



# Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

---

Posgrado en Ciencias Químicas

**ESTUDIOS DE SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA  
REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO H<sub>2</sub>O COMO AGENTE  
REDUCTOR Y LUZ SOLAR PARA LA OBTENCIÓN DE  
PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA:**

**M.C. DANIEL MONTALVO SALINAS**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ**

**PUEBLA, PUE. JUNIO 2023**





# BUAP

Oficio PCQ/214/2023

**Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza**  
**Director General de Bibliotecas**  
**Presente**

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título **Estudios de Sistemas Catalíticos para la Reducción de CO<sub>2</sub> utilizando H<sub>2</sub>O como Agente Reductor y Luz Solar para la Obtención de Productos de Valor Agregado**, ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por tanto se autoriza la impresión de tesis del alumno:

Nombre del alumno: **Daniel Montalvo Salinas**

Matrícula: **219570239**

Facultad: **Facultad de Ciencias Químicas – Instituto de Ciencias**

Programa Educativo: **Doctorado en Ciencias Químicas**

Licenciatura o Posgrado: **Posgrado**

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.

**ATENTAMENTE**  
**“Pensar bien, para vivir mejor”**  
**H. Puebla de Z., a 20 de junio de 2023**

  
**Dra. Jaqueline Jiménez Hernández**  
**Secretaria Académica**



  
**Dra. Griselda Corro Hernández**  
**Directora de Tesis**

# AGRADECIMIENTOS

Muchas han sido las personas que han hecho posible el desarrollo de este trabajo. Quiero agradecer de forma sincera e infinitamente todos los doctores que me brindaron su tiempo y apoyo.

En primer lugar, quiero agradecer a la **Dra. Griselda Corro** por haberme brindado su confianza y amistad, por compartir sus conocimientos, experiencia y consejos que contribuyeron a mi formación. Me llevo todo lo aprendido de usted y sé que lo que bien se aprende jamás se olvida. Gracias doctora por haberme aceptado, sobre todo gracias por haberme enseñado

Quiero agradecer con cariño al **Dr. Fortino Bañuelos**, por todos los debates que hicieron de la hora del café en momentos de despejar muchas dudas. Gracias doctor por eso y por su amistad.

Agradezco a cada uno de mis revisores, agradezco su tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo. Gracias **Dr. Geolar Fetter, Dra. Georgina Sandoval, Dra. Surinam Cebada**. Y de una manera especial, agradezco a la **Dra. María Patricia Amador** por los muchos instantes dedicados en aclarar conceptos básicos de termodinámica. Gracias por la claridad y precisión con la que me explicó cada concepto.

A mis amigos **Jorge Cruz Mérida** y **Fer Rosales**. Gracias por su compañía durante todo este camino y por siempre estar dispuesto a brindarme su apoyo.



## DEDICATORIA

Te dedico esta hoja decorada porque se lo mucho que amas los colores y los corazones, al igual que esta hoja mi trabajo te lo dedico con todo mi amor y cariño mi pequeña traviesa.

Quiero que sepas que tus besos, abrazos y el tono de tu dulce voz cuando me dices te amo papito, son los detonantes del aumento de mi serotonina.

Te doy gracias por ser mi mayor fuente de energía, por ser las ganas de superarme cada día más. Gracias por enseñarme tu lado más dulce y tierno disfrazado de berrinches y arrebatos.

¡Gracias por tus locuras y ocurrencias, gracias por todo!

Te amo

*Maia Danielle Montalvo Moreno*

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Hipótesis de investigación</b>	<b>3</b>
<b>Justificación</b>	<b>4</b>
<b>Objetivo General</b>	<b>5</b>
Objetivos específicos	5
<b>Capítulo I. Fundamentos teóricos</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Consumo mundial de energía</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Impacto ambiental de las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la demanda de energía mundial</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Crisis energética y contaminación ambiental</b>	<b>8</b>
<b>1.4 Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>): Estructura, termodinámica y cinética</b>	<b>8</b>
1.4.1 Estructura molecular del CO <sub>2</sub>	8
1.4.2 Termodinámica y cinética de la reacción del CO <sub>2</sub>	9
<b>1.5 Tecnologías de reducción de CO<sub>2</sub></b>	<b>12</b>
1.5.1 Fotocatálisis: comparación entre fotosíntesis natural y artificial	13
1.5.2 Mecanismo de reacción fotocatalítica	15
<b>1.6 Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>17</b>
<b>1.7 Cobalto y óxidos de cobalto</b>	<b>19</b>
<b>Capítulo II. Metodología</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Preparación de fotocatalizadores a base de TiO<sub>2</sub></b>	<b>23</b>
<b>2.2 Caracterización de los fotocatalizadores</b>	<b>24</b>
2.2.1 Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX)	24
2.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	24
2.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	26
2.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRIFTS)	27
2.2.5 Estimación de la energía de band gap de los fotocatalizadores	27
2.2.5 Determinación de las energías de las bandas de conducción y de valencia de los catalizadores	28
2.2.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia	30
<b>2.3 Medida de la intensidad de radiación de las fuentes fotónicas utilizadas</b>	<b>30</b>
<b>2.4 Determinación de la densidad específica de sitios ácidos y básicos</b>	<b>31</b>

<b>2.5 Reacciones de fotoreducción de CO<sub>2</sub></b>	<b>32</b>
<b>2.6 Análisis cuantitativo de productos</b>	<b>33</b>
<b>2.8 Cálculos teóricos de eficiencia cuántica</b>	<b>33</b>
<b>Capítulo III. Resultados y Discusiones</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Caracterización de fotocatalizadores a base de TiO<sub>2</sub></b>	<b>35</b>
3.1.1 Espectroscopia de difracción de rayos-x	35
3.1.2 Espectroscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	36
3.1.3 Espectroscopia de Rayos-X (XPS)	38
3.1.4 Espectro UV-Vis de Reflectancia Difusa	41
3.1.5 Energías de las bandas de conducción y de valencia de los catalizadores	45
3.1.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores	47
<b>3.2 Estimación de las intensidades fotónicas</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Fotoreducción de CO<sub>2</sub> en función de la concentración de cobalto e irradiancia visible vía diseño de experimentos</b>	<b>57</b>
<b>3.5 Análisis termodinámico de la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a partir de CoO</b>	<b>63</b>
<b>3.6 Actividades fotocatalíticas</b>	<b>64</b>
3.6.1 Actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> para la reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O	64
3.6.2 Actividad fotocatalítica de Co/TiO <sub>2</sub> para la reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O bajo irradiación UV	65
3.6.3 Actividad fotocatalítica de Co/TiO <sub>2</sub> para la reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O bajo irradiación visible	66
<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>74</b>
<b>Anexos</b>	<b>83</b>

## Resumen

En esta investigación, se estudió la actividad fotocatalítica de  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  para la eficiente producción de alcoholes de cadena corta como etanol, isopropanol y propanol durante la reducción catalítica de  $\text{CO}_2$  utilizando  $\text{H}_2\text{O}$  como agente donador de electrones.

Los fotocatalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación incipiente a diferentes porcentajes en peso de cobalto (1 y 10%) con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración de Co depositado en la superficie de  $\text{TiO}_2$  sobre la producción de alcoholes.

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopias DRX, XPS, HRTEM y UV-Vis resultados que sugieren que la alta actividad de los fotocatalizadores para la producción de etanol, isopropanol y propanol puede ser atribuida a la presencia de  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  los cuales disminuyen la energía de band gap de los electrones fotogenerados y la probabilidad del proceso de recombinación.

Los iones  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  mejoran la adsorción de  $\text{CO}_2$  generando CO sobre la superficie de los fotocatalizadores incrementando la formación del radical formilo el cual es el paso esencial para la producción de alcoholes.

Los resultados más significativos en actividad y selectividad se obtuvieron con los productos principales detectados en fase gaseosa.

El efecto de los factores en la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  sobre la producción de alcoholes fueron evaluados considerando las diferentes concentraciones de cobalto e intensidad de irradiancia, a través de un diseño de experimentos. Los resultados demostraron que la concentración de cobalto e intensidad de irradiancia tiene un efecto significativo para la reacción.

Los resultados obtenidos demostraron la posibilidad de realizar un proceso de reducción catalítica de  $\text{CO}_2$  hacia la obtención de alcoholes de cadena corta, a partir de la sinergia en las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de  $\text{CoTiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

## Abstract

In this research, the photocatalytic activity of  $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$  was studied for the efficient production of short-chain alcohols such as ethanol, isopropanol and propanol during the catalytic reduction of  $\text{CO}_2$  using  $\text{H}_2\text{O}$  as electron donor agent.

The photocatalysts were synthesized by the incipient impregnation method at different percentages by weight of cobalt (1 and 10%) in order to evaluate the effect of the concentration of Co deposited on the  $\text{TiO}_2$  surface on the production of alcohols.

The catalysts were characterized by DRX, XPS, HRTEM and UV-Vis spectroscopies, results suggesting that the high activity of the photocatalysts for the production of ethanol, isopropanol and propanol can be attributed to the presence of  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  which decrease the band gap energy of the photogenerated electrons and the probability of the recombination process.

$\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  ions enhance the adsorption of  $\text{CO}_2$  generating CO on the surface of the photocatalysts increasing the formation of the formyl radical which is the essential step for the production of alcohols.

The most significant results in activity and selectivity were obtained with the main products detected in the gas phase.

The effect of the factors in the photoreduction of  $\text{CO}_2$  on the production of alcohols were evaluated considering the different concentrations of cobalt and irradiance intensity, through a design of experiments. The results showed that the cobalt concentration and irradiance intensity have a significant effect on the reaction.

The results obtained demonstrated the possibility of carrying out a process of catalytic reduction of  $\text{CO}_2$  towards obtaining short-chain alcohols, based on the synergy in the optical, electronic and structural properties of  $\text{CoTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$ .

# Introducción

El constante aumento en los niveles de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera es la causa principal del fenómeno de calentamiento global, siendo el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) el gas de mayor contribución, ya que su concentración representa alrededor del 76% del total de los GEI (Mardones & Baeza, 2018). Lo anterior, es el resultado del consumo mundial de energía, puesto que cerca del 80% de la demanda energética es suministrada por la quema de combustibles fósiles tales como gas, carbón y petróleo (Mohr et al., 2015), lo que representa el 87% de las emisiones totales de  $\text{CO}_2$  (Valadkhani et al., 2019).

Como consecuencia, el  $\text{CO}_2$  atmosférico, pasó de 280 ppm en el periodo pre-industrial (1850-1900) a 403 ppm en enero 2016 y se estima que podría alcanzar las 750 ppm a finales del siglo XXI (Santos et al., 2017), lo que aumentaría la temperatura global entre 4.8 y 8 °C (Shehzad et al., 2018; Valadkhani et al., 2019), como efecto de la absorción y reemisión de la luz infrarroja por parte del  $\text{CO}_2$  (K. Li et al., 2014).

La acumulación de  $\text{CO}_2$  en la atmosfera, y el crecimiento en el consumo de combustibles han impulsado una serie de investigaciones alrededor de todo el mundo, con la finalidad de encontrar una fuente renovable, limpia, abundante y segura en la obtención de combustibles, al mismo tiempo que se reduce la concentración de  $\text{CO}_2$  y se mitiga el calentamiento global. Una solución viable para enfrentar estos problemas simultáneamente, es la reducción catalítica del  $\text{CO}_2$  con agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Los productos finales de la reducción catalítica de  $\text{CO}_2$  son sustancias químicas de alto nivel energético como: hidrógeno, peróxido de hidrógeno, formaldehído, acetaldehído, ácido fórmico, metano, metanol, etanol, isopropanol, propanol (Almomani et al., 2019; Chong et al., 2018; Montalvo et al., 2023; Qin et al., 2013; L. Wang et al., 2019), entre otros compuestos ligeros.

Entre los diferentes materiales catalíticos ampliamente estudiados para la reducción del  $\text{CO}_2$ , se encuentra el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), principalmente por su amplia disponibilidad, alta estabilidad química, alto potencial redox, resistencia a la corrosión, bajo costo y es no tóxico (Abdullah et al., 2017; Zhao et al., 2018). Sin embargo, la actividad catalítica del  $\text{TiO}_2$  para la reducción del  $\text{CO}_2$  es baja, ya que presenta una rápida velocidad de recombinación electrónica, baja eficiencia cuántica y un ancho de banda prohibida de 3,2 eV (Khalilzadeh & Shariati, 2018; L. Zhang & Jaroniec, 2018), la cual corresponde a la radiación UV con una longitud de onda

menor que 387 nm (Paulino et al., 2016). Aunque con limitaciones, esta característica de ancho de banda prohibida permite utilizar la luz solar como fuente de radiación para activar al TiO<sub>2</sub>, ya que las longitudes de onda en este intervalo representan aproximadamente del 3 al 5 % del espectro solar que llega a la superficie de la tierra (Abdullah et al., 2017; Hou et al., 2011; Paulino et al., 2016; L. Zhang & Jaroniec, 2018).

El uso de metales de transición tales como Cu (Spadaro et al., 2018), Fe (M. Tahir, 2018) Pt, Ru (Wei et al., 2018), Ag (Yu et al., 2016), Au (B. Tahir et al., 2016) depositados en la superficie del TiO<sub>2</sub>, modifican la estructura del semiconductor al agregar sitios catalíticos de reducción del CO<sub>2</sub>, al mismo tiempo desplaza la energía de separación de cargas hacia la región de visible, lo que disminuye el proceso de recombinación de los pares huecos-electrones generados.

Por lo tanto, este trabajo de investigación se centró en optimizar un sistema catalítico para la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> utilizando H<sub>2</sub>O como agente donador de electrones. Se eligió TiO<sub>2</sub> dopado con cobalto como catalizador para este estudio debido a que las especies de Co son capaces de unirse al CO<sub>2</sub> y actuar como sitios catalíticos para su reducción.

## **Hipótesis de investigación**

La reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O como agente donador de electrones en un proceso de reducción catalítica utilizando TiO<sub>2</sub> modificados por la presencia de óxidos de metales de transición y cambios estructurales como catalizadores, contribuirá a la disminución del efecto negativo del CO<sub>2</sub> en el ambiente, al mismo tiempo que se obtendrán productos de alto valor energético.

La deposición de óxidos de metal de transición en la superficie de TiO<sub>2</sub> como de agentes dopantes podrían modificar la estructura electrónica de TiO<sub>2</sub>, aumentando la conductividad y capacidad de almacenamiento de electrones beneficiando la separación y transferencia de cargas, consiguiendo una disminución del proceso de recombinación de cargas, lo que repercutirá en un aumento en la actividad catalítica, volviendo el proceso de conversión del CO<sub>2</sub> más eficiente y selectivo.

# Justificación

En nuestra sociedad, el uso de energéticos es imprescindible en casi todas las actividades, desde las domésticas hasta las industriales y del transporte. De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2022), en el año 2017 la demanda mundial de energía aumentó 2.1%, lo que aumentó en un 1.4% a nivel mundial la emisión de CO<sub>2</sub>. Estas emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera representan una externalidad negativa debido a su impacto perjudicial en el medio ambiente, sin embargo, también representan una oportunidad de investigación y desarrollo de procesos industriales que utilicen este compuesto como materia prima para la obtención de productos de alto valor energético.

Entre las fuentes de energías renovables, la energía solar es por mucho la fuente más grande para satisfacer la creciente demanda de energía. Si observamos la naturaleza podremos comprender como las plantas captan la energía solar y la convierten en energía química por medio del proceso de fotosíntesis natural, proceso por el cual el oxígeno y los carbohidratos son producidos a partir de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y luz solar, alcanzando una eficiencia de conversión de energía hasta del 7% en condiciones óptimas (Tachibana et al., 2012).

Emulando el proceso de fotosíntesis natural a partir de materiales hechos por el hombre como los catalizadores, podremos convertir la energía solar a energía química. Nombrando a este proceso como fotosíntesis artificial.

El proceso de fotosíntesis artificial cuenta con dos atributos que le dan ventaja sobre otros procesos, presentando un impacto potencial sustentable y económico.

1. El aprovechamiento de un desecho que se produce en la quema de combustible como fuente de materia prima barata y ampliamente disponible, mitigando así el problema ambiental de emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.
2. La obtención de combustibles limpios, en un ciclo cerrado de cero carbonos.

Por lo anterior este proyecto de investigación plantea el aprovechamiento del CO<sub>2</sub> en un proceso de reducción con H<sub>2</sub>O como agente reductor para la obtención de combustibles, dándole una respuesta al problema ambiental de calentamiento global y de escasez de energía, y como una alternativa diferente a su captura, transporte y almacenamiento.

# Objetivo General

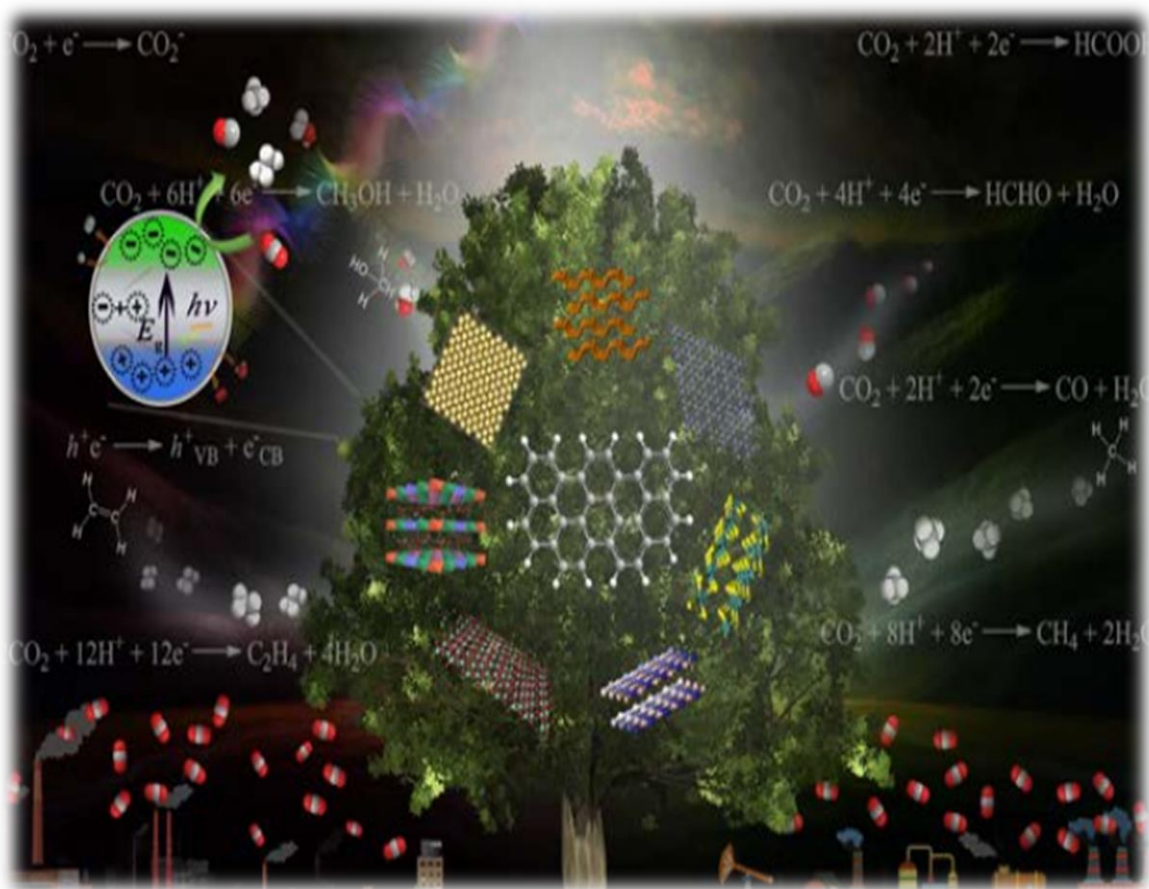
Investigar diversos sistemas catalíticos para llevar a cabo la reducción catalítica de CO<sub>2</sub> empleando H<sub>2</sub>O como agente donador de electrones, para la producción de compuestos hidrocarbonados e hidrocarburos oxigenados de valor agregado.

## Objetivos específicos

Con el fin de alcanzar el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Construir reactores experimentales a nivel laboratorio, para el estudio de las reacciones de reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O.
2. Encontrar un sistema catalítico que permita la eficiente reducción CO<sub>2</sub> utilizando H<sub>2</sub>O como agente donador de electrones.
3. Investigar las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de los catalizadores de óxido de metal de transición soportado en TiO<sub>2</sub> de alta actividad para las reacciones.
4. Caracterizar los catalizadores por medio de diversas espectroscopias para determinar su estado electrónico con el fin de determinar las causas de su actividad o de su desactivación.
5. Contribuir al abatimiento de la contaminación atmosférica por medio de la utilización de sistemas catalíticos utilizando CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, flujos fotónicos como fuente de energía.

# Capítulo I. Fundamentos Teóricos



La ciencia es una forma de pensar, mucho más que un cuerpo de conocimientos. *Carl Sagan*

# Capítulo I. Fundamentos teóricos

## 1.1 Consumo mundial de energía

La energía se define como la capacidad de realizar un trabajo, razón por la cual, la energía es indiscutiblemente el pilar esencial para el desarrollo y crecimiento económico-social, sustentable y de mejora en la calidad de vida de la sociedad moderna (Komarova et al., 2022; Puntoon et al., 2022; Wu et al., 2019).

De acuerdo a Enerdata, 2022 el consumo mundial de energía creció exponencialmente de 1990 al año 2021, pasando de 8707 a 14555 Mt equivalentes de petróleo (Mteo) (Figura 1.1), lo que equivale a un aumento en el consumo de energía de 101 a 169 millones de GW·h.

Siguiendo esta tendencia de consumo mundial de energía, la Agencia Internacional de Energía proyecta un aumento del 50% en el consumo mundial de energía para el año 2050 (IEA, 2022).

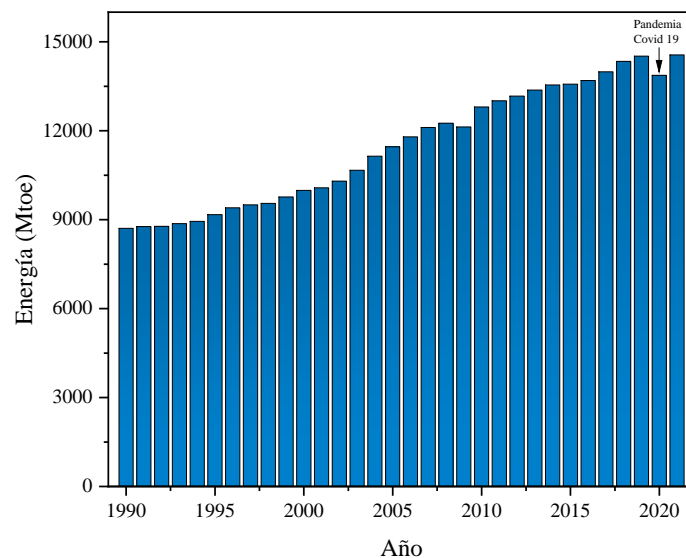


Figura 1.1 Consumo mundial de energía por año (IEA, 2022)

Este crecimiento excesivo de energía se hará insostenible (agotamiento de las reservas de combustibles fósiles) al mismo tiempo que traerá consigo un efecto catastrófico global en el deterioro ambiental debido a la sobreexplotación y contaminación causada por los combustibles fósiles, dando como resultado final un calentamiento global y cambio climático.

## 1.2 Impacto ambiental de las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la demanda de energía mundial

La emisión de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) por la quema de combustibles fósiles es la fuerza impulsora predominante del calentamiento global y cambio climático. Siendo el sector energético el principal sector que contribuye a las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, puesto que cerca del 80% de la demanda energética mundial es suministrada por la quema de combustibles fósiles, esta quema representa un 87% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> (Mohr et al., 2015; Montalvo et al., 2023; Valadkhani et al., 2019).

De acuerdo a Enerdata, 2022 las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la energía alcanzaron las 32969 Mt en el año 2021 (Figura 1.2).

Este aumento creciente en la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera trae consigo un fenómeno de calentamiento global, lo que resulta en un cambio climático y degradación ambiental, con efectos negativos que encuentran en todas partes: bajo caudales de ríos, temperaturas estacionales más altas, inundaciones intensas, ciclones, deforestación y efectos adversos para la salud. Esto demuestra el impacto que tiene el cambio atmosférico con el comportamiento ambiental (Hasan & Chongbo, 2020).

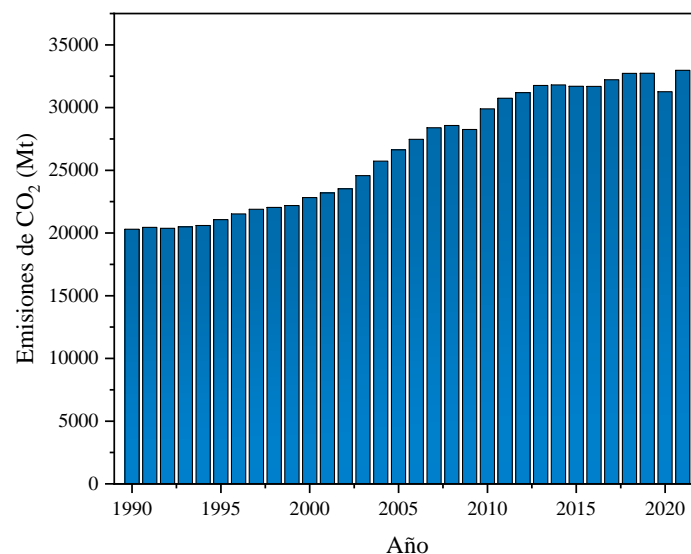


Figura 1.2 Emisiones globales de CO<sub>2</sub> relacionadas con el sector energía (Enerdata, 2022)

### 1.3 Crisis energética y contaminación ambiental

La crisis energética y los problemas de contaminación ambiental han llegado a ser más severos en los recientes años debido a la disminución de las fuentes no renovables de combustibles fósiles, y las emisiones no controladas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a partir de la quema excesiva de estos combustibles, dando como resultados el efecto invernadero, calentamiento global y cambios climáticos.

Actualmente, el petróleo permanece como el combustible fósil primario suministrando el 40.56% de la demanda energética mundial, seguida del gas natural (16.48 %) y el carbono (9.58%) en el año 2019 (IEA, 2022).

### 1.4 Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ): Estructura, termodinámica y cinética

#### 1.4.1 Estructura molecular del $\text{CO}_2$

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas incoloro, inodoro y necesario para la existencia de la vida en la tierra ya que es parte esencial del ciclo de carbono. La molécula  $\text{CO}_2$  lineal triatómica (Figura 1.3) muy estable y poco reactiva con un peso molecular de 44 dalton. En la molécula, los átomos de carbono y oxígeno se mantienen fuertemente unidos a través de enlaces covalentes, formados al compartir electrones. Los átomos de oxígeno son más electronegativos (3.44), por lo que atraen con mayor fuerza el par de electrones del átomo de carbono (2.55), como consecuencia, los electrones se separan parcialmente del átomo de carbono, lo que hace que el átomo de carbono esté en un estado de energía relativamente bajo.

La longitud de enlace entre átomo de carbono y oxígeno en la molécula de  $\text{CO}_2$  es de 117 pm (Del Bene et al., 2017). Es más corto que el típico doble enlace (por ejemplo,  $\text{C}=\text{O}$  en acetaldehído, 124 pm) y cercano al de los enlaces triples (por ejemplo,  $\text{C}\equiv\text{O}$  en monóxido de carbono, 112.8 pm). La energía de enlace  $\text{C}=\text{O}$  en la molécula de  $\text{CO}_2$  es de 803 kJ/mol (Stanbury et al., 2017), la cual es mayor que la energía de enlace  $\text{O}-\text{H}$  en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (463 kJ/mol). Estas propiedades se atribuyen a la presencia de dos enlaces sigma ( $\sigma$ ) y dos enlaces pi ( $\pi$ ), los cuales se forman a partir de la hibridación sp por la mezcla de orbitales 2s y 2p<sub>x</sub>. Cada orbital sp hibridado de carbono se une con un orbital 2p<sub>z</sub> de oxígeno para formar un enlace  $\sigma$ , mientras que los enlaces  $\pi$  son formados con un orbital 2p<sub>y</sub> o 2p<sub>z</sub> del carbono y dos

orbitales  $2p_x$  y un orbital  $2p_y$  del oxígeno. La combinación de alta simetría, baja polaridad y alta energía de enlace permite alta estabilidad de la molécula de  $\text{CO}_2$ .

La molécula de  $\text{CO}_2$  tiene tres modos vibracionales: un modo de flexión y dos de estiramiento (simétrico y asimétrico).

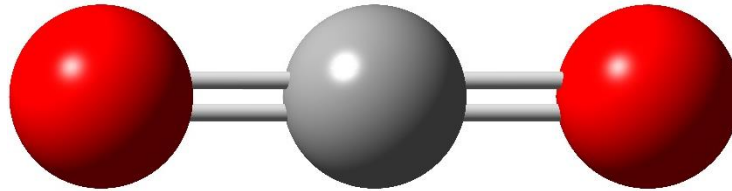


Figura 1.3 Estructura de la molécula de  $\text{CO}_2$

### 1.4.2 Termodinámica y cinética de la reacción del $\text{CO}_2$

El  $\text{CO}_2$  es el producto final más común de cualquier reacción de combustión, incluyendo reacciones químicas o biológicas. La conversión del  $\text{CO}_2$  es difícil desde el punto de vista termodinámico. La Figura 1.4 muestra la energía libre de Gibbs de formación estándar de las especies C1 con diferentes estados de oxidación de carbono. En términos de la termodinámica, indica que la conversión del  $\text{CO}_2$  es una reacción que tiende a ser endergónica ( $\Delta G > 0$ ) cuando la relación de O/C de un producto es menor que 2. Por lo contrario, la reacción tiende a ser exergónica ( $\Delta G < 0$ ) cuando el  $\text{CO}_2$  se mantiene en su estado de oxidación +4 con varias relaciones de O/C en los productos (como los carbonatos o urea).

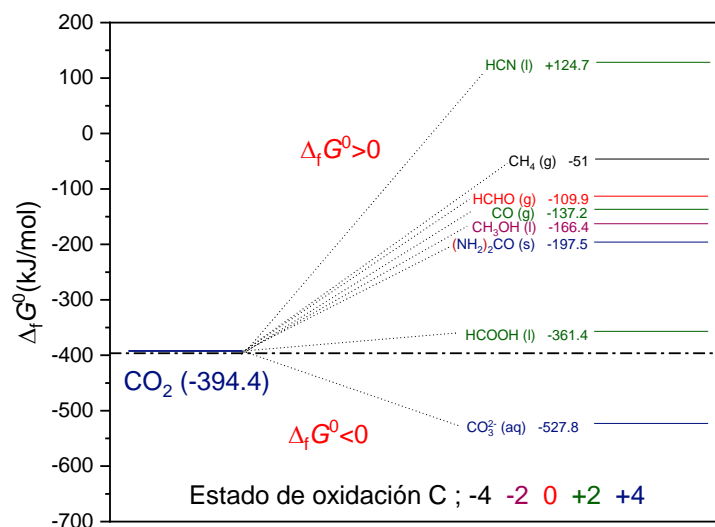


Figura 1.4 Energía libre de Gibbs de formación de algunas especies C1 (Aresta et al., 2014)

Las reacciones de conversión específicas están enlistadas en la [Tabla 1.1](#). El cambio de energía de Gibbs estándar ( $\Delta G^0$ ) de estas reacciones de conversión a partir de  $\text{CO}_2$  a otros productos como se muestra es positivo ( $\Delta G^0 > 0$ ), lo que demuestra que en las reacciones de conversión son obtenidas muy pequeñas cantidades de producto. El cambio en  $\Delta H^0$  de todas estas reacciones de conversión también son positivas, demostrando que las reacciones de conversión del  $\text{CO}_2$  son endotérmicas en estado estándar.

Tabla 1.1 Parámetros termodinámicos de algunas conversiones de  $\text{CO}_2$  (Y. Zheng, 2019)

Producto	Reacción	$\Delta G^0$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{H}_{2(g)} + 0.5\text{O}_{2(g)}$	237.17	285.83	163.30
Monóxido de Carbono	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 0.5\text{O}_{2(g)}$	257.38	283.01	86.55
Ácido fórmico	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{HCOOH}_{(l)} + 0.5\text{O}_{2(g)}$	269.86	254.34	-52.15
Formaldehído	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{HCHO}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	528.94	570.74	140.25
Metanol	$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + 1.5\text{O}_{2(l)}$	701.87	725.97	80.85
Etanol	$2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)}$	1325.56	1366.90	138.75
Propanol	$3\text{CO}_{2(g)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(l)} + 4.5\text{O}_{2(g)}$	1962.94	2021.24	195.65
Metano	$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)}$	818.18	890.57	242.90
Etano	$2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6_{(l)} + 3.5\text{O}_{2(g)}$	1468.18	1560.51	309.80
Etileno	$2\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4_{(g)} + 3\text{O}_{2(g)}$	1331.42	1411.08	267.30

Los parámetros termodinámicos (cambio en la energía libre de Gibbs [ $\Delta G$ ], cambio en la entalpía [ $\Delta H$ ], cambio en la entropía [ $\Delta S$ ]) están en función de la temperatura. El  $\Delta G$  en la reacción de conversión del  $\text{CO}_2$  a 298.15 K o incluso a otras temperaturas puede ser calculado con base a referencia de alguna ecuación termodinámica ([Ecuación 1.1](#) a través de las [Ecuación 1.5](#)) y parámetros del  $\text{CO}_2$  y otros reactivos o productos. Incluso con reacciones exotérmicas ( $\Delta H < 0$ ), el resultado puede ser endergónico ( $\Delta G > 0$ ) debido a los efectos de entropía ( $S$ ) y temperatura ( $T$ ) de acuerdo con la [Ecuación 1.1](#). Por lo tanto, puede hacer desfavorable la conversión incluso a alta temperatura.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.1)$$

$$\Delta H^0_{(298.15K)} = \sum v\Delta H_{\text{formación}}(298.15K) \quad (1.2)$$

$$\Delta S_{(298.15\text{K})}^0 = \sum \nu_i S_{(298.15\text{K})} \quad (1.3)$$

$$\Delta H(T) = \Delta H_{(298.15\text{K})} + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta C_p \, dT \quad (1.4)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{(298.15\text{K})} + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (1.5)$$

Donde  $\Delta H$  es el cambio de entalpia (J/mol),  $S$  es la entropía (J/mol·K),  $T$  es la temperatura (K),  $\Delta G$  es el cambio en la energía libre de Gibbs (J/mol).

Desde el punto de vista termodinámico, como se mencionó anteriormente, una reacción es espontanea cuando, a presión y temperatura constante, el cambio en la energía de Gibbs es negativo ( $\Delta G < 0$ ). Sin embargo, algunas reacciones pueden ser demasiado lentas debido a su alta energía de activación, como en el caso de la reducción del  $\text{CO}_2$ . Consecuentemente, las reacciones de  $\text{CO}_2$  requieren un catalizador adecuado. El catalizador disminuye la energía de activación y acelerar la reacción a temperaturas adecuadas. Por ejemplo, en la producción de carbonato de etileno a partir del óxido de etileno y  $\text{CO}_2$  incluso con favorable  $\Delta G$  (-56 kJ/mol) y  $\Delta H$  (-144 kJ/mol) (North, 2015), se debe utilizar un catalizador para que la reacción ocurra. Lo anterior, puede ser interpretado con la Figura 1.5. Los diagramas de rutas de energía son divididos en dos grupos: a) en los procesos de reacción A y B, ambos poseen un cambio energía libre de Gibbs negativo ( $\Delta_r G < 0$ ), y b) en los procesos de reacción C y D, ambos poseen un cambio de energía de Gibbs positivo ( $\Delta_r G > 0$ ).

En la Figura 1.5 a, la energía de activación de la reacción B es mucho mayor que de la reacción A, por lo tanto, se espera que A ocurra sin la necesidad de un catalizador, mientras un catalizador es necesario para llevar a cabo la reacción B debido a su energía de activación significativa. Hay que tener en cuenta que promover la temperatura de reacción no siempre es efectivo para superar la barrera de activación ya que  $\Delta G$  siempre será positivo si  $\Delta S$  de la reacción es negativo.

En la Figura 1.5 b con respecto a la reacción C, la energía de activación es ligeramente mayor que  $\Delta_r G$  (cambio de energía libre de Gibbs de la reacción de conversión de  $\text{CO}_2$ ), por lo tanto, no es necesario un catalizador, pero la remoción de los productos formados es un desafío. Por lo tanto, el equilibrio de reacción puede cambiar positivamente o incluso no ocurrir. Comparado con la reacción C, la energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción D es mucho mayor que su  $\Delta_r G$ .

Esta es la situación más desafiante y común en la conversión de CO<sub>2</sub>. Consecuentemente un catalizador efectivo para reducir  $E_a$  es necesario para facilitar la reacción a una temperatura menor y adecuada, debido a que temperaturas de reacción bajas pueden contribuir a una disminución  $\Delta_r G$  y a disminuir la constante de equilibrio de reacción.

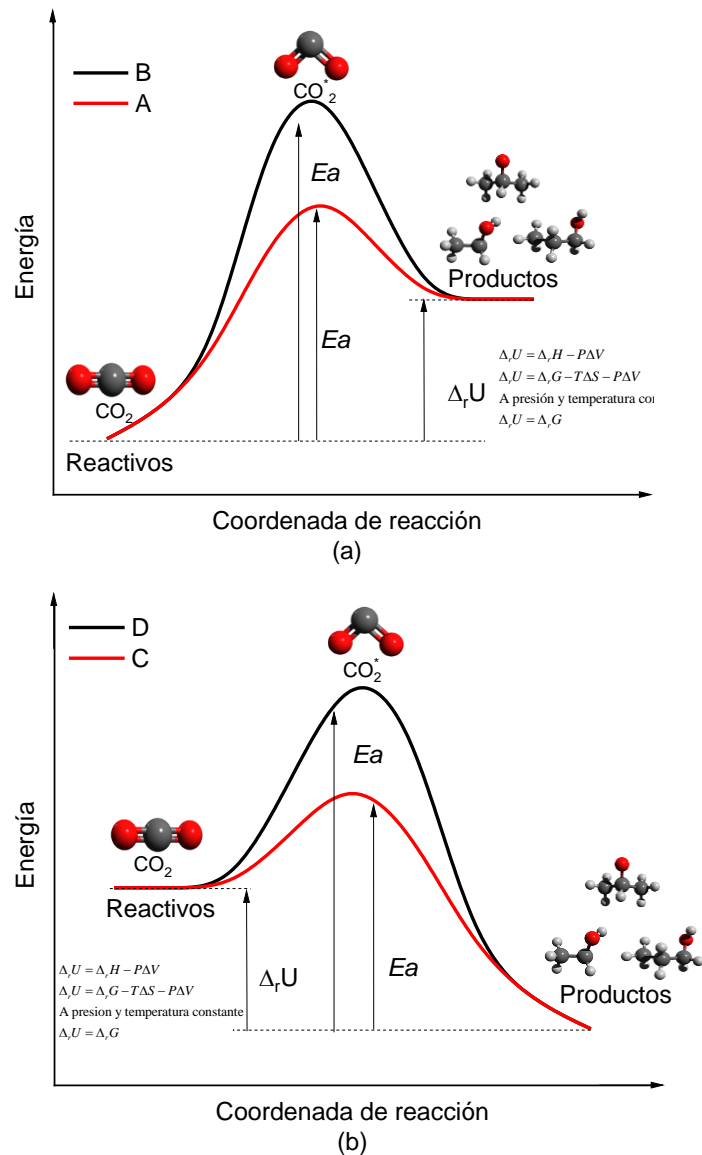


Figura 1.5 Diagramas de energías de rutas de reacción

## 1.5 Tecnologías de reducción de CO<sub>2</sub>

Actualmente, el CO<sub>2</sub> es utilizado en varios procesos industriales químicos como: baños aditivos, refrigerante, gas espumante y hielo seco. Sin embargo, el volumen de CO<sub>2</sub> para tales

usos es pequeño. Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías que reciclen grandes cantidades de CO<sub>2</sub> capturado es requerido. Como se puede observar en la [Figura 1.6](#), el CO<sub>2</sub> puede ser utilizado directamente o ser convertido en otros productos útiles a través de rutas químicas, bioquímicas, fotoquímicas o electroquímicas (Ra et al., 2020).

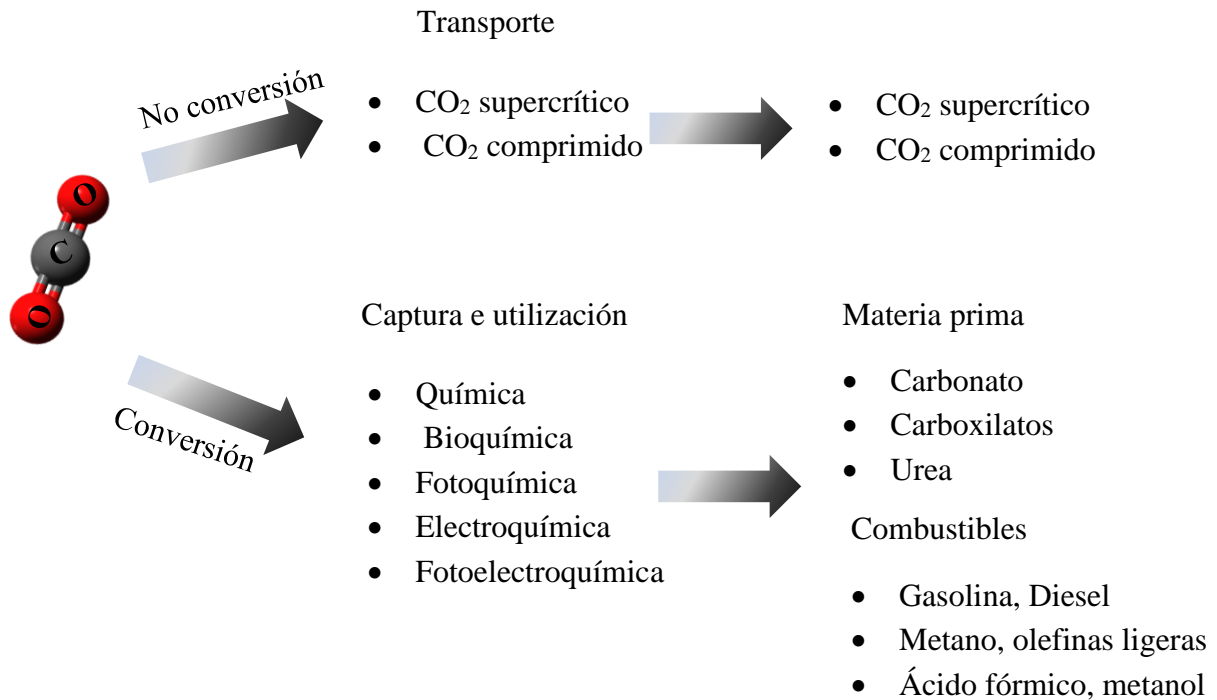


Figura 1.6 Opciones de captura, almacenamiento y utilización del CO<sub>2</sub>

### 1.5.1 Fotocatálisis: comparación entre fotosíntesis natural y artificial

La fotocatálisis presenta una efectiva forma de acelerar la reacción para convertir la energía solar a energía química. Las reacciones fotocatalíticas generalmente siguen los sucesivos procesos de: (i) absorción de fotones para generar pares de electrones-huecos, (ii) separación de carga y migración a sitios de reacción en la superficie del fotocatalizador y (iii) reacciones de reducción y oxidación en la superficie mediado por los electrones-huecos, respectivamente (Huang et al., 2020).

Utilizando la tecnología de fotocatálisis heterogénea podemos transformar la energía solar a energía química, convirtiéndose en uno de los objetivos de los científicos en el campo de generación de energía, debido a que este proceso no emite generación de gases nocivos o tóxicos al medio ambiente, y la energía química puede ser almacenada y utilizada cuando sea requerida.

La fotosíntesis natural es el único proceso importante en la tierra que utiliza energía solar para capturar y convertir el CO<sub>2</sub> atmosférico en energía química (carbohidratos). Este proceso está desempeñado por enzimas y coenzimas que combina reacciones oxidativas (separación de la molécula de agua) y reacciones de reducción (reducción del CO<sub>2</sub> atmosférico). Las reacciones de oxidación y reducción son llevadas a cabo por cianobacterias, algas y plantas superiores, con una eficiencia de alrededor del 7% (Tachibana et al., 2012), donde el subproducto de la separación de la molécula de agua es el oxígeno molecular el cual forma la atmósfera aeróbica.

El proceso de fotosíntesis natural ocurre en dos etapas consecutivas: fase luminosa y fase oscura, conocidas como ciclo de Calvin.

1. La fase luminosa (fotosistema II, PSII) es un conjunto de reacciones que son dependientes de la luz solar. La luz es absorbida por la clorofila activando P680, causando una transferencia de electrones. En las reacciones del PSII, la molécula de agua es oxidada por un complejo de evolución de oxígeno que consiste de un complejo de manganeso-calcio tetranuclear. La acumulación de cuatro potenciales oxidantes equivalentes es utilizada para dividir dos moléculas de agua para producir una molécula de oxígeno, cuatro protones y cuatro electrones. Los electrones son transferidos a los centros quinones de la reacción, los cuales generan la energía necesaria para producir moléculas transportadoras de energía convirtiendo el ADP (adenosina difosfato) a ATP (adenosina trifosfato). Los electrones a partir del PS II son utilizados para reducir NADP<sup>+</sup> a NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) en las reacciones del PS I.
2. En contraste, en la fase oscura las reacciones son independientes de la luz que usualmente toman lugar en la oscuridad, en la cual los productos formados por la fase luminosa (ATP y NADPH) son los involucrados para formar enlaces covalentes C-C para producir carbohidratos a partir de la reducción del CO<sub>2</sub> obtenido de la atmósfera.

En resumen, la función principal de la fase iluminada es la separación de la molécula de agua en oxígeno, protones y electrones, mientras produce ATP y NADPH a través de una serie de procesos de transferencia de múltiples electrones conocido como esquema Z (Figura 1.7).

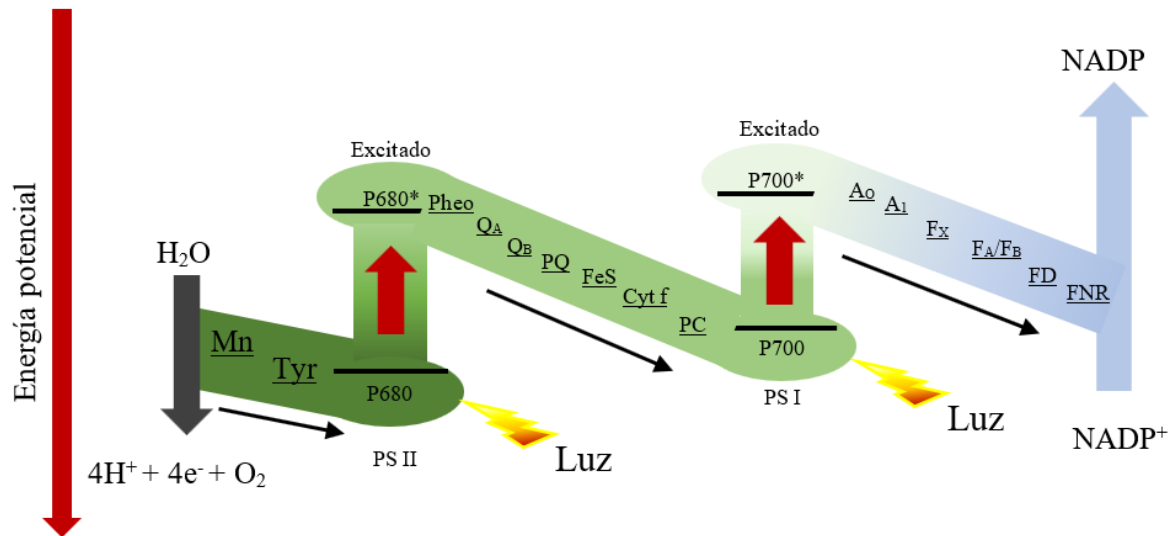


Figura 1.7 Esquema Z simplificado (Tachibana et al., 2012)

Los semiconductores fotocatalíticos pueden emular o imitar el proceso de fotosíntesis natural realizado por las plantas. Bajo la irradiación de luz (UV, Vis, IR) a una longitud de onda adecuada, los semiconductores pueden convertir el  $\text{CO}_2$  a compuestos químicos tales como hidrógeno, peróxido de hidrógeno, formaldehído, ácido fórmico, monóxido de carbono, metano, metanol, etanol (Almomani et al., 2019; Chong et al., 2018; Qin et al., 2013; L. Wang et al., 2019), entre otros compuestos ligeros (Yuan et al., 2021; F. Zhang et al., 2021). Por esta razón, al proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  es nombrado como fotosíntesis artificial, ya que utiliza los mismos reactivos que el proceso de fotosíntesis natural ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y energía fotónica) (Paulino et al., 2016) sin embargo, los productos finales no son carbohidratos sino sustancias químicas de alto valor energético.

### 1.5.2 Mecanismo de reacción fotocatalítica

Todo material posee un ancho de banda prohibida o band gap que se extiende desde la parte inferior de la banda de conducción a la parte superior de la banda de valencia. Este ancho de banda le concede propiedades específicas como el de ser un conductor, semiconductor o aislante.

El mecanismo de una reacción fotocatalítica consiste en la generación de cargas libres sobre la superficie de un semiconductor, para posteriormente ser transferidas hacia la molécula que se va oxidar o reducir. Este mecanismo se inicia cuando la superficie del material semiconductor es foto irradiada con una energía igual o mayor a la energía de band gap, los electrones que se encuentran en la banda de valencia pueden superar esta barrera energética, es decir, debido a la absorción de fotones se promueve la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Cada electrón que pasa a la banda de conducción deja un hueco ( $h^+$ ) con carga positiva en la banda de valencia y debido al flujo de electrones ( $e^-$ ) la banda de conducción adquiere una carga negativa.

Posteriormente, los pares de electrones-huecos fotogenerados (separación de cargas) se moverán a la superficie del catalizador, donde participaran en el proceso de óxido-reducción hasta obtener el producto final, sin embargo, si los pares de electrón-hueco no logran encontrar una especie molecular absorbida en la superficie del catalizador se recombinarán liberando el electrón la energía absorbida en forma de calor.

M. Tahir & Amin, 2013 mencionan que, si las cargas tienen suficiente energía para separarse, entonces las siguientes rutas serán posibles (Figura 1.8):

1. En competencia con la transferencia de carga para adsorber especies, hay posibilidad de recombinación de agujeros y electrones. Los agujeros y los electrones separados pueden recombinarse en el volumen o en la superficie.
2. La superficie de recombinación (ruta a) ocurre cuando los agujeros y los electrones se recombinan sobre la superficie del semiconductor. Sin embargo, si ellos se recombinan dentro del volumen de fotocatalizador entonces a este proceso se le conoce como volumen de recombinación (ruta b).
3. Los electrones fotogenerados pueden moverse hacia el otro extremo de la superficie del semiconductor y ser atrapados por la especie adsorbida. Este proceso de transferencia de electrón será más efectivo si las especies pre-adsorbidas se encuentran en la superficie del fotocatalizador. En la superficie, el semiconductor puede donar electrones para reducir al aceptador (ruta c), a su vez el agujero puede ser transferido a la superficie donde un electrón del donador se puede combinar con la superficie del agujero para oxidar la especie donadora (ruta d).

Básicamente, la fotocatalisis es un mecanismo complejo, porque muchas rutas son posibles para obtener un producto final. El rendimiento de los productos también es dependiente de la

vida los agujeros y los pares de electrones fotogenerados. Por otra parte, la velocidad de transferencia de carga depende de la posición de los bordes de la banda (banda de conducción y de valencia) y potenciales redox de las especies absorbidas.

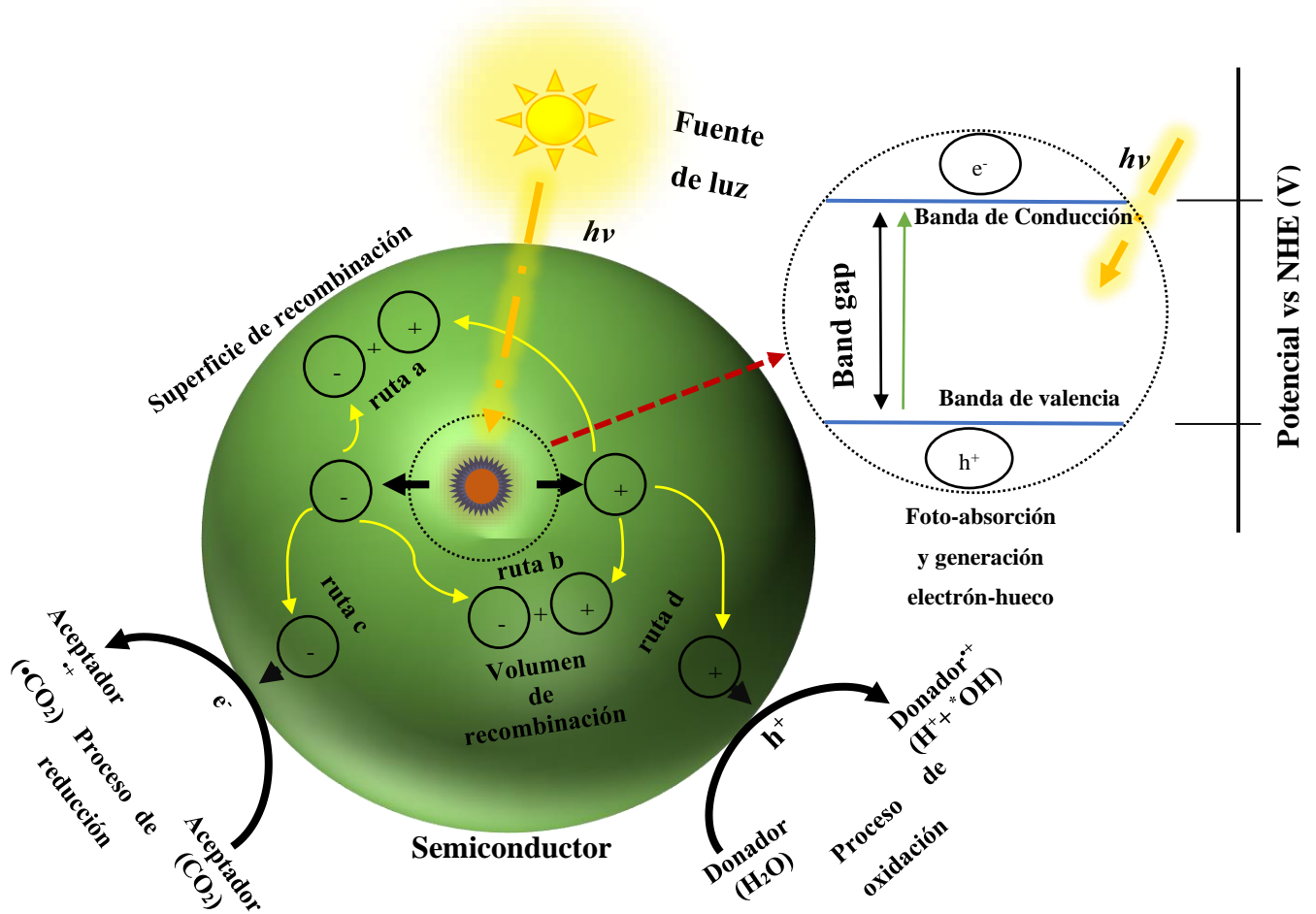


Figura 1.8 Mecanismo y ruta de los procesos de reducción y oxidación fotocatalítica (M. Tahir & Amin, 2013)

## 1.6 Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Entre los diversos materiales fotocatalizadores el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) o Titania es un material ampliamente conocido e investigado en fotocatalisis heterogénea de tal manera que se ha llegado a nombrar como el fotocatalizador “dorado” debido a sus características que presenta como: alta estabilidad química, actividad fotocatalítica, alto potencial redox, es no toxico, tiene un bajo costo y una alta disponibilidad (Guo et al., 2019; Ismael, 2021).

El  $\text{TiO}_2$  se puede encontrar como un mineral en la naturaleza con las siguientes fases cristalinas conocidas: anatasa, rutilo y brookita (Figura 1.9), siendo las formas cristalinas

polidispersa de anatasa y rutilo los mejores materiales para aplicaciones en fotocatalisis (degradación de contaminantes, desinfección bacteriana, hidrofilia fotoinducida, fotosíntesis artificial), sensores y tecnologías relacionada (Ismael, 2021; Shymanovska et al., 2022).

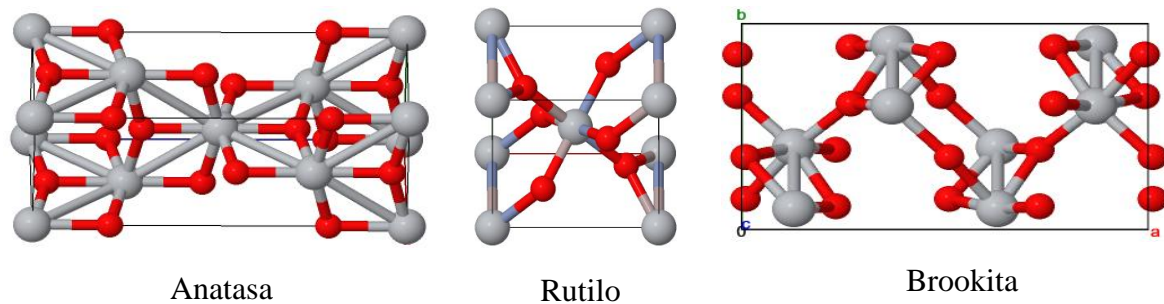


Figura 1.9 Estructura cristalina de los tres polimorfos comunes de Titania

Las tres fases generalmente están compuestas de  $\text{TiO}_6$  octaédrico con diferentes distorsiones. El  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa tiene una estructura cristalina tetragonal, cada octaedro comparte esquinas para formar planos (001) y es la más utilizada en fotocatalisis, la fase rutilo tiene una estructura cristalina tetragonal que consiste en octaedros que comparte bordes formando los planos (001) y es principalmente utilizado como un pigmento para pinturas. La fase de brookita tiene una estructura cristalina ortorrómbica que se compone de esquinas y octaedros que comparten bordes (Ismael, 2021).

La fase rutilo es la fase más estable, mientras que las otras dos fases son metaestables pero, a elevadas temperaturas las fases metaestables pueden transformarse irreversiblemente a la fase rutilo.

Comparado con los nano cristales de rutilo, los nano cristales de anatasa tienen mayor área superficial, lo que se traduce en una mayor cantidad de sitios activos. Además, la concentración de oxígeno vacante en la fase anatasa es mayor que en la fase rutilo, lo que permite mejorar la separación de carga eficientemente.

Basados en sus características, el  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente utilizado en diferentes áreas. Actualmente, el mayor interés de su uso está concentrado en aplicaciones de conversión de energía (separación de la molécula de agua y la fotoreducción del  $\text{CO}_2$ ) la cual es llevado a cabo principalmente por la fase anatasa y rutilo. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  presenta una desventaja como fotocatalizador es su ancho de banda prohibida (band gap); los band gaps de las fases anatasa y

rutilo son de 3.2 y 3.02 eV respectivamente, que corresponde a 384 a 410 nm, por lo que el  $\text{TiO}_2$  puede absorber solo el 5 % de la radiación solar. Esta diferencia de band gaps hace que la fase anatasa tenga un mayor potencial redox en comparación con la fase rutilo, por lo que la fase anatasa es más activa que la fase rutilo.

El  $\text{TiO}_2$  es utilizado como fotocatalizador prototipo para investigar los pasos elementales y los procesos de transferencia de carga/energía de la fotocatalisis, lo que ayuda a la caracterización de nuevos procesos fotocatalíticos y el desarrollo de nuevos fotocatalizadores. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  en su forma prístina tiene limitaciones inherentes como: amplio band gap (3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo), característica que hace que sea inactivo bajo la absorción de luz en el intervalo visible, presenta una baja eficiencia cuántica en el proceso de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  y, una alta velocidad de recombinación electrónica (Khalilzadeh & Shariati, 2018; L. Zhang & Jaroniec, 2018).

Generalmente, para lograr superar las limitantes anteriores y extender la absorción de fotones al intervalo del visible e incrementar la fotoactividad se utiliza ampliamente el método de dopar al  $\text{TiO}_2$  con un óxido de metal de transición.

El dopaje es la sustitución de un tipo de átomo con otro que causa cambios en la estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  alterando sus propiedades eléctricas, ópticas y estructurales, lo que permite la creación de nuevos niveles de energía de interbanda en el band gap del  $\text{TiO}_2$ , lo cual facilita la absorción de luz UV y visible, reduciendo la energía de fotoexcitación, por lo tanto, mejora la eficiencia fotocatalítica (Shymanovska et al., 2022).

El dopaje del  $\text{TiO}_2$  está asociado con la formación de iones  $\text{Ti}^{3+}$  y vacancias de oxígeno en la estructura del cristal, lo cual contribuye a la eficiencia de adsorción de oxígeno en la superficie del dióxido de titanio. Los métodos más utilizados para el dopaje del  $\text{TiO}_2$  son: vapor químico, sol-gel, hidrólisis térmica etc. Siendo el método de impregnación incipiente el más económico y sencillo de realizar.

## 1.7 Cobalto y óxidos de cobalto

Los materiales basados en cobalto son ampliamente investigados debido a que el cobalto es un metal no noble de bajo costo (30.16 USD/g con una pureza de 99.99%)(Merck, 2022) y posee electrones débilmente enlazados al átomo de cobalto (Yang et al., 2020).

W. Wang et al., 2022 mencionan que los materiales fotocatalíticos a base de cobalto (aleaciones, óxidos, hidróxidos, fosfuros, sulfuros y complejos moleculares) son altamente estables y han demostrado un desempeño co-catalítico superior incrementando la actividad fotocatalítica de los semiconductores soporte a través de mejorar su conductividad, reduciendo su band gap y presentando abundantes sitios activos.

Otras ventajas significativas son: el CO<sub>2</sub> puede coordinarse y unirse muy bien a los sitios de cobalto (Feng et al., 2022), presenta varias fases de cristal, enlaces débiles de Co-O, numerosas estructuras y morfologías y distintos estados de oxidación (X. Chen et al., 2022).

Stangeland et al., 2019 menciona que uno de los aspectos interesantes de los catalizadores a base de cobalto es su capacidad de catalizar varias reacciones de hidrogenación de CO<sub>2</sub> con una conversión relativamente alta incluyendo la conversión de CO<sub>2</sub> a metano, síntesis de alcoholes superiores y síntesis de metanol, donde la selectividad esta influenciada por el estado de oxidación de las especies de cobalto. Por ejemplo, el cobalto metálico cataliza la reacción de conversión de una mezcla de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> produciendo alcanos.

Debido a los estados de oxidación multivalente de las especies de cobalto (Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>) los óxidos de cobalto pueden dividirse en varios tipos tales como: CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Se ha encontrado que la capacidad del cobalto para romper el enlace C-O puede disminuir formando aleaciones metálicas o interactuando con el soporte del óxido, lo cual es crucial para la formación de alcoholes superiores (S. Liu et al., 2023).

Los óxidos de cobalto tienen un band gap en la región del visible (2.6 eV para CoO y 2.1 eV para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y los band gaps pueden ser modulados mediante modificación estructural a escala nanométrica (Choi et al., 2019).

El objetivo de dopar el dióxido de titanio con cobalto es de encontrar un semiconductor catalítico altamente disponible, con una alta actividad catalítica, selectividad y eficiencia; capaz de absorber luz visible para aprovechar al máximo la luz solar; que sea de bajo costo, con alta estabilidad química para reciclar y regenerar.

# Capítulo II.

# Metodología



El objetivo de la ciencia es descubrir e iluminar la verdad. *Rachel Carson*

## Capítulo II. Metodología

### 2.1 Preparación de fotocatalizadores a base de $\text{TiO}_2$

Los fotocatalizadores de  $x\text{Co}/\text{TiO}_2$  fueron sintetizados por el método de impregnación insipiente con una carga adecuada de Co utilizando  $\text{TiO}_2$  como soporte, bajo el siguiente procedimiento de preparación.

1. Una cantidad apropiada de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99,99%) y  $\text{TiO}_2$  (Merck, 99,99%) fue disuelto en 50 ml de agua destilada en una relación 0.1:10 y 1:10 respectivamente (Figura 2.1).

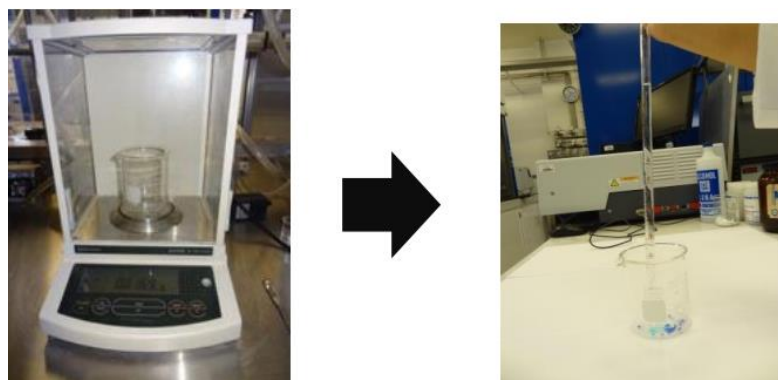


Figura 2.1 Impregnación de las sales de cobalto a  $\text{TiO}_2$

2. La mezcla resultante de la sal de cobalto impregnada en  $\text{TiO}_2$  fue agitada durante 30 minutos a temperatura ambiente, posteriormente se calentó lentamente a  $90^\circ\text{C}$  bajo agitación constante hasta la evaporación total del agua (Figura 2.2).



Figura 2.2 Secado de la mezcla de la sal de cobalto impregnada en  $\text{TiO}_2$

3. El sólido resultante del proceso de secado fue calcinado a 900°C durante 2 horas en presencia de aire. Estos catalizadores fueron denotados como xCo/TiO<sub>2</sub>, donde x=1% ó 10% que representa el porcentaje en peso de Co depositado en la superficie de TiO<sub>2</sub>.
4. Una muestra de TiO<sub>2</sub> sin la impregnación de la sal de cobalto fue preparado bajo las mismas condiciones para ser utilizado como referencia.

## 2.2 Caracterización de los fotocatalizadores

### 2.2.1 Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX)

Los catalizadores de Co/TiO<sub>2</sub> fueron caracterizados por espectroscopia de difracción de rayos x utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover con una fuente de radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ). Los escaneos de difracción fueron registrados en un rango de 5°-80° 2 $\theta$ , con 0.02° por paso y un conteo de tiempo de 0.6 segundos por punto.

### 2.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución de los fotocatalizadores de 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> fueron obtenidas en un microscopio JEM-ARM200CF, JEOL (resolución de celosía 78 pm, voltaje de aceleración de 200kV) (Figura 2.3).

Las muestras para su observación en el microscopio fueron preparadas bajo el siguiente procedimiento:

1. Los fotocatalizadores de 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> fueron pulverizados y dispersados ultrasónicamente en etanol a temperatura ambiente.
2. La solución fue esparcida en una rejilla de cobre.
3. La rejilla de cobre con la muestra es colocada en la lente para su análisis.



Figura 2.3 Microscopio electrónico de Transmisión JEM

La distribución de tamaño de nanopartículas fue determinada a partir de un histograma mediante la medida de 100 partículas de cobalto para cada fotocatalizador. El tamaño promedio de nanopartículas de cobalto  $d_{Co}$  fue calculado a partir de la Ecuación 2.1.

$$d_{Co} = \frac{\sum V_i}{\sum S_i} (nm) \quad (2.1)$$

Donde  $V_i$  y  $S_i$  son el volumen y el área superficial de la  $i^{th}$  partícula, respectivamente.

El número de átomos de cobalto en superficie por gramo de fotocatalizador fue calculado considerando el valor de dispersión de cobalto ( $D_{Co}$ ) definido en la Ecuación 2.2.

$$D_{Co} = \frac{\text{Número de átomos de Co en superficie}}{\text{Número de átomos de Co}} \quad (2.2)$$

El número de átomos de Co en superficie fue estimado, asumiendo que el valor de dispersión de cobalto ( $D_{Co}$ ) puede ser calculado a partir del área atómica de cobalto y del tamaño promedio de partícula de cobalto ( $d_{Co}$ ), de acuerdo a la Ecuación 2.3 (Anderson, 1975; Corro et al., 2021).

$$D_{Co} = \frac{6V_{Co}}{a_{Co}} \cdot \frac{1}{d_{Co}} \quad (2.3)$$

Donde  $V_{Co}$  es el volumen atómico de cobalto,  $a_{Co}$  es el área promedio superficial ocupado por un átomo de cobalto. Los valores de  $V_{Co}$  y  $a_{Co}$  fueron calculado como:

$$V_{Co} = M_{Co} \cdot \frac{10^{21}}{\rho N_A} (nm^3) \quad (2.4)$$

$$a_{Co} = \pi r^2 (nm^2) \quad (2.5)$$

Donde  $M_{Co}$  es la masa molecular de cobalto ( $58.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad de cobalto ( $8.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $r$  es el radio atómico de cobalto ( $0.152 \text{ nm}$ ). Utilizando la ecuación 2.2 y 2.3, el número de átomos superficiales de cobalto fue estimado.

### 2.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

El análisis de Difracción de rayos-X permite la identificación de las estructuras de los compuestos cristalinos. Los espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x de los fotocatalizadores fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Escalab 200R (Figura 2.4) equipado con un analizador hemisférico, operado en un modo de energía de paso constante. Se utilizó la emisión monocromática de Mg  $K\alpha$  ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ,  $1 \text{ eV} = 1.603 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) como fuente de Rayos-X que operaba a  $10 \text{ mA}$  y  $12 \text{ kV}$  para registrar los espectros XPS de las muestras. Las diferentes regiones de energía de interés de los fotoelectrones se escanearon varias veces para obtener buenas relaciones señal-ruido.

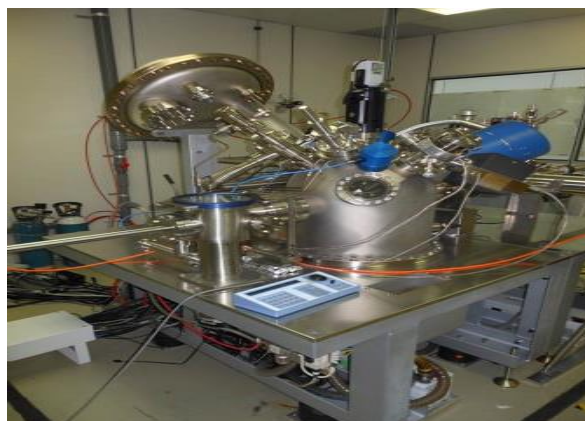


Figura 2.4 Espectrofotómetro fotoelectrónico de Rayos -X

### 2.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRIFTS)

Los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450, equipado con una esfera de integración (Figura 2.5). Inicialmente, se corrieron blancos con una línea de base de corrección, utilizando BaSO<sub>4</sub> como estándar de referencia. Los espectros de absorción fueron obtenidos a temperatura ambiente en un intervalo de longitud de onda de 190-900 nm, bajo el siguiente procedimiento:

1. Se forma una pastilla con 1.5 g de BaSO<sub>4</sub>.
2. A la pastilla se le agrega el fotocatalizador que se quiere analizar y se coloca en el espectrómetro UV-Vis, en el compartimento previsto para “Muestra”.
3. Se coloca una muestra de BaSO<sub>4</sub> puro, en el compartimento de “Referencia”.
4. Se obtiene el espectro UV-Vis

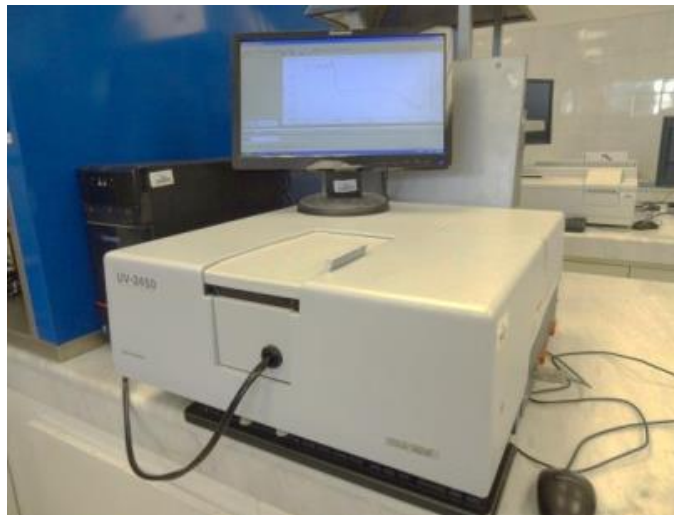


Figura 2.5 Obtención de los espectros UV-Vis de los fotocatalizadores

### 2.2.5 Estimación de la energía de band gap de los fotocatalizadores

La energía de band-gap ( $E_g$ ) indica la diferencia de energía entre las bandas de conducción de valencia, es decir, describe la energía necesaria para mover un electrón de la banda de menor energía (banda de valencia) a una banda de mayor energía (banda de conducción). La energía de band-gap de los fotocatalizadores se determinó mediante la intercepción de una línea recta ajustada en la región lineal de los espectros UV-Vis con el eje de longitud de onda y calculada por la ecuación de Planck (Tauc et al., 1966) (Ecuación 2.6).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4.135667 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}) \left( 2.997924 \times 10^{17} \frac{\text{nm}}{\text{s}} \right)}{\lambda(\text{nm})} = \frac{1239.84156 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda(\text{nm})} \quad (2.6)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $4.135667 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ),  $c$  es la constante de la velocidad de la luz en el vacío ( $2.997924 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), y  $\lambda$  (nm) es la longitud de onda medido en la intercepción.

Y mediante el método de Tauc, el cual demuestra que la fuerza de absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y la energía de band gap. Este método fue utilizado para calcular el valor de  $E_g$  y el tipo de transición que ocurre en los fotocatalizadores. En este método, es establecido que el coeficiente de absorción  $\alpha$  es dependiente de la energía y puede ser expresado por la Ecuación 2.7 (Makula et al., 2018).

$$(\alpha h\nu)^n = A^* (h\nu - E_g) \quad (2.7)$$

$\alpha$  es definido por la ley de Beer-Lambert como  $\alpha(\lambda) = (2.303 \cdot A)/Z$ , donde  $Z$  y  $A$  son el espesor y  $l$  absorbancia respectivamente del fotocatalizador analizado,  $\nu$  es la frecuencia del fotón, y  $A^*$  es una constante. El factor  $n$  depende de la naturaleza de la transición electrónica y puede ser igual a  $1/2$  o  $2$  para transiciones indirectas o directas permitidas respectivamente.

Para aplicar el método de Tauc, los datos de absorbancia óptica de los fotocatalizadores fueron graficados en función de la energía fotónica incidente.

### 2.2.5 Determinación de las energías de las bandas de conducción y de valencia de los catalizadores

De acuerdo a L. Zhang & Jaroniec, 2018, en 1978 Butler y Ginley propusieron calcular el límite inferior de la banda de conducción de un semiconductor a partir de electronegatividades atómicas. Conforme a su trabajo, el límite inferior de la banda de conducción de un semiconductor es atribuido a su nivel electrónico más bajo desocupado. En otras palabras, el límite inferior de la banda de conducción es básicamente una medida de la afinidad electrónica (AE) (Figura 2.6), mientras que, para un semiconductor intrínseco (aquel que está formado por un solo tipo de átomo, ejemplo Ge, Si), su electronegatividad corresponde esencialmente al

nivel de Fermi, el cual es el valor energético entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia.

La electronegatividad de la masa del semiconductor se puede definir matemáticamente como la media geométrica de las electronegatividades absolutas de Mulliken,  $\chi$ , de los átomos constituyentes. Por lo tanto, la relación entre la banda de conducción respecto al vacío, la afinidad electrónica de un semiconductor y la electronegatividad de la masa del semiconductor puede ser expresada como:

$$E_{BC} = -AE = -\chi + \frac{1}{2}E_g \quad (2.8)$$

Donde  $E_{BC}$  es la energía de la banda de conducción,  $E_g$  es la energía de band gap. Asumiendo un compuesto  $A_mB_n$ . Donde  $m$  y  $n$  son los números de átomos de A y B en la respectiva formula molecular del fotocatalizador.

$$\chi = (\chi_A^m \chi_B^n)^{\frac{1}{(m+n)}} \quad (2.9)$$

Donde  $\chi_A, \chi_B$  son las electronegatividades absolutas de Mulliken para los átomos A y B respectivamente. La electronegatividad absoluta de Mulliken para un átomo neutro está definida matemáticamente bajo la siguiente ecuación.

$$\chi = \frac{1}{2}(AE + EI) \quad (2.10)$$

Donde  $AE$  es la afinidad electrónica y  $EI$  es la primera energía de ionización del átomo. La relación entre los límites de las bandas de energía y la electronegatividad puede ser expresada matemáticamente como (Y. Xu & Schoonen, 2000).

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (2.11)$$

$$E_{BV} = \chi - E^e + 0.5E_g \quad (2.12)$$

$$E_0 = -(\chi - E_{BC}) \quad (2.13)$$

$$E_h = |E_0 - E_{BV}| \quad (2.14)$$

Donde  $E_{BV}$  y  $E_{BC}$  es la energía de la banda de valencia y de conducción respectivamente del catalizador en el punto cero de carga,  $E^e$  es la energía de electrón libre en la escala de hidrógeno

(4.5 eV),  $E_g$  es la energía de banda prohibida del semiconductor,  $E_0$  representa el nivel de vacío y  $E_h$  es la diferencia de energía entre la banda de valencia y el nivel de vacío (Liang et al., 2013; L. Zhang et al., 2013).

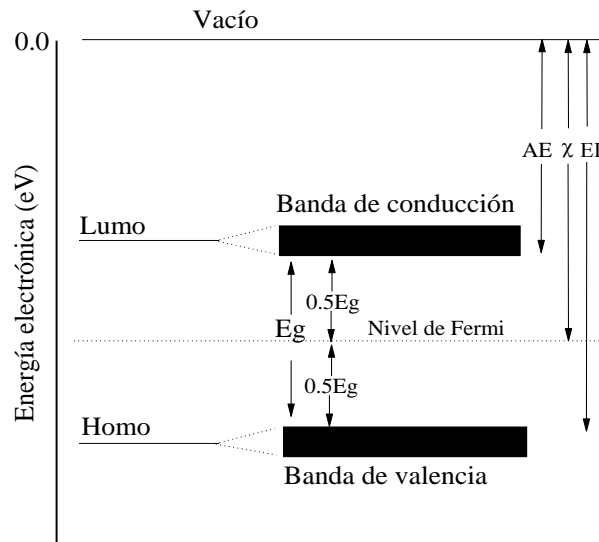


Figura 2.6 Posiciones de la banda de conducción, banda de valencia y el nivel de fermi respecto al vacío

## 2.2.6 Espectroscopia de fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando un espectrofluorómetro Edinburgh Instruments modelo FLS 1000, con una excitación de 325 nm a partir de una lámpara de Xenón.

## 2.3 Medida de la intensidad de radiación de las fuentes fotónicas utilizadas

Las fuentes radiantes utilizadas (Figura 2.7) para las reducciones fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  realizadas en esta investigación, fueron las siguientes:

1. Lámpara UV Hach de onda corta (254 nm)
2. Foco incandescente de 60 watt
3. Foco incandescente de 100 watt
4. Foco led de 14 watt



Figura 2.7 Fuentes radiantes utilizadas en el medio reaccionante

La intensidad de irradiación UV de las fuentes fotónicas fue determinada mediante un radiómetro UVP modelo UVX, equipado con tres sensores para medir diferentes longitudes de onda:

1. Onda corta (254 nm, UVc)
2. Onda media (310 nm, UVb)
3. Onda larga (360 nm, UVa)

Los intervalos de intensidad luminosa son: 0-20 mW/cm<sup>2</sup>, 0-200 μW/cm<sup>2</sup> y 0-2000 μW/cm<sup>2</sup>, en cada sensor. La radiación total de cada fuente fotónica fue determinada mediante un pirheliómetro MacSolar, en un intervalo de intensidad radiante de 0-1500 W/m<sup>2</sup> (Figura 2.8).

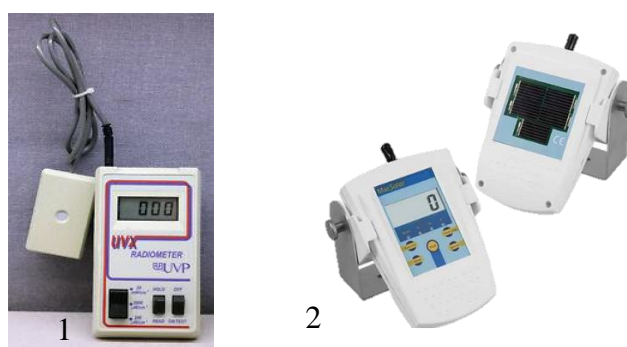


Figura 2.8 Medidores de intensidad de radiación UV y total, 1) radiómetro UVP, 2) pirheliómetro MacSolar

## 2.4 Determinación de la densidad específica de sitios ácidos y básicos

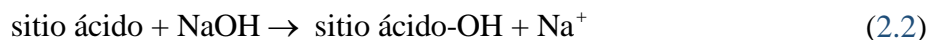
La densidad específica de sitios ácidos y sitios básicos (número de sitios ácidos o sitios básicos en superficie por gramo de catalizador) de los fotocatalizadores fue determinada por el

método potenciométrico de acuerdo a Cruz-Mérida et al.,2022. El análisis determina la densidad de sitios ácidos y sitios básicos utilizando un electrodo de pH.

La densidad específica de sitios básicos de los fotocatalizadores fue estimada a partir de la medida del valor inicial de pH de una solución de ácido acético al 5% v/v y posteriormente se adicionó 1 gramo de fotocatalizador. El pH de la mezcla se midió después de 2 horas de contacto entre la solución de ácido acético y fotocatalizador. El número de sitios básicos presentes en la superficie del fotocatalizador fue determinado calculando la concentración de  $\text{OH}^-$  a partir del valor de equilibrio de pOH de acuerdo con la siguiente reacción:



Similarmente, la densidad específica de sitios ácidos de los fotocatalizadores fue determinada midiendo el valor de pH de una solución estándar de NaOH al 0.05M antes y después de la adición de 1 gramo de fotocatalizador. El número de sitios ácidos en la superficie fue estimado por el cálculo de la concentración  $\text{H}^+$  a partir del valor de pH en el equilibrio de acuerdo a la siguiente reacción:



## 2.5 Reacciones de fotoreducción de $\text{CO}_2$

Las reacciones de fotoreducción fueron desarrolladas en un reactor batch, con un volumen efectivo de 1 litro, hecho de vidrio Pyrex provisto con dos ventanas de cuarzo que permite el paso de la irradiación de la luz. El sistema de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  es mostrado en la Figura 2.9. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: 100 ml de agua destilada como agente donador de electrones y 10 gramos de fotocatalizador fueron depositados dentro del sistema de reacción. Un flujo de 100 ml/min de gas de  $\text{CO}_2$  (99.98% INFRA) fue pasado a través el agua contenida en el reactor por 15 minutos, a fin de remover el aire contenido en el reactor y disolver el  $\text{CO}_2$  en el agua. Las condiciones de reacción fueron ajustadas a presión atmosférica y a  $30 \pm 2$  °C. El reactor fue iluminado utilizando las diferentes fuentes de radiación (descritas en la sección 2.3) por una hora.

La estabilidad de los fotocatalizadores fue probada por repetición del proceso de fotoreducción de CO<sub>2</sub> utilizando la misma muestra de fotocatalizador 10 veces.

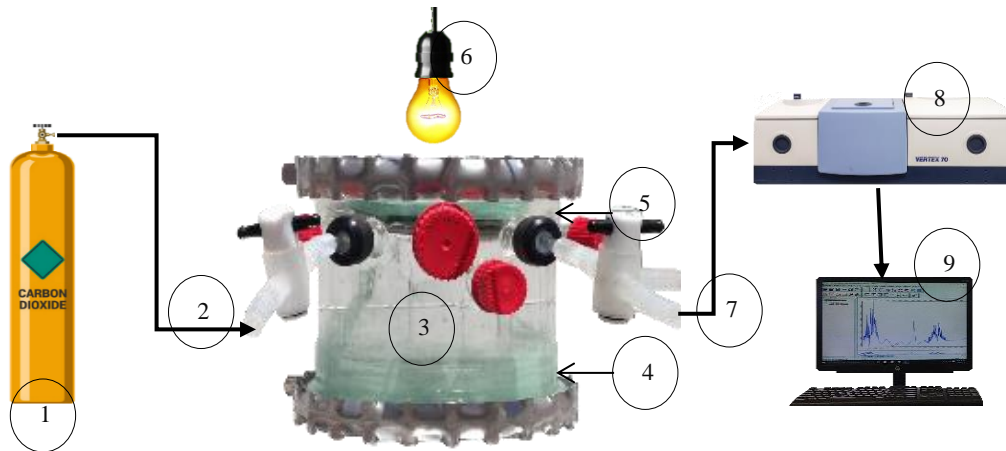


Figura 2.9 Esquema del reactor experimental de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O. 1) Tanque de CO<sub>2</sub>, 2) Flujo de alimentación, 3) Sistema de reacción, 4) fotocatalizador (parte inferior), 5) fotocatalizador (parte superior), 6) Fuente de radiación fotónica, 7) Salida de productos en fase gas, 8) Espectrofotómetro FTIR y 9) Adquisición de datos.

## 2.6 Análisis cuantitativo de productos

Después de una hora de irradiación, una muestra de 10 ml de gas fue analizada por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrofotómetro Bruker modelo Vertex 70. Las muestras fueron analizadas utilizando 150 escaneos en modo de Reflectancia Atenuada Total (ATR) con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. El gas de referencia utilizado fue Helio (INFRA 99.99%). La determinación cuantitativa de los productos formados fue estimada utilizando el software Grams/AI 7.02.

## 2.8 Cálculos teóricos de eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica de fotoreducción ( $\Phi$ ) (%) fue calculado a partir de la Ecuación 2.15.

$$\Phi(\%) = \frac{r_e \cdot \text{velocidad de formación de producto} \left( \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)}{\text{velocidad fotónica incidente} \left( \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

Donde  $r_e^-$  es el número de moles de electrones requeridos para reducir 1 mol de CO<sub>2</sub> para producir 1 mol de alcohol deseado (Braslavsky et al., 2011).

La velocidad fotónica incidente (mol/h) puede ser calculado por la Ecuación 2.10 (Lee et al., 2013).

$$\text{Velocidad fotónica incidente} = \frac{I \left( \frac{W}{m^2} \right) \cdot A (m^2)}{h (J \cdot s) \cdot \frac{c \left( \frac{m}{s} \right)}{\lambda (m)}} \quad (2.16)$$

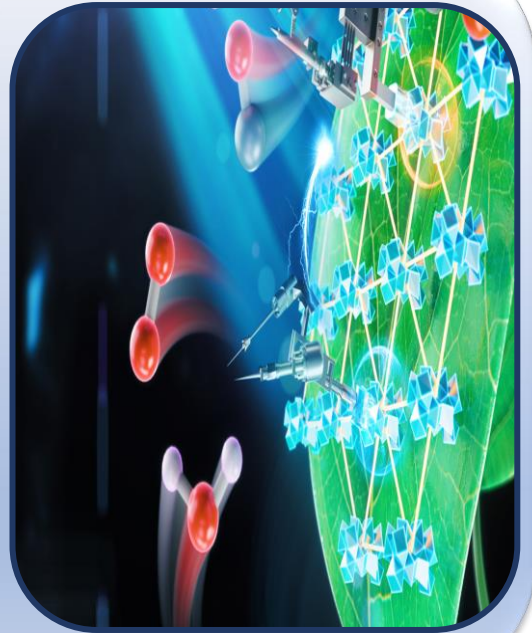
Donde  $I$  es la intensidad de luz incidente,  $A$  es el área de la irradiación de luz proyectada en el reactor,  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s),  $c$  ( $2.997 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) es la velocidad de luz y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz (600 nm).

La selectividad de productos fue calculada utilizando la Ecuación 2.17.

$$\text{Selectividad}_i = \frac{[\text{especie}]_i}{\sum_i^n [\text{especie}]_i} \quad (2.17)$$

# Capítulo III.

## Resultados y Discusiones



La ciencia no conoce la deuda que tiene con la imaginación. *Ralph Waldo Emerson*

## Capítulo III. Resultados y Discusiones

### 3.1 Caracterización de fotocatalizadores a base de $\text{TiO}_2$

El color de los fotocatalizadores  $x\text{Co}/\text{TiO}_2$  es verde, llegando a oscurecerse por el aumento en el contenido de Co (Figura 3.1).

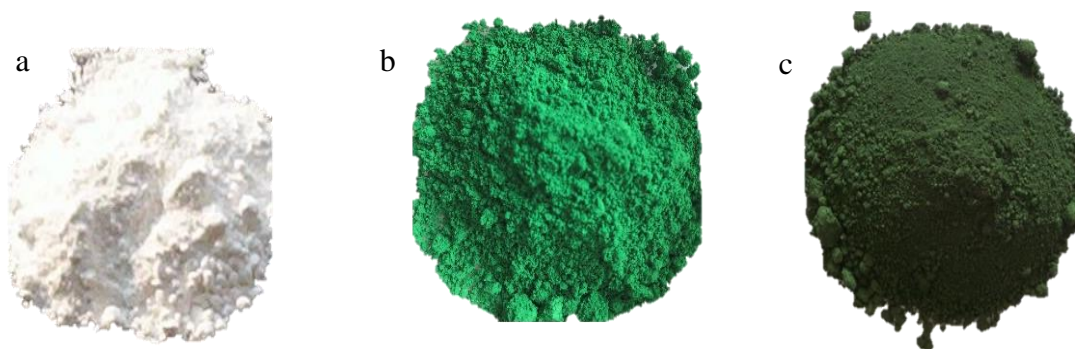


Figura 3.1 Fotocatalizadores utilizados en el medio de reacción a)  $\text{TiO}_2$ , b) 1%  $\text{Co}/\text{TiO}_2$ , c) 10%  $\text{Co}/\text{TiO}_2$

#### 3.1.1 Espectroscopia de difracción de rayos-x

Los patrones de DRX de los catalizadores de  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  son mostrados en la Figura 3.2. Notablemente se puede observar la fase rutilo en  $\text{TiO}_2$  prístina (PDF#021-1276). De acuerdo a Habibi & Shojaee, 2020 y Jaffer Sadiq Mohamed et al., 2023 los picos encontrados a 24.20, 33.05, 35.20, 40.78, 49.25, 53.74, 62.09, 63.71, pueden ser atribuidos a la difracción de los planos cristalinos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) y (300) para  $\text{CoTiO}_3$  (PDF#015-0866).

De acuerdo a Q. Wang et al., 2016 y Habibi & Shojaee, 2020 el  $\text{CoTiO}_3$  presenta una fase romboédrica con un grupo espacial de  $R-3(148)$  y parámetros de red  $a = 5,068 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,068 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,922 \text{ \AA}$ ,  $90^\circ \times 90^\circ \times 120^\circ$  y un volumen de unidad de celda de  $309.67 \text{ \AA}^3$ .

En la Figura 3.2 se puede observar un pico a 64.7 y de acuerdo a Ha et al., 2022 y Bankar et al., 2023 puede asignarse a la difracción del plano 440 del óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , lo que

indica que este compuesto se encuentra como impureza después de la calcinación de 900°C durante dos horas.

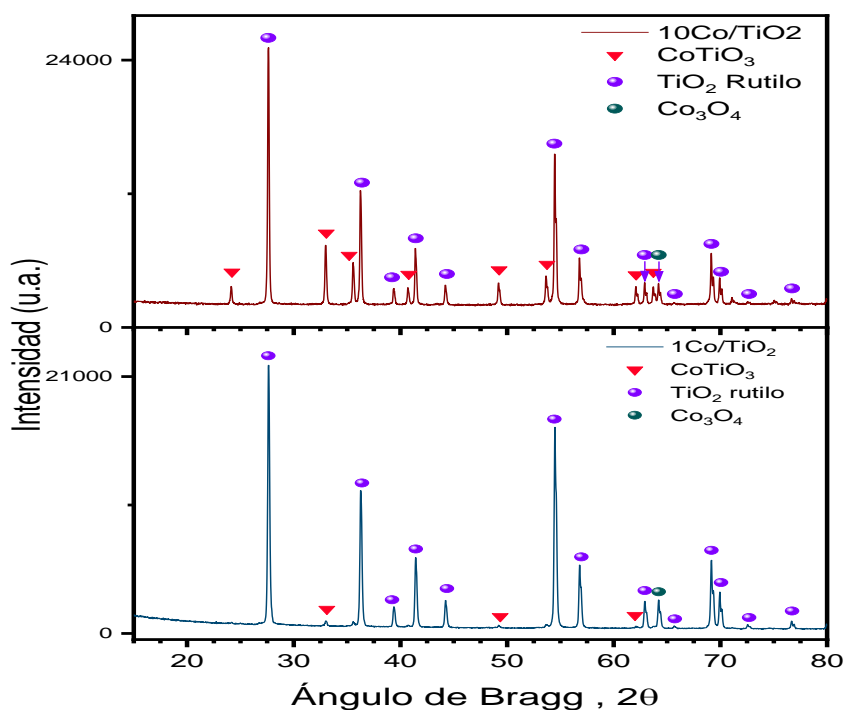


Figura 3.2 Patrones DRX de los catalizadores de Co/TiO<sub>2</sub>

### 3.1.2 Espectroscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Las imágenes TEM de alta resolución de los fotocatalizadores 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> son mostradas en la Figura 3.3.

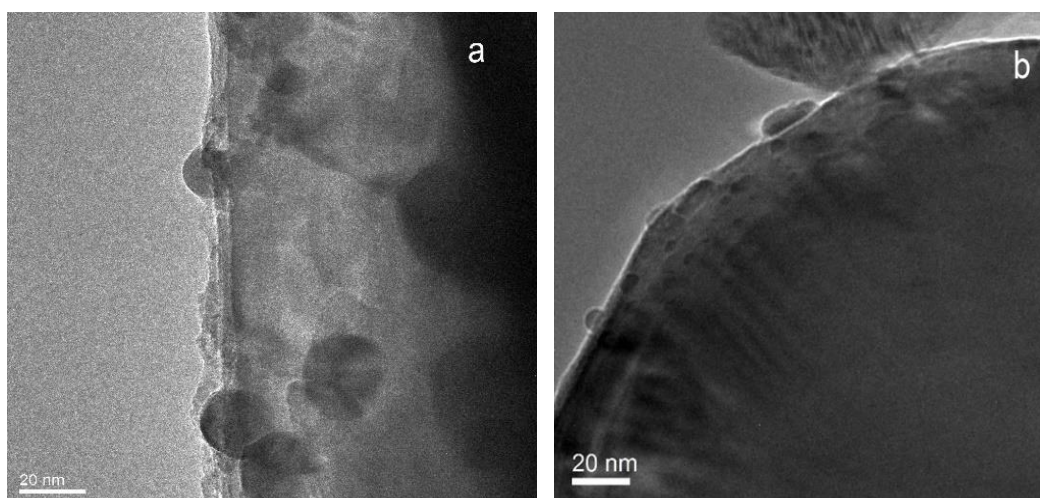


Figura 3.3 Imágenes HR-TEM de los fotocatalizadores a)1%Co/TiO<sub>2</sub>, b)10%Co/TiO<sub>2</sub>

La formación de nanopartículas esféricas de cobalto de diferentes tamaños sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> puede ser observado. La Figura 3.4 muestra la distribución de tamaño de las nanopartículas de cobalto sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>. A partir de las imágenes se puede observar que las partículas presentan una distribución de tamaño homogénea, ya que la mayoría de los tamaños están agrupados en el centro de la gráfica. El tamaño promedio de nanopartículas de cobalto ( $d_{Co}$ ) y el valor de dispersión ( $D_{Co}$ ) fueron calculados a partir de las imágenes HR-TEM. El número de átomos superficiales de cobalto en los fotocatalizadores fueron calculados a partir de valores de dispersión, considerando  $1.021 \times 10^{20}$  y  $10.21 \times 10^{20}$  átomos totales por gramo de fotocatalizador para 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> respectivamente. Los valores estimados son resumidos en la Tabla 3.1.

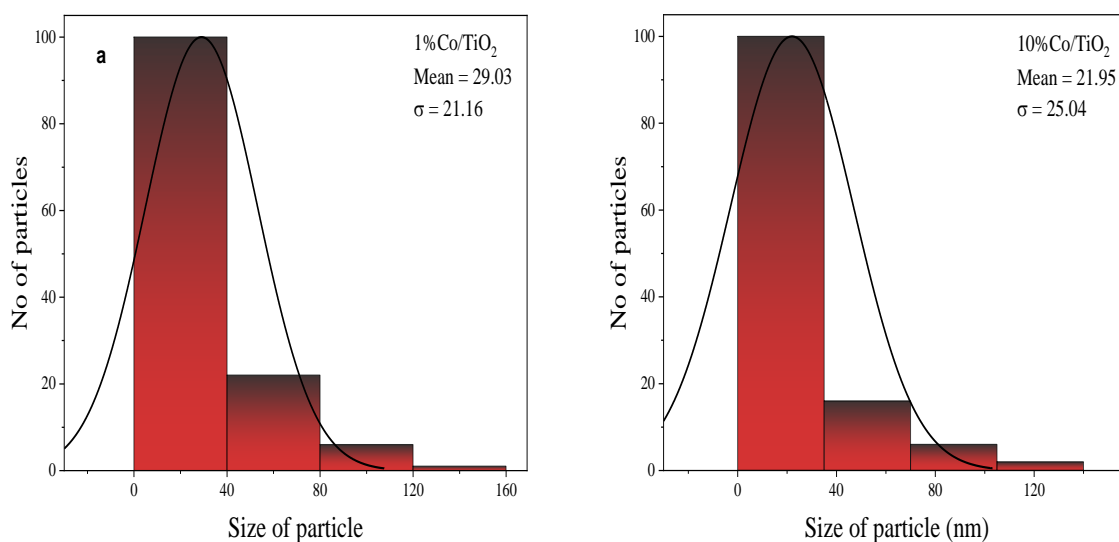


Figura 3.4 Distribución de tamaño de partícula de Co en la superficie de TiO<sub>2</sub>, a) 1%Co/TiO<sub>2</sub>, b)10%Co/TiO<sub>2</sub>

Tabla 3.1 Datos de caracterización de fotocatalizadores. Los valores de dispersión fueron calculados a partir de los datos de HR-TEM

Fotocatalizador	$d_{Co}$ (nm)	$D_{Co}$ (%)	Número de átomos totales de Co $\cdot g_{cat}^{-1}$	Número de átomos de Co superficiales $\cdot g_{cat}^{-1}$
1%Co/TiO <sub>2</sub>	29.03	3.15	$1.02 \times 10^{20}$	$3.22 \times 10^{18}$
10%Co/TiO <sub>2</sub>	21.98	4.17	$10.21 \times 10^{20}$	$42.50 \times 10^{18}$

La Figura 3.5 muestra la distancia inter planar con una separación aproximadamente de 0.272 nm que corresponde al plano cristalográfico (104) de CoTiO<sub>3</sub> romboédrico (PDF 15-0866) (Q. Wang et al., 2016), mientras el plano reticular (012) de CoTiO<sub>3</sub> mostró una

separación reticular de 0.364 nm (Jaffer Sadiq Mohamed et al., 2023). Las distancias Inter planares son consistentes con los resultados DRX de la Figura 3.2.

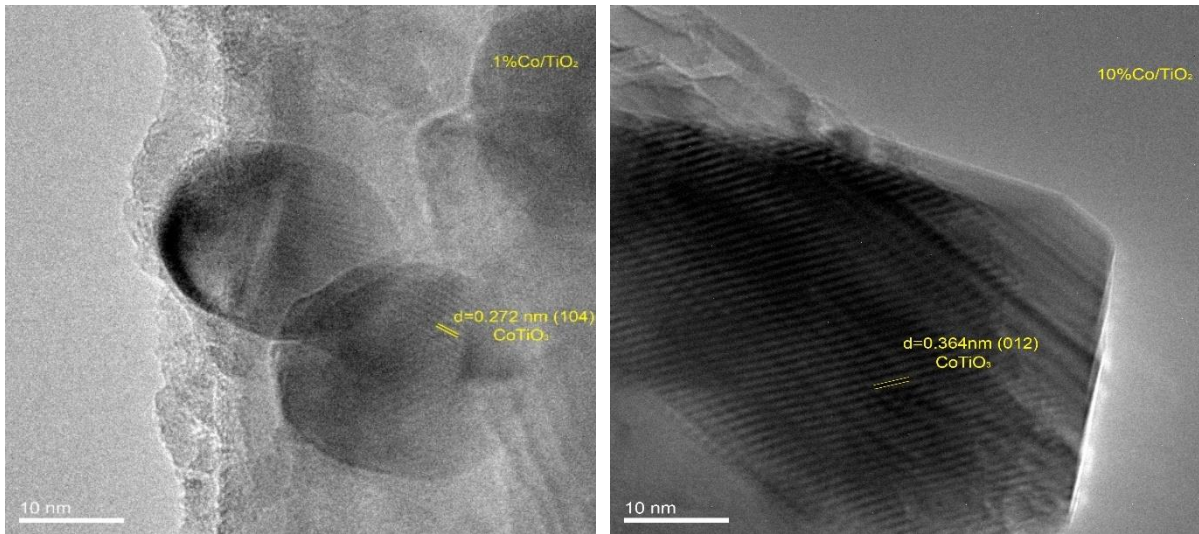


Figura 3.5 Distancia Inter planar de  $\text{CoTiO}_3$

### 3.1.3 Espectroscopia de Rayos-X (XPS)

Los análisis XPS fueron desarrollados en los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$ , 1%Co/  $\text{TiO}_2$ . Los análisis Survey de  $\text{TiO}_2$  pura y 1%Co/  $\text{TiO}_2$  son mostradas en la Figura 3.6. Los valores de energía de enlace de Ti  $2p_{3/2}$  y Co  $2p_{3/2}$  y los porcentajes atómicos de las especies de Ti y Co en los diferentes estados de oxidación son presentados en la Tabla 3.2.

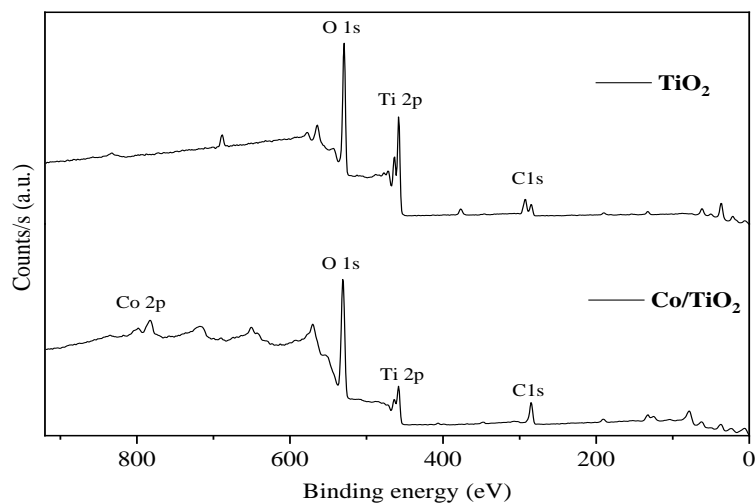


Figura 3.6 Análisis Survey de fotocatalizadores

Los espectros XPS de alta resolución de TiO<sub>2</sub> mostrados en la [Figura 3.7](#) revelan dos picos atribuidos a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> con un solo componente localizado en un nivel de energía de enlace de 458.32 and 464.05 eV, correspondiente a los iones de estado de valencia de Ti<sup>4+</sup> en TiO<sub>2</sub> (Akshay et al., 2018; Jin et al., 2015; J. Liu et al., 2018; L. Wang et al., 2018). Como se puede observar, estas bandas de emisión revelan que Ti está presente solo como Ti<sup>4+</sup>.

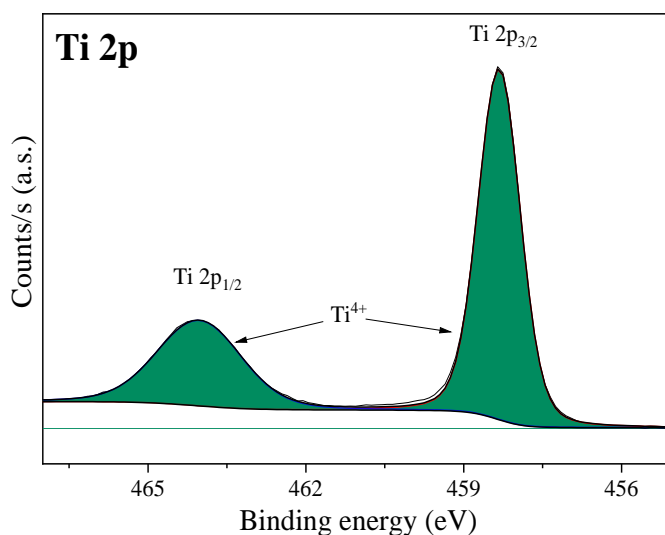


Figura 3.7 Espectro XPS de Ti en TiO<sub>2</sub> pura

Los espectros XPS de alta resolución de 1%Co/TiO<sub>2</sub> mostrados en la [Figura 3.8](#) muestra dos picos de emisión a 458.57 y 464.57 eV atribuidos a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> respectivamente. Los componentes Ti 2p fueron deconvulados en cuatro picos. Los picos que aparecen a 458.4 y 464.27 eV corresponden a los estados electrónicos de Ti<sup>4+</sup> y los picos que aparecen 459.75 y 465.37 son asignados a los estados electrónicos de Ti<sup>3+</sup> (Akshay et al., 2018; Bharti et al., 2016; Jin et al., 2015; J. Liu et al., 2018). Los resultados sugieren que la presencia de cobalto conduce a la generación de los iones de estados de valencia de Ti<sup>3+</sup> en la superficie de TiO<sub>2</sub>. Los análisis XPS indican una distribución de iones de 67% y 33% correspondientes a Ti<sup>4+</sup> y Ti<sup>3+</sup> respectivamente en la superficie del fotocatalizador.

La [Figura 3.9](#) muestra los espectros de alta resolución de los componentes de Co 2p en 1%Co/TiO<sub>2</sub>, el cual revela dos picos a 780.68 y 796.48 eV correspondiente a Co 2p<sub>3/2</sub> y Co 2p<sub>1/2</sub> respectivamente, separado por 15.8 eV (L. Xu et al., 2016). Los picos a 782.37 y 780.04 eV en el componente Co 2p<sub>3/2</sub> puede ser atribuido a los estados de oxidación Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup> respectivamente (Alex et al., 2020; J. Li et al., 2018; L. Wang et al., 2018; L. Zheng et al., 2018).

Adicionalmente, ambos componentes  $\text{Co } 2p_{3/2}$  y  $\text{Co } 2p_{1/2}$  contienen sus correspondientes satélites. Estos resultados sugieren la presencia de  $\text{Co}$  oxidado, evidenciando la interacción entre los átomos de cobalto y oxígeno (Alex et al., 2020).

Los análisis XPS de  $\text{Co}$  revelaron una distribución del 71%  $\text{Co}^{3+}$  y 29% de  $\text{Co}^{2+}$  en la superficie del fotocatalizador, estimando una relación  $\text{Co/Ti}$  0.27, es decir, alrededor del 27% de los átomos de  $\text{Ti}$  superficiales están cubiertos por especies de átomos de cobalto (Tabla 3.2).

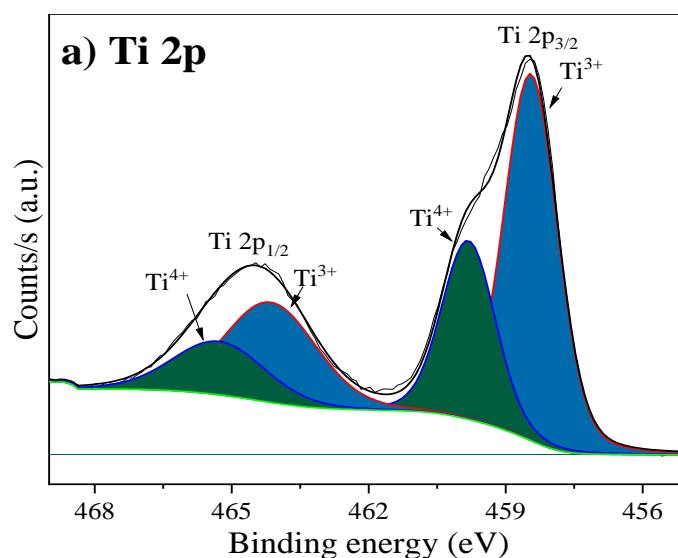


Figura 3.8 Espectros de alta resolución de  $\text{Ti } 2p$  en  $1\% \text{Co/TiO}_2$

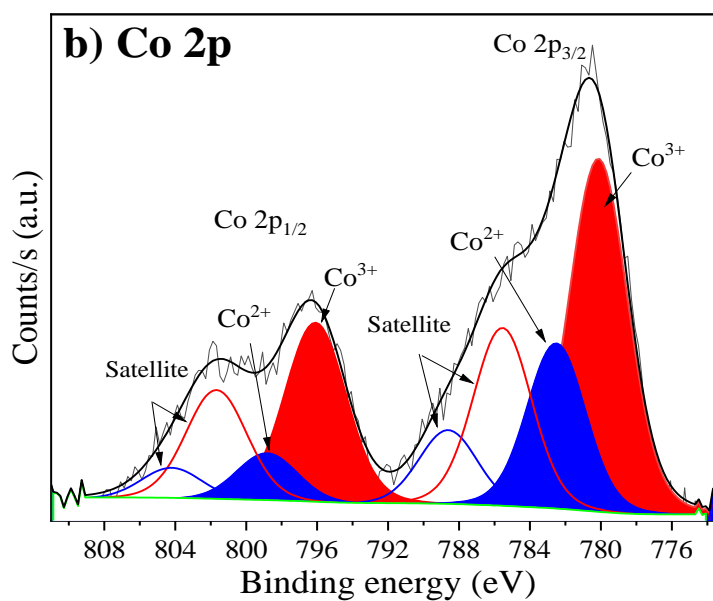


Figura 3.9 Espectros XPS de alta resolución de  $\text{Co}$

Tabla 3.2 Posición de energía de enlace de los componentes Co/Ti

Fotocatalizador	Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Estado de Oxidación de Ti asignado	Co 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Estado de oxidación de Co asignado	Relación atómica Co/Ti
TiO <sub>2</sub>	458.08	Ti <sup>4+</sup>	---	---	
Co/ TiO <sub>2</sub>	459.75	Ti <sup>3+</sup>	780.04 (71)	Co <sup>3+</sup>	0.27
	458.40	Ti <sup>4+</sup>	782.37 (29)	Co <sup>2+</sup>	

### 3.1.4 Espectro UV-Vis de Reflectancia Difusa

Para investigar el efecto de la adición de cobalto en la fotoactividad de TiO<sub>2</sub> para la fotoreducción de CO<sub>2</sub>, fotocatalizadores de 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> fueron sintetizados y caracterizados por espectroscopias de reflectancia difusa UV-Vis. En los espectros se puede observar lo siguiente (Figura 3.10):

1. El TiO<sub>2</sub> exhibe fuerte absorción óptica en el rango UV debido a que presenta bandas de absorción alrededor de 400-200 nm. Estas bandas de absorción son atribuidas a la transferencia de carga de la banda de valencia de TiO<sub>2</sub>, formada principalmente por los orbitales 2p de los aniones del óxido (O<sup>2-</sup>) a la banda de conducción, formada por los orbitales 3d t<sub>2g</sub> de los cationes Ti<sup>4+</sup>(Hamadani et al., 2010).
2. Se puede observar en los espectros de Co/TiO<sub>2</sub>, un corrimiento hacia el rojo de la banda de absorción de TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, una disminución del valor de band gap fue medido. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de cobalto en la superficie de TiO<sub>2</sub>, que modifica la estructura en la interfase y forma bandas adicionales de absorción cerca del nivel de Fermi de TiO<sub>2</sub>(Collado et al., 2018; Wei et al., 2018).
3. De acuerdo a Chen et al., 2013 las bandas de absorción entre 535 y 700 nm en los espectros de Co/TiO<sub>2</sub> puede ser atribuido a la transición <sup>2</sup>E(G), <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P), <sup>2</sup>A<sub>1</sub>(G)→ <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(F) de alto spin de Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>) en coordinación tetraédrica. Por otra parte, Qu et al., 2014 sugiere que las bandas observadas alrededor de 535 nm y 610 nm son debido a la separación del campo cristalino de la banda 3d<sup>7</sup> asociada con los iones de Co<sup>2+</sup>, en dos sub-bandas, las cuales son llamadas bandas de transferencia de carga de Co<sup>2+</sup>→Ti<sup>4+</sup>.

4. De acuerdo a [Chen et al., 2013](#) las bandas de absorción a 473 nm y 739 nm en los espectros de Co/TiO<sub>2</sub> pueden ser asignada a la transición de  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  y  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  de los iones de Co<sup>3+</sup> en simetría octaédrica.

Estos resultados revelan que ambos iones (Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>) están presentes en la superficie de los fotocatalizadores de Co/TiO<sub>2</sub>.

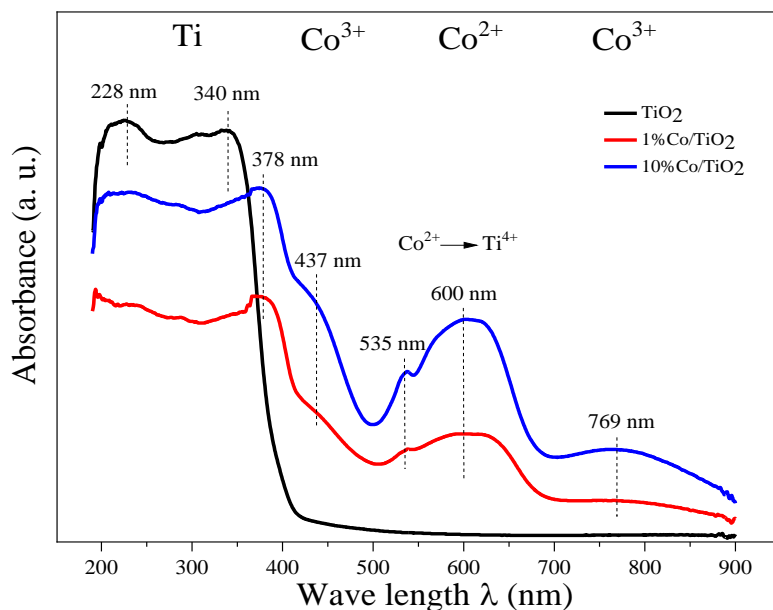


Figura 3.10 Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores

La energía de band gap ( $E_g$ ) de los fotocatalizadores fue calculada por la ecuación de Planck, determinada por intercepto de una línea recta ajustada en la región lineal del eje de longitud de onda del espectro ([Figura 3.11](#)). Los valores destinados de energía de band gap son reportados en la [Tabla 3.3](#). Se puede observar en los fotocatalizadores de Co/TiO<sub>2</sub>, la adición de Co a TiO<sub>2</sub> resulto en una disminución de la energía de band gap, encontrándose una disminución mayor para 10%Co/TiO<sub>2</sub>, que para 1%Co/TiO<sub>2</sub>.

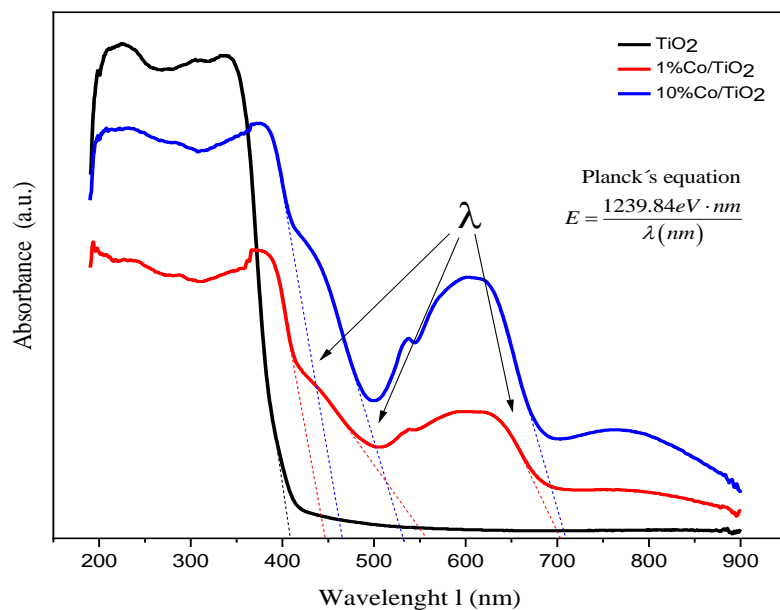


Figura 3.11 Cálculo de energía de band gap por la ecuación de Planck

Tabla 3.3 Energía de band gap de los fotocatalizadores de acuerdo a la ecuación de Planck

Fotocatalizador	E <sub>g</sub> (Ecuación de Planck)		
	(eV)		
	Ti <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
TiO <sub>2</sub>	2.97		
1%Co/ TiO <sub>2</sub>	2.72	1.65	1.93
10%Co/ TiO <sub>2</sub>	2.61	1.71	2.24

El método de Tauc (Figura 3.12) fue utilizado para calcular el  $E_g$  para transiciones directas ( $n=2$ ) y transiciones indirectas ( $n=1/2$ ) de acuerdo a la Ecuación 2.7. En la Tabla 3.4, las estimaciones de energías de band gap de los fotocatalizadores utilizando el método de Tauc son reportadas. En esta tabla, los valores de energías de band gap de TiO<sub>2</sub> de 3.20 eV y 2.98 eV puede ser observado, correspondiente a las transiciones directas e indirectas permitidas respectivamente. Estos valores sugieren que TiO<sub>2</sub>, calcinado a 900°C está compuesto principalmente por la fase rutilo. Este supuesto es soportado por Tobaldi et al., 2019, quienes determinaron (en un estudio de TiO<sub>2</sub>, calcinada a 800°C) utilizando el método de Tauc, un valor de energía de band gap 3.07 eV para una transición directa permitida y un valor de energía de band gap de 2.91 eV para una transición indirecta permitida.

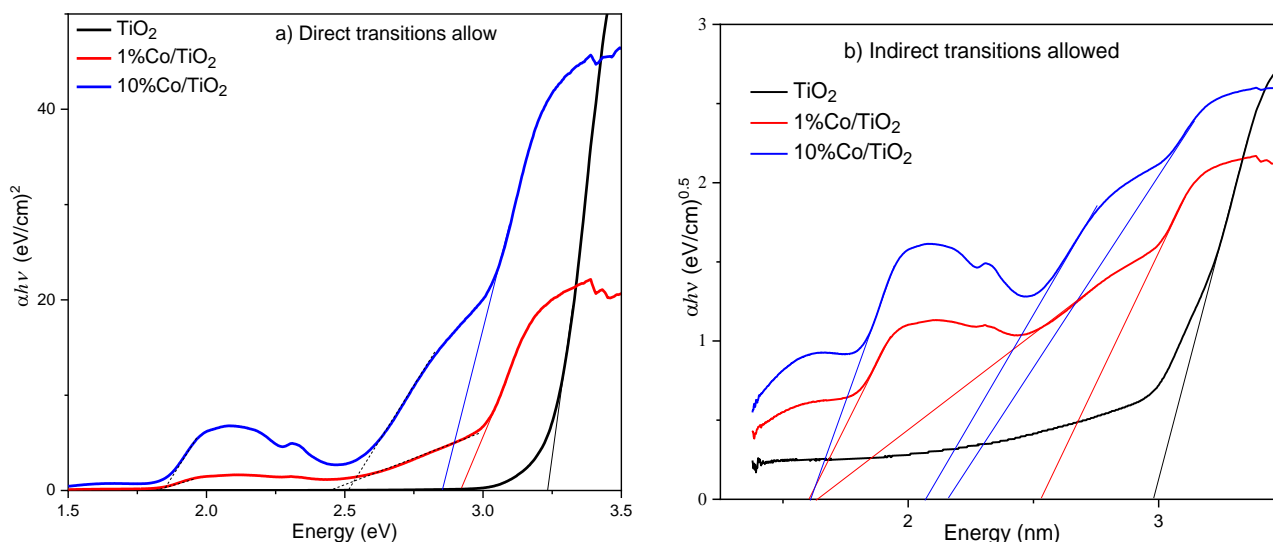


Figura 3.12 Cálculo de energía de band gap por el método de Tauc. a) Transiciones directas permitidas, b) Transiciones indirectas permitidas

Tabla 3.4 Energía de band gap de los fotocatalizadores estimada por el método de Tauc

Fotocatalizador	E <sub>g</sub> (Método Tauc)					
	(eV)					
	Transiciones directas			Transiciones indirectas		
	Ti <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
TiO <sub>2</sub>	3.20			2.98		
1%Co/ TiO <sub>2</sub>	2.91	1.80	2.47	2.78	1.78	2.19
10%Co/ TiO <sub>2</sub>	2.85	1.85	2.51	2.59	1.75	2.31

En la [Tabla 3.4](#) se puede observar, para los fotocatalizadores 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub>, que la adición de Co a TiO<sub>2</sub>, resulta en una disminución en los valores de band gap, para transiciones directas e indirectas. Se puede observar que la disminución del valor de band gap fue mayor para 10%Co/TiO<sub>2</sub> que para 1%Co/TiO<sub>2</sub>. La diferencia de energía de band gap entre los fotocatalizadores de 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> puede ser debido al número más alto de átomos de cobalto interactuando con TiO<sub>2</sub> en 10%Co/TiO<sub>2</sub> que en 1%Co/TiO<sub>2</sub>, como fue determinado a partir del análisis de espectroscopia HR-TEM ([Tabla 3.1](#)).

Los resultados de band gap por el método de Tauc, están en concordancia con lo reportado por [Song et al., 2013](#) quienes reportaron para TiO<sub>2</sub>, calcinado en Co/TiO<sub>2</sub>, una energía de band gap de 2.72 eV, valor que es mucho menor que 3.10 eV en Titania prístina. El corrimiento de

las bandas de Titania hacia el rojo es explicado considerando las transiciones electrónicas de la banda de valencia a un nivel electrónico de cobalto o de un nivel electrónico de cobalto a la banda de conducción de TiO<sub>2</sub>.

En los espectros de los fotocatalizadores de Co/TiO<sub>2</sub> (Figura 3.10) se puede observar un extendimiento de 500 a 700 nm de las bandas de absorción, fenómeno que es atribuido a las transiciones de los iones de Co<sup>2+</sup> como fue sugerido por G et al., 2018 y Xiuhua & Yibei, 2013, quienes estudiaron un fotocatalizador de Co/TiO<sub>2</sub>. Estos autores reportaron, para el espectro UV-Vis una banda de absorción en la región del visible de 610 nm a 700 nm correspondiente a Co<sup>2+</sup>. En los espectros mostrados en la Figura 3.10, se puede observar para los catalizadores de Co/TiO<sub>2</sub> un extendimiento de las bandas de absorción entre 700 nm y 900 nm y una banda más pequeña entre 425 nm y 480 nm. Ambas bandas son asociadas a la transición de O<sup>2-</sup>→Co<sup>3+</sup>.

### 3.1.5 Energías de las bandas de conducción y de valencia de los catalizadores

Se graficaron las posiciones límite de la banda de valencia y la banda de conducción para TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoTiO<sub>3</sub> en una escala de energía absoluta de electronegatividades atómicas, mediante el siguiente procedimiento.

1. De datos reportados de afinidad electrónica (AE) y energía de ionización (EI) se calculó la electronegatividad atómica absoluta en escala de Mulliken (Tabla 3.5) para un átomo neutro de los elementos que constituyen a los catalizadores estudiados, a partir de la Ecuación 2.10.

Tabla 3.5 Afinidad electrónica (AE), energía de ionización (EI) y electronegatividad absoluta de los elementos constituyentes de los fotocatalizadores

Elemento	AE (eV)	EI (eV)	Electronegatividad absoluta calculada (eV)
Titanio (Ti)	0.079	6.828	3.4535
Oxígeno (O)	1.461	13.618	7.5395
Cobalto (Co)	0.661	7.881	4.2710

2. Se calculó la electronegatividad absoluta de los fotocatalizadores (Tabla 3.6) mediante la Ecuación 2.9.

Tabla 3.6 Electronegatividades absolutas calculadas de los fotocatalizadores

Catalizador	Electronegatividad calculada (eV)	Electronegatividad reportada (eV)
TiO <sub>2</sub>	$\chi_{TiO_2} = (3.4535eV \cdot 7.5395eV^2)^{\frac{1}{3}} = 5.8118$	5.81 <sup>a,b</sup>
CoTiO <sub>3</sub>	$\chi_{CoTiO_3} = (4.271eV \cdot 3.4535 \cdot 7.5395^3 eV)^{\frac{1}{2}} = 5.7565eV$	5.76 <sup>b</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\chi_{Co_3O_4} = (4.2710eV^3 \cdot 7.5395eV^4)^{\frac{1}{7}} = 5.9197eV$	5.92 <sup>b,c</sup>

a: Y. Xu & Schoonen, 2000; b:Liang et al., 2013; c:L. Zhang & Jaroniec, 2018

- Se calcularon los límites o las posiciones relativas de las bandas de valencia y las bandas de conducción (Tabla 3.7) para cada catalizador a partir de las ecuaciones 2.11 y 2.12.

Tabla 3.7 Posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción en el punto cero de carga

	Semiconductor	Banda de valencia (eV)	Banda de Conducción (eV)	Nivel de vacío $E_0$ (eV)	Diferencia de energía $E_h$ (eV)
1%Co/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	2.88	-0.18	-5.99	8.79
	TiO <sub>2</sub>	2.77	-0.08	-5.89	8.59
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.15	0.37	-5.39	7.54
	CoTiO <sub>3</sub>	2.52	0.37	-5.59	8.11
10%Co/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	2.61	0.02	-5.79	8.40
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.14	0.39	-5.37	7.51
	CoTiO <sub>3</sub>	2.58	0.27	-5.69	8.27

Los valores obtenidos en la Tabla 3.7 están en concordancia con los valores reportados por Liang et al., 2013. De acuerdo con la Tabla 3.7 se desarrollaron las estructuras de heterouniones de las bandas de energías de los semiconductores tipo p(CoTiO<sub>3</sub>) y tipo n(TiO<sub>2</sub>). La heterounión p-n es formada en la interface entre CoTiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, resultando en una flexión en el agotamiento de la capa. Por lo tanto, el campo eléctrico incorporado puede ser formado por la transformación de electrones a tipo p y los huecos a tipo n hasta que el sistema obtiene una equalización del

nivel de fermi. En la estructura de la heterounion (Figura 3.13) la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  es más negativa que la banda de conducción de  $\text{CoTiO}_3$  y su banda de valencia es más positiva que la de  $\text{CoTiO}_3$ . De acuerdo a L. Zhang & Jaroniec, 2018 los electrones y los huecos se transportaran a la banda de conducción menos negativa y a la banda de valencia menos positiva. Debido a esto, los electrones y los huecos terminan acumulándose en  $\text{CoTiO}_3$ . Por lo tanto, lo más probable es que se recombinen en este último semiconductor.

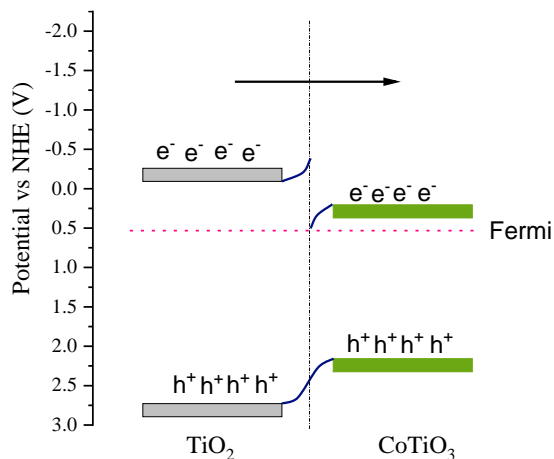


Figura 3.13 Estructura propuesta para la heterounión  $\text{TiO}_2/\text{CoTiO}_3$

### 3.16 Espectroscopia de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores

La Figura 3.14 representa los espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores. Como se puede observar en la figura, las muestras de Titania prístina revelaron emisiones en el rango de 400-600 nm, con una banda principal de emisión alrededor de 460 nm. Sin embargo, la posición de las bandas principales de emisión de los fotocatalizadores de 1%Co/ $\text{TiO}_2$  y 10%Co/ $\text{TiO}_2$  fueron desplazadas a 465 nm y 477 nm respectivamente. A parte de la banda principal de emisión, los espectros de emisión de todos los fotocatalizadores revelaron un hombro de banda de emisión en el campo alto de energía (420 nm) y una banda en el campo bajo de energía (538 nm).

Las bandas de emisión características de los fotocatalizadores son muy similares a las bandas de emisión presente en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopada con cobalto reportadas por Choudhury & Choudhury, 2012.

La banda de emisión que aparece a 420 nm es asociada con excitones auto atrapados (Self-trapped excitons), localizados en  $\text{TiO}_6$  en una coordinación octaédrica. Las bandas que aparecen alrededor de 460 y 538 nm han sido asociadas con las vacancias de oxígeno.

Como se puede notar, las bandas de emisión en  $\text{Co/TiO}_2$ , claramente indican una reducción de la recombinación de los portadores de carga debido a la formación debido a estados electrónicos que sirven como trampas retenedoras de electrones o heteroestructuras entre  $\text{TiO}_2$  y los óxidos de cobalto, reduciendo la velocidad de recombinación entre los pares de electrones huecos fotogenerados.

Una reducción de la velocidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados en el sistema, también mejora el tiempo de vida del portador de carga (electrón o hueco). Como la intensidad de emisión en el fotocatalizador de 1% $\text{Co/TiO}_2$  es menor que en el fotocatalizador de 10% $\text{Co/TiO}_2$ , se espera que el tiempo de vida del portador de carga sea mayor en el fotocatalizador de 1% $\text{Co/TiO}_2$ .

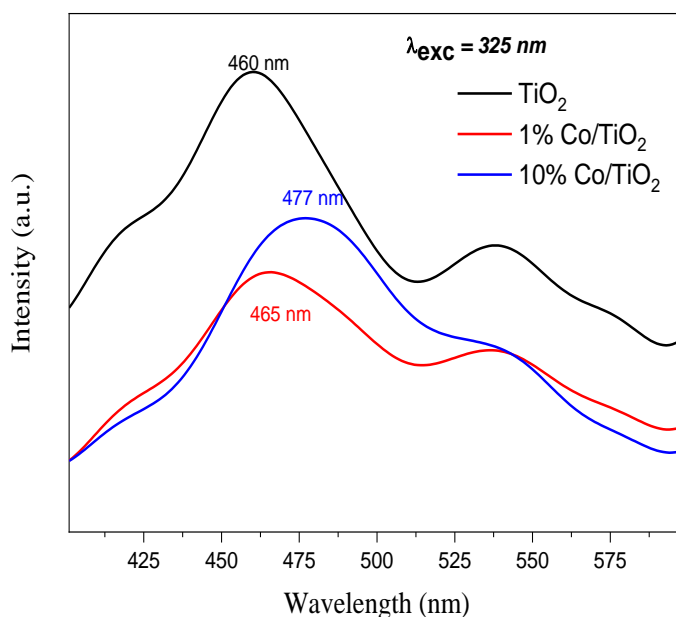


Figura 3.14 Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores

### 3.2 Estimación de las intensidades fotónicas

En la Tabla 3.8, las diferentes intensidades de radiación UV estimadas para las fuentes UV y visible utilizadas para investigar el proceso fotocatalítico de reducción de  $\text{CO}_2$ , son

reportadas. Como se puede ver los focos de luz visible de 100, 60 y 14 watt también emiten radiación UV. En la tabla se puede observar los valores de las intensidades de radiación total medida dentro del fotoreactor.

Tabla 3.8 Intensidad de radiación de radiación fotónica de las fuentes utilizadas

Fuente	Intensidad de radiación UV ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )			Intensidad total de radiación visible ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
	360 nm	310 nm	250 nm	
Foco 100 watt	17.3	3.5	3.2	364
Foco 60 watt	14.2	3.5	3.0	328
Foco led 14 watt	2.1	1.5	1.6	122
Lampara UV	56.2	51	1070	

### 3.3 Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ con $\text{H}_2\text{O}$

Para evaluar el efecto de la energía de la radiación fotónica en la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  acelerada por  $\text{TiO}_2$ , 1%Co/ $\text{TiO}_2$  y 10%Co/ $\text{TiO}_2$  cuatro fuentes de radiación fotónicas fueron utilizadas (Tabla 3.8). El efecto de cobalto depositado en  $\text{TiO}_2$  para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  también fue investigado. Los fotocatalizadores fueron preparados a dos concentraciones diferente de cobalto 1 y 10% en peso de cobalto depositado en  $\text{TiO}_2$ .

Después de una hora de irradiación fotónica, muestras de gas de reacción fueron obtenidas por burbujeo de  $\text{CO}_2$  en la fase líquida. Estas muestras gaseosas contienen las moléculas de productos formados disueltos en el medio de reacción y las moléculas de los productos volátiles entran en la cámara de muestreo mediante el flujo de  $\text{CO}_2$ . Las muestras fueron analizadas por espectroscopia FTIR.

La reacción blanco sin fotocatalizador fue desarrollada, bajo las mismas condiciones de reacción (Sección 2.5). Para esta reacción no se detectó la formación de productos bajo ninguna fuente de radiación.

En la [Tabla 3.9](#) los resultados de los análisis cuantitativos de las muestras de gas son presentados para la reducción de CO<sub>2</sub> durante irradiación UV utilizando los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

La [Figura 3.15](#) muestra la distribución de los productos principales detectados: etanol isopropanol y propanol. En la Figura se puede observar que durante la radiación UV los fotocatalizadores 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> presentan mayor fotoactividad que TiO<sub>2</sub> para la producción de isopropanol y propanol, sugiriendo un efecto promocional de cobalto en la fotoactividad de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV. En la figura se puede observar una pequeña actividad en la producción de etanol en los tres fotocatalizadores.

La actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> irradiado con luz UV para la producción de metanol a través de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> ha sido estudiado por [J.-J. Wang et al., 2015](#). Por otra parte, [Olivo et al., 2017](#) mostraron que la fotoreducción de CO<sub>2</sub> catalizada por TiO<sub>2</sub> en alta relación molar de H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> genera especies de peroxocarbonatos, las cuales posteriormente son reducidos a ácido fórmico, formaldehído y metanol.

[Spadaro et al., 2018](#), utilizando Cu/ TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador para la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con agua, detectaron la producción de formaldehído, acetaldehído y etanol. Los autores sugieren que el proceso de fotoreducción de CO<sub>2</sub> en agua involucra una red de reacción variable, debido al gran número de reacciones posibles y de electrones transferidos entre los portadores de carga fotogenerados y especies dentro del sistema de reacción.

**Tabla 3.9** Productos detectados por espectroscopia FTIR, durante la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con agua catalizada por TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> utilizando lampara UV como fuente de radiación

Productos ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ )	Fotocatalizador		
	TiO <sub>2</sub>	1%Co/ TiO <sub>2</sub>	10%Co/ TiO <sub>2</sub>
Monóxido de carbono	0.19	0.20	0.16
Peróxido de hidrógeno	0.45	0.28	0.41
Ácido fórmico	0.01	0.01	0.01
Acetona	0.17	0.16	0.14
Acetaldehído	0.01	0.09	0.09
Formaldehído	0.01	0.01	0.01
Propionaldehído	0.01	0.01	0.01
Metanol	0.01	0.01	0.01
Etanol	3.16	1.83	2.44
Isopropanol	5.32	9.76	8.07
Propanol	2.49	5.27	8.87

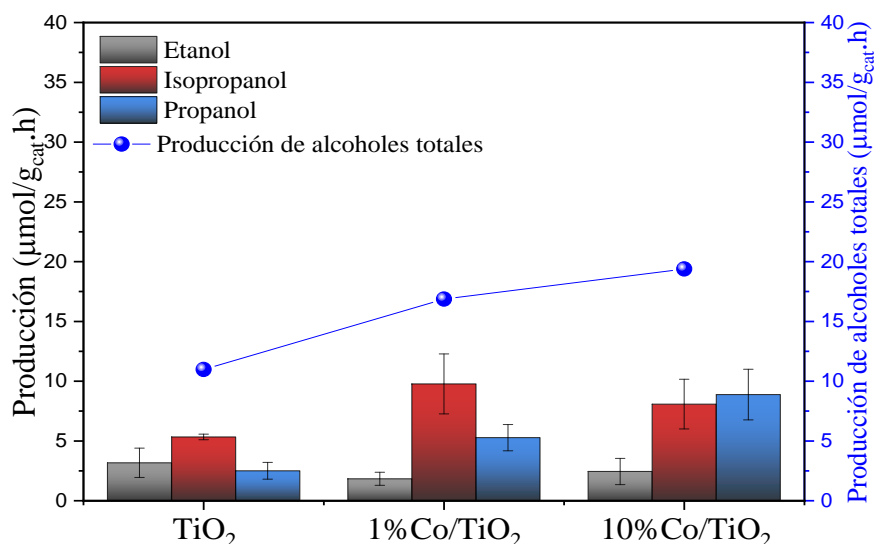


Figura 3.15 Producción de etanol, isopropanol y propanol en fotocatalizadores a base de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV

Los espectros de absorción de 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> en el rango del espectro UV, mostrada en la Figura 3.10, reveló una banda de absorción en la región del visible (400-800 nm) correspondiente a Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>. El incremento de la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> en presencia de Co, puede ser explicado, considerando el incremento en el tiempo de recombinación de los electrones excitados en la banda de conducción de TiO<sub>2</sub> como lo propuesto por Kumar Singh et al., 2022 y Usubharatana et al., 2006. La mayor producción de isopropanol bajo irradiación UV fue detectada a partir de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O utilizando 1%Co/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador, mientras la mayor producción de propanol fue detectada cuando la reacción fue fotocatalizada por 10%Co/TiO<sub>2</sub>.

En la Tabla 3.10, los resultados de los análisis cuantitativos de las muestras gaseosas son presentados para la reducción de CO<sub>2</sub> durante irradiación visible con un foco de 60 watt (328 W/m<sup>2</sup>), utilizando TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizadores.

Tabla 3.10 Productos detectados por espectroscopia FTIR, durante la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con agua catalizada por TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> utilizando un foco de 60 watt como fuente de radiación

Productos ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )	Fotocatalizador		
	TiO <sub>2</sub>	1%Co/ TiO <sub>2</sub>	10%Co/ TiO <sub>2</sub>
Carbon monoxide	0.41	0.30	0.13
Hydrogen peroxide	0.65	0.61	0.39
Formic acid	0.01	0.01	0.01
Acetone	0.04	0.15	0.09
Acetaldehyde	0.12	0.49	0.02
Formaldehyde	0.01	0.01	0.03
Propionaldehyde	0.01	0.05	0.05
Methanol	0.03	0.01	0.03
Ethanol	2.22	4.63	2.71
Isopropanol	13.26	22.05	11.70
Propanol	3.80	12.12	12.67

La Figura 3.16 muestra la distribución de los principales productos detectados: etanol, isopropanol y propanol. La figura muestra que TiO<sub>2</sub> presenta baja actividad comparado con 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, el fotocatalizador 1%Co/TiO<sub>2</sub> manifestó la mayor actividad fotocatalítica, generando 5, 22 y 12  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$  para etanol, isopropanol y propanol respectivamente.

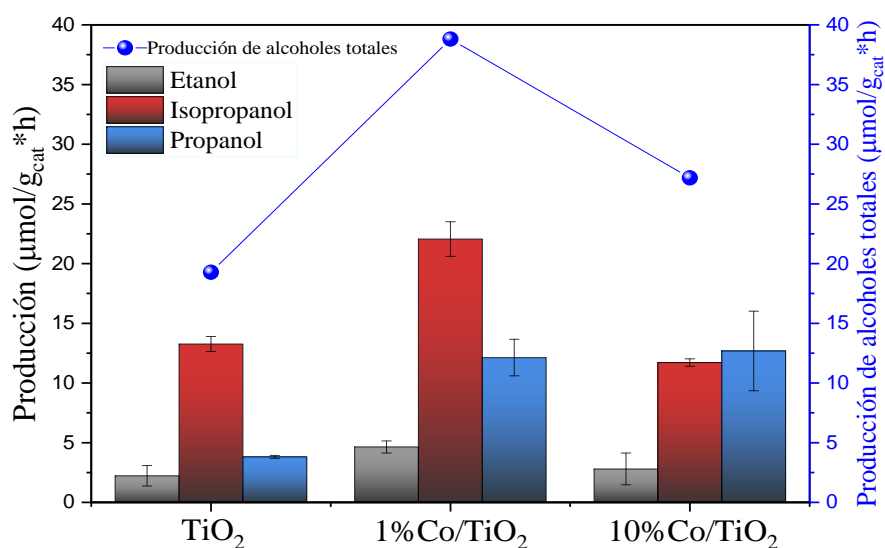


Figura 3.16 Producción de etanol, isopropanol y propanol en fotocatalizadores a base de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación visible

Los resultados presentados están en concordancia con [Ola & Maroto-Valer, 2015](#) quienes reportaron la producción fotocatalítica de metanol y etanol utilizando V, Cr y Co depositado en TiO<sub>2</sub> como fotocatalizadores y luz visible como fuente de radiación. Estos autores reportaron que la producción óptima de metanol y etanol fue obtenida utilizando 1%Co/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador. Los resultados mostrados en las figuras 3.15 y 3.16 demostraron el efecto crucial de la energía fotónica en la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O.

La producción de alcoholes totales fue mayor cuando la reacción fue fotocatalizada por 1%Co/TiO<sub>2</sub>. Este resultado puede ser explicado considerando el incremento de la velocidad de recombinación de los electrones-huecos fotogenerados con el aumento en la concentración de cobalto, debido a que las especies Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup> aumentan, las cuales actúan como trampas de electrones y huecos, lo que incrementa la probabilidad de recombinación de los electrones-huecos, como se ha reportado en la literatura ([Dholam et al., 2011](#); [Serpone et al., 1994](#)).

Por otra parte, una probable causa de la fotoactividad reducida del fotocatalizador de 10%Co/TiO<sub>2</sub> puede ser atribuida a una alta cobertura de la superficie de TiO<sub>2</sub> con el incremento de los iones de Co, lo cual puede reducir fuertemente la transferencia de carga interfacial entre las especies de Co y TiO<sub>2</sub>. Lo anterior es soportado por el valor estimado del número de átomos de cobalto/g de fotocatalizador. Como se puede observar en la [Tabla 3.1](#) el fotocatalizador 1%Co/TiO<sub>2</sub> presentó un número menor de átomos de cobalto ( $3.22 \times 10^{18}$ ) en la superficie de TiO<sub>2</sub> que el fotocatalizador de 10%Co/TiO<sub>2</sub> ( $42.50 \times 10^{18}$ ).

En las [Tablas 3.11](#) y [3.12](#), los resultados de los análisis cuantitativos de las muestras de gas son presentadas para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> durante irradiación de luz visible con focos de 14 watt (122 W/m<sup>2</sup>) y 100 watt (364 W/m<sup>2</sup>) respectivamente.

Tabla 3.11 Productos detectados por espectroscopia FTIR, durante la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con agua catalizada por TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> utilizando un foco Led de 14 watt como fuente de radiación

Productos ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )	Fotocatalizador		
	TiO <sub>2</sub>	1%Co/ TiO <sub>2</sub>	10%Co/ TiO <sub>2</sub>
Carbon monoxide	0.16	0.14	0.27
hydrogen peroxide	0.16	0.21	0.34
formic acid	0.01	0.01	0.01
Acetone	0.09	0.11	0.15
acetaldehyde	0.58	0.80	0.38
Formaldehyde	0.06	0.03	0.01
Propionaldehyde	0.01	0.01	0.01
Methanol	0.01	0.02	0.02
Ethanol	1.99	3.10	1.97
Isopropanol	3.55	9.93	8.23
Propanol	2.19	12.67	13.20

Tabla 3.12 Productos detectados por espectroscopia FTIR, durante la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con agua catalizada por TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> utilizando un foco de 100 watt como fuente de radiación

Productos ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )	Fotocatalizador		
	TiO <sub>2</sub>	1%Co/ TiO <sub>2</sub>	10%Co/ TiO <sub>2</sub>
Carbon monoxide	0.31	0.18	0.17
hydrogen peroxide	0.27	0.17	0.34
formic acid	0.02	0.01	0.01
Acetone	0.10	0.08	0.10
acetaldehyde	0.73	0.03	0.07
Formaldehyde	0.01	0.02	0.01
Propionaldehyde	0.01	0.01	0.01
Methanol	0.02	0.02	0.01
Ethanol	4.49	2.10	2.58
Isopropanol	10.93	6.38	6.71
Propanol	11.42	13.48	14.78

Con el objetivo de determinar la estabilidad de los fotocatalizadores, pruebas de reciclaje de los fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> fueron desarrolladas. La producción de etanol, isopropanol y propanol en función del número de ciclos de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> bajo radiación UV y visible son presentadas en las Figuras 3.17 y 3.18, respectivamente. En las figuras se puede observar que incluso después de 10 ciclos, la actividad de los

fotocatalizadores permanece sin alterar, indicando una fuerte estabilidad durante la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> bajo irradiación UV y visible.

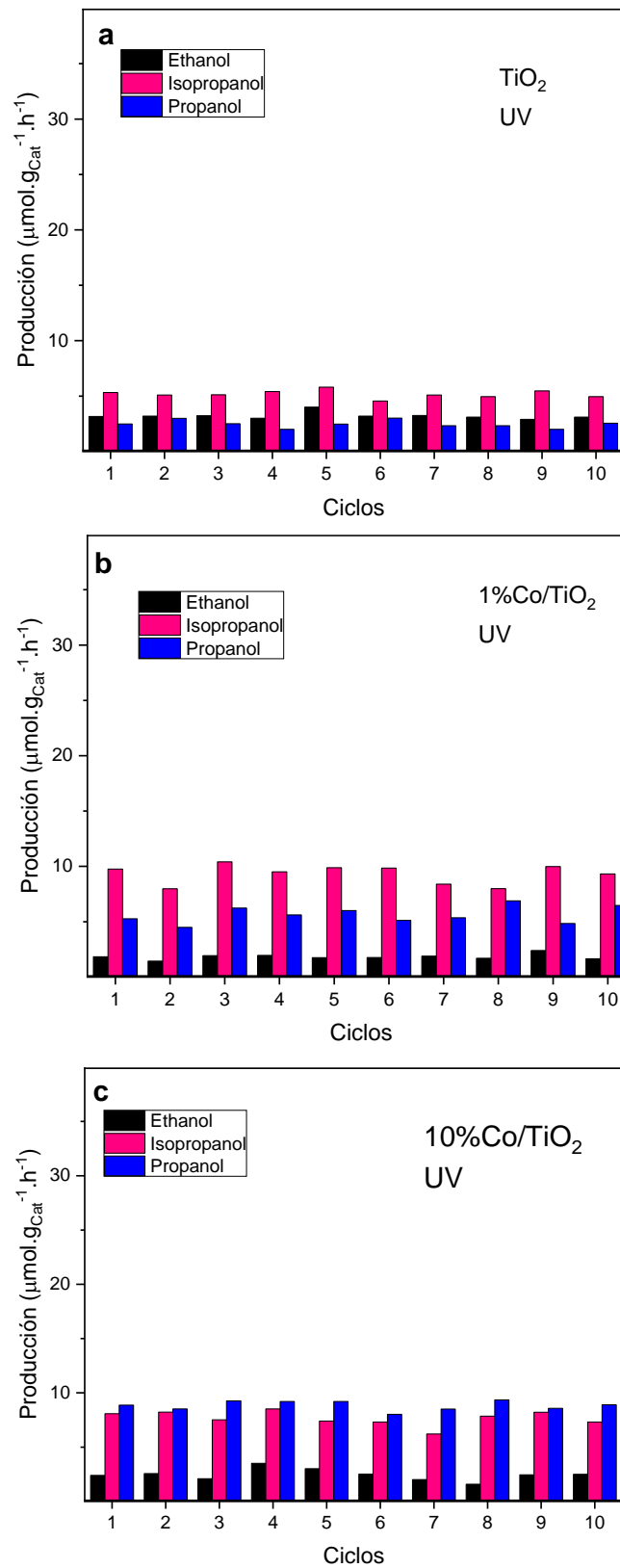


Figura 3.17 Estabilidad de los fotocatalizadores bajo irradiación UV, a) TiO<sub>2</sub>, b)1%CoTiO<sub>2</sub> y c)10%Co/TiO<sub>2</sub>

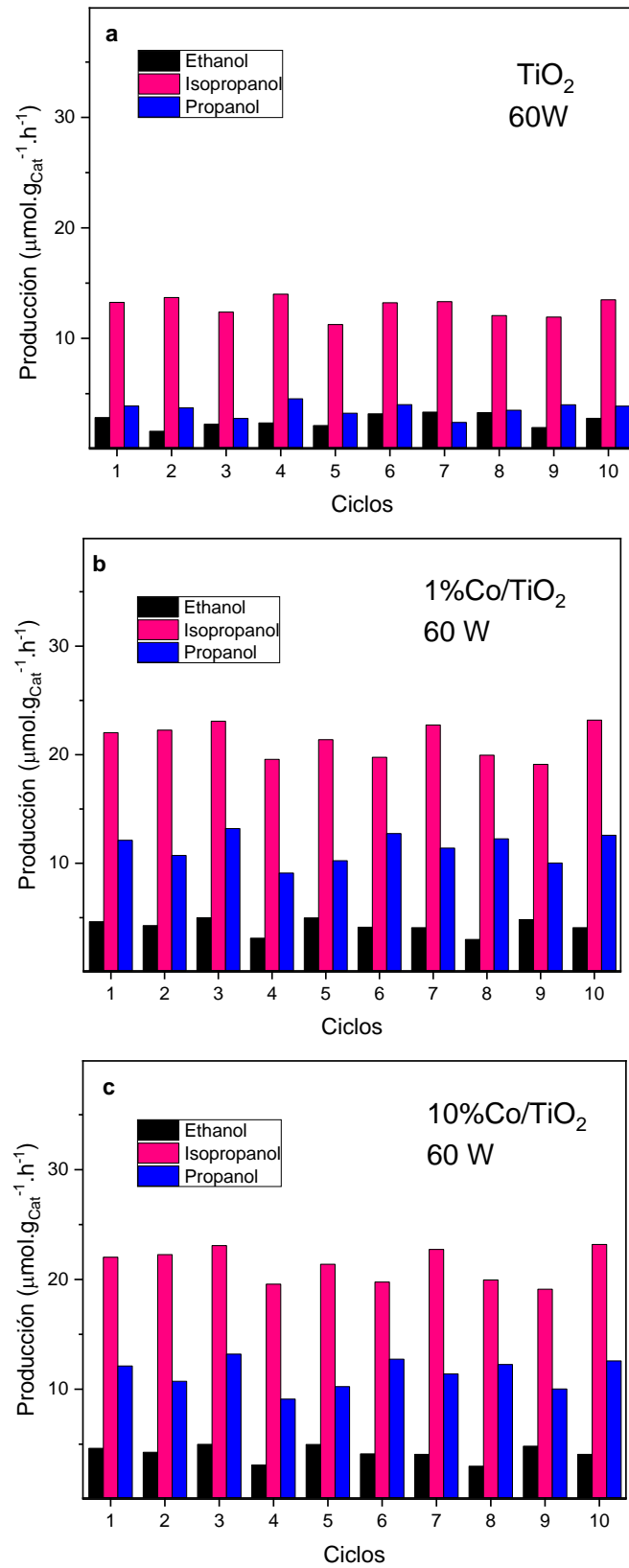


Figura 3.18 Estabilidad de los fotocatalizadores bajo irradiación visible, a)  $\text{TiO}_2$ , b) 1%Co/ $\text{TiO}_2$  y c) 10%Co/ $\text{TiO}_2$

### 3.4 Fotoreducción de CO<sub>2</sub> en función de la concentración de cobalto e irradiancia visible vía diseño de experimentos

Para profundizar en la investigación en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O utilizando TiO<sub>2</sub>, 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizadores, fue evaluado el efecto combinado la concentración de cobalto y la intensidad de irradiancia luminosa generado por diferentes fuentes de luz visible, sobre la producción de alcoholes totales. La evaluación fue desarrollada siguiendo un diseño de experimentos factorial 3<sup>2</sup>.

Las variables independientes consideradas para la evaluación son:

1. Factor A, es la concentración de cobalto depositado en la superficie de TiO<sub>2</sub> (0, 1 y 10% en peso) en los niveles bajo, medio y alto. Las variables codificadas son -1,0 y +1 respectivamente.
2. Factor B, es la intensidad de irradiancia en la superficie iluminada dentro del reactor: 122, 328 y 364 W/m<sup>2</sup> correspondiente a 14, 60 y 100 watt respectivamente, en los niveles bajo, medio y alto. Las variables codificadas de intensidades son -1, 0 y +1.
3. Como variable de respuesta, la concentración en μmol de los alcoholes totales producidos durante 1 hora de reacción fue estimada.

La [Tabla 3.13](#) representa la matriz del diseño de experimentos con los factores codificados y la variable de respuesta.

Los datos obtenidos a partir del diseño de experimentos fueron utilizados para calcular el rendimiento, la eficiencia cuántica y la selectividad para cada producto principal (etanol, isopropanol y propanol).

Tabla 3.13 Matrix de diseño factorial para la reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O

Corrida	Factores naturales		Factores codificados		Response total	
	Co concentración (%)	Intensidad de irradiancia (W/m <sup>2</sup> )	A	B	Producción de alcoholes totales (μmol/g <sub>cat</sub> ·h)	
1	0	122	-1	-1	7.657	7.823
2	1	122	0	-1	19.530	19.030
3	10	122	1	-1	26.576	27.131
4	0	328	-1	0	25.189	26.243
5	1	328	0	0	37.062	40.557
6	10	328	1	0	22.137	21.804
7	0	364	-1	1	22.637	24.190
8	1	364	0	1	23.580	30.626
9	10	364	1	1	26.465	21.693

La Tabla 3.14 muestra los resultados de los rendimientos calculados. En la tabla se puede observar que la concentración de cobalto tiene un efecto significativo sobre la cantidad obtenida de los productos principales. Cuando es utilizado el fotocatalizador de 1%Co/TiO<sub>2</sub> genera el mayor rendimiento de propanol bajo las mismas condiciones de fotorreacción.

Tabla 3.14 Rendimientos de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> en las diferentes condiciones de reacción

Corrida	Rendimiento (μmol·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )		
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
1	1.997	3.551	2.192
2	3.107	9.931	12.678
3	1.970	8.239	13.205
4	2.219	13.260	3.801
5	4.633	22.054	12.123
6	2.719	11.707	12.678
7	4.494	10.930	11.429
8	2.108	6.380	13.482
9	2.580	6.713	14.786

La [Tabla 3.15](#) muestra los resultados de la eficiencia cuántica y la selectividad en la fotoreducción de CO<sub>2</sub>. Se puede observar que la eficiencia cuántica de los productos principales disminuye en función del aumento de la intensidad de irradiación. La selectividad evoluciona similarmente que el rendimiento, es decir, la selectividad de etanol e isopropanol disminuye con el incremento en la concentración de cobalto en el fotocatalizador. La estimación de la selectividad reveló que el nivel medio de la intensidad de irradiación (328W/m<sup>2</sup>) es el nivel óptimo para la mayor selectividad de los productos de fotoreducción. Por otra parte, la selectividad del propanol la selectividad de propanol aumento con el incremento de cobalto y con la intensidad de irradiación.

[Tabla 3.15](#) Actividades de fotoreducción de CO<sub>2</sub> en las diferentes condiciones de reacción

Run	Quantum efficiency			Selectivities		
	(%)			(%)		
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
1	0.041	0.109	0.068	28.80	45.88	28.32
2	0.064	0.306	0.390	12.08	38.62	49.30
3	0.040	0.254	0.407	8.41	35.19	56.40
4	0.017	0.152	0.044	11.51	68.78	19.71
5	0.035	0.253	0.139	11.94	56.83	31.240
6	0.021	0.134	0.145	10.03	43.19	46.78
7	0.031	0.113	0.118	16.74	40.70	42.56
8	0.015	0.066	0.139	9.59	29.04	61.37
9	0.018	0.069	0.153	10.71	27.88	61.41

La concentración de alcoholes totales producidos es la suma de la concentración de etanol, isopropanol y propanol medidos durante cada corrida llevada a cabo en el diseño de experimentos. Los datos obtenidos de la concentración total de alcoholes en la fotoreducción de CO<sub>2</sub> fueron estadísticamente analizados utilizando el software estadístico Minitab 21.1.

Los resultados reportados en la gráfica de Pareto ([Figura 3.19](#)) muestra los efectos estandarizados para ambas variables. Ambos factores (concentración de cobalto e intensidad de

irradiancia) tienen un efecto estadístico significativo en la producción de alcoholes totales. En la figura se puede observar el efecto de la interacción AB, lo que indica que ambas variables son dependientes una de la otra.

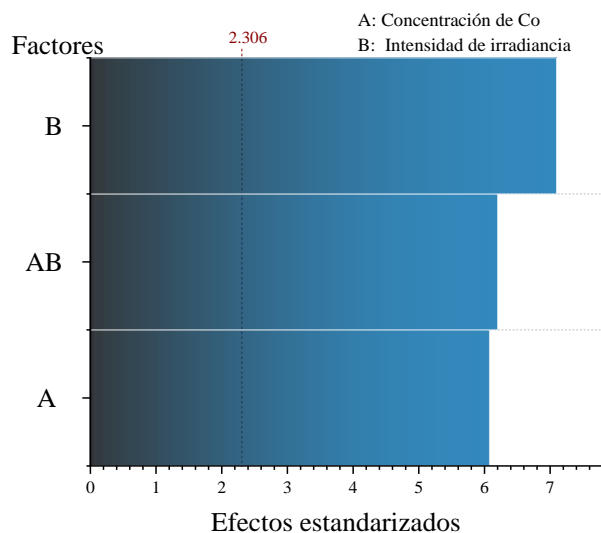


Figura 3.19 Grafica de Pareto de efectos estandarizados

La grafica de efectos principales (Figura 3.20) muestra el fuerte efecto de la concentración de cobalto y la intensidad de irradiancia en la producción de alcoholes totales, siendo el punto medio del intervalo de estudio propuesto de cada factor el nivel óptimo para la mayor producción de alcoholes a partir de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O.

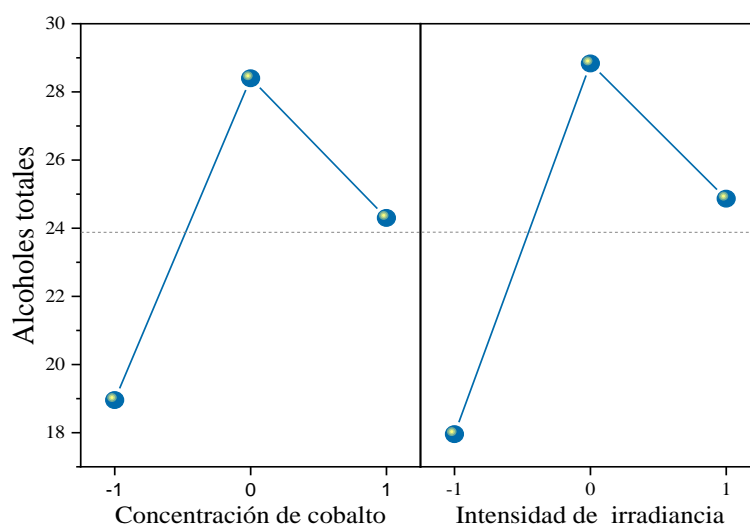


Figura 3.20 Grafica de efectos principales. Concentración de cobalto e intensidad de irradiancia total en la producción de alcoholes totales

La grafica de efectos combinados (Figura 3.21) mostró que la mayor producción de alcoholes totales se encontró en los niveles intermedios de ambos factores, disminuyendo a niveles más altos, es decir, existe un efecto de curvatura en la producción de alcoholes totales a partir de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O, en función de la concentración de cobalto y la intensidad de irradiancia total. Este efecto puede ser explicado considerando la interacción de dos fenómenos:

1. La formación de sitios de recombinación adicionales
2. El incremento en la velocidad de recombinación de cargas

Los supuestos anteriores son soportados por lo mencionado por Ola & Maroto-Valer, 2015, quienes concluyeron que un dopaje demasiado fuerte induce a la formación de centros de recombinación de cargas adicionales. Por otra parte, Olivo et al., 2020, mencionaron que solo una fracción del flujo radiante es necesario para activar todos los sitios activos disponibles en el fotocatalizador, por lo tanto, un incremento en este flujo no proporciona un incremento en la formación de productos. Herrmann, 2010 mencionó que la formación de productos a baja irradiancia es proporcional al flujo de fotones de entrada, mientras a valores altos de irradiancia podría incrementar la velocidad de recombinación. En otras palabras, existe un valor optimo en la concentración de cobalto en la superficie de TiO<sub>2</sub> combinado con un valor óptimo de intensidad de irradiancia para la generación de alcoholes deseados.

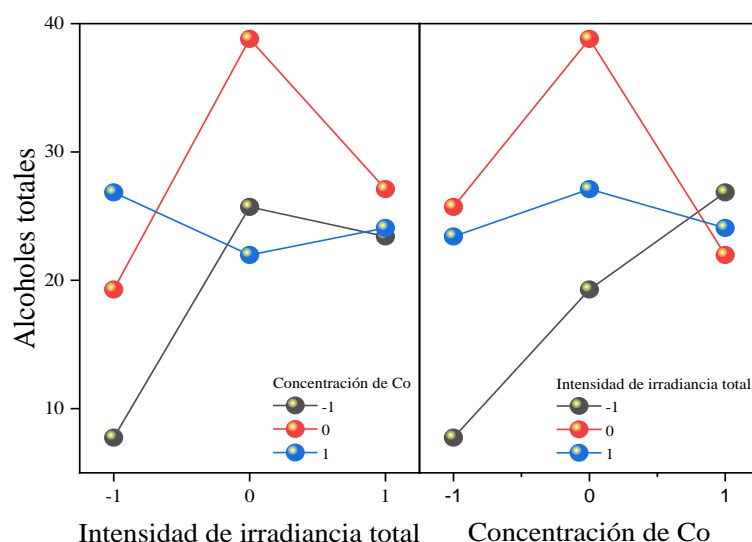


Figura 3.21 Grafica de efectos combinados. Concentración de cobalto e intensidad de irradiancia total en la producción de alcoholes totales

Con el propósito de modelar el proceso de obtención de alcoholes totales a partir de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O, un análisis de regresión fue desarrollado para describir la evolución de la concentración de alcoholes totales a través de un modelo matemático basado en los factores evaluados. La Figura 3.22 muestra la superficie de respuesta en la obtención de alcoholes totales y el ajuste del modelo de segundo orden a los datos experimentales (Ecuación 3.1).

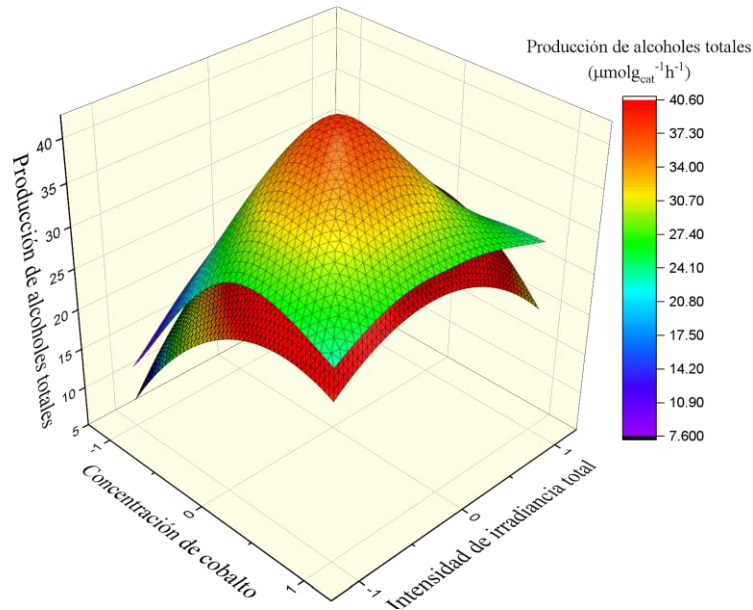


Figura 3.22 Superficie de respuesta en la producción de alcoholes totales

$$\text{Alcoholes totales} = 33.45 + 3.45x + 2.67y - 7.42x^2 - 4.61xy - 6.77y^2 \quad (3.1)$$

De la Ecuación 3.1 la cantidad de alcoholes totales está en  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ,  $x$  es la concentración de cobalto y  $y$  es la intensidad de irradiación total. La bondad de ajuste del modelo fue calculada a partir del coeficiente de determinación ( $R = 0.72$ ) y por medio de la raíz cuadrada del error medio (RMSE), calculado a partir de la Ecuación 3.2, la cual muestra la diferencia entre los valores predichos por el modelo y los valores observados experimentalmente.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{predichos} - \text{observados})^2} = 4.11 \quad (3.2)$$

En el análisis de varianza de la regresión lineal, el estadístico F permite decidir si existe una relación significativa entre la variable dependiente y las variables independientes. Debido a que

el valor del estadístico F es mayor que el valor crítico F (prob>F), podemos concluir que existe una relación significativa entre la variable dependiente y las variables independientes (Tabla 3.16).

Tabla 3.16 Análisis de varianza del modelo de regresión múltiple

		DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F valor	Prob>F
	Regresión	5	802.50834	160.50167	6.33509	0.00422
Alcoholes	Residual	12	304.02399	25.33533		
totales	Total no corregido	18	11375.41038			
	Total corregido	17	1106.53233			

### 3.5 Análisis termodinámico de la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a partir de CoO

Los análisis de espectroscopias XPS y UV-Vis de los fotocatalizadores Co/TiO<sub>2</sub> revelaron que el cobalto está en estados de oxidaciones de Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup>. Estos estados de oxidación indican la presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CoTiO<sub>3</sub> resultado que concuerda con los análisis de espectroscopia DRX.

De acuerdo a Zou & Zheng, 2016 reportaron la producción de TiO<sub>2</sub>/CoTiO<sub>3</sub> por una simple método de precipitación en un rango de temperatura de 600-1000°C. Reportando también la presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> esta soportado por el valor de la energía de Gibbs estándar de obtención ( $\Delta G^\circ$ ) de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> estimado por Kale et al., 1988. El valor es calculado de acuerdo a la Reacción 3.1, para un rango de temperatura entre 1130 y 1230 K.



$$\Delta G^\circ = -157,235 \frac{J}{mol} + 127.37T \frac{J}{molK} \quad (3.3)$$

Como los fotocatalizadores fueron calcinados a 900°C (1173 K), el valor estimado para  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = -7642.31 \frac{J}{mol} \quad (3.4)$$

Calculando la constante de equilibrio se obtiene un valor de 2.19.

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-7642.31 \text{ J/mol})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(1173.15 \text{ K})}} = 2.19 \quad (3.5)$$

El valor de  $\Delta G^0$  indica que la obtención de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $900^\circ\text{C}$  a partir de  $\text{CoO}$  es posible. El valor de  $K$  no es muy grande lo que indica que no todo el  $\text{CoO}$  se está convirtiendo. Por lo tanto, es probable que  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  pueda estar presente en la superficie de los fotocatalizadores de  $\text{Co/TiO}_2$ .

## 3.6 Actividades fotocatalíticas

### 3.6.1 Actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2$ para la reducción de $\text{CO}_2$ con $\text{H}_2\text{O}$

Para explicar el efecto de la energía de irradiación y la presencia de cobalto en la actividad de  $\text{TiO}_2$  para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  es conveniente analizar los resultados obtenidos en la Figuras 3.15 y 3.16. La fotoactividad de  $\text{TiO}_2$  para la producción de alcoholes es mayor con irradiación de luz visible utilizando el foco de 60 watt que utilizando una fuente de radiación de luz UV. Este hecho puede ser explicado, por una parte, considerando que la luz de irradiación UV conduce a un aumento en la velocidad de recombinación de los pares electrones-huecos, lo que conduce a una menor inyección de electrones a las moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas y a los intermediarios de reacción, por lo tanto, resulta en una disminución velocidad de reacción, como fue demostrado por Vieira et al., 2022. Por otra parte, el hecho que  $\text{TiO}_2$  mostró fotoactividad para la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  bajo irradiación visible, puede ser explicado considerando la energía de band gap de  $\text{TiO}_2$  determinado por el método de Tauc (para transiciones indirectas permitidas con  $n=1/2$ ) el cual revela un valor de 2.98 eV. Esta energía corresponde a una longitud de onda de 416 nm en la región del visible, indicando que las transiciones electrónicas de  $\text{TiO}_2$  pueden tomar lugar durante la irradiación visible. Adicionalmente, como se puede ver en la Tabla 3.8, el foco de 60 watt emite un flujo fotónico entre 360 y 250 nm que corresponde a la región UV. Por lo tanto, esta fuente de radiación puede adicionalmente activar las bandas de absorción de  $\text{TiO}_2$  en la región UV.

### 3.6.2 Actividad fotocatalítica de Co/TiO<sub>2</sub> para la reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O bajo irradiación UV

La Figura 3.15 muestra que utilizando 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> como fotocatalizadores para la reducción de CO<sub>2</sub>, durante una hora de irradiación, bajo radiación UV, resultó en una producción superior de alcoholes que utilizando TiO<sub>2</sub>. Esto indicó que la presencia de cobalto en la superficie de TiO<sub>2</sub> resultó en un incremento de la fotoactividad de TiO<sub>2</sub>. Este resultado puede ser explicado en base de los resultados de los análisis XPS, el cual reveló la presencia de Ti<sup>3+</sup> en la superficie de los fotocatalizadores de 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub>. La presencia de Ti<sup>3+</sup> puede mejorar la transferencia de carga a través de la interfase TiO<sub>2</sub>/reactivos (Qiu et al., 2016), resultando en un incremento en la transferencia de carga a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y a los intermediarios de reacción.

El efecto de la irradiación en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O fotocatalizada por 1%Co/TiO<sub>2</sub> y 10%Co/TiO<sub>2</sub> puede ser entendido a partir del diagrama esquemático de transferencia de energía presentado en la Figura 3.23.

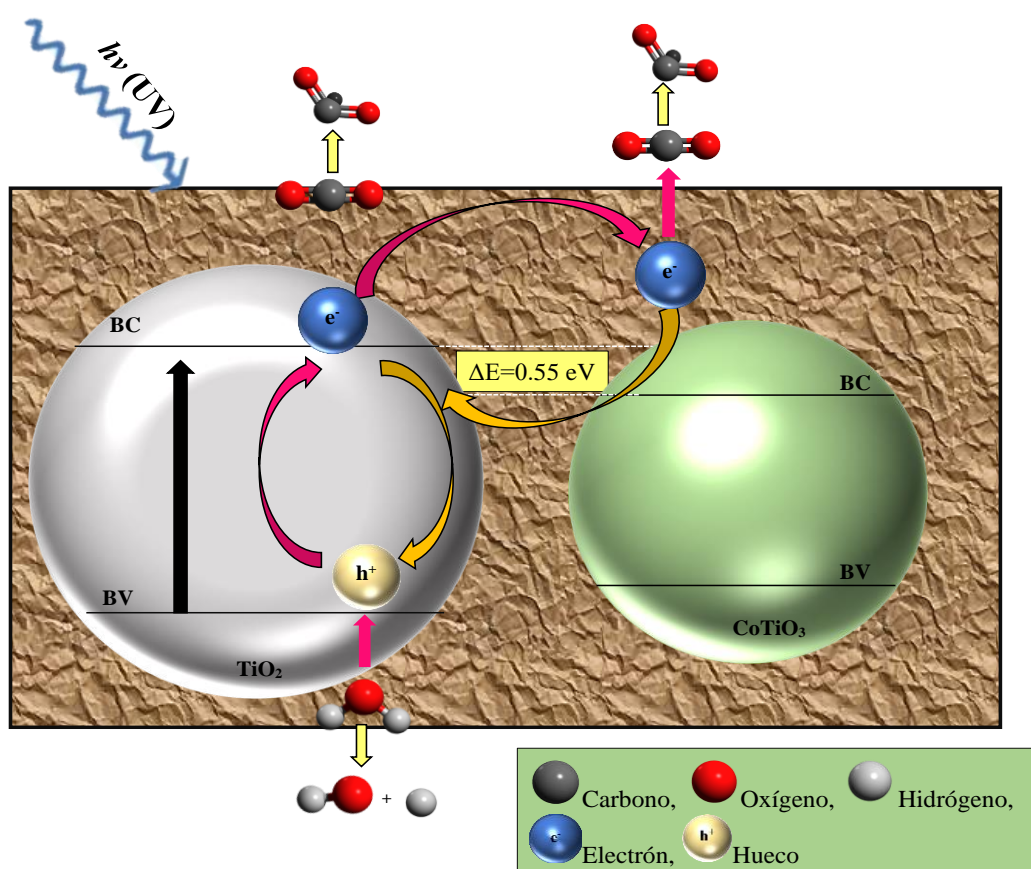


Figura 3.23 Representación esquemática de transferencia de energía durante la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O fotocatalizada por Co/TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV

Bajo irradiación UV, los pares electrones-huecos son fotogenerados en  $\text{TiO}_2$ . Los electrones fotogenerados alcanzan el estado de energía de la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$ . Estos electrones pueden caer a la banda de valencia de  $\text{TiO}_2$  y recombinarse con los huecos o moverse al nivel aceptador de la banda de conducción del  $\text{CoTiO}_3$ .

Este movimiento puede ser fácilmente desarrollado por los electrones libres de la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$ , debido a que la banda de conducción de  $\text{CoTiO}_3$  se encuentra a 0.55 eV por abajo de la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  (Greiner et al., 2012). Los electrones de la banda de conducción de  $\text{CoTiO}_3$  pueden regresar a la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  creando un movimiento de electrones equilibrados entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$ .

Las transiciones de electrones entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$  en los fotocatalizadores  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  podría disminuir la velocidad de recombinación, resultando en una mejora en la transferencia de electrones a la molécula de  $\text{CO}_2$  adsorbidas en la superficie del fotocatalizador.

### 3.6.3 Actividad fotocatalítica de $\text{Co}/\text{TiO}_2$ para la reducción de $\text{CO}_2$ con $\text{H}_2\text{O}$ bajo irradiación visible

Como se puede observar en la Figura 3.24, bajo irradiación visible, los fotocatalizadores de 1% $\text{Co}/\text{TiO}_2$  y 10% $\text{Co}/\text{TiO}_2$  presentan mayor actividad de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  que  $\text{TiO}_2$ . El incremento de la actividad de 1% $\text{Co}/\text{TiO}_2$  y 10% $\text{Co}/\text{TiO}_2$  bajo estas condiciones puede ser explicado considerando los siguientes hechos:

1.  $\text{TiO}_2$  es fotoactivo bajo irradiación visible
2.  $\text{CoTiO}_3$  no solo disminuye el proceso de recombinación de los pares de electrones-huecos fotogenerados, también presenta fotoactividad, conduciendo la reacción hacia la producción de alcoholes.
3. De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis UV-Vis, los fotocatalizadores de  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  absorben fotones en la región del visible del espectro electromagnético, debido a los iones presentes ( $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ ).

Por lo tanto, la actividad de los fotocatalizadores  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  bajo irradiación visible puede ser considerada como una contribución de las actividades de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$ .

El diagrama esquemático de transferencia de energía para los fotocatalizadores de  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  es presentado en la Figura 3.24. En la figura

se puede observar la generación de los pares electrones-huecos en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Los pares de electrones-huecos generados por  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$  pueden recombinarse. Un constante suministro de electrones a partir de la oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  mantiene llenas las bandas de valencia de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$ . Por lo tanto, existe una constante producción de electrones energéticos en las bandas de conducción de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$  disponibles para la reducción de  $\text{CO}_2$ .

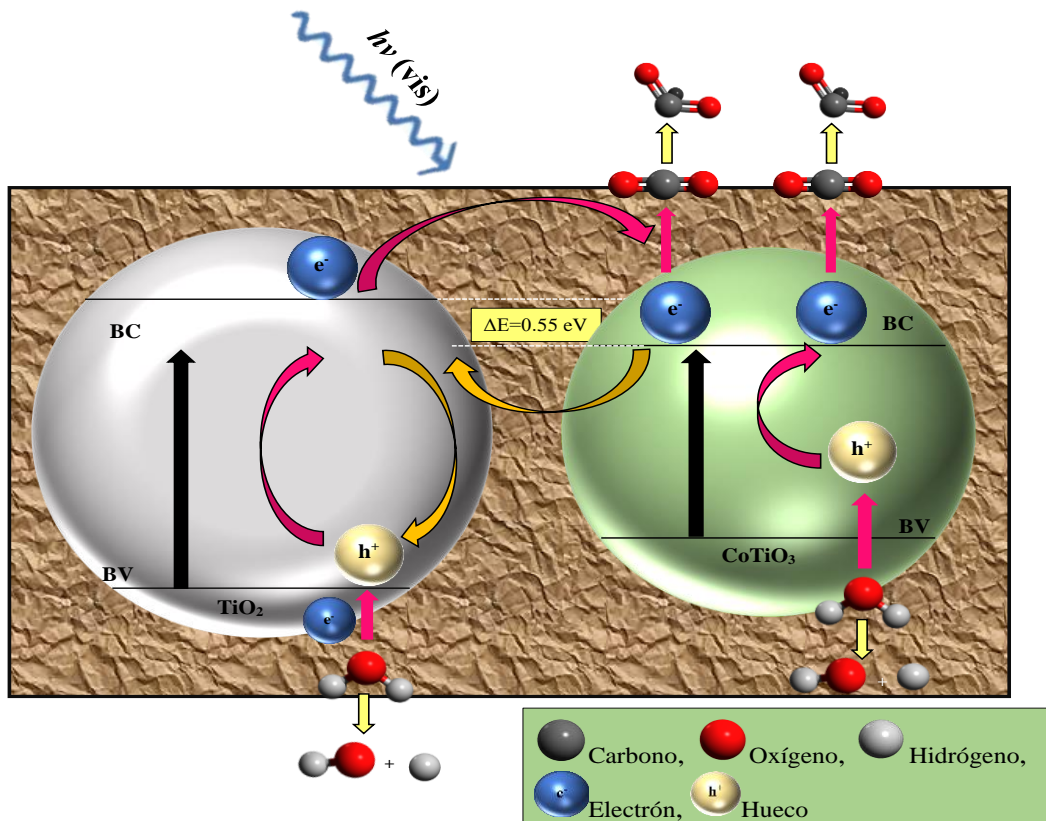


Figura 3.24 Representación esquemática de transferencia de energía durante la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  fotocatalizada por  $\text{Co/TiO}_2$  bajo irradiación visible

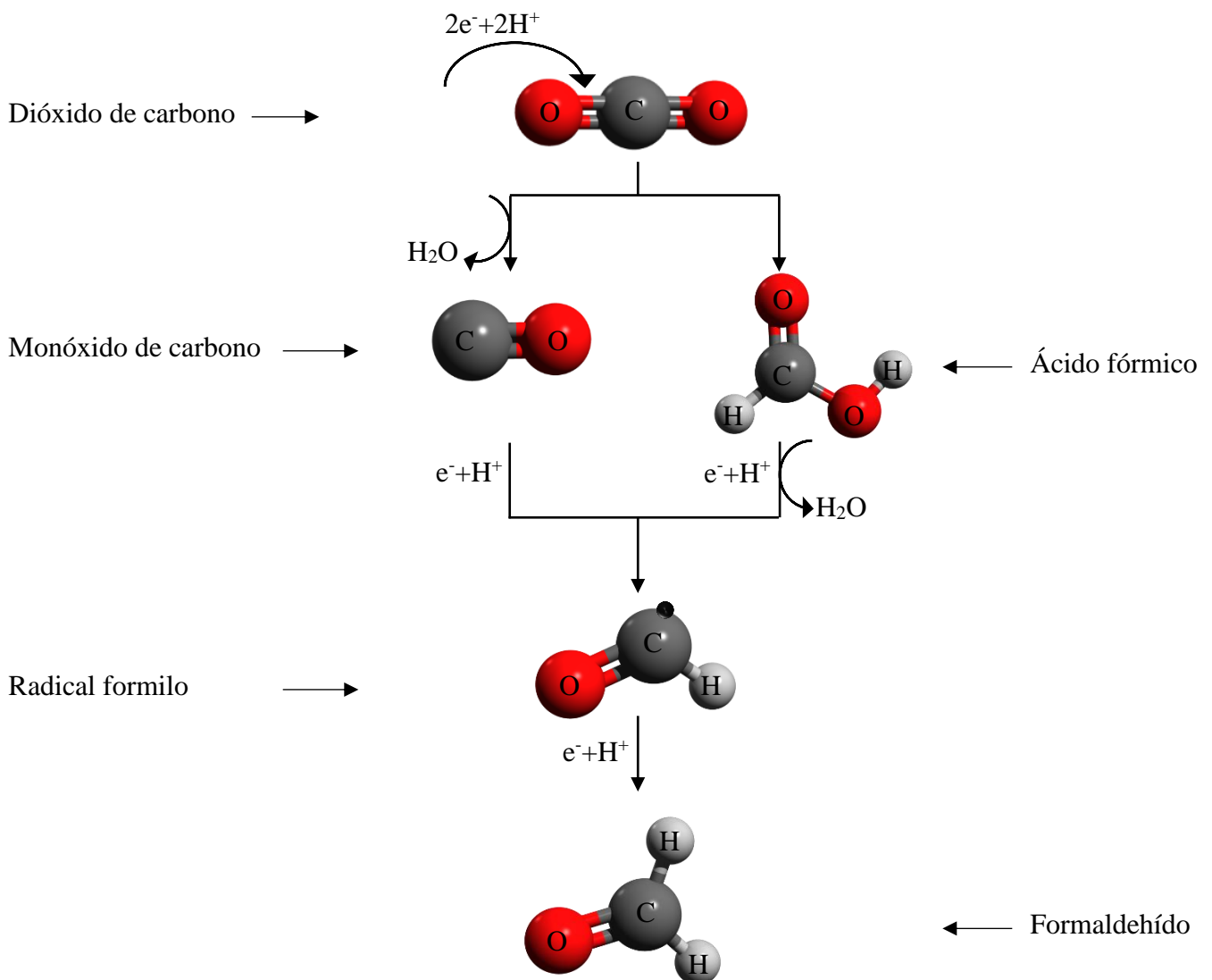
Basados en los diagramas de transferencia de energía presentado en las Figuras 3.23 y 3.24, un mecanismo de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood es propuesto y descrito como sigue

1. Transferencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a la superficie del fotocatalizador
2. Adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie del fotocatalizador. La adsorción del  $\text{CO}_2$  se lleva a cabo por la interacción de los orbitales d presentes en  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  con los orbitales  $\pi^*$  del  $\text{CO}_2$ . La interacción debilita el enlace  $\text{C}=\text{O}$  facilitando su flexión, unión y la adición de un electrón.
3. Foto-adsorción de los fotocatalizadores y generación de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CoTiO}_3$ .

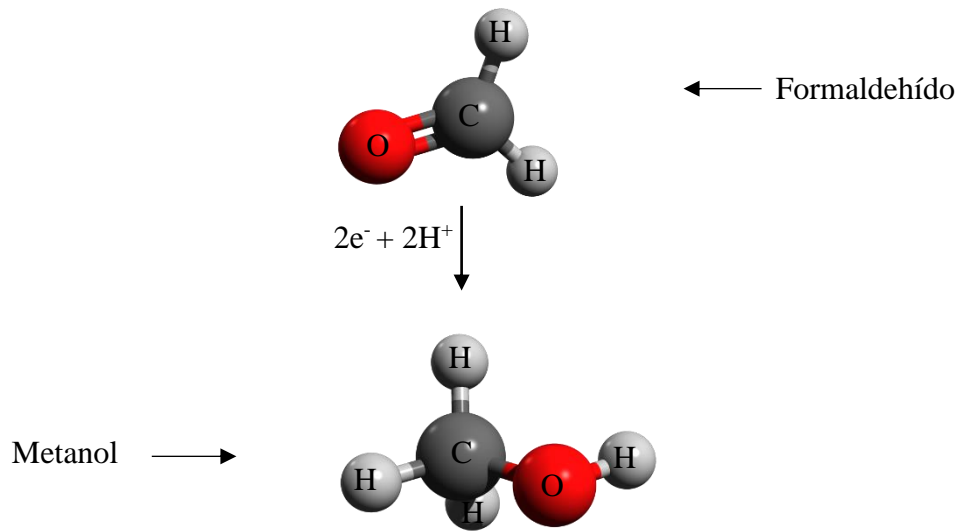
4. Los huecos fotogenerados ( $h^+$ ) reaccionan con el agua adsorbida en el fotocatalizador, produciendo iones de hidrógeno ( $H^+$ ) y radicales hidroxilos ( $\bullet OH$ ).
5. El radical  $CO_2$  ( $\bullet CO_2$ ) es generado por la reducción del  $CO_2$  adsorbido reaccionando con un electrón ( $e^-$ ).
6. Las especies generadas ( $\bullet CO_2$ ,  $H^+$  y  $e^-$ ) reaccionan para formar los intermediarios y productos finales.
7. Desorción de los productos
8. Transferencia de los productos finales de la superficie del catalizador al medio de reacción.

Basados en la distribución de los productos detectados durante la reducción fotocatalítica de  $CO_2$  con  $H_2O$  reportados en las Tablas 3.9 y 3.10 los siguientes pasos de reacción son propuestos.

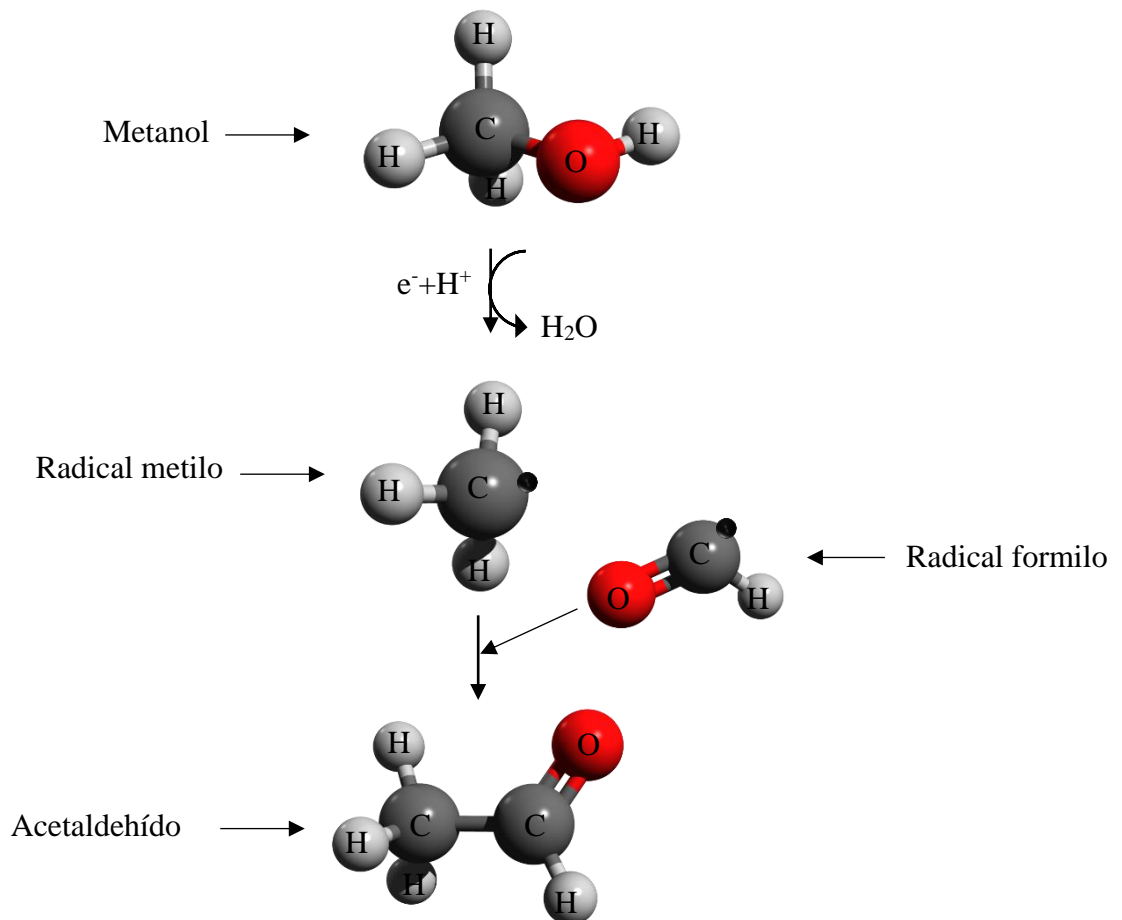
1. Formación del monóxido de carbono, ácido fórmico y formaldehído



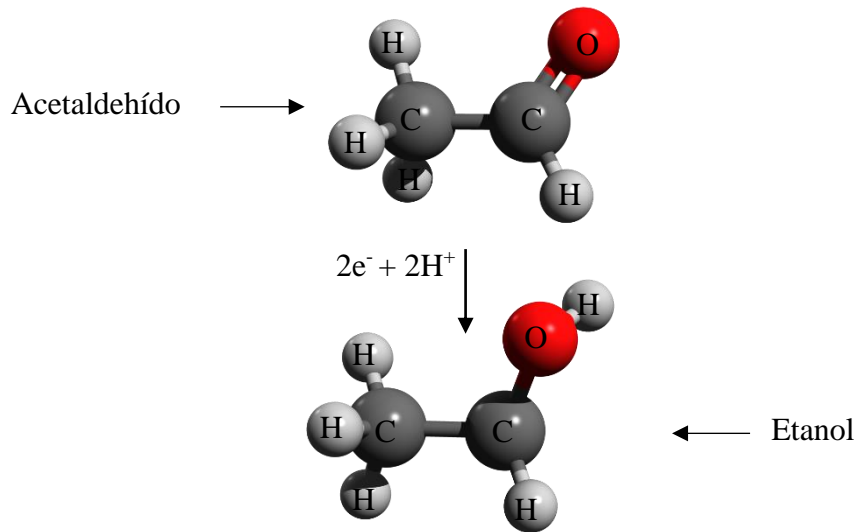
2. Formación de metanol



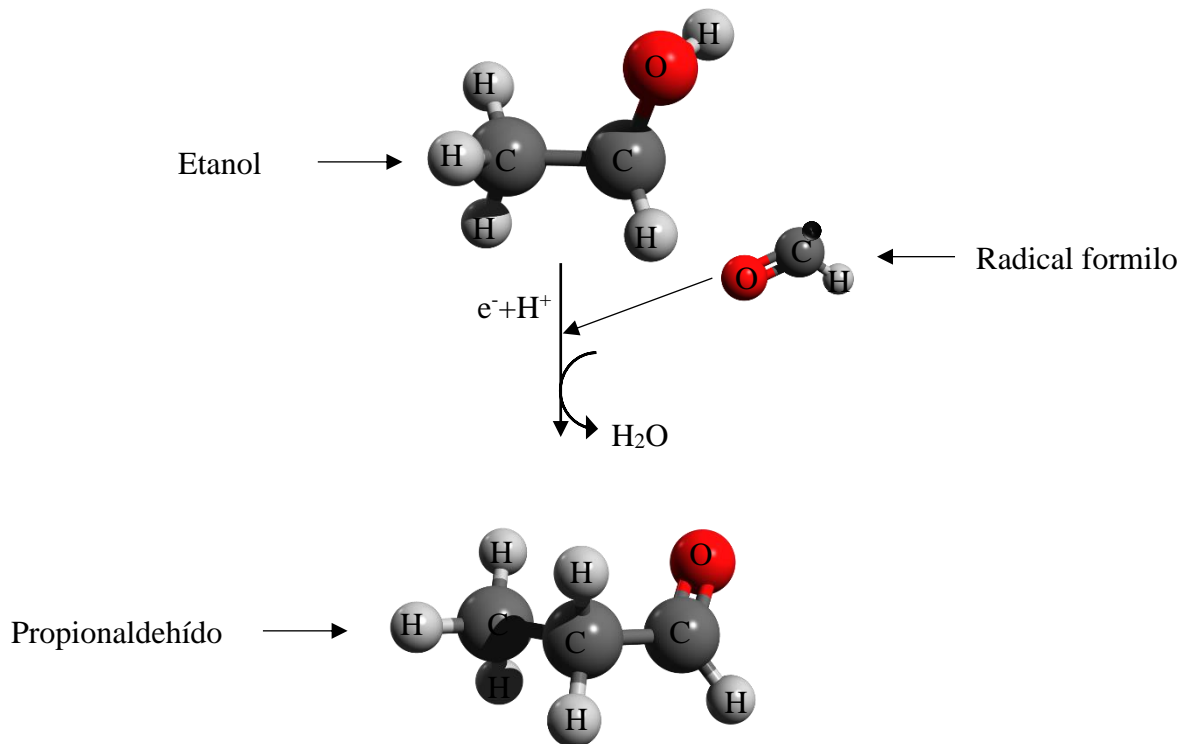
3. Formación de acetaldehído



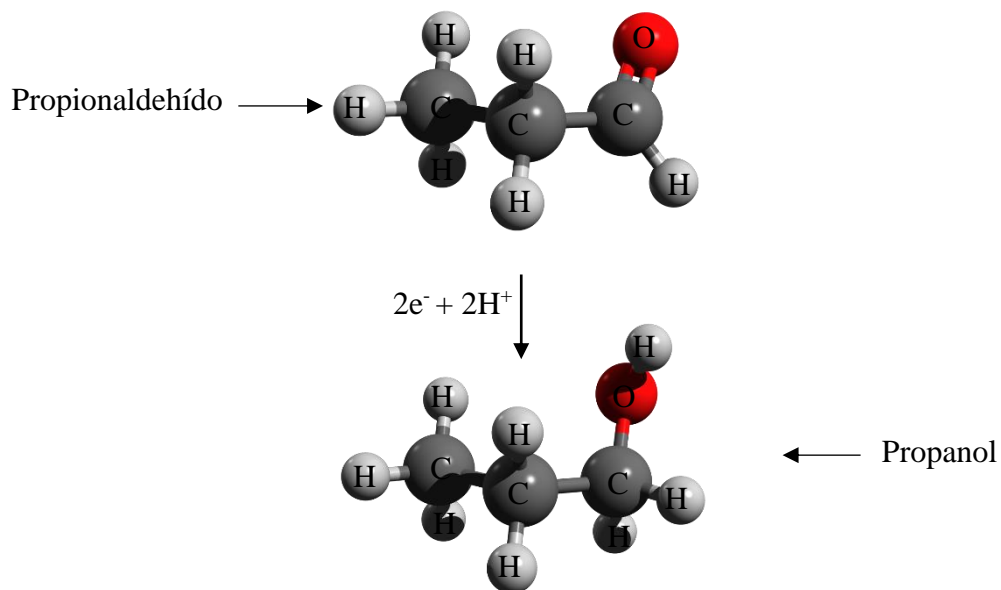
4. Formación de etanol



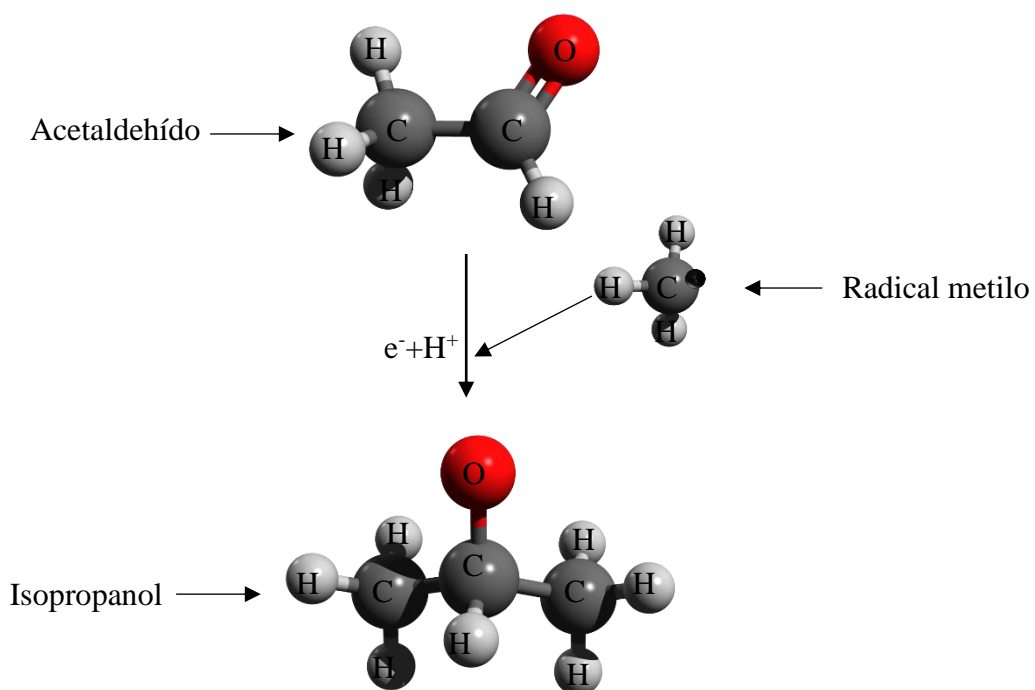
5. Formación de propionaldehído



6. Formación de propanol



7. Formación de isopropanol



Es interesante notar en las [Tablas 3.9 y 3.10](#), la alta concentración de propanol e isopropanol detectado como productos de reacción. Estos alcoholes son muy pocos reportados en la literatura como productos, relacionados en la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ . Este resultado puede ser explicado considerando la producción de los radicales formilos como se indica en el paso 1. Para este paso, el CO debe estar adsorbido en la superficie del fotocatalizador o puede ser formado a partir de la reducción del ácido fórmico. Sin embargo, [Ji & Luo, 2016](#) en un estudio teórico del mecanismo de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  a partir del uso de  $\text{TiO}_2$  para la producción de  $\text{CH}_4$ , determinaron para esta reacción una barrera energética de 2.08 eV la cual es mucho mayor que 1.19 eV para la barrera energética determinada para la fotoreducción de CO. Este resultado sugiere que los radicales formilos son producidos por la fotoreducción de CO. [Ji & Luo, 2016](#) propusieron un mecanismo en el cual el paso limitante de la reacción es la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  a CO.

## Conclusiones

Los resultados presentados en la presente investigación demostraron el uso de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  eficiente para la producción de alcoholes durante la reducción catalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ .

1. La calcinación de  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  a  $900^\circ\text{C}$  resultó en la formación de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en la superficie de  $\text{TiO}_2$ .
2. La alta actividad catalítica de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  es atribuida a la presencia de los iones  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$ . Los cuales por una parte disminuyen la energía de band gap de  $\text{TiO}_2$  y por otra parte disminuyen el proceso de recombinación de los pares electrones-huecos generados.
3. Los iones  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  mejoran la adsorción del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{CO}$  generado en la superficie del catalizador, incrementando la velocidad de formación de los radicales formilos, los cuales son esenciales para la producción de etanol y propanol durante la reducción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. Los experimentos revelaron que la concentración de  $\text{Co}$  tiene un efecto significativo en la producción de alcoholes totales, en una concentración optima de metal de 1%.
5. En concentraciones altas de  $\text{Co}$  disminuye la reducción de  $\text{CO}_2$ , debido a una alta concentración de especies de iones del metal, lo cual aumenta la probabilidad de recombinación de los pares electrones-huecos generados, al mismo tiempo que se reduce la interacción interfacial entre  $\text{Co}$  y  $\text{TiO}_2$ .
6. El parámetro de intensidad de irradiación demostró que los fotocatalizadores tienen un límite de fotoexcitación, es decir, el incremento de la intensidad de irradiancia no incrementa la producción de alcoholes totales a partir de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Bibliografía

1. Abdullah, H., Khan, Md. M. R., Ong, H. R., & Yaakob, Z. (2017). Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: An overview. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 22, 15-32. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004>
2. Akshay, V. R., Arun, B., Dash, S., Patra, A. K., Mandal, G., Mutta, G. R., Chanda, A., & Vasundhara, M. (2018). Defect mediated mechanism in undoped, Cu and Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals for tailoring the band gap and magnetic properties. *RSC Advances*, 8(73), 41994-42008. <https://doi.org/10.1039/C8RA07287F>
3. Alex, C., Sarma, S. Ch., Peter, S. C., & John, N. S. (2020). Competing Effect of Co<sup>3+</sup> Reducibility and Oxygen-Deficient Defects Toward High Oxygen Evolution Activity in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Systems in Alkaline Medium. *ACS Applied Energy Materials*, 3(6), 5439-5447. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00297>
4. Almomani, F., Bhosale, R., Khraisheh, M., Kumar, A., & Tawalbeh, M. (2019). Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to useful fuels by nanostructured composite catalysis. *Applied Surface Science*, 483, 363-372. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.304>
5. Anderson, J. R. (1975). *Structure of metallic catalysts*. Academic Press.
6. Aresta, M., Dibenedetto, A., & Angelini, A. (2014). Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: From CO<sub>2</sub> to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*, 114(3), 1709-1742. <https://doi.org/10.1021/cr4002758>
7. Bankar, B. D., Ravi, K., Tayade, R. J., & Biradar, A. V. (2023). Iridium supported on spinal cubic cobalt oxide catalyst for the selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to formic acid. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 67, 102315. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102315>
8. Bharti, B., Kumar, S., Lee, H.-N., & Kumar, R. (2016). Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports*, 6(1), 32355. <https://doi.org/10.1038/srep32355>
9. Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., & Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, 83(4), 931-1014. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>
10. Chen, Q., Ji, F., Liu, T., Yan, P., Guan, W., & Xu, X. (2013). Synergistic effect of bifunctional Co–TiO<sub>2</sub> catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process. *Chemical Engineering Journal*, 229, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.024>
11. Chen, X., Yu, S., Liu, W., Zhang, S., Liu, S., Feng, Y., & Zhang, X. (2022). Recent advance on cobalt-based oxide catalyst for the catalytic removal of volatile organic compounds: A review. *Resources Chemicals and Materials*, 1(1), 27-46. <https://doi.org/10.1016/j.recm.2021.12.003>

12. Choi, J. Y., Lim, C. K., Park, B., Kim, M., Jamal, A., & Song, H. (2019). Surface activation of cobalt oxide nanoparticles for photocatalytic carbon dioxide reduction to methane. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(25), 15068-15072. <https://doi.org/10.1039/C9TA04323C>
13. Chong, R., Fan, Y., Du, Y., Liu, L., Chang, Z., & Li, D. (2018). Hydroxyapatite decorated TiO<sub>2</sub> as efficient photocatalyst for selective reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O into CH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(49), 22329-22339. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.045>
14. Choudhury, B., & Choudhury, A. (2012). Luminescence characteristics of cobalt doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 132(1), 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.020>
15. Collado, L., Reynal, A., Fresno, F., Barawi, M., Escudero, C., Perez-Dieste, V., Coronado, J. M., Serrano, D. P., Durrant, J. R., & de la Peña O'Shea, V. A. (2018). Unravelling the effect of charge dynamics at the plasmonic metal/semiconductor interface for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Nature Communications*, 9(1), 4986. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07397-2>
16. Corro, G., Cruz-Mérida, J., Montalvo, D., & Pal, U. (2021). Performance of Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, and Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Total Oxidation of Methane: Effect of Metal-Support Interaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(51), 18841-18852. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02902>
17. Cruz-Mérida, J., Corro, G., Bañuelos, F., Montalvo, D., & Pal, U. (2022). Production of biodiesel from waste frying oil using waste calcareous-onyx as unique esterification and transesterification catalytic source. *Catalysis Communications*, 172, 106534. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106534>
18. Del Bene, J. E., Alkorta, I., & Elguero, J. (2017). Carbenes as Electron-Pair Donors To CO<sub>2</sub> for C···C Tetrel Bonds and C–C Covalent Bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(20), 4039-4047. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b03405>
19. Dholam, R., Patel, N., & Miotello, A. (2011). Efficient H<sub>2</sub> production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO<sub>2</sub> multilayer thin film photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), 6519-6528. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.028>
20. Enerdata. (2022, agosto 11). *Anuario estadístico 2022*. Enerdata. <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>
21. Feng, Z., Zhu, X., Yang, J., Zhong, K., Jiang, Z., Yu, Q., Song, Y., Hua, Y., Li, H., & Xu, H. (2022). Inherent Facet-Dominant effect for cobalt oxide nanosheets to enhance photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Applied Surface Science*, 578, 151848. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151848>
22. G, H., S, S., P, G., Shrivash, M. K., & Kumar, D. (2018). Synthesis of Chromium Doped Cobalt Oxide (Cr:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles by Co-Precipitation Method and Enhanced Photocatalytic Properties in the Visible Region. *Journal of Material Science & Engineering*, 07(01). <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000419>
23. Greiner, M. T., Helander, M. G., Tang, W.-M., Wang, Z.-B., Qiu, J., & Lu, Z.-H. (2012). Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nature Materials*, 11(1), 76-81. <https://doi.org/10.1038/nmat3159>

24. Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
25. Ha, C. A., Nguyen, D. T., & Nguyen, T. (2022). Green Fabrication of Heterostructured CoTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts for Efficient Photocatalytic Degradation of Cinnamic Acid. *ACS Omega*, 7(44), 40163-40175. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04999>
26. Habibi, M. H., & Shojaee, E. (2020). Synthesis of a heterojunction CoTiO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-composite thin film with superior photocatalytic activity and reusability: Effect of calcination temperature on phase transformation and effect of oxidants on enhanced degradation of Indo Light Blue dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117796. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117796>
27. Hamadianian, M., Reisi-Vanani, A., & Majedi, A. (2010). Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Application to the degradation of methyl orange. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7(S2), S52-S58. <https://doi.org/10.1007/BF03246184>
28. Hasan, M. M., & Chongbo, W. (2020). Estimating energy-related CO<sub>2</sub> emission growth in Bangladesh: The LMDI decomposition method approach. *Energy Strategy Reviews*, 32, 100565. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2020.100565>
29. Herrmann, J.-M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
30. Hou, W., Hung, W. H., Pavaskar, P., Goepfert, A., Aykol, M., & Cronin, S. B. (2011). Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels via Plasmon-Enhanced Absorption and Metallic Interband Transitions. *ACS Catalysis*, 1(8), 929-936. <https://doi.org/10.1021/cs2001434>
31. Huang, H., Pradhan, B., Hofkens, J., Roeffaers, M. B. J., & Steele, J. A. (2020). Solar-Driven Metal Halide Perovskite Photocatalysis: Design, Stability, and Performance. *ACS Energy Letters*, 5(4), 1107-1123. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c00058>
32. IEA. (2022, abril 25). *International Energy Agency*. Data and Statistics. Energy Consumption. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=Energy%20consumption&indicator=TFCbySource>
33. Ismael, M. (2021). Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review. *Fuel*, 303, 121207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121207>
34. Jaffer Sadiq Mohamed, M., Ashraf Gondal, M., Mohammed Ibrahim Surrati, A., & Abdullah Almessiere, M. (2023). Surface oxygen vacancy defects induced CoTiO<sub>3-x</sub> perovskite nanostructures for highly efficient catalytic activity from acidic and seawater electrolysis. *Results in Physics*, 44, 106179. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106179>
35. Ji, Y., & Luo, Y. (2016). Theoretical Study on the Mechanism of Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> on the Anatase TiO<sub>2</sub> (101) Surface. *ACS Catalysis*, 6(3), 2018-2025. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02694>
36. Jin, C., Liu, B., Lei, Z., & Sun, J. (2015). Structure and photoluminescence of the TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and

- ozone. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 95. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0790-x>
37. Kale, G. M., Pandit, S. S., & Jacob, K. T. (1988). Thermodynamics of Cobalt (II, III) Oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ): Evidence of Phase Transition. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 29(2), 125-132. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.29.125>
38. Khalilzadeh, A., & Shariati, A. (2018). Photoreduction of  $\text{CO}_2$  over heterogeneous modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles under visible light irradiation: Synthesis, process and kinetic study. *Solar Energy*, 164, 251-261. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.063>
39. Komarova, A. V., Filimonova, I. V., & Kartashevich, A. A. (2022). Energy consumption of the countries in the context of economic development and energy transition. *Energy Reports*, 8, 683-690. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.07.072>
40. Kumar Singh, A., Das, C., & Indra, A. (2022). Scope and prospect of transition metal-based cocatalysts for visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution with graphitic carbon nitride. *Coordination Chemistry Reviews*, 465, 214516. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214516>
41. Lee, W.-H., Liao, C.-H., Tsai, M.-F., Huang, C.-W., & Wu, J. C. S. (2013). A novel twin reactor for  $\text{CO}_2$  photoreduction to mimic artificial photosynthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133, 445-451. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.024>
42. Li, J., Li, Z., Ning, F., Zhou, L., Zhang, R., Shao, M., & Wei, M. (2018). Ultrathin Mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanosheet Arrays for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega*, 3(2), 1675-1683. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01832>
43. Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., & Tang, J. (2014). A critical review of  $\text{CO}_2$  photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 224, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>
44. Liang, Y. Q., Cui, Z. D., Zhu, S. L., Li, Z. Y., Yang, X. J., Chen, Y. J., & Ma, J. M. (2013). Design of a highly sensitive ethanol sensor using a nano-coaxial p- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /n- $\text{TiO}_2$  heterojunction synthesized at low temperature. *Nanoscale*, 5(22), 10916. <https://doi.org/10.1039/c3nr03616b>
45. Liu, J., Ma, X., Yang, L., Liu, X., Han, A., Lv, H., Zhang, C., & Xu, S. (2018). *In situ* green oxidation synthesis of  $\text{Ti}^{3+}$  and N self-doped  $\text{SrTiO}_x\text{N}_y$  nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light. *RSC Advances*, 8(13), 7142-7151. <https://doi.org/10.1039/C7RA13523H>
46. Liu, S., He, Y., Fu, W., Chen, J., Ren, J., Liao, L., Sun, R., Tang, Z., Mebrahtu, C., & Zeng, F. (2023). Hetero-site cobalt catalysts for higher alcohols synthesis by  $\text{CO}_2$  hydrogenation: A review. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 67, 102322. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102322>
47. Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814-6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.8b02892>

48. Mardones, C., & Baeza, N. (2018). Economic and environmental effects of a CO<sub>2</sub> tax in Latin American countries. *Energy Policy*, *114*, 262-273. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.001>
49. Merck. (2022). *Sigma-Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/search/7440%E2%80%9348-4?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=7440%E2%80%9348-4&type=product>
50. Mohr, S. H., Wang, J., Ellem, G., Ward, J., & Giurco, D. (2015). Projection of world fossil fuels by country. *Fuel*, *141*, 120-135. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.030>
51. Montalvo, D., Corro, G., Bañuelos, F., Olivares-Xometl, O., Arellanes, P., & Pal, U. (2023). Selective alcohols production through CO<sub>2</sub> photoreduction using Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst exploiting synergetic interactions between Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup>. *Applied Catalysis B: Environmental*, *330*, 122652. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122652>
52. North, M. (2015). What is CO<sub>2</sub>? Thermodynamics, Basic Reactions and Physical Chemistry. En *Carbon Dioxide Utilisation* (pp. 3-17). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62746-9.00001-3>
53. Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Transition metal oxide based TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced CO<sub>2</sub> photoreduction. *Applied Catalysis A: General*, *502*, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.007>
54. Olivo, A., Ghedini, E., Signoretto, M., Compagnoni, M., & Rossetti, I. (2017). Liquid vs. Gas Phase CO<sub>2</sub> Photoreduction Process: Which Is the Effect of the Reaction Medium? *Energies*, *10*(9), 1394. <https://doi.org/10.3390/en10091394>
55. Olivo, A., Thompson, W. A., Bay, E. R. B., Ghedini, E., Menegazzo, F., Maroto-Valer, M., & Signoretto, M. (2020). Investigation of process parameters assessment via design of experiments for CO<sub>2</sub> photoreduction in two photoreactors. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, *36*, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.009>
56. Paulino, P. N., Salim, V. M. M., & Resende, N. S. (2016). Zn-Cu promoted TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O under UV light. *Applied Catalysis B: Environmental*, *185*, 362-370. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.037>
57. Puntoon, W., Tarkhamtham, P., & Tansuchat, R. (2022). The impacts of economic growth, industrial production, and energy consumption on CO<sub>2</sub> emissions: A case study of leading CO<sub>2</sub> emitting countries. *Energy Reports*, *8*, 414-419. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.219>
58. Qin, G., Zhang, Y., Ke, X., Tong, X., Sun, Z., Liang, M., & Xue, S. (2013). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO<sub>2</sub> film. *Applied Catalysis B: Environmental*, *129*, 599-605. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.012>
59. Qiu, J., Zeng, G., Ge, M., Arab, S., Mecklenburg, M., Hou, B., Shen, C., Benderskii, A. V., & Cronin, S. B. (2016). Correlation of Ti<sup>3+</sup> states with photocatalytic enhancement in TiO<sub>2</sub>-passivated p-GaAs. *Journal of Catalysis*, *337*, 133-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.002>

60. Qu, Y., Zhou, W., & Fu, H. (2014). Porous Cobalt Titanate Nanorod: A New Candidate for Visible Light-Driven Photocatalytic Water Oxidation. *ChemCatChem*, 6(1), 265-270. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300718>
61. Ra, E. C., Kim, K. Y., Kim, E. H., Lee, H., An, K., & Lee, J. S. (2020). Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catalysis*, 10(19), 11318-11345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02930>
62. Santos, J. I., Cesarin, A. E., Sales, C. A. R., & Triano, M. B. B. (2017). Increase of Atmosphere CO<sub>2</sub> Concentration and Its Effects on Culture/Weed Interaction. 11(6), 8.
63. Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J., & Herrmann, J.-M. (1994). Spectroscopic, Photoconductivity, and Photocatalytic Studies of TiO<sub>2</sub> Colloids: Naked and with the Lattice Doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> Cations. *Langmuir*, 10(3), 643-652. <https://doi.org/10.1021/la00015a010>
64. Shehzad, N., Tahir, M., Johari, K., Murugesan, T., & Hussain, M. (2018). A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 26, 98-122. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.026>
65. Shymanovska, V. V., Khalyavka, T. A., Manuilov, E. V., Gavrillko, T. A., Aho, A., Naumov, V. V., & Shcherban, N. D. (2022). Effect of surface doping of TiO<sub>2</sub> powders with Fe ions on the structural, optical and photocatalytic properties of anatase and rutile. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110308. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110308>
66. Song, H., Zhou, G., Wang, C., Jiang, X., Wu, C., & Li, T. (2013). Synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> co-doped with nitrogen and cobalt(II). *Research on Chemical Intermediates*, 39(2), 747-758. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0594-x>
67. Spadaro, L., Arena, F., Negro, P., & Palella, A. (2018). Sunfuels from CO<sub>2</sub> exhaust emissions: Insights into the role of photoreactor configuration by the study in laboratory and industrial environment. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 26, 445-453. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.010>
68. Stanbury, M., Compain, J.-D., Trejo, M., Smith, P., Gouré, E., & Chardon-Noblat, S. (2017). Mn-carbonyl molecular catalysts containing a redox-active phenanthroline-5,6-dione for selective electro- and photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO or HCOOH. *Electrochimica Acta*, 240, 288-299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.080>
69. Stangeland, K., Kalai, D. Y., Ding, Y., & Yu, Z. (2019). Mesoporous manganese-cobalt oxide spinel catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 32, 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.04.018>
70. Tachibana, Y., Vayssieres, L., & Durrant, J. R. (2012). Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nature Photonics*, 6(8), 511-518. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.175>
71. Tahir, B., Tahir, M., & Amin, N. A. S. (2016). Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion over Au/TiO<sub>2</sub> nanostructures for dynamic production of clean fuels in a monolith photoreactor. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(7), 2147-2160. <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1181-4>

72. Tahir, M. (2018). Photocatalytic carbon dioxide reduction to fuels in continuous flow monolith photoreactor using montmorillonite dispersed Fe/TiO<sub>2</sub> nanocatalyst. *Journal of Cleaner Production*, 170, 242-250. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.118>
73. Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, 76, 194-214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>
74. Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
75. Tobaldi, D. M., Lajaunie, L., Rozman, N., Caetano, A. P. F., Seabra, M. P., Sever Škapin, A., Arenal, R., & Labrincha, J. A. (2019). Impact of the absolute rutile fraction on TiO<sub>2</sub> visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111940. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111940>
76. Usubharatana, P., McMartin, D., Veawab, A., & Tontiwachwuthikul, P. (2006). Photocatalytic Process for CO<sub>2</sub> Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2558-2568. <https://doi.org/10.1021/ie0505763>
77. Valadkhani, A., Smyth, R., & Nguyen, J. (2019). Effects of primary energy consumption on CO<sub>2</sub> emissions under optimal thresholds: Evidence from sixty countries over the last half century. *Energy Economics*, 80, 680-690. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2019.02.010>
78. Vieira, Y., da Boit Martinello, K., Ribeiro, T. H., Silveira, J. P., Salla, J. S., Silva, L. F. O., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2022). Photo-assisted degradation of organic pollutant by CuFeS<sub>2</sub> powder in RGB-LED reactors: A comprehensive study of band gap values and the relation between wavelength and electron-hole recombination. *Advanced Powder Technology*, 33(1), 103368. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.11.020>
79. Wang, J.-J., Jing, Y.-H., Ouyang, T., Zhang, Q., & Chang, C.-T. (2015). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to energy products using Cu-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 and Co-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 under low energy irradiation. *Catalysis Communications*, 59, 69-72. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.030>
80. Wang, L., Cao, S., Guo, K., Wu, Z., Ma, Z., & Piao, L. (2019). Simultaneous hydrogen and peroxide production by photocatalytic water splitting. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(3), 470-475. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63274-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63274-2)
81. Wang, L., Qi, T., Wang, J., Zhang, S., Xiao, H., & Ma, Y. (2018). Uniform dispersion of cobalt nanoparticles over nonporous TiO<sub>2</sub> with low activation energy for magnesium sulfate recovery in a novel magnesia-based desulfurization process. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 579-588. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.080>
82. Wang, Q., Guo, Q., Wang, L., & Li, B. (2016). The flux growth of single-crystalline CoTiO<sub>3</sub> polyhedral particles and improved visible-light photocatalytic activity of heterostructured CoTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. *Dalton Transactions*, 45(44), 17748-17758. <https://doi.org/10.1039/C6DT03449G>

83. Wang, W., Li, T., Komarneni, S., Lu, X., & Liu, B. (2022). Recent advances in Co-based co-catalysts for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, 1553-1575. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.051>
84. Wei, Y., Wu, X., Zhao, Y., Wang, L., Zhao, Z., Huang, X., Liu, J., & Li, J. (2018). Efficient photocatalysts of TiO<sub>2</sub> nanocrystals-supported PtRu alloy nanoparticles for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O: Synergistic effect of Pt-Ru. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 445-457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.043>
85. Wu, X. D., Guo, J. L., Ji, X., & Chen, G. Q. (2019). Energy use in world economy from household-consumption-based perspective. *Energy Policy*, 127, 287-298. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.12.005>
86. Xiuhua, L., & Yibei, F. (2013). Studies on the Structures and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Doped with Transition Metals. En F. Marquis (Ed.), *Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing* (pp. 295-305). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48764-9\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48764-9_37)
87. Xu, L., Jiang, Q., Xiao, Z., Li, X., Huo, J., Wang, S., & Dai, L. (2016). Plasma-Engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(17), 5277-5281. <https://doi.org/10.1002/anie.201600687>
88. Xu, Y., & Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3-4), 543-556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
89. Yang, P., Zhang, Q., Yi, Z., Wang, J., & Yang, H. (2020). Rational electronic control of carbon dioxide reduction over cobalt oxide. *Journal of Catalysis*, 387, 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.020>
90. Yu, B., Zhou, Y., Li, P., Tu, W., Li, P., Tang, L., Ye, J., & Zou, Z. (2016). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method. *Nanoscale*, 8(23), 11870-11874. <https://doi.org/10.1039/C6NR02547A>
91. Yuan, L., Qi, M., Tang, Z., & Xu, Y. (2021). Coupling Strategy for CO<sub>2</sub> Valorization Integrated with Organic Synthesis by Heterogeneous Photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(39), 21150-21172. <https://doi.org/10.1002/anie.202101667>
92. Zhang, F., Li, Y.-H., Qi, M.-Y., Yamada, Y. M. A., Anpo, M., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2021). Photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction over nanomaterials. *Chem Catalysis*, 1(2), 272-297. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.01.003>
93. Zhang, L., & Jaroniec, M. (2018). Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 430, 2-17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>
94. Zhang, L., Tan, G., Wei, S., Ren, H., Xia, A., & Luo, Y. (2013). Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalysts. *Ceramics International*, 39(8), 8597-8604. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.106>
95. Zhao, Y., Wei, Y., Wu, X., Zheng, H., Zhao, Z., Liu, J., & Li, J. (2018). Graphene-wrapped Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and

- reactant adsorption for high selective photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 360-372. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.071>
96. Zheng, L., Li, H., & Xu, X. (2018). Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Mg-Co composite oxides hydrothermally prepared by using carbon sphere as template. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 46(5), 569-577. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30024-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30024-0)
97. Zheng, Y. (2019). *Carbon dioxide reduction through advanced conversion and utilization technologies*. Taylor & Francis, CRC Press.
98. Zou, J., & Zheng, W. (2016). TiO<sub>2</sub>@CoTiO<sub>3</sub> complex green pigments with low cobalt content and tunable color properties. *Ceramics International*, 42(7), 8198-8205. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.029>

# **Anexos**



# Selective alcohols production through CO<sub>2</sub> photoreduction using Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst exploiting synergetic interactions between Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup>

Daniel Montalvo<sup>a</sup>, Grisel Corro<sup>a,\*</sup>, Fortino Bañuelos<sup>a</sup>, Octavio Olivares-Xometl<sup>b</sup>, Paulina Arellanes<sup>b</sup>, Umapada Pal<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, México

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, México

<sup>c</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570 Puebla, México

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Carbon dioxide  
CO<sub>2</sub> photoreduction  
Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst  
Alcohols production

## ABSTRACT

In general, CO<sub>2</sub> photoreduction to produce alcohols has shown low conversion efficiency and low selectivity of the products. In this investigation, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were used for efficient alcohols production during CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O, using UV or visible light. Photocatalysts characterization by XPS, HTEM, and UV-vis spectroscopy suggested that the high activity of the photocatalysts for ethanol, propanol and iso-propanol production can be attributed to the presence of Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> which, decrease the TiO<sub>2</sub> band-gap energy and the photogenerated electron-hole recombination probability. Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> improve adsorption of CO<sub>2</sub> and of generated CO, on the photocatalyst surface, increasing the formyl-radical formation rate, which is the essential step for alcohols production. The effect of CO<sub>2</sub> photoreduction factors, on alcohol production was evaluated, considering different cobalt concentrations and irradiance intensities, through a design experiment. Results revealed that cobalt concentration and irradiation intensity have a significant effect for the reaction.

## 1. Introduction

The constant increase of greenhouse gases (GHG) levels in the atmosphere is the main cause of the increasing global warming. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is the most contributing gas to the GHG effect. Its concentration is about 76% of the total GHG [1]. The GHG constant increase levels results from increasing energy consumption in the world. Nearly 80% of the total energy demand is supplied by burning fossil fuels such as natural-gas, coal, and oil [2]. Fossil fuel burning produces about 87% of total CO<sub>2</sub> emissions [3]. Consequently, atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, increased from 280 ppm in the pre-industrial period (1850–1900) to 403 ppm in January 2016, reaching 415 ppm by November 2021 [4]. Moreover, it is estimated that it could reach 750 ppm by the end of the 21st century [5], increasing the global temperature between 4.8 and 8 °C [3,6] due to CO<sub>2</sub> infrared sun-light absorption [7].

The continuous increase in CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere, and the growth in fuel consumption have driven a series of investigations around the world, to find a renewable, clean, abundant, and safe source of fuel, that would result in the reduction of CO<sub>2</sub> global

concentration and in the global warming mitigation.

A viable solution for these problems may be the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with water (H<sub>2</sub>O), through a process called “artificial photosynthesis”. Named like this, because it tries to mimic the natural photosynthesis process carried out by plants [8], as it uses the same reagents as natural photosynthesis: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and light. However, in this process, the final products are not carbohydrates, but rather high-energy chemical substances such as hydrogen, hydrogen peroxide, formaldehyde, formic acid, methane, methanol, and, ethanol [9–12], among other light compounds. [13,14].

Among the different photocatalysts used for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has been widely studied, mainly due to its wide availability, high chemical stability, high redox potential, corrosion resistance, low cost, and non-toxicity [15,16]. However, the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> reduction is low, due to its fast rate of electronic recombination, low quantum efficiency, and forbidden band energy of 3.2 eV [17,18], which corresponds to UV radiation with a wavelength lower than 387 nm [8]. Although with limitations, this forbidden band feature allows sunlight to be used as a

\* Corresponding author.

E-mail address: [griselda.corro@correo.buap.mx](mailto:griselda.corro@correo.buap.mx) (G. Corro).

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122652>

Received 13 December 2022; Received in revised form 13 March 2023; Accepted 15 March 2023

Available online 17 March 2023

0926-3373/© 2023 Published by Elsevier B.V.

**Table 1**  
Comparison of chemical properties of gasoline and alcohols [2,32–35].

Properties	Gasoline	Ethanol	Isopropanol	propanol
Molecular formula	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
Molar mass (g/mol)	95–120	46	60	60
Density (kg/m <sup>3</sup> )	710–770	789.4	809.0	809.7
Oxygen content (%)	0	34.8	26.6	26.6
Lower heating (MJ/kg)	43.5	26.77	30.44	30.63
Latent heating (MJ/kg)	0.33	0.904	-	0.727
Boiling point (°C)	40–200	78.5	82	82.3
Octane number	80–99	108	107	97
Cetane number	-	8	-	12–21

radiation source to activate TiO<sub>2</sub> since wavelengths in this range represent approximately 3–5% of the solar spectrum reaching the surface of the earth [8,15,18,19].

One way to exploit the solar visible light is using transition metals such as Cu [20], Fe [21], Pt, Ru [22], Ag [23], Au [24] to modify semiconductor crystal structures, leading to a displacement of energy band separation towards the visible light region, resulting in a decrease of electron-hole recombination rate and an increase of CO<sub>2</sub> reduction rate.

Within the group of transition metals, used to modify TiO<sub>2</sub> crystal structure, noble metals such as Pt, Pd, Au, and Ag, have been studied as co-catalysts to help charge transfer, due to their specific work function values and low overpotential. However, the high cost of these metals, has limited their use as co-catalysts. Therefore, non-precious metals, such as Fe, Ni, Cu, and Co have been used to promote the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. [25–27].

Co is one of the cheapest metals (30.16 USD/g with a purity of 99.99%) used to prepare photocatalysts [28]. Wang et al. [29] mention that cobalt-based photocatalytic materials (alloys, oxides, hydroxides, phosphides, sulfides, and molecular complexes) are highly stable and have demonstrated superior co-catalytic performance by increasing the photocatalytic activity of the host semiconductors through the improvement of their conductivity, narrowing their band gap and presenting abundant active sites.

Selective production of alcohols from the CO<sub>2</sub> photoreduction process represents an economically, sustainable alternative to use this gas, as it is possible to obtain a high-energy fuel with a high-octane number such as ethanol, isopropanol, and propanol. In Table 1, the chemical properties of gasoline and alcohols are reported. In this table, it can be seen that alcohols present an octane number similar to, or slightly higher as that of gasoline. Therefore, these alcohols can be used as a gasoline additive. However, CO<sub>2</sub> photoreduction to produce alcohols is still questioned by the low conversion efficiency and the low selectivity of the products [30], which depend mainly on the type and concentration of the photocatalyst, as well as the performance of the reaction that involves the charges separation and charges transfer routes [9,31].

In this study, we investigated the possibility of improving CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O for increasing alcohols production. It is assumed that CO<sub>2</sub> adsorption on the photocatalyst surface is essential in the photocatalytic reduction process, and therefore, the increase in photocatalytic active adsorption sites may increase substantially the subsequent reaction steps of CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O. As CO<sub>2</sub> can coordinate and bind to cobalt sites [36], we investigated the activity of cobalt deposited on TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O. The photocatalytic process was studied using different Co concentrations and different photonic radiation sources. Alcohols production was determined analyzing the reaction products using FTIR gas-spectroscopy.

## 2. Experimental

### 2.1. Photocatalysts preparation

The Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were synthesized by TiO<sub>2</sub> incipient impregnation method, using the appropriate amount of Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O (Merck, 99.9%) solution to obtain nominal 1%Co/TiO<sub>2</sub> and 10% Co/TiO<sub>2</sub>. The resulting mixture was stirred magnetically for 30 min at room temperature, after which the mixture was dried at 90 °C overnight. After the drying process, the catalyst was calcined at 900 °C for 4 h in air-flow (100 ml/min). The calcined samples were stocked in dry conditions and labeled as 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. A TiO<sub>2</sub> sample, without Co salt solution impregnation was prepared in the same conditions to be used as reference.

### 2.2. Photocatalysts characterization

#### 2.2.1. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)

The high-resolution transmission electron microscopic images of 1% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> were obtained in a JEM-ARM200CF, JEOL microscope (lattice resolution 78 pm, acceleration voltage 200 kV). Before the microscopic analysis, the photocatalysts samples were dispersed in ethanol and drop casting on carbon coated copper grids.

The size distribution histogram of cobalt nanoparticles was estimated by measuring the size of 100 Co particles for each photocatalyst sample. The mean size of cobalt nanoparticles  $d_{Co}$  was calculated from Eq. (1):

$$d_{Co} = \frac{\sum V_i}{\sum S_i} \text{ (nm)} \quad (1)$$

where  $V_i$  and  $S_i$  are the volume and surface area of the  $i^{\text{th}}$  particle, respectively.

The number of surface Co atoms per gram of photocatalyst was calculated considering the Co dispersion value  $D_{Co}$  defined in Eq. (2):

$$D_{Co} = \frac{\text{Number of surface Co atoms}}{\text{Number of Co atoms}} \quad (2)$$

The number of surface Co atoms was estimated, assuming that the cobalt dispersion values  $D_{Co}$  can be calculated from the cobalt surface area and the mean Co particle size data  $d_{Co}$  (calculated from Eq. 1), according to Eq. 3 [37,38].

$$D_{Co} = \frac{6 \cdot V_{Co}}{a_{Co}} \cdot \frac{1}{d_{Co}} \quad (3)$$

where  $V_{Co}$  is the cobalt atomic volume, and  $a_{Co}$  is the average surface area occupied by one Co atom. The values of  $V_{Co}$  and  $a_{Co}$  were calculated as:

$$V_{Co} = M_{Co} \cdot \frac{10^{21}}{\rho \cdot N_A} \text{ (nm}^3\text{)} \quad (4)$$

$$a_{Co} = \pi r^2 \text{ (nm}^2\text{)} \quad (5)$$

where  $M_{Co}$  is cobalt molecular mass (58.93 g·mol<sup>-1</sup>),  $\rho$  is the cobalt density (8.90 g·cm<sup>-3</sup>),  $N_A$  is de Avogadro's number (6.022 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>),  $r$  is cobalt atomic ratio (0.152 nm).

Using Eqs. (2) and (3), the number of surface Co atoms was estimated.

#### 2.2.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The X-ray photoelectron spectra (XPS) of the photocatalysts were obtained using an Escalab 200 R electron spectrometer equipped with a hemispherical analyzer, operating in a constant pass energy mode. Monochromatic Mg K $\alpha$  emission ( $h\nu = 1253.6$  eV) from the X-ray tube operating at 10 mA and 12 kV was utilized for recording XPS spectra of the samples. To get good signal-to noise ratios, different energy regions

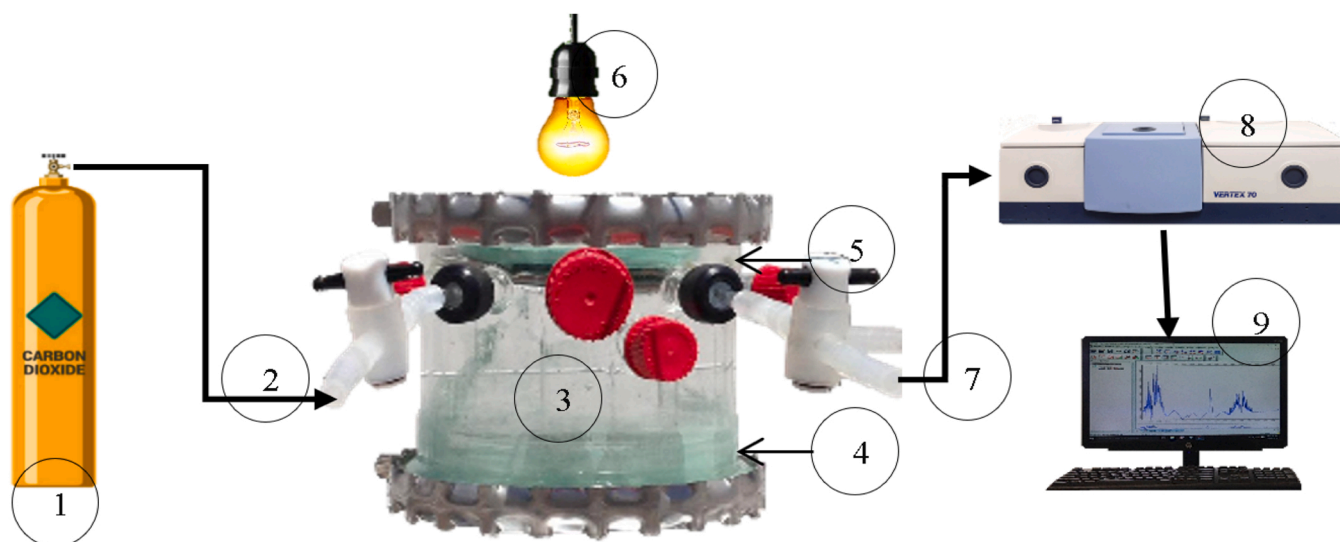


Fig. 1. Experimental setup for photoreduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O. 1) CO<sub>2</sub> working tank, 2) CO<sub>2</sub> feed flow, 3) Pyrex-glass reactor, 4) Photocatalyst and H<sub>2</sub>O 5) Quartz window, 6) Photonic radiation source, 7) Reaction gas outlet, 8) FTIR spectrophotometer, 9) Quantitative determinations.

of the photoelectrons were scanned a number of times.

### 2.2.3. Photoluminescence spectroscopy

Room temperature photoluminescence spectra of the annealed catalysts were recorded in a FLS 1000 spectrofluorometer of Edinburgh Instruments, with 325 nm excitation from a Xenon-lamp.

### 2.2.4. Diffuse reflectance spectroscopy UV-Vis (DRIFTS)

Diffuse reflectance spectra were determined on dry-pressed disks (about 15 mm diameter) using a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer, equipped with an integrating sphere. Blanks were run with a baseline correction, using BaSO<sub>4</sub> as the reference standard. Spectra were obtained at room temperature in a wavelength range of 190–900 nm.

### 2.3. Photocatalysts band-gap energy estimation

Band-gap energy ( $E_g$ ) indicates the energy difference between the top of the valence band and the bottom of the conduction band, i.e., it describes the energy necessary to move an electron from the lower energy band (valence band) to a higher energy band (conduction band). Accordingly, band-gap energy value measures the photophysical and photochemical properties of the photocatalysts.

The band-gap energy of the photocatalysts ( $E_g$ ) was determined by intercepting a fitted straight line in the linear region of the UV–vis spectrum of the sample with the wavelength axis. This intercept value was used to calculate  $E_g$  from Planck's equation (Eq. 6).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.84(\text{eV} \cdot \text{nm})}{\lambda(\text{nm})} \quad (6)$$

where  $h$  is the Planck constant ( $4.135667 \times 10^{-15}$  eV·s),  $c$  is the light velocity constant in vacuum ( $2.997924 \times 10^{17}$  nm·s<sup>-1</sup>), and  $\lambda$  is the wavelength measured at the interception.

The Tauc method was used to calculate  $E_g$  value and the type of transitions of the photocatalysts. In this method, it is established that the absorption coefficient  $\alpha$  is energy dependent and can be expressed by Eq. 7 [39].

$$(\alpha h\nu)^n = A^*(h\nu - E_g) \quad (7)$$

$\alpha$  is defined by the Beer-Lambert's law as  $\alpha(\lambda) = (2.303 \cdot A)/Z$ , where  $Z$  and  $A$  are the thickness and absorbance of the analyzed photocatalyst, respectively,  $\nu$  is the photon's frequency, and  $A^*$  is a constant. The  $n$  factor depends on the nature of electron transition and can be equal to  $\frac{1}{2}$

or 2 for the indirect or direct transition band-gaps respectively. To apply the Tauc method, the optical absorbance data of the photocatalysts were plotted as a function of the incident photon energy.

### 2.4. Measurement of the irradiation intensity of the used photonic sources

The radiant sources used to perform the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, were the following: (i) a short-wave Hach UV lamp (254 nm), (ii) 60-watts and 100-watts lamps (600 nm), and (iii) 14-watts led spotlight (600 nm). The UV radiation intensity of the photonic sources was measured using an UVX model UVP radiometer, equipped with three interchangeable sensors to determine different UV wavelengths: short wavelength (254 nm, UVc), medium wavelength (310 nm, UVb), and long wavelength (360 nm, UVA). The total irradiation of the visible photonic sources was determined using a MacSolar pyrhelimeter, with an irradiant intensity detection between 0 and 1500 W/m<sup>2</sup>.

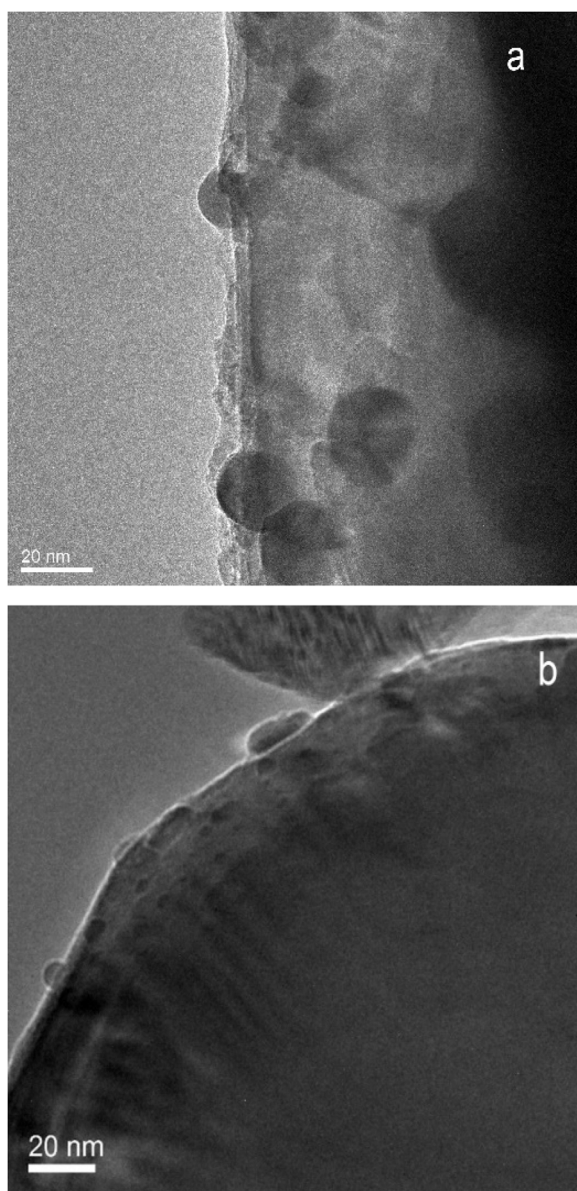
### 2.5. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction

Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions were performed in a batch reactor, with an effective volume of 1 L, made of Pyrex-glass provided with a quartz-window, that allows light radiation to pass through. The CO<sub>2</sub> photoreduction system is shown in Fig. 1. The reaction conditions were as follows: 100 ml of distilled water as electron donor agent and 10 g of photocatalyst were deposited into the reaction system. A 100 ml/min CO<sub>2</sub> gas flow (99.98% INFRA) was bubbled in the water contained in the reactor for 15 min, to remove the air out of the reactor and to dissolve CO<sub>2</sub> in the water. The reaction conditions were adjusted to atmospheric pressure at  $30 \pm 2$  °C. The reactor was illuminated using the different radiant sources for 1 h.

After one hour of irradiation, a 10 ml gas sample was extracted by entrainment with CO<sub>2</sub> bubbling in the liquid phase at flow rate of 10 ml/min and analyzed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy using a Bruker Vertex 70 model spectrophotometer. The sample was analyzed using 150 scans in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. The reference gas used was Helium (INFRA 99.99%). The quantitative determination of the products formed was estimated using the Grams/AI 7.02 Software.

The stability tests of the photocatalysts, were performed by repeating the process 10 times using the same photocatalyst sample.

The photoreduction quantum efficiency ( $\Phi$ ) (%) for alcohols pro-



**Fig. 2.** HR-TEM micrographs of photocatalysts: a) 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, b) 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

duction was calculated from Eq. 8.

$$\Phi(\%) = \frac{r_e \cdot \text{Product formation rate} \left( \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)}{\text{incident photon rate} \left( \frac{\text{mol}}{\text{h}} \right)} \cdot 100\% \quad (8)$$

where  $r_e$  is the number of moles of electrons required to reduce 1 mol of CO<sub>2</sub> to 1 mol of a desired alcohol [40].

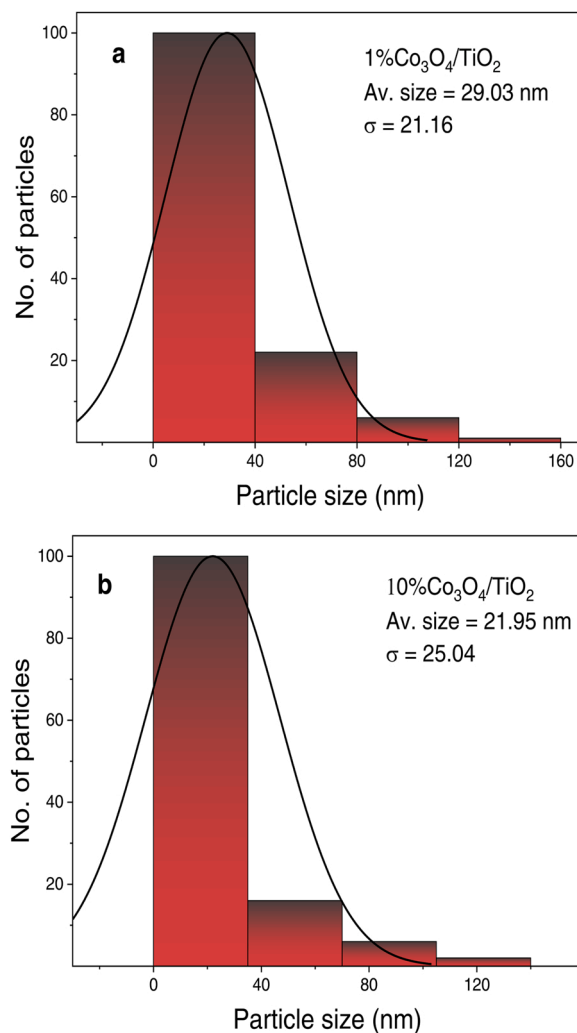
The incident photon rate can be calculated by Eq. 9 [41].

$$\text{incident photon rate} = \frac{I(W/m^2) \cdot A(m^2)}{h(J \cdot s) \cdot c(m/s) / \lambda(m)} \quad (9)$$

where  $I$  is the incident light intensity,  $A$  is de area of light irradiation projected on the reactor,  $h$  is the Planck constant ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s),  $c$  ( $2.997 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) is the speed light and  $\lambda$  is the wavelength of the light (600 nm).

The alcohols selectivity was calculated using Eq. 10.

$$\text{selectivity}_i = \frac{[\text{especie}]_i}{\sum_i^n [\text{especie}]_i} \quad (10)$$



**Fig. 3.** Cobalt particle size distribution on TiO<sub>2</sub> surface: a) 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, b) 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

**Table 2**

Photocatalysts characterization data.

Photocatalyst	$d_{Co}$ (nm)	$D_{Co}$ (%)	Number of total Co atoms·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Number of surface Co atoms·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
1%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub>	29.03	3.15	$1.02 \times 10^{20}$	$3.22 \times 10^{18}$
10%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub>	21.98	4.17	$10.21 \times 10^{20}$	$42.50 \times 10^{18}$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalyst characterization

##### 3.1.1. HR-TEM study of the photocatalysts

HR-TEM images of fresh 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> are shown in Fig. 2. Formation of spherical shaped cobalt nanoparticles of varying sizes over TiO<sub>2</sub> surface can be observed. Fig. 3 shows the cobalt particle size distribution on TiO<sub>2</sub> surface. From the images, it can be seen that the particles present a homogeneous size distribution, as most sizes are grouped in the center of the graph. The mean Co particles size ( $d_{Co}$ ) and the cobalt dispersion values ( $D_{Co}$ ), were calculated from HR-TEM images. The number of surface Co atoms in the photocatalysts was calculated from dispersion values. The estimated values are summarized

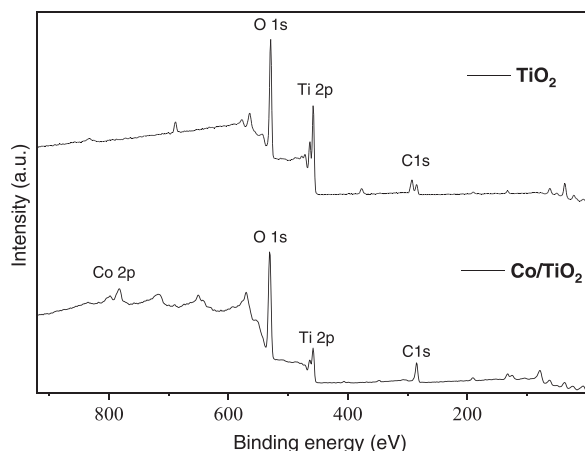


Fig. 4. Survey analysis of photocatalysts.

Table 3

Binding Energy positions of the components and Co/Ti atomic ratio of the photocatalysts. The % peak area of  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  and  $Co^{2+}$  components are presented in parentheses.

Photocatalyst	Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Ti oxidation state	Co 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Co oxidation state	Co/Ti atomic ratio
TiO <sub>2</sub>	458.08 (100)	Ti <sup>4+</sup>	—	—	—
1%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	459.75 (33)	Ti <sup>3+</sup>	780.04 (71)	Co <sup>3+</sup>	0.27
	458.40 (67)	Ti <sup>4+</sup>	782.37 (29)	Co <sup>2+</sup>	

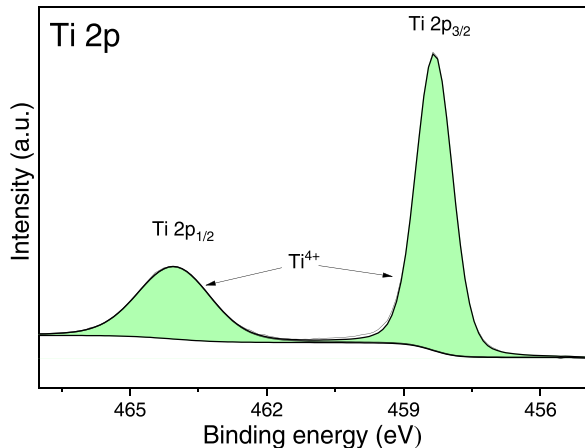


Fig. 5. XPS spectrum of Ti on pure TiO<sub>2</sub>.

in Table 2.

### 3.1.2. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the photocatalysts

XPS analysis was performed on TiO<sub>2</sub> and 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. The survey analysis of pure TiO<sub>2</sub> and 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> are displayed in Fig. 4. The estimated binding energy (BE) values of Ti 2p<sub>3/2</sub> and Co 2p<sub>3/2</sub> levels and atomic percentages of Co and Ti species in different oxidation states are presented in Table 3.

The high-resolution XPS spectrum of TiO<sub>2</sub> sample, displayed in Fig. 5, revealed two peaks ascribed to Ti 2p<sub>3/2</sub> and Ti 2p<sub>1/2</sub> with single components located at the binding energies 458.32 eV and 464.05 eV, corresponding to the valence state of Ti<sup>4+</sup> ions in TiO<sub>2</sub> [42–45]. As can be seen, these emission bands revealed that Ti is present only as Ti<sup>4+</sup>.

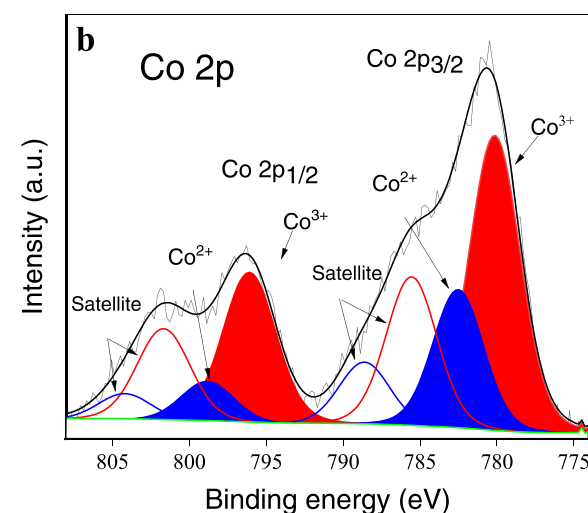
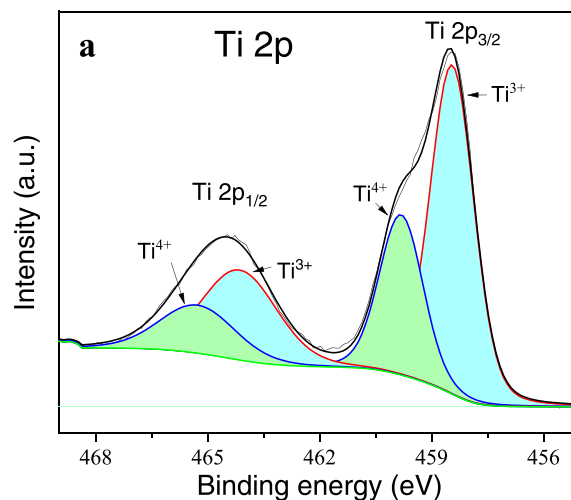


Fig. 6. High-resolution XPS spectrum of a) Ti 2p and b) Co 2p in 1% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

The high-resolution XPS spectrum of 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> sample displayed in Fig. 6(a), shows two peaks at 458.57 eV and 464.57 eV ascribed to Ti 2p<sub>3/2</sub> and Ti 2p<sub>1/2</sub> respectively. The Ti 2p components are well deconvoluted into four peaks. The peaks appearing at 458.4 eV and 464.27 eV correspond to Ti<sup>4+</sup> and the peaks at 459.75 eV and 465.37 eV are assigned to Ti<sup>3+</sup> electronic state [42–44, 46]. The results suggest that Co presence leads to the generation of the valence state of Ti<sup>3+</sup> ions at TiO<sub>2</sub> surface. The XPS analysis indicated about 67% Ti<sup>4+</sup> and 33% Ti<sup>3+</sup> at the photocatalyst surface.

Fig. 6(b) shows the high-resolution XPS spectrum of the Co 2p component in 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, which revealed two spin-orbit split lines at 780.68 and 796.48 eV corresponding to Co 2p<sub>3/2</sub> and Co 2p<sub>1/2</sub>, respectively, separated by 15.8 eV [47]. The peaks at 782.37 and 780.04 in the Co 2p<sub>3/2</sub> component, can be attributed to Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> oxidation states, respectively. Whereas the peaks at 798.88 eV and 796.08 eV in Co 2p<sub>1/2</sub>, can be attributed to Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> oxidation states, respectively [45, 48–50]. Additionally, both Co 2p<sub>3/2</sub> and Co 2p<sub>1/2</sub> components contain their corresponding satellite peaks. These results suggest the presence of oxidized Co, evidencing the interaction between Co atoms and O atoms [48]. The analysis revealed a higher % peak area of Co<sup>3+</sup> (71%) related to that of Co<sup>2+</sup> (29%). The XPS estimated Co/Ti ratio in the photocatalyst indicates that about 27% of the Ti surface atoms is covered by cobalt species (Table 3).

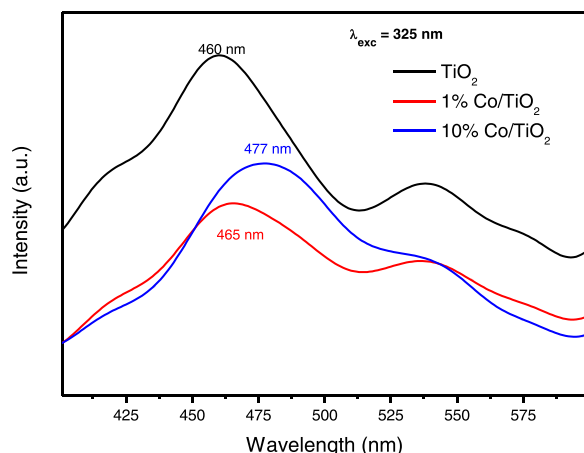


Fig. 7. Photoluminescence emission spectra of the photocatalysts annealed at 900 °C for 4 h.

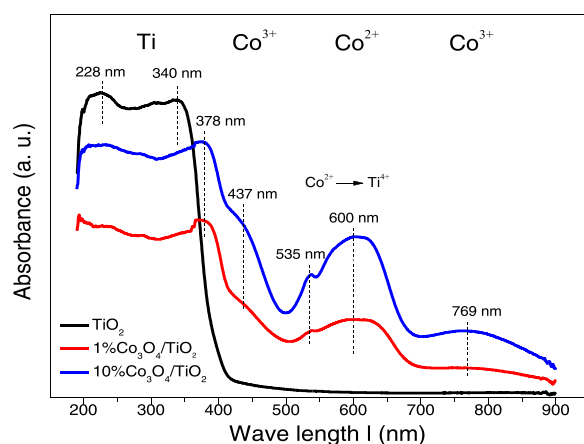


Fig. 8. UV-vis spectra of photocatalysts.

### 3.1.3. Photoluminescence spectra of the photocatalysts

Fig. 7 represents the photoluminescence spectra of the photocatalysts. As can be seen in the figure, the pristine TiO<sub>2</sub> sample revealed emissions in the 400–600 nm range, with the principal emission peak around 460 nm. However, the position of the principal emission band in the 1%Co/TiO<sub>2</sub> sample, shifted to 465 nm and that in the 10%Co/TiO<sub>2</sub> sample, shifted to 477 nm. Apart from this principal emission band, the emission spectra of all the catalysts revealed one hump at the higher energy side (around 420 nm) and one low-intensity band at the lower energy side (around 538 nm). The characteristics of the emission bands of the photocatalysts are very similar to those of the emission bands in sol-gel Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles reported by Choudhury et al. [51]. While the hump appeared around 420 nm has been associated with self-trapped excitons (STE), localized on TiO<sub>6</sub> octahedra, the bands that appeared around 460 and 538 nm, have been associated with oxygen vacancies.

As can be noticed, the emission bands in the Co-incorporated TiO<sub>2</sub> samples, clearly indicates a reduction of charge-carrier recombination due to the formation of trap-states at the band-gap of TiO<sub>2</sub> or formation of heterostructure between TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, reducing the rate of electron-hole recombination. A reduction of the recombination rate of the photogenerated charge carriers in the system, also enhances the carrier lifetime. As the intensity of emission in the 1%Co/TiO<sub>2</sub> photocatalyst is lower than that in the 10%Co/TiO<sub>2</sub> photocatalyst, the carrier lifetime in the earlier sample is expected to be longer than in the latter (10%Co/TiO<sub>2</sub>) sample.

Table 4

Band gap energy of the photocatalysts estimated according to Planck's equation.

Photocatalysts	E <sub>g</sub> (Planck's equation) (eV)		
	Ti <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
TiO <sub>2</sub>	2.97		
1%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.72	1.65	1.93
10%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.61	1.71	2.24

Table 5

Band gap energy of photocatalysts estimated according to Tauc method.

Photocatalyst	E <sub>g</sub> (Tauc method) (eV)					
	Direct transitions			Indirect transitions		
	Ti <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
TiO <sub>2</sub>	3.20			2.98		
1%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.91	1.80	2.47	2.78	1.78	2.19
10%Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.85	1.85	2.51	2.59	1.75	2.31

### 3.1.4. Diffuse reflectance spectra of the photocatalysts

To investigate the effect of cobalt addition on TiO<sub>2</sub> photoactivity for CO<sub>2</sub> photoreduction, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared and characterized by their UV-Vis diffuse reflectance spectra, measured in diffuse reflectance mode in the UV-Vis spectral range (Fig. 8). In these spectra, the following facts can be observed.

TiO<sub>2</sub> exhibited strong optical absorption in the UV range appearing between about 400–200 nm. This absorption band is attributed to the charge transfer from TiO<sub>2</sub> valence band, formed mainly by the 2p orbitals of the oxide anions (O<sup>2-</sup>) to the conduction band, formed by the 3d t<sub>2g</sub> orbitals of the Ti<sup>4+</sup> cations [52].

It can be observed in Co/TiO<sub>2</sub> spectra, a red-shift of the absorption band of TiO<sub>2</sub>. Therefore, a decrease in the TiO<sub>2</sub> band-gap value was measured. This fact can be attributed to the presence of cobalt in the TiO<sub>2</sub> surface, that modifies its band structure at the interface and forms additional absorption bands near the Fermi level of TiO<sub>2</sub> [22,53]. It can also be observed that presence of Co in TiO<sub>2</sub>, generated new absorption bands in the visible region, between 415 and 850 nm.

According to Chen et al. [54] the absorption bands between 535 and 700 nm over Co/TiO<sub>2</sub> spectra, can be attributed to the <sup>2</sup>E(G), <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P), <sup>2</sup>A<sub>1</sub>(G) → ground state <sup>4</sup>A<sub>2</sub>(F) transition for high-spin Co<sup>2+</sup> (3d<sup>7</sup>) in tetrahedral coordination. On the other hand, Qu et al. [55], suggested that the bands observed around 535 and 610 nm are owing to the crystal field splitting, the band 3d<sup>7</sup> associated with Co<sup>2+</sup> ions splitting into two sub-bands, which are called Co<sup>2+</sup> → Ti<sup>4+</sup> charge-transfer bands.

The absorption bands at 437 nm and 739 nm over Co/TiO<sub>2</sub> can be assigned to <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> and <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub> transitions of Co<sup>3+</sup> ions in octahedral symmetry. These results show that both ions (Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup>) are present at the surface of Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts [54].

The band gap energies of the photocatalysts were calculated by Planck's equation, determined by intercepting a straight line fitted in the linear region of the spectrum with the wavelength axis (Fig. S1, Supplementary Material). The estimated E<sub>g</sub> values are reported in Table 4. It can be seen for Co/TiO<sub>2</sub> catalysts, that addition of Co to TiO<sub>2</sub> resulted in a lowering of its band gap energy. It can also be observed that the decrease in band gap energy was higher for 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> than for 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

The Tauc method was used to calculate E<sub>g</sub> values for direct (n = 2) (Fig. S2) and indirect transitions (n = 1/2) (Fig. S3), according to Eq. 7. In Table 5, the band-gap estimations using the Tauc method have been reported. In this table, TiO<sub>2</sub> band gap energy values of 3.20 eV and 2.98 eV, can be observed, corresponding to allowed direct and indirect transitions respectively. These values, suggest that TiO<sub>2</sub>, calcined at

**Table 6**  
UV radiation intensity of photonic sources.

Source	UV radiation intensity ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )			Total visible radiation intensity ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
	360 nm	310 nm	250 nm	
100-watt light bulb	17.3	3.5	3.2	364
60-watt light bulb	14.2	3.5	3.0	328
14-watt led spotlight	2.1	1.5	1.6	122
UV lamp	56.2	51	1070	—

900 °C, is composed mainly of rutile phase. The assumption is supported by Tobaldi et al. [56], who determined, (in a study of  $\text{TiO}_2$ , calcined at 800 °C, using the Tauc method), a band gap energy value of 3.07 eV for the direct allowed transition and 2.91 eV for indirect allowed transition.

In Table 5, it can be seen, for 1% $\text{Co}_3\text{O}_4$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  photocatalysts, that addition of Co to  $\text{TiO}_2$  resulted in a lowering of its band gap energy values, for direct and indirect transitions. It can also be observed that the decrease in the band gap energy was higher for 10%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  than for 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . The difference in band-gap energy decrease may be due to the higher number of Co surface atoms interacting with  $\text{TiO}_2$  in 10% $\text{Co}/\text{TiO}_2$  than in 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , as determined from HRTEM analysis (Table 2). These results, are in agreement with Song et al. [57] who reported for  $\text{TiO}_2$ , in calcined  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalyst, a band gap energy of 2.72 eV, which is lower than that of pristine  $\text{TiO}_2$  (3.10 eV). The red-shift of the band, was explained, considering electronic transitions from the  $\text{TiO}_2$  valence band to the Co level or from the Co level to the  $\text{TiO}_2$  conduction band.

In the  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalysts spectra (Fig. 8), it can be seen, a band spanning 500–700 nm, which can be attributed to  $\text{Co}^{2+}$  transitions, as was suggested by G. et al. [58] and Xiuhua et al. [59], who studied a calcined  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalyst. These authors report, for the catalyst UV-Vis spectrum, an absorption band in the visible region from 610 nm to 700 nm, corresponding to  $\text{Co}^{2+}$ . In the spectra shown in Fig. 8, it can be seen for  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  catalysts, a band spreading between 700 and 900 nm, and a small shoulder appearing between about 425 and 480 nm. Both bands can be associated to  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  transition.

### 3.2. Photonic intensities estimation

In Table 6, the different UV radiation intensities estimated for the UV and visible light sources used to investigate the photocatalytic process are reported. As can be seen, 100-watt, 60-watt and 14-watt visible light lamps, also emitted UV radiation. In the table, it can also be observed, the values of the total irradiation intensity measured inside the photoreactor, using the visible photonic sources.

### 3.3. Photocatalytic $\text{CO}_2$ reduction with $\text{H}_2\text{O}$

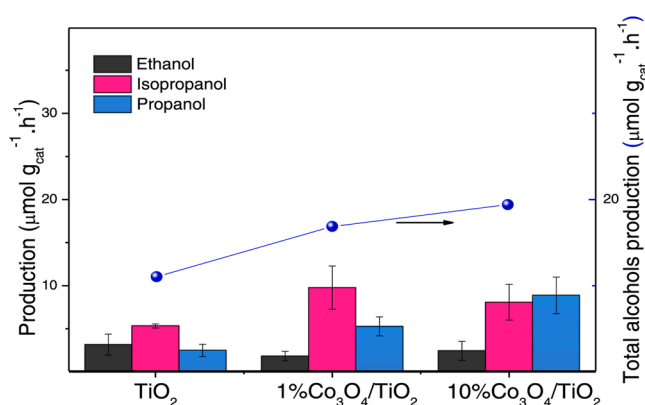
To evaluate the effect of radiation energy, on  $\text{CO}_2$  photoreduction accelerated by  $\text{TiO}_2$ , 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , four different photonic radiation sources were used (Table 6). The effect of Co loading in  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalysts for  $\text{CO}_2$  photocatalytic reduction was also investigated. The photocatalysts were prepared with two different cobalt concentrations: 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . After 1 h of irradiation, the gas samples were obtained by bubbling  $\text{CO}_2$  in the reaction liquid phase. These samples may contain the molecules of the products dissolved in the reaction medium and the molecules of the volatile products entrained by the  $\text{CO}_2$  flow. The gas samples were analyzed by FTIR spectroscopy.

A blank reaction was performed, without the photocatalyst, under similar reaction conditions (2.5 Photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction). For this reaction, no product formation was detected under any of the radiation sources.

**Table 7**

Products detected by FTIR spectroscopy, during photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction with  $\text{H}_2\text{O}$ , catalyzed by  $\text{TiO}_2$ , 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , using UV lamp as radiation source.

Products ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )	Photocatalyst		
	$\text{TiO}_2$	1% $\text{Co}/\text{TiO}_2$	10% $\text{Co}/\text{TiO}_2$
Carbon monoxide	0.19	0.20	0.16
Hydrogen peroxide	0.45	0.28	0.41
Formic acid	0.01	0.01	0.01
Acetone	0.17	0.16	0.14
Acetaldehyde	0.01	0.09	0.09
Formaldehyde	0.01	0.01	0.01
Propionaldehyde	0.01	0.01	0.01
Methanol	0.01	0.01	0.01
Ethanol	3.16	1.83	2.44
Isopropanol	5.32	9.76	8.07
Propanol	2.49	5.27	8.87



**Fig. 9.** Ethanol, isopropanol, and propanol production on  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts under UV irradiation.

In Table 7, the results of the quantitative analysis of the gas samples are presented for  $\text{CO}_2$  photoreduction during irradiation with UV light using  $\text{TiO}_2$ , 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  as photocatalysts and Fig. 9 shows the distribution of the detected main products: ethanol, propanol and isopropanol. In the figure, it can be seen that during UV irradiation, 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  presented higher activities than that of  $\text{TiO}_2$  for isopropanol and propanol production, suggesting a promotional effect of Co on  $\text{TiO}_2$  photoactivity under UV irradiation. In the figure, it can be seen that a small activity of the three catalysts for ethanol production was measured.

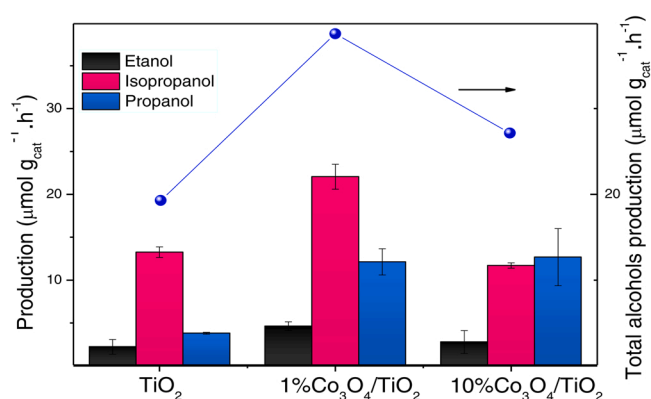
The photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  irradiated with UV light for methanol production through  $\text{CO}_2$  photoreduction, has been studied by Wang et al. [60]. On the other hand, Olivo et al. [61] showed that the  $\text{CO}_2$  photoreduction catalyzed by  $\text{TiO}_2$ , at high  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  molar relation, generated peroxocarbonate species, which are further reduced to formic acid, formaldehyde and methanol. This reaction route is explained, assuming that the  $\text{CO}_2$  hydrogenation rate is higher than its deoxygenation rate, leading to the formation of oxygenated hydrocarbons. On the other hand, Spadaro et al. [20], using  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  as photocatalyst, for  $\text{CO}_2$  photoreduction with  $\text{H}_2\text{O}$ , detected formaldehyde, acetaldehyde and ethanol production. The authors suggested that the  $\text{CO}_2$  photoreduction process in water involved a variable reaction network, due to the large number of possible reactions and of electrons transferred between photogenerated carriers and species within the reaction system.

The absorption spectra of 1% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  in the UV–vis spectral range, shown in Fig. 8, revealed strong absorption band spanning 400–800 nm corresponding to  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  absorption in the visible region. The increase of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic activity in presence of Co, can be explained, considering the increase in the recombination time of the excited electrons in the conduction band of  $\text{TiO}_2$  as

**Table 8**

Products detected by FTIR spectroscopy, during photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O, catalyzed by TiO<sub>2</sub>, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, under 328 W/m<sup>2</sup>, using visible lamp as radiation source (60-watt light bulb).

Products ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )	Photocatalyst		
	TiO <sub>2</sub>	1%Co/TiO <sub>2</sub>	10%Co/TiO <sub>2</sub>
Carbon monoxide	0.41	0.30	0.13
Hydrogen peroxide	0.65	0.61	0.39
Formic acid	0.01	0.01	0.01
Acetone	0.04	0.15	0.09
Acetaldehyde	0.12	0.49	0.02
Formaldehyde	0.01	0.01	0.03
Propionaldehyde	0.01	0.05	0.05
Methanol	0.03	0.01	0.03
Ethanol	2.22	4.63	2.71
Isopropanol	13.26	22.05	11.70
Propanol	3.80	12.12	12.67



**Fig. 10.** Ethanol, isopropanol, and propanol production on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts under visible radiation (60-watts light bulb, 328 W/m<sup>2</sup>).

proposed by Kumar Singh et al. [62] and Usubharatana et al. [63]. The highest production of isopropanol under UV irradiation was detected from the photocatalyzed CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O, using 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> as photocatalyst, while the highest propanol production was detected when the reaction was photocatalyzed by 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

In Table 8, the results of the quantitative analysis of the gas samples are presented for CO<sub>2</sub> photoreduction during visible irradiation with a 60-watts light bulb (328 W/m<sup>2</sup>), using TiO<sub>2</sub>, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> as photocatalysts and Fig. 10 shows the distribution of the detected main products: ethanol, propanol and isopropanol. The figure shows that TiO<sub>2</sub> presented lower activity related to that of 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. However, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> manifested the highest photocatalytic activity, generating about 5, 22, and 12  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$  for ethanol, isopropanol and propanol respectively.

The results presented are in agreement with Ola et al. [64] who reported methanol and ethanol photocatalytic production, using V, Cr, and Co deposited on TiO<sub>2</sub> as photocatalysts and visible light as radiation source. These authors reported that the optimum methanol and ethanol production was attained using 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. The results shown in Figs. 9 and 10 demonstrate the crucial effect of photon energy in the photoreduction reaction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O.

The total alcohols production was higher when it was photocatalyzed by 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> than by 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. This result can be explained considering that increased electron-hole recombination rate may increase, with higher Co concentration, due to increased Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> species, which act as electron or hole traps, increasing the electron-hole recombination probability, as it has been reported in the literature [65, 66].

On the other hand, a probable cause of the reduced photoactivity of 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> related to that of 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> can be attributed to

**Table 9**

Factorial design matrix for CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O.

Run	Natural factors		Coded factors		Total response	
	Co concentration (%)	Irradiance intensity (W/m <sup>2</sup> )	A	B	Total alcohols production ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ )	
1	0	122	-1	-1	7.657	7.823
2	1	122	0	-1	19.530	19.030
3	10	122	1	-1	26.576	27.131
4	0	328	-1	0	25.189	26.243
5	1	328	0	0	37.062	40.557
6	10	328	1	0	22.137	21.804
7	0	364	-1	1	22.637	24.190
8	1	364	0	1	23.580	30.626
9	10	364	1	1	26.465	21.693

the higher coverage of TiO<sub>2</sub> surface with increased Co ions in 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, which can strongly reduce interfacial charge transfer between Co species and TiO<sub>2</sub>. This suggestion is supported by the number of surface Co atoms/g photocatalyst values estimated for the photocatalysts. As can be seen in Tables 2, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> presented a strongly lower number of surface Co atoms/g photocatalyst ( $3.22 \times 10^{18}$ ) than 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> ( $42.50 \times 10^{18}$ ).

In Tables S1 and S2 (Supplementary Material), the results of the quantitative analysis of the gas samples are presented for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction during visible irradiation with a 14-watt light bulb (122 W/m<sup>2</sup>), and with a 100-watt light bulb (364 W/m<sup>2</sup>) respectively. The tables show that using these radiation sources resulted in lower amounts of all the products for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction compared to those generated using a 60-watt light bulb (328 W/m<sup>2</sup>).

In order to determine the stability of the photocatalysts, recycling tests over TiO<sub>2</sub>, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> were performed. The ethanol, propanol and isopropanol yield as a function of the number of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction cycles under UV and visible (60-watts light bulb) irradiation are presented in Figs. S4, and S5 (Supplementary Material) respectively. In these figures, it can be seen that even after 10 cycles, the activity of the photocatalysts remained almost unaltered, indicating a strong stability during the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction under UV and visible irradiations.

#### 3.4. CO<sub>2</sub> photoreduction test on visible irradiance function and cobalt concentration via design of experiments (DOE)

To deepen the investigation on the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O using TiO<sub>2</sub>, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, we evaluated the combined effects of cobalt concentration and the intensity of the luminous irradiance generated by the different visible-light sources used in this study, on the evolution of total alcohols production. The evaluation was performed following a 3<sup>2</sup>-factorial design of experiments (DOE). The factorial design independent variables considered for the evaluation are: Factor A, which is the concentration of cobalt deposited on the TiO<sub>2</sub> surface (0 wt%, 1 wt%, and 10 wt%) in the low, medium, and high levels. The codified variables of the concentrations are -1, 0, and +1 respectively; Factor B is the intensity of irradiance on the illuminated surface, inside the reactor: 122, 328, and 364 W/m<sup>2</sup> corresponding to 14-watt led spotlight, 60-watt light bulb and 100-watt light bulb respectively, in the low, medium, and high levels. The codified variables of the intensities are -1, 0, and +1 respectively.

As a response variable, the total  $\mu\text{mol}$  of the produced alcohols during 1 h of reaction was calculated. Table 9 presents the experimental design matrix with the coded factors and the response variables.

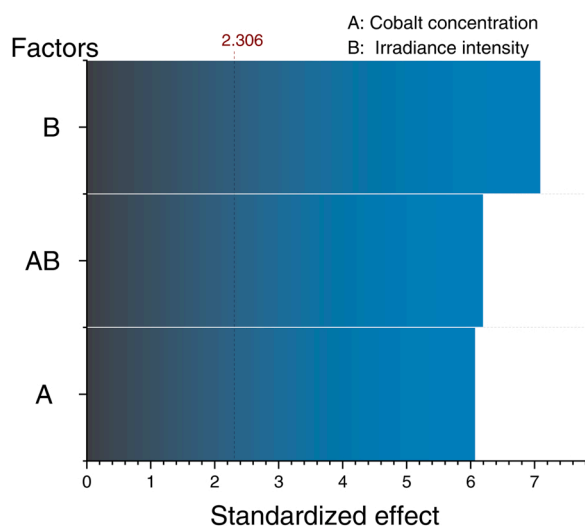
The data obtained from the development of the design of experiments were applied to calculate the yield, the quantum efficiency and the selectivity, for each of the main products (ethanol, isopropanol and

**Table 10**  
CO<sub>2</sub> photoreduction yields over different reaction conditions.

Run	Product yield ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )		
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
1	1.997	3.551	2.192
2	3.107	9.931	12.678
3	1.970	8.239	13.205
4	2.219	13.260	3.801
5	4.633	22.054	12.123
6	2.719	11.707	12.678
7	4.494	10.930	11.429
8	2.108	6.380	13.482
9	2.580	6.713	14.786

**Table 11**  
CO<sub>2</sub> photoreduction activities over different reaction conditions.

Run	Quantum efficiency (%)			Selectivities (%)		
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
1	0.041	0.109	0.068	28.80	45.88	28.32
2	0.064	0.306	0.390	12.08	38.62	49.30
3	0.040	0.254	0.407	8.41	35.19	56.40
4	0.017	0.152	0.044	11.51	68.78	19.71
5	0.035	0.253	0.139	11.94	56.83	31.240
6	0.021	0.134	0.145	10.03	43.19	46.78
7	0.031	0.113	0.118	16.74	40.70	42.56
8	0.015	0.066	0.139	9.59	29.04	61.37
9	0.018	0.069	0.153	10.71	27.88	61.41

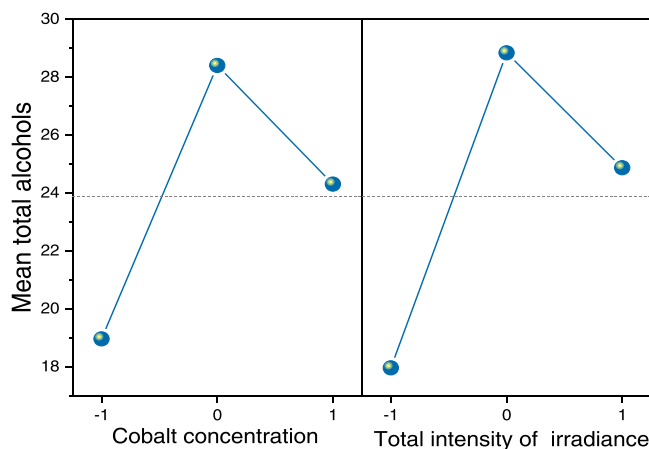


**Fig. 11.** Pareto Charts for cobalt concentration and irradiance on total alcohols production from DOE tests.

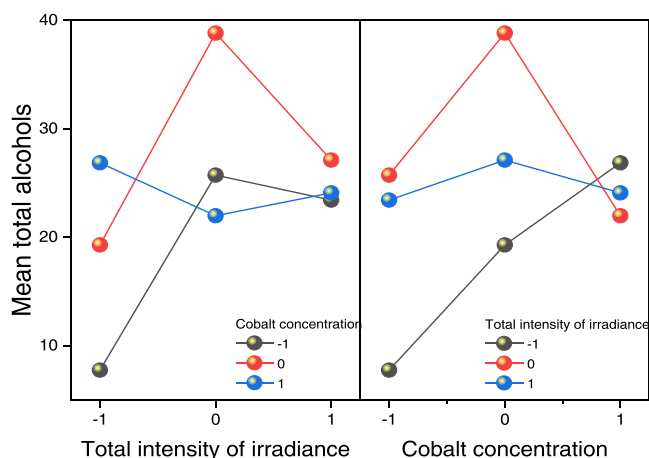
propanol).

Table 10 shows the results of the calculated yields. In the table, it can be seen that the cobalt concentration has a significant effect on the obtained amounts of the main products. When 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst is used, the yields of ethanol and isopropanol were highest. However, 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> generated the highest yield of propanol, in the same photoreaction conditions.

Table 11 shows the results of the quantum efficiency and selectivity in the photoreduction of CO<sub>2</sub>. It can be seen that, the quantum efficiency (calculated using Eq. 8) of the main products, decreased as the irradiation intensity increased. The selectivity calculated using Eq. 10 for the main products, evolved similarly as the measured yield, i.e., the selectivity of ethanol and isopropanol decreased with the increase in the concentration of cobalt in the photocatalyst. The selectivity estimations revealed



**Fig. 12.** Main effects plot of cobalt concentration and total intensity irradiance on total alcohols production.



**Fig. 13.** Combined-effects plot of cobalt concentration and total intensity of irradiance on total alcohols production.

that the medium level of irradiation intensity (328 W/m<sup>2</sup>) is the optimal level for the highest selectivity of these photoreduction products. On the other hand, the selectivity of propanol increased with increasing cobalt concentration and with irradiation intensity.

The total concentration of produced alcohols was the sum of the concentrations of ethanol, isopropanol and propanol measured during each run carried out in the design of experiments. The data obtained of the total concentration of alcohols in the photoreduction of CO<sub>2</sub> was statistically analyzed using the statistical Minitab® software 21.1 version. The results reported in the Pareto Charts (Fig. 11) show standardized effects for both variables. Both factors (Co concentration and irradiation intensity) have a statistically significant effect on total alcohols production. In Fig. 11, it can be observed an AB interaction effect, indicating that both variables are dependent on each other.

The main effects plot (Fig. 12) showed the strong effect of cobalt concentration and total intensity of irradiance on the total alcohols production, being the medium point of each analyzed factor, the optimal values in the studied interval proposed for the highest alcohols production from the CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O.

The combined-effects plot (Fig. 13) showed that the highest production of total alcohols is found in the intermediate levels of both factors, and then decreases in the high levels, i.e., there is a curvature effect on the alcohols production from CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O process, as a function of cobalt concentration and irradiance intensity. This effect can be explained considering the interaction of two

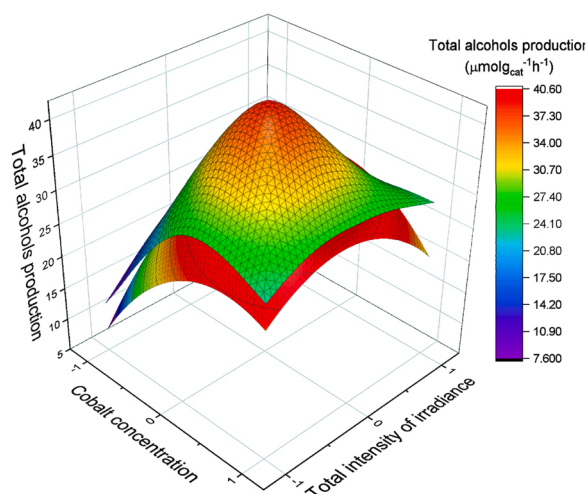


Fig. 14. Response surface on total alcohols production.

phenomena: 1) the formation of additional recombination sites, and 2) the increase in the rate of charge recombination. This assumption was mentioned by Ola et al. [64], who concluded that a too strong doping, induces additional formation of charges recombination centers. On the other hand, Olivo et al. [67] mention that only a fraction of the radiant flux is necessary to activate all the available photocatalytic sites, therefore, an increase in this flux does not provide an increase in the formation of products. Herrmann [68] mentioned that the formation of products at low irradiances is proportional to the input photon flux, while high irradiance values could increase the recombination rate. In other words, there are optimal Co surface concentrations combined with optimal irradiation intensity for the desired alcohols generation.

With the purpose of modelling the process for obtaining alcohols from  $\text{CO}_2$  photoreduction with  $\text{H}_2\text{O}$ , a regression analysis was performed to describe the evolution of the total alcohols concentration through a mathematical model based on the factors evaluated.

Fig. 14 shows the response surface in the obtention of total alcohols and the fit of the second-order model to the experimental data (Eq. 11).

$$\text{T.A.} = 33.45 + 3.45x + 2.67y - 7.42x^2 - 4.61xy - 6.77y^2 \quad (11)$$

where T.A. is the total alcohols production in  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ,  $x$  is cobalt concentration and  $y$  is the total intensity of irradiance. The goodness of fitting, of the model was calculated from the coefficient of determination ( $R^2 = 0.72$ ) and, the root mean square error (RMSE), calculated from Eq. 12, which shows the difference between the predicted values and the observed values of the model.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{predicted} - \text{observed})^2} = 4.11 \quad (12)$$

In regression analysis of variance, the  $f$  statistic allows to decide if there is a significant relationship between the dependent variable and the independent variables. Since our statistical value  $F$  is greater than the critical value  $F$  ( $\text{prob} > F$ ), we can conclude that there is a significant relationship between the dependent variable and the independent variables, as can be seen in Table S3 (Supplementary Material).

### 3.5. Mechanistic considerations

The XPS and UV-vis spectroscopic analysis of the  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalysts revealed that cobalt is in the  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  oxidation states. These oxidation states might indicate the presence of  $\text{CoO}$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Now, it is well known that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stoichiometric molecular composition is  $(\text{Co}^{2+})(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$  [69], which indicates a cobalt species ratio of:

$$\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+} = 0.5$$

The XPS analysis results presented in Table 4, revealed for  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalyst, a ratio of cobalt species % peak-area of:

$$\text{Co}^{2+} / \text{Co}^{3+} = 29/71 = 0.4$$

which is close to that of cobalt species in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  molecule. This result suggests the presence of mainly  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at the photocatalysts surface.

This assumption is supported by the standard Gibbs' energy of formation ( $\Delta G_f^0$ ) of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estimated by M. Kale et al. The value is calculated according to the Reaction (1), for a temperature ( $T$ ) range between 1130 and 1230 K [70].

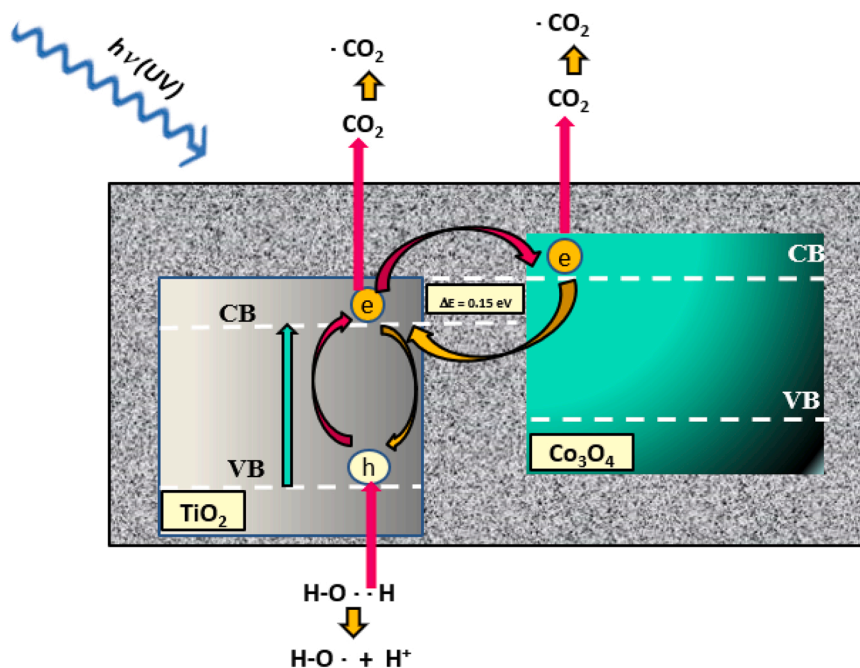


Fig. 15. Schematic presentation of the energy transfer during photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction with  $\text{H}_2\text{O}$ , under UV light irradiation, using  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalysts.

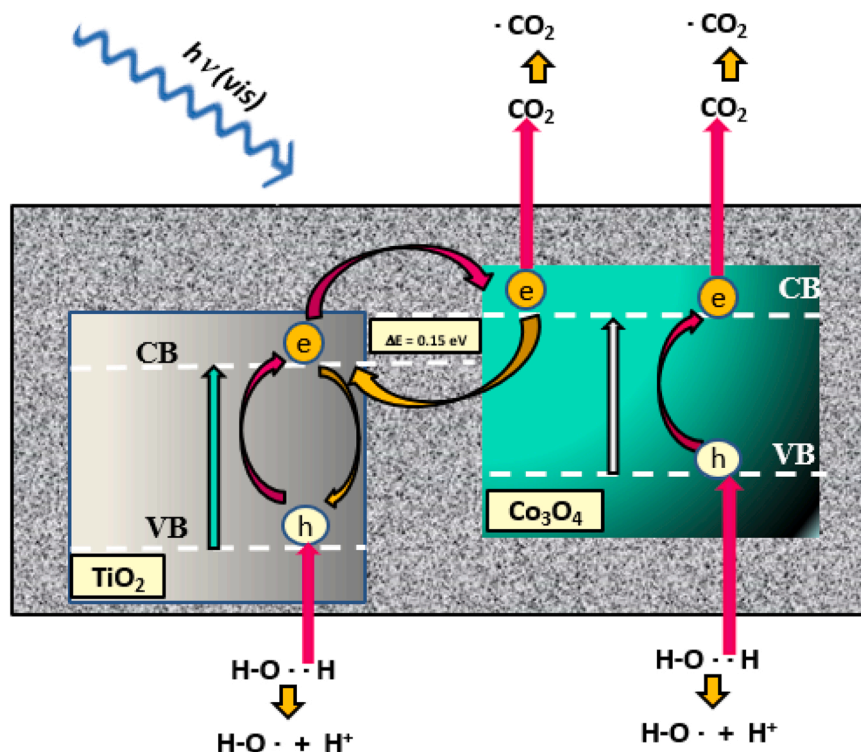


Fig. 16. Schematic presentation of the energy transfer diagram during photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction with  $\text{H}_2\text{O}$  photocatalyzed by  $\text{Co}/\text{TiO}_2$ , under visible light.



$$\Delta G_f^0 = -157,235 \text{Jmol}^{-1} + (127.53\text{T})\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (13)$$

As our photocatalysts were calcined at  $900^\circ\text{C}$  ( $1173\text{K}$ ), the estimated value for  $\Delta G_f^0$  is:

$$\Delta G_f^0 = -42,458 \text{Jmol}^{-1} \quad (14)$$

This value indicates that  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formation is spontaneous at  $900^\circ\text{C}$ . Therefore, it is probable that mainly  $\text{Co}_3\text{O}_4$  may be present at the  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  photocatalysts surface.

### 3.5.1. Activity of $\text{TiO}_2$ for photocatalytic $\text{CO}_2$ reduction with $\text{H}_2\text{O}$

To explain the effect of energy irradiation and of  $\text{Co}$  presence, on the activity of  $\text{TiO}_2$  for the photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction with  $\text{H}_2\text{O}$ , it is convenient to analyze first the results obtained for  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. As shown in Figs. 9 and 10, the photoactivity of  $\text{TiO}_2$  for alcohols production is higher with visible light irradiation using a visible 60-watt light-bulb, than using UV light as radiation source. This fact can be explained, on one hand, considering that UV irradiation leads to higher electron-hole recombination rate than visible light irradiation, leading to lower electron injection to adsorbed  $\text{CO}_2$  and to reaction intermediates, thus, resulting in lower photocatalytic reduction rate, as it was demonstrated by Vieira et al. [71]. On the other hand, the fact that  $\text{TiO}_2$  manifested photoactivity for  $\text{CO}_2$  photoreduction with  $\text{H}_2\text{O}$  under visible light irradiation, with a visible 60-watt light bulb, can be explained, considering the band-gap energy of  $\text{TiO}_2$  determined by the Tauc method (for allowed indirect transitions with  $n = 1/2$ ) which revealed a value of  $2.98\text{ eV}$ . This energy corresponds to a wavelength of about  $416\text{ nm}$  in the visible region, indicating that  $\text{TiO}_2$  electronic transitions can take place during visible light irradiation. Additionally, as can be seen in Table 6, the visible 60-watt light bulb used to irradiate the reaction, emits a small photon flux between  $360\text{ nm}$  and  $250\text{ nm}$ , corresponding to the UV region. Therefore, this radiation source can additionally activate the absorption bands of  $\text{TiO}_2$ , in the UV region.

### 3.5.2. Activity of $1\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ and $10\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ under UV irradiation

Fig. 9 shows that using  $1\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and  $10\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  as photocatalysts for  $\text{CO}_2$  reduction, during one hour, under UV irradiation, resulted in higher alcohols production than using  $\text{TiO}_2$ . This result indicates that presence of  $\text{Co}$  at  $\text{TiO}_2$  surface resulted in an increase of  $\text{TiO}_2$  photoactivity. This result can be explained in basis of the XPS analysis results, which revealed the presence of  $\text{Ti}^{3+}$ , at the  $\text{TiO}_2$  surface in  $1\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  and  $10\%\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . The presence of  $\text{Ti}^{3+}$  may have enhanced the charge transfer across  $\text{TiO}_2/\text{reactants}$  interface [72], resulting in an increase in the charge transfer to  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and to the reaction intermediates.

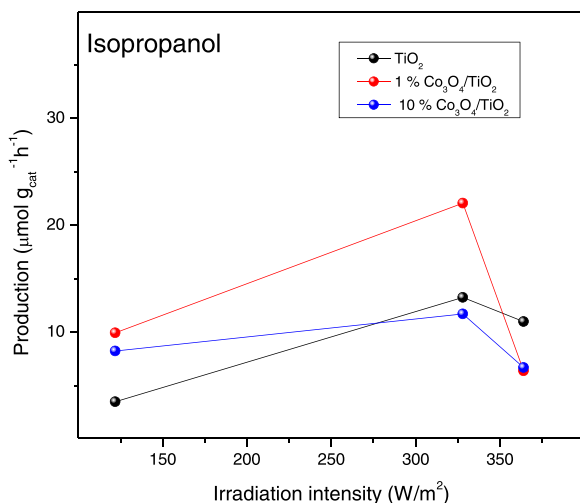


Fig. 17. Isopropanol production on  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts as a function of visible irradiation intensity.

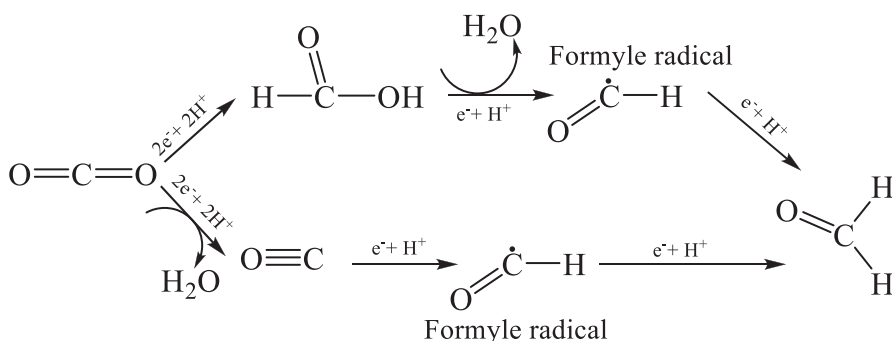
The effect of UV irradiation on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O, photocatalyzed by 1%Co/TiO<sub>2</sub> and 10%Co/TiO<sub>2</sub> can be understood from the schematic energy transfer diagram presented in Fig. 15.

Under UV irradiation, electron-hole pairs are generated in TiO<sub>2</sub>. The photogenerated electrons will reach the energy state of its conduction band. These electrons can fall down to TiO<sub>2</sub> valence band and recombine with the photogenerated holes, or move to the acceptor levels of the conduction band of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

This movement would be easily performed by the free electrons of the TiO<sub>2</sub> conduction band, as the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conduction band lies only about 0.15 eV above the conduction band of TiO<sub>2</sub> [73]. The transferred electrons in the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conduction band may easily move back to TiO<sub>2</sub> conduction band, and an equilibrated electron movement between TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> would be created. The different transitions of the photogenerated electrons between TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, in Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, may lower the electron-hole recombination probability, resulting in an improvement of the electron transfer to CO<sub>2</sub> adsorbed molecules at the photocatalyst surface.

### 3.5.3. Activity of 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> under visible irradiation

As can be seen in Fig. 10, under visible irradiation, 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> presented higher CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O activity than TiO<sub>2</sub>. The increased photoactivity of 1%Co/TiO<sub>2</sub> and 10%Co/TiO<sub>2</sub> under these conditions, can be explained, considering the following facts. TiO<sub>2</sub> is photoactive for the reaction, under visible light irradiation, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> not only decreases the electron-hole pair



recombination rate, but also presents activity for CO<sub>2</sub> photoreduction with water, leading to the alcohols production. Indeed, the UV-vis spectra of 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> shown in Fig. 8, indicates that these catalysts can absorb photons in the electromagnetic visible region, due to Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> present at the photocatalyst surface. Therefore, the photoactivity of 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> under visible light, can be considered as the contribution of the photoactivity of both TiO<sub>2</sub> and of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The schematic energy transfer diagram of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O photocatalyzed by 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> and 10%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> under visible light, can be seen in Fig. 16.

The effect of visible irradiation on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water, photocatalyzed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, photocatalysts is presented in Fig. 16, showing the generation of electron-hole pairs on TiO<sub>2</sub> and on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Illuminating with visible radiation, electron-hole pairs are formed over both TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. While the electron-hole pairs generated over both semiconductors can also recombine, a constant supply of free electrons from H<sub>2</sub>O oxidation would keep the valence band of TiO<sub>2</sub> and of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filled. Therefore, there would be a constant production of energetic electrons over the conduction band of TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, available for the reduction of CO<sub>2</sub>.

Based on the proposed energy transfer diagrams presented in Figs. 15 and 16, a reaction mechanism, following the Langmuir-Hinshelwood

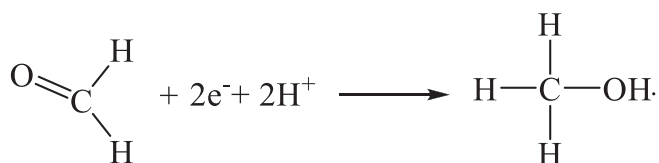
reaction paths is proposed and described as follow.

1. Transfer of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to the surface of Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts.
2. Adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the photocatalyst surface. CO<sub>2</sub> adsorption on the photocatalyst surface would take place by the interaction of the d orbitals present in Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> with the π\* orbitals of CO<sub>2</sub>. The interaction may debilitate the C=O bond, facilitating its bending and cleavage, and the addition of an electron, according to Figs. 15 and 16. H<sub>2</sub>O adsorption may take place through the interaction with TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, as represented Figs. 15 and 16.
3. Photo-absorption by Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts and generation of electrons (e<sup>-</sup>) and holes (h<sup>+</sup>) at TiO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
4. Photo-generated h<sup>+</sup> react with H<sub>2</sub>O adsorbed at the photocatalyst surface, producing hydrogen ions (H<sup>+</sup>) and (·OH) radicals.
5. The CO<sub>2</sub>-radical is generated by the reduction of adsorbed CO<sub>2</sub> reacting with photogenerated e<sup>-</sup>.
6. The generated H<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub>-radical and e<sup>-</sup> react to form intermediates and final products.
7. Desorption of the final products.
8. Transfer of the final products from the photocatalyst surface to the reacting medium.

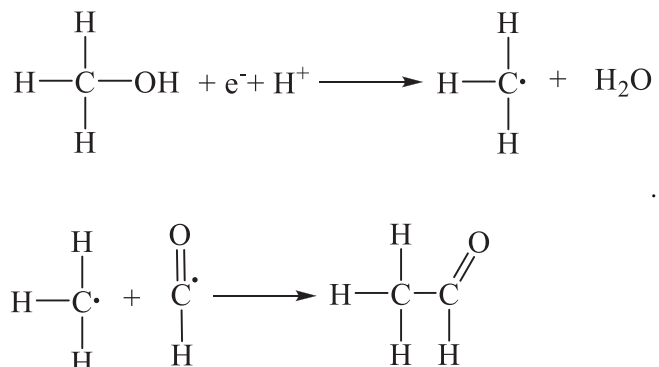
Based on the products distribution detected during the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water over the Co/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, reported in Tables 7 and 8, the following reaction steps are proposed.

Step 1. Carbon monoxide (CO), formic acid (CHOOH) and formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) formation.

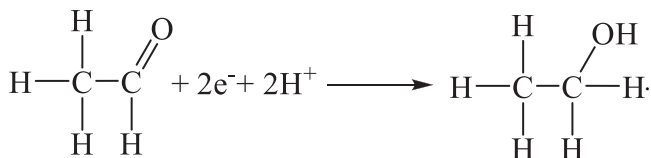
Step 2. Methanol (CH<sub>3</sub>OH) formation.



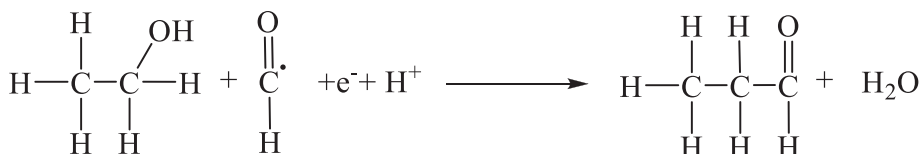
Step 3. Acetaldehyde (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) formation.



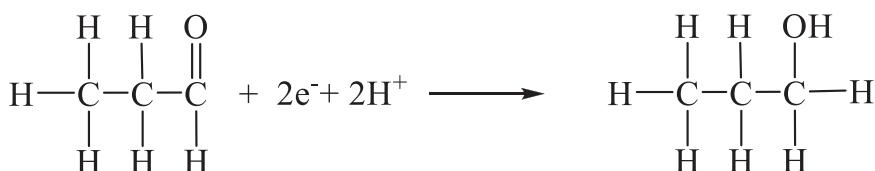
Step 4. Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) formation.



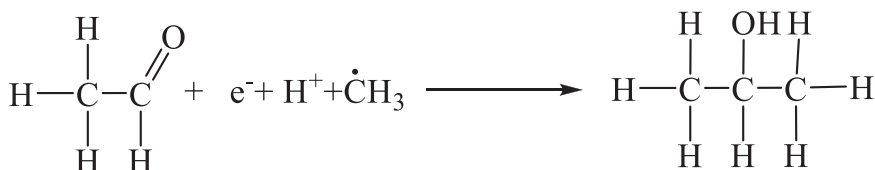
Step 5. Propionaldehyde ( $C_3H_6O$ ) formation.



Step 6. Propanol ( $C_3H_7OH$ ) formation.



Step 7. Isopropanol ( $i-C_3H_7OH$ ) formation.



It is interesting to note in Tables 6 and 7, the high concentrations of propanol and isopropanol detected as reaction products. These alcohols are hardly reported in the literature as products, related to the photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction with  $\text{H}_2\text{O}$ . This result can be explained, considering, the production of formyl-radical as it is indicated in Step 1, in which this radical is generated from photocatalytic CO reduction with water. For this step, CO must be adsorbed on the photocatalyst surface. CO adsorption may be strongly enhanced, (as for  $\text{CO}_2$  adsorption), by the interaction of the multiple electrons of the d orbitals of  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Co}^{3+}$  in the  $\pi^*$  orbitals of CO. The described interaction may improve the  $\text{C}\equiv\text{O}$  bond cleavage, and the addition of photogenerated electrons ( $e^-$ ) and hydrogen-ions ( $\text{H}^+$ ).

It can be observed (Step 1), that formyl-radical can also be generated, from formic acid photoreduction. However, Ji et al. in a theoretical study of the mechanism of photoreduction of  $\text{CO}_2$  to  $\text{CH}_4$  on  $\text{TiO}_2$ , determined for this reaction, an energy barrier of 2.08 eV, which is much higher than the energy barrier of 1.19 eV determined for CO photoreduction [74]. The result suggests that formyl-radical may have been mainly produced by CO photoreduction. These authors proposed a mechanism in which the rate determining step becomes the photoreduction of  $\text{CO}_2$  to CO. Accordingly, as our Co/ $\text{TiO}_2$  photocatalysts may

improve  $\text{CO}_2$  and CO adsorption rates, its use for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction may have improved, first, the  $\text{CO}_2$  photoreduction to CO (rate determining step), second, the CO photoreduction to formyl-radical, resulting in high generation of the final products (alcohols).

Formyl-radical may have reacted with a methyl-radical to produce acetaldehyde, which may have generated ethanol, through the addition of photogenerated electrons ( $e^-$ ) and hydrogen-ions ( $\text{H}^+$ ). Further interaction of ethanol with another formyl-radical may have generated propionaldehyde, which may have produced propanol through the

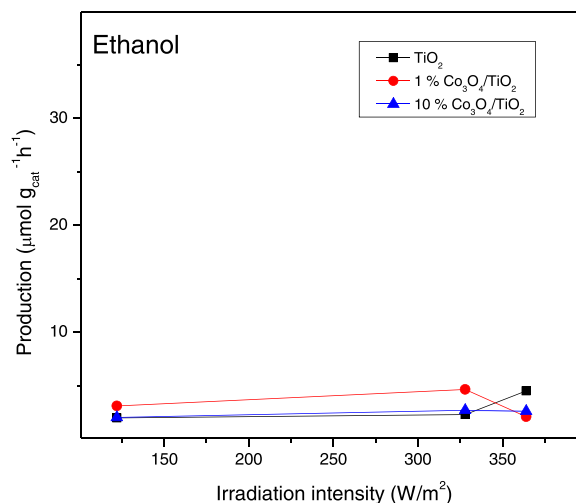


Fig. 18. Ethanol production on  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts as a function of visible irradiation intensity.

addition of photogenerated electrons ( $e^-$ ) and hydrogen ions ( $H^+$ ). The interaction of acetaldehyde with a methyl-radical may have generated isopropanol.

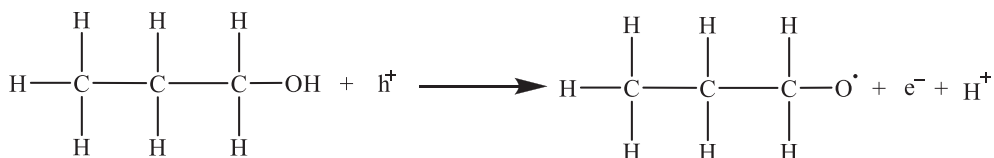
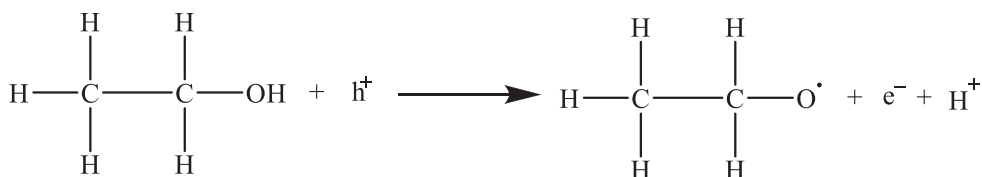
### 3.5.4. Effect of visible irradiation intensity on alcohols generation

The results of the quantitative analysis of the gas samples obtained during photocatalytic  $CO_2$  reduction irradiated with 60-watt light bulb ( $328\text{ W/m}^2$ ) are presented in Table 8. In Tables S1 and S2, we reported the results of the quantitative analysis of the gas samples obtained during photocatalyzed  $CO_2$  reduction irradiated with 14-watt led spotlight ( $122\text{ W/m}^2$ ) and with 100-watt light bulb ( $364\text{ W/m}^2$ ) respectively. In these tables, it can be seen that for the different visible light irradiation intensities, the main products detected were ethanol, propanol and isopropanol. However, the amounts of each generated alcohol, depended on the visible irradiation intensity.

Fig. 17 shows isopropanol evolution during the process as a function of visible irradiation intensity. In the figure, it can be observed, that for the three photocatalysts, isopropanol production increases with irradiation intensity reaching a maximum value at  $328\text{ W/m}^2$ . However, higher irradiation intensity ( $364\text{ W/m}^2$ ) resulted in a decrease in isopropanol concentration. The result is in agreement with previous investigations that demonstrated that too high irradiation intensity increases the identical concentrations in electrons-holes, increasing the recombination rate, resulting in a decrease of the generated products [68].

Figs. 18 and 19 show respectively, ethanol and propanol production, generated during the photocatalytic process as a function of visible irradiation intensity. The figures show, slight variations of ethanol and propanol production with irradiation intensity. These alcohols productions should have shown a similar behavior to that of isopropanol, manifesting a maximum production at a given value of irradiation intensity. However, this was not the case.

These results may not imply that the ethanol and propanol generations are independent of irradiation intensity or only depend slightly on it. This observation can be explained, considering that produced ethanol and propanol molecules, dissolved in the reacting aqueous medium, being in close proximity to the photocatalyst surface, might have reacted as electron donors, through photocatalytic oxidation, according to the following reactions:



The generated  $e^-$  and  $H^+$  through alcohols oxidation, might have further produced other alcohols molecules through the direct photocatalytic  $CO_2$  reduction. The ethanol and propanol photocatalytic

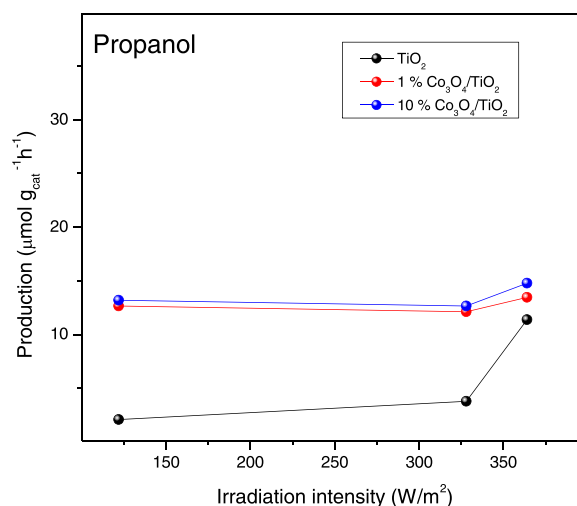


Fig. 19. Propanol production on  $TiO_2$ -based photocatalysts as a function of visible irradiation intensity.

generation rates might have been similar to their photocatalytic oxidation rates. As these photocatalytic reactions are directly dependent on the irradiation intensity, their rates might have been similar at the three visible irradiation intensities studied, resulting in the observed slight variations on ethanol and propanol concentrations with irradiation intensity.

Since isopropanol is also an alcohol, its photocatalytic oxidation might have also taken place, thus its production evolution with irradiation intensity should have been similar to that of ethanol and propanol. This fact cannot be ruled out. However, isopropanol being a secondary alcohol, may present a lower adsorption rate at the photocatalyst surface, than that of ethanol and propanol (primary alcohols), resulting in a lower photocatalytic oxidation probability. On the other hand, as can be seen in Table S4 (Supplementary Information), the isopropanol oxidation potential is higher than ethanol and propanol oxidation potentials. This fact indicates that isopropanol photocatalytic oxidation probability is lower than that of ethanol and propanol.

The results of the quantitative analysis for hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) yield are presented in Table 7, for photocatalytic  $CO_2$  reduction during

irradiation with UV light using  $TiO_2$ ,  $1\%Co_3O_4/TiO_2$  and  $10\%Co_3O_4/TiO_2$  as photocatalysts. In Fig. S6, it can be observed a linear correspondence between  $H_2O_2$  and ethanol yields. Hydrogen peroxide, being an oxidation product, may have enhanced the photocatalytic  $CO_2$

reduction, resulting in an increase in ethanol production. However, the propanol and isopropanol yield values observed in Table 7, do not indicate any relation at all with hydrogen peroxide yield. The result suggests that the reductant effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for alcohols production takes place mainly at the first stages of the photocatalytic process, increasing mainly ethanol production, which is produced during the first stages of the process. As the photocatalytic process further proceeded, photocatalytic hydrogen peroxide oxidation could have been hindered by the competitive adsorption, not only of the reactants and the reaction intermediaries, but also by the adsorption of the produced ethanol and propanol molecules at the photocatalysts surface-active sites. Moreover, as can be seen in Table S4 (Supplementary Information), the hydrogen peroxide oxidation potential is much higher than that of ethanol, propanol, isopropanol and water, therefore, photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, would be less probable than that of the other molecules present during the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction.

#### 4. Conclusions

The results presented in this investigation, demonstrated the use of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for efficient alcohols production during CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O, using UV or visible light as radiation sources. Co/TiO<sub>2</sub> calcined at 900 °C resulted in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles formation on the TiO<sub>2</sub> surface. The high activity of the photocatalysts for alcohols production is attributed to the presence of Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> which, on one hand decrease the TiO<sub>2</sub> band-gap energy and the photogenerated electron-hole recombination process. On the other hand, Ti<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> improve adsorption of CO<sub>2</sub> and of generated CO on the photocatalyst surface, increasing the formyl-radical formation rate, which is the essential step for the production of ethanol and propanol during CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O.

The design experiments results revealed that the cobalt concentration has a significant effect on alcohol total production at optimal metal concentration in 1%Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. The high metal concentration in 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> is detrimental to CO<sub>2</sub> photoreduction, due to the higher metal ion species concentration, which increases the electron-hole recombination probability. The irradiation intensity parameter showed that the photocatalysts studied have a photoexcitation limit, i.e. the increase of intensity irradiance does not increase the total alcohol production from CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O.

#### CRedit authorship contribution statement

**Daniel Montalvo:** Investigation and Methodology. **Grisel Corro:** Conceptualization, Investigation, Supervision, Writing – original draft, Writing – review and editing. **Fortino Bañuelos:** Formal analysis, Investigation. **Octavio Olivares-Xometl:** Data curation and editing. **Paulina Arellanes:** Formal analysis, Editing. **Umapada Pal:** Formal analysis, Editing.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Data availability

No data was used for the research described in the article.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the Vicerrectoria de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP), BUAP (Project Grant # 2022–2023), Secretaría de Energía (SENER) and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Mexico (Project Grants # 250014 & CB-A1-S-26720), for

their financial supports.

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.apcatb.2023.122652.

#### References

- [1] C. Mardones, N. Baeza, Economic and environmental effects of a CO<sub>2</sub> tax in Latin American countries, *Energy Policy* 114 (2018) 262–273, <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.001>.
- [2] S.H. Mohr, J. Wang, G. Ellem, J. Ward, D. Giurco, Projection of world fossil fuels by country, *Fuel* 141 (2015) 120–135, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.030>.
- [3] A. Valadkhani, R. Smyth, J. Nguyen, Effects of primary energy consumption on CO<sub>2</sub> emissions under optimal thresholds: Evidence from sixty countries over the last half century, *Energy Econ.* 80 (2019) 680–690, <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2019.02.010>.
- [4] M. McGee, Global CO<sub>2</sub> emissions, CO<sub>2</sub>, Earth (2022). (<https://www.co2.earth/global-co2-emissions>). accessed October 6, 2022.
- [5] J.I. Santos, A.E. Cesarin, C.A.R. Sales, M.B.B. Triano, Increase Atmosphere CO<sub>2</sub> Conc. Its Eff. Cult. /Weed Interact. 11 (2017) 8.
- [6] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, M. Hussain, A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: strategies to improve efficiency, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 26 (2018) 98–122, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.026>.
- [7] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO<sub>2</sub> photoconversion: catalysts and reactors, *Catal. Today* 224 (2014) 3–12, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.
- [8] P.N. Paulino, V.M.M. Salim, N.S. Resende, Zn-Cu promoted TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O under UV light, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 362–370, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.037>.
- [9] F. Almomani, R. Bhosale, M. Khraisheh, A. Kumar, M. Tawalbeh, Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to useful fuels by nanostructured composite catalysis, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 363–372, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.304>.
- [10] R. Chong, Y. Fan, Y. Du, L. Liu, Z. Chang, D. Li, Hydroxyapatite decorated TiO<sub>2</sub> as efficient photocatalyst for selective reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O into CH<sub>4</sub>, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 22329–22339, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.045>.
- [11] G. Qin, Y. Zhang, X. Ke, X. Tong, Z. Sun, M. Liang, S. Xue, Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO<sub>2</sub> film, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 599–605, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.012>.
- [12] L. Wang, S. Cao, K. Guo, Z. Wu, Z. Ma, L. Piao, Simultaneous hydrogen and peroxide production by photocatalytic water splitting, *Chin. J. Catal.* 40 (2019) 470–475, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63274-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63274-2).
- [13] F. Zhang, Y.H. Li, M.Y. Qi, Y.M.A. Yamada, M. Anpo, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Photothermal catalytic CO<sub>2</sub> reduction over nanomaterials, *Chem. Catal.* 1 (2021) 272–297, <https://doi.org/10.1016/j.checat.2021.01.003>.
- [14] L. Yuan, M.Y. Qi, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Coupling strategy for CO<sub>2</sub> valorization integrated with organic synthesis by heterogeneous photocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 21150–21172, <https://doi.org/10.1002/anie.202101667>.
- [15] H. Abdullah, Md.M.R. Khan, H.R. Ong, Z. Yaakob, Modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction: an overview, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 22 (2017) 15–32, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004>.
- [16] Y. Zhao, Y. Wei, X. Wu, H. Zheng, Z. Zhao, J. Liu, J. Li, Graphene-wrapped Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and reactant adsorption for high selective photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 226 (2018) 360–372, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.071>.
- [17] A. Khalilzadeh, A. Shariati, Photoreduction of CO<sub>2</sub> over heterogeneous modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light irradiation: synthesis, process and kinetic study, *Sol. Energy* 164 (2018) 251–261, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.063>.
- [18] L. Zhang, M. Jaroniec, Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 430 (2018) 2–17, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>.
- [19] W. Hou, W.H. Hung, P. Pavaskar, A. Goepfert, M. Aykol, S.B. Cronin, Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to Hydrocarbon Fuels via Plasmon-Enhanced Absorption and Metallic Interband Transitions, *ACS Catal.* 1 (2011) 929–936, <https://doi.org/10.1021/cs2001434>.
- [20] L. Spadaro, F. Arena, P. Negro, A. Palella, Sunfuels from CO<sub>2</sub> exhaust emissions: Insights into the role of photoreactor configuration by the study in laboratory and industrial environment, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 26 (2018) 445–453, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.010>.
- [21] M. Tahir, Photocatalytic carbon dioxide reduction to fuels in continuous flow monolith photoreactor using montmorillonite dispersed Fe/TiO<sub>2</sub> nanocatalyst, *J. Clean. Prod.* 170 (2018) 242–250, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.118>.
- [22] Y. Wei, X. Wu, Y. Zhao, L. Wang, Z. Zhao, X. Huang, J. Liu, J. Li, Efficient photocatalysts of TiO<sub>2</sub> nanocrystals-supported PtRu alloy nanoparticles for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O: Synergistic effect of Pt-Ru, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 445–457, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.043>.

- [23] B. Yu, Y. Zhou, P. Li, W. Tu, P. Li, L. Tang, J. Ye, Z. Zou, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method, *Nanoscale* 8 (2016) 11870–11874, <https://doi.org/10.1039/C6NR02547A>.
- [24] B. Tahir, M. Tahir, N.A.S. Amin, Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion over Au/TiO<sub>2</sub> nanostructures for dynamic production of clean fuels in a monolith photoreactor, *Clean. Technol. Environ. Policy* 18 (2016) 2147–2160, <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1181-4>.
- [25] F. Zhang, Y.H. Li, M.Y. Qi, Z.R. Tang, Y.J. Xu, Boosting the activity and stability of Ag-CuO<sub>2</sub>/ZnO nanorods for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Appl. Catal. B* 268 (2020), 118380, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118380>.
- [26] K.Q. Lu, Y.H. Li, F. Zhang, M.Y. Qi, X. Chen, Z.R. Tang, Y.M.A. Yamada, M. Anpo, M. Conte, Y.J. Xu, Rationally designed transition metal hydroxide nanosheet arrays on graphene for artificial CO<sub>2</sub> reduction, *Nat. Commun.* 11 (2020) 5181, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18944-1>.
- [27] Y.H. Chen, M.Y. Qi, Y.H. Li, Z.R. Tang, T. Wang, J. Gong, Y.J. Xu, Activating two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-MXene with single-atom cobalt for efficient CO<sub>2</sub> photoreduction, *Cell. Rep. Phys. Sci.* 2 (2021), 100371, <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100371>.
- [28] Merck, Sigma-Aldrich, (n.d.). (<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/search/7440%E2%80%939348-4?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=7440%E2%80%939348-4&type=product>) (accessed July 3, 2022).
- [29] W. Wang, T. Li, S. Komarneni, X. Lu, B. Liu, Recent advances in Co-based cocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen generation, *J. Colloid Interface Sci.* 608 (2022) 1553–1575, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.051>.
- [30] M. Tahir, N.S. Amin, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors using montmorillonite/TiO<sub>2</sub> supported microchannel monolith photoreactor, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 314–327, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.055>.
- [31] Y. Li, C. Wang, M. Song, D. Li, X. Zhang, Y. Liu, TiO<sub>2</sub>-x/CoO<sub>x</sub> photocatalyst sparkles in photothermocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O steam, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 760–770, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.022>.
- [32] H. Feng, J. Zhang, X. Wang, T.H. Lee, Analysis of auto-ignition characteristics of low-alcohol/iso-octane blends using combined chemical kinetics mechanisms, *Fuel* 234 (2018) 836–849, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.008>.
- [33] M.A. Ghadikolaei, P.K. Wong, C.S. Cheung, Z. Ning, K.-F. Yung, J. Zhao, N.K. Gali, A.V. Berenjestanaki, Impact of lower and higher alcohols on the physicochemical properties of particulate matter from diesel engines: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143 (2021), 110970, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110970>.
- [34] Md.M. Khan, R.P. Sharma, A.K. Kadian, S.M.M. Hasnain, An assessment of alcohol inclusion in various combinations of biodiesel-diesel on the performance and exhaust emission of modern-day compression ignition engines – A review, *Mater. Sci. Energy Technol.* 5 (2022) 81–98, <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.12.004>.
- [35] A. Uyumaz, An experimental investigation into combustion and performance characteristics of an HCCI gasoline engine fueled with n-heptane, isopropanol and n-butanol fuel blends at different inlet air temperatures, *Energy Convers. Manag.* 98 (2015) 199–207, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.043>.
- [36] L. Huang, B. Li, B. Su, Z. Xiong, C. Zhang, Y. Hou, Z. Ding, S. Wang, Fabrication of hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>p-n heterojunction photocatalysts for improved CO<sub>2</sub> reduction with visible light, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 7177–7183, <https://doi.org/10.1039/D0TA01817A>.
- [37] J.R. Anderson, *Structure of metallic catalysts*, Academic Press, London; New York, 1975.
- [38] G. Corro, J. Cruz-Mérida, D. Montalvo, U. Pal, Performance of Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, and Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Total Oxidation of Methane: Effect of Metal-Support Interaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 18841–18852, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02902>.
- [39] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [40] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014, <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.
- [41] W.-H. Lee, C.-H. Liao, M.-F. Tsai, C.-W. Huang, J.C.S. Wu, A novel twin reactor for CO<sub>2</sub> photoreduction to mimic artificial photosynthesis, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 445–451, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.024>.
- [42] V.R. Akshay, B. Arun, S. Dash, A.K. Patra, G. Mandal, G.R. Mutta, A. Chanda, M. Vasundhara, Defect mediated mechanism in undoped, Cu and Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals for tailoring the band gap and magnetic properties, *RSC Adv.* 8 (2018) 41994–42008, <https://doi.org/10.1039/C8RA07287F>.
- [43] C. Jin, B. Liu, Z. Lei, J. Sun, Structure and photoluminescence of the TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 95, <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0790-x>.
- [44] J. Liu, X. Ma, L. Yang, X. Liu, A. Han, H. Lv, C. Zhang, S. Xu, In situ green oxidation synthesis of Ti<sup>3+</sup> and N self-doped SrTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light, *RSC Adv.* 8 (2018) 7142–7151, <https://doi.org/10.1039/C7RA13523H>.
- [45] L. Wang, T. Qi, J. Wang, S. Zhang, H. Xiao, Y. Ma, Uniform dispersion of cobalt nanoparticles over nonporous TiO<sub>2</sub> with low activation energy for magnesium sulfate recovery in a novel magnesia-based desulfurization process, *J. Hazard. Mater.* 342 (2018) 579–588, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.080>.
- [46] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32355, <https://doi.org/10.1038/srep32355>.
- [47] L. Xu, Q. Jiang, Z. Xiao, X. Li, J. Huo, S. Wang, L. Dai, Plasma-Engraved Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 5277–5281, <https://doi.org/10.1002/anie.201600687>.
- [48] C. Alex, S.Ch Sarma, S.C. Peter, N.S. John, Competing Effect of Co<sup>3+</sup> reducibility and oxygen-deficient defects toward high oxygen evolution activity in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Systems in Alkaline Medium, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 5439–5447, <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00297>.
- [49] J. Li, Z. Li, F. Ning, L. Zhou, R. Zhang, M. Shao, M. Wei, Ultrathin Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheet Arrays for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *ACS Omega* 3 (2018) 1675–1683, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01832>.
- [50] L. Zheng, H. Li, X. Xu, Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Mg-Co composite oxides hydrothermally prepared by using carbon sphere as template, *J. Fuel Chem. Technol.* 46 (2018) 569–577, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30024-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30024-0).
- [51] B. Choudhury, A. Choudhury, Luminescence characteristics of cobalt doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Lumin.* 132 (2012) 178–184, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.08.020>.
- [52] M. Hamadian, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, Sol-gel preparation and characterization of Co/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Application to the degradation of methyl orange, *J. Iran. Chem. Soc.* 7 (2010) S52–S58, <https://doi.org/10.1007/BF03246184>.
- [53] L. Collado, A. Reynal, F. Fresno, M. Barawi, C. Escudero, V. Perez-Dieste, J. M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O’Shea, Unravelling the effect of charge dynamics at the plasmonic metal/semiconductor interface for CO<sub>2</sub> photoreduction, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4986, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07397-2>.
- [54] Q. Chen, F. Ji, T. Liu, P. Yan, W. Guan, X. Xu, Synergistic effect of bifunctional Co-TiO<sub>2</sub> catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 57–65, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.024>.
- [55] Y. Qu, W. Zhou, H. Fu, Porous cobalt titanate nanorod: a new candidate for visible light-driven photocatalytic water oxidation, *ChemCatChem* 6 (2014) 265–270, <https://doi.org/10.1002/cctc.201300718>.
- [56] D.M. Tibaldi, L. Lajaunie, N. Rozman, A.P.F. Caetano, M.P. Seabra, A. Sever Skapin, R. Arenal, J.A. Labrincha, Impact of the absolute rutile fraction on TiO<sub>2</sub> visible-light absorption and visible-light-promoted photocatalytic activity, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 382 (2019), 111940, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111940>.
- [57] H. Song, G. Zhou, C. Wang, X. Jiang, C. Wu, T. Li, Synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> co-doped with nitrogen and cobalt(II), *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 747–758, <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0594-x>.
- [58] H. G. S. G. P. M.K. Shrivash, D. Kumar, Synthesis of chromium doped cobalt oxide (Cr:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles by co-precipitation method and enhanced photocatalytic properties in the visible region, *J. Mater. Sci. Eng.* 07 (2018), <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000419>.
- [59] L. Xiuhua, F. Yibei, Studies on the Structures and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Doped with Transition Metals, in: F. Marquis (Ed.), *Proc. 8th Pac. Rim Int. Congr. Adv. Mater. Process*, Springer International Publishing, Cham, 2013, pp. 295–305, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48764-9\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48764-9_37).
- [60] J.-J. Wang, Y.-H. Jing, T. Ouyang, Q. Zhang, C.-T. Chang, Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to energy products using Cu-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 and Co-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 under low energy irradiation, *Catal. Commun.* 59 (2015) 69–72, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.09.030>.
- [61] A. Olivo, E. Ghedini, M. Signoretto, M. Compagnoni, I. Rossetti, Liquid vs. Gas Phase CO<sub>2</sub> photoreduction process: which is the effect of the reaction medium? *Energies* 10 (2017) 1394, <https://doi.org/10.3390/en10091394>.
- [62] Scope and prospect of transition metal-based cocatalysts for visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution with graphitic carbon nitride, in: A. Kumar Singh, C. Das, A. Indra (Eds.), *Coord. Chem. Rev.*, 465, 2022, 214516, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214516>.
- [63] P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veavab, P. Tontiwachwuthikul, Photocatalytic process for CO<sub>2</sub> emission reduction from industrial flue gas streams, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2558–2568, <https://doi.org/10.1021/ie0505763>.
- [64] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Transition metal oxide based TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced CO<sub>2</sub> photoreduction, *Appl. Catal. Gen.* 502 (2015) 114–121, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.007>.
- [65] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, Efficient H<sub>2</sub> production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO<sub>2</sub> multilayer thin film photocatalyst, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 6519–6528, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.028>.
- [66] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.-M. Herrmann, Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO<sub>2</sub> colloids: naked and with the lattice doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> Cations, *Langmuir* 10 (1994) 643–652, <https://doi.org/10.1021/la00015a010>.
- [67] A. Olivo, W.A. Thompson, E.R.B. Bay, E. Ghedini, F. Menegazzo, M. Maroto-Valer, M. Signoretto, Investigation of process parameters assessment via design of experiments for CO<sub>2</sub> photoreduction in two photoreactors, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 36 (2020) 25–32, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.009>.
- [68] J.-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 461–468, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.
- [69] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1997, p. 1118. ISBN 978-0-08-037941-8.
- [70] G.M. Kale, S.S. Pandit, K.T. Jacob, Thermodynamics of Cobalt (II, III) Oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): evidence of phase transition, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 29 (1988) 125–132, <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.29.125>.
- [71] Y. Vieira, K. da Boit Martinello, T.H. Ribeiro, J.P. Silveira, J.S. Salla, L.F.O. Silva, E. L. Foletto, G.L. Dotto, Photo-assisted degradation of organic pollutant by CuFeS<sub>2</sub>

- powder in RGB-LED reactors: A comprehensive study of band gap values and the relation between wavelength and electron-hole recombination, *Adv. Powder Technol.* 33 (2022), 103368, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.11.020>.
- [72] J. Qiu, G. Zeng, M. Ge, S. Arab, M. Mecklenburg, B. Hou, C. Shen, A.V. Benderskii, S.B. Cronin, Correlation of Ti3+ states with photocatalytic enhancement in TiO<sub>2</sub>-passivated p-GaAs, *J. Catal.* 337 (2016) 133–137, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.002>.
- [73] M.T. Greiner, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides, *Nat. Mater.* 11 (2012) 76–81, <https://doi.org/10.1038/nmat3159>.
- [74] Y. Ji, Y. Luo, Theoretical study on the mechanism of photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> on the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface, *ACS Catal.* 6 (2016) 2018–2025. (<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02694>).