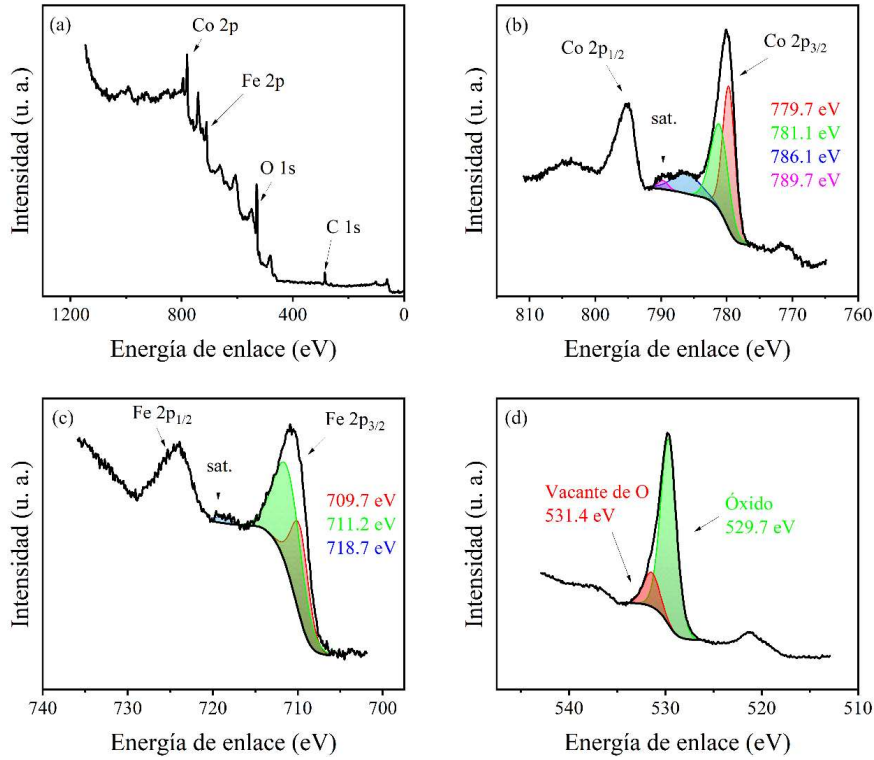


Figura 6.8. Espectro de XPS de barrido (a) y de alta resolución del material CoFe-MO: Co 2p (b), Fe 2p (c) y O 1s (d).

El espectro de absorción obtenido mediante reflectancia difusa de HE-MO muestra una absorción de luz continua en todo el rango de longitudes de onda, con un cierto incremento de la intensidad de absorción hacia la región del ultravioleta. En consecuencia, el gráfico de Tauc considerando el material como un semiconductor indirecto presenta un ancho de banda muy estrecho, con un valor de 0.21 eV. La Figura 6.9 presenta el espectro de absorción obtenido mediante

reflectancia difusa para el óxido mixto, en comparación con el óxido de Fe y Co de referencia. Es importante destacar el continuo de absorción que aparece en el espectro de HE-MO, y particularmente, la ausencia de una banda de absorción definida. Esto parece indicar que no existe una transición electrónica del ligando al metal (transición $M \leftarrow O$) en las regiones ultravioleta y visible.

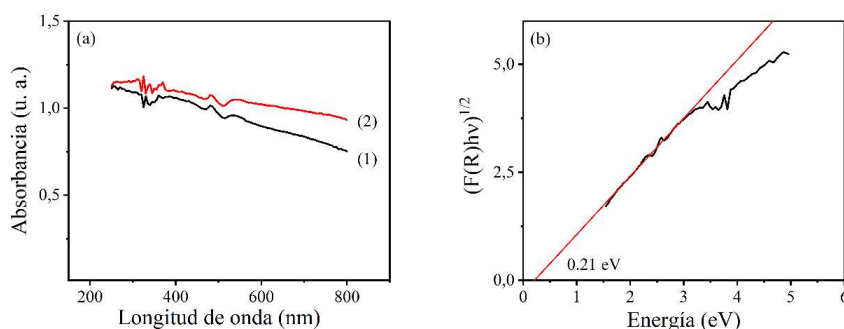


Figura 6.9. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis (a) para los materiales HE-MO (1) y CoFe-MO (2). Gráfico de Tauc (b) para el material HE-MO.

6.2.2 Actividad fotocatalítica para la hidrogenación de nitrógeno

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en condiciones de flujo continuo, empleando una lámpara de Xe de 300 W que iluminaba un área circular (10 mm diámetro) en la cual se depositaron 50 mg del fotocatalizador en un lecho catalítico uniforme. El flujo de gas consistió en 30 ml/min de H_2 y 10 ml/min de N_2 que se purificaba antes de entrar al fotorreactor mediante su paso a través de una disolución 0.5 mM de ácido sulfúrico, seguido del paso del gas a través de agua y por último a través de una columna que contenía $CaCl_2$.

como desecante. El flujo de gas se precalentó a la temperatura requerida para cada experimento antes de entrar en el fotorreactor, el cual también se mantenía a la misma temperatura. Las medidas se llevaron a cabo en oscuridad y bajo iluminación, en el intervalo de temperaturas de 100 a 350 °C con incrementos de 50 °C.

Después de la reacción fotocatalítica, el flujo de gas a la salida del reactor se analiza haciendo pasar dicho flujo a través de dos frascos de captura de amoníaco que contenían disoluciones 0.5 mM de ácido sulfúrico. Mientras que en el primer frasco se recogía todo el amoníaco formado en la reacción fotocatalítica mediante protonación con el ácido sulfúrico para formar sulfato amónico, el segundo frasco tenía la labor de demostrar que ninguna proporción del amoníaco producido escapa de la absorción que tiene lugar en el primer frasco. De hecho, todas las medidas que trataron de detectar la presencia de amoníaco en el segundo frasco fueron negativas. El amoníaco capturado en el primer frasco a la salida del fotorreactor se cuantificó mediante el método colorimétrico del indofenol [38].

La Figura 6.10 muestra la velocidad de formación de amoníaco obtenida mediante la captura de todo el amoníaco formado tras 30 min de reacción en el rango de temperaturas de 100 a 350 °C, tanto en oscuridad como bajo irradiación, empleando el HE-MO como fotocatalizador. Como puede verse en dicha Figura, la producción de amoníaco en la oscuridad resulta ser mucho menor que bajo iluminación, alcanzando un máximo de $1.5 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ a 150 °C. La máxima producción de amoníaco ($20 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) se alcanzó

a 200 °C bajo iluminación. En condiciones idénticas de temperatura en la oscuridad, la producción de amoníaco fue en torno a un orden de magnitud menor (por debajo de $1.5 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

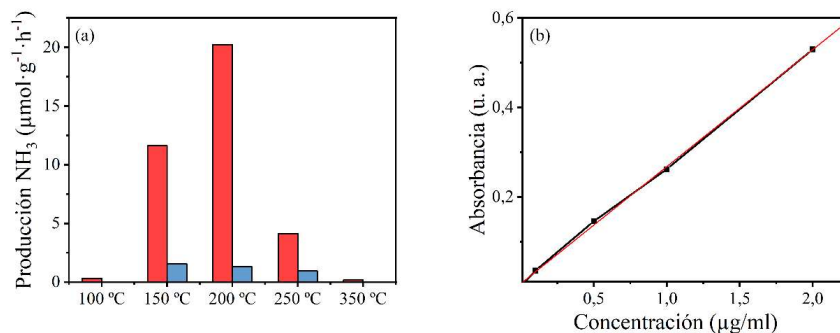


Figura 6.10. Evolución de NH_3 (a) en la hidrogenación fotocatalítica de N_2 empleando HE-MO como fotocatalizador. Recta de calibrado (b) empleada para la cuantificación del NH_3 mediante el método colorimétrico del indofenol. Condiciones de reacción: flujo continuo (10 ml/min N_2 , 30 ml/min H_2), temperatura: 100-350 $^{\circ}\text{C}$, irradiación UV-Visible (108 mW/cm^2), 50 mg de fotocatalizador.

Es necesario resaltar que un incremento de la temperatura de reacción por encima de los 200 $^{\circ}\text{C}$ resulta en una disminución considerable de la producción de amoníaco. La presencia de un máximo de producción de amoníaco en función de la temperatura sugiere la influencia de dos factores opuestos en el proceso. Por un lado, un incremento en la temperatura de reacción favorece la formación de amoníaco al aumentar la velocidad de reacción, y este efecto prevalece hasta los 200 $^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, temperaturas más altas pueden resultar en la transformación del fotocatalizador en las condiciones de reacción,

fenómeno que prevalece para temperaturas superiores a 200 °C. Este cambio en el fotocatalizador podría corresponder a la formación de nanopartículas metálicas por reducción de los óxidos por el hidrógeno y/o la segregación de diferentes fases cuando el material está sometido a las condiciones de reacción.

Esta última propuesta está apoyada por medidas de reducción térmica programada de H₂ (H₂-TPR, de sus siglas en inglés) realizadas para HE-MO. La Figura 6.11 presenta el consumo de H₂ en función de la temperatura a la que el fotocatalizador es expuesto. Como puede observarse en esta Figura, a 240 y 305 °C aparecen dos máximos de consumo de hidrógeno, que pueden ser asignados a la reducción de Fe³⁺ y Co³⁺ a sus estados divalentes correspondientes, respectivamente. A temperaturas por encima de 600 °C se registra un pico de absorción de hidrógeno aún mayor que se debe a la reducción de los cationes divalentes a estado metálico. Estas medidas de H₂-TPR indican que, comenzando a 200 °C, el óxido mixto de alta entropía sufre un proceso de reducción que conllevaría un cambio de fase con respecto al material original. El rango de temperaturas en el que se observan los primeros picos en el gráfico de H₂-TPR coincide con las temperaturas a las que comienza la disminución de la actividad fotocatalítica, lo que supondría una posible explicación a este fenómeno.

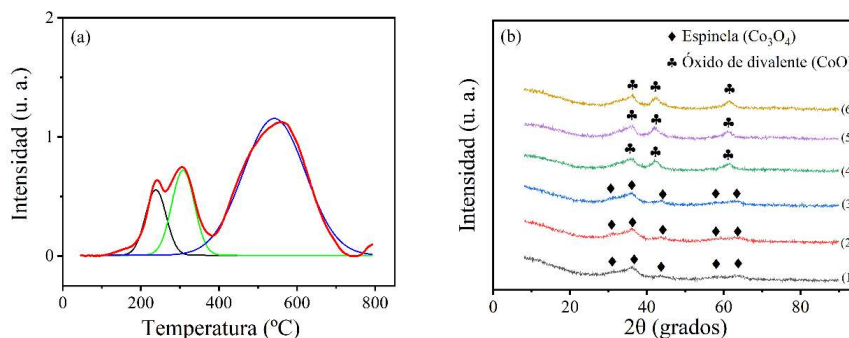


Figura 6.11. Perfil de H₂-TPR del material HE-MO (a). Patrones de difracción de rayos X (b) para el material HE-MO obtenidos bajo atmósfera de H₂ (10 % en Ar, 60 ml/min) a 25 °C (1), 100 °C (2), 200 °C (3), 300 °C (4), 400 °C (5) y tras enfriar el sistema hasta temperatura ambiente (6).

Con el objetivo de clarificar la transformación que sufre el óxido mixto de alta entropía bajo las condiciones de reacción, se realizó un estudio de difracción de rayos X *in situ* en el que el material se calentó bajo flujo de hidrógeno (10 % H₂ en Ar, 60 ml/min), mientras que se registraba el difractograma de rayos X a ciertos intervalos de temperatura. En este experimento se observó un cambio gradual en la estructura cristalina desde una fase de tipo espinela con baja cristalinidad hacia otra correspondiente a un óxido metálico de un metal divalente, con un mayor grado de cristalinidad, como se indica en la Figura 6.11. Esta transformación indicaría que, probablemente, los cationes trivalentes sufren un proceso de reducción *in situ* en las condiciones de reacción para formar especies divalentes. El mayor grado de cristalinidad podría deberse a la sinterización del material a

temperaturas superiores a 300 °C, que supondría un aumento del tamaño de partícula.

Estas transformaciones de nuevo concuerdan con la explicación dada anteriormente para entender la disminución de la actividad fotocatalítica en la hidrogenación de N_2 con la temperatura. Al incrementar la temperatura por encima de los 200 °C, tiene lugar un cambio en el estado de oxidación de los iones metálicos y un proceso de sinterización, dando lugar a partículas con mayor cristalinidad.

Para confirmar que el amoníaco producido proviene del flujo de N_2 con el que se alimenta el reactor, la reacción fotocatalítica se llevó a cabo en ausencia de N_2 en atmósfera de Ar. A pesar de que se detectó la formación de NH_3 incluso en estas condiciones, la producción de NH_3 en ausencia de N_2 fue en torno a dos órdenes de magnitud inferior a la obtenida cuando la reacción tiene lugar en presencia de N_2 , como se muestra en la Figura 6.12a.

A modo de referencia y para mostrar la ventaja de la inclusión de un gran número de metales distintos dentro de la estructura del material en comparación con los óxidos mixtos bimetálicos, se llevó a cabo un experimento adicional empleando el material bimetálico CoFe-MO obtenido siguiendo un procedimiento similar a la preparación de HE-MO. Los resultados se muestran en la Figura 6.12b. Como puede verse en dicha Figura, a pesar de que el óxido bimetálico consigue una producción de amoníaco de $4 \mu\text{mol/g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, este valor es alrededor de cinco veces menor que el que se obtiene cuando se emplea el óxido mixto de alta entropía como fotocatalizador.

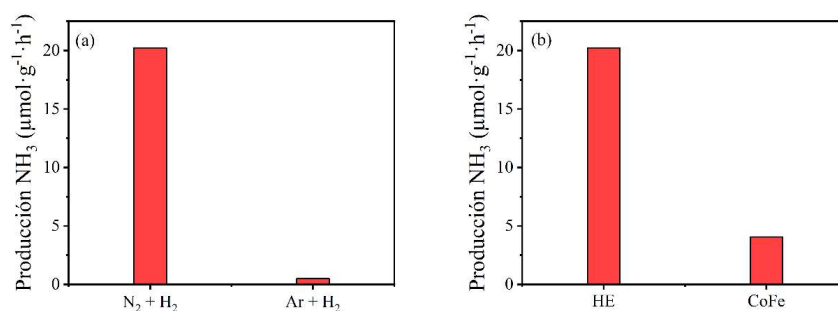


Figura 6.12. Experimentos de control comparando la actividad del material HE-MO para la hidrogenación fotocatalítica de N_2 o introduciendo Ar en lugar de N_2 en el reactor (a) y frente a la actividad del material de referencia CoFe-MO (b). Condiciones de reacción: flujo continuo (10 ml/min N_2 o Ar, 30 ml/min H_2), T: 200 °C, irradiación UV-Visible (108 mW/cm²), 50 mg de fotocatalizador.

Además, en la Tabla 6.2 aparece un resumen de datos presentes en la bibliografía para esta misma reacción. Como puede verse, los resultados conseguidos en el presente Capítulo comparan de manera favorable con los descritos en la literatura empleando fotocatalizadores que no contengan metales nobles, mostrando claramente las ventajas de combinar varios metales para incrementar la actividad fotocatalítica.

Tabla 6.2. Comparación de la producción de NH₃ obtenida por el óxido de alta entropía preparado en el presente Capítulo como fotocatalizador para la hidrogenación fotocatalítica de N₂ con los datos descritos en la literatura.

MATERIAL	Producción NH₃ (μmol·g⁻¹·h⁻¹)	Condiciones	Ref.
FeAl@ 3Dgraphene	25.3	Lámpara de Hg de alta presión (500 W) Catalizador: 220 mg Flujo continuo de H ₂ /N ₂ (20 ml/min, 3:1) T: 200 °C, P: 1 atm	[39]
5% Ru@n- GaN NWs	120	Lámpara de Xe (300 W, 290-380 nm) Catalizador: 0.35 mg Reactor sellado con 600 μl de H ₂ /N ₂ (3:1) T: 10 °C, P: no hay datos	[40]
Cs ₂ O/Os-Au	2685	Solar (filtro de corte a 450 nm, 200 mW/cm ²) Catalizador: no hay datos Flujo continuo de H ₂ /N ₂ (60 ml/min, 3:1) T: 60 °C, P: 1 atm	[41]
HE-MO	20.2	Lámpara de Xe (300 W, 108 mW/cm ²) Catalizador: 50 mg Flujo continuo de H ₂ /N ₂ (40 ml/min, 3:1) T: 200 °C, P: 1 atm	Presente Capítulo

A fin de estudiar el mecanismo de la hidrogenación fotocatalítica de N_2 , se llevaron a cabo dos series de experimentos manteniendo constante el flujo de uno de los reactivos y variando el flujo del otro, en el rango de 5 a 40 ml/min. La Figura 6.13 muestra la producción de amoníaco en función de la composición del gas que se suministró al reactor.

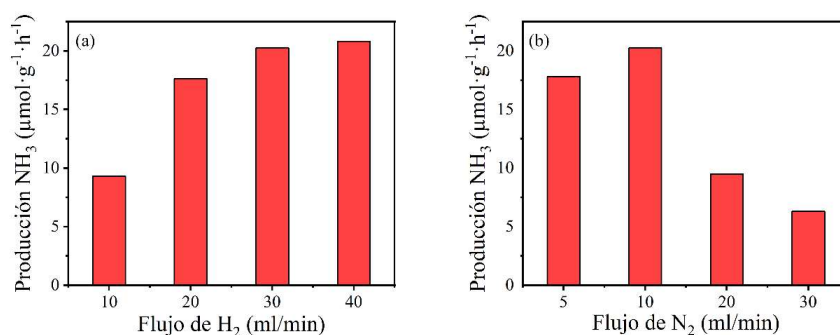


Figura 6.13. Evolución de NH_3 manteniendo constante el flujo de N_2 a 10 ml/min (a) o manteniendo constante el de H_2 a 30 ml/min (b), y empleando como fotocatalizador el material HE-MO. Condiciones de reacción: flujo continuo (flujo variable de N_2 y H_2), T: 200 °C, irradiación UV-Visible ($108 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 50 mg de fotocatalizador.

Se observó que manteniendo constante el flujo de N_2 e incrementando el de H_2 , la producción de amoníaco aumentaba. Por el contrario, el experimento análogo manteniendo constante el flujo de H_2 e incrementando el N_2 resulta en una disminución en la producción de NH_3 . Como consecuencia, puede deducirse que la adsorción y activación de la molécula de H_2 sobre la superficie del material HE-MO es la etapa limitante en la formación de NH_3 . De esta manera, si la

concentración relativa de H_2 aumenta, más moléculas de H_2 se adsorben sobre la superficie del fotocatalizador, aumentando la producción de NH_3 . Por otro lado, el N_2 compite con el H_2 por los sitios de adsorción en la superficie del fotocatalizador, por lo que un aumento en su concentración relativa perjudica la formación de NH_3 .

También se estudió la respuesta del fotocatalizador comparando la actividad al irradiar con el espectro completo de la lámpara de Xe con la obtenida tras filtrar la luz en la región visible y NIR o irradiando en un rango seleccionado de longitudes de onda. Los resultados se muestran en la Figura 6.14. En el experimento se observó que la fotorrespuesta cuando la irradiación se producía a longitudes de onda mayores de 380 nm es casi nula, implicando que la respuesta fotocatalítica se debe esencialmente a la excitación del material en el rango del ultravioleta. Esto se confirmó empleando un filtro de paso de banda en el rango de longitudes de onda 340-400 nm, observando una producción de amoníaco de $5 \mu\text{mol/g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Esta producción de NH_3 es proporcional a los fotones UV que inciden sobre el fotocatalizador, confirmando por tanto que cualquier longitud de onda por debajo de 380 nm es igualmente eficiente para promover la formación de NH_3 . Este resultado no concuerda con el espectro de absorción óptica del material, que absorbe con la misma intensidad en todo el rango de radiación UV, visible o NIR.

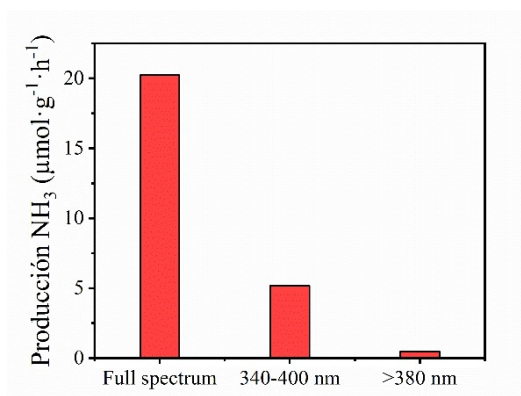


Figura 6.14. Influencia del rango de longitudes de onda de irradiación sobre la actividad del material HE-MO en la hidrogenación fotocatalítica de N₂. Condiciones de reacción: flujo continuo (10 ml/min N₂, 30 ml/min H₂), T: 200 °C, irradiación con lámpara de Xe de 300 W (sin filtro, con filtro de paso de banda en 340-400 nm, con filtro de corte a 380 nm, según el experimento), 50 mg de fotocatalizador.

Para reconciliar estas dos evidencias contradictorias, es decir, el hecho de que el material absorba en toda la región UV-Vis con la misma absorptividad, pero que la respuesta deriva de la región UV, se debe admitir que el hecho de que sólo la irradiación en la región ultravioleta se traduzca en formación de NH₃ correspondería a ciertas transiciones electrónicas con energía suficiente para promover la reacción.

La existencia de estas transiciones electrónicas en la región UV se confirmó mediante medidas de fotoluminiscencia. Para ello se realizó un barrido de los espectros de emisión del material HE-MO, variando la longitud de onda de excitación entre 300 y 400 nm. En todos los espectros de emisión obtenidos se registró un pico de emisión de fotoluminiscencia a 445 nm, alcanzando la máxima intensidad cuando

la excitación se realiza a 350 nm (Figura 6.15). La existencia de esta emisión indica que, tras la absorción de un fotón, puede tener lugar una recombinación electrón-hueco a partir de estos estados transitorios excitados, resultando en la emisión detectable de un fotón. Por tanto, se propone que estos estados electrónicos responsables de la fotoluminiscencia son también responsables de la actividad fotocatalítica.

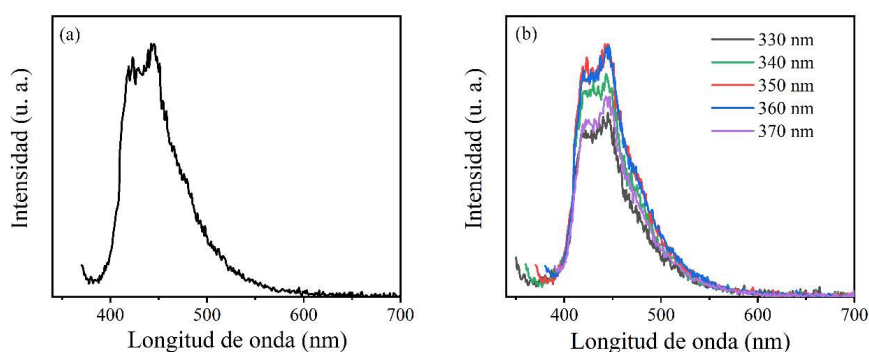


Figura 6.15. Espectro de emisión de fotoluminiscencia del estado estacionario del material HE-MO tras la excitación a 350 nm (a). Variación del máximo de emisión registrado a 445 nm en función de la longitud de onda de excitación (b).

6.3 Conclusiones

El presente Capítulo muestra la síntesis de un material LDH conteniendo siete metales. Este resultado es muy destacable debido a que, frecuentemente, la síntesis de LDH está limitada a la combinación de dos, tres o raramente cuatro metales. Por tanto, se abren nuevos caminos en la síntesis de LDH para explorar una gran cantidad de

composiciones químicas diferentes. También es resaltable que la transformación de este LDH mediante tratamiento térmico resulta en un óxido mixto de alta entropía en el que no se observa separación de fases al analizarlo tanto por difracción de rayos X como por microscopía electrónica. El potencial interés de estos óxidos de alta entropía puede ser muy alto considerando que los óxidos bimetálicos exhiben un mejor comportamiento cuando se comparan con los óxidos monometálicos en muchas aplicaciones, como pueden ser catálisis, electrocatálisis, fotocatalisis, u otras áreas como materiales supercondensadores.

Así, el presente Capítulo ha mostrado que este HE-MO, incluso sin una optimización de su composición, tiene una actividad para la hidrogenación fotocatalítica de N_2 mucho mayor que la que presentan los óxidos bimetálicos. Una posible línea de investigación sería la optimización de los metales de transición seleccionados para el material y también de la proporción entre ellos. Para ello habría que realizar cálculos teóricos que indicaran los elementos y el rango de porcentaje que serían los más adecuados. Por tanto, el desarrollo de este descubrimiento podría proveer una serie de nuevos materiales avanzados con propiedades óptimas para determinadas aplicaciones con respecto a los que existen actualmente.

6.4 Referencias

- [1] U Farooq, T Ahmad, F Naaz, Su Islam, Energy Fuels. 37 (2023) 1577-1632. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03396>.

- [2] P Wang, R Shi, J Zhao, T Zhang, *Adv.Sci.* n/a (2023) 2305471.
<https://doi.org/10.1002/advs.202305471>.
- [3] MM Nair, AC Iacoban, F Neațu, M Florea, Ș Neațu, *J.Mater.Chem.A.* 11 (2023) 12559-12592.
<https://doi.org/10.1039/D2TA08983A>.
- [4] S Ali, J Abdul Nasir, R Nasir Dara, Z Rehman, *Inorganic Chemistry Communications.* 145 (2022) 110011.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110011>.
- [5] Y Li, W Su, Y Yang, L Bai, J Lu, W Zhang, et al., *Applied Catalysis B: Environmental.* 341 (2024) 123282.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123282>.
- [6] G Qian, W Lyu, X Zhao, J Zhou, R Fang, F Wang, et al., *Angew.Chem.Int.Ed.* 61 (2022) e202210576.
<https://doi.org/10.1002/anie.202210576>.
- [7] F Chen, L Zhou, C Peng, D Zhang, L Li, D Xue, et al., *Applied Catalysis B: Environmental.* 331 (2023) 122689.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122689>.
- [8] MM Islam, T Bredow, *J.Phys.Chem.C.* 119 (2015) 5534-5541.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00023>.
- [9] W Deng, Q Tang, S Huang, L Zhang, Z Jia, L Guo, *Applied Catalysis B: Environmental.* 278 (2020) 119336.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119336>.
- [10] Z Li, Q Yan, Q Jiang, Y Gao, T Xue, R Li, et al., *Applied Catalysis B: Environmental.* 269 (2020) 118827.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118827>.
- [11] Y Xu, Z Wang, L Tan, Y Zhao, H Duan, Y Song, *Ind Eng Chem Res.* 57 (2018) 10411-10420.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02246>.

- [12] W Li, P Hou, Z Wang, P Kang, Sustainable Energy Fuels. 3 (2019) 1455-1460. <https://doi.org/10.1039/C9SE00056A>.
- [13] Z Peng, C Yang, Y Hu, F Bai, W Chen, R Liu, et al., Appl.Surf.Sci. 573 (2022) 151561. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151561>.
- [14] VI Popkov, VP Tolstoy, VG Semenov, J.Alloys Compounds. 813 (2020) 152179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152179>.
- [15] ZW Chen, J Li, P Ou, JE Huang, Z Wen, L Chen, et al., Nature Communications. 15 (2024) 359. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-44261-4>.
- [16] X Xu, W Yang, H Song, J Wang, L Yu, Z Ren, et al., Scr.Mater. 243 (2024) 115986. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2024.115986>.
- [17] Y Pan, J Liu, T Tu, W Wang, G Zhang, Chem.Eng.J. 451 (2023) 138659. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138659>.
- [18] A Amiri, R Shahbazian-Yassar, J.Mater.Chem.A. 9 (2021) 782-823. <https://doi.org/10.1039/D0TA09578H>.
- [19] Y Gao, Y Liu, H Yu, D Zou, Applied Catalysis A: General. 631 (2022) 118478. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118478>.
- [20] M Fracchia, M Coduri, P Ghigna, U Anselmi-Tamburini, Journal of the European Ceramic Society. 44 (2024) 585-594. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.056>.
- [21] X Yu, B Wang, C Wang, C Zhuang, Y Yao, Z Li, et al., Small. 17 (2021) 2103412. <https://doi.org/10.1002/sml.202103412>.
- [22] AJ Knorpp, A Zawisza, S Huangfu, A Borzi, AH Clark, D Kata, et al., RSC Adv. 12 (2022) 26362-26371. <https://doi.org/10.1039/D2RA05435C>.

- [23] TX Nguyen, C Tsai, VT Nguyen, Y Huang, Y Su, S Li, et al., Chem.Eng.J. 466 (2023) 143352.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143352>.
- [24] F Cavani, F Trifirò, A Vaccari, Catalysis Today. 11 (1991) 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [25] M Molina-Muriel, Y Peng, H García, A Ribera, J. Alloys Compounds. 897 (2022) 163124.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163124>.
- [26] J Zhao, R Shi, GIN Waterhouse, T Zhang, Nano Energy. 102 (2022) 107650. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107650>.
- [27] M Kim, I Oh, H Choi, W Jang, J Song, CS Kim, et al., Cell Reports Physical Science. 3 (2022) 100702.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100702>.
- [28] X Liu, X Wang, B Yang, J Zhang, J Lu, Nano Research. 16 (2023) 4775-4785. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5259-5>.
- [29] W Li, G Zhao, J Zhong, J Xie, Fuel. 358 (2024) 130155.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130155>.
- [30] X Zhang, Y Zhao, Y Zhao, R Shi, GIN Waterhouse, T Zhang, Advanced energy materials. 9 (2019) 1900881-n/a.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201900881>.
- [31] J Yu, BR Martin, A Clearfield, Z Luo, L Sun, Nanoscale. 7 (2015) 9448-9451. <https://doi.org/10.1039/C5NR01077B>.
- [32] K Gu, X Zhu, D Wang, N Zhang, G Huang, W Li, et al., Journal of Energy Chemistry. 60 (2021) 121-126.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.029>.
- [33] G Abellan, E Coronado, C Marti-Gastaldo, E Pinilla-Cienfuegos, A Ribera, J. Mater. Chem. 20 (2010) 7451-7455.
<https://doi.org/10.1039/c0jm01447h>.

- [34] MC Biesinger, BP Payne, AP Grosvenor, LWM Lau, AR Gerson, RSC Smart, *Appl.Surf.Sci.* 257 (2011) 2717-2730.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [35] MC Biesinger, BP Payne, LWM Lau, A Gerson, RSC Smart, *Surf.Interface Anal.* 41 (2009) 324-332.
<https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [36] ZM Detweiler, SM Wulfsberg, MG Frith, AB Bocarsly, SL Bernasek, *Surf.Sci.* 648 (2016) 188-195.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.026>.
- [37] MC Biesinger, LWM Lau, AR Gerson, RSC Smart, *Appl.Surf.Sci.* 257 (2010) 887-898.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [38] NM Tzollas, GA Zachariadis, AN Anthemidis, JA Stratis, *Int.J.Environ.Anal.Chem.* 90 (2010) 115-126.
<https://doi.org/10.1080/03067310902962528>.
- [39] Y Yang, T Zhang, Z Ge, Y Lu, H Chang, P Xiao, et al., *Carbon.* 124 (2017) 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.014>.
- [40] L Li, Y Wang, S Vanka, X Mu, Z Mi, C Li, *Angew.Chem.Int.Ed.* 56 (2017) 8701-8705. <https://doi.org/10.1002/anie.201703301>.
- [41] H Zeng, S Terazono, T Tanuma, *Catalysis Communications.* 59 (2015) 40-44. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.034>.

CAPÍTULO 7

Capítulo 7: Sección experimental

7.1. Síntesis de catalizadores

7.1.1. Preparación de LDH de Ni, Ti y Al mediante el método hidrotermal

En una síntesis típica del material NiTiAl-bulk, preparado mediante el método hidrotermal, se disuelven en 10 ml de agua 1.62 g (6.67 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.20 g (0.83 mmol) de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 400 μL de una disolución acuosa (50 % en peso) de bis (amonio-lactato) dihidróxido de Ti^{IV} . A continuación, el pH de la disolución se incrementa lentamente hasta 9 mediante la adición gota a gota de una disolución de NaOH 2 M. Una vez alcanzado el pH objetivo, se añade agua hasta completar un volumen final de 33 ml. La mezcla se transfiere a un recipiente de teflón de 45 ml que a su vez se introduce en un autoclave de acero inoxidable y se calienta a 105 °C durante 48 h. Transcurrido ese tiempo y tras enfriar el autoclave a temperatura ambiente, el sólido se filtra a vacío con un embudo Büchner, se lava con agua y se deja secar en un desecador a vacío.

7.1.2. Preparación de LDH de distintas composiciones químicas mediante síntesis solvotermal en metanol.

Se prepararon materiales con diferentes composiciones químicas (NiTiAl, CoTiAl y NiAl) y proporciones de metales (2:0.5:0.5,

4:0.5:0.5 y 4:1) mediante un método solvotermal utilizando metanol como disolvente. En una síntesis típica para la preparación de un LDH NiTiAl con relación de metales 2:0.5:0.5, se disuelven en 40 ml de metanol 0.30 g (1 mmol) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.09 g (0.25 mmol) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 120 μL (0.25 mmol) de una disolución acuosa (50 % en peso) de bis (amonio-lactato) dihidróxido de Ti^{IV} y 0.12 g (2 mmol) de urea. La disolución resultante se agita durante 10 min y después se transfiere a un recipiente de teflón de 100 ml que a su vez se introduce en un autoclave de acero inoxidable. La mezcla de síntesis se calienta a 120 °C durante 24 h a la presión autógena del sistema. Transcurrido ese tiempo, y después de enfriar el autoclave a temperatura ambiente, el precipitado se filtra a vacío en un embudo Büchner y se lava con metanol. Por último, el sólido se deja secar en un desecador a vacío.

Para la preparación de materiales LDH con una relación de metales 4:0.5:0.5, las cantidades de precursores de Al y Ti añadidos durante la síntesis debe ser reducida a la mitad. Para la preparación de materiales que contengan Co en lugar de Ni en la composición, el precursor de Ni se sustituye por cantidades equimolares de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se dobla la cantidad de urea añadida. En el caso del material que sólo contiene Ni y Al, el procedimiento se altera prescindiendo del precursor de Ti y doblando la cantidad de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Con el objetivo de mejorar la morfología de los materiales, también se llevaron a cabo síntesis donde se incrementó la

concentración de los precursores 10 o 20 veces, manteniendo siempre constante el volumen de metanol.

7.1.3 Preparación de LDH de alta entropía

Para la síntesis de LDH de alta entropía conteniendo siete metales se eligió un método que da como resultado LDH con un bajo grado de apilamiento de las láminas [1]. En una síntesis típica, se prepararon 50 ml de una disolución de metales que contiene 0.33 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.29 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.16 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.11 g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0.13 g de $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y 0.17 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Con la ayuda de un Perfusor®, 20 ml de esta disolución de metales se adicionó gota a gota (adición en 10 min, flujo 120 ml/h) sobre otra disolución de N, N-dimetilformamida (DMF) en agua al 23 % en volumen colocada en un matraz de fondo redondo. La adición tuvo lugar a 80 °C, manteniendo un valor de pH = 10 durante todo el proceso mediante la adición de NaOH 0.25 M con un valorador potenciométrico. La suspensión originada tras la adición se enfrió rápidamente en baño de hielo, se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min y se realizaron 3 lavados con una mezcla etanol:agua 1:1 centrifugando después de cada lavado en las mismas condiciones. Tras el último lavado el sólido se recoge y se deja secar en un desecador a vacío.

A modo de referencia, también se preparó un LDH bimetalico de Co y Fe, con la única modificación de que la disolución de metales

contenía 0.98 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.69 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml.

7.1.4. Preparación de óxidos mixtos derivados de LDH.

La preparación de óxidos mixtos derivados de los materiales LDH sintetizados se realizó mediante la calcinación de estos en una mufla a 400 °C durante 6 h en atmósfera de aire. La rampa de calentamiento de la mufla fue de 1 °C/min.

7.2. Test fotocatalíticos

7.2.1. Reducción fotocatalítica de CO_2

Los experimentos de reducción fotocatalítica de CO_2 se llevaron a cabo en un reactor cerrado de cuarzo (volumen 52 ml) equipado con una cinta calefactora, con la temperatura controlada por un termopar de tipo κ . En un primer paso, se dispersa una cantidad optimizada de catalizador en 4 ml de agua agitando vigorosamente. A continuación, se añaden 12 ml de acetonitrilo y 4 ml de trietanolamina (TEOA) hasta conseguir una mezcla final $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{TEOA}$ con una proporción 3:1:1 en volumen. La dispersión se mantiene en baño de ultrasonidos durante 15 min y después se añaden 6.6 mg de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Después de 15 min de agitación, la dispersión de color naranja se transfiere al fotorreactor, tras lo cual se precalienta el reactor a 50 °C. Una vez alcanzada esa temperatura se burbujea CO_2 en la mezcla durante 10 min para saturar la fase líquida. Pasados los 10 min, el

reactor se llena con una sobrepresión de CO₂ de 0.5 bar. La temperatura del reactor se mantiene a 50 °C durante toda la reacción fotocatalítica.

La actividad de los fotocatalizadores se evaluó irradiando con un simulador solar (Oriel® Sol1A™ Class ABB 94041A, de Newport) equipado con una lámpara de arco de Xe y un filtro AM 1.5G. Los fotoproductos generados se midieron tomando alícuotas del espacio del reactor ocupado por la fase gaseosa a intervalos regulares con una jeringa Hamilton®. El CO y CH₄ generados durante el proceso se determinaron usando un cromatógrafo de gases (Agilent 7890 GC System) equipado con una columna capilar Carboxen®-1010 PLOT y un detector de conductividad térmica (TCD), usando He como gas portador. El H₂ generado se cuantificó en otro cromatógrafo de gases (Agilent 490 MicroGC) equipado con una columna Mol Sieve 5 Å y un detector TCD, usando Ar como gas portador.

También se realizaron experimentos de control, llevados a cabo en ausencia de Ru(bpy)₃Cl₂, TEOA, fotocatalizador, CO₂ o sin irradiación para comprobar la naturaleza fotocatalítica de los productos generados.

7.2.1.1. Experimentos de reusabilidad de los materiales

Para los experimentos de reusabilidad de los materiales, tras llevar a cabo una reacción se recuperó el sólido mediante centrifugación (9000 rpm, 15 min) y el residuo se lavó dos veces con agua destilada.

El sólido recuperado se utilizó en varios experimentos sucesivos siguiendo el mismo procedimiento.

7.2.1.2 Experimentos de marcado isotópico con ^{13}C

Para comprobar que el CO_2 suministrado al reactor es la fuente de CH_4 o CO observados como productos de reacción, se llevaron a cabo experimentos en los que la reacción fotocatalítica se llevó a cabo con $^{13}\text{CO}_2$. Tras 1 h de reacción, se tomaron alícuotas gaseosas que se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GCMS-QP2010 Ultra, de Shimadzu), registrándose una serie de espectros de masas a diferentes tiempos. Se observó la presencia de picos a m/z 17 y 29 uam que no están presentes en los experimentos con $^{12}\text{CO}_2$ y que se atribuyen a la formación de $^{13}\text{CH}_4$ y ^{13}CO , respectivamente.

7.2.2 Hidrogenación fotocatalítica de CO_2 en flujo continuo

La hidrogenación fotocatalítica de CO_2 se llevó a cabo en flujo continuo en un reactor tubular personalizado con lecho de catalizador fijo que opera a presión atmosférica. La Figura 7.1 muestra un esquema de la configuración del sistema. El lecho catalítico (50 mg), de aproximadamente 1 mm de grosor y 10 mm de diámetro, está soportado sobre la frita de cuarzo poroso en posición horizontal dentro del tubo de cuarzo. El calentamiento del reactor se lleva a cabo con una cinta calefactora enrollada alrededor de su cara externa, controlando la

temperatura con un termopar de tipo κ . El volumen muerto en el sistema antes del lecho catalítico fue lo suficientemente grande como para permitir el precalentamiento del gas antes de entrar en contacto con el fotocatalizador. La muestra se irradió desde la parte superior del reactor usando una lámpara de Xe de 300 W (intensidad de luz 108 mW/cm^2) conectada a una fibra óptica que es la que ilumina el lecho fotocatalítico (diámetro del área circular irradiada 10 mm) dentro del tubo de cuarzo para asegurar la irradiación uniforme en toda la superficie de la muestra.

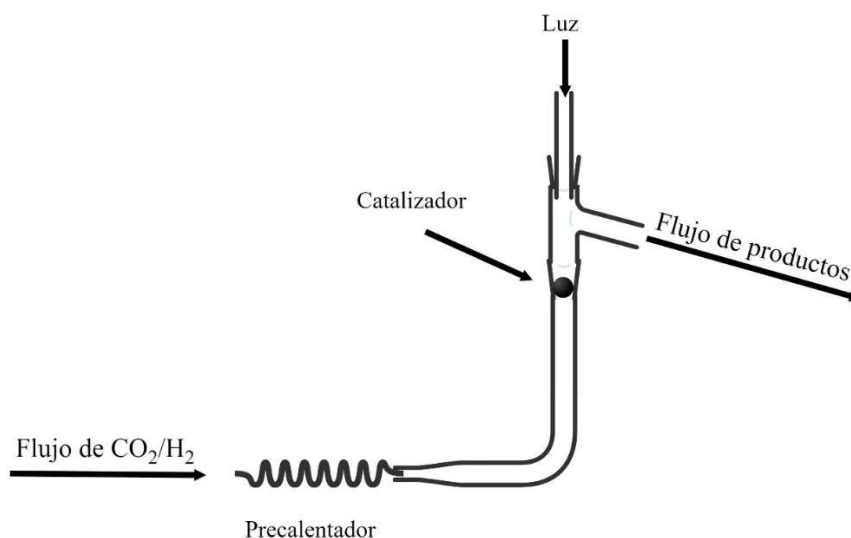


Figura 7.1. Representación esquemática del sistema empleado para la hidrogenación fotocatalítica de CO_2 en flujo continuo.

Antes de la irradiación, el sistema y el fotocatalizador fueron sometidos a un pretratamiento bajo flujo de H_2 (6.5 ml/min) a 400°C durante 1 h. Después de la activación, el sistema se enfrió naturalmente

y estabilizando la temperatura al valor correspondiente al ensayo fotocatalítico (200, 250, 300 o 350 °C). A continuación, se hizo circular un flujo de gas de CO₂/H₂ (proporción 1:1, 13 ml/min) a presión atmosférica a través del sistema, a la vez que se irradiaba en la totalidad del espectro UV-Vis con la lámpara de Xe. Se tomaron alícuotas del flujo de salida del reactor con una jeringa Hamilton® y los productos de reducción del CO₂ se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 7890A GC System) equipado con una columna capilar de gases Carboxen®-1010 PLOT y un detector TCD, usando He como gas portador.

7.2.2.1. Determinación del orden de reacción

Los experimentos para la determinación del orden de reacción con respecto al CO₂ y al H₂ se realizaron usando la misma configuración, manteniendo el flujo de uno de los gases constante mientras se variaba el flujo del otro gas.

7.2.3 Hidrogenación fotocatalítica de N₂ en flujo continuo

La hidrogenación fotocatalítica de N₂ se llevó a cabo en un reactor tubular personalizado con lecho de catalizador fijo que opera a presión atmosférica. El lecho catalítico (50 mg), de 1 mm de grosor y 10 mm de diámetro, está soportado sobre una frita de cuarzo poroso en posición vertical dentro el tubo de cuarzo. El calentamiento del reactor corrió a cargo de una cinta calefactora enrollada alrededor de su cara

externa, con la temperatura controlada por un termopar de tipo κ . El volumen muerto en el sistema antes del lecho catalítico era lo suficientemente grande como para permitir el calentamiento del gas antes de entrar en contacto con el fotocatalizador. La muestra se irradió desde la parte superior del reactor usando una lámpara de Xe de 300 W (intensidad de luz de 108 mW/cm^2) introduciendo una fibra óptica (tamaño del área irradiada 10 mm^2) dentro del tubo de cuarzo para asegurar la irradiación uniforme en toda la superficie de la muestra.

Con el objetivo de eliminar cualquier posible contaminación de NH_3 en el gas con el que se alimenta el reactor, el flujo de N_2 y H_2 se burbujea en un frasco que contiene una disolución de H_2SO_4 0.5 mM, a continuación, por otro frasco que contiene agua y, por último, se hace pasar a través de una columna que contiene CaCl_2 como desecante. Del mismo modo, con el objetivo de atrapar el amoníaco producido en el reactor para su cuantificación, el gas a la salida del reactor se burbujea por dos frascos dispuestos en serie que contienen 5 ml de una disolución de H_2SO_4 0.5 M. El primer frasco tiene como objetivo atrapar todo el NH_3 generado, mientras que el segundo sirve para comprobar que ninguna fracción del NH_3 producido escapa a su recolección en el primer frasco. En la Figura 7.2 se muestra un esquema del sistema empleado para esta reacción.

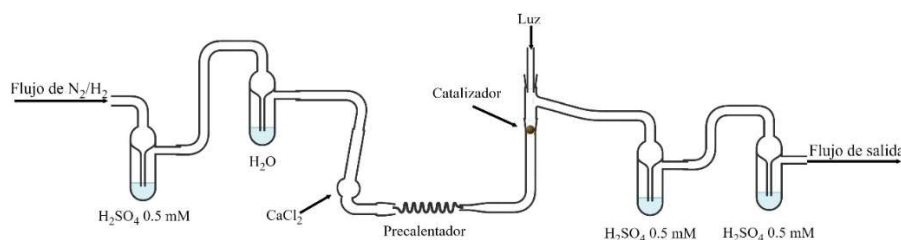


Figura 7.2. Representación esquemática del sistema empleado para la hidrogenación fotocatalítica de N₂ en flujo continuo.

Antes de la irradiación, el sistema y el fotocatalizador fueron sometidos a un pretratamiento bajo flujo de H₂ (30 ml/min) a la misma temperatura del ensayo posterior (100, 150, 200, 250 o 350 °C) durante 1 h. Tras la activación, se hizo circular a través del reactor un flujo de una mezcla de gases (10 ml/min de N₂ y 30 ml/min de H₂) a presión atmosférica, a la vez que se irradiaba con la totalidad del espectro UV-Vis con la lámpara de Xe. Pasados 30 min, se recogieron las disoluciones contenidas en los reservorios 1 y 2 para la cuantificación del amoníaco producido.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los fotocatalizadores se llevaron a cabo experimentos adicionales en los que se variaban algunas de las condiciones del ensayo catalítico, como puedan ser la temperatura, el flujo de uno de los gases, o el rango de longitudes de onda de irradiación (colocando distintos filtros sobre la lámpara de Xe). Asimismo, para comprobar que el amoníaco producido no era debido a la presencia de impurezas, bien en el catalizador o en el

flujo de gases suministrado, se llevó a cabo un experimento de control sustituyendo el flujo de N_2 por uno equivalente de Ar.

7.2.3.1. Determinación de NH_3 mediante el método colorimétrico del indofenol

El NH_3 producido en la hidrogenación fotocatalítica de N_2 se cuantificó por un método colorimétrico descrito en la literatura [2] . Para ello, a los 5 ml de disolución de H_2SO_4 0.5 mM en los que se ha recogido el NH_3 producido se añadieron en este orden 200 μ l de una disolución de fenol en etanol (100 mg/ml), 200 μ l de una disolución de nitroprusiato de sodio en agua (0.5 % en peso) y 500 μ l de una disolución oxidante (NaOH 0.25 M que contiene además citrato sódico al 20 % en peso y NaClO al 1% en peso). La mezcla se mantuvo en la oscuridad durante 3 h, tiempo durante el cual adquirió una coloración azul intensa. A continuación, la disolución se diluyó 5 veces y se midió la absorbancia a 640 nm en un espectrofotómetro (Varían Cary 60). El valor de absorbancia pudo relacionarse con la concentración de NH_3 mediante el empleo de una recta de calibrado.

7.2.3.2. Elaboración de la recta de calibrado

Para la elaboración de la recta de calibrado se prepararon disoluciones patrón de NH_4Cl en agua con concentraciones de 0, 0.1, 0.5, 1, y 2 μ g/ml, recogándose su absorbancia a 640 nm.

7.2.4. Determinación del rendimiento cuántico aparente (AQY)

Para la determinación del AQY, se utilizó una lámpara de Xe PLS-SXE300E de 300 W equipada con filtros de paso de banda centrados a diferentes longitudes de onda (365, 405, 550 y 650 nm) a fin de iluminar el reactor con radiación pseudo-monocromática. La intensidad lumínica para cada filtro de paso de banda fue de 13.3, 38.3, 52.8 y 57.0 mW/cm² para 365, 405, 550 y 650 nm respectivamente, medida con un fotodiodo calibrado.

7.3. Medidas electroquímicas

7.3.1. Preparación de fotoelectrodos

Para la preparación de los electrodos de trabajo se suspendió el catalizador (10 mg) en una disolución constituida por 170 µL de etanol y 23 µL de una disolución comercial de resina de Nafion® perfluorada (10 % en peso). A continuación, se depositaron 40 µL de esta suspensión sobre un electrodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) previamente limpiado con isopropanol en un área de 1×1 cm² y se dejaron secar al ambiente.

7.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las medidas EIS se llevaron a cabo en un potenciostato Interface 5000E de Gamry, usando una celda de cuarzo de un solo compartimento. Se emplearon electrodos de Ag/AgCl y Pt como

electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. El electrolito utilizado fue Na_2SO_4 0.1 M. El rango de barrido de frecuencias fue 0.01 Hz-100kHz polarizando el electrodo de trabajo frente al de referencia a un voltaje de 1 V vs Ag/AgCl.

Para el estudio presentado en el Capítulo 3, las medidas se recogieron en el mismo rango de frecuencias, pero a un voltaje de 0.625 V vs Ag/AgCl.

7.3.3. Medidas de fotocorriente

Las medidas de fotocorriente se realizaron igualmente en un potenciostato Interface 5000E de Gamry, usando una celda de cuarzo de un solo compartimento. Se emplearon electrodos de Ag/AgCl y Pt como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. El electrolito utilizado fue Na_2SO_4 0.1 M. Las medidas se realizaron en condiciones de potencial de circuito abierto usando una lámpara de 300 W como fuente de luz. El procedimiento consistió en la medida de una cronoamperometría, en la que se determina el valor de la intensidad de corriente medida cuando se abre y cierra el obturador de la lámpara que irradia el electrodo sumergido en el electrolito a intervalos de 10 s. Los gráficos de fotocorriente se obtuvieron tanto usando el espectro completo de longitudes de onda de la lámpara de Xe, como filtrando la radiación de la lámpara con un filtro óptico de corte a 380 nm que solamente permite el paso de radiación de longitudes de onda superiores a 380 nm.

Para el estudio presentado en el Capítulo 3, las medidas se realizaron usando un potenciostato VersaSTAT 3, de Princeton Applied Research. Además, el electrolito utilizado fue una disolución acuosa de LiClO_4 0.1 M con un 5 % en volumen de metanol.

7.4. Caracterización de materiales

7.4.1 Difracción de rayos X de polvo (PXRD)

Las medidas de PXRD se llevaron a cabo en un difractómetro X'PERT, de Philips, operando a 40 kV y 45 mA, equipado con un monocromador de grafito y utilizando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å). Las medidas se realizaron en el rango de $2\theta = 5-90^\circ$. Las medidas de PXRD *in situ* se realizaron en un difractómetro EMPYREAN, de PANalytical, equipado con una cámara de alta temperatura (Anton Paar XRK-900). Durante las medidas, se hizo circular un flujo de gas de H_2 al 10 % en Ar (60 ml/min) a través de la muestra. Los datos fueron recogidos en un detector PIXcel1D-Medipix3, con un filtro de Ni en el rayo difractado, y usando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_1 = 1.5406$ Å, $\lambda_2 = 1.5444$ Å, $I_2/I_1 = 0.5$) operando a un voltaje de 45 kV y una intensidad de 40 mA. Los datos se recogieron en el rango de $2\theta = 5-90^\circ$ a diferentes temperaturas (25, 200, 300, 400, 800 y 30 °C después de enfriar el sistema).

7.4.2. Isotermas de adsorción de N₂

El área superficial específica se calculó a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77.3 K, obtenidas en un instrumento ASAP 2010, de Micromeritics, usando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller.

7.4.3. Isotermas de adsorción de CO₂

Las isotermas de adsorción de CO₂ en el rango de bajas presiones y a 273 K fueron medidas en un instrumento ASAP 2010, de Micromeritics, equipado con un baño termostático por recirculación líquida. La cantidad de muestra usada para las medidas fue de 300 mg aproximadamente. Las muestras fueron pretratadas a 100 °C a vacío durante 12 h para eliminar la posible agua adsorbida antes de los experimentos. Los valores de área superficial fueron calculados usando el modelo de Dubinin-Astakhov [3].

7.4.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microanálisis por fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDX)

Las imágenes de FESEM y los datos de microanálisis por EDX fueron obtenidos en un aparato Ultra 55, de Zeiss, equipado con un detector EDX.

7.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100F equipado con un detector de EDX. Este equipo también permitió la creación de mapas de distribución elemental de las partículas basándose en imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión/barrido (HAADF-STEM).

7.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los datos de XPS fueron obtenidos en un espectrómetro SPECS equipado con un detector PHOIBOS 150 MCD-9, empleando una fuente de rayos X no monocromática (Al) operando a 200 W. Las muestras fueron sometidas a vacío en la precámara del espectrómetro a $1 \cdot 10^{-9}$ mbar de presión. Para el tratamiento de los datos experimentales y la deconvolución de los distintos picos se empleó el software CASA XPS. Los espectros obtenidos fueron calibrados frente al orbital C 1s del carbono adventicio a 284.6 eV.

7.4.7. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Visible (UV-Vis DRS)

Los espectros de UV-Vis DRS fueron registrados en un espectrofotómetro Lambda 1050, de PerkinElmer, equipado con un accesorio de reflectancia difusa Praying MantisTM, de Harrick.

7.4.8. Espectroscopía de absorción UV-Visible

Espectros de absorbancia de disoluciones líquidas se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 50, de Varían, empleando cubetas de cuarzo. Los valores de absorbancia estuvieron en el rango entre 0 y 0.4 de densidad óptica.

7.4.9. Espectroscopía fotoelectrónica UV (UPS)

Las medidas de UPS se llevaron a cabo en un sistema SPECS GmbH (presión basal $1.0 \cdot 10^{-10}$ mbar) equipado con un analizador hemisférico PHOIBOS 150 2D-CMOS. Los fotoelectrones fueron excitados con la línea He I (21.2 eV) de la fuente de descarga de He (SPECS UVS 300). Las medidas de la función de trabajo requirieron la aplicación de un voltaje externo negativo a la muestra, con respecto a la cámara de análisis. De esta forma, se aplicó un voltaje externo de -4.07, -4.04, -4.03 y -4.47 V a las muestras CoL21, CoM210, NiL410 y NiM410, respectivamente.

7.4.10. Espectroscopía de absorción transitoria (TAS)

Los espectros de TAS se obtuvieron usando el cuarto armónico de un láser Nd:YAG Q-switched (Quantel Brilliant, 266 nm, 15 mJ/pulso, 7 ns FWHM) acoplado a un equipo miniaturizado de detección mLFP-122. El espectrómetro TAS incluye una lámpara cerámica de Xe de 300 W, un monocromador de 125 mm, un digitalizador Tektronix TDS-2001C, un fotomultiplicador compacto y

fuelle de alimentación. El destello láser genera pulsos de 5 V con frecuencia y retardo programables.

Para las medidas, la cubeta de cuarzo se llenó con una disolución de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ en acetonitrilo que contenía una suspensión del fotocatalizador a estudiar, TEOA, una mezcla de ambos o ninguno. La cubeta se tapa herméticamente con un tapón de caucho que permite ser perforado con una aguja para el purgado con gases. A continuación, se purga la cubeta con N_2 o CO_2 dependiendo de la medida, con el objeto de estudiar la atenuación de la transferencia de electrones en ausencia y presencia de CO_2 . La longitud de excitación del láser se fijó a 450 nm, de acuerdo con el máximo de absorción del espectro del complejo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

7.4.11. Espectroscopía de emisión de fluorescencia del estado estacionario

Los espectros de emisión de fluorescencia de las muestras sólidas se registraron en un espectrofotómetro FLS1100 (de Edinburgh Instruments) equipado con monocromadores de doble rejilla Czerny-Turner, con una distancia focal de 2×325 nm en excitación y detección, y un detector PMT-980 en el rango 200-980 nm. Como fuente de irradiación se empleó una lámpara de Xe de 400 W. Se realizó un barrido de los espectros de emisión excitando con longitudes de onda crecientes a intervalos de 20 nm en el rango 290-800 nm.

7.4.12. Reducción térmica programada con H₂ (H₂-TPR)

Las medidas de H₂-TPR fueron llevadas a cabo en un equipo Autochem 2910, de Micromeritics, en el rango de temperaturas 40-800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y usando un flujo de gas de 10% de H₂ en Ar (50 ml/min).

7.4.13. Adsorción de CO

Las medidas de adsorción de CO se realizaron en un equipo Autosorb-1C, de Quantachrome. En primer lugar, las muestras fueron sometidas a un pretratamiento a 100 °C para eliminar el agua adsorbida sobre su superficie. A continuación, los materiales fueron desgasificados a 1333 Pa durante 2 h y enfriados hasta 30 °C. Por último, se introdujo CO puro en el sistema para la medida de la isoterma de adsorción.

7.4.14. Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier in situ (In situ FTIR)

Los experimentos de FTIR *in situ* fueron recogidos en un espectrofotómetro Nicolet iS50 (de Thermo Fisher Scientific) equipado con un detector DTGS (resolución de 4 cm⁻¹, acumulando 32 barridos). Los materiales fueron compactados formando pellets de 13 mm de diámetro (20 mg de fotocatalizador aproximadamente) y se introdujeron en una celda de infrarrojo personalizada conectada a un sistema de dosificación de gases.

En un paso previo, el fotocatalizador se pretrató a 100 °C en atmósfera de Ar durante 1 h para eliminar las moléculas de agua adsorbidas. A continuación, el sistema se enfrió a 50 °C. Se burbujeó un flujo de CO₂ (30 ml/min) a través de agua destilada (para obtener una mezcla de CO₂ y vapor de agua) que fue dirigido hacia la celda de IR para estudiar la adsorción de CO₂ en condiciones de oscuridad, midiendo el espectro de infrarrojos en intervalos de 10 min. Para los experimentos en condiciones de irradiación se siguió el mismo procedimiento pero, además, irradiando la muestra con una lámpara de Xe de 300 W equipada con un filtro de corte a 380 nm (para irradiar sólo en la zona del visible) mientras se exponía la muestra a la mezcla gaseosa de CO₂ y vapor de agua.

7.4.15. Dispersión dinámica de láser (DLS)

Las medidas de DLS se realizaron en un equipo Zetasizer Ultra, de Malvern, para suspensiones de los catalizadores en etanol, con una concentración de 0.075 g/L.

7.5. Otros procedimientos experimentales

7.5.1. Corte de secciones transversales de los materiales utilizando un sistema de rayos de iones Galio focalizados (FIB)

Las secciones transversales de los materiales fueron obtenidas en un microscopio SEM equipado con un sistema FIB (Zeiss Auriga Compact), usando Ga como fuente del rayo de iones.

7.5.2. Cálculo del ancho de banda de los materiales

La anchura de banda de los materiales se determinó usando la ecuación de Tauc:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^n$$

donde α , h , ν , K y E_g corresponden, respectivamente, al coeficiente de absorción, la constante de Planck, la frecuencia de la radiación, la constante de proporcionalidad y la anchura de banda del material. El valor del parámetro n está relacionado con el tipo de la transición electrónica en el semiconductor. Sus posibles valores son 1/2, 3/2, 2 y 3 para transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente [4]. El valor de ancho de banda se calculó a partir de la gráfica que representa $F(R)h\nu)^{1/n}$ frente a $h\nu$, donde la función $F(R)$ se refiere a la función de Kubelka-Munk, que es proporcional al coeficiente de absorción para cada longitud de onda.

7.5.3. Cálculo de la posición del máximo de la banda de valencia por XPS

La posición del máximo de la banda de conducción se determinó mediante la intersección de la línea tangente del pico de emisión de electrones de menor energía de la banda de valencia con el eje de abscisas. Los valores que se obtienen mediante este método están referidos frente a la energía del vacío (E_V^{vac}). La posición del máximo de la banda de valencia frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE) puede obtenerse mediante la ecuación:

$$E_V^{NHE} = E_V^{vac} + \Phi_{sp} - 4.44$$

donde E_V^{NHE} hace referencia a la energía del máximo de la banda de valencia frente al NHE, E_V^{vac} es la energía del máximo de la banda de valencia frente al vacío y Φ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro, que se tuvo en cuenta para la calibración de los datos de XPS.

7.5.4. Cálculo de la posición del máximo de la banda de valencia por UPS

La función de trabajo (ϕ) de cada uno de los materiales estudiados, puede determinarse de las medidas de UPS sustrayendo el valor dado por la intersección de la tangente a la región lineal del espectro en la zona de alta energía de enlace con el eje de abscisas al valor de energía de los fotones incidentes (21.2 eV en el caso de los estudios llevados a cabo en esta tesis doctoral). El valor de ϕ determina

la posición de su respectivo nivel de Fermi (E_F) con respecto a la energía del vacío (E_{vac}).

De la zona de baja energía del espectro de UPS, extrapolando de nuevo la región lineal, se puede obtener el valor de la energía frontera (E_{HOMO}), que es la diferencia entre el nivel de Fermi y la energía del máximo de la banda de valencia (E_{VBM}). De esta forma, E_{VBM} se puede calcular mediante la ecuación (1). Conociendo los valores de E_{VBM} y del ancho de banda óptico, la posición del mínimo de la banda de conducción se puede estimar empleando la ecuación (2):

$$E_{VBM} (vs. E_{vac}) = -E_{HOMO} - E_F \quad (1)$$

$$E_{CBM} (vs. E_{vac}) = E_{VBM} + E_g \quad (2)$$

Para poder comparar las energías de las bandas de valencia y conducción de los materiales con los potenciales de reducción del CO_2 a los productos generados y el potencial de oxidación del agua, se transformaron los valores obtenidos de potencial frente al vacío a la escala frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE), mediante la ecuación (3):

$$E_{vs. NHE} = -E_{vs. vac} - 4.44 \quad (3)$$

7.6. Referencias

- [1] J Yu, BR Martin, A Clearfield, Z Luo, L Sun, *Nanoscale*. 7 (2015) 9448-9451. <https://doi.org/10.1039/C5NR01077B>.
- [2] NM Tzollas, GA Zachariadis, AN Anthemidis, JA Stratis, *Int.J.Environ.Anal.Chem.* 90 (2010) 115-126. <https://doi.org/10.1080/03067310902962528>.
- [3] DA Cadenhead, JF Danielli, MD Rosenberg, *Progress in Surface and Membrane Science*, 1975.
- [4] R Lopez, R Gomez, *J.Sol-Gel Sci.Technol.* 61 (2012) 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.

CAPÍTULO 8

Chapter 8: Conclusions

This Doctoral Thesis presents a new method for the synthesis of LDH materials containing Ti, among other elements, in its structure. The use of Ti^{IV} bis (ammonium lactate) dihydroxide as Ti source, slows down the hydrolysis of Ti to form TiO_2 , favoring the incorporation of this element to the LDH structure. This precursor also directs the sheet growth towards the formation of spherical particles between 100 and 600 nm diameter, in which the LDH sheets are disposed radially respect to the center.

As demonstrated in the different chapters of this Doctoral Thesis, this morphology has a beneficial effect on the photocatalytic properties of the synthesized materials when employed for the photocatalytic transformation of the CO_2 molecule.

In addition, the possibility of the incorporation of a high number of metals (up to seven in the case of this work) in a LDH structure has been demonstrated. Those multimetallic LDH can be transformed in high-entropy mixed oxides by calcination. The resulting mixed oxides show improved photocatalytic properties respect to similar materials containing only two metals.

Taking all the above statements into account, the conclusions of this Doctoral Thesis can be enumerated:

-A novel trimetallic LDH material containing Ni, Ti and Al in its structure has been prepared. Due to the use of a Ti-lactate complex as precursor and a solvothermal synthesis method in methanol, the synthesized material shows a characteristic morphology consisting of spherical aggregates of LDH nanosheets. It has been demonstrated that both Ti inclusion in the material and the obtained morphology have a positive influence on the activity for CO₂ photocatalytic reduction, directing product selectivity towards CH₄ and suppressing other competing processes.

-An analogous material containing Co, Ti and Al has been used as precursor of the corresponding mixed oxide by calcination, in which the spherical morphology is maintained. The photocatalytic activity of this material for the continuous flow CO₂ hydrogenation has been evaluated, achieving low activation energy values for the photocatalytic process, and with an AQY that compares favorably with the state of the art.

-The influence of the synthetic parameters (chemical composition, cation ratio and precursor concentration) on the structure and electronic properties of the materials, and by extension on the photocatalytic activity, has been studied. Consequently, the selectivity towards different products in the photocatalytic reduction of CO₂ has been controlled. The optimized material NiL410 shows a CH₄ production of 4.59

$\mu\text{mol CH}_4 \cdot \text{h}^{-1}$, the highest described in the literature for this reaction when water is used as the proton source.

-A LDH material containing Co, Zn, Mg, Fe, Al, Ga and In metal cations, all of them in significant amounts, has been prepared, and its corresponding mixed oxide has been obtained by calcination. Due to its thermal stability, this oxide has been employed as photocatalyst for the continuous flow N_2 reduction to NH_3 , at a temperature of 200 °C and atmospheric pressure, achieving a production rate of $20.3 \mu\text{mol NH}_3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

This Doctoral Thesis constitutes an example of how the knowledge about the influence of the chemical composition and synthesis parameters on the structure and electronic properties of the material allows the optimization of this type of solids as photocatalysts. The strategies elaborated during this Doctoral Thesis facilitate the design of LDH materials for their application on reactions of great interest, such as photocatalytic CO_2 and N_2 reduction, contributing to the development of said reactions, and their future implementation as cleaner energy production processes.

RESÚMENES

RESUMEN

La situación energética y medioambiental actual requiere de un cambio de paradigma energético, sustituyendo las fuentes de energía primarias basadas en combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) por otras más limpias y renovables. Dentro de este cambio, la fotocátalisis, simulando a la fotosíntesis natural, surge como una alternativa para la producción de combustibles a partir de la molécula de CO_2 . Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son una familia de materiales con propiedades prometedoras para su aplicación en el campo de la fotocátalisis, dada la posibilidad de modular su composición química y morfología dependiendo del método de síntesis. En concreto, los hidróxidos dobles laminares que contienen Ti en su estructura (un elemento bien conocido por el uso del TiO_2 en fotocátalisis) pueden tener aplicación en este campo, aunque debido a la dificultad de incorporación de un metal tetravalente en la estructura LDH, no han sido muy estudiados. En este contexto, la presente Tesis Doctoral ha probado la aplicabilidad de estos LDH conteniendo Ti en su composición en procesos de transformación fotocatalítica de la molécula de CO_2 para dar lugar a combustibles solares y otras moléculas de interés para la industria. Además, se han estudiado los beneficios de la incorporación de un número elevado de elementos metálicos en un mismo material LDH (hasta siete en el caso de la presente Tesis) en la actividad fotocatalítica de dicho material.

ABSTRACT

The current energy and environmental problematics call for a shift in the energy paradigm, replacing primary energy sources based on fossil fuels (coal, oil, and natural gas) with cleaner and renewable alternatives. Within this transition, photocatalysis, mimicking natural photosynthesis, emerges as an alternative for fuel production from CO₂ molecules. Layered double hydroxides (LDHs) constitute a family of materials with promising properties for application in the field of photocatalysis, given the ability to modulate their chemical composition and morphology depending on the synthesis method. Specifically, LDHs containing Ti in their structure (a well-known element for the TiO₂ usage in photocatalysis) may find application in this field, although the incorporation of a tetravalent metal into the LDH structure has been less explored due to its difficulty. In this context, the present Doctoral Thesis has demonstrated the applicability of these Ti-containing LDHs in photocatalytic transformation processes of CO₂ molecules to produce solar fuels and other molecules of interest for the industry. Additionally, the Thesis has explored the benefits of incorporating a high number of metallic elements into a single LDH material (up to seven in this case) on the photocatalytic activity of the resulting material.

RESUM

La situació energètica i mediambiental actual requereix d'un canvi de paradigma energètic, substituint les fonts d'energia primàries basades en combustibles fòssils (carbó, petroli i gas natural) per altres més netes i renovables. Dins d'este canvi, la fotocatàlisi, simulant a la fotosíntesi natural, sorgeix com una alternativa per a la producció de combustibles a partir de la molècula de CO_2 . Els hidròxids dobles laminars (LDH) són una família de materials amb propietats prometedores per a la seua aplicació en el camp de la fotocatàlisi, donada la possibilitat de modular la seua composició química i morfologia depenent del mètode de síntesi. En concret, els hidròxids dobles laminars que contenen Ti en la seua estructura (un element ben conegut per l'ús del TiO_2 en fotocatàlisi) poden tindre aplicació en este camp, encara que a causa de la dificultat d'incorporació d'un metall tetravalent en l'estructura LDH, no han sigut molt estudiats. En este context, la present Tesi Doctoral ha provat l'aplicabilitat d'estos LDH, contenint Ti en la seua composició, en processos de transformació fotocatalítica de la molècula de CO_2 per a donar lloc a combustibles solars i altres molècules d'interès per a la indústria. A més, s'han estudiat els beneficis de la incorporació d'un nombre elevat d'elements metàl·lics en un mateix material LDH (fins a set en el cas de la present Tesi) en l'activitat fotocatalítica d'este material.

Lista de Publicaciones

Como parte del trabajo realizado en la presente tesis doctoral, se han publicado o enviado a revistas los siguientes artículos:

Capítulo 3

M. Molina-Muriel, Y. Peng, H. García, A. Ribera; Increased photocatalytic activity and selectivity towards methane of trimetallic NiTiAl-LDH, J. Alloys Compd.; 897 (2022) 163124.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163124>.

Capítulo 4

M. Molina-Muriel, Y. Peng, H. Szalad, A. Ribera, H. García; LDH-derived CoTiAl mixed oxide as photocatalyst for photo-assisted CO₂ hydrogenation. Enviada a J. CO₂ Util.

Capítulo 5

M. Molina-Muriel, M. Eledath-Changarath, A. Dhingra, J. Albero, J. F. Sánchez-Royo, A. Ribera, H. Garcia; Influence of morphology and composition of spherical layered double hydroxide particles and derived mixed oxides on photocatalytic CO₂ reduction. Enviada a J. CO₂ Util.

Capítulo 6

M. Molina-Muriel, A. Ribera, H. Garcia; High-entropy multimetallic mixed oxide synthesis from a LDH precursor and evaluation of its photocatalytic activity for N₂ hydrogenation. Manuscrito en preparación.