

Impacto do Método de Síntese nas Propriedades e Atividade Catalítica de Catalisadores Ni/CeO₂-Al₂O₃ na Hidrogenação de CO₂

Dayanne dos Santos Santos^{1*}, Caroline Pereira Roldão¹, Marcos Alexandre Gelesky¹, Henrique Poltronieri Pacheco² e Vanessa Bongalhardo Mortola¹.

¹Universidade Federal de Rio Grande, Escola de Química e Alimentos. *E-mail: dayannesantos1096@gmail.com

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química/COPPE.

Resumo/Abstract

RESUMO - O aumento nas emissões de dióxido de carbono (CO₂) impulsiona a busca por alternativas sustentáveis, como a hidrogenação catalítica para a produção de metanol. Este trabalho investiga a influência dos métodos de síntese, sol-gel e impregnação com excesso de solução, na preparação de catalisadores Ni/CeO₂-Al₂O₃ contendo 20% de níquel (Ni) e 12% de óxido de cério (CeO₂). Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS), Fisissorção de Nitrogênio (N₂), Redução a Temperatura Programada com H₂ (TPR-H₂) e Quimissorção de Monóxido de Carbono (CO). O catalisador preparado via sol-gel (Ni-SG) apresentou maior área específica, melhor dispersão dos componentes e interação metal-suporte mais forte, resultando em maior eficiência catalítica e maior *turnover number* (TON) na hidrogenação de CO₂ para metanol. A comparação entre os métodos de síntese evidencia que a estrutura e a performance dos catalisadores são fortemente impactadas pela rota de preparação adotada, sendo o método sol-gel uma alternativa promissora para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.

Palavras-chave: Hidrogenação de CO₂, Catalisadores de Ni, Sol-gel, Impregnação, Metanol.

ABSTRACT - The increase in carbon dioxide (CO₂) emissions drives the search for sustainable alternatives, such as catalytic hydrogenation for methanol production. This work investigates the influence of synthesis methods, sol-gel and excess solution impregnation, on the preparation of Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts containing 20% nickel (Ni) and 12% cerium oxide (CeO₂). The materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), Nitrogen (N₂) Physisorption, Temperature-Programmed Reduction with H₂ (TPR-H₂), and Carbon Monoxide (CO) Chemisorption. The catalyst prepared via sol-gel method (Ni-SG) showed higher specific surface area, better component dispersion, and stronger metal-support interaction, resulting in greater catalytic efficiency and higher turnover number (TON) in CO₂ hydrogenation to methanol. The comparison between the synthesis methods shows that the structure and performance of the catalysts are strongly impacted by the adopted preparation route, with the sol-gel method being a promising alternative for the development of more efficient catalysts.

Keywords: CO₂ hydrogenation, Ni catalysts, Sol-gel, Impregnation, Methanol.

Introdução

O aumento significativo das emissões de CO₂, impulsionado principalmente pela queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural, constitui uma das principais causas das mudanças climáticas globais (1). Em 2023, segundo o Relatório sobre a Lacuna de Emissões do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), as emissões globais de gases de efeito estufa atingiram 57,1 Gt de CO₂, evidenciando a urgência no desenvolvimento de estratégias para mitigar esses impactos (2). Entre as abordagens mais promissoras está a conversão catalítica do CO₂ em compostos de maior valor agregado, como o metanol (CH₃OH), que possui ampla aplicação como combustível, solvente industrial e matéria-prima para a produção de importantes insumos químicos, como formaldeído e ácido acético (3-5). Entretanto, a conversão

do CO₂ enfrenta desafios significativos devido à sua elevada estabilidade termodinâmica, demandando catalisadores altamente eficientes para viabilizar essa transformação (6). Embora catalisadores baseados em metais nobres, como rutênio e paládio, demonstrem excelente desempenho, seu alto custo restringe a aplicação em larga escala, especialmente em processos industriais (7). Dessa forma, catalisadores à base de Ni vêm sendo amplamente investigados, devido ao seu menor custo, boa atividade catalítica e versatilidade. Ainda assim, problemas como a formação de coque e a desativação dos catalisadores permanecem obstáculos consideráveis à sua utilização prolongada (8). A escolha adequada do suporte catalítico é fundamental para contornar essas limitações, pois influencia diretamente a dispersão das fases metálicas, a resistência à sinterização e a estabilidade térmica dos catalisadores.

Nesse contexto, a combinação de alumina (Al_2O_3), conhecida por sua alta área específica e resistência térmica, com CeO_2 , um material com excelente capacidade redox e capacidade de armazenamento de oxigênio (9), constitui uma estratégia eficaz para promover interações favoráveis com as partículas de Ni, melhorando tanto a atividade quanto a estabilidade dos catalisadores (10). Considerando esses fatores, a metodologia de síntese adotada na preparação dos catalisadores exerce um papel fundamental na definição de suas propriedades finais. Técnicas como impregnação e sol-gel proporcionam diferentes níveis de controle sobre a distribuição dos componentes, a formação de estruturas heterogêneas e a interação entre o metal e o suporte (11). Estratégias como a impregnação direta ou sequencial são amplamente utilizadas, porém, muitas vezes resultam em heterogeneidades estruturais e baixa dispersão das fases ativas. Em contraste, a técnica sol-gel destaca-se por favorecer uma distribuição mais homogênea dos metais e um controle mais preciso da morfologia do material (11). Neste trabalho, investiga-se a influência dos métodos de síntese sol-gel e impregnação com excesso de solução na preparação de catalisadores $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo 20% de Ni e 12% de CeO_2 , visando a aplicação na hidrogenação de CO_2 para produção de metanol.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Catalisadores contendo 20% de Ni e 12% de CeO_2 foram preparados por sol-gel (Ni-SG) e impregnação com excesso de solução. O Ni-SG foi obtido pela incorporação simultânea dos precursores de alumínio (Al), Ce e Ni via sol-gel. Os catalisadores Ni-IS e Ni-ID foram preparados por impregnação sequencial e direta, respectivamente, sobre suportes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. O suporte de Al_2O_3 foi sintetizado pela hidrólise de 0,1035 mol de tri-sec-butoxido de Al em 3,25 mol de etanol e 1,47 mol de água destilada, sob agitação e refluxo por 1 h. Após a adição de 25 mL de ácido nítrico (0,109 mol/L), o sistema foi mantido a $\sim 60^\circ\text{C}$ por 14 h. O gel foi seco à temperatura ambiente por 48 h, macerado, peneirado e calcinado a 500°C por 4 h em ar sintético. O suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtido de forma similar, com adição de nitrato de Ce ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O Ni-SG foi preparado pela incorporação simultânea dos precursores de Al, Ce e Ni, seguindo as mesmas condições. A matriz $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi preparada por impregnação do precursor de Ce dissolvido em 25 mL de etanol, com evaporação em evaporador rotativo (90 RPM, 80°C , 4 h), secagem a 80°C por 12 h e calcinação a 500°C por 4 h. A impregnação do Ni foi feita com solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo o precursor de Ni impregnado sobre $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ni-IS) ou sobre $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni-ID), com as mesmas etapas de evaporação, secagem e calcinação.

Caracterização

Difratogramas de raios X foram obtidos em um Rigaku Miniflex II, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), entre 5° e 90° (passo de $0,05^\circ$, 1 s/ponto) para identificar fases cristalinas e estimar o tamanho médio dos cristalitos, utilizando a equação de Debye-Scherrer. A identificação das fases foi feita com base no banco *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A morfologia e distribuição elementar dos catalisadores foram analisadas por MEV-EDS (JEOL JSM 6610 LV, 10–20 kV), com amostras recobertas por ouro e análise de 1500 s. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N_2 a -196°C (Micromeritics Gemini 2390A), com desgasificação a 200°C , utilizando os métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret-Joyner-Halenda (BJH) para área específica e porosidade, respectivamente. A análise de TPR- H_2 foi realizada em reator de quartzo com forno controlado por PID, para identificar espécies redutíveis e a temperatura de redução do NiO_x a Ni^0 , com pré-tratamento em Ar e redução com 10% H_2/Ar até 1000°C , monitorando o consumo de H_2 por Detector de Condutividade Térmica (TCD). A densidade do sítio metálico foi estimada por quimissorção de CO, com redução prévia de H_2 (500°C , 4 h) e adsorção de 4,3% CO/He a 35°C ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), com posterior monitoramento do sinal $m/z = 28$ por espectrometria de massas (Pfeiffer QME 220).

Avaliação Catalítica

A ativação dos catalisadores foi realizada para converter o óxido de níquel (NiO) em Ni^0 , segundo resultados de TPR. Foram utilizados 400 mg de catalisador, que passaram por pré-tratamento a 150°C por 30 min em N_2 (30 mL/min) para remoção de impurezas, seguidos de redução em H_2 (30 mL/min), aquecendo a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 500°C , mantido por 4 h. A atividade catalítica na hidrogenação de CO_2 foi avaliada em reator batelada (Parr 4848B) com 400 mg de catalisador em 100 mL de etanol. Após purga com CO_2 , o sistema foi aquecido a 230°C e pressurizado com CO_2/H_2 (1:3) até 35 bar. Amostras líquidas foram coletadas nos intervalos de 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h e 4 h, sendo analisadas por cromatografia gasosa (GC), utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC-2014, equipado com Detector de Ionização de Chama (FID) e uma coluna capilar RTX-5 ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$). O *turnover number* (TON) para a formação de metanol foi determinado conforme a Equação 1.

$$\text{TON} = \frac{\text{número de mols de metanol formado}}{\text{número de mols de Ni exposto}} \quad (1)$$

Resultados e Discussão

Análises Estruturais

A Figura 1 ilustra os difratogramas dos catalisadores. Os picos observados em $2\theta \approx 28^\circ$, 33° , 47° , 56° e 79° confirmaram a presença de CeO_2 , e em $2\theta \approx 37^\circ$, 43° , 63° , 75° e 79° , a presença de NiO . O catalisador Ni-IS apresentou cristalinidade bem definida, com tamanhos de cristalitos de 13,3 nm (NiO) e 6,3 nm (CeO_2), indicando boa dispersão na alumina. O Ni-ID teve picos mais intensos e estreitos, com tamanhos maiores de cristalitos (34,5 nm de NiO e 13 nm de CeO_2), sugerindo menor dispersão (12). O Ni-SG mostrou picos mais alargados, sugerindo alta dispersão ou fase amorfa devido à forte interação entre os óxidos e o suporte (13). Para o catalisador Ni-SG, os tamanhos de cristalitos não puderam ser estimados, reforçando a hipótese de alta dispersão e forte interação entre os componentes estruturais.

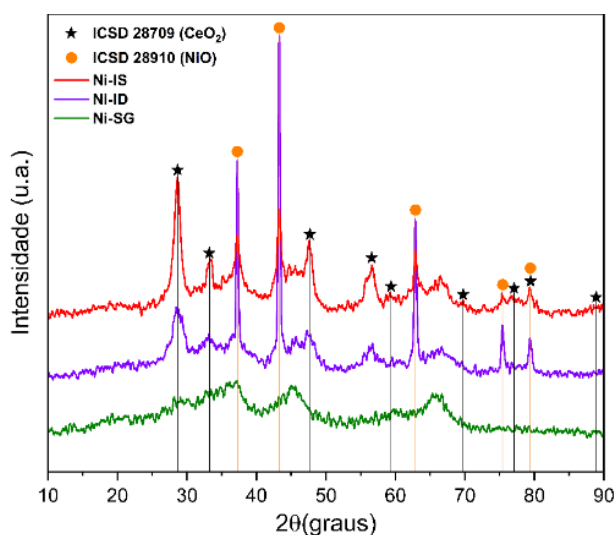


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores. As posições angulares de referência do ICSD para NiO e CeO_2 estão indicadas para fins comparativos.

Análises Morfológicas

As micrografias obtidas (Figura 2) revelam variações morfológicas distintas associadas aos diferentes métodos de síntese. O catalisador Ni-IS apresenta grandes aglomerados e distribuição irregular das partículas, sugerindo baixa dispersão dos precursores, possivelmente devido à deposição sucessiva de óxidos. O Ni-ID, por sua vez, exibe uma superfície mais uniforme, com partículas menores e melhor distribuídas. Já o catalisador Ni-SG apresenta uma morfologia mais homogênea entre as amostras, com textura compacta e ausência de aglomerados visíveis, indicando uma integração mais eficiente dos precursores à matriz (14). Essas observações evidenciam diferenças significativas nas propriedades estruturais dos catalisadores.

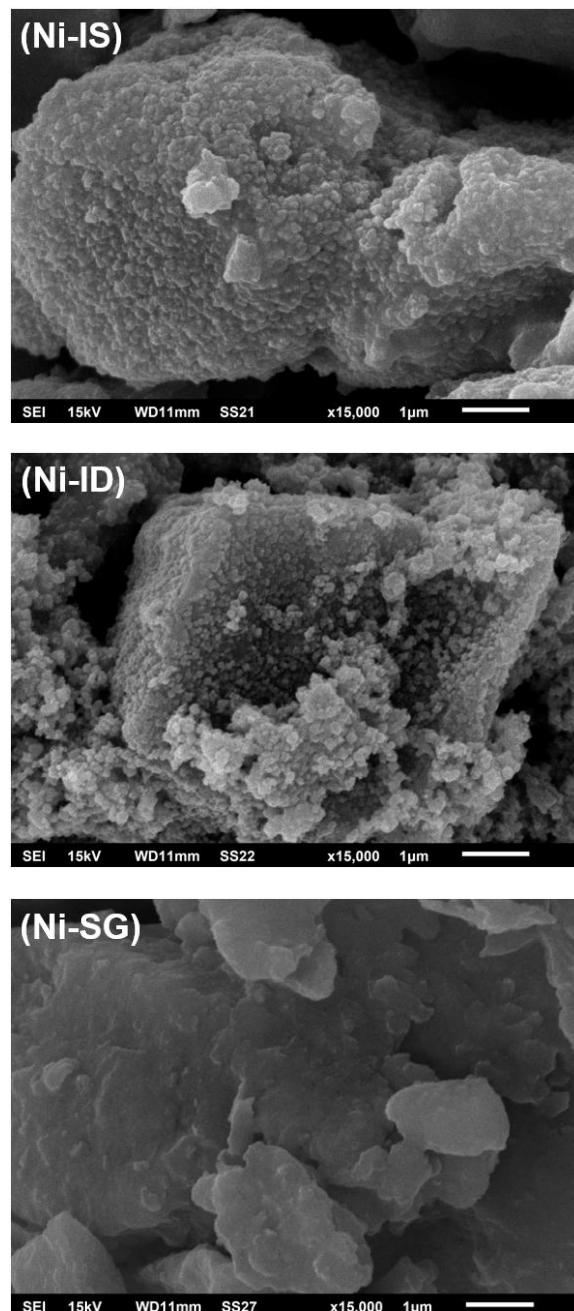


Figura 2. Micrografias obtidas dos catalisadores.

A análise por EDS (Figura 3) confirmou a presença de Ni, Ce e Al em todas as amostras, com diferenças na distribuição dos elementos. A amostra Ni-SG, obtida por sol-gel, mostrou a distribuição mais homogênea, devido à incorporação simultânea dos componentes. Já nos catalisadores por impregnação (Ni-IS e Ni-ID), houve menor uniformidade, especialmente no Ni-ID, com indícios de aglomerados de Ni. O Al foi distribuído de forma mais uniforme nas amostras Ni-IS e Ni-SG, enquanto o Ce apresentou boa distribuição em todas as amostras.

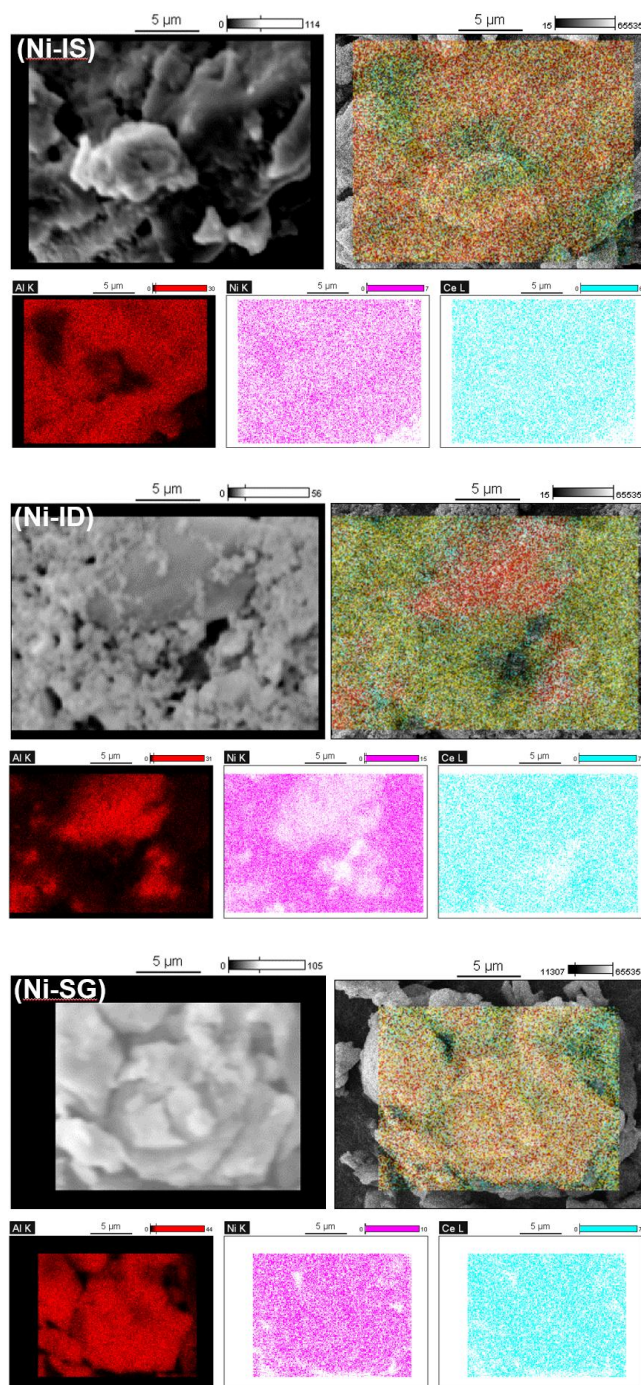


Figura 3. Mapeamento elemental para as amostras Ni-IS, Ni-ID e Ni-SG. Elementos: Al (vermelho) Ni (rosa) e Ce (azul).

Propriedades Texturais

Conforme apresentado na Tabela 1, o catalisador Ni-SG exibiu maior área específica (S_{BET}) em relação aos catalisadores impregnados, reflexo do método sol-gel. As micrografias (Figura 2) sugerem que, nos materiais Ni-IS e Ni-ID, a migração e aglomeração de óxidos na superfície comprometeram a área e acessibilidade aos poros (15). No

Ni-SG, a estrutura sol-gel favoreceu uma dispersão mais homogênea dos óxidos, mantendo a textura e porosidade do material.

Tabela 1. Valores de área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_{poro}) obtidos para os três catalisadores.

Catalisador	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_{poro} (nm)
Ni-IS	121	0,21	7
Ni-ID	113	0,14	5
Ni-SG	189	0,19	4

Comportamento Redutivo dos Catalisadores

Na Figura 4, os perfis de TPR com deconvolução mostram múltiplos eventos de redução, característicos de sistemas complexos. Interações mais fortes entre óxidos e suporte, conforme o método de síntese, deslocam os picos para temperaturas mais altas (16). Essa análise complementa o DRX ao revelar espécies altamente dispersas.

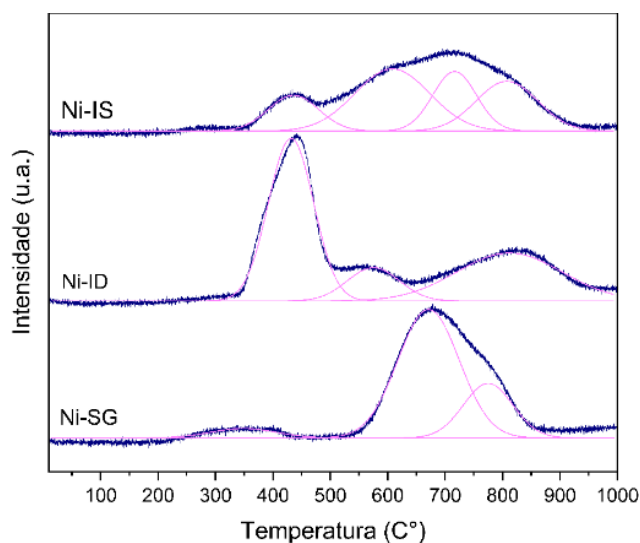


Figura 4. Perfis individuais dos catalisadores, com os respectivos picos obtidos por deconvolução das bandas sobrepostas.

Segundo a literatura, os perfis de redução de espécies químicas ocorrem em faixas específicas de temperatura, conforme evidenciado por análises de TPR (17). Nos catalisadores estudados, foram observados picos de redução abaixo de $500^\circ C$, atribuídos à redução de Ni^{2+} para Ni^0 em espécies Ni- α , associadas à redução superficial de Ni fracamente interagente com o suporte (18). O catalisador Ni-ID apresentou o pico mais intenso nessa faixa, sugerindo maior quantidade de Ni disperso e com baixa interação com o suporte. Por outro lado, o Ni-SG exibiu um pico menos

intenso e deslocado para temperaturas mais baixas, indicando maior dispersão do metal.

O perfil do Ni-IS apresentou uma ampla faixa de redução entre 450°C e 814°C, incluindo a redução de CeO₂ entre 450°C e 600°C, e de espécies Ni-β₂ e Ni-γ acima de 600°C. Essas espécies estão associadas a estruturas do tipo NiO-AlO_x em monocamada bidimensional e espinélio desordenado, respectivamente (18). O Ni-ID também apresentou redução superficial de CeO₂ entre 460°C e 570°C, além de eventos a temperaturas mais altas, atribuíveis a espécies de Ni confinadas. O Ni-SG mostrou um amplo pico de redução entre 500°C e 665°C, relacionado à redução de Ce⁴⁺ (19), e um ombro entre 620°C e 760°C, associado a espécies Ni-β₂. A Tabela 2 compara os consumos de H₂ experimentais e teóricos. Os catalisadores Ni-IS e Ni-SG consumiram menos H₂ do que o valor teórico, indicando menor grau de redução inicial, enquanto o Ni-ID apresentou consumo mais próximo ao valor esperado.

Tabela 2. Consumo de hidrogênio (TPR-H₂) até 500°C dos catalisadores.

Catalisador	Consumo experimental H ₂ (mmol.g ⁻¹)	Consumo teórico H ₂ (mmol.g ⁻¹)	Grau de Redução (%)
Ni-IS	0,034	0,272	12,5
Ni-ID	0,171	0,269	63,5
Ni-SG	0,029	0,263	11

Sítios Metálicos por Quimissorção de CO

A Tabela 3 mostra que a quantidade de CO quimissorvido segue a ordem Ni-ID > Ni-IS > Ni-SG, refletindo a influência do método de síntese na dispersão metálica. A maior capacidade de quimissorção do Ni-ID está associada à elevada redução de espécies Ni²⁺ fracamente interagentes (TPR < 500°C). Embora o Ni-SG apresente maior área específica, sua forte interação metal-suporte e a inserção de sítios em regiões menos acessíveis reduzem a adsorção de CO. Assim, a exposição de sítios ativos depende mais da interação e acessibilidade do que da área específica.

Tabela 3. Quantidade de CO quimissorvido por grama de catalisador e por metro quadrado de área específica.

Catalisador	CO quimissorvido	
	(μmol.g ⁻¹)	(μmol.m ⁻²)
Ni-IS	125	1,03
Ni-ID	158	1,40
Ni-SG	107	0,56

Comportamento Cinético dos Catalisadores

A Figura 5 mostra a variação do TON em função do tempo de reação em sistema operado em batelada, com amostras coletadas em intervalos regulares para monitoramento da atividade catalítica. Os perfis de TON indicam um comportamento típico de sistemas com intermediários: o TON aumentou inicialmente, atingiu um valor máximo e depois diminuiu. Esse padrão sugere um mecanismo cinético envolvendo reações consecutivas (A → B → C), onde o intermediário B é formado a partir de CO₂ ou H₂ adsorvidos e, subsequentemente, convertido em metanol. A presença de picos adicionais nos cromatogramas indica a formação de subprodutos ou intermediários não quantificados, reforçando a hipótese de um mecanismo multietapa.

A comparação entre os catalisadores revelou diferenças significativas no desempenho, com base na integração da área sob a curva de formação de metanol. O catalisador Ni-SG apresentou o maior rendimento acumulado (TON = 934), seguido pelos materiais Ni-IS (TON = 786) e Ni-ID (TON = 481). Esses resultados evidenciam o impacto do método de síntese na atividade catalítica, refletindo na disponibilidade, estabilidade e reatividade dos sítios ativos. A análise da evolução do TON ao longo do tempo fornece informações importantes sobre os mecanismos dos catalisadores, destacando a importância da modulação estrutural para otimizar a conversão de CO₂ a metanol.

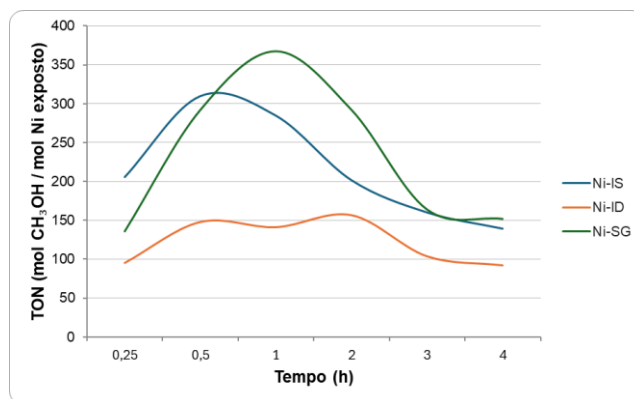


Figura 5. Comparação dos perfis de TON ao longo do tempo de reação para os catalisadores Ni-IS, Ni-ID e Ni-SG sob regime de batelada.

As técnicas de caracterização evidenciaram propriedades importantes que podem ser relacionadas à melhor performance catalítica do Ni-SG. O difratograma de raios X (Figura 1) apresentou picos mais alargados, sugerindo alta dispersão e formação de estruturas parcialmente amorfas. As imagens de MEV e mapeamentos EDS (Figuras 2 e 3) confirmaram morfologia homogênea e boa distribuição de Ni, Ce e Al. Texturalmente, o Ni-SG apresentou maior área específica (Tabela 1), ainda que com menor quimissorção

de CO por m² (Tabela 3), sugerindo sítios de alta eficiência intrínseca. Os perfis de TPR (Figura 4) revelaram redução em temperaturas elevadas, compatíveis com forte interação metal-suporte. Assim, o desempenho superior do Ni-SG resulta da combinação entre alta dispersão metálica e forte interação metal-suporte, fatores influenciados diretamente pelo método de preparação.

Conclusões

Este estudo evidenciou a influência do método de síntese nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico de materiais Ni/CeO₂-Al₂O₃ para a hidrogenação de CO₂. O catalisador preparado pelo método sol-gel apresentou características superiores, como maior área específica, dispersão homogênea dos componentes e forte interação entre o Ni e o suporte, fatores que favoreceram a estabilidade da fase ativa e resultaram em maior eficiência na conversão de CO₂ em metanol. Em contrapartida, os catalisadores preparados por impregnação, apesar de apresentarem atividade, sofreram com menor dispersão metálica e formação de partículas maiores de NiO, o que comprometeu o desempenho catalítico. Esses resultados ressaltam que a escolha adequada do método de preparação é crucial para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes em reações de conversão de CO₂, especialmente para a produção de produtos de alto valor agregado como o metanol. A utilização do método sol-gel surge, assim, como uma abordagem promissora para a engenharia de materiais catalíticos, abrindo novas perspectivas para aplicações em processos sustentáveis de captura e utilização de carbono (CCU).

Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

1. S. Saeidi; S. Najari; V. Hessel; K. Wilson; F. J. Keil; P. Concepción; S. L. Suib; A. E. Rodrigues, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, 85, 100905.
2. United Nations Environment Programme, *Emissions Gap Report 2024*, Nairobi, 2024, 978-92-807-4185-8.
3. A. Saravanan; D. V. N. Vo; S. Jeevanantham; V. Bhuvaneswari; V. A. Narayanan; P. Yaashikaa; S. Swetha; B. A. Reshma, *Chem. Eng. Sci.* **2021**, 236, 116515.
4. E. Pawelczyk; N. Lukasik; I. Wysocka; A. Rogala; J. Gębicki, *Energies* **2022**, 15, 4964.
5. I. U. Din; M. Usman; S. Khan; A. Helal; M. A. Alotaibi; A. I. Alharthi; G. Centi, *J. CO₂ Util.* **2021**, 43, 101361.
6. U. J. Etim; C. Zhang; Z. Zhong, *Nanomaterials* **2021**, 11, 3265.
7. S. Dang; *et al.*, *Catal. Today* **2019**, 330, 61–75.
8. L. F. Rasteiro, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Paulo, 2022.
9. L. Fan; J. Zhang; K. Ma; Y. Zhang; Y. M. Hu; L. Kong; A. P. Jia; *et al.*, *J. Catal.* **2021**, 397, 116–127.
10. S. Saravanan; A. Godwin; V. Vijayan; M. Loganathan; S. Baskar, *Int. J. Mech. Eng. Technol.* **2019**, 10 (10), 97–106.
11. T. J. Monene; M. N. Cele, *Appl. Catal. O: Open* **2024**, 197, 207019.
12. W. Gac; I. Kuźniarska-Biernacka; M. Rutkowska; K. A. Tarach; M. Zawadzki, *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 631, 157542.
13. M. R. B. Pirshahid; M. Asadi; M. Najafabadi; M. Vaezi; A. Z. Moghaddam; Y. Sarrafi, *J. Energy Inst.* **2023**, 110, 101361.
14. B. B. Cazula; R. O. Fonseca; F. B. Noronha; H. J. Alves, *Rev. Mater.* **2021**, 26 (2).
15. B. Abdullah; N. A. A. Ghani; D.-V. N. Vo, *J. Clean. Prod.* **2017**, 162, 170–185.
16. R. C. V. R. Oliveira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2023.
17. S. Wang; G. Q. (Max) Lu, *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**, 19 (3–4), 267–277.
18. I. Luisetto; S. Tuti; C. Battocchio; S. Lo Mastro; A. Sodo, *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 500, 12–22.
19. S. Tada; H. Nagase; N. Fujiwara; R. Kikuchi, *Energy Fuels* **2021**, 35 (6), 5241–5251.