

Efeito do CeO₂ convencional e nanoestruturado como suporte para catalisadores à base de ferro e cobalto na hidrogenação direta de CO₂ para hidrocarbonetos líquidos

Hugo C. Reis², Karla L. Viçoso¹, Odivaldo C. Alves⁴, Marcelo E. H. Maia da Costa⁵, Aryane A. Marciniak², Claudio J. A. Mota^{1,2,3*}

*cmota@iq.ufrj.br

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Av Athos da Silveira Ramos 149, CT Bl A, 21949-909 Rio de Janeiro, Brasil

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Av Athos da Silveira Ramos 149, CT Bl E, 21949-909 Rio de Janeiro, Brasil

³INCT Energia e Ambiente, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil

⁴Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Outeiro São João Batista, 24020-141, Niterói, Brazil

⁵ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, Marquês de São Vicente, 22451-900, Rio de Janeiro, Brazil.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este estudo avalia catalisadores bimetálicos à base de Fe e Co, promovidos com Na e suportados em CeO₂ sintetizado pelos métodos de precipitação e tratamento hidrotérmico. Os catalisadores foram caracterizados por BET, XRD, XPS, EPR, HR-TEM, H₂-TPR e DRIFTS in situ, e posteriormente testados a 350 °C e 40 bar na hidrogenação direta de CO₂ para hidrocarbonetos. O catalisador FeNa/CeO₂-P, preparado por impregnação de Fe e Na sobre suporte de CeO₂ precipitado, apresentou a maior conversão de CO₂ e seletividade para hidrocarbonetos C₅⁺. Em contraste, os catalisadores suportados em CeO₂ preparado por síntese hidrotérmica apresentaram a mesma conversão de CO₂, mas foram mais seletivos para metano. Os catalisadores à base de Co também favoreceram a formação de CH₄. Medidas de infravermelho in situ indicaram que os catalisadores suportados em CeO₂-P apresentaram formação de intermediários de carbonato bidentado, essenciais para a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, enquanto os catalisadores suportados em CeO₂-HT apresentaram partículas metálicas maiores e de forma poliédrica, favorecendo a formação de metano, ressaltando a importância de suportes otimizados.

ABSTRACT - Catalysts This study evaluates bimetallic Fe and Co-based catalysts, promoted with Na, and supported on CeO₂ synthesized by precipitation and hydrothermal methods. The catalysts were characterized by BET, XRD, XPS, EPR, HR-TEM, H₂-TPR, and in situ DRIFTS, and then tested at 350 °C and 40 bar in the direct CO₂ hydrogenation to hydrocarbons. The FeNa/CeO₂-P, prepared by the impregnation of Fe and Na over precipitated CeO₂ support, showed the highest CO₂ conversion and selectivity to C₅⁺ hydrocarbons. In contrast, the catalysts supported on CeO₂ prepared by hydrothermal synthesis showed the same CO₂ conversion but were more selective to methane. Co-based catalysts favored CH₄ formation too. In situ infrared measurements indicated that the catalysts supported on CeO₂-P showed the formation of bidentate carbonate intermediates, essential for long-chain hydrocarbon formation, whereas the catalysts supported on CeO₂-HT presented larger metallic particles and polyhedral shape, favoring the formation of methane, underscoring the importance of optimized supports.

Introdução

O aquecimento global, impulsionado pelas crescentes emissões de gases de efeito estufa como o CO₂, é um dos maiores desafios ambientais atuais [1,2]. Estratégias para captura e conversão de CO₂ vêm sendo amplamente exploradas como forma de mitigar esses impactos [3,4]. A reação reversa de deslocamento de água (RWGS) permite converter CO₂ em CO [5], que pode ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch (FTS) para produzir hidrocarbonetos, incluindo combustíveis líquidos [6]. Com os avanços na

produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, a hidrogenação do CO₂ tornou-se uma rota sustentável rumo à neutralidade de carbono [7].

Apesar do potencial, a hidrogenação direta do CO₂ enfrenta desafios de seletividade na formação de hidrocarbonetos de cadeia longa (C₂⁺), devido à baixa concentração de intermediários de CO e à alta razão H/C na superfície catalítica, que favorece a formação de metano [4,8]. A otimização de condições reacionais e o uso de catalisadores bifuncionais que promovam simultaneamente RWGS e FTS

são essenciais para melhorar a eficiência do processo [7,9–10]. A rota direta é considerada mais econômica e sustentável por envolver menos etapas químicas e menor consumo energético [11].

Catalisadores à base de ferro e cobalto são amplamente utilizados na FTS por sua capacidade de dissociar CO e promover o crescimento de cadeias carbônicas [12]. O desempenho desses catalisadores pode ser otimizado com promotores como Na, K e Mo [4]. O CeO₂ tem ganhado destaque como suporte catalítico devido à sua capacidade de armazenar/liberar oxigênio, melhorar a dispersão dos metais ativos e favorecer a ativação do CO₂ e do H₂ [13–14]. Além disso, oferece estabilidade térmica e resistência à sinterização, especialmente quando combinado com promotores alcalinos [15–13]. No entanto, ainda há lacunas na compreensão do papel do CeO₂ na hidrogenação direta de CO₂, e este estudo busca investigar como o tamanho de partícula e a presença de vacâncias de oxigênio no CeO₂ afetam o desempenho de catalisadores de Fe e Co promovidos com Na e K.

Experimental

O CeO₂-P foi sintetizado a partir do nitrato de cério amoniacal [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆], por meio de precipitação com solução de NH₄OH, após a precipitação o material passou por uma secagem a 100 °C e posteriormente foi calcinado a 500 °C por 4 horas. Para obter o CeO₂ nanoestruturado, denominado CeO₂-HT, o precursor foi tratado inicialmente com NaOH 6 M. A suspensão resultante foi então submetida a um tratamento hidrotérmico a 180 °C por 24 horas em uma autoclave, conforme descrito na literatura [3]. O sólido obtido foi lavado até alcançar um pH neutro, seco em estufa a cerca de 100 °C e calcinado a 500 °C por 4 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os catalisadores suportados foram preparados por impregnação úmida dos suportes de CeO₂ calcinados com as quantidades desejadas dos respectivos nitratos metálicos. Foram produzidos oito catalisadores contendo Fe, Co e uma combinação dos dois metais sobre os dois suportes, além de catalisadores contendo sódio e potássio como promotor, obteve-se então os seguintes catalisadores: FeCo/CeO₂-P, FeCoNa/CeO₂-P, CoNa/CeO₂-P, FeNa/CeO₂-P, FeK/CeO₂-P, FeCoNa/CeO₂-HT, CoNa/CeO₂-HT e FeNa/CeO₂-HT.

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas, como Propriedades texturais (BET) redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR- H₂), difração de raios X (DRX), espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) microscopia eletrônica de transmissão (MET-HR). Essas análises fornecem informações cruciais sobre propriedades físicas e químicas dos catalisadores, ajudando na otimização de processos catalíticos industriais. Os testes catalíticos foram conduzidos em uma unidade PID de fluxo contínuo com leito fixo de catalisador. Inicialmente, os catalisadores foram reduzidos a 400 °C por 900 minutos, na presença de 10% de H₂ em N₂ (40 mL/min⁻¹). As reações foram

estudadas ao passar uma mistura de H₂/CO₂ (3:1 molar) a 350 °C e 40 bar. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em linha, sendo a conversão de CO₂ e a seletividade para CO obtidas através de um detector de condutividade térmica, enquanto a distribuição de hidrocarbonetos foi determinada a partir de dados de um detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de DRX apresentados na Figura 1 dos catalisadores mostraram picos característicos da estrutura cúbica de fluorita da céria, onde observou-se também que os dois tipos de CeO₂ apresentaram a mesma estrutura (JCPDS n° 34-0394). A menor intensidade dos picos do suporte CeO₂-HT em relação ao CeO₂-P sugere perda parcial da cristalinidade. A largura similar dos picos indica tamanho de partícula comparável. Após impregnação, surgem picos adicionais de óxidos de ferro e cobalto (JCPDS n° 74-2120; PDF n° 33-0664). A ausência de picos dos metais alcalinos é atribuída à sua baixa concentração ou boa dispersão.

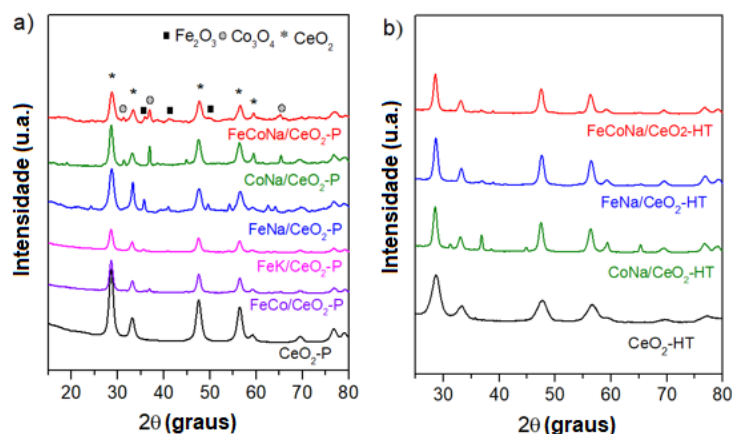


Figura 1. Difratogramas de Raio-X dos suportes a) CeO₂-P, b) CeO₂-HT e dos catalisadores impregnados nos respectivos suportes

Os perfis de TPR dos catalisadores (Figura 2) mostraram comportamento complexo devido à presença de múltiplos metais, dificultando a distinção dos picos de redução. Ambos os suportes CeO₂ exibiram pico em ~500 °C, relacionado à redução do oxigênio superficial e formação de vacâncias [16]. Catalisadores com Co apresentaram picos em ~350 °C e ~460 °C enquanto os com Fe mostraram pico em ~412 °C. Não foram observados picos de redução associados aos metais alcalinos, uma vez que seus potenciais de redução são substancialmente superiores aos do ferro, cobalto e cério. Os potenciais de redução calculados a partir de um eletrodo de hidrogênio são: Na⁺ + e⁻ → Na (-2,71 V), K⁺ + e⁻ → K (-2,92 V), e Fe³⁺ + e⁻ → Fe²⁺ (+0,77 V) [17]. Catalisadores com CeO₂-HT indicaram

maior concentração de sítios ativos pela maior área superficial.

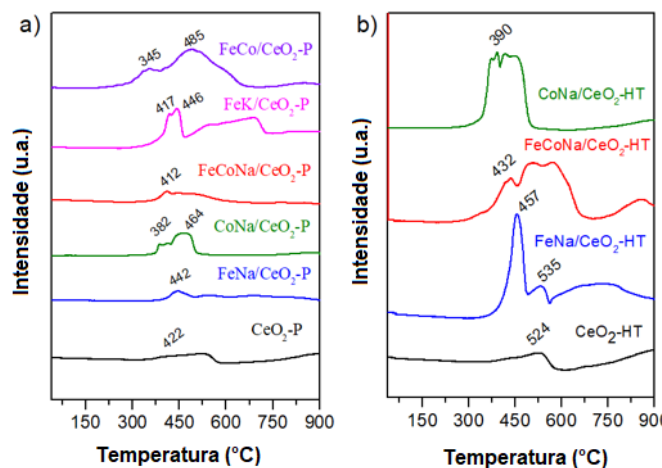


Figura 2. Perfis de TPR-H₂ dos metais suportados em a) CeO₂-P e b) CeO₂-HT.

Os espectros de EPR exibidos na Figura 3 revelaram sinal intenso em $g = 1,96$ para o CeO₂-HT, indicando maior concentração de espécies Ce³⁺ [16], enquanto o CeO₂-P apresentou esse sinal com menor intensidade. Ambos mostraram sinal em $g = 2,02$, associado a vacâncias de oxigênio (Ov). A análise dos parâmetros de ajuste revelou que o CeO₂-HT possui o dobro da área de vacâncias em relação ao CeO₂-P. Isso indica maior quantidade de Ov no CeO₂-HT, o que pode influenciar a atividade catalítica. A técnica avalia tanto superfície quanto volume da amostra.

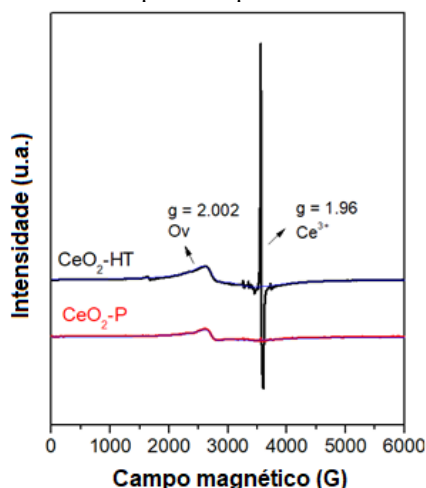


Figura 3. Espectros de EPR dos suportes de CeO₂

Medições de DRIFTS in situ observadas na Figura 4 a) e b) identificaram bandas associadas a CO₂ fisissorvido (2350 cm⁻¹), formiato bidentado HCOO* (1632 e 3620 cm⁻¹) e carbonato bidentado b-*CO₃ (1316 cm⁻¹). Catalisadores suportados em CeO₂-P, especialmente os

contendo ferro, apresentaram bandas mais intensas de HCOO* e b-*CO₃ que os suportados em CeO₂-HT. A ordem de intensidade foi: FeNa/CeO₂-P > FeK/CeO₂-P > FeCoNa/CeO₂-P > FeCo/CeO₂-P. O CeO₂-HT puro foi uma exceção, devido à sua maior concentração de vacâncias de oxigênio, conforme mostrado por EPR.

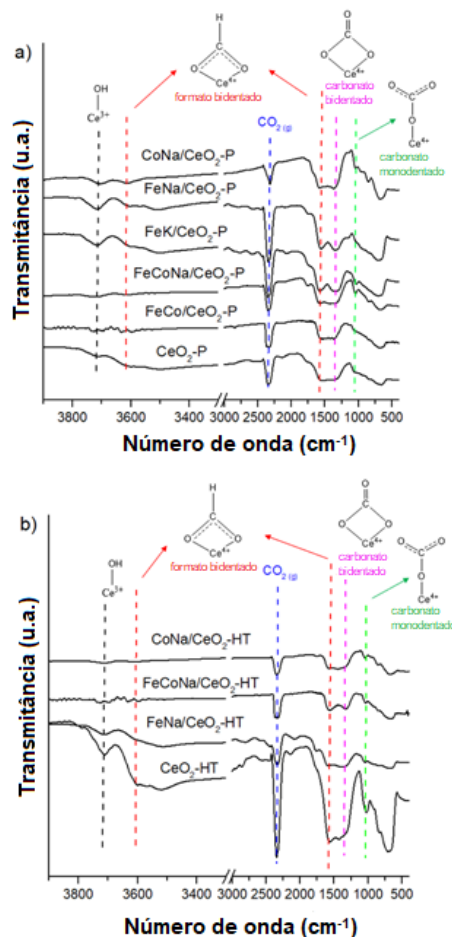


Figura 4. Espectros de DRIFTS in situ das espécies adsorvidas em: (a) CeO₂-P e (b) CeO₂-HT com metais suportados. Os espectros foram registrados após 30 minutos de exposição a uma mistura H₂/CO₂ (75/25% vol.) a 350 °C.

Na Tabela 1 é possível observar o desempenho catalítico dos materiais na hidrogenação direta do CO₂. A adição de Na ao catalisador FeCo/CeO₂-P dobrou a conversão de CO₂ (de 4% para 8%) e aumentou a seletividade para hidrocarbonetos C₅₊, evidenciando o papel dos promotores alcalinos, uma vez que os mesmos melhoram de forma eficaz a adsorção de CO₂ em catalisadores à base de ferro devido à sua capacidade de induzir efeitos eletrônicos e estruturais no Fe, aumentar a força da ligação Fe-C, levando ao aumento da seletividade para hidrocarbonetos e ao aprimoramento da produção de hidrocarbonetos de cadeia

mais longa[18]. Observou-se também que dentro das condições estudadas K tendeu ao favorecimento da metanação, isso pode estar atribuído formação de partículas maiores e mais cristalinas de α -Fe (ferro metálico), o que facilita a formação de partículas grandes de carbetto de ferro ativo χ -Fe₅C₂ durante a hidrogenação de CO₂[19]. A formação de CH₄ foi mais intensa nos catalisadores com Co e suportes CeO₂-HT, atingindo até 92%. A baixa conversão do FeCo/CeO₂-P está ligada à ausência de promotores e à presença de espécies redutíveis a baixas temperaturas. Isso influencia a ativação do H₂ e favorece a formação de CH₄ [20].

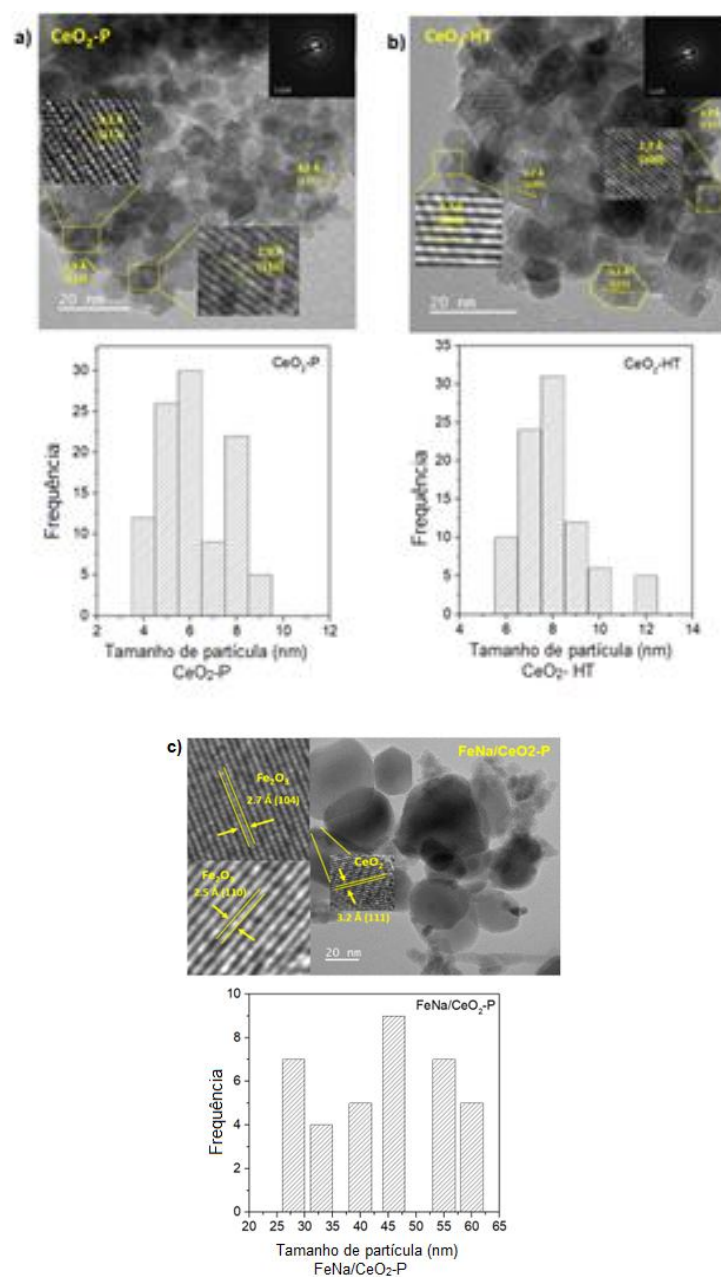
Tabela 1. Atividade catalítica na hidrogenação de CO₂ para hidrocarbonetos. Condições de reação: 350 °C, 210 min, 40 bar, GHSV: 6000 mL g⁻¹ h⁻¹.

Catalisadores	X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	S _{HC} (%)	Distribuição de Hidrocarbonetos (%)						
				CH ₄	C ₂₌	C ₂	C ₃	C ₄₌	C ₄	C ₅₊
FeCo/CeO ₂ -P	4	48	52	89	3	7	1	0	0	0
FeCoNa/CeO ₂ -P	8	33	67	47	11	12	7	1	5	17
CoNa/CeO ₂ -P	5	17	83	80	5	8	3	0	1	3
FeNa/CeO ₂ -P	10	34	66	22	18	21	11	2	4	22
FeK/CeO ₂ -P	10	40	60	54	15	20	5	0	0	6
FeCoNa/CeO ₂ -HT	4	56	44	78	6	12	2	0	0	2
FeNa/CeO ₂ -HT	11	38	62	70	8	16	3	1	1	1
CoNa/CeO ₂ -HT	5	16	84	92	2	4	1	0	0	1

Os catalisadores FeNa/CeO₂-P e FeNa/CeO₂-HT mostraram conversões de CO₂ semelhantes, porém o FeNa/CeO₂-P teve maior seletividade para hidrocarbonetos C₅+. Imagens de HR-TEM na Figura 5 revelaram que o CeO₂-P possui partículas menores e planos (110) e (111) expostos, enquanto o CeO₂-HT apresenta morfologia poliédrica com planos (100) e (111) [39]. No FeNa/CeO₂-P, o plano dominante foi o (111), e no FeNa/CeO₂-HT, o (100), com partículas de Fe₂O₃ ligeiramente maiores no CeO₂-P. Analisando os catalisadores suportados em CeO₂-HT, especialmente o FeNa/CeHT, observa-se que, apesar de apresentar uma conversão de CO₂ similar à obtida pelo FeNa/CeP, houve uma produção maior de metano. Comparando os suportes de CeO₂, sabe-se que o suporte sintetizado via tratamento hidrotérmico apresentou uma maior concentração de vacâncias do que o sintetizado via precipitação. Embora as vacâncias de oxigênio sejam importantes para a adsorção de CO₂ na formação dos carbonatos bidentados, quando se trata de uma reação de hidrogenação de CO₂, deve-se observar um comportamento diferente em relação ao mecanismo reacional e suas etapas determinantes.

Cao e colaboradores (2022) [21], destacam que tanto a ativação do H₂ quanto a adsorção/dissociação do CO₂ são etapas determinantes no mecanismo reacional da hidrogenação de CO₂. Estudos demonstraram que, quando há uma maior concentração de vacâncias na superfície do

CeO₂, a etapa determinante deixa de ser a dissociação de CO₂ e passa a ser a ativação de H₂. Isso corrobora os resultados observados por Zhang e colaboradores (2019) [22], onde foi constatado que a reatividade da ativação de H₂ em CeO₂ é mais efetiva na presença do plano (100), exposto no CeO₂-HT. Portanto, neste estudo, a maior concentração de vacâncias de oxigênio no suporte resultou em uma maior produção de metano devido à menor dissociação de CO₂, sendo essa uma etapa fundamental para a reação RWGS.



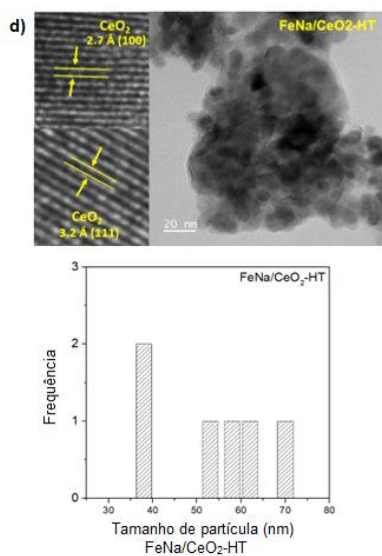


Figura 5. Imagens de HR-TEM e histogramas da distribuição do tamanho de partícula dos catalisadores CeO₂-P, CeO₂-HT, FeNa/CeO₂-P e FeNa/CeO₂-HT.

Na Figura 6a é possível observar os espectros de XPS destacando os picos de Ce 3d, que foram deconvoluídos em dez componentes correspondentes aos orbitais de spin Ce 3d_{3/2} e Ce 3d_{5/2}. A Figura 6b mostra os espectros dos materiais destacando os picos de Fe 2p, com deconvolução para Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} em energias de ligação de 710,2 eV e 724,6 eV, respectivamente, além de dois picos satélites fracos em aproximadamente 717,7 eV e 733,1 eV. Os espectros de Fe 2p foram deconvoluídos em 7 ou 8 componentes, indicando os estados de oxidação Fe²⁺ e Fe³⁺.

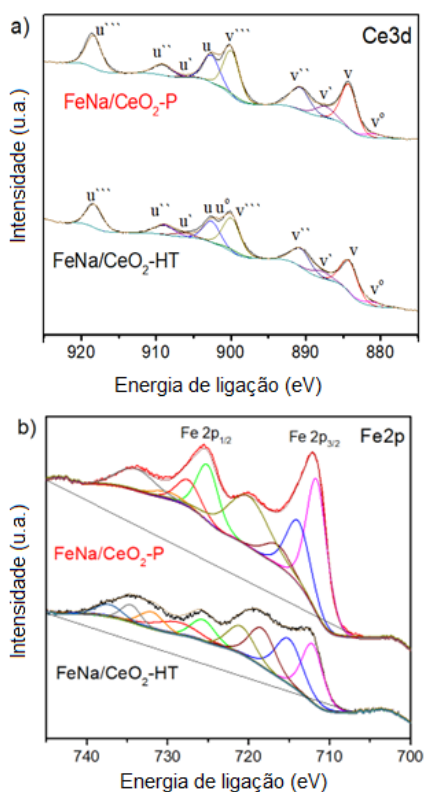


Figura 6. Espectros de Ce 3d de XPS deconvoluídos foram obtidos no Al anodo para as amostras metálicas suportadas em CeO₂ e (b) espectros de Fe 2p de XPS foram obtidos no Al anodo para os catalisadores FeNa/CeO₂-P e FeNa/CeO₂-HT.

Na Tabela 2 temos os dados da análise atômica de superfície por XPS dos dois catalisadores. Observa-se uma similaridade na concentração de íons Ce³⁺ e Ce⁴⁺ em ambos os materiais. Por outro lado, a partir da análise dos picos de Fe 2p, o catalisador FeNa/CeO₂-P apresenta maior concentração de Fe³⁺ em relação ao Fe²⁺, como também mostrado na Figura 7b. O oposto é observado no FeNa/CeO₂-HT, o que pode estar relacionado à sua maior concentração de sítios ativos redutíveis, em concordância com os resultados de H₂-TPR (ver Fig. 2).

Tabela 2. Resultados de XPS da composição atômica de

Catalyst	A Ce ³⁺	A Ce ⁴⁺	[Ce ³⁺] %	[Ce ⁴⁺] %	A Fe ³⁺	A _{BET} (m ² /g)
CeO ₂ -P	169798	225295	43	57	0	61
CeO ₂ -HT	184301	271077	40	60	0	93
FeNa/CeO ₂ -P	37129	91651	29	71	116428	24
FeNa/CeO ₂ -HT	80501	197447	29	71	70796	29

superfície dos catalisadores FeNa/CeO₂-P e FeNa/CeO₂-HT.

A Tabela 3 mostra que o aumento da temperatura de reação favorece a conversão de CO₂, porém também aumenta a formação de metano devido à reação de Sabatier. Temperaturas acima de 400 °C reduzem a formação de formiato (HCOO*), intermediário essencial para a geração de CO [15]. A redução do catalisador com H₂ puro diminui a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa. Esses resultados destacam a influência das condições de reação e pré-tratamento na seletividade.

Tabela 3. Desempenho catalítico do FeNa/CeO₂-P em diferentes condições de temperatura de reação e redução com H₂. Condições de reação: 40 bar, 210 min.

T (°C)	Red. H ₂ (%; °C)	X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	S _{Hc} (%)	Y _{Hc}	Y _{CO}	Distribuição dos HCs (%)						
							CH ₄	C ₂ =	C ₂	C ₃	C ₄ =	C ₄	C ₅ +
350	10; 400	10	34	66	7	3	22	18	21	11	2	4	22
350	10; 500	10	27	73	7	3	27	20	21	10	1	5	16
350	100; 500	11	41	59	6	5	70	18	8	3	0	0	1
400	10; 400	15	33	67	10	5	33	18	19	12	1	5	12
450	10; 450	18	14	86	16	3	44	19	20	9	1	1	7
450	10; 500	16	37	63	10	6	46	18	20	8	0	1	6

Afim de aprofundar discussões e validar algumas hipóteses levantadas faz-se necessário ainda avaliar alguns

experimentos futuros, tais como a quimissorção de CO ou H₂ que permite estimar a dispersão metálica e o tamanho das partículas, correlacionando esses dados com o consumo de H₂ no TPR. Análises de XPS in situ para os estados de oxidação de Ce e Fe durante a redução, revelando como promotores como o Na podem influenciar nesse processo. A técnica de TPO pós-reação para avaliar a quantidade e o tipo de carbono depositado, sendo útil também para entender a relação entre vacâncias de oxigênio e formação de coque. EXAFS/XANES para fornecer informações estruturais locais, mostrando se há formação de clusters metálicos ou óxidos. Por fim, testes com pulsos de CO₂/H₂ que permitem acompanhar a formação de intermediários em tempo real, esclarecendo o papel dos suportes na estabilização de espécies como carbonato bidentado ou CO*. Essas análises, em conjunto, podem ajudar a elucidar os mecanismos que determinam a seletividade entre olefinas e metano.

Conclusões

Os catalisadores suportados em CeO₂, impregnados com Fe e Co e promovidos com Na ou K, mostraram-se eficazes na hidrogenação direta de CO₂, com destaque para a melhora na conversão e seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa com o uso de promotores alcalinos.

Análises estruturais indicaram que o CeO₂-P favorece a formação de produtos pesados, enquanto o CeO₂-HT tende à produção de metano devido à maior concentração de vacâncias de oxigênio, ressaltando a importância do suporte e das condições reacionais no desempenho catalítico.

Os testes em diferentes condições mostraram que temperaturas mais elevadas aumentam a conversão de CO₂, mas também favorecem a formação de metano, devido à competição com a reação de metanação. Além disso, a pré-redução dos catalisadores com H₂ puro teve efeito negativo na formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, evidenciando que o controle da temperatura e do ambiente redutor é essencial para direcionar a seletividade dos produtos.

Agradecimentos

FINEP, CNPq, FAPERJ, Capes, CBPF, Laboratório Van de Graff/PUC-Rio.

Referências

1. M.M. Tumala, A. Salisu, Y.B. Nmadu, *Energy Econ.* 124 (2023) 106792.
2. M. Yousaf, M. Zaman, A. Mahmood, M. Imran, A. Elkamel, M. Rizwan, T. Wilberforce, F. Riaz. *Energy Sci. Eng.* 10 (2022) 4890–4923.
3. S. Budinis, S. Krevor, N. Mac Dowell, N. Brandon, A. Hawkes. *Energy Strateg. Rev.* 22 (2018) 61–81.
4. L. Cui, C. Liu, B. Yao, P.P. Edwards, T. Xiao, F. Cao. *Front. Chem.* 10 (2022).
5. K. Kang, S. Kakihara, T. Higo, H. Sampei, K. Saegusa, Y. Sekine. *Chem. Commun.* 59 (2023) 11061–11064.
6. P.P. Paalanen, B.M. Weckhuysen. *ChemCatChem.* 12 (2020) 4202–4223.
7. W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, C. Zhou, V. Subramanian, Q. Zhang, Y. Wang. *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 3193–3228.
8. Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G.S. Hutchings, Y.C. Kimmel, J.G. Chen, F. Jiao. *Nat. Commun.* 5 (2014) 3242.
9. B. Yao, W. Ma, S. Gonzalez-Cortes, T. Xiao, P.P. Edwards. *Gases Sci. Technol.* 7 (2017) 942–957.
10. O.A. Ojelade, S.F. Zaman. *J. CO2 Util.* 47 (2021) 101506.
11. D.S. Marlin, E. Sarron, Ó. Sigurbjörnsson. *Front. Chem.* 6 (2018).
12. L. Zhang, H. Wang, C. Yang, X. Li, J. Sun, H. Wang, P. Gao, Y. Sun. *Catal. Today.* 356 (2020) 613–621.
13. C. Yang, Y. Lu, L. Zhang, Z. Kong, T. Yang, L. Tao, Y. Zou, S. Wang. *Small Struct.* 2 (2021) 2100058.
14. K. Chang, H. Zhang, M. Cheng, Q. Lu. *ACS Catal.* 10 (2020) 613–631.
15. F. Cao, Y. Xiao, Z. Zhang, J. Li, Z. Xia, X. Hu, Y. Ma, Y. Qu. *J. Catal.* 414 (2022) 25–32.
16. A. Marciniak, F. Henrique, A. Lima, O. Alves, C. Moreira, L. Appel, C. Mota. *Mol. Catal.* 493 (2020) 111053.
17. I. Silva, C. Mota. *Frontiers in Energy Research*, v. 7, p. 49, 2019.
18. Cui, L., Liu, C., Yao, B., Edwards, P. P., Xiao, T., & Cao, F. (2022). *Frontiers in Chemistry*, 10, 1037997.
19. Yoon, W., Jo, H., Ahmed, S., Khan, M. K., Irshad, M., Lee, J., ... & Kim, J. (2024). *Chemical Engineering Journal*, 495, 153617.
20. F. Xie, S. Xu, L. Deng, H. Xie, G. Zhou. *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 26938–26952.
21. Cao, F., Xiao, Y., Zhang, Z., Li, J., Xia, Z., Hu, X., ... & Qu, Y. (2022). *Journal of Catalysis*, 414, 25–32.
22. Zhou, W., Cheng, K., Kang, J., Zhou, C., Subramanian, V., Zhang, Q., & Wang, Y. (2019). *Chemical Society Reviews*, 48(12), 3193–3228.