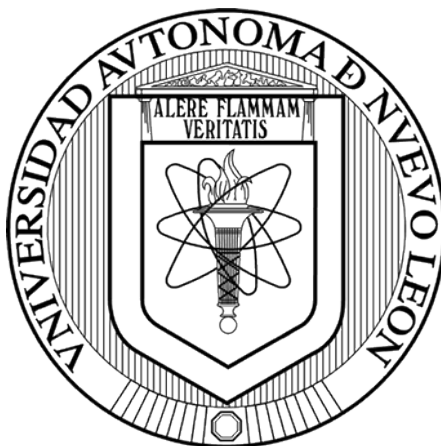


# **Universidad Autónoma de Nuevo León**

## **Facultad de Ingeniería Civil**



### ***Tesis:***

**“Captura y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> empleando recubrimientos de óxidos simples (MO, M= Cu y Ni) y binarios MMoO<sub>4</sub> (M=Cu y Ni)”**

**Presentado por:**

**Manuel Alejandro Ávila López**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de DOCTORADO EN  
INGENIERÍA con Orientación en Ingeniería Ambiental**

**Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L., marzo del 2021.**

## Contenido

Lista de Tablas	viii
Lista de Figuras	x
Lista de abreviaturas	xvi
Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	5
1.1. Captura de CO <sub>2</sub>	9
1.2. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub>	13
1.3. Proceso combinado de captura y conversión fotocatalítica del CO <sub>2</sub>	25
1.4. Justificación científica y alcance del proyecto	34
1.5. Hipótesis	34
1.6. Objetivo general	35
Capítulo 2. Metodología experimental	37
2.1. Reactivos y soportes	37
2.2. Síntesis de materiales en polvo	37
2.2.1. Síntesis de polvos de CuO por precipitación	37
2.2.2. Síntesis de polvos de CuO por microondas	38
2.2.3. Síntesis de polvos de CuO por ultrasonido	38
2.3. Fabricación de recubrimientos	39
2.3.1. Pretratamiento de los sustratos	39
2.3.2. Recubrimientos de CuO	40
2.3.3. Recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO sobre GF1	41
2.4. Síntesis de los recubrimientos de NiMoO <sub>4</sub> y Cu <sub>3</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	42
2.5. Decoración de los recubrimientos de NiMoO <sub>4</sub> y Cu <sub>3</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> con MO (M = Zn, Cu y Ni)	43
2.6. Crecimiento de arquitecturas 1D por oxidación térmica	43
2.7. Caracterización de los materiales	44
2.7.1. Difracción de rayos-X	44
2.7.2. Microscopía Electrónica de Barrido	45
2.7.3. Microscopía óptica	46
2.7.4. Microscopía Electrónica de Transmisión	46
2.7.5. Fisisorción de nitrógeno	47
2.7.6. Fluorescencia de rayos X	47
2.7.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	48
2.7.8. Espectroscopía Raman	48
2.7.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	49
2.7.10. Espectroscopía UV-Visible	50
2.7.11. Propiedades fotoelectroquímicas	51
2.8. Pruebas de adsorción y fotoreducción de CO <sub>2</sub>	52
2.8.1. Pruebas de adsorción de CO <sub>2</sub>	54
2.8.2. Desorción térmica programada de CO <sub>2</sub>	56
2.8.3. Pruebas de fotoreducción de CO <sub>2</sub> en fase continua	57
2.8.4. Pruebas de producción de H <sub>2</sub>	58
Capítulo 3. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO <sub>2</sub> de polvos de CuO	59

3.1. Caracterización de polvos de CuO	59
3.1.1. Difracción de rayos-X de los polvos de CuO	59
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido de los polvos de CuO	61
3.1.3. Fisisorción de N <sub>2</sub> de los polvos de CuO	62
3.1.4. Espectroscopía Raman de los polvos de CuO	63
3.1.5. Espectroscopía UV-Visible de los polvos de CuO	65
3.1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de los polvos de CuO	65
3.1.7. Caracterización electroquímica de los polvos de CuO	68
3.2. Adsorción y reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> de los polvos de CuO	69
3.2.1. Adsorción de CO <sub>2</sub> de los polvos de CuO	69
3.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de los polvos de CuO	70
3.2.3. Isoterma y cinética de adsorción de CO <sub>2</sub> de los polvos de CuO	71
3.2.4. Mecanismo de adsorción de CO <sub>2</sub> propuesto de los polvos de CuO	73
3.2.5. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en fase líquida de los polvos de CuO	75
3.2.6. Estabilidad de los polvos de CuO	76
3.2.7. Mecanismo de adsorción y conversión de CO <sub>2</sub> propuesto en fase líquida de los polvos de CuO	78
3.2.8. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en fase gas de los polvos de CuO	80
3.3. Conclusiones particulares de los polvos de CuO	82
Capítulo 4. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO <sub>2</sub> de recubrimientos de CuO	84
4.1. Caracterización de los sustratos por fluorescencia de rayos X	84
4.2. Recubrimientos de CuO depositadas en GF1	85
4.2.1. Captura y conversión fotocatalítica de CO <sub>2</sub> de los recubrimientos de CuO depositadas en GF1	86
4.3. Recubrimientos de CuO sobre diferentes sustratos	87
4.4. Difracción de rayos-X de los recubrimientos de CuO	88
4.5. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos CuO	89
4.6. Microscopía electrónica de transmisión de los recubrimientos de óxidos de cobre sobre GF1	91
4.7. Caracterización por espectrometría Raman de los recubrimientos de óxidos de cobre	92
4.8. Espectroscopía UV-Visible de los recubrimientos de CuO	93
4.9. Caracterización XPS de los recubrimientos de CuO	94
4.10. Caracterización electroquímica de los recubrimientos de CuO	98
4.11. Captura de CO <sub>2</sub> de los recubrimientos de CuO	99
4.12. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> de los recubrimientos de CuO	101

4.13. Estabilidad de los recubrimientos de CuO	103
4.14. Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> sobre Cu/GF1 en fase líquida	105
4.15. Evaluación para la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> sobre Cu/GF1 y Cu/GF2 en fase gas	107
4.16. Crecimiento de arquitecturas 1D de CuO sobre sustratos metálicos	108
4.17. Conclusiones particulares de los recubrimientos de óxidos de cobre	110
Capítulo 5. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO <sub>2</sub> de recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO	112
5.1. Caracterización de los recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) sobre GF1	112
5.1.1. Difracción de rayos-X de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112
5.1.2. Microscopía electrónica de barrido de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114
5.1.3. Espectroscopía UV-Visible de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116
5.1.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119
5.2. Evaluación de los recubrimientos en CCPC de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121
5.2.1. Adsorción de CO <sub>2</sub> de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121
5.2.2. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	126
5.2.3. Caracterización de los recubrimientos de mejor desempeño en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub>	129
5.2.4. Caracterización de los recubrimientos después de la evaluación fotocatalítica	132
5.2.5. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en fase líquida	136
5.2.6. Mecanismo fotocatalítico propuesto de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	139
5.3. Conclusiones particulares de los recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142
Capítulo 6. Resultados de la síntesis y caracterización de molibdatos de cobre y níquel, así como su evaluación en la fotoconversión del CO <sub>2</sub>	144
6.1. Caracterización de los recubrimientos de molibdatos de cobre y níquel	144
6.1.1. Difracción de rayos-X de NMO y CMO	144
6.1.2. Microscopía electrónica de barrido de NMO y CMO	146
6.1.3. Espectroscopía UV-Visible de NMO y CMO	147
6.1.4. Caracterización XPS del recubrimiento NMO y CMO	147
6.1.5. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> de NMO y CMO	151
6.2. Caracterización de los recubrimientos CMO/M	152
6.2.1. Difracción de rayos-X de los recubrimientos CMO/M	152
6.2.2. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos CMO/M	153

6.2.3. Espectroscopía UV-Visible de los recubrimientos CMO/M	154
6.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia de recubrimientos CMO/M	155
6.2.5. Caracterización electroquímica de los recubrimientos CMO/M	156
6.2.6. Caracterización XPS de los recubrimientos CMO/M	158
6.3. Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en fase líquida usando los recubrimientos CMO/M	160
6.4. Mecanismo fotocatalítico propuesto de los recubrimientos CMO/M	162
6.5. Estabilidad y afinidad por el CO <sub>2</sub> de los recubrimientos CMO/M	164
6.6. Conclusiones particulares de los recubrimientos CMO/M	168
Capítulo 7. Conclusiones generales	170
8.Recomendaciones	
9.Productos generados	173
10.Bibliografía	175
Anexos	200
Anexo 1. Caracterización de óxidos de cobre obtenidos por ultrasonido	201
A1.1. Síntesis de materiales de los polvos de CuO por ultrasonido	201
A1.2. Caracterización de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido	203
Anexo 2. Resultados de la caracterización de arquitecturas 1D de CuO crecidas en una malla metálica	213
A2.1. Caracterización de arquitecturas 1D de CuO crecidas en una malla metálica	213
Anexo 3. Caracterización adicional de los molibdatos de níquel y cobre	219
A3.1. Caracterización de los materiales NMO y CMO	219
A3.2. Caracterización de los recubrimientos NMO/M	220

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Ventajas y desventajas de las tecnologías para la reducción de CO <sub>2</sub> en la atmósfera.	7
<b>Tabla 2.</b> Resumen de reportes sobre materiales adsorbentes usados para la captura de CO <sub>2</sub>	12
<b>Tabla 3.</b> Principales productos de la reducción de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O a pH 7 a 25 °C y 1.01 bar.	15
<b>Tabla 4.</b> Resumen de la eficiencia para la reducción de CO <sub>2</sub> de algunos óxidos simples empleados como fotocatalizadores en polvo	19
<b>Tabla 5.</b> Resumen de la eficiencia para la reducción de CO <sub>2</sub> de algunos óxidos binarios y ternarios usados como fotocatalizadores en polvo.	20
<b>Tabla 6.</b> Resumen de la eficiencia para la reducción de CO <sub>2</sub> de algunas heteroestructuras, decorados y mezclas de óxidos usados como fotocatalizadores en polvo.	21
<b>Tabla 7.</b> Resumen bibliográfico de materiales híbridos para el proceso CCPC.	26
<b>Tabla 8.</b> Propiedades termodinámicas de óxidos de cobre a 25°C y 1.01 bar.	30
<b>Tabla 9.</b> Fibras de vidrio seleccionadas como sustratos.	40
<b>Tabla 10.</b> Condiciones experimentales para la fabricación de los recubrimientos de CuO sobre GF1.	41
<b>Tabla 11.</b> Diseño de experimentos utilizado para la fabricación de recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO sobre GF1.	42
<b>Tabla 12.</b> Parámetros ajustados de los modelos de isoterma de adsorción de CO <sub>2</sub> para CuO US.	72
<b>Tabla 13.</b> Parámetros ajustados de los modelos de isoterma y cinética de adsorción de CO <sub>2</sub> para CuO US.	73
<b>Tabla 14.</b> Composición de los sustratos por Fluorescencia de rayos-X	85
<b>Tabla 15.</b> Imágenes de los sustratos y de los recubrimientos de CuO.	88
<b>Tabla 16.</b> Parámetros de ajuste de las curvas del espectro Cu 2p de los recubrimientos Cu/GF1 y Cu/GF2.	96
<b>Tabla 17.</b> Parámetros de ajuste del espectro Cu 2p de los recubrimientos Cu/GF1 después del proceso CCPC.	104
<b>Tabla 18.</b> Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre GF1.	119

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Emisiones de CO <sub>2</sub> a nivel mundial en el 2018.	4
<b>Figura 2.</b> Comparación de la entalpía de adsorción de CO <sub>2</sub> de óxidos e hidróxidos simples a condiciones STP.	9
<b>Figura 3.</b> Ilustración esquemática del mecanismo de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O.	14
<b>Figura 4.</b> Resumen de la eficiencia reportada en trabajos previos sobre películas y recubrimientos de fotocatalizadores usados para la reducción de CO <sub>2</sub> .	24
<b>Figura 5.</b> Estructura de la celda unitaria de a) Cu, b) Cu <sub>2</sub> O y c) CuO.	29
<b>Figura 6.</b> Estructura de la celda unitaria del NiO.	31
<b>Figura 7.</b> Estructura de la celda unitaria de a) α-NiMoO <sub>4</sub> , b) α-CuMoO <sub>4</sub> y c) Cu <sub>3</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> .	33
<b>Figura 8.</b> Horno tubular y fibra de cobre empleados.	44
<b>Figura 9.</b> Prensa y dado de la preparación de las pastillas para el análisis de rayos X.	45
<b>Figura 10.</b> Esquema de la preparación de las pastillas para el análisis de Fluorescencia de rayos X.	48
<b>Figura 11.</b> Representación esquemática del sistema de captura y reducción de CO <sub>2</sub> en fase líquida utilizado.	52
<b>Figura 12.</b> Espectro de emisión de las lámparas LED y de un simulador solar.	53
<b>Figura 13.</b> Representación esquemática del sistema utilizado para las pruebas fotoreducción de CO <sub>2</sub> en fase gas.	58
<b>Figura 14.</b> Difractogramas de polvos de CuO.	60
<b>Figura 15.</b> Imágenes MEB de las muestras, con su respectivo histograma de distribución de partícula: a-b) CuO P, c-d) CuO US y e-f) CuO MW.	62
<b>Figura 16.</b> Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77.35 K de los polvos de CuO.	63
<b>Figura 17.</b> Espectro Raman de los polvos de CuO.	64
<b>Figura 18.</b> Espectro de K-M para los polvos de CuO.	65
<b>Figura 19.</b> Espectros de XPS generales (Survey) de los polvos de CuO.	66
<b>Figura 20.</b> Espectros XPS de Cu2p y O1s de las muestras: a-b) CuO P, c-d) CuO US y e-f) CuO MW.	67
<b>Figura 21.</b> Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada (150 mW cm <sup>-2</sup> ) de polvos de CuO.	68
<b>Figura 22.</b> Perfiles de desorción de polvos de CuO después de la adsorción de CO <sub>2</sub> a 50°C.	70
<b>Figura 23.</b> Espectros FTIR de polvos de CuO después de realizar las pruebas de adsorción de CO <sub>2</sub> .	71
<b>Figura 24.</b> Isoterma de adsorción de CO <sub>2</sub> del CuO US a 25°C, mezcla N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	72
<b>Figura 25.</b> Cinética de adsorción de CO <sub>2</sub> del CuO US 6 psi 50-50% N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> a 25°C.	73



<b>Figura 26.</b> Esquema del mecanismo propuesto para la adsorción de CO <sub>2</sub> mediante el anclaje de las especies: a) carbón coordinado, b) coordinación lineal y c) coordinación mixta.	74
<b>Figura 27.</b> Estabilidad de del CuO US después de 3 ciclos de adsorción y reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> bajo irradiación visible después de 1 h de reacción. Las barras de error indican la desviación estándar muestral.	75
<b>Figura 28.</b> Patrones de DRX de CuO US después de realizar la evaluación en el proceso CCPC.	76
<b>Figura 29.</b> Espectro de XPS de a-b. C 1s, c-d. O 1s y e-f. Cu 2p de CuO US antes y después las pruebas de captura y fotoreducción de CO <sub>2</sub> .	78
<b>Figura 30.</b> Mecanismo esquemático propuesto para la adsorción de CO <sub>2</sub> y su fotoconversión a CH <sub>3</sub> OH en partículas de CuO.	80
<b>Figura 31.</b> Productos obtenidos de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> utilizando los óxidos de cobre en polvo.	81
<b>Figura 32.</b> Composición obtenida por mapeos EDS y micrografías MEB de los recubrimientos de CuO depositadas en el sustrato GF1.	86
<b>Figura 33.</b> Adsorción y reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> a CH <sub>3</sub> OH utilizando CuO depositado en GF1 a 25°C.	87
<b>Figura 34.</b> Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de CuO depositados sobre las fibras de vidrio.	89
<b>Figura 35.</b> Imágenes MEB de: a-c. los sustratos de referencia y d-f. de los recubrimientos de CuO.	90
<b>Figura 36.</b> Imágenes a. TEM y b. HRTEM de CuO en Cu/GF1.	91
<b>Figura 37.</b> Espectro Raman de los recubrimientos Cu/GF1, Cu/GF2 y los sustratos de referencia.	93
<b>Figura 38.</b> Espectro de K-M para los recubrimientos de CuO y los sustratos de referencia.	94
<b>Figura 39.</b> Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos de óxidos de cobre.	95
<b>Figura 40.</b> Espectros XPS de: a-b) C 1s, c-d) O1s, e-f) Cu2p, g) Na 1s y h) Cl 2p del lado izquierdo corresponden a Cu/GF1 y del lado derecho corresponden a Cu/GF2.	97
<b>Figura 41.</b> Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada (150 mW cm <sup>-2</sup> ) de las muestras Cu/GF1 y Cu/GF2.	98
<b>Figura 42.</b> Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> de los recubrimientos de Cu/GFx (x=1, 2 y 3) s a 25°C.	100
<b>Figura 43.</b> El mecanismo esquemático propuso la adsorción de CO <sub>2</sub> en presencia de los VO <sub>s</sub> en el CuO.	101
<b>Figura 44.</b> Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> a CH <sub>3</sub> OH y HCHO usando los recubrimientos Cu/GFx (x=1, 2 y 3) a 25°C.	102
<b>Figura 45.</b> Espectros de XPS del Cu/GF1 después de la evaluación CCPC: a) C s1, b) O 1s, c) Cu 2p y d) Na 1s.	105
<b>Figura 46.</b> Mecanismo del proceso de fotocatálisis en la reducción de CO <sub>2</sub> sobre el recubrimiento de Cu/GF1.	107



<b>Figura 47.</b> a) Producción de CH <sub>4</sub> vs tiempo y b. Producción global de CH <sub>4</sub> utilizando los recubrimientos de: Cu/GF1, Cu/GF2 y los sustratos de referencia.	108
<b>Figura 48.</b> Difractogramas de los recubrimientos de a) Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y b) NiO depositadas sobre GF1.	114
<b>Figura 49.</b> Imágenes MEB de los recubrimientos: a) Cu-1, b) Cu-2, c) Cu-3 y d) Cu-4.	115
<b>Figura 50.</b> Imágenes MEB de los recubrimientos: a) Ni-1, b) Ni-2, c) Ni-3 y d) Ni-4.	116
<b>Figura 51.</b> Espectro K-M para los recubrimientos de: a) Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) y b) NiO sobre GF1.	118
<b>Figura 52.</b> Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos de a) Cu <sub>x</sub> O y b) NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	120
<b>Figura 53.</b> Espectros FTIR de los recubrimientos a) Cu <sub>x</sub> O y b) NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de realizar las pruebas de adsorción de CO <sub>2</sub> .	122
<b>Figura 54.</b> Mecanismo propuesto para la adsorción de CO <sub>2</sub> en la superficie de los recubrimientos: a) CuO/Cu <sub>2</sub> O y b) NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	123
<b>Figura 55.</b> Perfiles de desorción de los materiales Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) después de la adsorción de CO <sub>2</sub> a 50°C.	124
<b>Figura 56.</b> Espectros Operando DRIFTS de la adsorción de CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O en la muestra Cu-2 (condiciones en oscuridad a 24°C y bajo irradiación a 40°C).	125
<b>Figura 57.</b> Evolución de CH <sub>4</sub> utilizando los recubrimientos de Cu <sub>x</sub> O (x=1,2) como fotocatalizador bajo irradiación tipo solar.	127
<b>Figura 58.</b> Evolución de CO utilizando los recubrimientos de NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como fotocatalizador bajo irradiación tipo solar.	128
<b>Figura 59.</b> Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3.	130
<b>Figura 60.</b> Imágenes a-b) TEM y c-d) HRTEM de Cu-2 and Ni-3, respectivamente.	131
<b>Figura 61.</b> Espectros Survey XPS de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3: a) antes y b) después de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> .	132
<b>Figura 62.</b> Espectros XPS del recubrimiento de Cu-2 antes de a) C 1s, b) O 1s, c) Cu 2p y después de la reacción fotocatalítica: d) C 1s, e) O 1s, f) Cu 2p.	134
<b>Figura 63.</b> Espectros XPS del recubrimiento Ni-3 antes a) C 1s, b) O 1s, c) Ni 2p y después de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> : d) C 1s, e) O 1s, f) Ni 2p.	135
<b>Figura 64.</b> Espectros XPS Na 1s de los recubrimientos de Cu-2 y Ni-3 antes: a) y b), y después de la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> : c) y d), respectivamente.	136
<b>Figura 65.</b> Reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en fase líquida para la producción de a) CH <sub>3</sub> OH y b) HCOOH usando los recubrimientos Cu-2 y Ni-3.	138
<b>Figura 66.</b> Análisis espectroscópico de <sup>1</sup> H RMN de los combustibles solares obtenidos en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> con la muestra Cu-2.	139
<b>Figura 67.</b> Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> en a) recubrimientos de Cu-2 y b) Ni-3.	141

<b>Figura 68.</b> Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de NMO y CMO depositados en GF1.	145
<b>Figura 69.</b> Imágenes MEB de los molibdatos depositados sobre GF1: a-b) $\text{NiMoO}_4$ y c-d) $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ .	146
<b>Figura 70.</b> Espectro de K-M para los recubrimientos de los molibdatos depositados en GF1.	147
<b>Figura 71.</b> Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos: a) NMO y b) CMO.	148
<b>Figura 72.</b> Espectros XPS del recubrimiento NMO: a) Ni 2p y b) Mo 3d.	149
<b>Figura 73.</b> Espectros XPS del recubrimiento CMO: a) Cu 2p y b) Mo 3d.	149
<b>Figura 74.</b> Espectro de bandas de valencia XPS: a) NMO, b) CMO y diagrama de bandas del c) NMO y d) CMO.	150
<b>Figura 75.</b> Producción de $\text{CH}_4$ a partir de la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ utilizando los recubrimientos NMO y CMO bajo irradiación tipo solar en: a) fase gas y b) fase líquida.	151
<b>Figura 76.</b> Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos a) CMO/Zn, b) CMO/Cu y c) CMO/Ni. Zoom comparativo de CMO vs CMO/M.	153
<b>Figura 77.</b> Imágenes MEB de los recubrimientos: a-b) CMO/Zn, c-d) CMO/Cu y e-f) CMO/Ni.	154
<b>Figura 78.</b> Espectro de K-M para los recubrimientos CMO/M.	155
<b>Figura 79.</b> Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos CMO/M.	156
<b>Figura 80.</b> Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos CMO/M.	157
<b>Figura 81.</b> Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos CMO y CMO/M.	158
<b>Figura 82.</b> Espectros XPS de los recubrimientos CMO/M: a-c) CMO/Zn, d-e) CMO/Cu y f-h) CMO/Ni.	159
<b>Figura 83.</b> Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ a productos de valor agregado utilizando los recubrimientos CMO/M después de 1 h de irradiación visible.	161
<b>Figura 84.</b> a) Evolución de $\text{H}_2$ a diferentes tiempos y b) Producción de $\text{H}_2$ obtenida después de 1 h usando los recubrimientos CMO/M.	162
<b>Figura 85.</b> Diagrama esquemático de las bandas de energía de: a) CMO/Zn, b) CMO/Ni y c) CMO/Cu.	163
<b>Figura 86.</b> Espectros FTIR de los recubrimientos CMO/M a) antes y b) después de realizar las pruebas fotocatalíticas de reducción de $\text{CO}_2$ .	165
<b>Figura 87.</b> Estabilidad del recubrimiento de CMO/Cu después de tres ciclos de evaluación fotocatalítica bajo irradiación visible.	166
<b>Figura 88.</b> Patrones de difracción de rayos X del CMO/Cu a) antes y b) después de los 3 ciclos consecutivos de evaluación fotocatalítica.	167

## Lista de abreviaturas

Å	Ångstrom
BET	Método de Braumet-Emmett-Teller
°C	Grados centígrados
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>4</sub>	Metano
cm <sup>2</sup>	Centímetros cuadrados
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DRX	Difracción de rayos X
e <sup>-</sup>	Electrones
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
E <sub>g</sub>	Band gap (Energía de banda prohibida)
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
eV	Electronvolt
F(R)	Función de Kubelka-Munk
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
g	Gramos
h	Horas
h <sup>+</sup>	Huecos
H <sup>+</sup>	Protones
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
HCHO	Formaldehído
HCOOH	Ácido fórmico
H <sub>2</sub> O	Agua
ITO	Óxido de indio y estaño
JCPDS	Joint Committee on Power Diffraction Standards
M	Concentración molar
mA	Miliamperes
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mWcm <sup>-2</sup>	Miliwat por centímetro cuadrado
m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Metros cuadrados por gramo
MW	Microondas
nm	Nanómetros
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
psi	Libras fuerza por pulgada cuadrada
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopía electrónica de barrido
US	Ultrasonido
UV	Radiación ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible
VOs	Vacancias de oxígeno

XPS	Espectroscopía de foto-electrones emitidos por rayos X
$\lambda$	Longitud de onda
$\lambda_{\text{max}}$	Longitud de onda máxima
$\mu\text{mol}$	Micromoles
$\mu\text{mol g}^{-1}$	Micromoles por gramo
$\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Micromoles por gramo por hora
$\mu\text{L}$	Microlitros
1D	Arreglo micro-estructural en 1 dimensión
2D	Arreglo micro-estructural en 2 dimensiones
3D	Arreglo micro-estructural en 3 dimensiones

## Resumen

Una alternativa para mitigar las altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es su captura y conversión fotocatalítica (CCPC) en productos de valor agregado y combustibles solares tales como  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , entre otros. Sin embargo, en estas reacciones la fijación de  $\text{CO}_2$  sigue siendo un desafío importante debido a la naturaleza inerte del gas de efecto invernadero. Por lo que, el diseño de materiales fotocatalizadores debe realizarse considerando la doble función que deben presentar para adsorber y convertir fotocatalíticamente el  $\text{CO}_2$  a combustibles solares. Para este propósito, en este trabajo de investigación se propuso el uso de óxidos simples ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $x=1,2$  y  $\text{NiO}$ ) y binarios ( $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) ya que presentan la capacidad de adsorber y convertir fotocatalíticamente el  $\text{CO}_2$  en combustibles solares de bajo peso molecular. Los materiales fueron preparados en forma de polvos y recubrimientos sobre sustratos flexibles mediante métodos basados en química verde sin el uso de solventes ni tratamientos térmicos.

En la primera parte de esta investigación, se diseñó y puso en marcha un proceso integral de captura y conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  (CCPC) a nivel laboratorio que incluyó: i) una columna de adsorción, ii) un reactor fotocatalítico en fase líquida, así como iii) un sistema de medición acoplado a cromatografía de gases con detectores de conductividad térmica y de flama y a un cromatógrafo de líquidos de alta resolución. En este sistema, se evaluó la capacidad de captura y fotoconversión del  $\text{CO}_2$  a combustibles solares de los materiales de  $\text{CuO}$  en forma de polvo que fueron obtenidos por métodos de síntesis amigables con el medio ambiente tales como precipitación, ultrasonido y microondas empleando diseños de experimentos factoriales. El diseño de experimentos se utilizó con el objetivo de obtener materiales con las propiedades fisicoquímicas óptimas para la adsorción y reducción de  $\text{CO}_2$  a productos de valor agregado ( $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$ ).

La capacidad de los polvos de  $\text{CuO}$  obtenidos por microondas y ultrasonido para capturar  $\text{CO}_2$  de corrientes gaseosas diluidas fue evidenciada

por cromatografía de gases, cuya mayor eficiencia fue  $316 \text{ mgCO}_2 \text{ g}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . El proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  fue seguido mediante espectroscopía FTIR, con la que se detectaron especies mono y bidentadas entre el  $\text{CO}_2$  y los óxidos de cobre. En particular, la presencia de especies monodentadas en la superficie de los materiales favorecieron el proceso de fotoconversión del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $3.7 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ) en fase líquida y  $\text{CH}_4$  ( $3.2 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ) en un sistema continuo. Cabe destacar que, los óxidos de cobre sintetizados fueron estables después de 3 ciclos sucesivos de uso.

En la segunda parte de este trabajo de investigación se realizó la inmovilización del CuO sobre sustratos de fibras de vidrio por el método de hidrotermal asistido con microondas. Los recubrimientos mostraron una distribución homogénea del CuO sobre su superficie, lo que favoreció una capacidad de captura del  $\text{CO}_2$  de hasta  $3080 \text{ mgCO}_2 \text{ g}^{-1}$ , la cual fue hasta nueve veces mayor respecto a los polvos del mismo material. Lo anterior fue relacionado con un efecto sinérgico entre el CuO y los óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$  del sustrato que promovieron una mayor afinidad por el  $\text{CO}_2$ . Adicionalmente, se evaluó la capacidad de los recubrimientos obtenidos para actuar como fotocatalizadores en la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  bajo irradiación visible. El mejor resultado obtenido para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  fue  $187 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  en fase líquida, mientras que en fase gaseosa se logró obtener una producción continua y selectiva hacia  $\text{CH}_4$  de  $100 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ . Estos resultados se atribuyeron a la morfología de barras de CuO y la presencia de vacancias de oxígeno. Por otro lado, bajo esta misma metodología se obtuvieron recubrimientos de NiO homogéneos con estructura y morfología cúbica. Además, estos recubrimientos presentaron bandas en sus espectros UV-Visible características de las especies  $\text{Ni}^{3+}$ , las cuales promovieron la formación de heteroestructuras NiO/ $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Los recubrimientos presentaron una baja afinidad hacia la molécula de  $\text{CO}_2$  y una baja fotocorriente, lo que solo favoreció la producción de CO de  $63 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ .

En una tercera etapa se realizó la síntesis de recubrimientos de molibdatos de metales de transición (Cu y Ni) por el método de hidrotermal asistido con microondas. Se lograron obtener recubrimientos homogéneos de

NiMoO<sub>4</sub> y Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> con una morfología de barras y una energía de banda prohibida adecuada para su activación con energía solar. Los recubrimientos lograron convertir fotocatalíticamente el CO<sub>2</sub> hacia CH<sub>4</sub> en un sistema continuo con producciones de 56 μmol g<sup>-1</sup> y 18 μmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Además, estos recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica para producir H<sub>2</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH y trazas de HCOH en un sistema Batch en fase líquida. Posteriormente, los recubrimientos de Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> fueron decorados con óxidos simples (ZnO, CuO y NiO) para incrementar su actividad fotocatalítica. Después de su decoración, los recubrimientos mantuvieron la morfología de barras y presentaron una transferencia de carga más eficiente al formar heteroestructuras: tipo-I entre Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> y CuO; y heteroestructuras tipo-II con NiO y ZnO. La mejor actividad fotocatalítica de estos sistemas se obtuvo con la heteroestructura Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>/CuO, lo que fue directamente relacionado con una mayor afinidad por el CO<sub>2</sub>, una morfología de barras, un potencial de banda de conducción adecuado y una transferencia de cargas más eficiente. La estabilidad de los recubrimientos se evidenció después de tres ciclos consecutivos de evaluación en la fotoconversión del CO<sub>2</sub>.

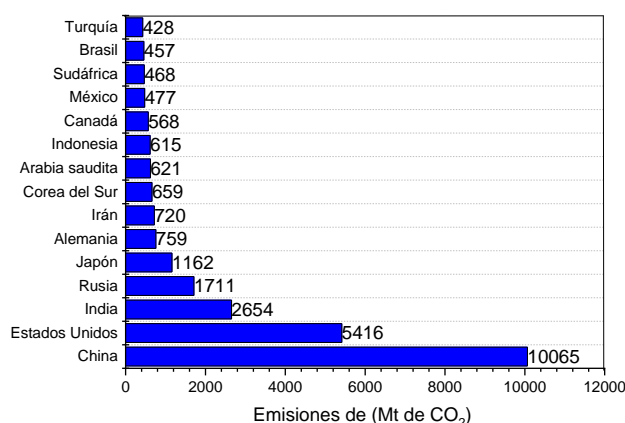
En general, las eficiencias obtenidas al usar recubrimientos de los materiales propuestos fueron hasta 10 veces mayores para la producción de combustibles solares que al utilizar polvos de estos materiales como fotocatalizadores. Lo que se atribuyó a las numerosas ventajas que representa el empleo de recubrimientos de materiales de doble función en el proceso CCPC, tales como una absorción eficiente de energía radiante, un transporte de cargas más eficiente, una reducción del efecto de apantallamiento, así como una exposición homogénea de la superficie de los materiales. El análisis de los resultados obtenidos demostró que los materiales propuestos en esta investigación a base de CuO, NiO, NiMoO<sub>4</sub> y Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> soportados sobre sustratos flexibles presentaron resultados prometedores para la adsorción y fotoconversión de CO<sub>2</sub> a combustibles solares y productos de valor agregado en corrientes gaseosas diluidas a 25°C y 1 bar.



## Capítulo 1. Introducción

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas de efecto invernadero (GEI) considerado como el responsable principal del cambio climático <sup>1</sup>. La mayor cantidad de emisiones de  $\text{CO}_2$  provienen de fuentes antropogénicas, como los procesos de generación de energía que basan su operación en el uso excesivo de combustibles fósiles, así como en procesos industriales que utilizan hornos de combustión para la manufactura de diversos productos <sup>2,3</sup>. Hoy en día, la concentración promedio de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es 415 ppm, la cual se ha incrementado al doble de su concentración media global antes de la revolución industrial <sup>4</sup>.

Las emisiones de  $\text{CO}_2$  se han incrementado debido a la alta dependencia de los combustibles fósiles utilizados para la producción de energía eléctrica. En la **Figura 1** se muestran las emisiones de  $\text{CO}_2$  en mega toneladas (Mt) en el 2018, de las cuales el sector energético y el industrial (principalmente la industria cementera) son los que más aportan al incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera <sup>5</sup>. Por lo que, es de gran importancia focalizar soluciones para mitigar el incremento de las emisiones de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 1.** Emisiones de  $\text{CO}_2$  a nivel mundial en el 2018 <sup>5</sup>.

El informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático titulado: “*El cambio climático de 1.5°C*” reportó en el 2019, que es necesario descarbonizar la economía de manera más efectiva y profunda que los esfuerzos realizados hasta la fecha para evitar que el aumento de la temperatura media del planeta supere 1.5°C. Lo que permitiría alcanzar un sistema global con emisiones nulas para el 2050. De acuerdo con este informe, limitar el aumento de temperatura global a 1.5°C en lugar de 2°C disminuiría significativamente la probabilidad de cambios irreversibles en los ecosistemas reduciendo el riesgo de cambios de larga duración <sup>6</sup>.

La continua emisión de GEI a la atmósfera causará que la temperatura promedio del planeta siga elevándose, conllevando a numerosos efectos adversos en el medio ambiente tales como cambios en los patrones de precipitación, incremento en el nivel del mar, acidificación de los océanos, incremento de la temperatura marina, así como eventos extremos de calor y tormentas <sup>7</sup>. Por otro lado, el cambio climático afecta la salud de los seres vivos por medio de incidencias de ataques asmáticos, cambios en la dispersión de algunas enfermedades cardiovasculares, así como un incremento en el número de infecciones <sup>8</sup>.

México se encuentra entre los 20 países con mayores emisiones de gases de efecto invernadero, como se muestra en la **Figura 1** y se localiza entre las regiones más vulnerables a los impactos asociados al cambio climático debido a sus condiciones bioclimáticas y socioeconómicas <sup>9</sup>. En el 2015, México emitió alrededor de 310 MtCO<sub>2</sub>, que corresponden con el consumo de los combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica <sup>10</sup>. En el año 2012, se publicó la *Ley General para el Cambio Climático* en México, sin embargo, esta ley no estableció ningún límite en las emisiones de CO<sub>2</sub> para fuentes fijas o móviles. No obstante, lo que sí establece esta Ley es el compromiso que enfrenta el país de reducir el 20% de sus emisiones de GEI para el año 2020 y del 50% para el año 2050 <sup>11</sup>. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía, el 19% de la mitigación de GEI debe

provenir de la tecnología de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, mientras que el 10%, deberá provenir de la generación de energía eléctrica. Por lo que, el sector eléctrico tendrá que reducir 20 Mt de CO<sub>2</sub> anualmente, lo que representa un área de oportunidad para el desarrollo de nuevas tecnologías de captura de gases de efecto invernadero <sup>12</sup>. Además, en los últimos años se ha buscado no solo la captura del CO<sub>2</sub> sino su aprovechamiento en diversos procesos para ser utilizado como materia prima de productos de alto valor agregado.

Hoy en día, existen tecnologías emergentes con el objetivo no solo de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera sino también de reciclar este gas y convertirlo en productos de valor agregado. En la **Tabla 1** se muestra un resumen de las ventajas y desventajas de las tecnologías que han sido propuestas para la captura y conversión de CO<sub>2</sub>. Entre ellas, una opción viable para controlar las emisiones de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera es su captura y almacenamiento (*CO<sub>2</sub> capture and storage*, CCS). Este proceso se basa en tres etapas: i) captura de CO<sub>2</sub> de plantas de energía u otras grandes fuentes de emisión, ii) transporte del CO<sub>2</sub> capturado por tubería o en camiones cisterna y iii) la inyección de CO<sub>2</sub> bajo tierra para mejorar la recuperación de petróleo o en acuíferos salinos profundos <sup>1</sup>. Sin embargo, persiste una incertidumbre a largo plazo de este proceso como la constante acidificación de los océanos y el agotamiento de zonas geológicas para llevar a cabo el almacenamiento. Además, la captura y utilización de CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> capture and utilization*, CCU) presenta la ventaja de reducir las emisiones y producir combustibles y/o productos químicos de alto valor agregado. Por otro lado, otros procesos como la conversión catalítica de CO<sub>2</sub> en combustibles, el reformado con metano para la obtención de gas de síntesis (CO/H<sub>2</sub>), la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, entre otros, son otras tecnologías que han sido implementadas en diferentes niveles para el aprovechamiento de las emisiones de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, estas reacciones catalíticas se llevan a cabo a temperaturas y presiones relativamente altas (>700°C y >10 bar), lo que se traduce en un alto costo energético en el proceso. Alternativamente, la captura y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O conocido por sus siglas en inglés

CCPC (*CO<sub>2</sub> capture and photocatalytic conversión*) ha surgido recientemente como una opción prometedora ya que ofrece una ruta verde para reciclar el CO<sub>2</sub> y convertirlo a combustibles de bajo contenido de carbono, utilizando la luz solar como fuente de energía a una temperatura y presión cercanas a la atmosférica (25°C y 1.01 bar) <sup>13,14</sup>.

**Tabla 1.** Ventajas y desventajas de las tecnologías para la reducción de CO<sub>2</sub> en la atmósfera <sup>13,15</sup>.

<b>Tecnología</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Captura de CO<sub>2</sub> (CCS)</b>	- Reducción de las emisiones de CO <sub>2</sub> a la atmósfera.	- Operación costosa. - Requiere un alto contenido de energía para llevar a cabo los procesos de desorción.
<b>Captura y uso del CO<sub>2</sub> (CCU)</b>	- Polimerización de CO <sub>2</sub> para la obtención de hidrocarburos de cadena larga.	- Dependencia de elevadas temperaturas y presiones de operación para la obtención de los hidrocarburos.
<b>Electrocatalisis</b>	- Cercano a su aplicación a mayor escala y posterior aplicación comercial.	- Altos costo y demanda energética. - Dependencia de la disponibilidad de electrodos de metales nobles.
<b>Catálisis enzimática</b>	- Alta selectividad de reducción de CO <sub>2</sub> .	- Aún no se ha demostrado su aplicación, no hay evidencia de "How to do". - Baja eficiencia en la conversión de CO <sub>2</sub> .
<b>Biohíbridos</b>	- Acoplamiento de enzimas y microorganismos a la división inorgánica de agua.	- Las aplicaciones microbianas son complicadas. - Baja estabilidad de los microorganismos.
<b>Fotocatalisis</b>	- Conversión directa de CO <sub>2</sub> a combustibles solares a condiciones cercanas a la atmosférica (CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>4</sub> , etc.).	- Las eficiencias fotocatalíticas son bajas.
<b>Captura y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> (CCPC)</b>	-Produce productos de alto valor agregado como el CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH y CO/H <sub>2</sub> que puede compensar el costo de energía y la inversión de capital a largo plazo. - Reducción de las emisiones de CO <sub>2</sub> a la atmósfera. -Mitigación de la crisis energética y dependencia de fuentes no renovables a base de carbón.	- Las eficiencias fotocatalíticas son bajas dada la baja afinidad al CO <sub>2</sub> de los materiales fotocatalizadores propuestos hasta la fecha.

### 1.1. Captura de CO<sub>2</sub>

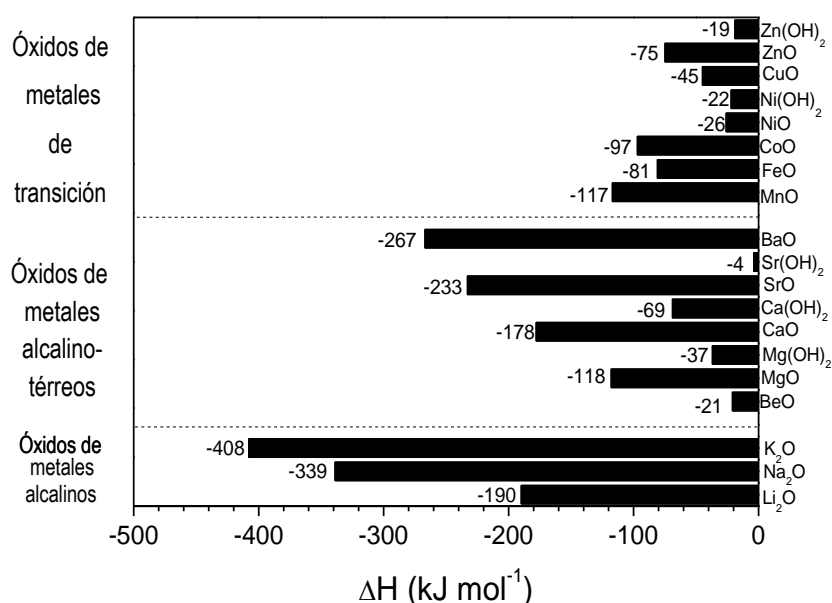
Hoy en día, existen tres procesos para la captura de CO<sub>2</sub> que han sido implementados en plantas de generación de energía:

1. Captura posterior a la combustión (post-combustión).
2. Captura de pre-combustión.
3. Oxi-combustión (o desnitrogenación).

El uso de cada uno de estos métodos dependerá de las condiciones operativas de los procesos como la concentración de CO<sub>2</sub>, presión, temperatura, tipo de combustible utilizado, entre otros <sup>16</sup>. La captura de CO<sub>2</sub> posterior a la combustión reúne todas aquellas tecnologías que tratan directamente a los gases de combustión con la finalidad de separar el CO<sub>2</sub> del resto de los componentes de dicha corriente. Este grupo de tecnologías abarcan los procesos de absorción y adsorción, separación por membranas y criogenia <sup>3</sup>. En el proceso de post-combustión la captura de CO<sub>2</sub> se da en la salida de los gases de combustión de la caldera, en donde generalmente se captura el gas mediante el uso de solventes líquidos basados en aminas altamente corrosivas y contaminantes <sup>16,17</sup>. En la actualidad, la baja concentración de CO<sub>2</sub> (5.5-17%) en los gases de combustión y su elevada temperatura (25-900°C) son la principales barreras para la captura de dióxido de carbono <sup>17-19</sup>. Por lo que, los métodos implementados hasta ahora no han presentado altas eficiencias a largo plazo <sup>20</sup>. Alternativamente, el proceso de adsorción presenta algunas ventajas para la captura de CO<sub>2</sub> en centrales eléctricas existentes o bien del aire ya que este proceso puede ser implementado sin requerir un alto costo en infraestructura.

La adsorción se define como el atrapamiento o unión de las moléculas en la superficie de un material adsorbente y se puede clasificar en dos tipos basado en la naturaleza de las interacciones: i) adsorción física (fisisorción) y ii) adsorción química. En la fisisorción, las moléculas son fijadas por fuerzas electrostáticas (Van der Waals) donde la energía de enlace es de 20-50 kJ mol<sup>-1</sup>, mientras que en la adsorción química las moléculas se quimisorben formando principalmente enlaces covalentes con mayores energías de enlace (100-500 kJ mol<sup>-1</sup>) que en la fisisorción <sup>21</sup>. La ventaja principal que ofrecen los materiales sólidos que fisisorben CO<sub>2</sub> es que estos pueden ser regenerados por un simple método de desgasificación. Para que los materiales sólidos puedan ser adsorbentes de CO<sub>2</sub> deben cumplir las siguientes características:

alta selectividad, rápida cinética de adsorción, desorción termodinámica espontánea, alta estabilidad después de varios ciclos de uso, estabilidad mecánica y térmica, alta área superficial y sitios activos adecuados <sup>22</sup>. Los óxidos simples de metales alcalinos, alcalinotérreos y algunos hidróxidos de estos elementos han demostrado ser buenos materiales adsorbentes de CO<sub>2</sub> <sup>23–26</sup>, los cuales exhiben una adsorción de CO<sub>2</sub> espontánea ( $\Delta H < 0$ ), como se muestra en la **Figura 2**. No obstante, la mayoría de éstos materiales requieren un alto consumo de energía para desorber el CO<sub>2</sub> de su superficie <sup>2,27–29</sup>. Como alternativa a estos compuestos, el uso de óxidos de metales de transición representa una buena opción para usarse como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, ya que tienen la habilidad para desorber el gas a temperaturas significativamente menores que los óxidos e hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, lo que se traduce en un menor gasto energético para su reactivación<sup>2</sup>. Además, al desorber el CO<sub>2</sub> más fácilmente de su superficie se favorece su uso como materia prima en diversos procesos como el CCPC.



**Figura 2.** Comparación de la entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> de óxidos e hidróxidos simples a condiciones STP.

### 1.1.1. Materiales adsorbentes de CO<sub>2</sub>

El éxito de la captura de CO<sub>2</sub> mediante procesos de adsorción radica en el desarrollo de materiales adsorbentes con una alta selectividad y una fácil regeneración después de varios ciclos de adsorción-desorción <sup>22</sup>. Para este propósito, los materiales adsorbentes sólidos deben contar con las siguientes características fisicoquímicas como: i) alta área superficial, ii) baja entalpía de adsorción, iii) alta afinidad por el CO<sub>2</sub>, entre otros <sup>30-32</sup>.

Para este propósito, se ha buscado utilizar materiales abundantes en la corteza terrestre como óxidos de materiales alcalinos y alcalinotérreos, que sean de bajo costo y nula toxicidad. En los últimos años se han realizado numerosas investigaciones para la búsqueda de materiales alternativos a los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos para la captura de CO<sub>2</sub>, cumpliendo con las propiedades fisicoquímicas mencionadas anteriormente. Algunos de estos materiales se resumen en la **Tabla 2**. Algunos materiales como el CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y NiO han resultado en buenas eficiencias para la adsorción de CO<sub>2</sub> <sup>31,33-35</sup>.

El CuO es uno de los materiales más prometedores para la captura de CO<sub>2</sub>, como se observa en la **Tabla 2**. Isahak et al. demostraron la capacidad del CuO para adsorber CO<sub>2</sub> de forma eficiente a 300°C y 1 bar. En este trabajo, se utilizó CuO comercial con una área superficial baja (4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y fueron evaluadas en corrientes diluidas (N<sub>2</sub> 95% - CO<sub>2</sub> 5%) con una masa relativamente alta de material (4 g) y un flujo continuo de mezcla de gases (30 mL min<sup>-1</sup>) durante 24 h <sup>31</sup>. La máxima eficiencia obtenida con los polvos de CuO fue 418 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>, la cual fue hasta 8 veces mayor que lo reportado con otros óxidos simples (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, NiO y TiO<sub>2</sub>) y materiales adsorbentes tradicionales como carbones activados, zeolitas o gel de sílice. Por otro lado, se ha propuesto la formación de compósitos de CuO con otros materiales adsorbentes para incrementar la eficiencia de captura de CO<sub>2</sub> a menores temperaturas y tiempos. Boruban et al. investigaron la capacidad de captura



de CO<sub>2</sub> usando compósitos de CuO con carbón activado fabricados con un método de impregnación a 350 °C durante 4 h. El compósito exhibió una área superficial alta (835 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), que permitió capturar hasta 269 mgCO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> a 25 °C y 1.01 bar <sup>36</sup>. Además, el óxido de cobre presenta la ventaja de desorber el gas a bajas temperaturas (<200°C), lo que resulta de interés para su aplicación en procesos como el CCPC. Bajo esta óptica, otro material que resulta de interés para la adsorción de CO<sub>2</sub> es el NiO, ya que presenta una entalpía de desorción espontánea (-26 kJ mol<sup>-1</sup>). La eficiencia del NiO para adsorber CO<sub>2</sub> a 25°C fue reportada por Marliza et al.<sup>37</sup>. Ellos reportaron una eficiencia para capturar el CO<sub>2</sub> de 7 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>. Otros autores han buscado incrementar la capacidad de adsorción de los materiales de a base de óxidos de níquel, mezclándolo con carbón activado <sup>38</sup> y óxido de praseodimio <sup>39</sup>, lo que ha resultado en un incremento de hasta 10 veces la eficiencia para la captura de CO<sub>2</sub>.

Otros de los materiales que han presentado buenas eficiencias para la captura de CO<sub>2</sub> han sido aminas como polietilenimina y monoetanolamina <sup>40–42</sup>, zeolitas <sup>22,30</sup> y carbones activados. Sin embargo, estos materiales presentan varias desventajas. Por ejemplo, las aminas presentan una limitada ventana de operación, una baja eficiencia a temperaturas menores de 25°C), así como su baja estabilidad a temperaturas mayores de 140°C <sup>2</sup>. Por otro lado, las zeolitas suelen ser hidrofílicas, lo que representa un problema para la mezcla de gases de combustión que contengan un elevado contenido de agua (>35% v/v) <sup>22,30</sup>. Los carbones activados y pellets de sílice suelen presentar una amplia área superficial. Estos materiales por si solos no cuentan con los sitios activos adecuados para llevar de manera eficiente el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>, además que requieren ser empleados en lechos empacados para su aplicación <sup>36,37,40,41,43–46</sup>.

**Tabla 2.** Resumen de reportes sobre materiales adsorbentes usados para la captura de CO<sub>2</sub>.

Tipo de material	Material Adsorbente	Captura de CO <sub>2</sub> (mg <sub>CO2</sub> /g)	Condiciones operativas	Sistema adsorbente	Ref.
Óxidos simples	CuO	418	P=1.01 bar T=300 °C CO <sub>2</sub> =5% balance N <sub>2</sub>	Reactor de lecho empacado. Sensor de CO <sub>2</sub>	31
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	P=1.01 bar T=25°C CO <sub>2</sub> =99.9%	Columna empacada TPD/CG	33
	CeO <sub>2</sub>	50	P=1.01 bar T=25°C CO <sub>2</sub> =99.9%	TGA/DTA	34
	NiO	32	P=1.01 bar T=25°C CO <sub>2</sub> =99.9%	TPD/TCD	39
Compósitos	CuO/Carbón activado	269	P=1.01 bar T=250 °C CO <sub>2</sub> =5% balance N <sub>2</sub>	Reactor cilíndrico TGA/FTIR	36
	NiO/SiO <sub>2</sub>	48	P=1.01 bar T=25 °C CO <sub>2</sub> =99.9%	Fisisorción de CO <sub>2</sub> (área superficial)	37
	CuO/Carbón activado	72	P=1.01 bar T=25 °C CO <sub>2</sub> =99.9%	TGA/DTA	38
	NiO/Carbón activado	76	P=1.01 bar T=25 °C CO <sub>2</sub> =99.9%	TG/DTA	38
	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO	331	P=1.01 bar T=25°C CO <sub>2</sub> =99.9%	TPD/TCD	39
	Aerogeles de carbono/ polietilenimina	90	P=3.0 bar T=75 °C CO <sub>2</sub> =99.9%	Columna de vidrio	40
	Monoetanolamina /SiO <sub>2</sub>	40	P=0.0-1.01 bar T=30 °C CO <sub>2</sub> =5% balance He	Fisisorción de CO <sub>2</sub> (área superficial)	41
	Monoetanolamina /Zeolita	34	P=1.01 bar T=30 °C CO <sub>2</sub> =15% balance He	TGA/DTA	42
	TiO <sub>2</sub> /P25	7	P=1.01 bar T=0°C CO <sub>2</sub> =99.9%	Fisisorción de CO <sub>2</sub> (área superficial)	47
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Carbón activado	103	P=0.0-1.01 bar T=30 °C	Fisisorción de CO <sub>2</sub> (área superficial)	43

			CO <sub>2</sub> =5% balance He		
	KOH/Carbón activado	330	P=1.01 bar T=25 °C CO <sub>2</sub> =99.9%	Fisisorción de CO <sub>2</sub> (área superficial)	44
	Cu/SiO <sub>2</sub>	22	P=1.01 bar T=50°C CO <sub>2</sub> =99.99%	TGA	46
	Cu/Zeolita	174	P=1.01 bar T=25°C CO <sub>2</sub> =99.9%	Fisisorción de CO <sub>2</sub> (área superficial)	48

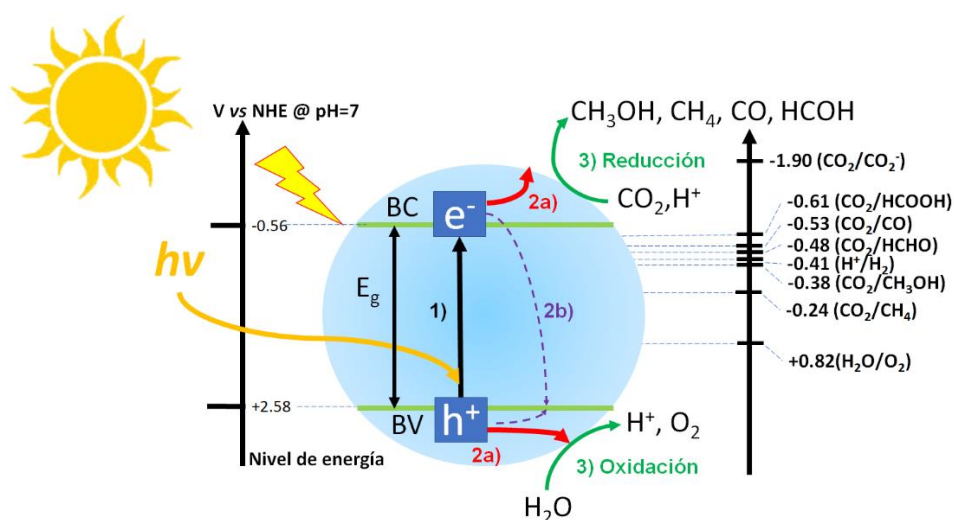
## 1.2. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

En los últimos años, la aplicación de los procesos de fotocátalisis heterogénea ha despertado un gran interés científico a nivel mundial. La fotocátalisis heterogénea se basa en el uso de materiales semiconductores, los cuales al ser irradiados con luz pueden interaccionar con las especies adsorbidas en su superficie en fase líquida o gaseosa, dando lugar a la obtención de un gran número de productos de reacción. Una vez que se lleva a cabo el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie en estos procesos, la fuerza impulsora suele ser el desplazamiento de carga (par hueco-electrón) en la superficie de los fotocatalizadores <sup>49,50</sup>.

El CO<sub>2</sub> es una molécula de configuración electrónica lineal de carcasa cerrada (*closed shell linear*), , geometría lineal y simetría lineal con centro de inversión (D<sub>∞h</sub>). El CO<sub>2</sub> es una molécula estable y químicamente inerte por lo que, su reducción no es favorecida termodinámicamente <sup>51</sup>.

El proceso de reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>O utilizando materiales semiconductores puede describirse en tres pasos, como se muestra en la **Figura 3**. En el primer paso, **1)** el par hueco-electrón (h<sup>+</sup>-e<sup>-</sup>) se genera cuando el material semiconductor es irradiado por una fuente de luz con una energía igual o mayor que su energía de banda prohibida. Luego en un segundo paso, el par h<sup>+</sup>-e<sup>-</sup> fotogenerado migra a la superficie del semiconductor **2a)**. En este camino, una gran fracción de pares hueco-

electrón se recombinan **2b)** y la energía se libera en forma de calor o fotones. En el tercer paso **3)**, los electrones fotogenerados reducen el  $\text{CO}_2$  que se adsorbe en las superficies del fotocatalizador diferentes productos, mientras que los huecos oxidan a la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  dando lugar a la formación de  $\text{O}_2$ . Dado que el primer y segundo paso son los mismos que los requeridos para la división de la molécula del agua, esta reacción compite con la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  por los electrones fotogenerados <sup>52–54</sup>



**Figura 3.** Ilustración esquemática del mecanismo de la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ .

Las reacciones y posibles productos relacionados con la reducción de  $\text{CO}_2$  en presencia de agua se muestran en la **Tabla 3 (ecuación 1-10)**. La **ecuación 1** describe la reacción para activar la molécula del  $\text{CO}_2$ . Esta reacción se considera como el paso limitante de la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  debido a que se requiere una gran energía de re-organización entre la molécula lineal de  $\text{CO}_2$  y el anión radical doblado de  $\text{CO}_2^{*-}$  <sup>55</sup>. En la literatura se ha reportado que la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la superficie de materiales semiconductores conduce a la formación de la especie  $\text{CO}_2^{*-}$ , parcialmente cargada a través de interacciones con átomos de superficie. Este adsorbato

ya no tiene la simetría lineal de la molécula de CO<sub>2</sub> libre y, por lo tanto, tiene una barrera de energía más baja para aceptar un electrón ya que el nivel LUMO de CO<sub>2</sub> disminuye a medida que la molécula se dobla <sup>51</sup>.

**Tabla 3.** Principales productos de la reducción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O a pH 7 a 25 °C y 1.01 bar <sup>55–57</sup>.

Paso/Producto	Reacción	E° (V)	Ec.
Adsorción de CO <sub>2</sub>	$CO_2 + e^- \rightleftharpoons CO_2^{*-}$	-1.90	(1)
Activación de CO <sub>2</sub>	$CO_2^{*-} + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCO_2^*$	-0.49	(2)
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$	-0.41	(3)
Protones (H <sup>+</sup> )	$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$	0.82	(4)
Monóxido de carbono (CO)	$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons CO + H_2O$	-0.53	(5)
Ácido fórmico (HCOOH)	$CO_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons HCOOH$	-0.61	(6)
Formaldehído (HCOH)	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons HCHO + H_2O$	-0.48	(7)
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	$CO_2 + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons CH_3OH + H_2$	-0.38	(8)
Metano (CH <sub>4</sub> )	$CO_2 + 8e^- + 8H^+ \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-0.24	(9)
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	$2CO_2 + 12e^- + 12H^+ \rightleftharpoons C_2H_5OH + 3H_2O$	-0.33	(10)

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en su forma cristalina de anatasa ha sido ampliamente usado como fotocatalizador para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, este material suele presentar un fenómeno de desactivación relacionado con la recombinación de las cargas fotogeneradas, sumado a su limitado rango de operación de luz visible (E<sub>g</sub>=3.2 eV). Además, el TiO<sub>2</sub> presenta una baja adsorción de CO<sub>2</sub> (en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O) y una desorción limitada de productos o intermediarios de su superficie cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente <sup>58–61</sup>. En estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> en el polimorfo de anatasa del TiO<sub>2</sub> se encontró que, las interacciones del material con la especie CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> no son lo suficientemente fuertes en superficies estequiométricas libres de defectos <sup>59</sup>. Por lo que, no se facilitaría la transferencia de electrones de la banda de conducción hasta la banda de valencia. Por otro lado, en esa investigación, las interacciones de TiO<sub>2</sub> con CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> resultaron más fuertes en los sitios activos atribuidos a

vacancias de oxígeno (VOs) donde un átomo de oxígeno ajeno al material semiconductor puede llenar la vacante. Esto puede conducir a la disociación de  $\text{CO}_2$  tras la transferencia de electrones y la posterior liberación de monóxido de carbono. En este proceso, un átomo de oxígeno de la molécula de  $\text{CO}_2$  toma el lugar de la vacante de oxígeno <sup>59</sup>. En otro modo posible de interacción, la especie de  $\text{CO}_2$  se une a dos átomos de superficie de Ti, formando una configuración bidentada con sus átomos de oxígeno. En ausencia de un átomo de oxígeno entre los átomos de Ti, esta configuración es un paso intermedio posible en el proceso de reducción <sup>62</sup>. Por todo eso, se ha sugerido que el proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  es el paso limitante para su conversión fotocatalítica. Por lo que, una estrategia para la obtención de fotocatalizadores más eficientes que el  $\text{TiO}_2$  para el proceso CCPC es la generación de defectos estructurales en los materiales como las VOs, las cuales pueden desestabilizar y favorecer la fijación de  $\text{CO}_2$  en su superficie <sup>59</sup>. A diferencia del proceso de rompimiento de la molécula del agua (*water splitting*), donde ambas medias reacciones tanto oxidación como reducción reciben el mismo interés, en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  el interés se encuentra principalmente en el lado de la reducción. Esto refleja el hecho de que la reducción de  $\text{CO}_2$  es un proceso más complejo y difícil de realizar en comparación con la generación de hidrógeno a partir del agua.

### **1.2.1. Análisis crítico de los materiales para la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$**

Para que un material semiconductor pueda ser considerado un candidato potencial para llevar a cabo la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  debe de reunir ciertas características, dentro de ellas se encuentran las siguientes <sup>63</sup>:

1. Tener potenciales redox suficientemente negativos y positivos en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente.
2. Alta estabilidad química frente a la corrosión.

3. Poseer ciertas propiedades fisicoquímicas como una adecuada morfología (arquitectura 1D o barras), sitios activos y un área superficial considerable.
4. Presentar un nivel apropiado de absorción de luz en la región UV-visible del espectro solar.
5. Inocuos.
6. Bajo costo.

El primer trabajo en el que se demostró la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en suspensión acuosa usando semiconductores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$  y  $\text{SiC}$  fue reportado por Inoue *et al.* 1979. Los productos obtenidos en ese trabajo fueron formaldehído, ácido fórmico, metanol y metano bajo irradiación UV y visible <sup>64</sup>. La característica principal que presentaron estos materiales fue una banda de conducción con un potencial lo suficientemente negativo para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ . Además, una banda de valencia más positiva que el potencial necesario para la oxidación de agua <sup>65</sup>.

En la literatura se han propuesto diversos materiales para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  sobre diferentes sustratos, los cuales se resumen en la **Tabla 4-6**. Estos materiales se clasifican como óxidos simples, binarios, ternarios, así como mezclas entre ellos.

La actividad fotocatalítica para la reducción de  $\text{CO}_2$  de algunos óxidos de metales de transición como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{CuO}$  ha atraído la atención de la comunidad científica debido a que algunos de estos materiales tienen la particularidad de atraer electrones y proporcionar sitios activos adicionales para incrementar la captura de  $\text{CO}_2$  en su superficie y favoreciendo su posterior reducción fotocatalítica <sup>66-73</sup>. Además, la incorporación de estos materiales como co-catalizadores o combinados para obtener heteroestructuras puede favorecer la eficiencia en la transferencia de cargas fotogeneradas, sumado a que podría incrementar la afinidad de los materiales hacia la molécula del  $\text{CO}_2$  <sup>66-70</sup>. Otras ventajas que ofrecen estos óxidos de metales transición es su bajo costo en comparación con los metales nobles <sup>74-82</sup> y su baja toxicidad en comparación con metales como V, Bi, Co,



Cd, Pb, Ba, Li, cuya manipulación y disposición una vez que cumplan su ciclo como fotocatalizadores se dificulta <sup>83–89</sup>.

Por otro lado, el uso de algunos óxidos binarios como molibdatos ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ), vanadatos ( $\text{BiVO}_4$ ), tantalatos ( $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ ) y titanatos ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) ha presentado resultados prometedores para la reducción de  $\text{CO}_2$  <sup>85,86,90</sup>. Sin embargo, dado que la afinidad de su superficie para fijar el  $\text{CO}_2$  es baja, en ocasiones se ha buscado la incorporación de co-catalizadores de bajo costo y abundantes en la naturaleza como  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{ZnO}$  para incrementar su afinidad hacia el  $\text{CO}_2$  <sup>39,91,92</sup>.

En los últimos años se ha buscado incrementar la eficiencia de los fotocatalizadores para este proceso mediante modificaciones estructurales y/o superficiales en los materiales. Algunas propiedades como tamaños de partícula pequeños y defectos estructurales, como las vacancias de oxígeno, han favorecido la adsorción, desorción y conversión fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  a combustibles solares ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ ) y productos de valor agregado ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{CO}$ ) <sup>59,62,93</sup>. Además, el uso de morfologías 0D, 1D, 2D y 3D ha incrementado el área efectiva de los materiales, lo que favorece a una mejor interacción entre el dióxido de carbono y los fotocatalizadores, una mayor absorción de la radiación y una separación eficiente de las cargas generadas en el proceso <sup>76,78,79,81</sup>.

Otra de las estrategias que se ha propuesto para incrementar la eficiencia en la conversión fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  es el uso de heteroestructuras. Se le llama “heteroestructura” a la unión de dos semiconductores distintos, de manera que la composición química del sistema en conjunto cambie con la posición de la banda prohibida. Las propiedades que se obtienen al combinar elementos con características similares o diferentes pueden favorecer la obtención de materiales con propiedades ópticas y electrónicas idóneas para la obtención de semiconductores más eficientes y más baratos <sup>94</sup>.

El estudio actual de los fotocatalizadores para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  se ha enfocado en gran parte en la mejora de la

selectividad de la reacción para la producción de combustibles solares como CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH. Para este propósito, se han usado diversos co-catalizadores para la obtención de heteroestructuras, debido a su potencial termodinámico que favorece la selectividad de la reacción hacia la generación de un producto en específico. Tal es el caso de la incorporación de la plata (Ag) como co-catalizador en el TiO<sub>2</sub> para incrementar la selectividad hacia CO/H<sub>2</sub> <sup>95</sup>. Por otro lado, el crecimiento de CuO en sustratos de cobre favoreció la producción selectiva de CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH <sup>96</sup>.

**Tabla 4.** Resumen de la eficiencia para la reducción de CO<sub>2</sub> de algunos óxidos simples empleados como fotocatalizadores en polvo.

Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO <sub>2</sub> (μmol g <sub>catalizador</sub> <sup>-1</sup> )	Condiciones operativas	Ref.
CuO	CH <sub>3</sub> OH: 45	-Masa usada: 0.3 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lámpara de 5 W UVC, en una longitud de onda de 253.7 nm con una potencia de 5.5 mW cm <sup>-2</sup> -Presión: 1.01 bar -Temperatura: 25 °C -Agente de sacrificio: N.R.	71
ZnO	CH <sub>3</sub> OH: 325	-Masa usada: 0.3 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: Laser 355 nm UV -Presión: 1.01 bar -Temperatura: 25 °C -Agente de sacrificio: N.R.	97
NiO	CH <sub>3</sub> OH: 277		
TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH: 201		
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CO: 2003	-Masa usada: 0.01 g -Reactor: Batch. -Fuente de luz: Lámparas Xe 300 W (λ > 420 nm) -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	98

**Tabla 5.** Resumen de la eficiencia para la reducción de CO<sub>2</sub> de algunos óxidos binarios y ternarios usados como fotocatalizadores en polvo.

Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	Condiciones operativas	Ref.
BiVO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH: 5.52	-Masa usada: 0.2 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lámpara 300 W Xe -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 20 °C. -Agente de sacrificio: NaOH.	85
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub> :1.1	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: 300 W Xe -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 25°C. -Agente de sacrificio: N.R.	86
K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	HCOH:25	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: UV penlamp ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ , $I_{\text{max}} = 2.2 \text{ mW/cm}^2$ ) -Presión: 0.1 bar. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	99
LaTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>	CO:50	-Masa usada: 0.5 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lámpara 400 W Hg -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: KHCO <sub>3</sub> .	100
Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	HCOH:15	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: UV penlamp ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ , $I_{\text{max}} = 2.2 \text{ mW/cm}^2$ ) -Presión: 0.1 bar. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	101
K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> OH:16		

**Tabla 6.** Resumen de la eficiencia para la reducción de CO<sub>2</sub> de algunas heteroestructuras, decorados y mezclas de óxidos usados como fotocatalizadores en polvo.

Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	Condiciones operativas	Ref.
ZnO/Ni	CH <sub>3</sub> OH: 29	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lámpara de UV 254 nm y 4400 $\mu\text{Wcm}^{-2}$ -Presión: 0.1 bar -Temperatura: 20 °C -Agente de sacrificio: N.R.	93
Ag/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : 3	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch. -Fuente de luz: Lámparas UVA de 8W, intensidad media: 3.25 mW $\text{cm}^{-2}$ -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	78
In/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : 241 CO: 81	-Masa usada: 0.25 g -Reactor: Continuo -Lámpara: UV 500 W Hg 40mW/cm <sup>2</sup> -Presión: 1.01 bar -Temperatura: N.R.	77
Cu/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH: 710	-Masa usada: 0.3 g -Reactor: Batch -Lámpara: UV 10 W -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: KHCO <sub>3</sub>	102
TiO <sub>2</sub> /ZnO	CO: 9.5 CH <sub>4</sub> : 1.5	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: OmniCure S2000 295.71mW $\text{cm}^{-2}$ Rango 365 nm. -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 25°C. -Agente de sacrificio: N.R.	103
Ba <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>20</sub> /CuO	HCOH: 50	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: LED luz visible de 20 W Rango 290 and 900 nm. -Presión: 0.1 bar. -Temperatura: 25°C. -Agente de sacrificio: N.R.	104

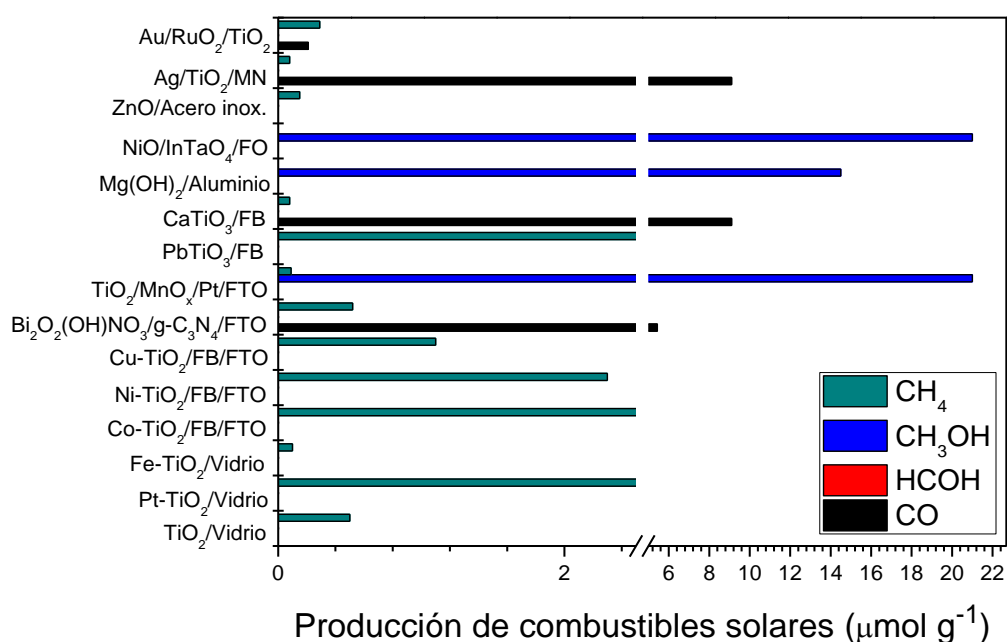
Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO <sub>2</sub> (μmol g <sub>catalizador</sub> <sup>-1</sup> )	Condiciones operativas	Ref.
Co-TiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : 0.09 CO: 1.9	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo. -Fuente de luz: Lampara Xe 300 W (λ > 400 nm) -Presión: 0.8 bar. -Temperatura: 26 °C -Agente de sacrificio: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	105
Cu <sub>2</sub> O/RuO <sub>x</sub>	CO: 1.8	-Masa usada: 0.5 g -Reactor: Batch -Lampara: 150 W Xe -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	79
CuO/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : 1.8 CO: 35	-Masa usada: 0.02 g -Reactor: Batch -Lampara: UV 8 W Hg -Presión: 0.1 bar -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	68
CdS/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : 0.1 CO: 1.3	-Masa usada: 0.06 g 30 cm <sup>2</sup> -Reactor: Continuo. -Fuente de luz: luz visible (λ > 400 nm) -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 26 °C -Agente de sacrificio: N.R.	83
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Ag/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CO: ~45 CH <sub>3</sub> OH: ~9 CH <sub>4</sub> : ~2 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: ~1	-Masa usada: 0.01g. -Reactor: Batch. -Fuente de luz: 500 W Xe 420 nm -Presión: 4 bar. -Temperatura: 80 °C. -Agente de sacrificio: N.R.	95
TiO <sub>2</sub> /Cu-TiO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> : ~160	-Masa usada: 0.2 g 200mm <sup>2</sup> . -Reactor: Batch. -Fuente de luz 1200 W cm <sup>-2</sup> -Presión: 1.01 bar -Temperatura: 30 °C. -Agente de sacrificio: N.R.	96
CuO-TiO <sub>2</sub> -xN <sub>x</sub>	CH <sub>4</sub> : 1.3	- Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch - Lampara: 300 W Xe - Presión: 0.1 bar - Temperatura: N.R. - Agente de sacrificio: N.R.	106

Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO <sub>2</sub> (μmol g <sub>catalizador</sub> <sup>-1</sup> )	Condiciones operativas	Ref.
TiO <sub>2</sub> Brookita/TiO <sub>2</sub> Anatasa	CH <sub>4</sub> : 4 CO: 16	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: ~90 mW/cm <sup>2</sup> rango de 200–1000 nm -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	107
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O	CO:1.6	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: Lampara 300 W Xe (λ> 400 nm) -Presión: 3.0 bar. -Temperatura: 40°C. -Agente de sacrificio: N.R.	108
Amina/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> :0.3 CH <sub>3</sub> OH:0.2	-Masa usada: N.R. -Reactor: N.R. -Fuente de luz: 300 W Xe -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: NaHCO <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109

N.R. = no reportado.

Hasta el momento, en la mayoría de los estudios sobre la reducción de CO<sub>2</sub> utilizan reactores fotocatalíticos tipo Batch con suspensiones (*slurry*) de los materiales fotocatalizadores. Lo que podría dificultar su aplicación a mayor escala. Como alternativa al uso de suspensiones, el uso de películas o recubrimientos en la reducción de CO<sub>2</sub> promueve la fácil implementación de estos sistemas fotocatalíticos a mayor escala y ofrece numerosas ventajas al proceso como la absorción eficiente de energía solar, la reducción del efecto de apantallamiento, la exposición superficial homogénea, una absorción eficiente de energía solar, una fácil separación después del tratamiento, entre otras <sup>110,111</sup>. La diferencia principal entre película delgada (0.1–100 μm) y recubrimiento es el espesor. Las tecnologías para la fabricación de recubrimientos se denomina tecnología aditiva, ya que las capas del material se forman en secuencia sin la necesidad de eliminar (o restar) partes de la película mediante técnicas como el grabado.

En la literatura se han propuesto algunos trabajos sobre el uso de películas y recubrimientos para la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , como se resume en la **Figura 4**. La mayoría de los trabajos de conversión de  $\text{CO}_2$  usando materiales inmovilizados se han realizado usando sustratos rígidos como el vidrio <sup>80,112,113</sup>, FTO (óxido de estaño dopado con flúor) <sup>66,82,114–116</sup>, fibras de basalto (FB) <sup>66,114</sup>, acero inoxidable <sup>117</sup>, fibra óptica (FO) <sup>91</sup>, sustratos metálicos como aluminio <sup>118</sup> y membranas de Nafion (MN) <sup>75</sup> limitando la aplicación de estos debido a su elevado costo. Además, su rigidez no permite la implementación de los prototipos de fotocatalizadores en cualquier dispositivo. Una alternativa podría ser el uso de sustratos flexibles, como las fibras de vidrio. En comparación con los sustratos de vidrio rígidos tradicionales, el uso de sustratos flexibles en reactores fotocatalíticos resulta en una fácil aplicación, ya que ofrecen la ventaja de presentar un peso reducido, almacenamiento práctico en forma enrollada, menor costo en comparación con el FTO, ITO, etc. <sup>119–121</sup>.



**Figura 4.** Resumen de la eficiencia reportada en trabajos previos sobre películas y recubrimientos de fotocatalizadores usados para la reducción de  $\text{CO}_2$ .



### 1.3. Proceso combinado de captura y conversión fotocatalítica del CO<sub>2</sub>

La captura y conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> se han estudiado por separado. Sin embargo, la combinación de estos procesos (CCPC) resultaría en una alternativa científica y tecnológica para coadyuvar a mitigar el cambio climático y la crisis global energética. Para esta aplicación, es necesario el uso de materiales de doble función para fijar el CO<sub>2</sub> y convertirlo fotocatalíticamente en combustibles solares <sup>47,122,123</sup>.

La selección y el diseño de materiales para el proceso de CCPC es un paso muy importante ya que se busca garantizar una alta eficiencia en ambos procesos. Hasta el momento, hay pocos reportes de materiales con la doble función de capturar y convertir fotocatalíticamente a la molécula de CO<sub>2</sub> y solo se han reportado en procesos por separado. En la **Tabla 7** se muestran algunos de los materiales de doble función para CCPC reportados hasta el momento, como los molibdatos de metales alcalinotérreos (MMoO<sub>4</sub>, M= Ca, Sr, Ba), estructuras metal-orgánicas (MOF), grafeno, sulfuros, nitruros e hidróxidos dobles laminares (HDL) combinados con ZnO, CuO y TiO<sub>2</sub> <sup>14,122,124–132</sup>. En la mayoría de estos trabajos se han empleado materiales en forma de polvo, logrando buenos rendimientos para el proceso CCPC. Sin embargo, el uso de estos materiales en polvo sigue dificultando su aplicación a mayor escala, como se mencionó anteriormente. Por otro lado, la aplicación de heteroestructuras ha demostrado ser significativamente más eficiente en comparación con los componentes individuales como CuO, ZnO, TiO<sub>2</sub>. Lo que se atribuye a una transferencia de cargas más eficiente y a la afinidad que tiene la incorporación de sitios activos hacia la molécula del CO<sub>2</sub>.

**Tabla 7.** Resumen bibliográfico de materiales híbridos para el proceso CCPC.

<b>Materiales</b>	<b>Captura de CO<sub>2</sub> (mg<sub>CO2</sub> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Producto de la fotoreducción de CO<sub>2</sub> (μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Polvos</b>			
MgAl(OH) <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	28	CO: 1.2	14
Mg(OH) <sub>2</sub> /CuO	149	CH <sub>3</sub> OH: 9.5 CO: 0.4 CH <sub>4</sub> : <0.1	122
Zeolita/C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	<1	CO: 47.8	125
Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> / BDC <sup>1</sup> /TiO <sub>2</sub>	57	CO: 1.6	126
Al(OH)O <sub>4</sub> /C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> /CuO	277	CH <sub>3</sub> OH: 8.4	127
2%CuO–19%ZnO/TiO <sub>2</sub>	10	CH <sub>4</sub> :6.13	128
BiWO <sub>6</sub>	13	CH <sub>3</sub> OH:32.6	129
<b>Películas y recubrimientos</b>			
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SnS <sub>2</sub>	5	CH <sub>3</sub> OH: 0.74 CH <sub>4</sub> : 0.21	130
Fibra de vidrio NH <sub>2</sub> -MIL-101(Fe) <sup>2</sup>	122	CO:15.7	131
Fe-N-Ti@CPO <sup>3</sup>	47	CH <sub>4</sub> :48.2 CH <sub>3</sub> OH:2.2	132
AMoO <sub>4</sub> /vidrio (A= Ca, Sr y Ba)	15 mg <sup>4</sup>	CH <sub>3</sub> OH: 9050 (18.1 μmol cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> : 6040 (8.7 μmol cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	124

<sup>1</sup> BDC: 1,4-bencenedicarboxilato, <sup>2</sup>NH<sub>2</sub>-MIL: Estructura organometálica de titanio funcionalizada con amina, <sup>3</sup>CPO: MOF Ácido 2,5-dihidroxitereftálico y <sup>4</sup> capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> reportada en mg.

En estos trabajos se encontró una relación directa en la que, una mayor eficiencia para la captura de CO<sub>2</sub> favoreció una mayor producción de combustibles solares <sup>125,127,128</sup>. Además, los materiales presentaron diversas propiedades fisicoquímicas como un bajo tamaño de cristalito (< 50 nm) <sup>124</sup>, alta área superficial (< 40 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) <sup>126,129</sup> y una alta densidad de corriente fotogenerada <sup>122,126,130–132</sup>.

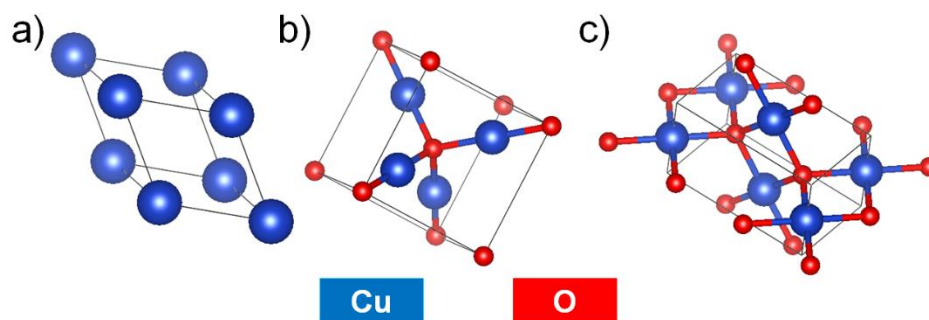
También, se ha propuesto la inmovilización de los materiales de doble función en diferentes sustratos, favoreciendo la producción de combustibles solares, además de facilitar su aplicación. A modo de ejemplo se destaca la actividad de los materiales con estructura esquelita de fórmula general  $\text{AMoO}_4$  ( $\text{A}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  y  $\text{Ba}$ ) depositados en vidrio, los cuales promovieron altas conversiones de  $\text{CO}_2$  a metanol  $9050 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  y cierta afinidad hacia la molécula de  $\text{CO}_2$  ( $14.8 \text{ mg CO}_2 \text{ g}^{-1}$ ). Sin embargo, el soportar los materiales sobre sustratos rígidos, sigue limitando el escalamiento de este proceso. Como alternativa a esta problemática, se podrían inmovilizar los materiales de doble función en soportes flexibles, como las fibras de vidrio. Las mallas de fibra de vidrio se han utilizado como soportes de óxidos metálicos en aplicaciones como generación de hidrógeno <sup>133</sup>, superficies antibacteriales <sup>134</sup>, celdas solares <sup>135</sup>, degradación de colorantes <sup>136</sup> y almacenamiento de energía <sup>137,138</sup>. Sin embargo, se han encontrado pocos reportes para la aplicación de estos sistemas en la captura de  $\text{CO}_2$  <sup>131</sup>. La ventaja que ofrecen las fibras de vidrio en comparación con los sustratos rígidos convencionales es que poseen una mayor maleabilidad, lo que facilita su aplicación en sistemas de captura como columnas empacadas o filtros. Además, su composición puede consistir en  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{O}$ , cuyos elementos pueden interactuar con el  $\text{CO}_2$  actuando como sitios activos para su adsorción, como secuestradores de huecos para evitar la re-oxidación de los productos de la reducción de  $\text{CO}_2$  o bien como co-catalizadores <sup>139–144</sup>. La capacidad de adsorción de las fibras de vidrio puede mejorarse aumentando la afinidad de la superficie hacia el  $\text{CO}_2$ , debido a que el gas puede difundir a través de las fibras. Se ha reportado que el enriquecimiento de sitios básicos de Lewis adicionales en los materiales adsorbentes promueven una mayor captura de moléculas ácidas como el  $\text{CO}_2$  favoreciendo su posterior conversión fotocatalítica <sup>20,54,59,145</sup>. Además, de las ventajas que se mencionaron en la sección **1.2.1**.

En base a la revisión bibliográfica, se encontró que los molibdatos de metales de transición y los óxidos simples de cobre y níquel son materiales altamente prometedores para el proceso CCPC. Por lo tanto, en este trabajo

de investigación se propone un enfoque nuevo, práctico y más eficiente que integra la captura y la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> utilizando un nuevo material adsorbente/fotocatalizador de doble función basado en óxidos de cobre y níquel, así como en molibdatos de Ni y Cu soportados sobre fibras de vidrio flexibles a condiciones cercanas a la presión y temperatura ambiente.

### 1.3.1. Óxidos de cobre

El cobre es un metal de color pardo rojizo, brillante, dúctil, maleable, resistente a la corrosión y buen conductor de la electricidad, que presenta una estructura cúbica centrada en las caras (**Figura 5a**). Como óxido, el cobre puede presentarse en cuatro formas, sin embargo, las formas termodinámicamente estables son el Cu<sub>2</sub>O y CuO. El óxido de cobre II (CuO) es el material con mayor número de oxidación y es un semiconductor tipo p. La celda unitaria del CuO consiste en iones Cu<sup>2+</sup> coordinados por cuatro iones de O<sup>2-</sup> con una estructura de cristalina monoclinica con todos sus ángulos diferentes (**Figura 5b**). El CuO presenta un color café oscuro o negro dependiendo del tamaño de partícula. El óxido de cobre I (Cu<sub>2</sub>O) o cuprita es el óxido más estable a bajos contenidos de oxígeno, presenta una estructura cúbica entrada en el cuerpo con todos sus ángulos de 90° (**Figura 5c**)<sup>146–150</sup>. Al mostrar diferente estructura cristalina, el tamaño de la energía de banda prohibida (band gap) es distinto en cada caso, por ejemplo, el Cu<sub>2</sub>O presenta un band gap cercano a 2.1-2.5 eV, mientras que el CuO presenta un band gap alrededor de 1.4-1.7 eV de transición directa; lo cual implica que, para llevar a cabo la formación de los portadores de carga, este compuesto requiere de una emisión luminiscente dentro de la región visible para la excitación del semiconductor<sup>151</sup>. Estos materiales llaman la atención de la comunidad científica y tecnológica debido a su bajo costo, baja toxicidad y a sus propiedades fisicoquímicas. Además, de que pueden ser obtenidos a partir de métodos fáciles y amigables con el medio ambiente<sup>152–154</sup>.



**Figura 5.** Estructura de la celda unitaria de a) Cu, b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  y c)  $\text{CuO}$ .

Ambos óxidos ( $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) se han utilizado en diversas aplicaciones fotocatalíticas, como la producción de hidrógeno <sup>155</sup>, degradación de compuestos recalcitrantes en fase líquida <sup>156,157</sup>, sensores de gases <sup>158</sup> y en catálisis heterogénea <sup>66</sup>. Además, se ha demostrado su eficiencia en procesos de captura <sup>31,36,46</sup> y en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  <sup>68,79,92,96,159–161</sup>. Como se discutió en la *sección 1.2*, los óxidos de cobre presentan la ventaja de exhibir una baja entalpía de adsorción de  $\text{CO}_2$  que favorece una adsorción selectiva del  $\text{CO}_2$  de corrientes puras y diluidas <sup>31</sup>. El  $\text{CuO}$  presenta una mayor electronegatividad en comparación con  $\text{Cu}_2\text{O}$ , lo que promueve que el material tenga una naturaleza más básica y por lo tanto, sea más afín hacia la molécula ácida del  $\text{CO}_2$  <sup>31,37,162</sup>. Este hecho, sumado a la baja entalpía de adsorción, indica que es un buen material adsorbente para la captura de  $\text{CO}_2$  a condiciones de presión y temperatura normales (**Tabla 8**) <sup>31,37</sup>. Además, el  $\text{CuO}$  puede ser activado dentro del intervalo de la región visible del espectro solar, que va desde 489 nm hasta 606 nm, haciéndolo un excelente candidato para la fotoreducción de  $\text{CO}_2$  <sup>163,164</sup>.

**Tabla 8.** Propiedades termodinámicas de óxidos de cobre a 25°C y 1.01 bar

165.

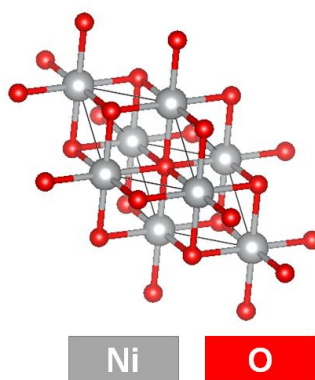
Reacción	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Tipo
$\text{CuO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CuCO}_3$	-45.5	Adsorción
$\text{CuCO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{CO}_2$	+45.5	Desorción
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{CO}$	+141.0	Adsorción
$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	+142.0	Desorción

### 1.3.2. Óxidos de Níquel

El óxido de níquel (II) es un compuesto químico de fórmula NiO, que se clasifica como un óxido metálico básico con una entalpía favorable para la adsorción de CO<sub>2</sub> (-26 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>37</sup>. En la estructura, el níquel tiene un número de coordinación 6, su estructura es octaédrica y presenta una celda unitaria cúbica centrada en las caras (**Figura 6**). Al igual que muchos otros óxidos metálicos, el NiO puede ser no estequiométrico, lo que significa que la proporción Ni:O se desvía de 1:1. Esta característica puede modificar sus propiedades eléctricas y magnéticas<sup>166</sup>.

El óxido de níquel presenta una relación estequiométrica empírica, Ni<sub>1-x</sub>O, cuando  $x \approx 0,1$  es de color negro y se comporta como un semiconductor tipo p que presenta un band gap cercano a 2.45 y 3.12 eV<sup>167–170</sup>. Este compuesto tiene la misma estructura del NaCl, pero los sitios catiónicos corresponden a una mezcla de iones Ni<sup>2+</sup> y Ni<sup>3+</sup> y vacancias catiónicas (V): Ni<sup>2+</sup><sub>1-3x</sub> Ni<sup>3+</sup><sub>2x</sub> V<sub>x</sub>O. La conductividad electrónica crece debido a que los electrones pueden transferirse de los iones Ni<sup>2+</sup> a los Ni<sup>3+</sup>. Aunque los iones níquel no se mueven, el resultado de esta transferencia electrónica es similar al que se esperaría si los iones Ni<sup>3+</sup> se estuvieran moviendo, pero en dirección opuesta a la transferencia de electrones. Los iones Ni<sup>3+</sup> se comportan como huecos positivos por lo que, el óxido de níquel negro es un semiconductor tipo p que presenta un band gap cercano a 2.5 y 3.1 eV<sup>167–170</sup>. La actividad fotocatalítica del óxido de níquel, al igual que el óxido de cobre, está relacionado con la naturaleza básica de este material y a su selectividad para

la captura de CO<sub>2</sub>. Ambos materiales se han aplicado en la obtención de combustibles de base solar como CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH <sup>37,58,97</sup>. Los Ni<sub>1-x</sub>O ha sido investigados debido a que son semiconductores que poseen un band gap (2.4-2.6 eV), que permite aprovechar la absorción de la luz visible del espectro solar <sup>91,93</sup>. Por lo que, estos materiales resultan buenos candidatos para el proceso de CCPC.



**Figura 6.** Estructura de la celda unitaria del NiO.

### 1.3.3. Molibdatos de metales de transición NiMoO<sub>4</sub> y Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

Los molibdatos son compuestos inorgánicos que contienen un oxoanión con molibdeno en su estado de oxidación de +6. Los molibdatos de óxidos de transición pertenecen a una de las familias más importantes de materiales inorgánicos con propiedades magnéticas, fotoluminiscentes y electroquímicas utilizadas en el campo de la síntesis de hidrocarburos y precursores, en la síntesis de los catalizadores en la hidrodesulfuración, sensores de humedad, electro-reducción química y materiales para el almacenamiento de litio. Además, exhiben una alta actividad para la conversión catalítica de CO<sub>2</sub>, como CH<sub>4</sub> y CO y son altamente usados en proceso petroquímicos <sup>171-179</sup>.

Los materiales de esta clase química se dividen en dos grupos isoestructurales: wolframitas o esquelitas. Los molibdatos de tipo esquelita

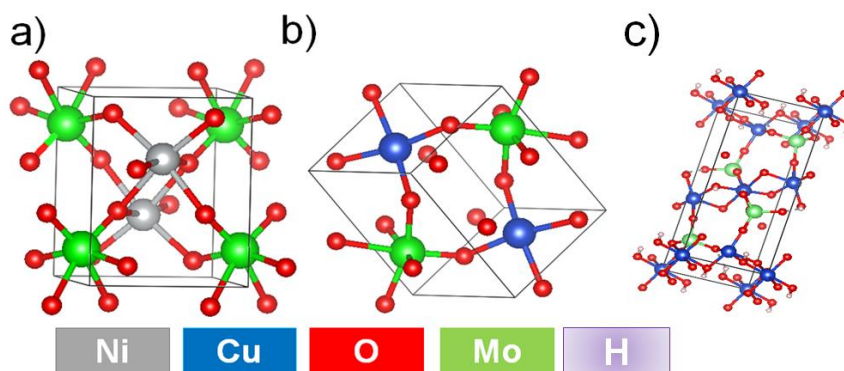
son aquellos en los que el átomo el molibdeno tiene un número de coordinación de 4, formando con una estructura tetraédrica con fórmula general  $\text{MMoO}_4$  donde M es un catión metálico. Esta estructura ocurre con mayor frecuencia en molibdatos de cationes bivalentes cuyo radio iónico es mayor que 0.99 Å (Ej. Ca, Ba, Pb y Sr) <sup>180</sup>. En la estructura wolframita, el número de coordinación del átomo de molibdeno es 6; por lo tanto, adopta la coordinación octaédrica. Esta estructura es más común en molibdatos de cationes bivalentes cuyo radio iónico es menor a 0.77 Å (Ej. Mn, Ni, Fe y Mg) <sup>180,181</sup>.

El  $\text{NiMoO}_4$  exhibe tres fases cristalinas distintas, dos de ellas son estables ( $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  y  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$ ) bajo condiciones estándar de presión (1 atm). Ambas fases muestran estructura monoclinica con grupo espacial C2/m. Cabe mencionar que, si la fase  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  es sometida a temperaturas mayores a 600°C comienza a cristalizar en la fase  $\beta$  utilizándose para procesos catalíticos como la reacción de deshidrogenación del propano <sup>182</sup>. La principal diferencia entre ambas fases es la coordinación de los iones de molibdeno en la estructura cristalina, la fase  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  presenta el grupo octaédrico  $[\text{MoO}_6]$  para el  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$ , mientras que el tetraédrico  $[\text{MoO}_4]$  ocurre en la fase  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  <sup>183</sup>. Los materiales con alto contenido de fase  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  se han sintetizado a altas temperaturas y suelen emplearse en procesos de temperatura elevada como la reacción catalítica de deshidrogenación oxidativa de propano, ya que de lo contrario regresaría a la fase  $\alpha$  <sup>184</sup>. La fase  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$  (verde amárela) presenta una estructura de esquelita que es estable a presión y temperatura ambiente, con una configuración octaédrica del molibdeno (**Figura 7a**). Este material es un semiconductor tipo p y presenta un band gap alrededor de 2.15-2.30 eV <sup>173,185</sup>. Sin embargo, la fase  $\alpha$  se mantiene estable a temperatura ambiente, mientras que la fase  $\beta$  requiere altas temperaturas.

Por otro lado, el molibdato de cobre (II) ( $\text{CuMoO}_4$ ) exhibe dos polimorfos a presión atmosférica: la fase  $\alpha$ , en la que Mo se encuentra una configuración tetraédrica, y la forma  $\gamma$ , en la que Mo se encuentra una configuración octaédrica <sup>186</sup>. La fase  $\alpha$ - $\text{CuMoO}_4$  presenta una estructura



triclínica (**Figura 7b**), y es un semiconductor tipo p con un band gap que fluctúa entre 2.15-2.8 eV<sup>187–189</sup>. Esta fase se logra obtener a temperaturas mayores a 460°C<sup>178</sup>, mientras que a menores temperaturas se obtiene la fase lindgrenita con fórmula  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  que cristaliza en el sistema monoclinico<sup>190</sup>. La estructura consiste en  $\text{CuO}_6$  octaedros ( $\text{O} = \text{O}$  u  $\text{OH}$ ) que comparten bordes con el tetraedro  $\text{MoO}_4$ , representado por color verde (molibdeno) y rojo (oxígeno) como se muestra en la **Figura 7c**. Esta fase presenta el grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{n}$  con  $Z=2$  y parámetros de red:  $a = 5.608(1)$ ,  $b = 14.023(3)$ ,  $c = 5.394(1)$ ,  $\beta = 98.50(1)$ <sup>191</sup>. Se ha reportado que este material tiene potencial para ser aplicado como fotocatalizador debido a las propiedades magnéticas y ópticas que presentan<sup>190</sup>. Cabe resaltar que, hasta el momento no hay reportes sobre el uso de molibdatos de Ni y Cu para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ . Los molibdatos de níquel y cobre podrían presentar una excelente actividad fotocatalítica y propiedades de fotoluminiscencia debido a su versatilidad electrónica, reactividad y estabilidad<sup>175,185,192</sup>. Cuando son preparados con un método de síntesis controlado, que promuevan la presencia de defectos, como las vacancias de oxígeno y morfología que favorezca la eficiencia en el proceso de separación de cargas. La ventaja que ofrecen estos óxidos especialmente los de níquel y cobre es su naturaleza básica y adsorción casi espontánea de la molécula del  $\text{CO}_2$ , sumado a que presentan propiedades químicas que los coloca como materiales con potencial para la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ <sup>70,170</sup>.



**Figura 7.** Estructura de la celda unitaria de a)  $\alpha\text{-NiMoO}_4$ , b)  $\alpha\text{-CuMoO}_4$  y c)  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ .

#### 1.4. Justificación científica y alcance del proyecto

El presente trabajo de investigación buscar aportar soluciones tecnológicas sustentables que permitan coadyuvar a la mitigación del incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera y a los problemas ocasionados con la crisis energética actual. Para este propósito, se propone la implementación de un proceso integral que incluye la captura y conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en combustibles de base solar ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{H}_2$ ), así como productos de valor agregado ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOH}$  y  $\text{CO}$ ) usando materiales fotocatalizadores basados en óxidos simples ( $\text{MO}$ ,  $\text{M}=\text{Cu}$  y  $\text{Ni}$ ) y molibdatos de metales de transición ( $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ ). Para lograr mayores eficiencias en este proceso, se realizó la inmovilización de los materiales fotocatalizadores en sustratos de fibras de vidrio comercialmente disponibles que faciliten el escalamiento del proceso.

#### 1.5. Hipótesis

El uso de óxidos simples ( $\text{MO}$ ,  $\text{M}=\text{Cu}$  y  $\text{Ni}$ ) y molibdatos de metales de transición ( $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) soportados en sustratos flexibles permitirá adsorber y convertir fotocatalíticamente el  $\text{CO}_2$  con altas eficiencias a combustibles de base solar en fase líquida ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), productos de valor agregado ( $\text{HCOH}$  y  $\text{HCOOH}$ ) y gaseosa ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ). Además, el contar con los materiales de doble función soportados en sustratos flexibles facilitará la aplicación del sistema diseñado a mayores escalas.

## 1.6. Objetivo general

Implementar un proceso que permita la captura y conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a combustibles solares líquidos ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), gaseosos: ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ) y productos de valor agregado:  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  y utilizando recubrimientos basados en óxidos simples ( $\text{MO}$ ,  $\text{M}=\text{Cu}$  y  $\text{Ni}$ ) y molibdatos de metales de transición ( $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) con diferentes morfologías depositadas sobre sustratos flexibles.

### 1.6.1. Objetivos específicos

- Diseñar un sistema de captura de  $\text{CO}_2$  que opere a condiciones de presión y temperatura ambiente.
- Acoplar el sistema de captura a un sistema de medición analítica altamente confiable basado en cromatografía de gases para cuantificar la concentración de  $\text{CO}_2$ .
- Realizar curvas de calibración de  $\text{CO}_2$  en el sistema de medición propuesto.
- Sintetizar polvos de óxidos simples y binarios por métodos de química suave tales como precipitación, ultrasonido y microondas.
- Seleccionar los sustratos para realizar la inmovilización de los óxidos simples y binarios.
- Fabricar los recubrimientos de los óxidos simples y  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  por un método *in-situ* por microondas y por oxidación térmica.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales mediante difracción de rayos-X en polvo (DRX), fluorescencia de rayos-X (FRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía óptica, espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman, fisisorción de

N<sub>2</sub>, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y desorción por temperatura programada (TPD).

- Evaluar la capacidad de adsorción y fotoreducción de CO<sub>2</sub> de cada uno de los materiales obtenidos.
- Correlacionar la capacidad de adsorción y fotoreducción con las propiedades físicas y químicas caracterizadas.
- Ajustar los datos experimentales a un modelo cinético.
- Proponer un mecanismo de adsorción y reducción fotocatalítica con el mejor sistema propuesto.

## Capítulo 2. Metodología experimental

### 2.1. Reactivos y soportes

Todos los reactivos empleados en las síntesis de los materiales se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional. Para las síntesis de los materiales, se utilizaron los siguientes reactivos: acetato de cobre hidratado ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Fermont 99%), acetato de níquel tetrahidratado ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Fermont 99%), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Fermont 99%), citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , Fermont 99%), glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Sigma 99%), ácido molíbdico ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , Fermont 99%) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , Fermont 99%). Las fibras de vidrio y de cobre fueron compradas con distribuidores nacionales.

### 2.2. Síntesis de materiales en polvo

#### 2.2.1. Síntesis de polvos de CuO por precipitación

El óxido de cobre se sintetizó por el método de precipitación utilizando acetato de cobre como precursor. Para este propósito, se preparó una solución 0.38 M de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  en 40 mL de agua destilada. Después de eso, se añadieron 10 mL de  $\text{NaOH}$  0.6 M en la reacción para promover la formación de hidróxido de cobre  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ . La suspensión resultante se calentó durante 3 h a  $80^\circ\text{C}$ , hasta la formación de un precipitado café. Una vez obtenido el material, se lavó tres veces con agua destilada para eliminar los subproductos de reacción. El material obtenido se identificó como CuO P.

### 2.2.2. Síntesis de polvos de CuO por microondas

El óxido de cobre se preparó por el método de precipitación, asistiendo la reacción con el método hidrotermal con microondas. En un primer paso, se preparó una solución acuosa 0.38 M de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 30 minutos. Luego, la solución se transfirió a un reactor de autoclave, al cual se añadió una segunda solución 0.6 M de NaOH gota a gota. Después de eso, la mezcla se expuso a las microondas en un equipo Mars 6 a 300 W por 60 min y a 80°C. El precipitado resultante se lavó tres veces con agua destilada para eliminar los subproductos generados durante la fabricación de los polvos. Las muestras se secaron a 80°C durante 12 h. El material obtenido se identificó como CuO MW.

### 2.2.3. Síntesis de polvos de CuO por ultrasonido

La síntesis de polvos de CuO se realizó por el método de precipitación asistiendo la reacción con ultrasonido de acuerdo con un diseño central compuesto de centro centrado en la cara (DCC)  $2^3$  con cuatro replicantes en el punto central  $2^3$ . La metodología y resultados obtenidos se muestran en el **Anexo 1**. Los experimentos se diseñaron utilizando el software Design Expert™ 7.0.0, considerando tres variables: i) tiempo del tratamiento sonoquímico (15, 37.5 y 60 min), ii) concentración de precursor (0.07, 0.23 y 0.40 M), y iii) relación molar de la sal de cobre con el surfactante (0, 0.5 y 1). La **Tabla A1.1** muestra los experimentos sugeridos por el CCFCD. Para la síntesis de estos materiales se disolvieron distintas cantidades de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  en 40 mL de agua destilada a 50 °C, para la formación de soluciones con concentraciones: 0.07, 0.23 y 0.40 M. Después de una disolución completa de la sal precursora, se agregaron diferentes cantidades de citrato de sodio a la reacción, manteniendo una relación molar de 0, 0.5 y 1.0 con respecto al  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Posteriormente, se añadió



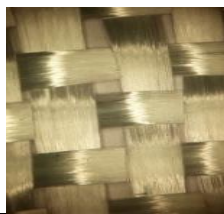
gota a gota una solución de 10 mL de NaOH con una relación molar 1:2 (Cu:Na) a la primera solución. La solución cambio de un color azul cielo a marrón oscuro. Después de eso, la mezcla se expuso a un tratamiento sonoquímico utilizando una sonda ultrasónica Hielscher UP200Ht a 100 W con una capacitancia y un amperaje de 50 y 20%, respectivamente. La suspensión marrón resultante se lavó con agua destilada para eliminar las impurezas de los materiales. Finalmente, los polvos se secaron a 80°C por 12 h. A partir de los resultados obtenidos, se realizó una optimización estadística en la que se buscó incrementar la eficiencia del material para la captura y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, reduciendo el tiempo de síntesis y la cantidad de reactivos. El tiempo de la exposición ultrasónica fue 60 min, una concentración de 0.38 M de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> sin agente surfactante. La muestra sintetizada con las condiciones obtenidas por la optimización estadística se identificó como CuO US.

## **2.3. Fabricación de recubrimientos**

### **2.3.1. Pretratamiento de los sustratos**

Se utilizaron tres diferentes sustratos para el depósito de los recubrimientos. Los sustratos se cortaron en dimensiones de 5x11 cm<sup>2</sup> y se lavaron con acetona, metanol, isopropanol y agua desionizada en un baño de ultrasonido durante 20 min. Posteriormente, se secaron a 80°C por 12 h antes de su uso. En la **Tabla 9** se muestran los tres sustratos seleccionados y su respectiva identificación. Como se observa, los sustratos presentaron diferentes áreas ya que presentaron diferentes aperturas de poro.

**Tabla 9.** Fibras de vidrio seleccionadas como sustratos.

Sustrato	Apertura de poro (mm)	Área (cm <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	Fotografía del sustrato
GF1	2.7	2.8	
GF2	1.0	2.6	
GF3	-	25.0	

<sup>1</sup> Considerando una muestra de 5x5 cm<sup>2</sup>.

### 2.3.2. Recubrimientos de CuO

La síntesis preliminar de los recubrimientos de CuO sobre las fibras de vidrio se realizó utilizando un diseño factorial 2<sup>2</sup> en la que se estudiaron 2 tiempos de irradiación de microondas (30 y 60 min) y 2 temperaturas de síntesis (80 y 120°C).

Los recubrimientos fueron fabricados por el método de hidrotermal asistido con microondas, el cual consistió en colocar los soportes (previamente lavados) en un vial de teflón, al cual se añadió una solución 0.38 M de acetato



de cobre. Luego, se añadió una segunda solución de NaOH gota a gota manteniendo una relación molar 1:2 (Cu:Na). Posteriormente, la mezcla se expuso a radiación de microondas utilizando un equipo MARS 6 Microwave Digestion System a 300 W durante 60 min a 80°C. Después del tratamiento asistido por microondas, los recubrimientos obtenidos se lavaron con agua destilada con el objetivo de eliminar los subproductos de reacción que no se adhirieron a los recubrimientos. Finalmente, los recubrimientos se secaron a 80°C por 12 h. Las combinaciones realizadas se muestran en la **Tabla 10**. La nomenclatura de las muestras es la siguiente Cu/(t(min))/(T(°C)).

**Tabla 10.** Condiciones experimentales para la fabricación de los recubrimientos de CuO sobre GF1.

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Cu/30/80	30	80
Cu/60/80	60	80
Cu/30/120	30	120
Cu/60/120	60	120

Una vez que se obtuvieron las mejores condiciones de síntesis de los recubrimientos, se llevó a cabo la preparación de los recubrimientos sobre las otras dos fibras de vidrio. Estos recubrimientos fueron identificados como: Cu/GFx, x es el número correspondiente con cada uno de los tres sustratos mostrados en la **Tabla 10**.

### 2.3.3. Recubrimientos de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO sobre GF1

La síntesis de los recubrimientos de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO sobre las fibras de vidrio se realizó utilizando un diseño factorial 2<sup>2</sup> y, una vez terminado, se realizó una superficie de respuesta en la que se evaluaron 3 relaciones de glucosa (agente reductor) y 3 concentraciones de NaOH. Lo anterior, para favorecer la obtención de distintos estados de oxidación del cobre y níquel en los recubrimientos. Para estos experimentos, se seleccionó el sustrato GF1 y las

condiciones de síntesis: 60 min, 80°C y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0.06 M. Las combinaciones realizadas se muestran en la **Tabla 11**.

**Tabla 11.** Diseño de experimentos utilizado para la fabricación de recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ ) y NiO sobre GF1.

Muestra	[NaOH] (M)	[ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ] (mol)
Cu-1	0.3	0.0
Cu-2	0.6	
Cu-3	0.3	0.015
Cu-4	0.6	
Ni-1	0.3	0.0
Ni-2	0.6	
Ni-3	0.3	0.015
Ni-4	0.6	

#### 2.4. Síntesis de los recubrimientos de $\text{NiMoO}_4$ y $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$

Los recubrimientos de  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  se sintetizaron por el método hidrotermal asistido con microondas. En un experimento típico, se colocó el sustrato GF1 previamente lavado en un vial de teflón, al cual se añadió una solución 0.25 M de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, cantidades estequiométricas de  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  fueron añadidas al contenedor. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa por 30 minutos. Luego, se añadieron 40  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta ajustar el pH de la solución a 7. Posteriormente, la mezcla se expuso a radiación de microondas utilizando un equipo MARS 6 Microwave Digestion System a 600 W. El tiempo de la exposición a las microondas fue de 60 min a 80, 120 y 150°C para el  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  y  $\text{NiMoO}_4$ , respectivamente. Después del tratamiento, los recubrimientos obtenidos se lavaron con agua destilada para eliminar los

productos de reacción que no se adhirieron a los sustratos. Finalmente, los recubrimientos se secaron a 80°C por 12 h.

## **2.5. Decoración de los recubrimientos de $\text{NiMoO}_4$ y $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ con MO (M = Zn, Cu y Ni)**

Los recubrimientos de los molibdatos obtenidos se decoraron con óxidos simples de fórmula química MO, M = Zn, Cu y Ni. Para la decoración, los revestimientos de molibdato de níquel (NMO) y cobre (CMO) se sumergieron en una solución 0.06 M de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 30 min en un vial de Teflón. Luego, se añadió gota a gota una segunda solución con cantidades estequiométricas de NaOH (Acetato:NaOH 1:2) en agitación vigorosa. Después de eso, la mezcla se expuso a 300 W en un reactor hidrotermal de microondas a 80°C durante 1 h. Finalmente, los recubrimientos se limpiaron varias veces con agua destilada y se secaron a 80°C durante 12 h. Los revestimientos obtenidos se etiquetaron como NMO/M y CMO/M, donde M se refiere a Zn, Cu y Ni.

## **2.6. Crecimiento de arquitecturas 1D por oxidación térmica**

Para la preparación de las arquitecturas 1D de óxidos de cobre utilizando el método oxidación térmica (OT), se utilizaron sustratos de cobre (pureza: 99%) con un área de 5 cm × 10 cm. Las mallas de cobre se limpiaron en un baño ultrasónico durante 20 min con acetona, metanol, isopropanol y agua. Posteriormente, los sustratos fueron oxidados térmicamente en aire en un rango de temperaturas de 100-600°C durante 3 h empleando en un reactor tubular marca Thermo scientific (**Figura 8**). Las muestras tratadas fueron etiquetadas como: FCuT, donde T es la temperatura de 100, 200, 300, 400, 500, 600 y 700°C.



**Figura 8.** Horno tubular y fibra de cobre empleados.

## 2.7. Caracterización de los materiales

### 2.7.1. Difracción de rayos-X

Para la identificación de la composición de las fases cristalinas de las muestras sintetizadas se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación de Cu K $\alpha$  de 40 kV y 30 mA. Los análisis se realizaron en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de 0.3 s por cada paso, con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda_{RX} = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas obtenidos fueron comparados con las tarjetas de la base de datos del JCPDS, utilizando la base de datos Powder Diffraction File. Para los materiales en polvo se colocaron en porta muestras con capacidad de 0.1 g. Para los recubrimientos se preparó una pastilla utilizando una prensa modelo Carver 3851-0 Hydraulic Press Test System, Manual, 12 Tons utilizando una presión de 10 kPa. Con la finalidad de obtener una superficie plana. La preparación de las muestras se esquematiza en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Prensa y dado de la preparación de las pastillas para el análisis de rayos X.

El tamaño de cristalito de los materiales se calculó mediante la ecuación de Scherrer utilizando la reflexión más intensa (definido por la ficha del JCPDS) de los materiales (**ecuación 11**):

$$C = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

Donde  $C$  es el tamaño de cristalito en (nm),  $k$  es la constante de proporcionalidad, su valor varía entre 0.5-1.0 (en este trabajo se seleccionó 0.9),  $\lambda$  es la longitud de  $\text{Cu}\alpha$  (1.5405),  $\theta$  es el ángulo de la reflexión más intensa y  $\beta$  es el ancho medio de la reflexión de máxima intensidad.

### 2.7.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los materiales en polvo y recubrimientos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio

JEOL JSM-6490LV con un voltaje de aceleración de 20 kV. Para esto, las muestras fueron colocadas en cinta de carbón. Además, las muestras fueron recubiertas con una aleación de oro-paladio, con un equipo Denton Vacuum Desk IV por 2 min a 32 torr. Una vez recubierta, la muestra se llevó al microscopio, donde las diversas señales que se generan al bombardear las muestras con electrones a alto vacío permiten obtener imágenes a diversas magnificaciones para identificar la morfología y estimar las dimensiones aproximadas de las partículas. Los elementos presentes en las muestras se analizaron por mapeos de composición EDS a partir del detector de energía dispersiva de rayos X.

### **2.7.3. Microscopía óptica**

La superficie de las fibras de vidrio y recubrimientos se analizó utilizando con un microscopio óptico LUXO 23711RB MICROSCOPE SYSTEM 273RB-RLI para estudiar el efecto de cambio de color en la superficie, después de depositar los recubrimientos sobre los sustratos flexibles.

### **2.7.4. Microscopía Electrónica de Transmisión**

La forma y la estructura cristalina de los recubrimientos se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) utilizando un microscopio JEOL 2010. Para la caracterización MET, el CuO se suspendió en isopropanol. La solución se colocó en rejillas de carbono Lacey de malla 300 y se secó en condiciones de laboratorio. Es importante mencionar que no fue posible analizar el recubrimiento en la fibra de vidrio, ya que debido a su naturaleza podría desprender pequeñas microfibras que podrían dañar el filamento del TEM, por lo que se analizaron los polvos de esta muestra.

### 2.7.5. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es una técnica de análisis que permite determinar el área superficial de un material sólido mediante la adsorción de un gas (principalmente  $N_2$ ). El proceso se basa en la descompensación de fuerzas en la interface sólido-gas, característica de las superficies sólidas.

El área superficial de los materiales en polvo se determinó mediante fisisorción de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  en un Minisorp II de Bel-Japan. Para el análisis de estas muestras, se fijó la masa a 0.1 g de cada material y posteriormente se desgasificaron a  $150^\circ\text{C}$  durante 3 h. Cuando las muestras presentaron la isoterma de histéresis tipo IV características de materiales mesoporosos, se utilizó el método BJH para calcular el tamaño de poro.

### 2.7.6. Fluorescencia de rayos X

La composición química de los sustratos se investigó mediante fluorescencia de rayos X (XRF) utilizando un equipo de fluorescencia Panalytical Epsilon Energy Dispersive X-ray Fluorescence. Para analizar los sustratos, se compactó aproximadamente 1 g de material para obtener un disco de diámetro de 5 cm, completando con 5 g de cera, *cero signal* marca sigma Aldrich. Evitando dejar espacios vacíos en la muestra para realizar el análisis. Para los recubrimientos se preparó una pastilla utilizando una prensa modelo Atlas Hidráulica Automática 25 t utilizando una presión de 10 kPa con la finalidad de obtener una superficie plana. La preparación de las muestras se esquematiza en la **Figura 10**.



**Figura 10.** Esquema de la preparación de las pastillas para el análisis de Fluorescencia de rayos X.

#### **2.7.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utiliza principalmente en el análisis cualitativo de grupos funcionales. Al absorber radiación infrarroja, las unidades y agrupaciones estructurales de los sólidos experimentan un cambio neto en su momento dipolar, el cual es consecuencia de sus movimientos de vibración y de rotación. Por lo que, esta técnica se utilizó para estudiar los grupos de superficiales en las muestras antes y después de su uso en el proceso de captura y fotoreducción de CO<sub>2</sub>. Los espectros característicos de las muestras se identificaron mediante el uso del equipo Thermo FTIR Nicolet iS50 en un rango de número de onda 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

#### **2.7.8. Espectroscopía Raman**

Esta técnica se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz en la interacción entre los fotones y las moléculas. La radiación dispersada permite obtener una visión de la estructura de la muestra, utilizada en la



identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos de manera similar a la espectroscopia infrarroja, dado que en ambas se observan transiciones entre estados vibracionales de una molécula. La posición de los picos en el espectro de Raman depende del método de preparación, la geometría y la estructura cristalina. La composición superficial de los materiales en polvo y en recubrimientos se analizaron por espectroscopia Raman utilizando un microscopio Renishaw inVia Raman con una fuente de excitación de 785 nm, para los materiales en polvo (CuO P, CuO US y CuO MW) y recubrimientos (Cu/GFx). La composición de la superficie de los materiales en los recubrimientos (Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO sobre GF1) se analizó mediante un microscopio Thermo Fisher Scientific DXR3 con una fuente de excitación inVia Raman de 514.5 nm.

#### **2.7.9. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

La composición química superficial y el estado químico de los materiales en polvo y recubrimientos se analizaron por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) usando un espectrómetro Thermo Fisher Scientific NEXSA. Las muestras se analizaron usando una fuente de rayos X Al monocromática microenfocada (19.2 W) sobre un área de aproximadamente 100 micras. Los datos se registraron con una energía de paso de 200 eV para escaneos Survey y 50 eV para escaneos de alta resolución con tamaños de paso de 1 eV y 0.1 eV, respectivamente. La neutralización por lotes de la muestra se logró utilizando una combinación de electrones de baja energía e iones de argón. Se utilizó C1s a 284.8 eV como estándar de referencia para calibrar el cambio de energía del fotoelectrón. Todos los análisis de datos se realizaron en el software CasaXPS. Los espectros obtenidos a través de la energía de enlace pueden representar la composición y los estados de oxidación del material. Los datos obtenidos de los polvos y recubrimientos fueron deconvolucionados con el software XPSPEAK 4.1. La concentración relativa de especies de cobre (Cu<sub>2</sub>O, CuO y

CuCO<sub>3</sub>) se estimó en el capítulo 4, en los recubrimientos se calculó mediante la **ecuación 12**, en la cual A<sub>x</sub> (x = 1,2 y 3) es el área de los picos para las especies (A1, A2, A3), mientras que S representa el área de los picos de fotoemisión de sacudida (S1 y S2) <sup>193</sup>.

$$\% \text{Especie de cobre} = \frac{A_x + (S1 + S2)}{(A1 + A2 + A3) + (S1 + S2)} ; x = 1, 2, y 3 \quad (12)$$

Adicionalmente, se utilizó espectroscopía de fotoelectrones de rayos X para la determinación de la banda de valencia y la banda de conducción de los molibdatos Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> y NiMoO<sub>4</sub>.

#### 2.7.10. Espectroscopía UV-Visible

La energía de banda prohibida de los materiales en polvo y recubrimientos se caracterizó entre 200 y 1200 nm utilizando un espectrofotómetro NIR UV-Vis Cary 5000 y un Perkin Elmer Lambda 950 equipado con una esfera de integración de 150 mm. Una vez obtenido el espectro de reflectancia difusa de los materiales en polvo y en los recubrimientos, se calculó la energía de band prohibida (band gap) utilizando la función de remisión de Kubelka-Munk considerando una transferencia de carga directa en cada una de las muestras, utilizando la **ecuación 13** <sup>194</sup>.

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (13)$$

Donde R<sub>∞</sub> representa la reflectancia difusa a una longitud dada, K es el coeficiente de absorción y S representan el coeficiente de dispersión del material. Para la estimación de los valores de la banda de energía prohibida (band-gap) de los materiales se consideró al factor S como constante respecto

a la longitud de onda, por lo que la **ecuación 13** queda como se muestra en la **ecuación 14**.

$$[F(R_{\infty})]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (14)$$

Donde  $F(R_{\infty})$  es la llamada función remisión de Kubelka-Munk,  $R_{\infty}$  es la reflectancia de una capa infinitamente gruesa,  $A$  es una constante de proporcionalidad,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_g$  es la energía de banda prohibida o band gap. En función de esta ecuación se graficó versus la energía del fotón ( $h\nu$ ). El valor de  $E_g$  de los materiales se obtuvo extrapolando la pendiente de dicha gráfica hacia el eje x. El exponente 2 en la **ecuación 14** denota la naturaleza de una transición directa de los materiales sintetizados.

#### 2.7.11. Propiedades fotoelectroquímicas

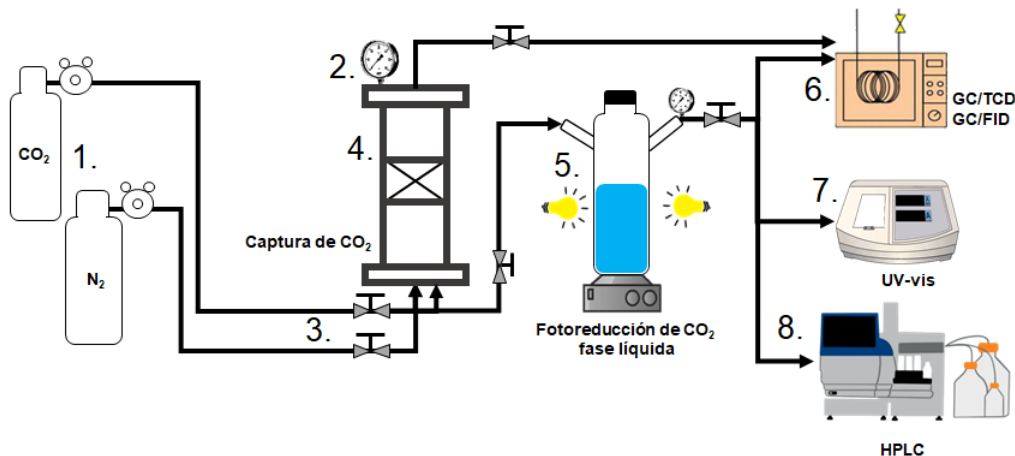
Las mediciones de cronoamperometría transitoria se llevaron a cabo en una estación de trabajo electroquímica Autolab PGSTAT 302N con un sistema estándar de tres electrodos. Se utilizó el electrodo recubierto de muestra como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia y una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.1 M como electrolito. El electrodo de trabajo se preparó por el método de *drop-casting*. Este método consiste en colocar 1 mg de la muestra en 5 mL de etanol y luego sonicar durante 15 minutos. La solución obtenida se colocó sobre FTO con un área activa de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . La película preparada se calcinó a  $200^\circ\text{C}$  durante 1 h para favorecer la adherencia del material.

Las mediciones de fotocorriente realizadas para los recubrimientos presentados en el capítulo 4 se realizaron en vidrio FTO. Para este propósito, el electrodo de trabajo se preparó con los polvos de CuO de cada muestra mediante el método de fundición por goteo: poner 20 mg de la muestra en 5.0 mL de etanol y sonicar durante 15 min. Luego, la solución homogénea obtenida se agregó gota a gota sobre un vidrio FTO con un área activa de 1.0

x 1.0 cm<sup>2</sup>. La película preparada se recoció a 200°C durante 1 hora. La cronoamperometría se realizó usando Autolab en un NaOH 0.1 M. Durante la medición, la fuente de irradiación (simulador solar Newport, xenom 450 W) se encendió durante 60 segundos, se apagó durante otros 60 segundos y se repitió en un ciclo de encendido y apagado. La fotocorriente producida se registró durante 6 minutos.

## 2.8. Pruebas de adsorción y fotoreducción de CO<sub>2</sub>

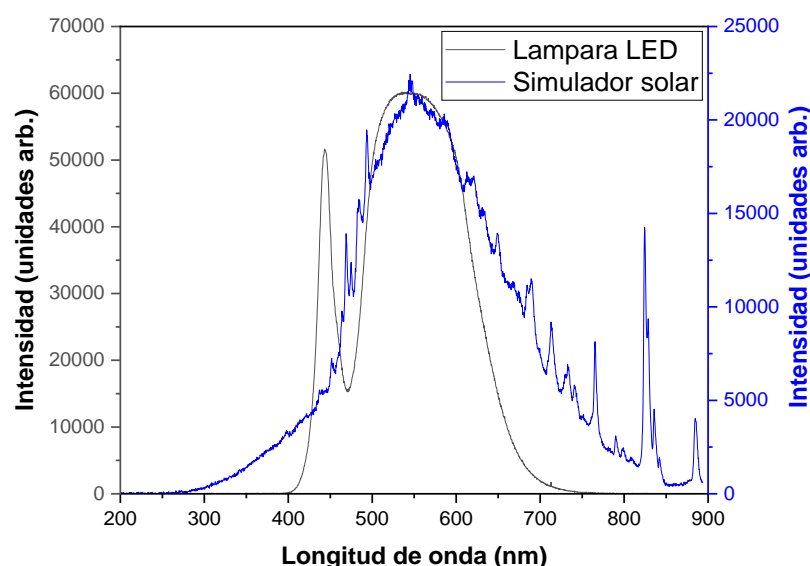
Los experimentos de adsorción y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> (CCPC) en fase líquida se realizaron en el sistema mostrado en la **Figura 11**. Este sistema consta de las siguientes partes: 1. Gases de alimentación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, 2. Controladores de presión, 3. Válvulas de control, 4. Columna de adsorción de CO<sub>2</sub>, 5. Reactores fotocatalíticos, 6. Cromatógrafo de gases con detector TCD/FID y 7. Espectrofotómetro UV-Visible.



**Figura 11.** Representación esquemática del sistema de captura y reducción de CO<sub>2</sub> en fase líquida utilizado.

Las reacciones de reducción fotocatalítica en fase líquida se evaluaron en un reactor discontinuo (batch) de vidrio a 20 °C y 0.1 bar de CO<sub>2</sub> de 250 mL. Para los experimentos con polvos se utilizó 0.1 g de material, mientras

que para la evaluación fotocatalítica de los recubrimientos se utilizó un área de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ . Las pruebas consistieron en saturar el sistema con  $\text{CO}_2$  e irradiar la suspensión con 2 lámparas LED de luz visible de 20 W, cuyo espectro es mostrado en la **Figura 12**. Estas lámparas fueron seccionadas debido a que presentan un espectro de emisión de radiación visible cercano al espectro solar. La lámpara presentó dos emisiones principales en 440 y 540 nm detectadas en la región visible del espectro. A manera de ejemplo se colocó el espectro obtenido al utilizar luz solar simulada, en el cual podemos observar claramente que las lámparas utilizadas podrían emular la luz solar en las reacciones fotocatalíticas de  $\text{CO}_2$  y la producción de  $\text{H}_2$ .



**Figura 12.** Espectro de emisión de las lámparas LED y de un simulador solar.

Los productos de reacción líquidos ( $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{HCOH}$ ) se analizaron después de 1 h de la reacción fotocatalítica en fase líquida utilizando la complejación de metanol con nitroprusiato de sodio y formaldehído con ácido cromotrópico<sup>195,196</sup>. Además, se complementó la caracterización de los productos de reacción ( $\text{HCOH}$  y  $\text{HCOOH}$ ) con cromatografía líquida de alta eficacia (*high performance liquid chromatography*, HPLC). La medición de

HCOH fue llevada a cabo por utilizando HPLC, inyectando 150  $\mu\text{L}$  de muestra del líquido de reacción al sistema, con una columna Fenomenex C-18, empleando una mezcla de acetonitrilo-agua 50:50 v/v como fase móvil. Previamente, la muestra fue derivatizada formando un complejo producto de la reacción con 2-4, dinitrofenil hidracina (Sigma Aldrich) y ácido fosfórico (Fermont). Por otro lado, la medición de HCOOH se llevó a cabo inyectando 200  $\mu\text{L}$  de muestra previamente filtrada <sup>197,198</sup>. Además, el  $\text{CH}_3\text{OH}$  se determinó mediante cromatografía de gases FID.

El recubrimiento  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  (Cu-2) con mejor desempeño para la producción de combustibles solares se monitoreo mediante  $^1\text{H}$  RMN obtenido. Para la obtención de los espectros de RMN, previa homogenización de la muestra se tomó una alícuota de 630  $\mu\text{L}$  con una micropipeta (Eppendorf Research Plus 1000 Q13537E, Alemania), se vertió en un tubo de vidrio y le añadió 70  $\mu\text{L}$  de agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ , 99.9% D) al 0.75 % de 3-trimetilsililpropionato de sodio- $\text{d}_4$  (TSP). La muestra fue homogenizada por agitación y posteriormente trasferida a un tubo de RMN de 5 mm (Bruker, BioSpin, USA). El análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) fue realizado en un espectrómetro Bruker 400 MHz Avance III HD (Bruker, BioSpin, USA) equipado con una sonda BBO SP 5mm con gradiente de campo en Z. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN se obtuvo a temperatura ambiente con la secuencia de pulsos NOESYPRGP1D para realizar la supresión de la señal agua, con 1024 incrementos. La escala de desplazamiento químico de  $^1\text{H}$  fue referenciada con la señal singulete del TSP a 0.0 ppm. El software TopSpin 3.6.1 (Bruker Biospin) fue empleado para el procesamiento del FID; mientras que el CHENOMX RMN Suite 8.5 se usó para la identificación de las señales obtenidas.

### **2.8.1. Pruebas de adsorción de $\text{CO}_2$**

Las pruebas de adsorción de  $\text{CO}_2$  se llevaron a cabo en una columna de adsorción de 100 mL construida con acero inoxidable. Para los materiales adsorbentes en forma de polvo se fijó una masa de 0.1 g y para los

recubrimientos se utilizaron sustratos con dimensiones de 5 x 5 cm<sup>2</sup>. Estos materiales fueron colocados en un lecho empacado. En un experimento típico, primero se pasó una corriente pura de N<sub>2</sub> a través de la columna de adsorción para purgar el sistema por 20 min. Después, se pusieron en contacto 6 psi de mezcla de gases al 50-50% de N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> con el material adsorbente por 30 minutos a temperatura ambiente. La concentración de CO<sub>2</sub> se cuantificó mediante un cromatógrafo de gases serie Thermo Scientific, modelo Trace 1310, con una columna TG-BOND Msieve 5 A 30mx0.32mmx30µm, equipado con un detector TCD. La adsorción de CO<sub>2</sub> se reportó en mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>.

La isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo colocando el material en contacto con siete mezclas diferentes de N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> durante 30 minutos a las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente. Los datos obtenidos fueron ajustados al modelo Sips, cuya ecuación general se muestra en la **ecuación 15** <sup>199</sup>.

$$q_{ads} = \frac{q_{ms} K_s C_e^{ms}}{1 + K_s C_e^{ms}} \quad (15)$$

Donde  $q_{ads}$  denota la masa de CO<sub>2</sub> por unidad de masa de adsorbente (mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>),  $q_{ms}$  es la capacidad de adsorción máxima en el modelo Sips (mg g<sup>-1</sup>),  $K_s$  es la constante de Sips al equilibrio (L mg<sup>-1</sup>) y  $ms$  un exponente adimensional.

Por otro lado, la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> para el material optimizado estadísticamente se realizó utilizando una mezcla N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (50-50%) a 6 psi a diferentes tiempos en un rango de 30 min. Los datos experimentales se analizaron ajustándolos al modelo cinético de *pseudo segundo orden*, cuya ecuación se muestra en la **ecuación 16** <sup>200,201</sup>.

$$q_{ads} = \frac{q_t^2 k_2 t}{1 + q_t k_2 t} \quad (16)$$

Donde  $q_{ads}$  denota la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>),  $q_t$  es la masa de soluto adsorbida por unidad de masa

de adsorbente a tiempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  es el tiempo (min) y  $k_2$  es la constante de velocidad de segundo orden ( $\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ).

### 2.8.2. Desorción térmica programada de $\text{CO}_2$

La desorción térmica programada (TPD) es una técnica utilizada para la caracterización de los materiales adsorbentes y catalizadores. Esta técnica basa su funcionamiento en un detector de conductividad térmica (TCD) de gases. La técnica consiste en colocar una muestra sólida en un reactor de cuarzo en forma de U formando un lecho fijo entre dos trozos de lana de cuarzo o vidrio. Sobre el lecho se coloca un termopar que mide su temperatura en cada instante y el reactor es colocado en el interior de un horno con calentamiento controlado.

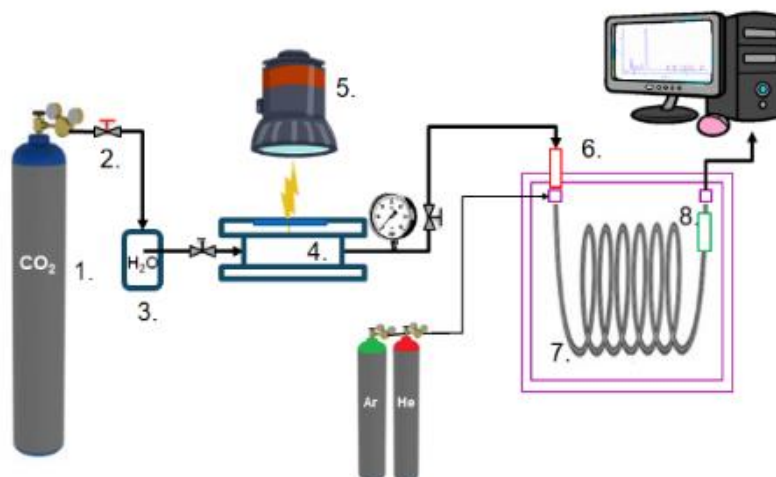
La alta sensibilidad del TCD permite determinar las variaciones de conductividad que experimenta el gas al atravesar la muestra, como consecuencia de los cambios en su composición. La desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  consiste en registrar la desorción de este gas en función de la temperatura, previamente adsorbido en el catalizador a una temperatura cercana a la del medio ambiente durante un tiempo determinado. Para evaluar los materiales se utilizó un ChemBET TPR/TPD, en donde se colocaron 0.1 g de material en el reactor en forma de U, entre dos trozos de lana de cuarzo. La muestra es calentada en una atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ , 99.9995%) hasta  $150^\circ\text{C}$  para eliminar los compuestos adsorbidos para luego enfriarse hasta  $50^\circ\text{C}$ . Luego, se hace pasar un flujo de  $0.35 \text{ mL/min}$  de  $\text{CO}_2$  durante 60 min, que se sustituye por He (99.9995%) hasta que la señal se estabilice. En este momento se comienza el calentamiento controlado de la muestra hasta  $350^\circ\text{C}$ , a una velocidad constante de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , registrando los valores de temperatura y la señal TCD. Debido a su acidez, la molécula de  $\text{CO}_2$  es utilizada para evaluar las propiedades básicas de los distintos sitios presentes en las superficies sólidas. Los sitios básicos adsorben de manera selectiva la molécula de  $\text{CO}_2$ , permitiendo su desorción a más alta temperatura.



### 2.8.3. Pruebas de fotoreducción de CO<sub>2</sub> en fase continua

Las pruebas de fotoreducción de CO<sub>2</sub> en modo continuo se realizaron en un reactor acero inoxidable tipo anillo con un volumen de 1.96 mL. El esquema del reactor experimental utilizado se muestra en la **Figura 13**. El sistema consiste en las siguientes partes: 1. Gas de alimentación CO<sub>2</sub>, 2. Medidor de flujo, 3. Burbujeador, 4. Reactor fotocatalítico, 5. Lámpara de Hg, 6. Inyector automático, 7. Cromatógrafo de gases con detector TCD/FID y 8. Metanizador.

Antes de iniciar cada uno de los experimentos, el reactor fue purgado usando un flujo de 0.035 mL min<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> a través de un burbujeador. Las reacciones fotocatalíticas se realizaron a 40 ± 0.1°C, utilizando una lámpara de Hg con una irradiancia promedio de 150 mW cm<sup>-2</sup>, la cual emite en un intervalo de longitud de onda de 250-600 nm<sup>202</sup>. Los productos generados de la reducción fotocatalítica se analizaron mediante un cromatógrafo de gases en línea serie Agilent, modelo 7890B con una columna Hayesep Q (1.5 m), 1/16 pulgada od, identificación de 1 mm, MolSieve 13X (1.2 m), 1/16 pulgada od, identificación de 1 mm) y un detector de conductividad térmica. Para analizar las muestras generadas de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> se utilizó un metanizador y un detector de ionización de llama para analizar las muestras cada cuatro minutos.



**Figura 13.** Representación esquemática del sistema utilizado para las pruebas fotoreducción de CO<sub>2</sub> en fase gas.

#### 2.8.4. Pruebas de producción de H<sub>2</sub>

Las pruebas de producción de H<sub>2</sub> se realizaron en un reactor cilíndrico discontinuo tipo Batch a temperatura ambiente. Para estos experimentos, se colocó la misma masa de los polvos y área efectiva de los recubrimientos. Posteriormente se burbujeó el reactor con N<sub>2</sub> durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en el H<sub>2</sub>O. Luego, los recubrimientos se irradiaron con 2 lámparas LED de luz visible de 20 W. La reacción se monitoreó en intervalos de 3, 5 y 10 minutos utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con un detector de conductividad térmica.

## Capítulo 3. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO<sub>2</sub> de polvos de CuO

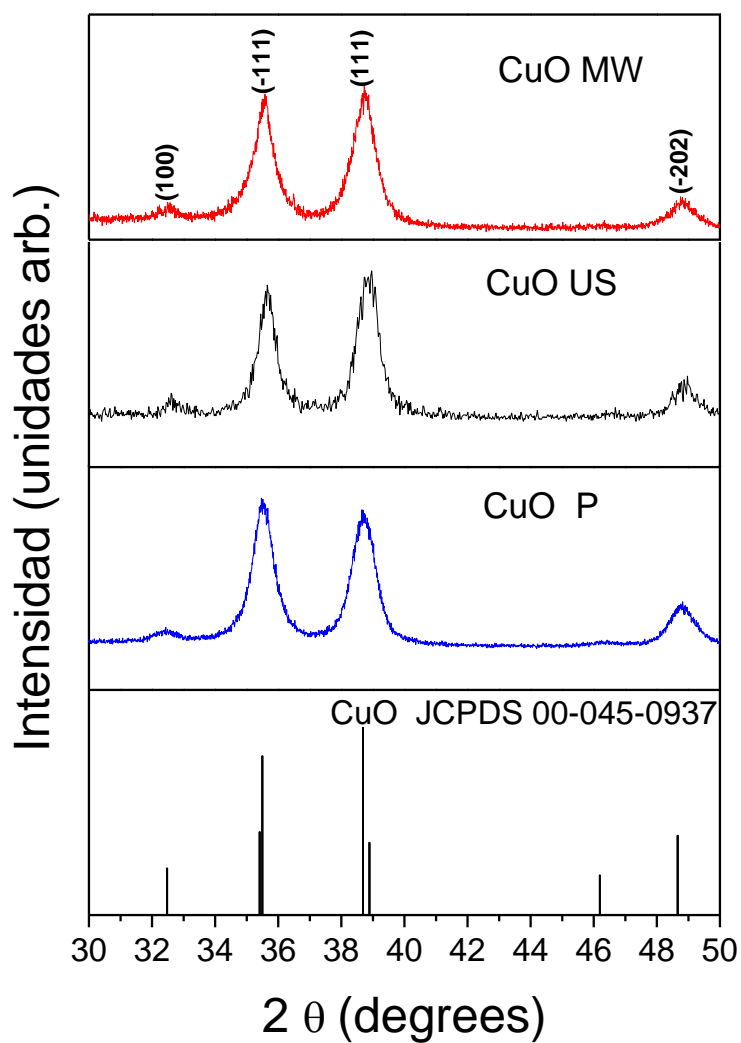
En una primera etapa de este trabajo de investigación, se sintetizaron polvos de óxidos de cobre por el método de precipitación (CuO P), el cual se asistió con energía proveniente de microondas (CuO MW) y ultrasonido (CuO US) con el objetivo de disminuir el tiempo de reacción y favorecer la obtención de morfologías homogéneas y altas áreas superficiales en los materiales. La síntesis de los polvos de CuO por ultrasonido fue optimizada estadísticamente para encontrar las mejores condiciones de síntesis que permitieran obtener un material con las características fisicoquímicas adecuadas tales como alta área superficial, morfología 2D y un alto número de sitios activos adecuados la captura y reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>. El análisis completo de esta optimización estadística se muestra en el **Anexo 1** de este documento. A continuación, se presenta un resumen de los resultados más relevantes obtenidos con los polvos de CuO sintetizados por tres diferentes métodos de síntesis.

### 3.1. Caracterización

#### 3.1.1. Difracción de rayos-X de los polvos de CuO

Los materiales fueron caracterizados estructuralmente por la técnica de difracción de rayos-X en polvo. La fase monoclinica de CuO se identificó en todas las muestras sintetizadas de acuerdo con el número de tarjeta JCPDS 045-0937 (**Figura 14**). Las difracciones de CuO se observaron en  $2\theta = 32.5, 35.8, 38.6$  y  $48.7^\circ$ , que corresponden con los planos (110), (-111), (111) y (-202), respectivamente. A partir de estos datos, se calculó el tamaño de cristalito

tomando como referencia la reflexión más intensa en  $2\theta=38.6^\circ$ . Los valores obtenidos resultaron cercanos entre sí (10-12 nm). Por otro lado, se observó que la muestra CuO P exhibió un crecimiento en la intensidad del plano (-111) presentando una terminación O-Cu-O-Cu similar al plano (111) <sup>203,204</sup>.

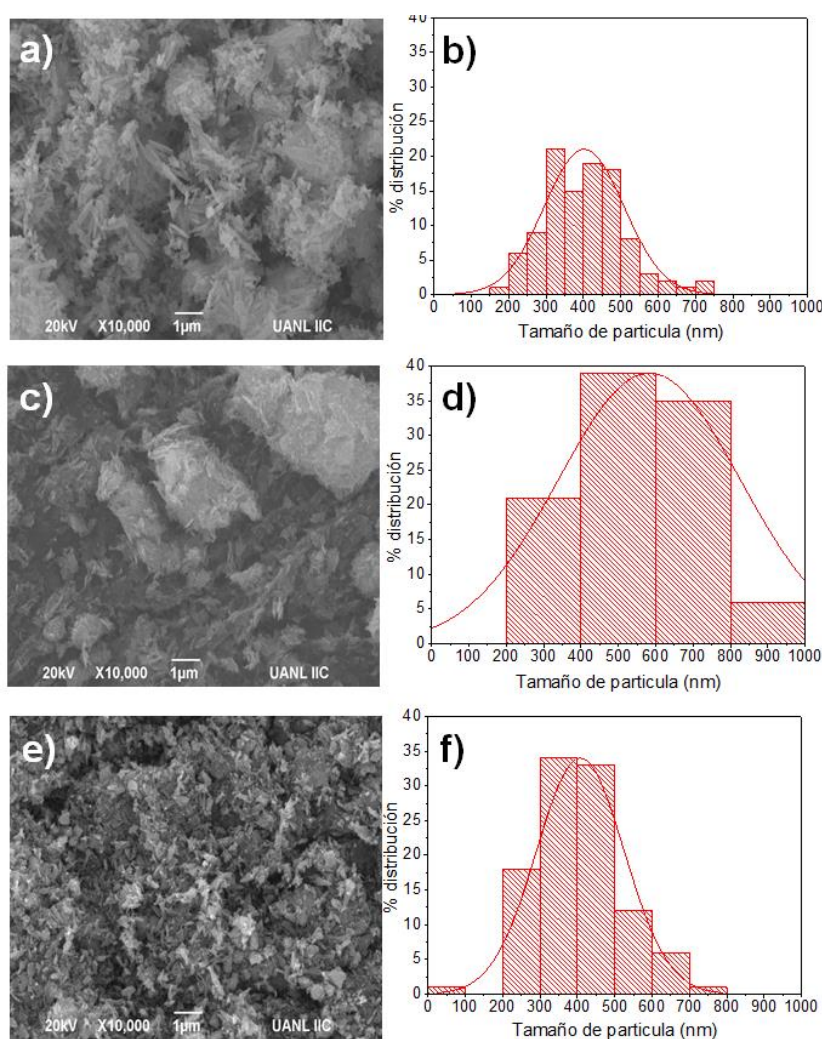


**Figura 14.** Difractogramas de polvos de CuO.

### 3.1.2. Microscopía electrónica de barrido de los polvos de CuO

La caracterización morfológica de los óxidos de cobre se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB). La **Figura 15a, c y e** muestra la morfología de los polvos de CuO obtenidos por los diferentes métodos de síntesis, la cual resultó heterogénea. Sin embargo, se observó la presencia de algunas partículas con morfología 2D en las muestras CuO P y CuO US.

Con el objetivo de medir el tamaño de partícula de las muestras, se realizaron mediciones en distintos puntos de las imágenes MEB. Los histogramas obtenidos se muestran en las **Figuras 15b, d y f**. La longitud promedio de las barras observadas en la muestra CuO P fue 400 nm (**Figura 15b**), mientras que el tamaño de partícula de la muestra CuO US resultó mayor (580 nm) (**Figura 15d**). Por otro lado, la muestra CuO MW presentó aglomerados de partículas de alrededor de 410 nm (**Figura 15f**). Como se observa en los histogramas obtenidos, el material CuO MW presentó una distribución más homogénea del tamaño de sus partículas, seguido por la muestra CuO P. Por otro lado, la muestra CuO US presentó partículas de tamaños más heterogéneos en relación con las otras dos muestras.

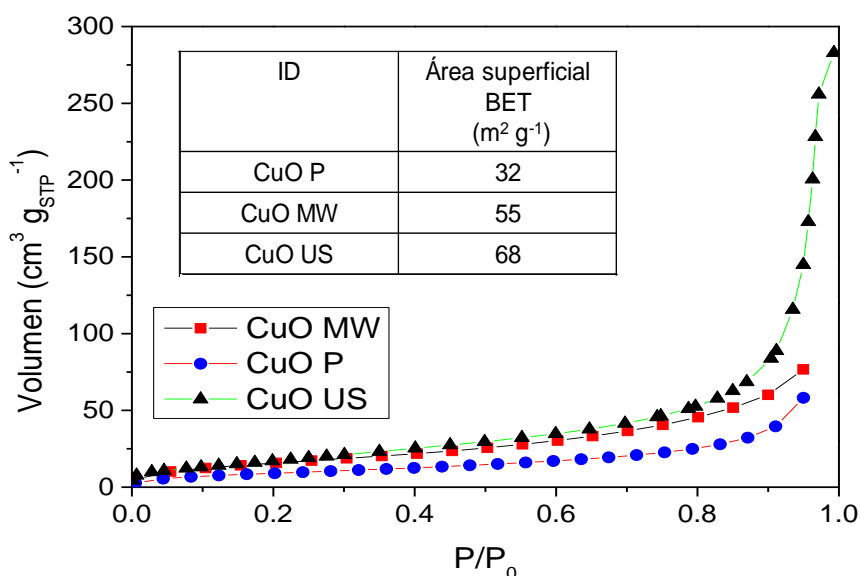


**Figura 15.** Imágenes MEB de las muestras, con su respectivo histograma de distribución de partícula: a-b) CuO P, c-d) CuO US y e-f) CuO MW.

### 3.1.3. Fisisorción de N<sub>2</sub> de los polvos de CuO

Las propiedades texturales de los polvos de CuO se determinaron por la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub>. Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre los materiales adsorbentes se muestran en la **Figura 16**, las cuales fueron utilizadas para determinar el área superficial específica mediante la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET). El material que presentó una mayor área superficial fue el CuO US (68 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) seguido del CuO MW (55 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y el CuO P (32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Por lo que, la estrategia de asistir la reacción de precipitación con distintas fuentes

de energía como microondas y ultrasonido permitió incrementar más de 2 veces el valor de área superficial en las muestras sintetizadas.



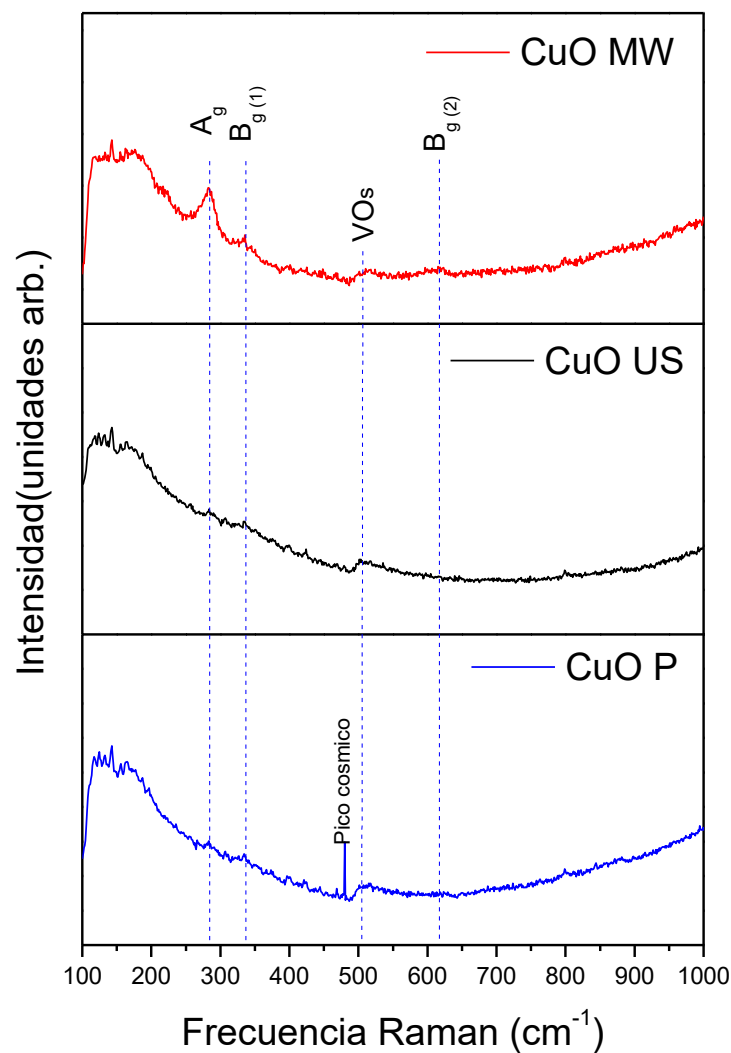
**Figura 16.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.35 K de los polvos de CuO.

#### 3.1.4. Espectroscopía Raman de los polvos de CuO

El óxido de cobre (II) (CuO) en su forma de tenorita pertenece al grupo espacial  $C_{6h}^{2h}$  con dos moléculas por célula primitiva. En la celda unitaria de CuO solo 3 modos son activos en la espectroscopía Raman. Como se observa en la **Figura 17**, fue posible la identificación de los modos  $A_g$  (280-290 cm<sup>-1</sup>)<sup>205,206</sup>,  $B_{g(1)}$  (330-346 cm<sup>-1</sup>)<sup>207,208</sup> y  $B_{g(2)}$  (616-620 cm<sup>-1</sup>)<sup>208,209</sup> del CuO.

En los modos Raman  $A_g$  y  $B_g$  del CuO solo se mueven los átomos de oxígeno, con desplazamientos en la dirección y para  $A_g$  y perpendiculares al eje y para los modos  $B_g$ . Los modos activos infrarrojos involucran el movimiento de los átomos O y Cu<sup>210,211</sup>. Además, esta técnica permite identificar algunos defectos estructurales en materiales cristalinos, como las vacancias de oxígeno (VOs). De acuerdo con la literatura, las VOs en la estructura de CuO aparecen en 516-517 cm<sup>-1</sup>. Estas señales fueron identificadas en las tres muestras analizadas<sup>211</sup>. Un análisis más detallado de esta banda mostró que la muestra

CuO P presentó una mayor intensidad en este pico, seguido del material CuO US, mientras que la muestra que presentó la menor intensidad fue CuO MW. Cabe destacar que, la espectroscopía Raman no es sensible a las capas superficiales del material, ni al tamaño de partícula y a la orientación de los planos cristalinos. Por lo que, es posible que no se haya logrado la identificación total de las bandas características de CuO US y CuO P en comparación con el material CuO MW.

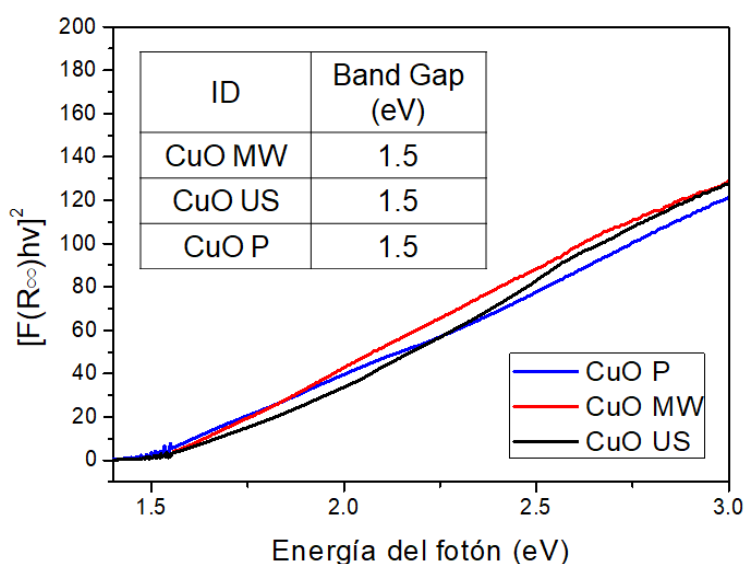


**Figura 17.** Espectro Raman de los polvos de CuO.



### 3.1.5. Espectroscopía UV-Visible de los polvos de CuO

Las propiedades ópticas de las muestras de CuO en polvo fueron analizadas por espectroscopía UV-Visible. A partir de espectros de reflectancia difusa, se estimaron los valores de energía de banda prohibida (band gap) de las muestras. Los valores de energía de banda prohibida obtenidos resultaron similares entre sí y alrededor de 1.5 eV, los cuales coinciden con valores reportados <sup>151,212,213</sup>. Lo que indica su activación con luz visible del espectro solar (Figura 18).

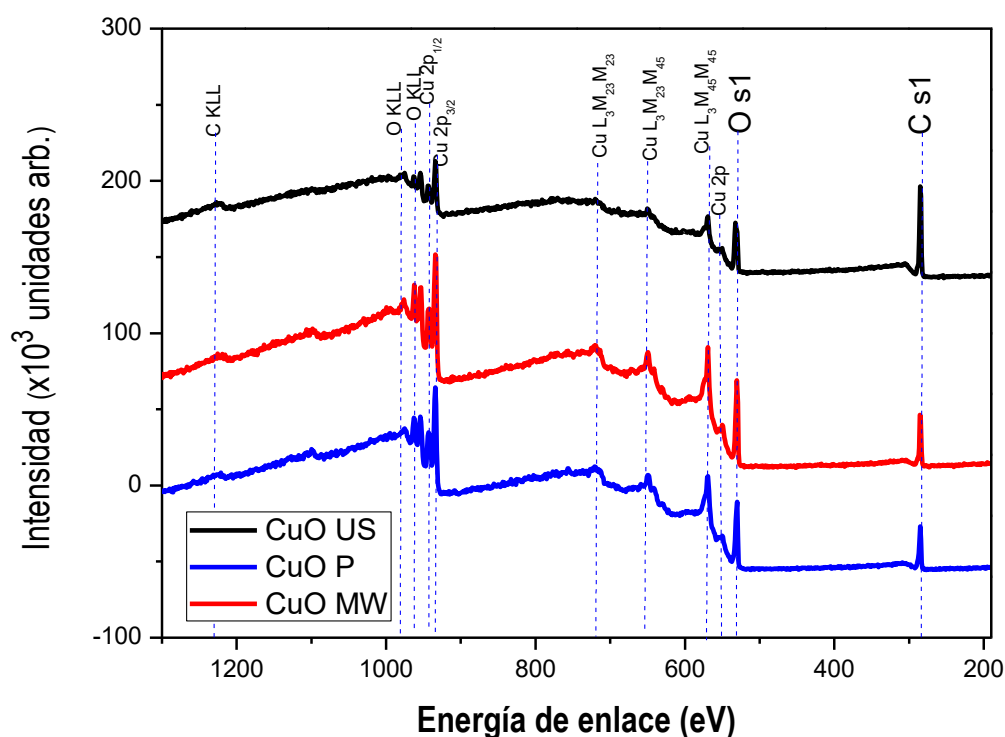


**Figura 18.** Espectro de K-M para los polvos de CuO.

### 3.1.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de los polvos de CuO

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante XPS con la finalidad de corroborar el estado de oxidación y la pureza de los materiales. El espectro *Survey* de las muestras analizadas mostró la presencia de C, O y Cu como se

observa en la **Figura 19**. En la **Figura 20** se muestra los espectros O 1s y Cu 2p.

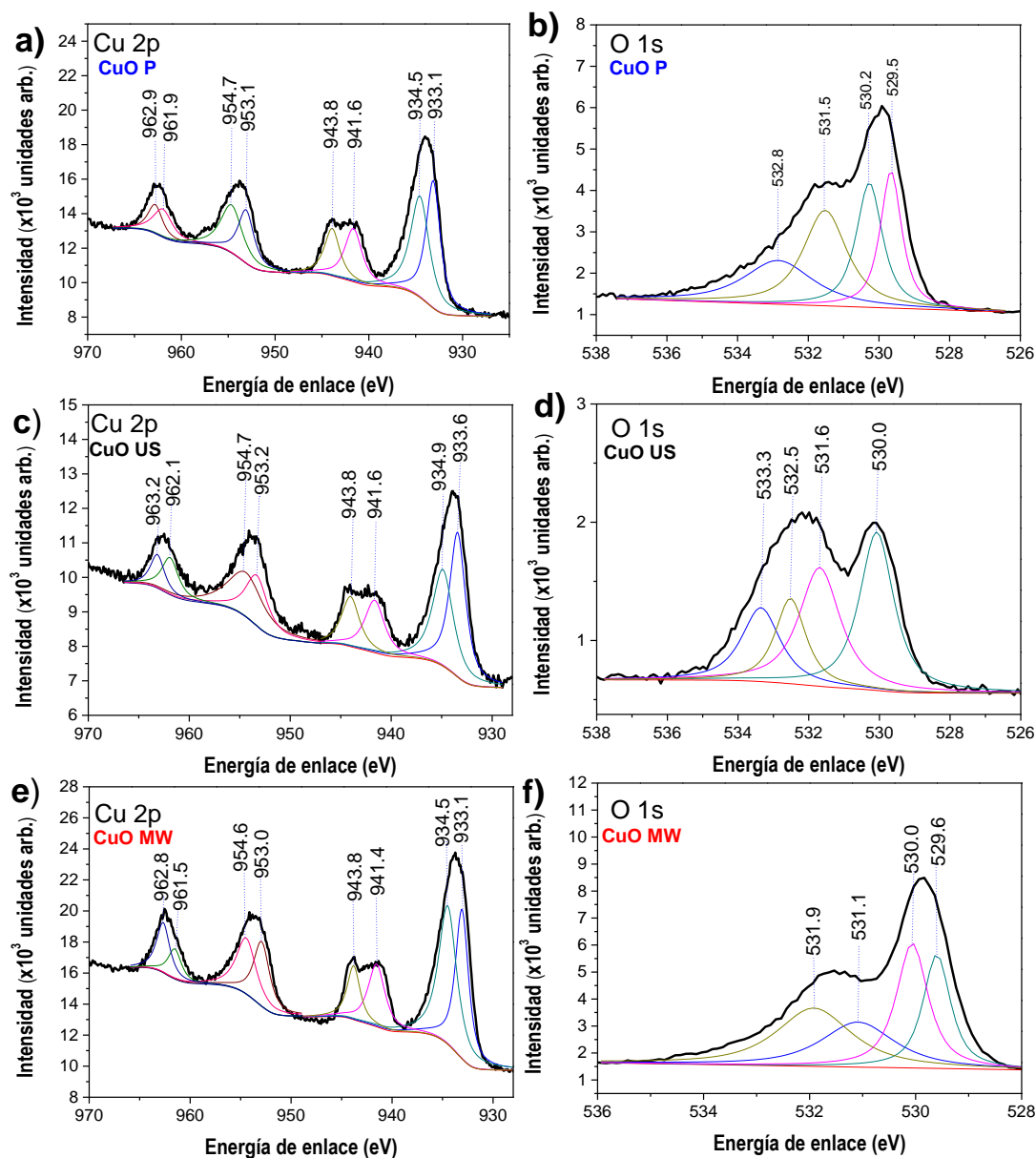


**Figura 19.** Espectros de XPS generales (*Survey*) de los polvos de CuO.

El espectro Cu 2p fue deconvolucionado en dos señales que fueron asignadas a las especies Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub>. Estas señales estuvieron acompañadas de sus respectivos satélites, los cuales confirmaron el estado de oxidación de Cu<sup>2+</sup> en los materiales. Los picos Cu<sup>2+</sup> y sus satélites aparecieron en 934.5-934.9, 954.6-954.7 y 961-963.9 eV, respectivamente. La diferencia entre los picos principales y los picos de los satélites fue de ~20 eV, lo que también confirma que el óxido en la muestra es CuO<sup>214,215</sup>. Asimismo, fue posible identificar la presencia de Cu<sup>+</sup> en la superficie de los materiales, por las señales en 933.1-933.6 y 953.1-954.7 eV, como se observa en la **Figura 20 a, c y e**<sup>216</sup>.

En los espectros O 1s (**Figura 20b, d y f**) se muestran los picos distintivos en las energías de enlace de 529.6–530.0 atribuidos al oxígeno en la estructura del CuO<sup>217,218</sup>. Los picos en 530.0-530.2 eV se atribuyeron a defectos como las

vacancias (VOs) <sup>219–221</sup>, mientras que los picos en 531.1–532.8 eV se relacionaron con el oxígeno adsorbido con baja coordinación (C-O y C=O) en la superficie de los polvos <sup>222,223</sup>. Además, se detectó un pico en 533.3 eV atribuido a la adsorción de agua en la superficie del material <sup>222–224</sup>.

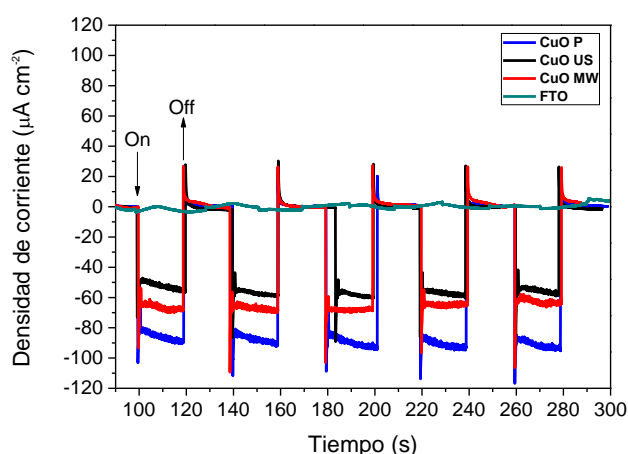


**Figura 20.** Espectros XPS de Cu2p y O1s de las muestras: a-b) CuO P, c-d) CuO US y e-f) CuO MW.

### 3.1.7. Caracterización electroquímica de los polvos de CuO

Para investigar las propiedades fotoelectroquímicas de los óxidos de cobre en polvo se realizaron cronoamperometrías transitorias. Durante este proceso, las muestras se irradiaron con un simulador solar por 20 s ON y OFF, lo que se repitió en ciclos de encendido y apagado. La fotocorriente producida al pasar 0.5 V se registró durante un período de 3 minutos y se muestra en la **Figura 21**. Todas las muestras presentaron un comportamiento de tipo p y la densidad de fotocorriente de los fotoelectrodos de CuO fue estable durante toda la cronoamperometría. Cabe resaltar que el FTO no intervino en la prueba.

Las muestras presentaron los siguientes potenciales de equilibrio: 0.3086V (CuO MW), 0.3067 V (CuO US) y 0.03078 V (CuO P). El material que presentó la mayor eficiencia de transferencia de carga fue el CuO P (79.0%) > CuO MW (64.5%) > CuO US (64.0%). A partir de los resultados obtenidos, se encontró que una morfología 2D y la presencia de VOs puede favorecer la transferencia de cargas en CuO. Particularmente, la morfología 2D relacionada con la presencia de barras de CuO, podría favorecer la transferencia de carga fotogenerada, ya que éstas pueden presentar polos que dirigen los electrones y huecos en diferentes sentidos.



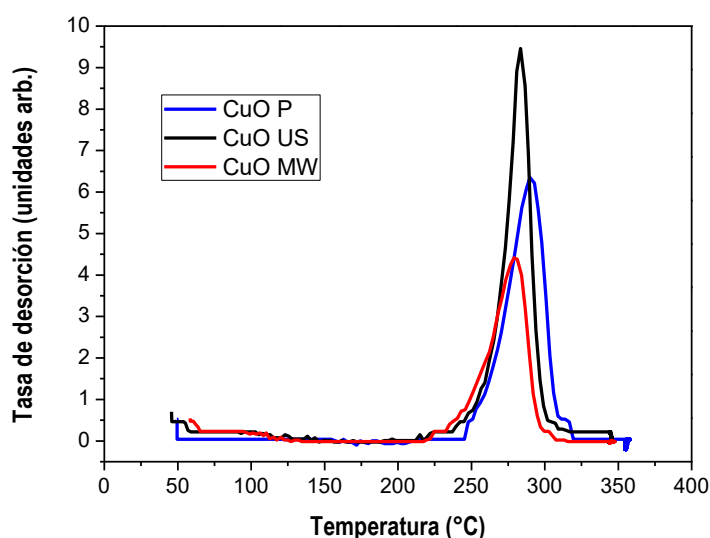
**Figura 21.** Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada ( $150 \text{ mW cm}^{-2}$ ) de polvos de CuO.

## 3.2. Adsorción y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> de los polvos de CuO

### 3.2.1. Adsorción de CO<sub>2</sub> de los polvos de CuO

Los polvos de CuO se evaluaron usando un sistema de quimisorción TPD. La **Figura 22** muestra la tasa de desorción de dióxido de carbono a 350°C. De acuerdo con los datos obtenidos, la muestra CuO US adsorbió una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> a una temperatura de desorción de 283.5°C, seguido de CuO P a 291.5°C y CuO MW a 280.2°C. Esto podría atribuirse a su morfología 2D, la cual favorece la transferencia de electrones y provee sitios activos, en los bordes de las barras, donde podría tener lugar el fenómeno de adsorción <sup>225</sup>. La capacidad de adsorción se vio favorecida por la combinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales como una mayor área superficial y la presencia de VOs en su superficie. Adicionalmente, como se discutió en los resultados de difracción de rayos X, la intensidad de la reflexión correspondiente con el plano de difracción de rayos x (-111) creció en la muestra CuO P. De acuerdo con la literatura, este plano presenta una entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub> (-77 kJ mol<sup>-1</sup>) más exotérmica en relación con el plano de CuO más estable (111) (-71 kJ mol<sup>-1</sup>) <sup>70</sup>, lo que pudo favorecer la captura del gas en la muestra CuO P.

El CuO sintetizado exhibió una menor temperatura de desorción (casi 3 veces menos) en comparación con otros materiales como: CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (672°C) <sup>226</sup> < CaO (700°C) <sup>227</sup> < NiO/MgO (790°C) <sup>228</sup>. Lo que indica su factibilidad para ser usado en el proceso CCPC. Por lo que, a partir de los resultados obtenidos, se sugiere que materiales de base CuO con morfologías 2D podrían ser una buena alternativa para ser usados en la captura y posterior reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

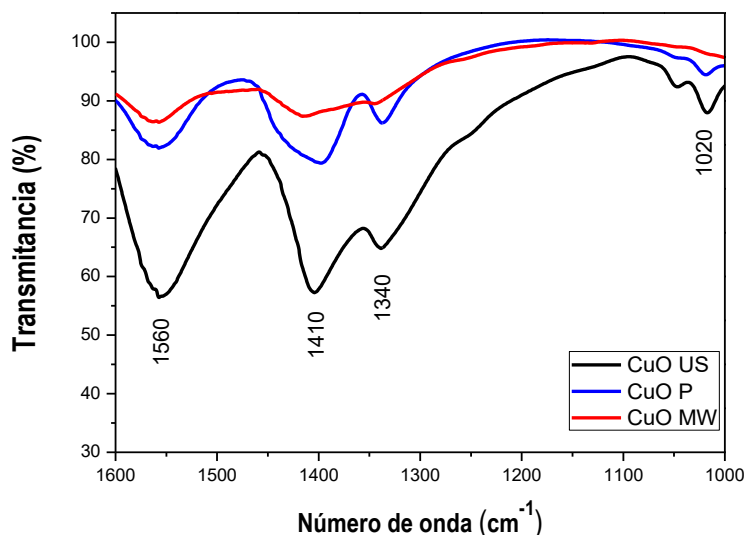


**Figura 22.** Perfiles de desorción de polvos de CuO después de la adsorción de CO<sub>2</sub> a 50°C.

### 3.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de polvos de CuO

Con la finalidad de estudiar el posible mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> de los óxidos de cobre en polvo, los materiales fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 23**. Todos los materiales presentaron una serie de bandas en 1560 y 1410 cm<sup>-1</sup>, las cuales pueden ser asociadas con los modos vibracionales de estiramiento simétricos de O–C–O, asignados para especies monodentadas (coordinación lineal o coordinación de carbón) <sup>127,229</sup>. Por otro lado, los carbonatos bidentados fueron identificados en 1340 y 1020 cm<sup>-1</sup> <sup>33</sup>. La baja intensidad de la adsorción de CO<sub>2</sub> en la muestra CuO MW, se puede atribuir a la baja presencia de VOs en la superficie de este material, ya que este tipo de defectos favorece la captura del gas sobre la superficie de los materiales. Por el contrario, el contar con una baja cantidad de VOs puede favorecer a una rápida desorción de CO<sub>2</sub> y poder proporcionar rutas alternas

para la obtención de productos en la fase gas, como CO, CH<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>. Cabe destacar que, la intensidad de la señal TPD en esta muestra resultó baja.

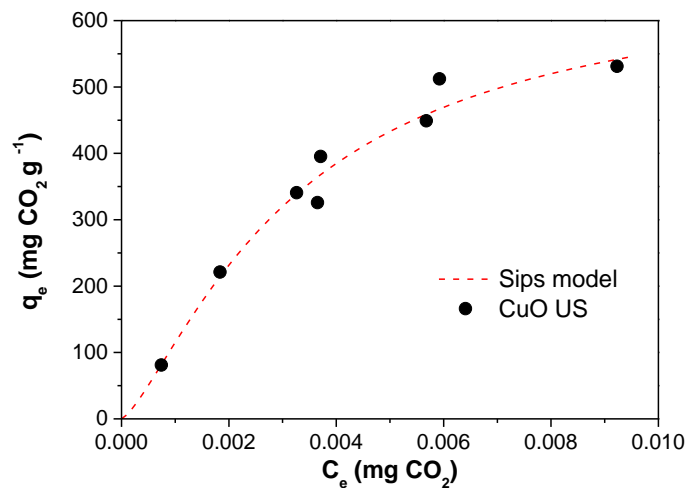


**Figura 23.** Espectros FTIR de polvos de CuO después de realizar las pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Isotherma y cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> de los polvos de CuO

La isoterma y cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> fue estudiada en el material CuO US, ya que presentó la mayor área superficial y mayor tasa de desorción. Los datos experimentales obtenidos con la muestra CuO US se ajustaron al modelo de isoterma de Sips (**Figura 24**). La **Tabla 12** se resumen las constantes y las desviaciones ( $D^2$ ) de cada término. Los resultados indicaron que la adsorción de CO<sub>2</sub> fue heterogénea y ocurrió solo en algunos sitios de la superficie del CuO. El valor de  $ms$  menor a la unidad (0.74) indicó heterogeneidad entre el adsorbato y el adsorbente, y que el CO<sub>2</sub> fue afín al CuO. Con base en el fundamento del modelo Sips, cuando el valor del parámetro  $ms$  es menor a la unidad, indica que la adsorción de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo por las energías electrostáticas de la superficie del CuO. Al estar en contacto la molécula de CO<sub>2</sub> en la superficie del CuO, ésta se dobla polarizándose con campos negativos en los oxígenos, los que a su vez interaccionan con la superficie

positiva del cobre. El modelo Sips se ha utilizado para describir el proceso de adsorción entre los óxidos metálicos y las moléculas de CO<sub>2</sub> que se adsorben en la superficie del adsorbente con una cobertura heterogénea presentando una capacidad máxima de adsorción de 316 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> <sup>230,231</sup>.



**Figura 24.** Isotherma de adsorción de CO<sub>2</sub> del CuO US a 25°C, mezcla N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

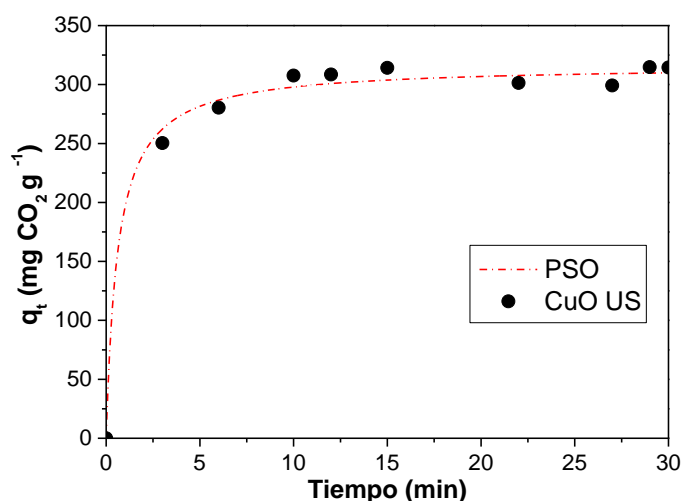
**Tabla 12.** Parámetros ajustados de los modelos de isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> para CuO US.

Parámetros de la isoterma de Sips	Valor
$q_{ms}$ (mg g <sup>-1</sup> )	673.17
$K_s$ (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>ms</sup>	309.70
$m_s$	0.74
R	0.97
D <sup>2</sup>	6.92

Para investigar en la cinética del proceso de sorción de CO<sub>2</sub>, se estudió el modelo de pseudo-segundo orden (PSO) (**Figura 25**). La **Tabla 13** muestra las constantes y la desviación del modelo cinético. Como se observa, el coeficiente



de correlación fue 0.99, lo que evidenció que la adsorción del CO<sub>2</sub> ocurrió solo en los sitios activos del CuO. Este comportamiento también se ha observado en materiales adsorbentes tradicionales como zeolitas y carbones activados <sup>232</sup>.



**Figura 25.** Cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> del CuO US 6 psi 50-50% N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> a 25°C.

**Tabla 13.** Parámetros ajustados de los modelos de isoterma y cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> para CuO US.

Parámetros cinéticos de pseudo-segundo-orden (PSO)	Valor
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$5.11 \times 10^{-3}$
$q_t$ (mg g <sup>-1</sup> )	316.32
$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	511.85
R	0.99
D <sup>2</sup>	$8.1 \times 10^{-4}$

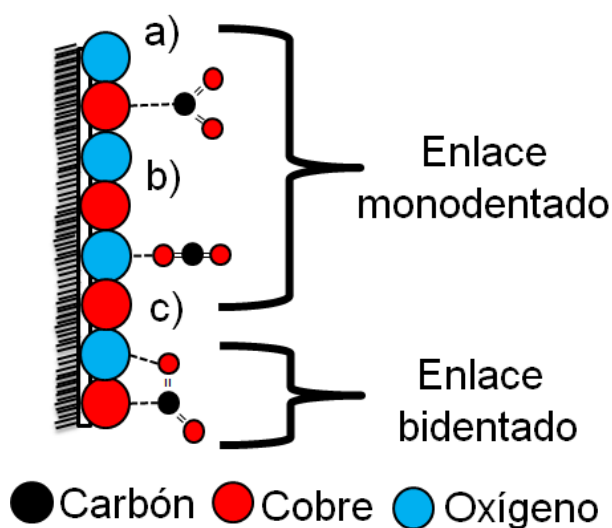
### 3.2.4. Mecanismo de adsorción de CO<sub>2</sub> propuesto de los polvos de CuO

De acuerdo con los resultados obtenidos con la muestra CuO US, se propuso un mecanismo de adsorción entre la molécula de carbono y el oxígeno presente en el CuO ( $O \cdots C_{=O}^{\delta-}$ ), el cual se esquematiza en la **Figura 26a**. En

este caso, el oxígeno de CuO puede actuar como un sitio básico de Lewis, es decir, dona un electrón hacia un oxígeno superficial del CuO, el cual promueve la formación de enlaces monodentados (enlaces de coordinación de carbón). A su vez, en la **Figura 26b** se muestra la coordinación lineal del oxígeno presente en el CO<sub>2</sub>, que interacciona con el Cu del óxido de cobre. El Cu puede actuar como un sitio ácido de Lewis que presenta una carga positiva parcial aceptando electrones, interactuando con el oxígeno del CO<sub>2</sub> ( $Cu \cdots O - C = O$ ). Por otro lado, en la **Figura 26c**, se muestra el enlace bidentado o enlace de coordinación mixta en el que tanto el Cu y el O presentes en el CuO interaccionan con el

O y C de la molécula de CO<sub>2</sub>  $\begin{array}{ccc} Cu & \cdots & O \\ | & & | \\ O & \cdots & C = O \end{array}$ , respectivamente <sup>71,153</sup>. Vale la pena

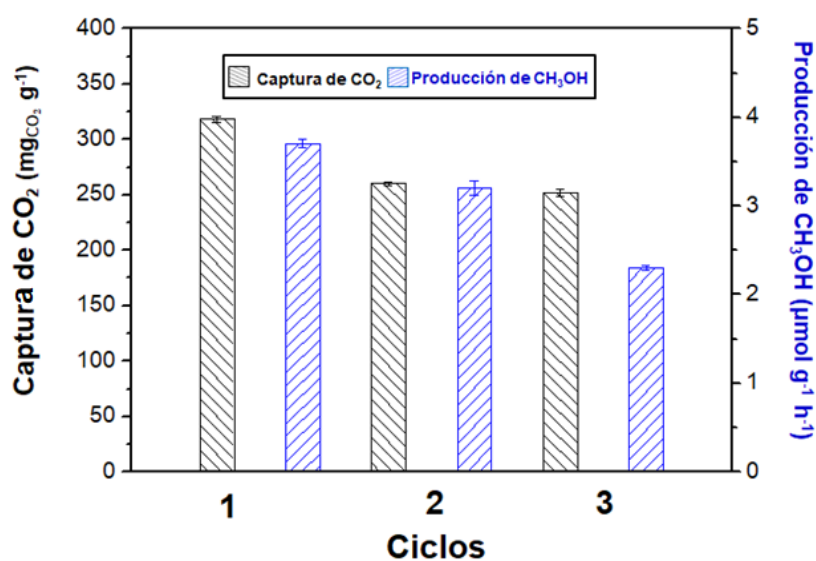
mencionar que, la desorción de las especies bidentadas no se vió favorecida debido a la alta energía que se requiere para romper sus enlaces <sup>233</sup>.



**Figura 26.** Esquema del mecanismo propuesto para la adsorción de CO<sub>2</sub> mediante el anclaje de las especies: a) carbono coordinado, b) coordinación lineal y c) coordinación mixta.

### 3.2.5. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase líquida de los polvos de CuO

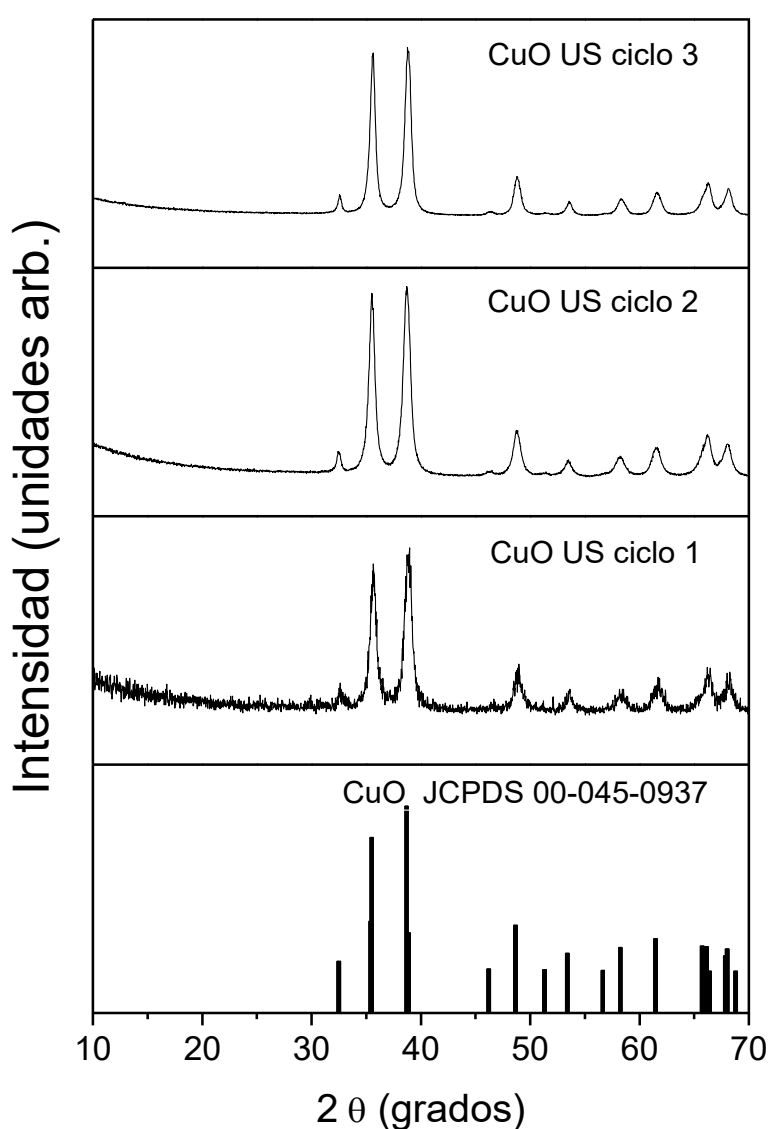
Se evaluó el CuO US para la producción de CH<sub>3</sub>OH a partir de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> bajo irradiación visible. Se realizaron tres ensayos de adsorción y reducción fotocatalítica para evaluar la reciclabilidad del material, después de cada ciclo. La adsorción de CO<sub>2</sub> disminuyó menos de un 20% después de 3 ciclos consecutivos, lo que puede estar asociado a las especies bidentadas identificadas previamente por FTIR (**Figura 23**). Por otro lado, cuando la muestra CuO US se reutilizó tres veces como fotocatalizador (**Figura 27**), la actividad del material permaneció con una disminución parcial del 38%, lo que podría atribuirse a la carbonatación parcial del CuO.



**Figura 27.** Estabilidad de del CuO US después de 3 ciclos de adsorción y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> bajo irradiación visible después de 1 h de reacción. Las barras de error indican la desviación estándar muestral.

### 3.2.6 Estabilidad de los polvos de CuO

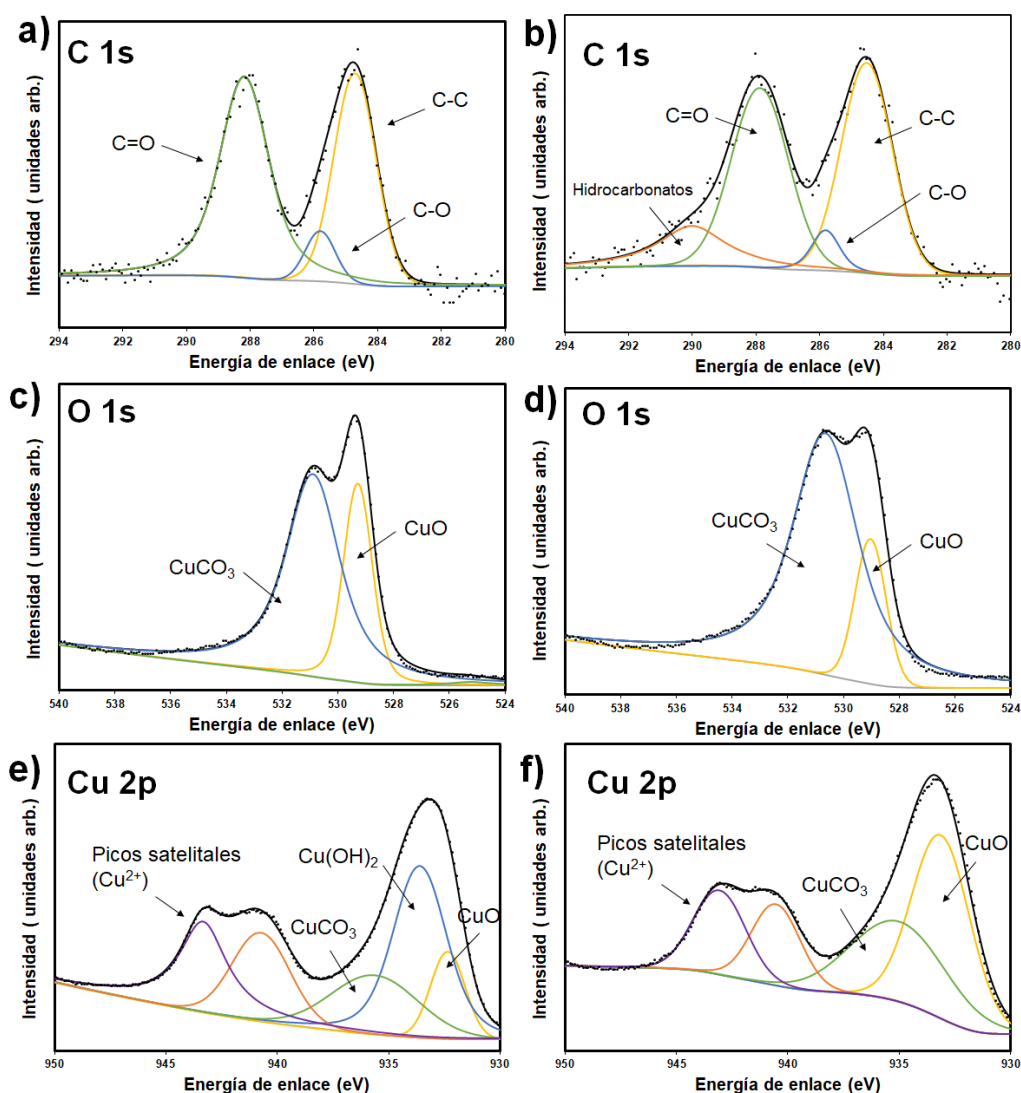
Para corroborar la posible carbonatación del material, la muestra CuO US fue caracterizada por DRX y XPS antes y después de las pruebas de adsorción y reducción del CO<sub>2</sub> (CCPC). En la **Figura 28** se muestra que la estructura cristalina del CuO US permaneció después de tres ciclos sucesivos. Por lo que, se descartó la carbonatación del material y la naturaleza química del proceso de adsorción.



**Figura 28.** Patrones de DRX de CuO US después de realizar la evaluación en el proceso CCPC.

Por otro lado, se analizó la superficie del material después de tres ciclos de sucesiva evaluación mediante XPS. El espectro C 1s de la muestra de referencia se deconvolucionó en tres señales relacionadas con los enlaces C-C, C-O y C=O con energías de enlace a 284.5, 285.7, 287.8 eV, respectivamente (**Figura 29a**)<sup>234–236</sup>. Después de realizar la adsorción de CO<sub>2</sub>, en el espectro C1s apareció una señal a 289.9 eV relacionada con enlaces de hidrocarburos (H-O-C) (**Figura 29b**).

Los espectros O 1s se deconvolucionaron en dos componentes relacionados con CuO y CuCO<sub>3</sub> a 529.0 eV y 530.6 eV, respectivamente (**Figura 29c-d**)<sup>236,237</sup>. Después de las pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub>, se detectó un aumento en las especies de carbonato, que se atribuyó al CO<sub>2</sub> quimisorbido en CuO US. Por otro lado, los espectros de Cu 2p se separaron en tres componentes principales relacionados con CuO (933.1 eV), Cu(OH)<sub>2</sub> (933.5 eV) y CuCO<sub>3</sub> (934.9 eV) (**Figura 29e**)<sup>238–240</sup>. Además, se observaron dos bandas correspondientes a los satélites de Cu<sup>2+</sup> alrededor de 7 y 9 eV de energía de enlace más alta que el pico principal. Se observó que la banda asignada a Cu(OH)<sub>2</sub> se convirtió completamente a CuCO<sub>3</sub> después de los ciclos de adsorción de CO<sub>2</sub> (**Figura 29f**), lo que confirma la carbonatación de la superficie del material, disminuyendo parcialmente su eficiencia para ambos procesos, como se muestra en **Figura 29**. Por lo que, se sugiere la reactivación del material mediante un tratamiento térmico.

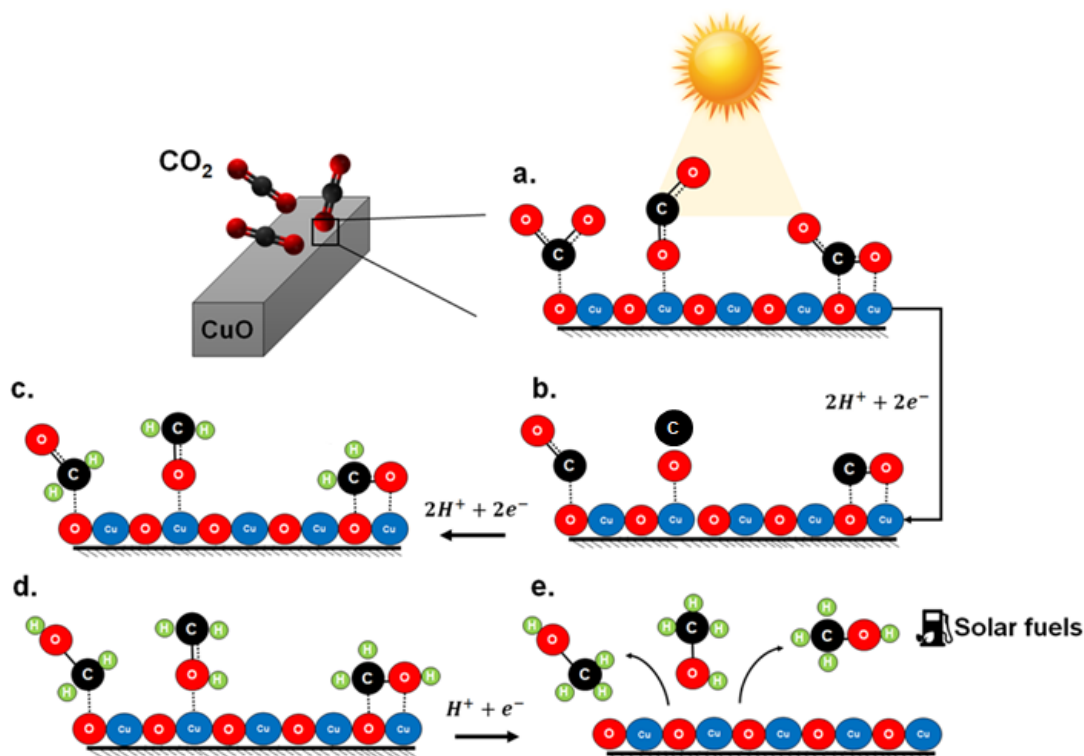


**Figura 29.** Espectro de XPS de a-b. C 1s, c-d. O 1s y e-f. Cu 2p de CuO US antes y después las pruebas de captura y fotoreducción de CO<sub>2</sub>.

### 3.2.7. Mecanismo de adsorción y conversión de CO<sub>2</sub> propuesto en fase líquida de los polvos de CuO

La fotoreducción de CO<sub>2</sub> es un proceso de varios pasos que involucra principalmente tres pasos: i) la adsorción de CO<sub>2</sub>, ii) su activación a través de la transferencia de electrones fotogenerados de la superficie del fotocatalizador a CO<sub>2</sub>, y iii) la disociación del enlace C-O. Como la adsorción

es el primer paso de una reacción heterogénea, una fijación adecuada de  $\text{CO}_2$  en CuO podría ser el paso clave para una conversión más efectiva del GEI. Como se mostró en los espectros FTIR y en el mecanismo propuesto en la **Figura 23 y 26**, el CuO US mostró principalmente enlaces monodentados con el  $\text{CO}_2$ . Estos tipos de enlaces pueden favorecer la conversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ya que sus enlaces de energía permitieron su mayor desorción en el medio de reacción a la temperatura de la reacción. El  $\text{CO}_2$  adsorbido puede reaccionar con protones ( $\text{H}^+$ ) promoviendo su reducción fotocatalítica a combustibles solares <sup>241–243</sup>. El mecanismo propuesto se muestra en la **Figura 30**. En este mecanismo, la adsorción de  $\text{CO}_2$  fue favorecida por su fijación en los sitios básicos de CuO que produce especies de  $\text{CO}_2$  monodentadas y bidentadas, como se mostró en la **Figura 23**. Una vez que el  $\text{CO}_2$  se fijó en la superficie (**Figura 30a**), el CuO se irradió con luz visible para promover la transferencia de electrones ( $\text{e}^-$ ) desde su banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando huecos ( $\text{h}^+$ ) en la primera banda. Luego, los huecos interactúan con la molécula de agua, promoviendo su oxidación a  $\text{H}^+$  y  $\text{O}_2$ . Las especies mono y bidentadas reaccionan con dos electrones y huecos para producir CO por medio de la ruptura del enlace  $\text{C}=\text{O}$  (**Figura 30b**), cuya adición constante de electrones y huecos permitió la protonación de esta molécula hasta la formación del formaldehído ( $\text{HCOH}$ ) (**Figura 30c**). La posterior adición de protones promovió la formación del intermediario metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), que puede ser desorbido de la superficie del CuO para transformarse en  $\text{CH}_3\text{OH}$  (**Figura 30d-e**).

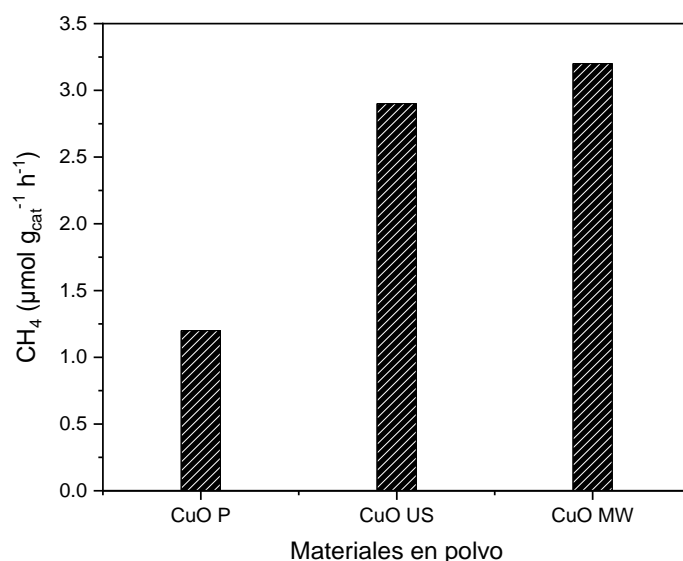


**Figura 30.** Mecanismo esquemático propuesto para la adsorción de  $\text{CO}_2$  y su fotoconversión a  $\text{CH}_3\text{OH}$  en partículas de  $\text{CuO}$ .

### 3.2.8. Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ en fase gas de los polvos de $\text{CuO}$

Las muestras de  $\text{CuO}$  en polvo fueron evaluadas para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  bajo la irradiación de luz (300-600 nm) y se monitoreó la producción de productos gaseosos ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CH}_4$ ) por 1h (**Figura 31**). En general, el  $\text{CH}_4$  fue el principal producto generado por todas las muestras de  $\text{CuO}$ , mientras que el  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  se generaron en cantidades menores a las detectadas por el método de medición (< 10 ppm).





**Figura 31.** Productos obtenidos de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> utilizando los óxidos de cobre en polvo.

La producción de CH<sub>4</sub> de las muestras de polvo siguió la tendencia: CuO MW (3.2 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) > CuO US (2.9 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) > CuO P (1.2 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Los mejores resultados obtenidos con la muestra CuO MW podría deberse a la homogeneidad de las partículas presentes en la muestra obtenida por hidrotermal asistido por microondas, como se mostró en la **Figura 15**. Además, la muestra CuO MW contenía la menor cantidad de VOs por lo cual su baja interacción podría atribuir a su fácil desorción favoreciendo una mejor conversión del CO<sub>2</sub>, lo que sugiere el efecto benéfico de estos defectos para mejorar la actividad fotocatalítica en fase gas. La producción obtenida fue hasta 3 veces mayor para la producción de CH<sub>4</sub> en continuo en comparación con los materiales compósitos mencionados en la sección **1.3.2** <sup>103</sup>.

### 3.3. Conclusiones particulares de los polvos de CuO

- La eficiencia de los polvos de CuO se evaluó por primera vez en un proceso de ciclo combinado de captura y conversión fotocatalítica CO<sub>2</sub> a metanol a 25°C.
- El CuO en forma de polvo se sintetizó por tres métodos: precipitación, ultrasonido e hidrotermal asistido por microondas. Las partículas obtenidas exhibieron una variedad de morfologías, alta área superficial y una morfología de barras.
- El mejor desempeño fue presentado con la muestra sintetizada por ultrasonido para la captura de CO<sub>2</sub> (326 mgCO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) y la producción de CH<sub>3</sub>OH (3.7 μmol g<sup>-1</sup>) y CH<sub>4</sub> (3.2 μmol g<sup>-1</sup>), respectivamente. Estas eficiencias fueron atribuidas a la presencia de CuO como fase pura y una morfología en forma de barras con un mayor contenido de vacancias de oxígeno.
- La adsorción de CO<sub>2</sub> favoreció la conversión a CH<sub>3</sub>OH mediante la formación de especies monodentadas y bidentadas con el CuO, las cuales pueden reaccionar con las cargas fotogeneradas para la conversión de CO<sub>2</sub> a combustibles solares.
- La eficiencia de CuO fue comprobada después de tres ciclos sucesivos de evaluación, la cual disminuyó parcialmente debido a la carbonatación parcial del CuO.
- Los resultados obtenidos indicaron que, los materiales de CuO son prometedores para su uso en corrientes diluidas en sistemas de captura de CO<sub>2</sub> de post-combustión y atmosféricos.

- Sin embargo, el uso de polvos de CuO sigue limitando su aplicación, por lo que en este proyecto se busca soportar los materiales en sustratos flexibles, con la finalidad de facilitar su aplicación en estos procesos.

## **Capítulo 4. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO<sub>2</sub> de recubrimientos de CuO**

El uso de recubrimientos de materiales con la doble de función de adsorber y convertir el CO<sub>2</sub>, podría facilitar el escalamiento de los sistemas fotocatalíticos, además de que potenciaría la eficiencia del proceso debido a una mejora en el transporte de las cargas fotogeneradas. De acuerdo con la revisión bibliográfica analizada en el capítulo 1, hasta el momento no hay reportes sobre el uso de recubrimientos de los materiales propuestos sobre fibras de vidrio en el proceso CCPC. Por lo que, en este trabajo de investigación se propuso el uso de recubrimientos de óxidos de cobre depositados sobre fibra de vidrio en la captura y la conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Para este propósito, se seleccionó la síntesis hidrotérmal asistida por microondas para la obtención de recubrimientos sobre los sustratos flexibles.

### **4.1. Caracterización de los sustratos por fluorescencia de rayos X**

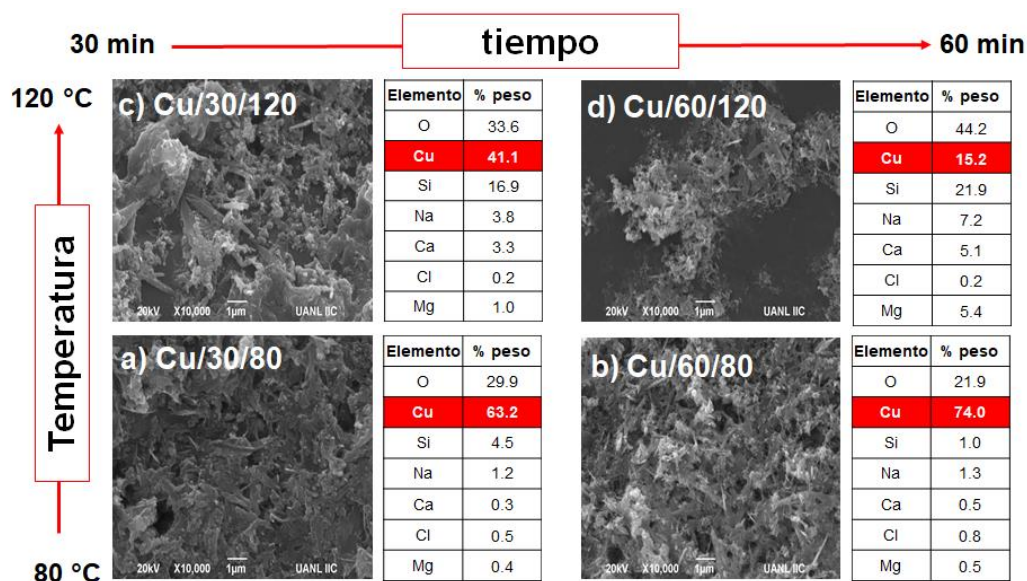
La composición de las fibras de vidrio utilizadas como sustratos fue analizada por FRX, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 14**. El SiO<sub>2</sub> se detectó como componente mayoritario en los sustratos GF1 y GF3, mientras que en la fibra de vidrio GF2 se identificó al Cl y CaO como los componentes principales. Además, se identificaron otros compuestos en las mallas GF1, GF2 y GF3 como CaO, Na<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. En cada una de las muestras se logró identificar un elemento diferenciador en cada sustrato: Na (GF1), Cl (GF2) y Ca (GF3).

**Tabla 14.** Composición de los sustratos por Fluorescencia de rayos-X.

Composición	Porcentaje en peso (%)		
	GF1	GF2	GF3
SiO <sub>2</sub>	71	12	66
CaO	8	21	28
Na <sub>2</sub> O	20	4	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	6
MgO	1	-	-
KCl	-	63	-

#### 4.2. Recubrimientos de CuO depositadas en GF1

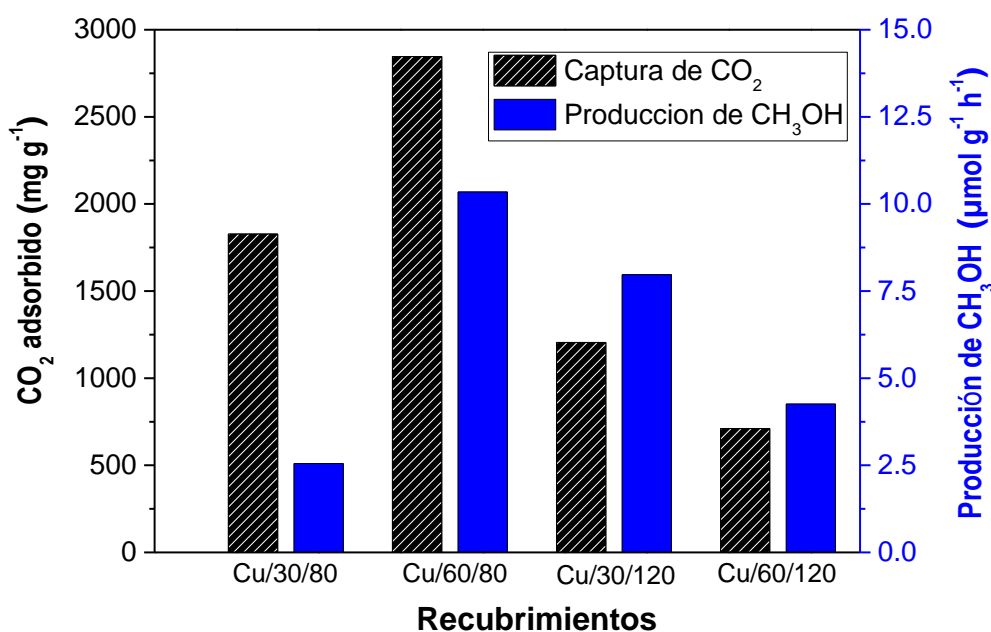
En una primera etapa se realizaron 4 recubrimientos de CuO por el método de hidrotermal asistido por microondas utilizando el sustrato GF1. En la **Figura 32** se muestran las imágenes de MEB y el análisis elemental EDS de los recubrimientos obtenidos. En todas las muestras se logró una buena dispersión del cobre en la superficie de los recubrimientos. El recubrimiento que presentó la mayor cantidad de cobre en su composición fue el Cu/60/80 (74%) seguido de Cu/30/80 (63%) y de las muestras Cu/30/120 (41%) y Cu/60/120 (15%). Lo que puede atribuirse a que una temperatura de reacción más baja (80°C) favoreció una precipitación lenta del óxido de cobre permitiendo un crecimiento más homogéneo en la superficie del sustrato GF1. Todos los recubrimientos presentaron una morfología 1D (barras) y aglomerados de partículas irregulares.



**Figura 32.** Composición obtenida por mapeos EDS y micrografías MEB de los recubrimientos de CuO depositadas en el sustrato GF1.

#### 4.2.1. Captura y conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub> de los recubrimientos de CuO depositados en GF1

Una vez obtenidos los recubrimientos preliminares se evaluaron en el proceso CCPC. En la **Figura 33** se muestran las eficiencias obtenidas para la adsorción de CO<sub>2</sub>, así como para la producción de CH<sub>3</sub>OH en fase líquida. El material Cu/60/80 presentó la mayor eficiencia para ambos procesos, lo que se atribuyó a su mayor porcentaje de CuO en la superficie del sustrato, el cual puede favorecer una mayor presencia de sitios activos en el material para llevar a cabo la captura y posterior reducción fotocatalítica. Por lo que, para posteriores experimentos se seleccionó una temperatura de 80°C y un tiempo de irradiación de microondas de 60 min.





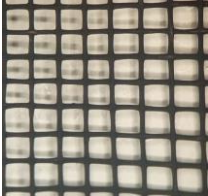



**Figura 33.** Adsorción y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH utilizando CuO depositado en GF1 a 25°C.

#### 4.3. Recubrimientos de CuO sobre diferentes sustratos

Una vez obtenidas las mejores condiciones de síntesis, se fabricaron recubrimientos sobre los otros dos sustratos (GF2 y GF3), a los cuales se les asignó la siguiente nomenclatura: Cu/GFx (x=1, 2 o 3). En la **Tabla 15** se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica del antes y después de aplicar el recubrimiento sobre los sustratos. En las imágenes se puede apreciar el recubrimiento de óxido de cobre (II) color café.

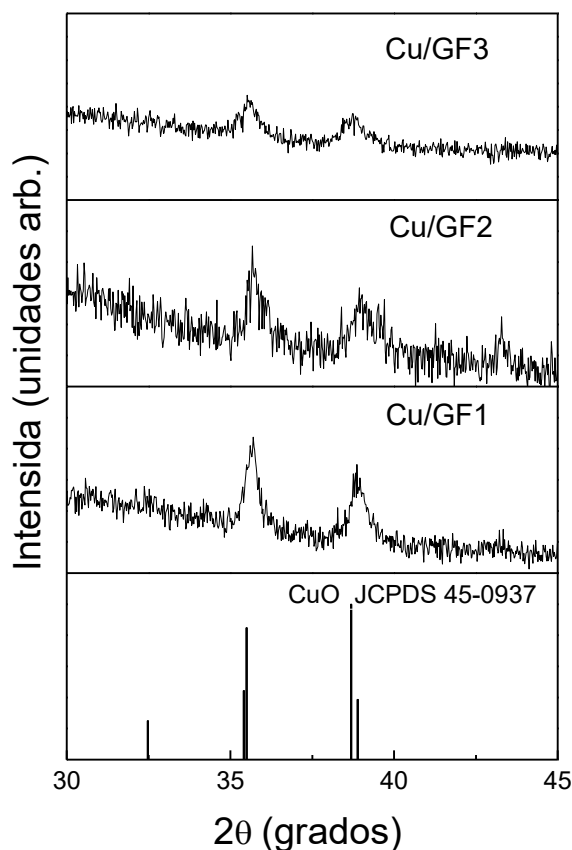
**Tabla 15.** Imágenes de los sustratos y de los recubrimientos de CuO.

<b>Sustrato (referencia)</b>	 <b>GF1</b>	 <b>GF2</b>	 <b>GF3</b>
<b>Recubrimiento de CuO</b>	 <b>Cu/GF1</b>	 <b>Cu/GF2</b>	 <b>Cu/GF3</b>

#### 4.4. Difracción de rayos-X de los recubrimientos de CuO

La identificación de las fases cristalinas en los recubrimientos se realizó por difracción de rayos-X en polvo (**Figura 34**). Cabe mencionar que, las muestras fueron evaluadas directamente como recubrimientos, haciéndolas pastillas, como se detalló en la sección experimental. La fase monoclinica de CuO fue identificada en todos los recubrimientos de acuerdo con el número de tarjeta JCPDS 45-0937. Un análisis de la reflexión principal en  $2\theta = 38.68^\circ$  mostró que todas las muestras exhibieron un tamaño de cristalito pequeño de CuO ( $< 10$  nm). Sin embargo, este resultado podría atribuirse al bajo espesor de los recubrimientos depositados sobre las fibras de vidrio.





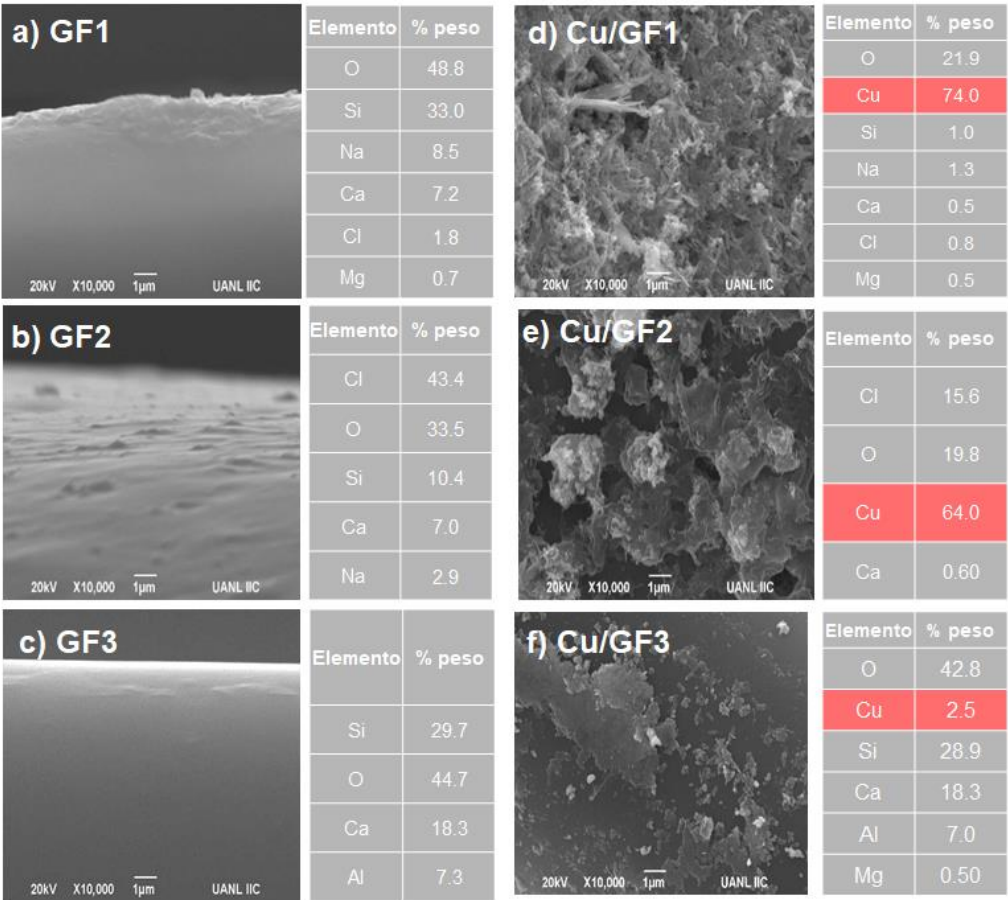
**Figura 34.** Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de CuO depositados sobre las fibras de vidrio.

#### 4.5. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos de CuO

En la **Figura 35** se muestran las imágenes MEB de los sustratos antes y después de la aplicación de los recubrimientos de óxido de cobre. Las imágenes MEB de los sustratos mostraron superficies con ligera rugosidad (**Figura 35a-c**), mientras que los recubrimientos de CuO exhibieron distintas morfologías. En la muestra Cu/GF1 (**Figura 35d**) se apreciaron algunas barras, mientras que las muestras Cu/GF2 y Cu/GF3 mostraron partículas irregulares y aglomeradas (**Figura 35e,f**).

A partir de mapeos de composición EDS, en diferentes zonas de los recubrimientos, se cuantificó el porcentaje de cobre en cada muestra. Como

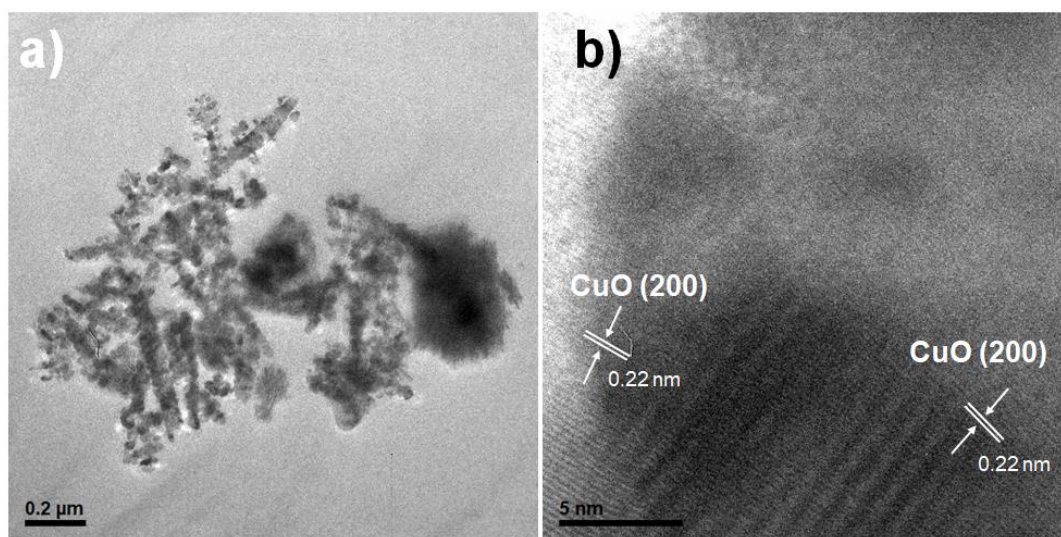
se observa en la **Figura 35**, el sustrato GF1 fue el que presentó un mayor porcentaje (74 %) de cobre. Lo que se atribuyó a que los óxidos alcalinos como  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$  en este sustrato pueden actuar como centros de nucleación, para el crecimiento del  $\text{CuO}$  hasta la formación de un recubrimiento homogéneo. Por otro lado, el análisis de los sustratos de referencia mostró que las fibras utilizadas no presentaron cobre en su composición.



**Figura 35.** Imágenes MEB de: a-c. los sustratos de referencia y d-f. de los recubrimientos de  $\text{CuO}$ .

#### 4.6. Microscopía electrónica de transmisión de los recubrimientos de óxidos de cobre sobre GF1

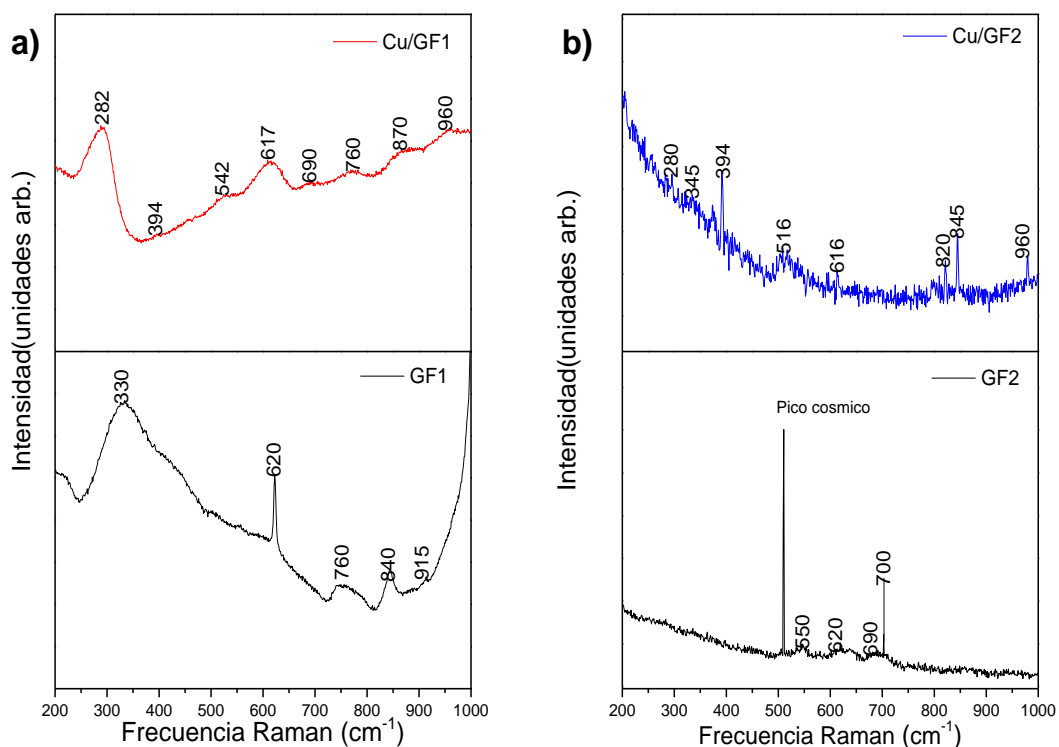
Para obtener una mayor comprensión de la morfología y estructura del recubrimiento de CuO de la muestra Cu/GF1 se realizaron análisis con la técnica microscopía electrónica de transmisión (TEM) y en alta resolución (HRTEM). La **Figura 36a** muestra la imagen TEM del polvo de CuO del recubrimiento Cu/GF1. Este análisis confirmó la morfología de las barras observada por SEM. Además, se observó que las barras estaban formadas por partículas semiesféricas. Por otro lado, la **Figura 36b** muestra presencia de CuO el cual presentan una separación de 0.22 nm, este valor concuerda con lo reportado para el plano (200) de CuO <sup>244</sup>. El Cu<sub>2</sub>O no se detectó mediante análisis HRTEM, debido posiblemente a la baja cristalinidad y al bajo porcentaje de esta fase en el recubrimiento Cu/GF1.



**Figura 36.** Imágenes a. TEM y b. HRTEM de CuO en Cu/GF1.

#### 4.7. Caracterización por espectrometría Raman de los recubrimientos de CuO

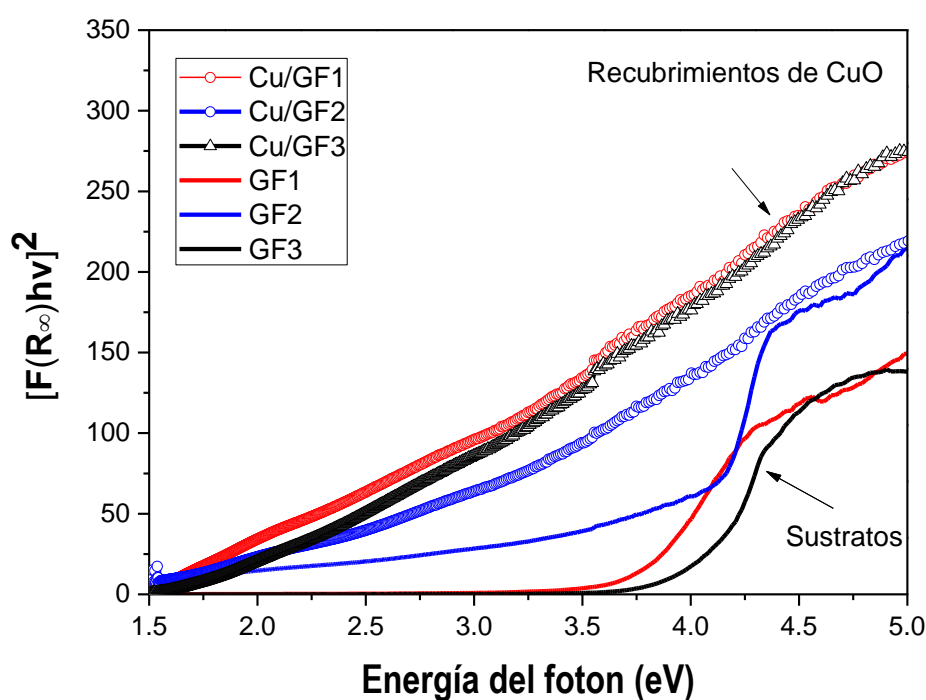
Las muestras fueron caracterizadas por espectrometría Raman con el objetivo de estudiar la composición de la fibra de vidrio y de los recubrimientos de CuO, como se muestra en la **Figura 37**. El análisis Raman de las muestras CuO/GF1 y CuO/GF2 mostró las bandas correspondientes de los modos  $A_g$  ( $280\text{-}290\text{ cm}^{-1}$ )<sup>205,206</sup>,  $B_{g(1)}$  ( $330\text{-}346\text{ cm}^{-1}$ )<sup>207,208</sup> y  $B_{g(2)}$  ( $616\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ )<sup>208,209</sup>, similares a las obtenidas con los polvos de óxidos de cobre. Además, fue posible la identificación de otras bandas en los espectros, como la señal identificada en  $516\text{-}517\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vacancias de oxígeno en las muestras Cu/GF1 y Cu/GF2. Dicha banda presentó una mayor intensidad en la muestra Cu/GF2. Otras bandas características de elementos adicionales en las fibras de vidrio fueron identificadas tales como:  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\nu_1$ ) ( $960\text{ cm}^{-1}$ )<sup>245</sup>, Si-N-Si ( $870\text{ cm}^{-1}$ )<sup>246</sup>, vibración fuera del plano C-H ( $760\text{ cm}^{-1}$ )<sup>246</sup>, deformación fuera del anillo C-H ( $690\text{ cm}^{-1}$ )<sup>246</sup>, P-O-P ( $620\text{ cm}^{-1}$ ), doblete K-Cl ( $390\text{-}384\text{ cm}^{-1}$ )<sup>247</sup>, además de las bandas de  $915$ ,  $840$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con el vidrio<sup>248</sup>. Cabe destacar que, las muestras GF3 y Cu/GF3 no fueron caracterizadas por esta técnica, debido a que, al intentar realizar el análisis, este material empezaba a descomponerse.



**Figura 37.** Espectro Raman de los recubrimientos Cu/GF1, Cu/GF2 y los sustratos de referencia.

#### 4.8. Espectroscopía UV-Visible de los recubrimientos de CuO

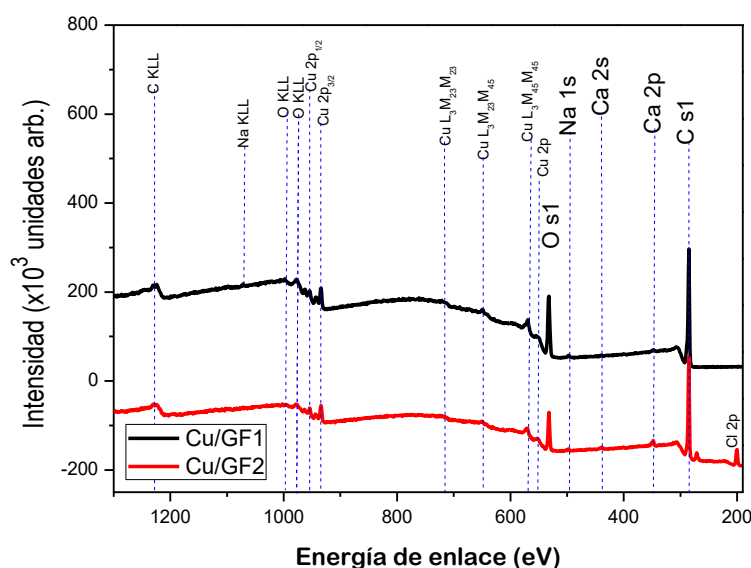
Las propiedades ópticas de los recubrimientos de CuO se obtuvieron por espectroscopía de reflectancia difusa. La **Figura 38** muestra que todos los recubrimientos de CuO exhibieron band gaps alrededor de 1.4-1.5 eV, lo que confirma la presencia de óxido de cobre (II). Los sustratos de referencia mostraron band gaps mayores ( $> 3.5$  eV) que los recubrimientos, lo que se puede atribuir a su composición química ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Es importante destacar que, no se observó una modificación al band gap del CuO al depositarlo sobre el sustrato.



**Figura 38.** Espectro de K-M para los recubrimientos de CuO y los sustratos de referencia.

#### 4.9. Caracterización XPS de los recubrimientos de CuO

Para investigar la composición química y la pureza de los recubrimientos de CuO preparados se realizaron análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X a las muestras Cu/GF1 y Cu/GF2. La **Figura 39** muestra el espectro *Survey* de los recubrimientos de CuO, en donde se observaron las señales de los elementos Cu, O, C, Na, Ca y los picos Auger de Cu LMM, Na KLL, O KLL y C KLL.



**Figura 39.** Espectro de XPS general (*Survey*) de los recubrimientos de óxidos de cobre.

En la **Figura 40a-b**, la señal C 1s se deconvolucionó en tres picos 284.8, 286.2 y 288.6 eV, los cuales corresponden a los enlaces C-C, C-O y C=O, respectivamente <sup>249–251</sup>. Estos enlaces pueden ser atribuidos a una ligera contaminación atribuida al CO<sub>2</sub> del medio ambiente. Por otro lado, en la **Figura 40c-d** se muestra el espectro O1s, el cual resultó en una curva asimétrica amplia que se ajustó en cuatro picos para Cu/GF1 (529.5, 531.1, 532.1 y 533.2 eV) y Cu/GF2 (529.8, 531.1, 531.8 y 532.6 eV), relacionados con el oxígeno O<sup>2-</sup> en la estructura del CuO, a defectos de oxígeno como las vacancias (VOs) y al oxígeno adsorbido en la superficie con baja coordinación asociado a C-O y C=O, respectivamente <sup>222–224</sup>. El espectro de Cu 2p indicó la presencia de Cu<sup>+</sup> en la superficie de los materiales, lo que fue evidenciado por los picos en 933.1-933.1 y 952.2-954.4 eV (**Figura 40e-f**) <sup>216</sup>. Los picos de Cu<sup>2+</sup> y sus satélites aparecieron en energías de enlace de 934.5, 953.8, 961.5 y 962.5 eV en el recubrimiento Cu/GF1, mientras que para la muestra Cu/GF2 aparecieron en 934.2, 953.8, 961.5 y 962.5 eV. La diferencia entre los picos principales y los picos de los satélites fue de ~20 eV, lo que confirmó la presencia de CuO en la superficie de las fibras de vidrio <sup>214,215</sup>. La cantidad

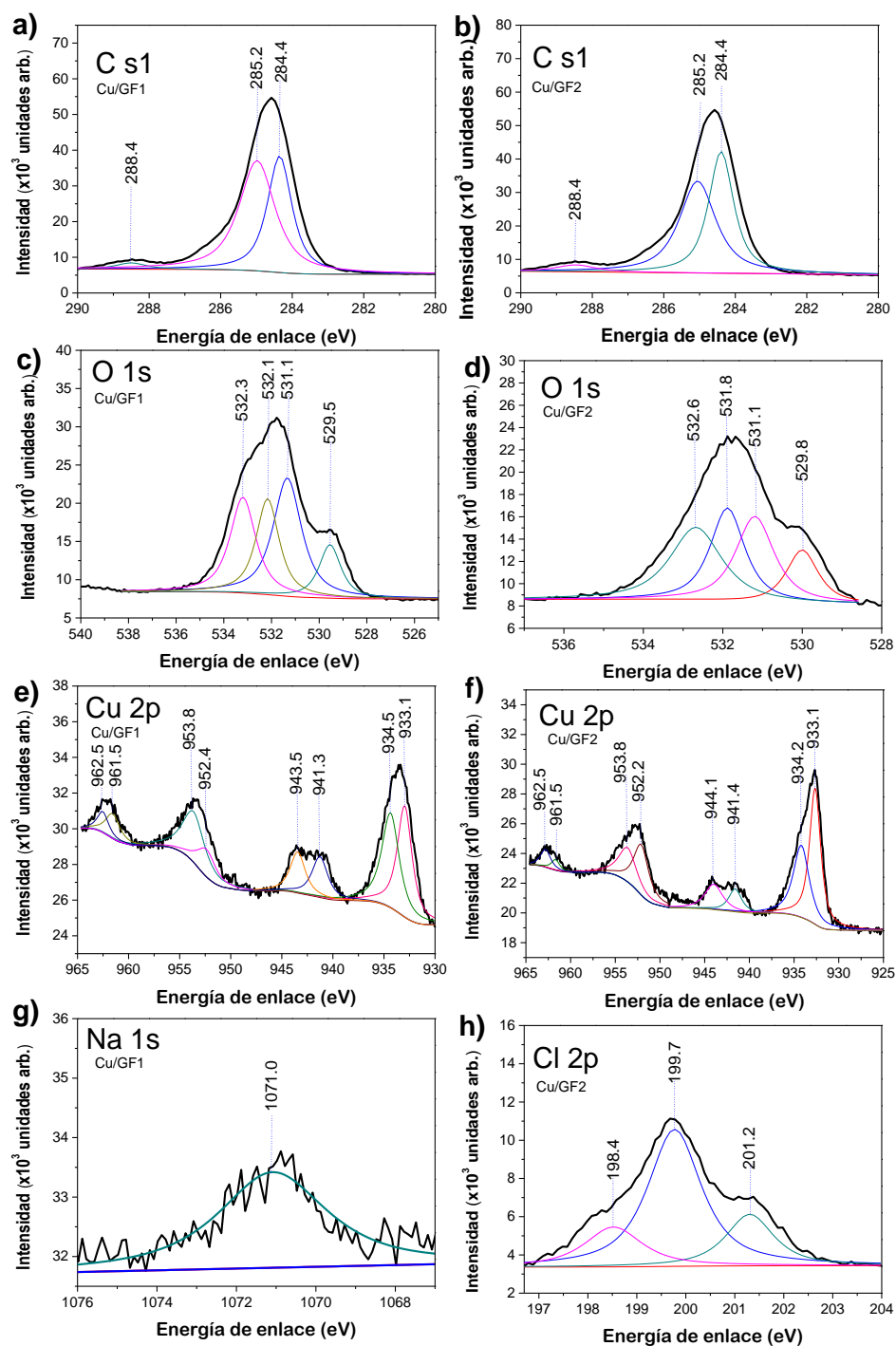
relativa de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{+2}$  se cuantificó utilizando la **ecuación 12**, cuyos resultados indicaron un porcentaje similar de  $\text{CuO}$  (46-48%) y  $\text{Cu}_2\text{O}$  (52-54%) en las muestras, estos se muestran en la **Tabla 16**.

**Tabla 16.** Parámetros de ajuste de las curvas del espectro Cu 2p de los recubrimientos Cu/GF1 y Cu/GF2.

Muestra	Fase	Parámetro			
		Energía de enlace (eV)	Área integrada	FWHM (eV)	% de concentración relativa
Cu/GF1	$\text{Cu}_2\text{O}$	933.1	1.7	1.9	52
	$\text{CuO}$	934.5	1.5	2.9	48
Cu/GF2	$\text{Cu}_2\text{O}$	933.1	3.6	1.9	54
	$\text{CuO}$	934.2	2.8	2.2	46

En la muestra Cu/GF1 se analizó la señal Na 1s, la cual fue deconvolucionada en un solo pico a 1071.0 eV, característico del enlace Na-O presente en el  $\text{Na}_2\text{O}$  <sup>252,253</sup> (**Figura 40g**). Por otro lado, en la **Figura 40h** se muestra el espectro Cl 2p, en el que fue posible identificar las bandas de cloro inorgánico de Cl 2p<sub>3/2</sub> y Cl 2p<sub>1/2</sub>, correspondientes a 198.4 y 201.2 eV, respectivamente <sup>254</sup>. La banda de 199.7 eV puede atribuirse a la posible presencia de KCl <sup>255</sup>.

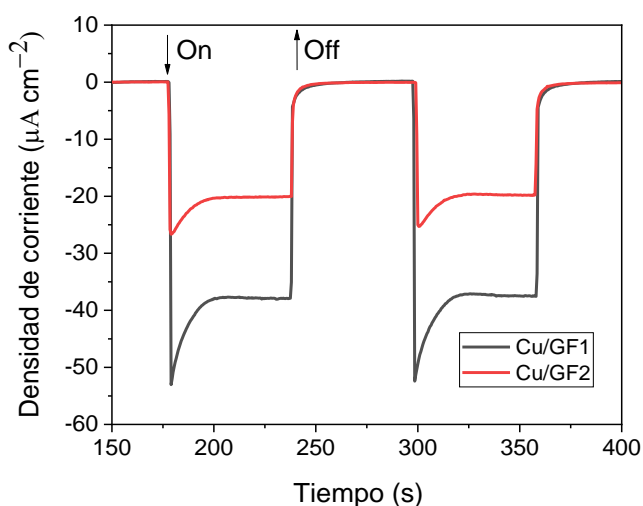




**Figura 40.** Espectros XPS de: a-b) C 1s, c-d) O 1s, e-f) Cu2p, g) Na 1s y h) Cl 2p del lado izquierdo corresponden a Cu/GF1 y del lado derecho corresponden a Cu/GF2.

#### 4.10. Caracterización electroquímica de los recubrimientos de CuO

Para investigar las propiedades fotoelectroquímicas de los recubrimientos fabricados se llevó a cabo una cronoamperometría, como se muestra en la **Figura 41**. Todas las muestras mostraron una respuesta negativa de fotocorriente y mostraron un comportamiento tipo-p. La densidad de fotocorriente de los fotoelectrodos obtenidos de CuO fue estable durante toda la medición de cronoamperometría. La muestra Cu/GF1 mostró la fotocorriente más alta ( $56.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) seguida de Cu/GF2 ( $29.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). La diferencia en la densidad de carga de las muestras estudiadas indicó un exceso de huecos disponibles en la banda de valencia del fotocatalizador que podrían interactuar con la molécula de agua para generar radicales  $\cdot\text{OH}$  y liberar protones  $\text{H}^+$  durante la reducción de  $\text{CO}_2$ . El aumento repentino en el valor de la fotocorriente observado al momento de iluminar la muestra se atribuyó a la rápida recombinación del par fotogenerado en el momento inicial de la irradiación en el CuO <sup>130,256</sup>. La recombinación de las muestras aumentó en el orden de Cu/GF2 (77%) > Cu/GF1 (68%). Cabe destacar que, una mejor conversión está directamente relacionada con la conversión de fotocorriente más alta, ya que al haber una mayor cantidad de  $\text{e}^-$  disponibles, el proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  se ve favorecido.

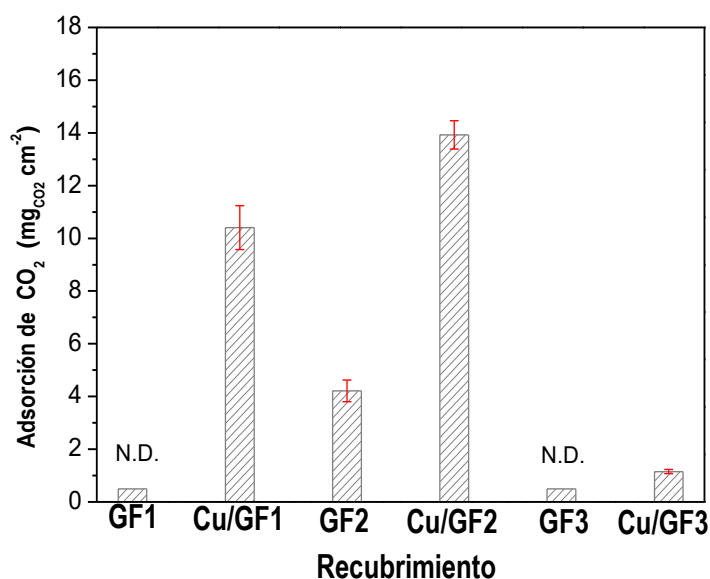


**Figura 41.** Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada ( $150 \text{ mW cm}^{-2}$ ) de las muestras Cu/GF1 y Cu/GF2.

#### 4.11. Captura de CO<sub>2</sub> de los recubrimientos de CuO

La capacidad de adsorción de los sustratos y de los recubrimientos fabricados se muestra en la **Figura 42**. De acuerdo con los resultados obtenidos con los sustratos de referencia, solo la muestra GF2 logró adsorber CO<sub>2</sub> (4.2 mg CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>), lo que podría estar asociado a una interacción entre el KCl y el CO<sub>2</sub> <sup>57,257,258</sup>. Por otro lado, todos los recubrimientos de CuO exhibieron altas eficiencias para la captura de CO<sub>2</sub> en comparación con los sustratos de referencia. La tendencia en la capacidad de adsorción de los recubrimientos fue: Cu/GF2 (13.9 mgCO<sub>2</sub> cm<sup>-2</sup>) > Cu/GF1 (10.4 mgCO<sub>2</sub> cm<sup>-2</sup>) > Cu/GF3 (1.1 mgCO<sub>2</sub> cm<sup>-2</sup>). La baja eficiencia alcanzada con la muestra Cu/GF3 puede atribuirse a la presencia minoritaria de Cu su composición. Por lo que, se sugiere que la presencia de sitios activos es fundamental para que se lleve a cabo el proceso de adsorción de CO<sub>2</sub>.

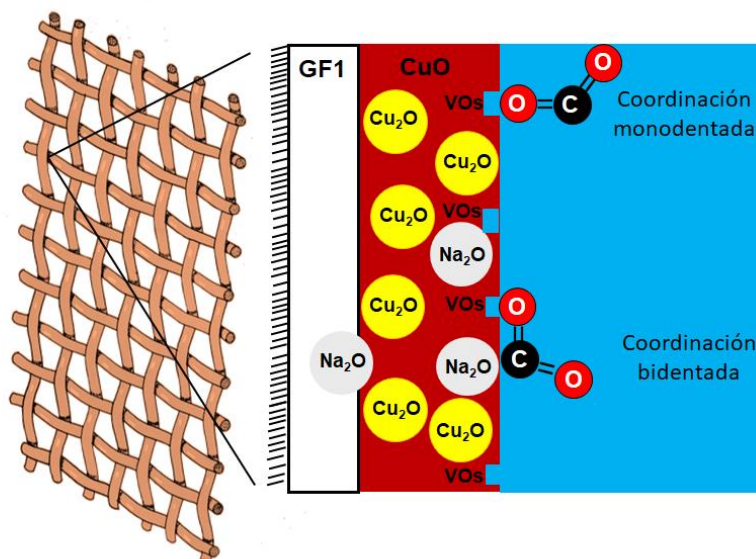
El recubrimiento Cu/GF2 mostró la mayor adsorción de CO<sub>2</sub>, lo que podría atribuirse a un efecto sinérgico entre el CuO y la composición química del sustrato. Como se discutió previamente, el sustrato GF2 mostró KCl en su superficie, el cual puede actuar como un aceptor de electrones del carbono presente en la molécula de CO<sub>2</sub>, favoreciendo la formación de enlaces del tipo C-coordinados <sup>127,259–261</sup>. Otro factor que pudo contribuir a una mayor adsorción de CO<sub>2</sub> en la muestra Cu/GF2 es el tamaño de apertura de poro de cada fibra. En este contexto, los tamaños de apertura bajos pueden favorecer una mejor difusión de la molécula de CO<sub>2</sub> en el área efectiva de contacto del recubrimiento de CuO y un aumento en la transferencia de masa dentro de la columna de adsorción para favorecer la interacción entre el CO<sub>2</sub> y CuO.



**Figura 42.** Capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los recubrimientos de Cu/GFx (x=1, 2 y 3) s a 25°C. Las barras de error fueron obtenidas a partir de la desviación estándar muestral.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone el mecanismo de que se muestra en la **Figura 43**. En este mecanismo, el oxígeno de la superficie presente en el CuO podría actuar como una base de Lewis, en otras palabras, este sitio activo dona un electrón al carbón presente en el CO<sub>2</sub>, lo que promueve la formación de enlaces monodentados (especies carbonatadas) en la superficie de CuO. A su vez, la **Figura 43** muestra la coordinación lineal del oxígeno presente en el CO<sub>2</sub>, que interactúa con el Cu del óxido de cobre. De acuerdo con los datos de XPS y la espectroscopía Raman, en esta muestra se identificaron los VOs, lo que contribuyó a que el Cu cercano a los VOs actúe como un sitio ácido de Lewis al aceptar electrones, interactuando con el oxígeno del CO<sub>2</sub> que produce de  $Cu \cdots O - C = O$ . Por otro lado, en la **Figura 43**, el enlace de coordinación bidentado ocurre en la interacción de Cu y O presente en el CuO con el O y C de la molécula de CO<sub>2</sub>

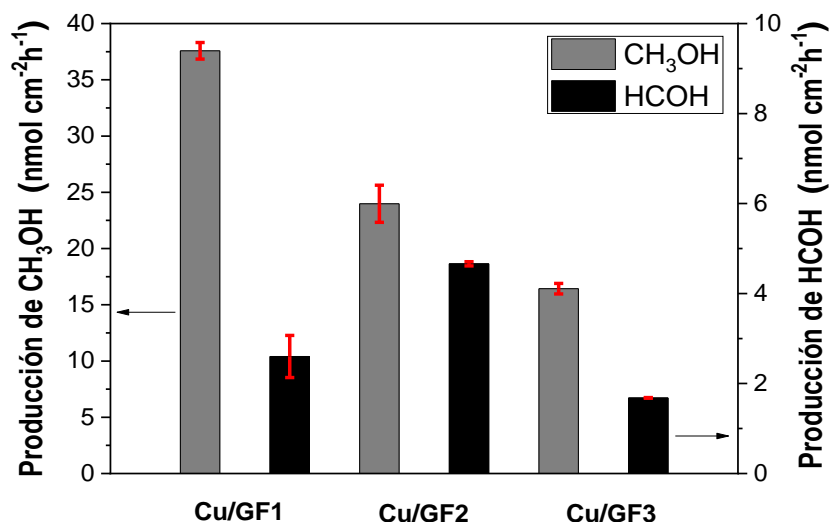




**Figura 43.** El mecanismo esquemático propuso la adsorción de  $\text{CO}_2$  en presencia de los VOs en el  $\text{CuO}$ .

#### 4.12. Reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$ de los recubrimientos de $\text{CuO}$

Se evaluó la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  de los recubrimientos  $\text{Cu}/\text{GF1}$ ,  $\text{Cu}/\text{GF2}$  y  $\text{Cu}/\text{GF3}$  para la producción de combustibles solares líquidos:  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{HCOH}$ . Cada muestra fue evaluada por separado, siguiendo el procedimiento marcado en la sección 2.8. Las producciones obtenidas se muestran en la **Figura 44**. La muestra de  $\text{Cu}/\text{GF1}$  mostró la mayor actividad fotocatalítica ( $37.6 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Con respecto a la generación de  $\text{HCOH}$ , la muestra de  $\text{Cu}/\text{GF2}$  resultó en la actividad fotocatalítica más alta para la generación de  $\text{HCOH}$  de  $4.66 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  seguida de  $\text{Cu}/\text{GF1}$  ( $2.7 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) y  $\text{Cu}/\text{GF3}$  ( $1.5 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). La selectividad del producto estimada para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  fue mayor para  $\text{Cu}/\text{GF1}$  (93.7%).



**Figura 44.** Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH y HCHO usando los recubrimientos Cu/GFx (x=1, 2 y 3) a 25°C.

A partir de estos datos, se identificaron las siguientes variables que afectan el rendimiento fotocatalítico de los materiales:

- Una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> favoreció su conversión fotocatalítica en combustibles líquidos.
- La presencia de Na<sub>2</sub>O en la superficie de GF1 favoreció la producción de CH<sub>3</sub>OH ya que, este óxido podría actuar como un secuestrador de huecos evitando la re-oxidación de los productos de reducción.
- La muestra con mayor actividad para la producción de HCOH fue depositada en el sustrato GF2, el cual presentó un elevado contenido de KCl en su superficie. Lo que puede proporcionar sitios activos (básicos de Lewis) adecuados para una mayor adsorción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, este compuesto no favoreció la obtención de CH<sub>3</sub>OH.
- Una mayor presencia de VOs en la superficie de CuO en el recubrimiento pudo favorecer una mayor captura de CO<sub>2</sub>.
- El tamaño de apertura mayor en los sustratos GF1 y GF2 favoreció una mejor interacción con la fuente de radiación utilizada en comparación con el sustrato GF3.

- Una mejor dispersión de las partículas de cobre en la superficie de los sustratos favoreció el proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ .
- La selectividad del producto estimada para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  fue mayor para Cu/GF1 (93.7%).
- Los sustratos utilizados no mostraron actividad fotocatalítica para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  o  $\text{HCOH}$ .

Cabe destacar que, al utilizar la fibra de vidrio GF2 en el proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  se podrían generar compuestos de alta toxicidad como el clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) debido a que contiene KCl. El  $\text{CH}_3\text{Cl}$  se forma por la reacción del radical metilo ( $\text{CH}_3^*$ ), intermediario de la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$ , con el radical cloro ( $\text{Cl}^*$ ) <sup>258</sup>. Por lo que, para experimentos posteriores se seleccionó el sustrato GF1 para la fabricación de recubrimientos de otros materiales.

Es importante mencionar, que si la captura y reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  se normaliza en unidades de  $\text{mg}_{\text{CO}_2} \text{ g}^{-1}$  y  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , las mejores eficiencias obtenidas para la captura ( $2846 \text{ mg}_{\text{CO}_2} \text{ g}^{-1}$ ) y producción de combustibles solares ( $187 \mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ g}^{-1}$  y  $537 \mu\text{mol}_{\text{HCOH}} \text{ g}^{-1}$ ) resultaron hasta 50 veces más para la captura de  $\text{CO}_2$  comparándola con los materiales en polvo estudiados para este proceso. A su vez, la eficiencia obtenida para la producción de combustibles solares resultó hasta 11 veces mayor en relación con otros materiales reportados en forma de recubrimiento <sup>132</sup>. Sin embargo, para fines comparativos no es práctico comparar los resultados obtenidos del proceso CCPC en unidades de masa de catalizador, ya que los resultados presentarían valores muy elevados.

#### 4.13. Estabilidad de los recubrimientos de CuO

Una vez que se realizaron las pruebas para el proceso CCPC, los recubrimientos se caracterizaron por XPS, como se muestra en la **Figura 45**. Los espectros de la muestra Cu/GF2 mostraron la desaparición de cloro en su superficie, lo que podría atribuirse a la formación de compuestos de alta toxicidad

como el clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) durante el proceso. El  $\text{CH}_3\text{Cl}$  podría formarse mediante la reacción del radical metilo ( $\text{CH}_3^*$ ) con los radicales cloro ( $\text{Cl}^*$ ) <sup>258</sup>. Por lo tanto, se debe evitar la presencia de cloruro en el sustrato para elegir un sustrato adecuado para soportar materiales bifuncionales para aplicaciones de CCPC.

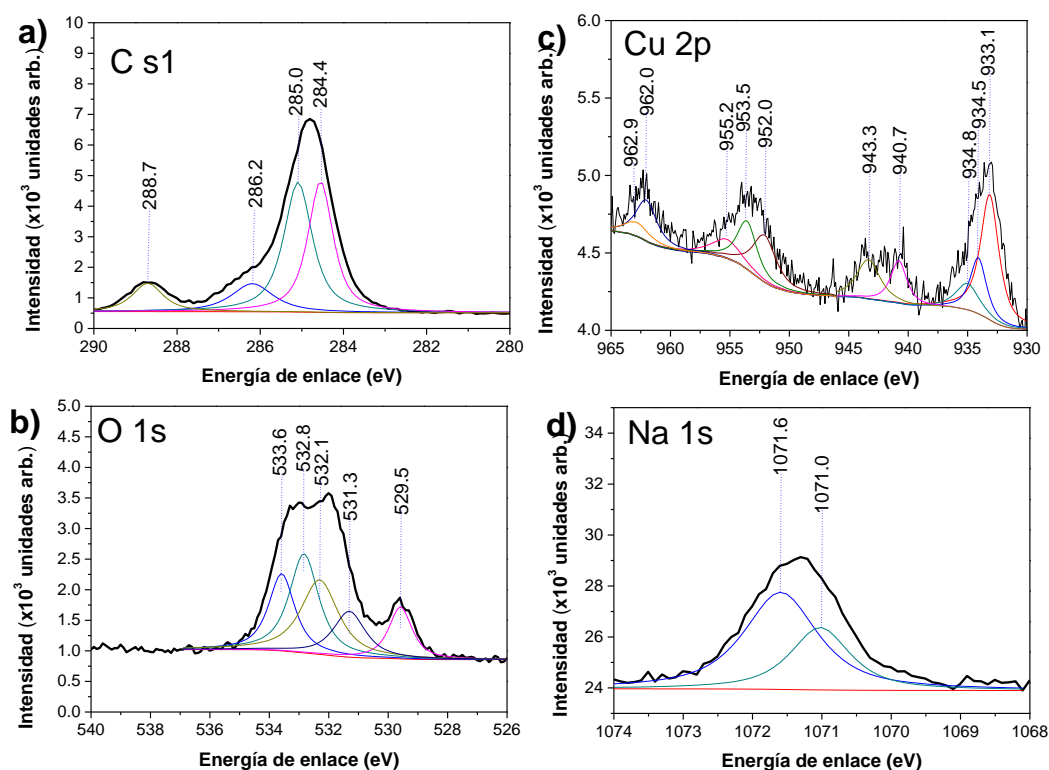
Por otro lado, se detectaron cambios en los espectros de XPS de Cu y Na después de la reacción fotocatalítica. Esto puede estar relacionado con la estabilidad del recubrimiento de Cu/GF1 durante el proceso CCPC. Se identificó una banda adicional relacionada con el enlace C-H a 286.2 eV en los espectros XPS de la muestra Cu/GF1 (**Figura 45a**). Esta banda puede atribuirse al metóxido residual <sup>262</sup>, adsorbido en la superficie del cobre, posiblemente en los sitios activos de los bordes del CuO que forman  $\text{CH}_3\text{O}-\text{Cu}^{2+}$  <sup>263</sup>. Además, fue posible detectar la desaparición de la señal relacionada con las VOs a 531.1 eV (**Figura 45b**); mientras que otra banda apareció a 532.5 eV relacionada con la presencia de hidróxidos, carbonatos o hidrocarburos que contienen oxígeno <sup>264,265</sup>. La banda a 934.8 eV en el espectro Cu 2p podría estar relacionada con el carbonato de cobre  $\text{CuCO}_3$  (**Figura 45c**) <sup>31,266</sup>. La presencia de las especies carbonatadas de cobre se estimó con la **ecuación 12**, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 17**. Como se observa, fue posible observar una disminución de las especies de CuO y  $\text{Cu}_2\text{O}$  en las muestras, lo que podría estar relacionado con la carbonatación del recubrimiento de cobre.

**Tabla 17.** Parámetros de ajuste del espectro Cu 2p de los recubrimientos Cu/GF1 después del proceso CCPC.

Parámetro	$\text{Cu}_2\text{O}$	CuO (%)	$\text{CuCO}_3$ (%)
Energía de enlace (eV)	933.1	934.5	934.8
Área integrada	1.93	0.9	1.9
FWHM (eV)	1.8	1.7	1.8
% de concentración relativa	40	20	40



Por otro lado, la estabilidad del Na<sub>2</sub>O en los recubrimientos se analizó en los espectros de Na1s. Como se puede ver en la **Figura 45d**, se presentó una banda adicional Na-O relacionada con la carbonatación del óxido de sodio a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sup>267,268</sup>.



**Figura 45.** Espectros de XPS del Cu/GF1 después de la evaluación CCPC: a) C 1s, b) O 1s, c) Cu 2p y d) Na 1s.

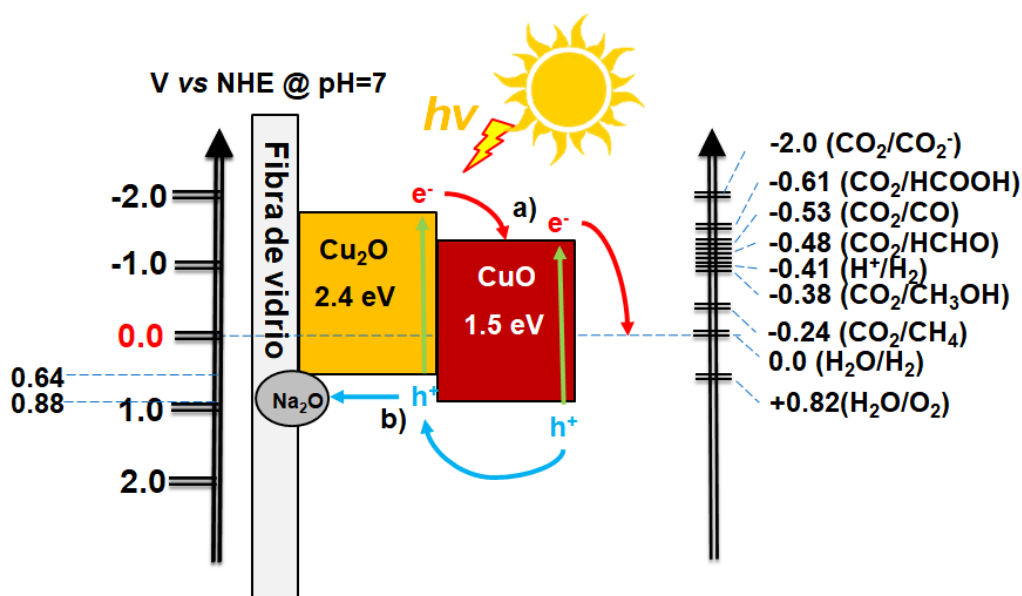
#### 4.14. Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> sobre Cu/GF1 en fase líquida

La reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> es un proceso de varios pasos. En un primer paso, se favorece la adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de CuO, promoviendo la activación posterior de la molécula. La adsorción de CO<sub>2</sub> transforma la molécula lineal en una estructura doblada, disminuyendo su nivel orbital molecular desocupado más bajo, ofreciendo una barrera más baja para

aceptar electrones <sup>51</sup>. El CO<sub>2</sub> adsorbido en los recubrimientos se reduce por medio de los electrones generados en la heterounión de CuO/Cu<sub>2</sub>O bajo irradiación de luz visible. La reducción de CO<sub>2</sub> comienza a través de reacciones que implican la transferencia de radicales e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>, y H\* mediante la ruptura de enlaces C-O y la creación de nuevos enlaces C-H.

El mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en la superficie del recubrimiento de Cu/GF1 se describe en la **Figura 46**. Una vez que el CO<sub>2</sub> se adsorbe en la superficie de CuO, probablemente en las VO<sub>s</sub>, el proceso de reducción fotocatalítica comienza cuando el e<sup>-</sup> producido por Cu<sub>2</sub>O se transfiere al CO<sub>2</sub> adsorbido en el CuO (**Figura 46a**). Los electrones fotoexcitados de la banda de valencia se transfieren a la banda de conducción generando un hueco. El par hueco-electrón viaja a la superficie del semiconductor dando como resultado un conjunto de reacciones de oxidación-reducción. En el mecanismo propuesto, la presencia de Na<sub>2</sub>O en el recubrimiento se representa como un círculo gris (**Figura 46b**). Estos óxidos pueden actuar como un secuestrador de huecos evitando que los productos se vuelvan a oxidar. Esto puede favorecer la obtención de productos de alto valor agregado como CH<sub>3</sub>OH. La producción adicional de HCOH en la vía de producción de CH<sub>3</sub>OH podría estar relacionada con el primer producto que requiere solo cuatro electrones para su formación en comparación con los seis electrones necesarios para la producción de metanol <sup>269</sup>, como se detalló en las ecuaciones presentes en la **Tabla 3**.

Debe enfatizarse que si la captura fotocatalítica y la reducción de CO<sub>2</sub> se normalizan por unidad de masa del material (mgCO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>), la muestra de Cu/GF1 exhibió eficiencias 50 veces más altas que otros reportes <sup>14,122,125-132</sup>. Además, la actividad fotocatalítica para la generación de combustible solar fue CH<sub>3</sub>OH y HCOH hasta 11 veces mayor en comparación con otros recubrimientos <sup>132</sup>.



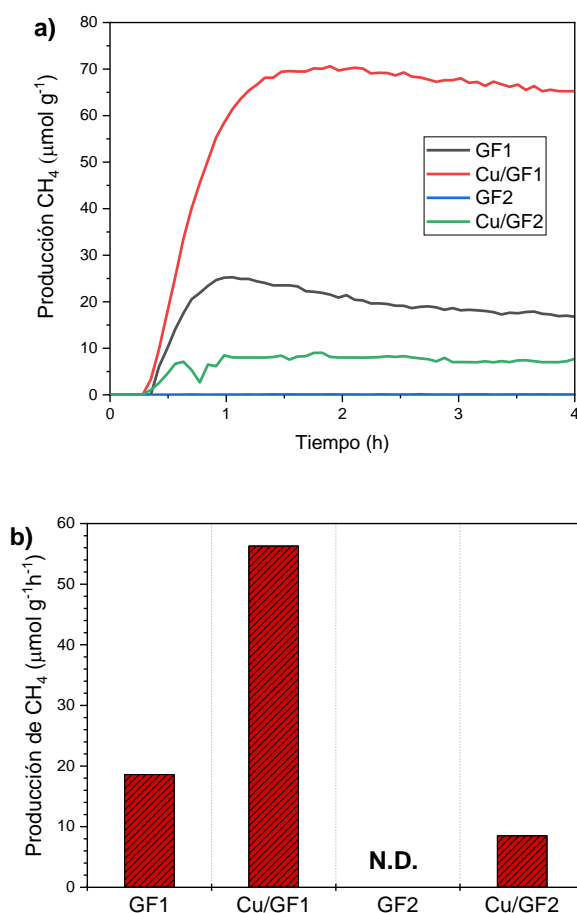
**Figura 46.** Mecanismo del proceso de fotocatalisis en la reducci3n de CO<sub>2</sub> sobre el recubrimiento de Cu/GF1.

#### 4.15. Evaluaci3n para la reducci3n fotocatalitica de CO<sub>2</sub> sobre Cu/GF1 y Cu/GF2 en fase gas

Los recubrimientos de Cu/GFx (x=1 y 2) se evaluaron para la reducci3n fotocatalitica de CO<sub>2</sub> usando un simulador solar y los productos generados (CO y CH<sub>4</sub>) fueron monitoreados a diferentes tiempos y la cinetica de producci3n se muestra en la **Figura 47**. El recubrimiento Cu/GF1 mostr3 la mayor producci3n promedio de CH<sub>4</sub> (56.3  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), que fue 7 veces mayor que la obtenida con la muestra Cu/GF2 (8.5  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) y 18 veces mayor que la eficiencia obtenida con los polvos del mismo material presentados en el capitulo 3.

La mejor producci3n del recubrimiento Cu/GF1 se puede atribuir a la presencia de Na<sub>2</sub>O en la superficie del sustrato, lo cual favoreci3 la adsorci3n de CO<sub>2</sub> y promoviendo una mayor producci3n de CH<sub>4</sub>.<sup>270,271</sup> Adem3s, la apertura de la fibra de vidrio podr3a favorecer la transferencia de masa y la difusi3n de la luz en comparaci3n con Cu/GF2, promoviendo la interacci3n del CO<sub>2</sub> con el fotocatalizador. Similar a lo obtenido en los materiales en polvo, el CH<sub>4</sub> fue el

principal producto generado por los recubrimientos, mientras que el  $H_2$  y  $CO$  se generaron por debajo del límite de detección ( $< 10$  ppm) del método cromatográfico utilizado.



**Figura 47.** a) Producción de  $CH_4$  vs tiempo y b. Producción global de  $CH_4$  utilizando los recubrimientos de: Cu/GF1, Cu/GF2 y los sustratos de referencia. N.D. se refiere a no detectado.

#### 4.16. Crecimiento de arquitecturas 1D de $CuO$ sobre sustratos metálicos

Adicionalmente, se evaluó un sustrato metálico para crecer arquitecturas 1D de  $CuO$ . Para este propósito, se utilizaron mallas de cobre, las cuales fueron sometidas a una oxidación térmica (OT) en el intervalo de temperaturas de 100-

500°C en aire. La malla de Cu como esqueleto metálico 3D se seleccionó como sustrato debido a la buena difusión de la luz, a su fácil aplicación y mayor superficie efectiva en comparación con los sustratos de vidrio y metálicos comúnmente usados. Los resultados de estos materiales se presentan en el **Anexo 2**.

De acuerdo con los análisis SEM, fue posible identificar un crecimiento homogéneo de agujas de CuO en la malla, lo que promovió la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> hacia diferentes productos. La muestra FCu 500 presentó los mejores resultados para producir H<sub>2</sub> (37.3 μmol g<sup>-1</sup>) en fase gas y HCOH (7.2 μmol g<sup>-1</sup>), HCOOH (96.9 μmol g<sup>-1</sup>) y CH<sub>3</sub>OH (33.8 μmol g<sup>-1</sup>) en fase líquida. En general, si bien estas eficiencias fueron hasta 1.5 veces mayores que cuando se usan otros materiales como fotocatalizadores en fase líquida<sup>93,95,122,129</sup>, la estrategia de crecer CuO en este sustrato no resultó en mejores eficiencias que al utilizar las fibras de vidrios antes mencionadas.

#### 4.17. Conclusiones particulares de los recubrimientos de CuO

Se obtuvieron recubrimientos de CuO sobre fibras de vidrio flexibles mediante un método hidrotermal asistido por microondas en 1 hora y a 80°C. Los recubrimientos obtenidos se evaluaron para la captura de CO<sub>2</sub> y la conversión fotocatalítica a combustibles solares (CH<sub>3</sub>OH, HCOH y CH<sub>4</sub>) a 25°C por primera vez bajo irradiación visible. Los óxidos de cobre soportados en los sustratos flexibles facilitaron la evaluación de captura y conversión, ya que se no se requirió un tratamiento posterior una vez que se evaluaron en el proceso combinado de captura y fotoconversión de CO<sub>2</sub> implementado. A partir de los resultados obtenidos se llegó a las siguientes conclusiones:

- La combinación de una mayor concentración de CuO (74%) en el recubrimiento, una morfología de barras y la presencia de Na<sub>2</sub>O en las muestras favoreció una mayor formación de CH<sub>3</sub>OH en fase líquida y CH<sub>4</sub> en fase gas.
- La presencia de VOs, KCl, Na<sub>2</sub>O y CaO en las muestras favoreció un mayor anclaje de CO<sub>2</sub> en la superficie de los fotocatalizadores.
- La presencia de óxidos como el Na<sub>2</sub>O en el sustrato favoreció la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, ya que este óxido podría actuar como un secuestrador de huecos, previniendo la re-oxidación de los productos obtenidos.
- La presencia de cloruros y un tamaño de apertura de poro < 1 mm en las fibras de vidrio favorecieron mayores eficiencias para la captura de CO<sub>2</sub> (13.9 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> cm<sup>-2</sup>). Sin embargo, el cloruro puede favorecer la formación de radicales Cl<sup>•</sup> que al interaccionar con los productos de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> podrían favorecer la formación de intermediarios de alta toxicidad como el CH<sub>3</sub>Cl. Por lo que, se sugiere

evitar el uso de sustratos que contengan cloruros para minimizar el impacto ambiental del proceso.

- Si las eficiencias fotocatalíticas se normalizan por valores por gramo, las eficiencias obtenidas fueron 10 veces mayores para la generación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en fase líquida y hasta 18 veces mayores para la producción de  $\text{CH}_4$  en fase gas en comparación con polvos de  $\text{CuO}$  bajo las mismas condiciones experimentales.
- Se encontró que los materiales que presentan una morfología 1D o de barras, favorecen la producción de productos de valor agregado durante la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , ya que esto podría favorecer la una transferencia de carga más eficiente.

## **Capítulo 5. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO<sub>2</sub> de recubrimientos de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO**

Los óxidos de cobre y níquel han demostrado ser excelentes candidatos para ser seleccionados como materiales de doble función en la captura y fotoreducción de CO<sub>2</sub>. Con la finalidad de incrementar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos en el capítulo anterior, se estudiaron los diferentes estados de oxidación de cobre en el proceso de captura y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, se evaluó esta metodología en la fabricación de recubrimientos de óxidos de níquel. Para este propósito, se agregaron diferentes relaciones de glucosa, como agente reductor para promover diferentes estados de oxidación de cobre (Cu<sup>0</sup>, Cu<sup>+1</sup> y Cu<sup>+2</sup>) y de níquel (Ni<sup>+2</sup> y Ni<sup>+3</sup>) en medio alcalino. Los materiales obtenidos fueron depositados en el sustrato de fibra vidrio (GF1), que mostró el mejor desempeño en el proceso estudiado debido a sus propiedades fisicoquímicas. A continuación, se muestran los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> de los recubrimientos de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre sustratos flexibles.

### **5.1. Caracterización de los recubrimientos de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) sobre GF1**

#### **5.1.1. Difracción de rayos-X de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se obtuvieron recubrimientos homogéneos sobre fibra de vidrio de Cu<sub>x</sub>O (x = 1,2) y NiO mediante un método *in-situ* hidrotérmal asistido por microondas utilizando glucosa, como agente reductor, en medio básico (NaOH). La difracción

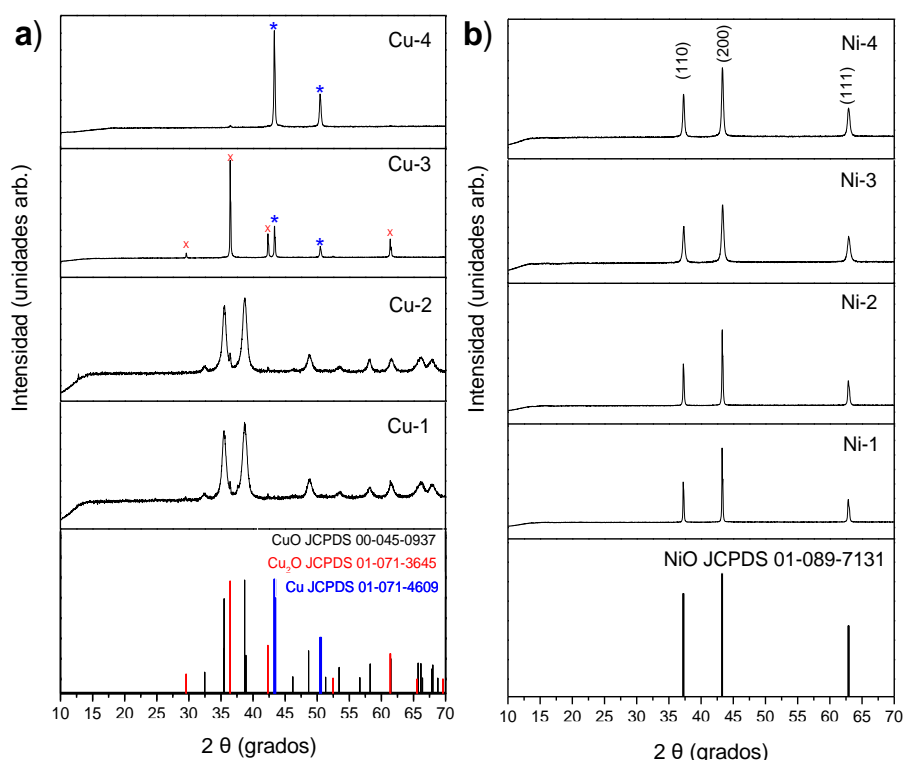


de rayos-X en polvo se utilizó para investigar las fases cristalinas de los recubrimientos obtenidos (**Figura 48**).

Los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 1, 2$ ) exhibieron una amplia gama de fases cristalinas, las cuales cristalizaron en función de la cantidad de glucosa y NaOH añadidos. En los recubrimientos obtenidos en ausencia del agente reductor (Cu-1 y Cu-2) se observó la presencia de la fase monoclinica de CuO, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 45-0937. Las reflexiones de CuO se observaron en  $2\theta$  de  $32.5^\circ$ ,  $35.8^\circ$  y  $38.6^\circ$ , que corresponden con los planos cristalinos (110), (-111) y (111), respectivamente (**Figura 48a**). Además, se identificaron trazas de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  en estos recubrimientos en  $2\theta$  de  $36.4^\circ$  y  $42.3^\circ$  que corresponden con los planos cristalinos (111) y (200), respectivamente. El resto de los recubrimientos obtenidos en condiciones reductoras exhibieron una mezcla de fases  $\text{Cu}_2\text{O}$  y Cu en diferentes proporciones. El recubrimiento Cu-3 presentó una mezcla de  $\text{Cu}_2\text{O}$ /Cu, mientras que la muestra de Cu-4 mostró cobre elemental con pequeñas trazas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , de acuerdo con las tarjetas JCPDS 01-71-4609 y 01-71-3645, respectivamente.

Las mezclas de fases obtenidas en los recubrimientos estuvieron relacionadas con la cantidad de glucosa y NaOH añadidos. En particular, el aumento de la concentración de NaOH durante la síntesis promovió la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  en las muestras de Cu-3 y Cu-4. En este contexto, una mayor cantidad de NaOH en el medio promovió un aumento de la presión y la temperatura en el vial de Teflón, favoreciendo la descomposición de los precursores orgánicos en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>272</sup>.

Por otro lado, los difractogramas de los recubrimientos de níquel se muestran en la **Figura 48b**. Todos los recubrimientos exhibieron la estructura cúbica de NiO, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-089-7131. Estas muestras exhibieron las reflexiones en  $2\theta$  de  $37.4^\circ$ ,  $43.4^\circ$  y  $62.9^\circ$ , correspondientes con los planos (110), (200) y (111), respectivamente. La **Tabla 18** muestra un resumen de las fases cristalinas obtenidas en los recubrimientos.

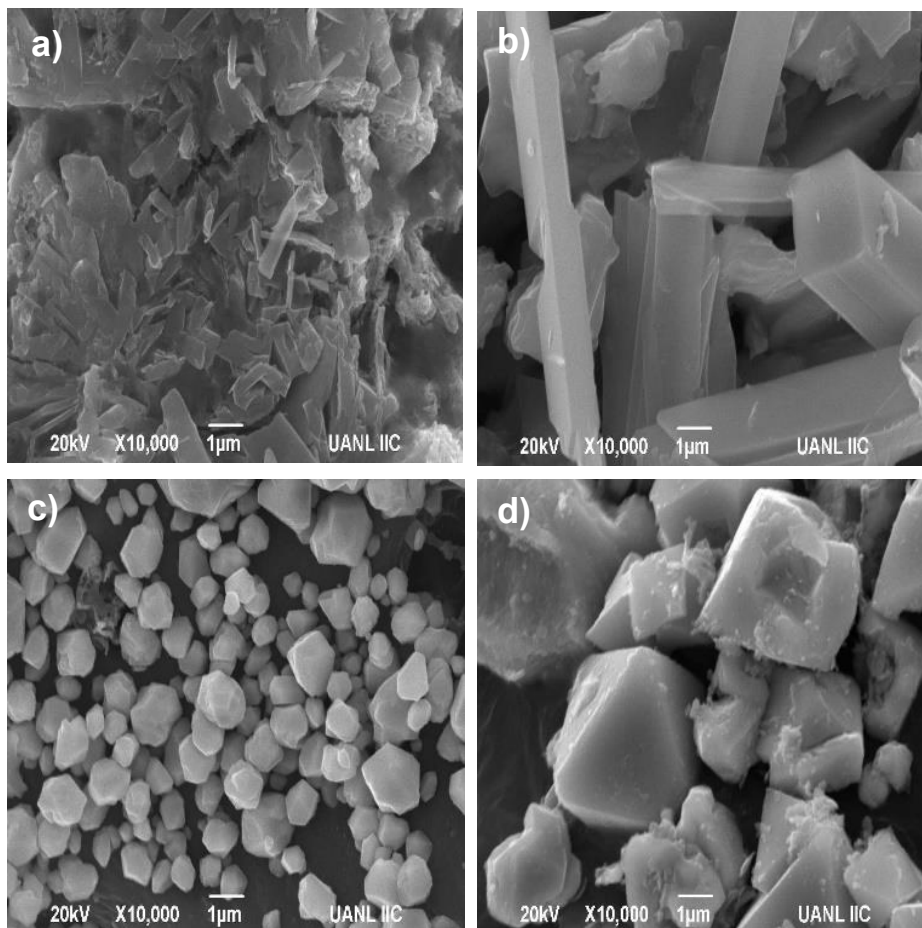


**Figura 48.** Difractogramas de los recubrimientos de a)  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ ) y b)  $\text{NiO}$  depositadas sobre GF1. Nota:  $\times$  corresponde a la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $*$  con la fase  $\text{Cu}^0$ .

### 5.1.2. Microscopía electrónica de barrido de $\text{Cu}_x\text{O}$ ( $x=1,2$ ) y $\text{NiO}$

La morfología de los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 1, 2$ ) y  $\text{NiO}$  depositadas en las fibras de vidrio se muestra en las **Figuras 49 y 50**. Los recubrimientos de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  mostraron una variedad de morfologías. La muestra Cu-1 mostró una morfología heterogénea, con algunas barras alargadas en su superficie (**Figura 49a**). Por otro lado, la muestra Cu-2 exhibió una morfología de barras más definidas de espesor promedio  $\sim 330$  nm y largo  $\sim 5.2$   $\mu\text{m}$  (**Figura 49b**). Los recubrimientos que exhibieron una mezcla de fases  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  mostraron morfologías octaédricas con diferentes tamaños y aglomeraciones (**Figura 49c y d**). A partir de estos resultados, se encontró que, la adición de  $\text{NaOH}$  promovió un tamaño de partícula mayor (**Figura 49b y d**), lo que podría estar relacionado

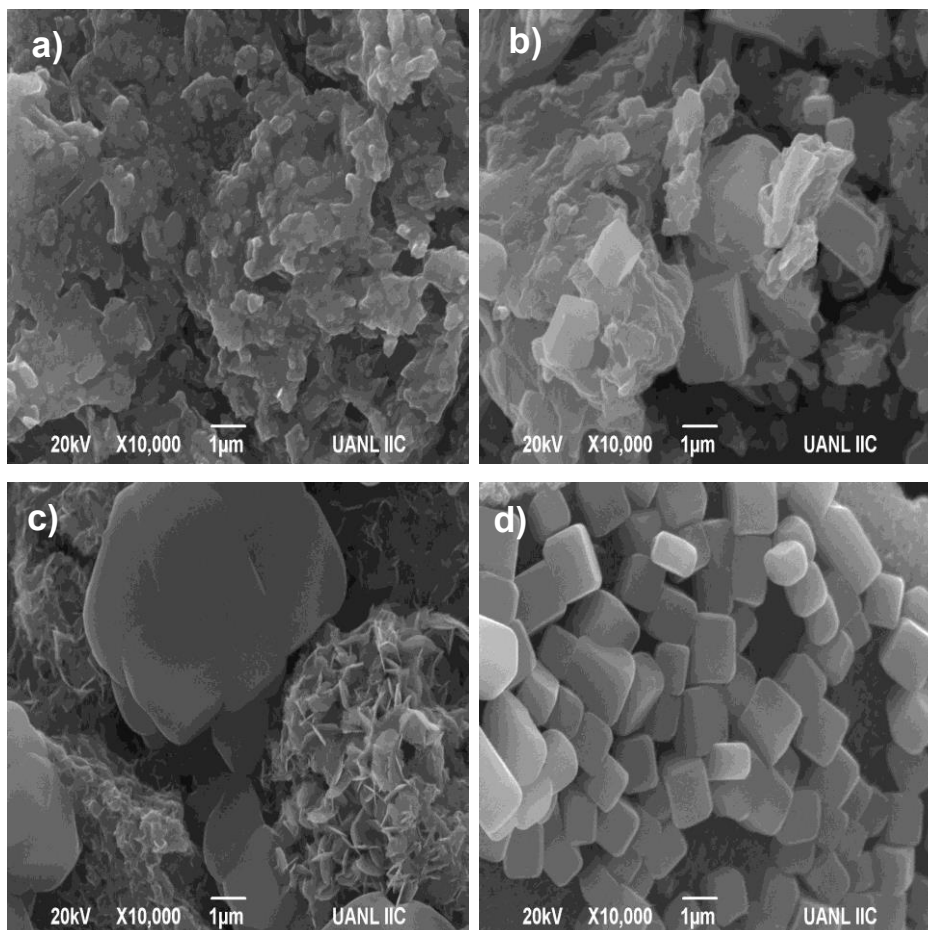
con la rápida precipitación del intermediario  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , formando estructuras más definidas y de mayor tamaño.



**Figura 49.** Imágenes SEM de los recubrimientos: a) Cu-1, b) Cu-2, c) Cu-3 y d) Cu-4.

Las micrografías de los recubrimientos de óxidos de níquel se muestran en la **Figura 50**. La morfología de la muestra de Ni-1 exhibió una aglomeración notable entre sus partículas y una morfología no-definida (**Figura 50a**). Por otro lado, la morfología de la muestra de Ni-2 se vio afectada por la mayor adición de NaOH durante su preparación en comparación con la muestra Ni-1. En la muestra Ni-2 se observaron dos morfologías definidas: i) partículas irregulares y ii) cubos (**Figura 50b**). Los recubrimientos sintetizados en presencia de glucosa

favorecieron la formación de partículas con morfología de escamas y cúbica en las muestras Ni-3 (**Figura 50c**); mientras que en la muestra Ni-4 las partículas exhibieron una morfología cúbica más definida (**Figura 50d**). En la **Tabla 18** se muestra el tamaño promedio de partícula de las muestras sintetizadas.



**Figura 50.** Imágenes SEM de los recubrimientos: a) Ni-1, b) Ni-2, c) Ni-3 y d) Ni-4.

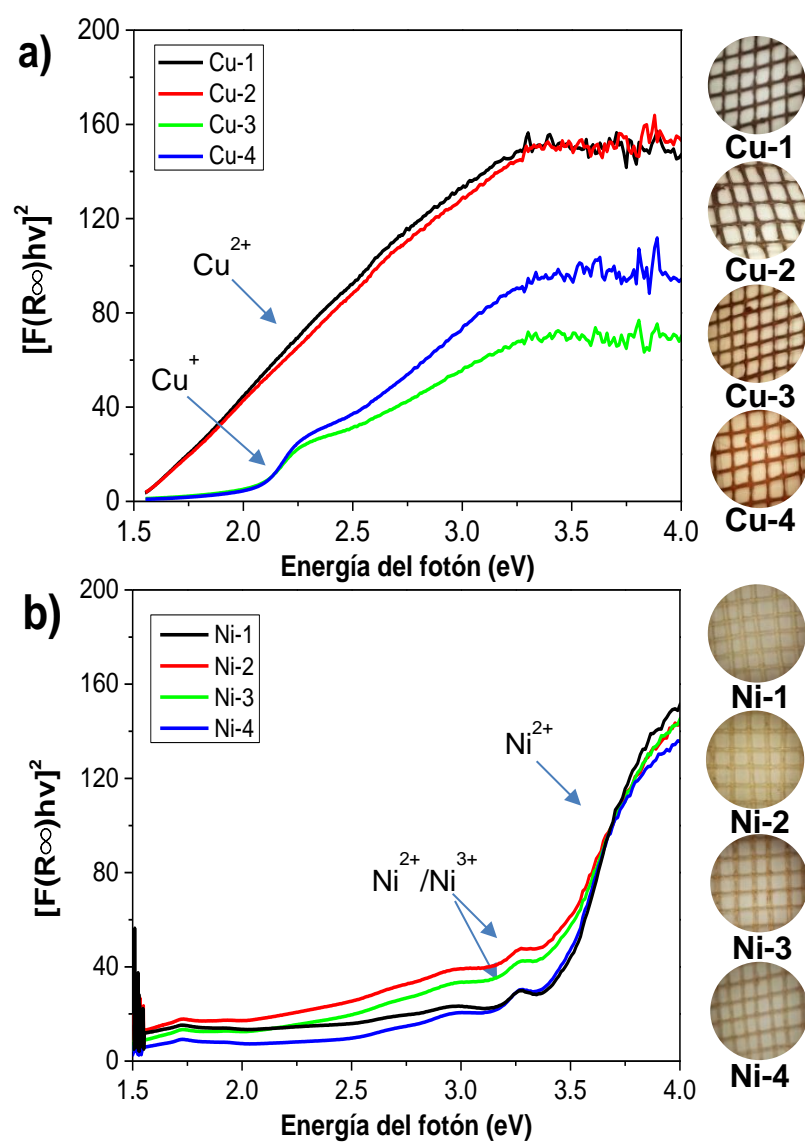
### 5.1.3. Espectroscopía UV-Visible de $\text{Cu}_x\text{O}$ ( $x=1,2$ ) y $\text{NiO}$

La energía de banda prohibida de los recubrimientos se estimó a partir del gráfico de  $[F(R_\infty)h\nu]^2$  vs energía del fotón, que se muestra en la **Figura 51**. Los recubrimientos de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  con un mayor contenido de  $\text{CuO}$  (Cu-1 y Cu-

2) presentaron una energía de banda prohibida similar a reportes previos (1.5-1.6 eV) <sup>71,151</sup>. En el resto de los recubrimientos (Cu-3 y Cu-4) se presentaron dos bandas de absorción relacionadas con el Cu<sub>2</sub>O, alrededor de 2.1-2.3 eV <sup>273</sup>. Además, estas muestras presentaron el band gap característico del CuO (1.5 eV). Para una mejor visualización, la **Figura 51a** incluye las imágenes de cada muestra obtenida con el microscopio óptico.

Por otro lado, los espectros de reflectancia difusa de NiO convertidos con la función de remisión de Kubelka-Munk se muestran en la **Figura 51b**. Estas muestras exhibieron energías de banda prohibida entre 3.3-3.5 eV, cuyos valores son cercanos al valor reportado para NiO <sup>274,275</sup>. Además, se observó una segunda banda de absorción en 2.8-2.9 eV en estas muestras, que está relacionada con la co-existencia de Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> en la superficie de NiO <sup>276,277</sup>. Por lo que, se sugiere la presencia de la heteroestructura NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie de los recubrimientos. La presencia de Ni<sup>3+</sup> pudo ser favorecida por los residuos del acetato de níquel utilizado como precursor y la adición del agente reductor en el medio de reacción <sup>277</sup>.

La **Tabla 18** muestra un resumen de las energías de banda prohibida de los recubrimientos.



**Figura 51.** Espectro K-M para los recubrimientos de: a)  $Cu_xO$  ( $x=1,2$ ) y b) NiO sobre GF1.

**Tabla 18.** Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ ) y  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  sobre GF1.

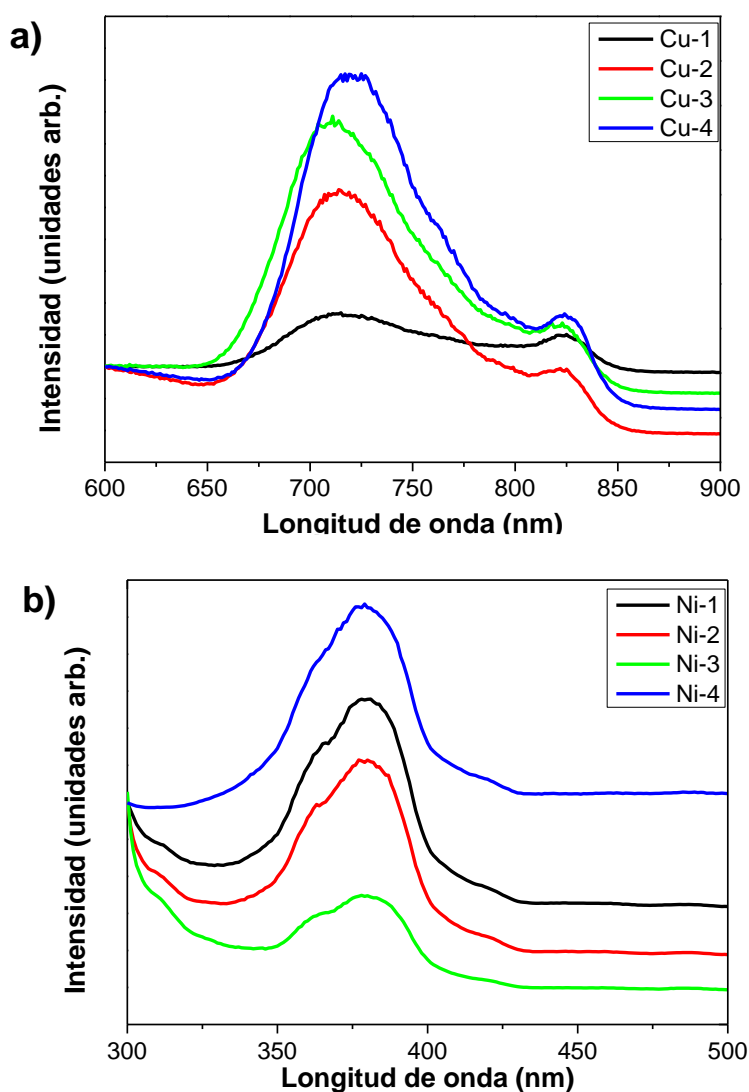
Recubrimiento ID	Fases cristalinas identificadas	Tamaño de partícula (nm)	Band gap (eV)
Cu-1	CuO Cu <sub>2</sub> O	300	1.5
Cu-2	CuO Cu <sub>2</sub> O	1327	1.6
Cu-3	Cu <sub>2</sub> O Cu	498	1.5
Cu-4	Cu Cu <sub>2</sub> O	3300	2.3
Ni-1	NiO	275	2.8
Ni-2	NiO	616	2.9
Ni-3	NiO	407	2.7
Ni-4	NiO	536	2.9

#### 5.1.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia de $\text{Cu}_x\text{O}$ ( $x=1,2$ ) y $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) se utilizó para caracterizar de manera cualitativa la eficiencia en la transferencia de cargas fotogeneradas. La **Figura 52** muestra el espectro PL de los recubrimientos de óxidos de cobre y níquel usando una longitud de onda de excitación de 300 nm a temperatura ambiente. Los espectros de emisión PL de los recubrimientos de cobre tienen dos picos en el intervalo de longitud de onda de 600-900 nm, como se muestra en la **Figura 52a**. Ambos picos de emisión de banda se han relacionado con la emisión radiativa de la recombinación del par hueco-electrón en el CuO <sup>278</sup>. Los recubrimientos que presentaron la heteroestructura CuO/Cu<sub>2</sub>O mostraron la

menor intensidad de PL, lo que se atribuye a una menor recombinación de las cargas fotogeneradas.

Por otro lado, los espectros de emisión PL de los recubrimientos de NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos en el intervalo de longitud de onda de 300 a 550 nm se muestran en la **Figura 52b**. Los espectros de estos recubrimientos exhibieron un pico de emisión de banda en el intervalo de 378-380 nm relacionado con la emisión radiativa de la recombinación de las cargas fotogeneradas en el NiO <sup>279</sup>. La muestra Ni-3 presentó la menor intensidad de banda, lo que podría estar relacionado con una transferencia de carga más eficiente entre el NiO y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



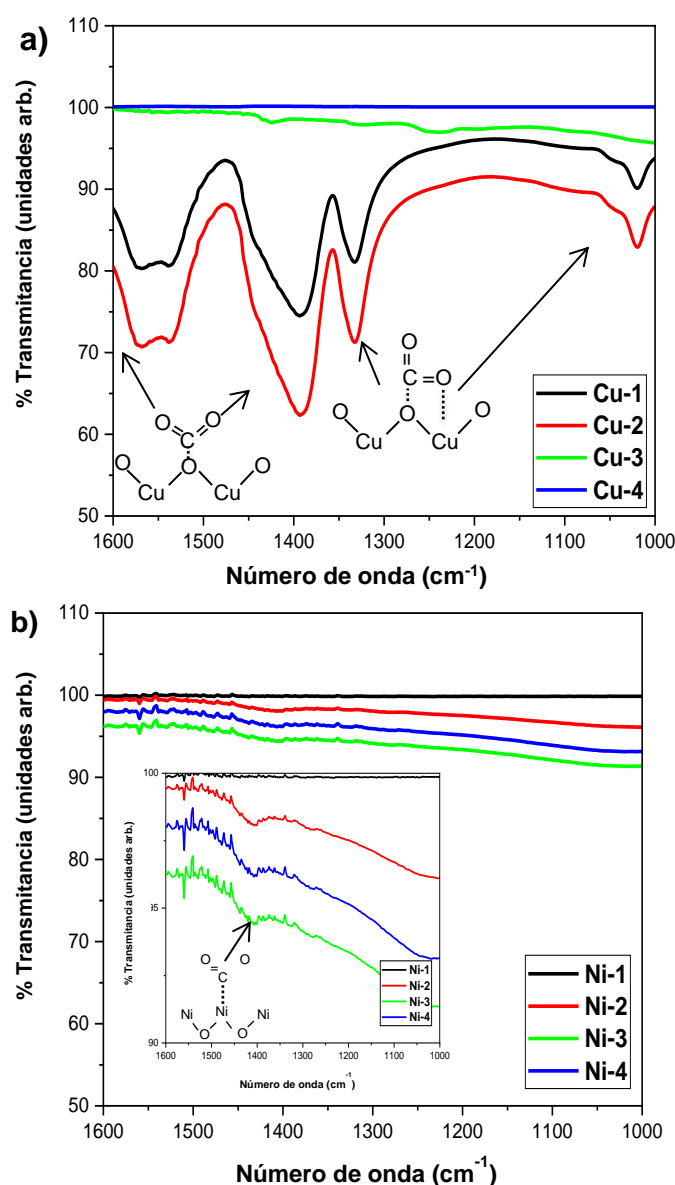
**Figura 52.** Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos de a) Cu<sub>x</sub>O y b) NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



## 5.2. Evaluación de los recubrimientos en CCPC de $\text{Cu}_x\text{O}$ ( $x=1,2$ ) y $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$

### 5.2.1. Adsorción de $\text{CO}_2$ de $\text{Cu}_x\text{O}$ ( $x=1,2$ ) y $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$

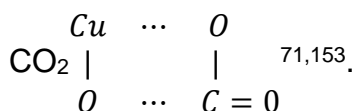
La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se usó para estudiar la adsorción de  $\text{CO}_2$  en los recubrimientos  $\text{Cu}_x\text{O}$  y  $\text{NiO}$ . Los espectros obtenidos para los recubrimientos se muestran en la **Figura 53**. En general, se observó una mayor afinidad por el  $\text{CO}_2$  en los recubrimientos de óxidos de cobre en comparación con los recubrimientos de óxido de níquel, ya que se observaron más bandas de absorción en sus espectros FTIR. Principalmente, en los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  se identificaron dos tipos de bandas de absorción, relacionadas con las especies de carbonatadas monodentadas y bidentadas en  $1560$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1340$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 53a**)<sup>33,127,229</sup>. Cabe mencionar que las muestras Cu-3 y Cu-4 no mostraron afinidad para la adsorción de  $\text{CO}_2$  bajo las mismas condiciones, lo que podría atribuirse a la baja basicidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y Cu. Por otro lado, las señales de estas especies carbonatadas en los recubrimientos de  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  fueron bajas, lo que sugiere una afinidad notablemente menor por el  $\text{CO}_2$  en estos recubrimientos. En los espectros mostrados en la **Figura 53b** únicamente se observó una débil señal relacionada con el enlace monodentado en la superficie del recubrimiento de óxido de níquel alrededor de  $1410\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 53.** Espectros FTIR de los recubrimientos a)  $\text{Cu}_x\text{O}$  y b)  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  después de realizar las pruebas de adsorción de  $\text{CO}_2$ .

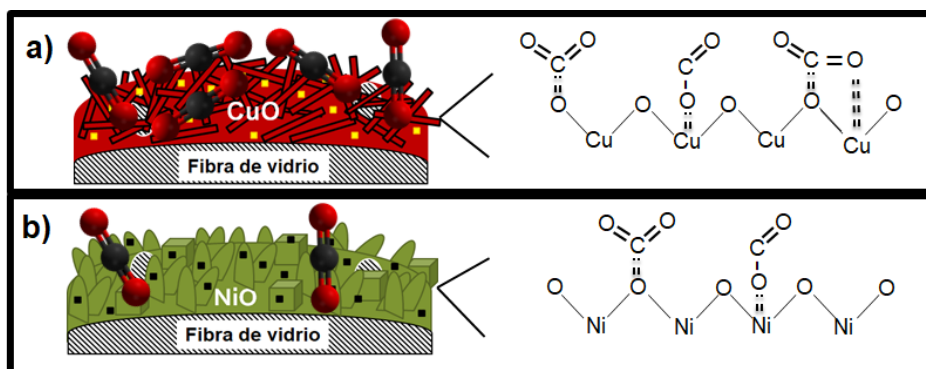
En la **Figura 54** se muestra el mecanismo propuesto para describir la adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie de los recubrimientos de mejor desempeño (Cu-2 y Ni-3). De acuerdo con los resultados de FTIR, se encontró una carbonatación parcial durante la adsorción de  $\text{CO}_2$  en los recubrimientos de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ . Por lo que, el oxígeno de la superficie presente en el  $\text{CuO}$  podría

actuar como un sitio activo (base de Lewis) que done un electrón al carbono del  $\text{CO}_2$ . Este fenómeno podría promover la formación de enlaces monodentados (enlaces de coordinación de carbono) en la superficie de  $\text{CuO}$ . El Cu cerca de las vacantes de oxígeno podría actuar como un sitio ácido de Lewis al aceptar electrones, interactuando con el oxígeno del  $\text{CO}_2$  produciendo especies de  $\text{Cu} \cdots \text{O} - \text{C} = \text{O}$ . Por otro lado, el enlace de coordinación bidentado ocurre en la interacción de Cu y O presentes en el  $\text{CuO}$  con el O y C de la molécula de



Los espectros FTIR de las muestras de  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  no mostraron cambios significativos antes y después de la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Las señales de las especies carbonatadas (monodentadas) en los recubrimientos de  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  presentaron una baja intensidad, lo que sugiere una afinidad notablemente menor por el  $\text{CO}_2$ . Estas especies monodentadas en la superficie de  $\text{NiO}$  corresponden con  $\text{Ni} \cdots \text{O} - \text{C} = \text{O}$  y  $\text{O} - \text{Ni} \cdots \text{C} \begin{smallmatrix} -\text{O} \\ -\text{O} \end{smallmatrix}$ ,<sup>280</sup> como se ilustra en la

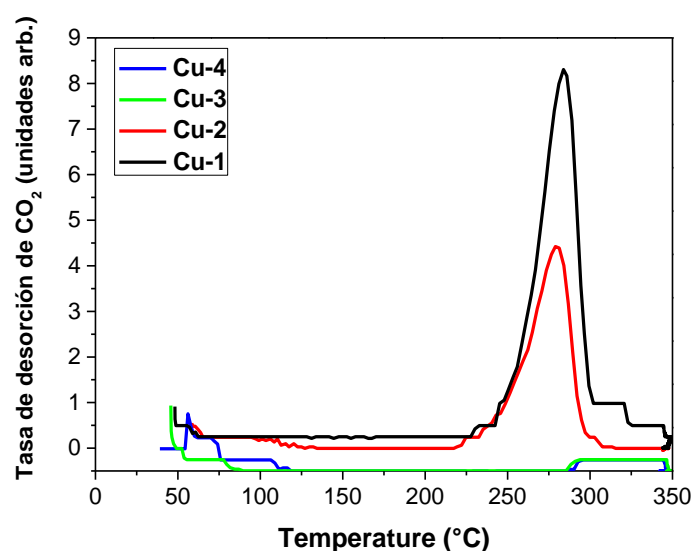
**Figura 54b.**



**Figura 54.** Mecanismo propuesto para la adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie de los recubrimientos: a)  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  y b)  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$ .

Debido a que los recubrimientos de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  exhibieron una mayor afinidad por el  $\text{CO}_2$ , estas muestras se evaluaron en un sistema de desorción de

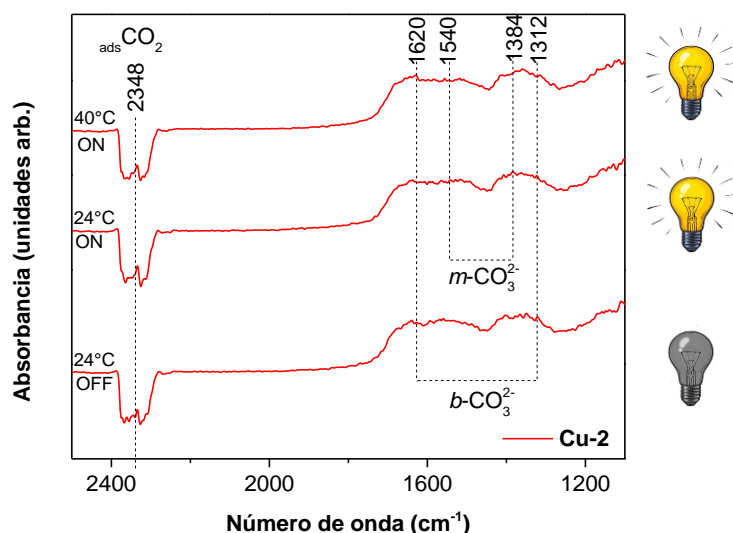
temperatura programada (TPD). La **Figura 55** muestra la tasa de desorción de  $\text{CO}_2$  a  $350^\circ\text{C}$  de los materiales de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ . De acuerdo con los datos obtenidos, un mayor contenido de  $\text{CuO}$  en las muestras favoreció la adsorción de  $\text{CO}_2$ . La temperatura de la tasa de desorción física de  $\text{CO}_2$  de las muestras fue de  $283.9^\circ\text{C}$  y  $281.3^\circ\text{C}$  para Cu-1 y Cu- 2, respectivamente. Esto podría estar asociado con la entalpía exotérmica del  $\text{CuO}$  para la adsorción de  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H_{\text{ads}} = -45.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) <sup>31</sup>. En las muestras de Cu-1 y Cu-2 la desorción química de  $\text{CO}_2$  se observó a una temperatura más alta ( $\sim 320^\circ\text{C}$ ), lo que puede estar relacionado con la temperatura de descomposición de  $\text{CuCO}_3$  alrededor de  $300^\circ\text{C}$  <sup>31</sup>. Cabe destacar que, el resto de los materiales no mostraron una respuesta para la captura de  $\text{CO}_2$  en estas condiciones. Esto puede atribuirse a que la presencia de  $\text{Cu}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  en los recubrimientos no favorece la adsorción de  $\text{CO}_2$ , ya que estas fases exhiben entalpías endotérmicas para este proceso ( $\Delta H_{\text{ads}} \text{Cu}_2\text{O} = +142 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) <sup>31</sup>. A partir de los resultados obtenidos, se sugiere que los recubrimientos de  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  podrían ser una buena alternativa para ser utilizados en la captura y reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , ya que este material tiene una temperatura de desorción más baja, lo que podría favorecer la conversión posterior de este gas.



**Figura 55.** Perfiles de desorción de los materiales  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ ) después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ .

La muestra con mejor desempeño para la adsorción de CO<sub>2</sub> (Cu-2) fue estudiada utilizando la técnica de *Operando* DRIFT. La adsorción de CO<sub>2</sub> en Cu-2 se analizó bajo condiciones de luz (24°C) y oscuridad (40°C) para simular las condiciones dentro del reactor fotocatalítico (**Figura 56**). Después de la exposición al CO<sub>2</sub>, el recubrimiento de Cu-2 mostró la formación de especies bidentadas ( $b\text{-CO}_3^{2-}$ ) a 1620 y 1312 cm<sup>-1</sup> y monodentadas ( $m\text{-CO}_3^{2-}$ ) a 1540 y 1384 cm<sup>-1</sup>.

El bicarbonato o carbonato en la superficie del recubrimiento puede atribuirse al reaccionar el CO<sub>2</sub> adsorbido con OH<sup>-</sup> o un defecto estructural como una vacante de oxígeno. Hay tres tipos de especies adsorbidas en la superficie de CuO que se pueden presentar, las cuales son: i) monodentadas, ii) bidentadas y iii) bicarbonatos <sup>59</sup>. Estas especies podrían interaccionar con los electrones generados en la banda de conducción de los materiales semiconductores, favoreciendo su conversión a combustibles solares, como se discutirá en la siguiente sección.



**Figura 56.** Espectros *Operando* DRIFTS de la adsorción de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en la muestra Cu-2 (condiciones en oscuridad a 24°C y bajo irradiación a 40°C).

### 5.2.2. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

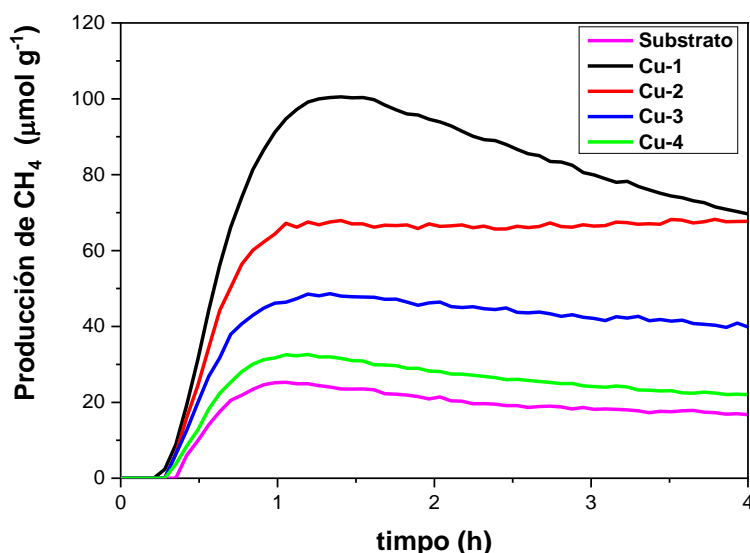
Los recubrimientos óxido de cobre y níquel se evaluaron para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 57**. Los productos gaseosos (H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>) se monitorearon en línea por cromatografía de gases. El CH<sub>4</sub> fue el producto principal de la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> cuando se usaron recubrimientos de CuO/Cu<sub>2</sub>O como fotocatalizador, mientras que el H<sub>2</sub> y el CO se generaron en pequeñas cantidades (<10 ppm). El recubrimiento de Cu-1 mostró la producción más alta de CH<sub>4</sub> (94.7 μmol g<sup>-1</sup>) seguida por Cu-2 (67.1 μmol g<sup>-1</sup>). Este resultado fue hasta 3 veces mayor que la muestra con la actividad fotocatalítica más baja (Cu-3) en el estado estacionario. El recubrimiento de Cu-2 se eligió como el fotocatalizador de mejor rendimiento debido a que exhibió una mayor estabilidad en las 4 horas de reacción.

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos estuvo directamente relacionada con su capacidad de adsorber CO<sub>2</sub>, ya que las muestras con la mayor afinidad por esta molécula exhibieron las producciones más altas de CH<sub>4</sub>. El recubrimiento Cu-2 fue elegido como el fotocatalizador de mejor desempeño debido a su alta estabilidad después de 4 h de reacción, lo que podría atribuirse a varios factores, entre los que destacan:

- Una mayor afinidad por el CO<sub>2</sub> a través de la formación de especies monodentadas y bidentadas.
- Una morfología de barra que presenta bordes, proporcionando sitios activos para la adsorción de CO<sub>2</sub>. Además, se ha demostrado que esta promueve un flujo unidireccional de electrones permitiendo una separación más eficiente de las cargas fotogeneradas <sup>282</sup>.
- Además, la coexistencia de CuO/Cu<sub>2</sub>O en el recubrimiento favorece la formación de heteroestructura tipo-II que promueve una transferencia

de carga más eficiente, que proporciona suficientes protones ( $8\text{ H}^+$ ) y electrones ( $8\text{ e}^-$ ) para la conversión de especies de carbonato monodentado hacia  $\text{CH}_4$ .

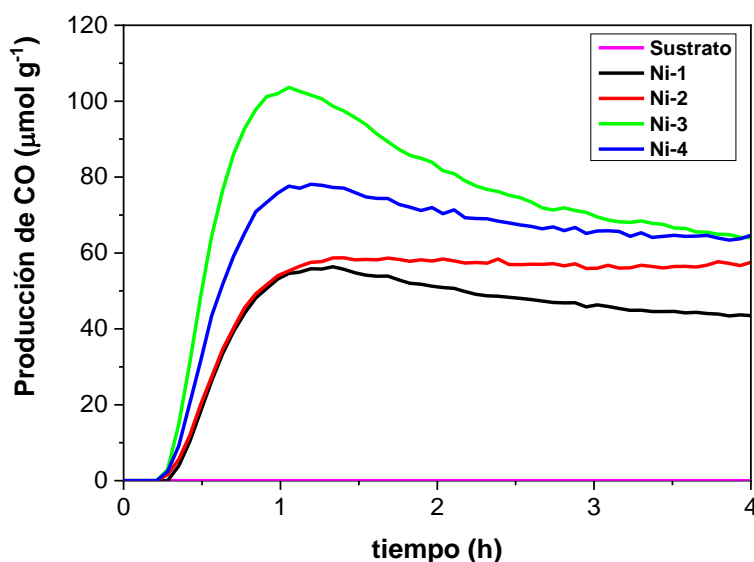
Por otro lado, cuando los recubrimientos presentaron la mezcla de  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ , la actividad fotocatalítica fue menor que las muestras con un mayor contenido de  $\text{CuO}$ , como se observa en la **Figura 57**. La eficiencia para la generación de  $\text{CH}_4$  del recubrimiento Cu-2 resultó hasta 32 veces mayor que otros reportes que utilizan recubrimientos a base de óxidos simples y binarios en sistemas continuos <sup>83,103,107,108,114–116,160,283–287</sup>.



**Figura 57.** Evolución de  $\text{CH}_4$  utilizando los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x=1,2$ ) como fotocatalizador bajo irradiación tipo solar.

Por otro lado, los recubrimientos de  $\text{NiO}$  mostraron selectividad solo para la producción de  $\text{CO}$  bajo las mismas condiciones experimentales (**Figura 58**). El recubrimiento Ni-3 fue el fotocatalizador que generó la mayor cantidad de  $\text{CO}$  ( $103\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ ), la cual es competitiva con reportes previos que utilizan compuestos de  $\text{NiO}$  <sup>285</sup>. Además, la eficiencia para la generación de  $\text{CO}$  fue dos veces mayor que al utilizar otros materiales fotocatalizadores, por ejemplo al

utilizar el fotocatalizador comercial  $\text{TiO}_2$  en sistemas continuos <sup>116,125</sup>. El rendimiento fotocatalítico del recubrimiento Ni-3 se atribuyó a su morfología 2D y la co-existencia de las fases  $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$ , que favoreció una transferencia de carga más eficiente. Estas muestras no produjeron  $\text{CH}_4$ , lo que podría estar relacionado con una baja adsorción de  $\text{CO}_2$ , y solo a la presencia de especies monodentadas, las cuales podrían seguir la ruta del carbeno hacia la formación de CO. Sin embargo, la reacción pudo haberse detenido hasta este producto debido a una transferencia de cargas menos eficiente que en las muestras de  $\text{Cu}_x\text{O}$ .



**Figura 58.** Evolución de CO utilizando los recubrimientos de  $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$  como fotocatalizador bajo irradiación tipo solar.

Las muestras que presentaron un mejor desempeño para la producción de  $\text{CH}_4$  y CO (Cu-2 y Ni-3) fueron caracterizadas mediante cronoamperometría transitoria, TEM, HRTEM. Con la finalidad de elucidar las diferencias de estos recubrimientos en su actividad fotocatalítica.

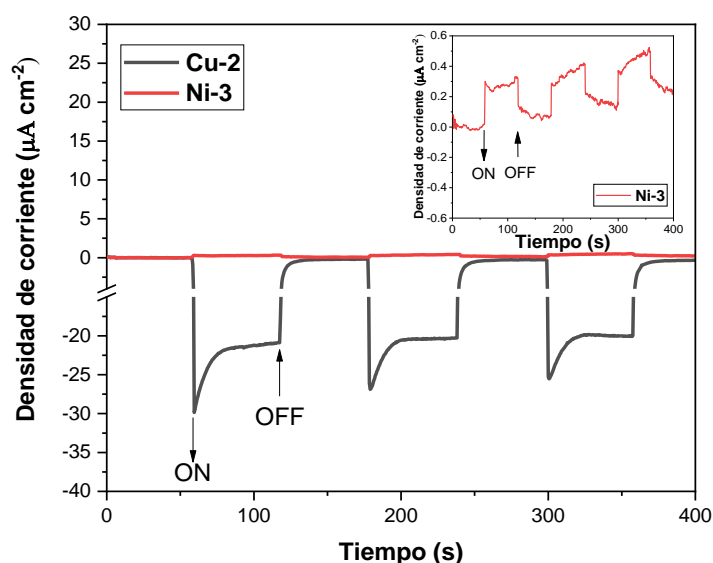


### 5.2.3. Caracterización de los recubrimientos de mejor desempeño en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>

Las muestras con el mejor rendimiento para la evolución de CH<sub>4</sub> (Cu-2) y CO (Ni-3) se caracterizaron mediante pruebas de cronoamperometría, cuyos resultados se muestran en la **Figura 59**. El recubrimiento Cu-2 presentó una respuesta negativa de fotocorriente y un comportamiento de tipo p. La densidad de fotocorriente del Cu-2 fue estable durante toda la medición de cronoamperometría. Por el contrario, el recubrimiento de Ni-3 mostró una fotorespuesta positiva correspondiente con un material tipo n. Cabe mencionar que esta respuesta fue diferente a reportes previos en donde se había evidenciado un comportamiento tipo p<sup>288,289</sup>. El comportamiento tipo n de la heteroestructura NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría atribuirse a la presencia de algunos defectos en la estructura cristalina, como las VOs<sup>290,291</sup>.

El recubrimiento Cu-2 mostró una fotocorriente más alta (27.3  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) en comparación con Ni-3 (0.41  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) relacionada con la eficiencia fotocatalítica para la generación de CH<sub>4</sub> y CO, respectivamente. Además, el delta observado en la densidad de carga en los recubrimientos sugiere la presencia de un exceso de huecos disponibles en la banda de valencia del fotocatalizador, sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, los materiales tienden a estabilizarse. Particularmente, se observó menos del 5% de diferencia durante la medición, lo que podría atribuirse a la estabilización directa entre la muestra y el electrolito utilizado en la caracterización.

La diferencia en la densidad de carga de la muestra de Cu-2 indicó un exceso de huecos disponibles en la banda de valencia del fotocatalizador que podrían interactuar con la molécula de agua para generar radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ) y liberar protones ( $\text{H}^+$ ) los cuales interaccionan con el CO<sub>2</sub> durante la reducción de dióxido de carbono. El aumento brusco del valor de la fotocorriente observado en el momento de iluminar la muestra se atribuyó a la rápida recombinación de pares fotogenerados de hueco-electrón en el momento inicial de irradiación<sup>130,256</sup>.

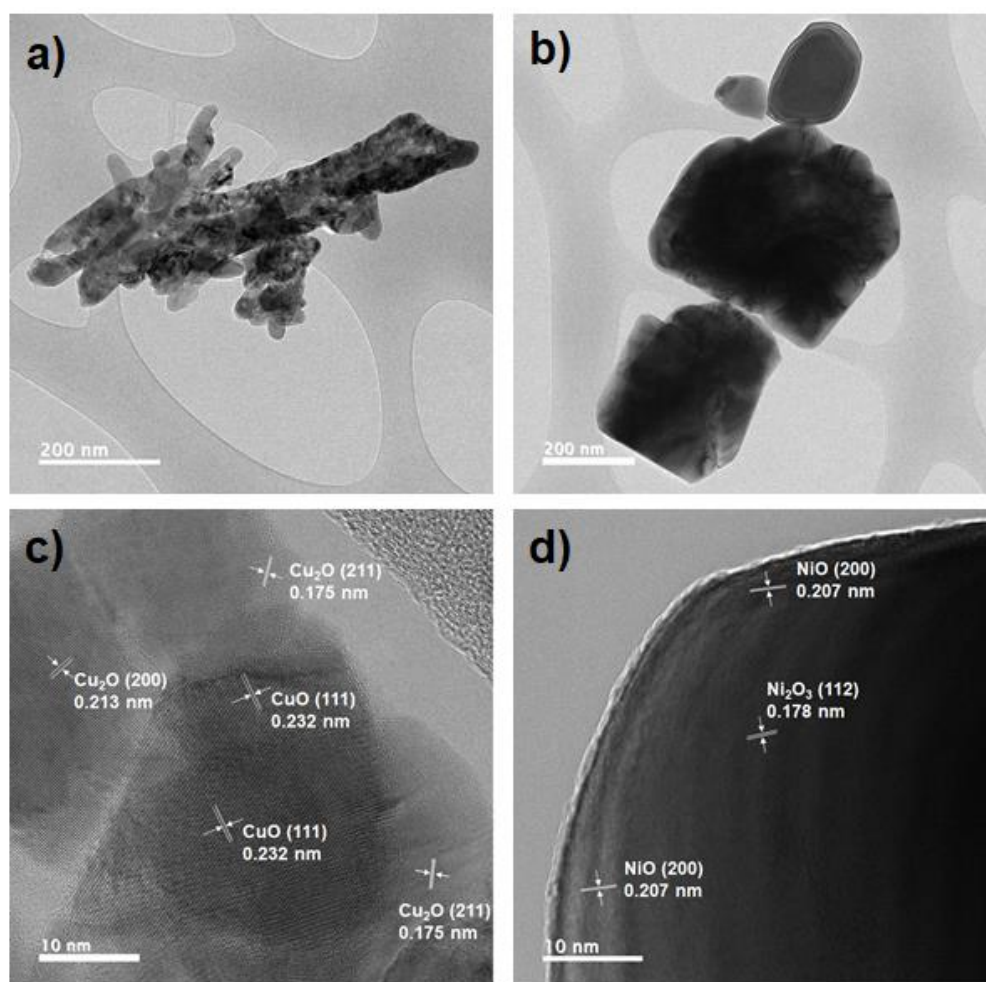


**Figura 59.** Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3.

Con la finalidad de evidenciar las heteroestructuras CuO/Cu<sub>2</sub>O y NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que presentaron el mejor rendimiento para la producción de CH<sub>4</sub> y CO (Cu-2 y Ni-3) se caracterizaron mediante TEM y HRTEM. En la **Figura 60a y b** se muestran las imágenes TEM de las muestras Cu-2 y Ni-3, respectivamente. De acuerdo con estas imágenes, fue posible corroborar la morfología de barras en el recubrimiento Cu-2 y cubos en la muestra Ni-3.

El análisis mediante HRTEM confirmó la presencia de las heteroestructuras obtenidas en los recubrimientos. La heteroestructura CuO/Cu<sub>2</sub>O fue identificada mediante HRTEM, como se muestra en la **Figura 60c**. En esta imagen se identificó el plano cristalino de CuO (111) mediante la identificación de la distancia interplanar  $\sim 0.23$  nm. Asimismo, la fase Cu<sub>2</sub>O se detectó de acuerdo con la distancia interplanar de  $\sim 0.17$  nm y  $\sim 0.21$  nm que corresponden con los planos cristalinos (211) y (200), respectivamente. Por otro

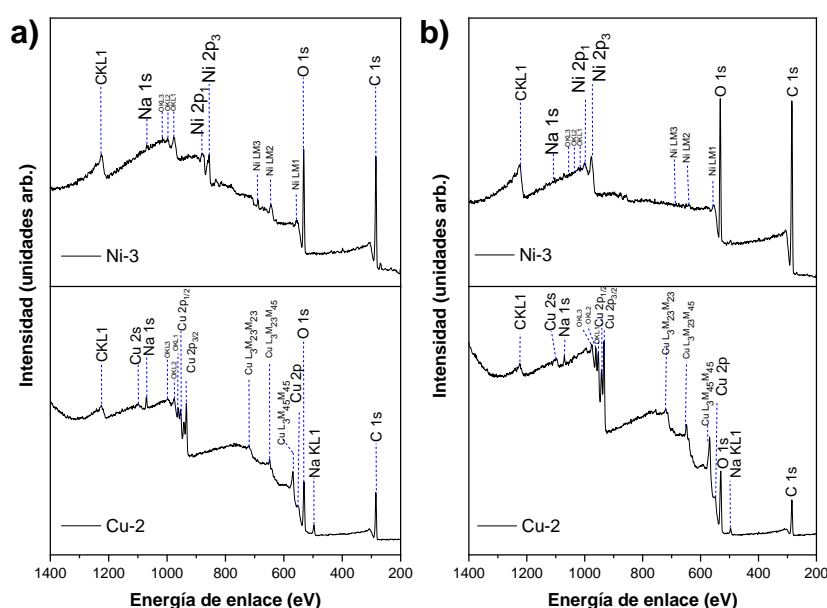
lado, en la **Figura 60** se muestran las distancias interplanares de  $\sim 0.20$  nm y  $0.17$  nm correspondientes con los planos cristalinos (200) y (112) de NiO y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Estos resultados evidencian la presencia de  $\text{Ni}^{+3}$  en los recubrimientos de óxidos de níquel.



**Figura 60.** Imágenes a-b) TEM y c-d) HRTEM de Cu-2 and Ni-3, respectivamente.

#### 5.2.4. Caracterización de los recubrimientos después de la evaluación fotocatalítica

La composición superficial y los estados de valencia elemental de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3 se caracterizaron mediante XPS antes y después de los experimentos fotocatalíticos. Los espectros *XPS Survey* de las muestras permitieron la identificación de los elementos Cu, O, C, Na, Ni y los picos Auger de Cu LMM, Ni LM, Na KLL, O KLL y C KLL (**Figura 61**).

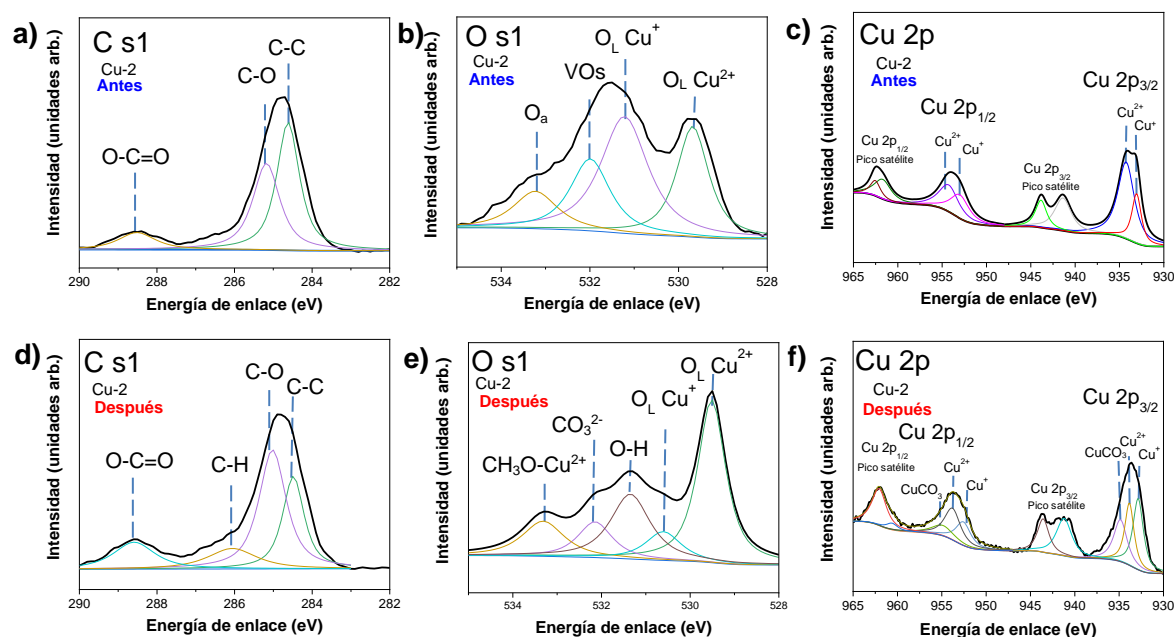


**Figura 61.** Espectros *Survey* XPS de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3: a) antes y b) después de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.

El análisis de la superficie los recubrimientos de Cu-2 antes y después de la reacción fotocatalítica se muestra en la **Figura 62**. En la **Figura 62a** se presenta el espectro deconvolucionado C 1s, donde fue posible observar tres picos en 284.4, 285.2 y 288.5 eV. Estos picos están asociados con los enlaces C-C, C-O, y O-C=O que se atribuyen al CO<sub>2</sub> adsorbido del medio ambiente <sup>153,292,293</sup>. El espectro O 1s se ajustó en cuatro picos centrados en 529.6, 531.0, 531.9 y 533.3 eV (**Figura 62b**). Estos picos corresponden con el oxígeno en la

estructura reticular de  $\text{O}_\text{L}\text{-CuO}$  and  $\text{O}_\text{L}\text{-Cu}_2\text{O}$  <sup>218,294</sup>, vacancias de oxígeno (VOs) <sup>220,221</sup> y oxígeno adsorbido en la superficie con baja coordinación relacionada con CO ( $\text{O}_\text{a}$ ) <sup>222,223</sup>, respectivamente. El espectro de Cu 2p se deconvolucionó en dos picos, los cuales se atribuyeron a  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en 933.1 y 953.1 eV, respectivamente (**Figura 62c**) <sup>216,295,296</sup>. Los picos de  $\text{Cu}^{2+}$  y sus respectivos satélites ( $\text{Cu } 2p_{3/2}$  y  $\text{Cu } 2p_{1/2}$ ) se identificaron en 934.3, 954.3, 961.4 y 962.5 eV para el recubrimiento Cu-2.

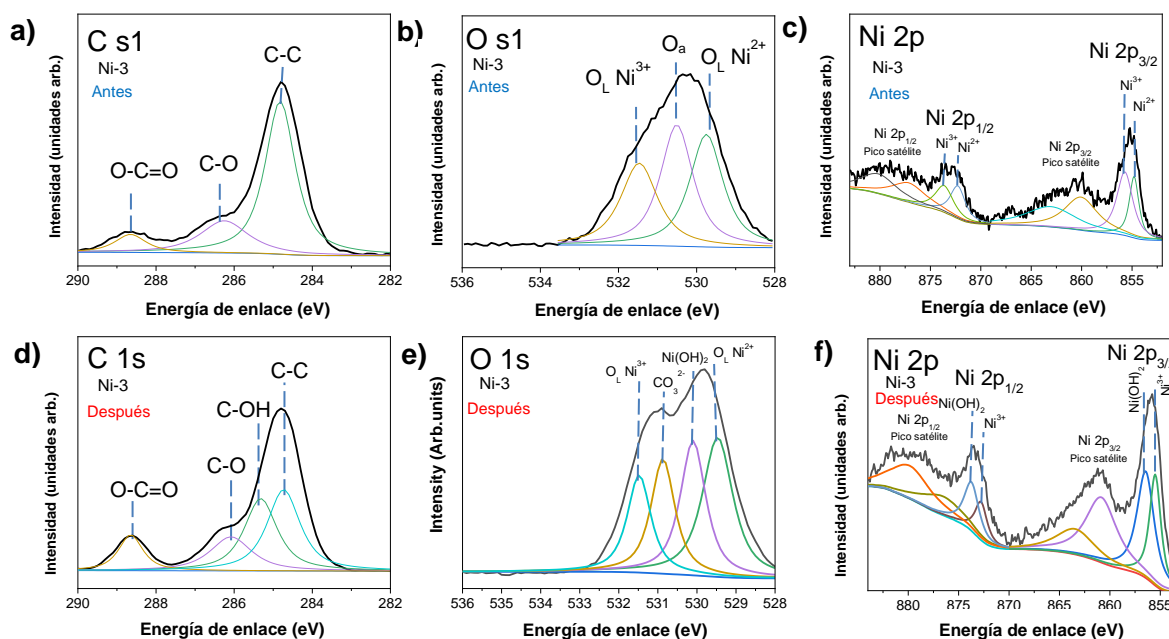
Una vez que se realizó la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , la muestra de Cu-2 mostró una banda adicional en su espectro C 1s relacionada con el enlace C-H a 286.1 eV (**Figura 62d**). Esta banda podría atribuirse al metóxido residual, el cual es un intermedio de la reacción fotocatalítica, que podría adsorberse en los sitios de borde de las barras de la muestra Cu-2 formando  $\text{CH}_3\text{O-Cu}^{2+}$  <sup>262,263</sup>. Además, la aparición de la señal 532.1 eV creció después de la reacción, lo que sugiere la presencia de hidróxidos (O-H), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) <sup>264</sup>, o hidrocarburos que contienen oxígeno ( $\text{CH}_3\text{O-Cu}^{2+}$ ) <sup>297</sup>, mientras que la señal que se relacionó con VOs en 531.0 eV desapareció (**Figura 62e**). Este resultado podría atribuirse a que los VOs actúan como un sitio activo para la adsorción de  $\text{CO}_2$ . También, fue posible observar una banda adicional alrededor de 934.8 eV relacionada con la carbonatación parcial del  $\text{CuO}$  <sup>31,266</sup>, lo cual sugiere la formación de especies intermedias de carbonatos monodentados y bidentados.



**Figura 62.** Espectros XPS del recubrimiento de Cu-2 antes de a) C 1s, b) O 1s, c) Cu 2p y después de la reacción fotocatalítica: d) C 1s, e) O 1s, f) Cu 2p.

Por otro lado, los espectros obtenidos del recubrimiento Ni-3 por XPS antes y después de la reducción de  $\text{CO}_2$  se muestran en la **Figura 63**. El espectro C 1s exhibió algunos picos en 284.4 eV, 285.2 eV y 288.5 eV, los que coincidieron con los enlaces de componentes de carbono  $\text{sp}^2$  C-C, C-O y O-C=O, respectivamente <sup>153,292,293</sup> (**Figura 63a**). Estas señales pueden atribuirse al  $\text{CO}_2$  adsorbido del medio ambiente. En el espectro O1s se detectaron tres picos en 529.7, 530.5 y 531.4 eV, relacionados con  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{O}_L \text{Ni}^{2+}$ ) del  $\text{NiO}$  <sup>298</sup>, al oxígeno adsorbido en la superficie con baja coordinación ( $\text{O}_a$ ) <sup>222,299</sup>, y  $\text{Ni}^{3+}$  ( $\text{O}_L \text{Ni}^{3+}$ ) del  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  <sup>300,301</sup>, respectivamente (**Figura 63b**). El espectro Ni 2p de la **Figura 63c** mostró dos señales: i) Ni  $2p_{3/2}$  a 854.7 relacionado con  $\text{NiO}$  <sup>302</sup> y ii) Ni  $2p_{3/2}$  en 855.7 eV y su satélite a 860.2 eV, evidenciando la existencia de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  en la superficie <sup>301,303</sup>. Después de la reducción de  $\text{CO}_2$ , el recubrimiento de Ni-3 presentó bandas adicionales en los espectros de C 1, Ni 2p y O 1s relacionados con la presencia de hidróxidos, carbonatos o hidrocarburos que contienen oxígeno <sup>264,265</sup> (**Figura 63d y e**). El espectro de Ni 2p después de la reacción mostró los picos relacionados con  $2p_{3/2}$  a 855.7 eV y  $2p_{1/2}$  a 872.6 eV y sus

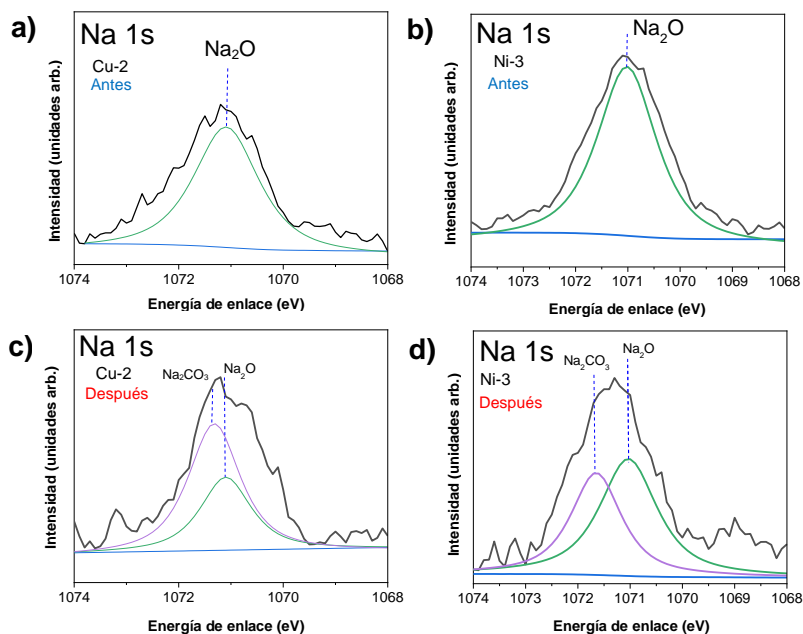
respectivos satélites en 860.2 eV y 879.5 eV (**Figura 63f**). Además, bandas adicionales en el espectro de O1s a 536.7 y 536.1 eV sugieren la conversión de NiO a Ni(OH)<sub>2</sub> <sup>304</sup>. De acuerdo con estos resultados, la formación de especies de Ni(OH)<sub>2</sub> durante la reacción promueve la hidroxilación de la fase de NiO y la oxidación del Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoviendo la disolución de la heteroestructura de NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que eventualmente disminuye la transferencia de carga en el recubrimiento Ni-3. Lo que se puede atribuir a una menor densidad de fotocorriente en la muestra Ni-3 y a la generación de únicamente CO.



**Figura 63.** Espectros XPS del recubrimiento Ni-3 antes a) C 1s, b) O 1s, c) Ni 2p y después de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>: d) C 1s, e) O 1s, f) Ni 2p.

En la **Figura 64** se muestran los espectros Na1s de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3 antes y después de las pruebas fotocatalíticas. Los espectros de referencia mostraron un pico central a 1071.2 eV correspondiente con el enlace Na-O presente en Na<sub>2</sub>O, como se muestra en las **Figura 64a,b** <sup>305,306</sup>. Después de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> sobre los recubrimientos, una nueva banda alrededor de 1071.6 eV apareció en el espectro de Na 1s, la cual está asociada con la carbonatación parcial de Na<sub>2</sub>O (**Figura 64c y d**) <sup>267,268</sup>. La carbonatación

de Na-O sugiere que este óxido actúa como un secuestrador de huecos favoreciendo la eficiencia del proceso.



**Figura 64.** Espectros XPS Na 1s de los recubrimientos de Cu-2 y Ni-3 antes: a) y b), y después de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>: c) y d), respectivamente.

### 5.2.5. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase líquida

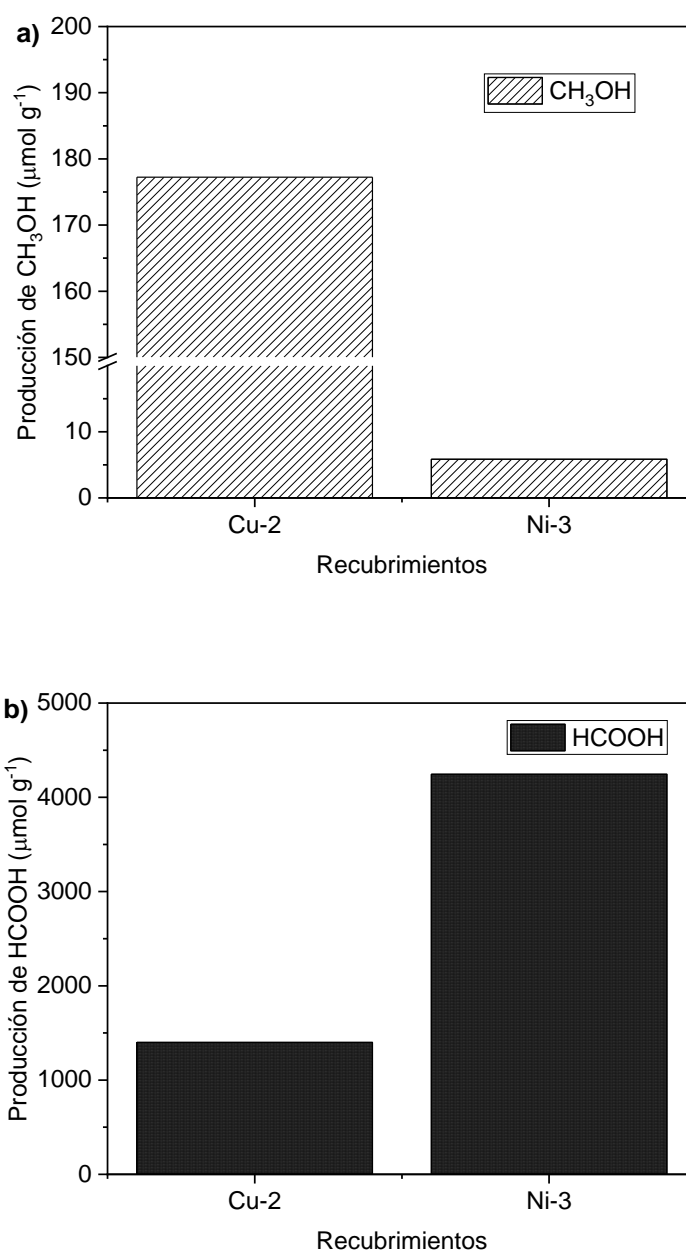
La actividad fotocatalítica los recubrimientos con mejor desempeño para la generación de CH<sub>4</sub> y CO en fase gas se evaluaron también en fase líquida para la generación de combustibles solares (HCOH, HCOOH y CH<sub>3</sub>OH). En la **Figura 65** se muestra que ambos recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica para producir HCOOH y CH<sub>3</sub>OH, así como trazas de HCOH.

El recubrimiento de Cu-2 exhibió una mayor producción para la obtención de CH<sub>3</sub>OH (177  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), mientras que la muestra Ni-3 mostró una mayor actividad para la generación de HCOOH. Estos resultados podrían estar relacionados con un rendimiento de transferencia de carga más eficiente en la



heteroestructura presente en el recubrimiento de CuO/Cu<sub>2</sub>O, una mayor afinidad por la adsorción de CO<sub>2</sub> y debido al tipo de especies mono y bidentadas adsorbidas.

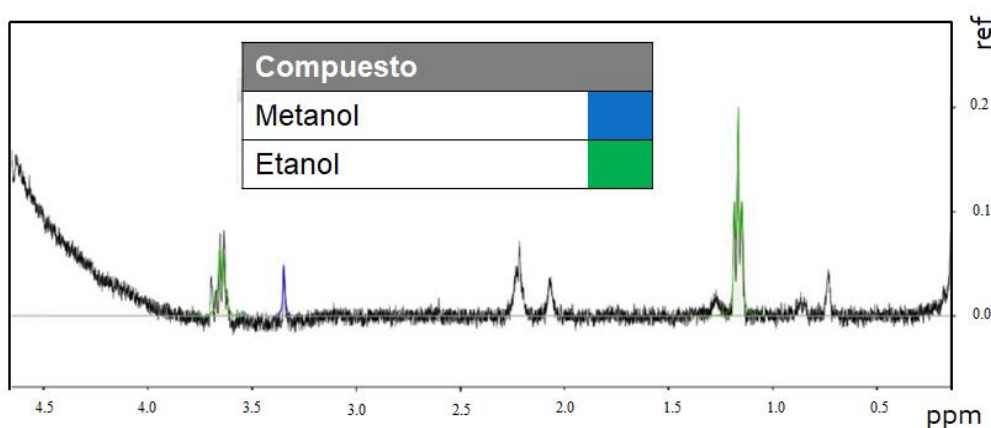
Por otro lado, la mayor producción de HCOOH se obtuvo con el recubrimiento que presentó la heteroestructura de NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuya producción fue alrededor de 4245  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , seguida de CuO/Cu<sub>2</sub>O 1400  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Además, ambos recubrimientos presentan una producción de HCOH <2  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . La formación selectiva de HCOO<sup>-</sup> o HCOOH podría ser promovida por la sorción de CO<sub>2</sub> en el enlace metal-hidrógeno o directamente, donde el intermedio tal como se forma se une a la superficie del fotocatalizador a través de los átomos de oxígeno en un monodentado <sup>307</sup>. El recubrimiento de Ni-3 presentó la formación de Ni(OH)<sub>2</sub> en su superficie, como se demostró en el espectro de XPS Ni 2p, lo que podría promover la formación de este producto. Además, el CO evoluciona mediante la formación de un intermedio carboxilo (\*COOH) a través de una transferencia de electrones de protones al CO<sub>2</sub>. Esto podría explicar con más detalle el motivo de la selectividad NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para producir CO en fase gaseosa y HCOOH en fase líquida. Por otro lado, productos como HCHO, CH<sub>3</sub>OH y CH<sub>4</sub> podrían generarse mediante la formación inicial de \*CO a través de enlaces bidentados y la posterior hidrogenación a \*CHO, \*CH<sub>2</sub>O (HCHO) y \*CH<sub>3</sub>O (metoxi). Además, el intermedio \*CH<sub>3</sub>O puede convertirse en CH<sub>4</sub>, dejando \*O en la superficie del recubrimiento, el cual evolucionaría en H<sub>2</sub>O, en el caso de la superficie de heteroestructura CuO/Cu<sub>2</sub>O <sup>108,308</sup>. El recubrimiento de CuO/Cu<sub>2</sub>O presentó especies mono y bidentadas, así como el potencial suficiente para que se produzca la reducción de CO<sub>2</sub> de acuerdo con la ruta del carbeno.



**Figura 65.** Reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en fase líquida para la producción de a)  $\text{CH}_3\text{OH}$  y b)  $\text{HCOOH}$  usando los recubrimientos Cu-2 y Ni-3.

La evaluación fotocatalítica del recubrimiento de mejor desempeño para la producción de combustibles solares Cu-2 fue monitoreada mediante  $^1\text{H}$  RMN como se muestra en la **Figura 66**. La formación de combustibles solares ( $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se verificó mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN. Se pudo

corroborar la presencia de metanol a 3.6 ppm en la muestra y adicionalmente la presencia de etanol a 3.4 ppm, lo que revela las señales mostradas en la **Figura 66**. Las concentraciones observadas son del mismo orden de magnitud a las observadas por cromatografía de gases utilizando FID como detector. Además, no fue posible identificar la presencia de HCOH y HCOOH debido al límite de detección de la técnica.



**Figura 66.** Análisis espectroscópico de <sup>1</sup>H RMN de los combustibles solares obtenidos en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con la muestra Cu-2.

#### 5.2.6. Mecanismo fotocatalítico propuesto de Cu<sub>x</sub>O (x=1,2) y NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

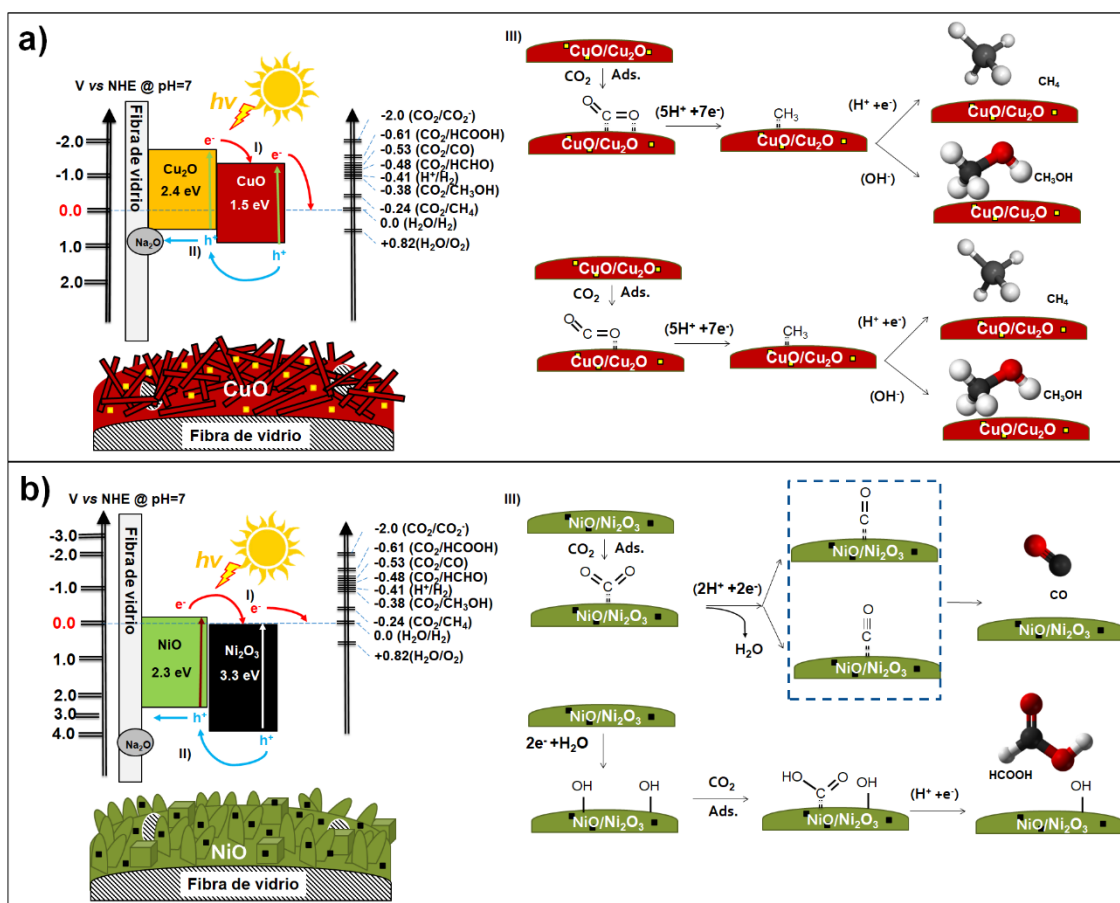
El mecanismo fotocatalítico propuesto para la reducción de CO<sub>2</sub> en la superficie de la película Cu-2 y Ni-3 se muestra en la **Figura 67**. De acuerdo con la literatura, el potencial de la banda de conducción del Cu<sub>2</sub>O es más negativo (-1.8 eV) que la del CuO (-0.7 eV)<sup>309</sup>. Por lo que, después de la excitación con la fuente de irradiación, los electrones (e<sup>-</sup>) de la banda de valencia de Cu<sub>2</sub>O se transfieren a la banda de conducción generando un hueco (h<sup>+</sup>) en la primera banda. Los electrones en el Cu<sub>2</sub>O (Cu<sub>2</sub>O se representa por pequeñas partículas amarillas) se transfieren a la banda de conducción del CuO, que reacciona con el CO<sub>2</sub> adsorbido en la superficie del CuO (barras), (**Figura 67a I**). El par hueco-electrón interactúa con las moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en un conjunto de reacciones de oxidación-reducción. En el mecanismo propuesto, la presencia de Na<sub>2</sub>O en el

sustrato, representada como un círculo gris, puede actuar como un secuestrador de huecos que evita que los productos se vuelvan a oxidar (**Figura 67a II**). La mayor densidad de electrones y la afinidad por el  $\text{CO}_2$  en estos materiales favorecen la obtención de productos de alto valor agregado como  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  mediante la ruta del carbeno <sup>59</sup>. En un proceso inicial la molécula de  $\text{CO}_2$  se adsorbe en la superficie de la heteroestructura formando especies mono y bidentadas, al iniciarse la reacción se transfieren los electrones del  $\text{Cu}_2\text{O}$  al  $\text{CuO}$  y de este último hacia las especies adsorbidas (**Figura 67a III**). Esta heteroestructura presenta los potenciales de reducción necesarios para llevar a cabo la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ , para lograr de manera selectiva la producción de  $\text{CH}_4$  en fase gas y  $\text{CH}_3\text{OH}$  en fase líquida. En base a los resultados se cree que el mecanismo de reacción sigue la ruta del carbeno, ya que se logró identificar por XPS, especies residuales ( $\text{CH}_3\text{O-Cu}^{2+}$ ) las cuales son intermediarias en la producción de metanol y metano.

Por otro lado, el mecanismo de las reacciones fotocatalíticas que tienen lugar en el recubrimiento Ni-3 se ilustra en la **Figura 67**. Similar al del recubrimiento Cu-2, el proceso de fotoreducción comienza una vez que el  $\text{CO}_2$  se adsorbe en la superficie de  $\text{NiO}$ . Los electrones se transfieren de la banda de conducción del  $\text{NiO}$  hacia el  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . El  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  en la superficie actúa como un material donador de electrones en el que los electrones fotoexcitados podrían transferirse al  $\text{CO}_2$  adsorbido en la superficie de  $\text{NiO}$ , produciendo  $\text{CO}$  siguiendo la ruta productos de  $\text{C}_1$  o en inglés *Pathway for  $\text{C}_1$  products* <sup>310</sup>. Debido a la relativamente baja cantidad de electrones fotogenerados en la banda de conducción de  $\text{NiO}$ , la poca cantidad de estos se transfiere a la banda de conducción de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Luego, los electrones fotogenerados en el  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (pequeñas partículas negras) se transfieren a la especie  $\text{Ni-O=C=O}$  (en la superficie de  $\text{NiO}$ ) (**Figura 67a I**).

La principal diferencia entre los recubrimientos Ni-3 y Cu-2 es la afinidad por el  $\text{CO}_2$  y la densidad de corriente fotogenerada en cada muestra, es decir, se podría decir que la actividad fotocatalítica es relativamente menor en comparación con el  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ . De acuerdo con los resultados que se muestran en la **Figura 53**, la menor afinidad por el  $\text{CO}_2$  podría promover una rápida

desorción de las especies carbonatadas lo que promueven la formación de CO y HCOOH. Además, la densidad de corriente más baja indica que la heteroestructura NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no proporcionó suficientes electrones para la reducción de CO<sub>2</sub> hasta la obtención de metano o metanol. Adicionalmente se ha reportado que el Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría actuar como un secuestrador de huecos. Tanto el Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junto con el Na<sub>2</sub>O actuarían como secuestrador de huecos, evitando la re-oxidación de los productos (**Figura 67b II.**). Como se muestra en la **Figura 67b III.** Se proponen dos rutas una para la producción de CO y otra para HCOOH. En fase gas la producción de CO se ve favorecida debido a la baja afinidad de la superficie del NiO hacia el CO<sub>2</sub>. Por otro lado, al interaccionar la superficie del NiO con el agua podría formar Ni(OH)<sub>2</sub> en la superficie. Lo que reduciría la actividad fotocatalítica de la heteroestructura.



**Figura 67.** Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en a) recubrimientos de Cu-2 y b) Ni-3.

### 5.3. Conclusiones particulares de los recubrimientos de $\text{Cu}_x\text{O}$ ( $x=1,2$ ) y $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$

- Se obtuvieron recubrimientos homogéneos  $\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 1$  and  $2$ ) y  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  mediante un método *in-situ* hidrotermal asistido por microondas en sustratos flexibles de fibra de vidrio.
- Los recubrimientos presentaron actividad para adsorber y convertir fotocatalíticamente  $\text{CO}_2$  en productos de valor agregado como  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$  en un sistema continuo; mientras que fue posible la obtención de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  y  $\text{HCOOH}$  en un sistema batch.
- La mejor eficiencia para la adsorción de  $\text{CO}_2$  y la producción de  $\text{CH}_4$  obtenida con los recubrimientos  $\text{Cu}_x\text{O}$  se obtuvo con las muestras que exhibieron la mezcla de fases  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ , una morfología de barras y una mayor presencia de sitios activos (VOs) que favorecieron la formación de especies monodentadas y bidentadas.
- Los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$  que exhibieron una mezcla de fases de  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  mostraron morfologías octaédricas con diferentes grados de aglomeración. Sin embargo, estas fases no favorecieron la adsorción de  $\text{CO}_2$  en su superficie, lo cual es un requisito crítico para llevar a cabo una conversión eficiente del gas a combustibles solares.
- Los recubrimientos de  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  mostraron una menor afinidad para la adsorción de  $\text{CO}_2$  y una transferencia de carga menos eficiente, lo que promovió solo la formación de  $\text{CO}$ .
- La estabilidad de las muestras  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  resultó menor que los recubrimientos de  $\text{Cu}_x\text{O}$ , ya que presentó una conversión de la

heteroestructura  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$  a  $\text{NiO/Ni(OH)}_2$ , disminuyendo la eficiencia fotocatalítica.

- Las producciones obtenidas de los diferentes productos de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  fueron hasta 32 veces mayores que en reportes previos en los que se emplean óxidos simples como  $\text{TiO}_2$  o heteroestructuras o decorados que emplean materiales a base de níquel y cobre.

## **Capítulo 6. Resultados de la síntesis y caracterización de molibdatos de cobre y níquel, así como su evaluación en la fotoconversión del CO<sub>2</sub>**

Los molibdatos de metales de transición han llamado la atención debido a sus niveles energéticos derivados de sus múltiples estados de oxidación. Ya que estos presentan el anión  $\text{MoO}_4^{2-}$ , el cual ha presentado resultados prometedores para aplicaciones fotocatalíticas debido a la transferencia electrónica que presenta en el tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Lo que los convierte en excelentes candidatos como fotocatalizadores para la fotoreducción de CO<sub>2</sub>. En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización y evaluación fotocatalítica en la conversión del CO<sub>2</sub> de molibdatos de metales de transición Cu y Ni. Además, se presentan los resultados del decorado de estos materiales con óxidos simples como: ZnO, CuO y NiO para dar lugar a la formación de heteroestructuras con el objetivo de incrementar la actividad fotocatalítica en la producción de combustibles solares en el proceso CCPC.

### **6.1. Caracterización de los recubrimientos de molibdatos de cobre y níquel**

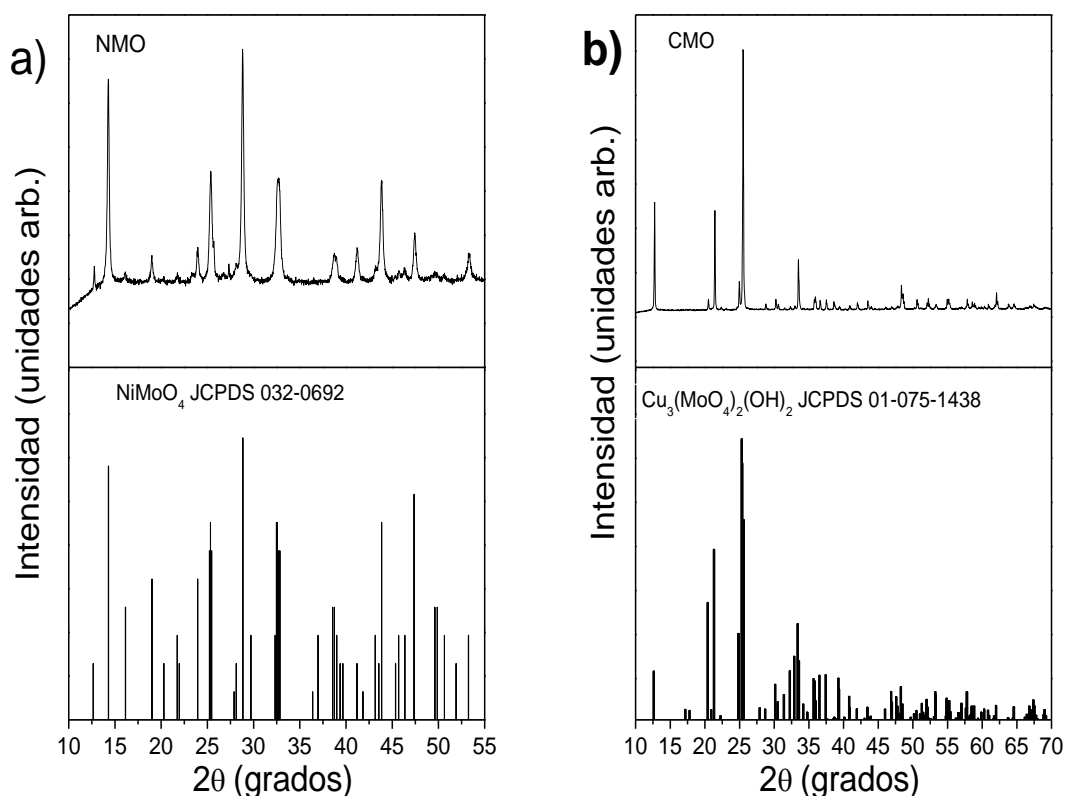
#### **6.1.1. Difracción de rayos-X de NMO y CMO**

La caracterización de los recubrimientos de molibdatos de níquel y cobre depositados sobre el sustrato GF1 se caracterizó por difracción de rayos-X en polvo (**Figura 68**). A partir de esta caracterización, se logró identificar la fase monoclinica  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  de acuerdo con la tarjeta JCPDS 032-0692 en el recubrimiento NMO, sin la presencia de fases adicionales y sin tratamiento térmico adicional (**Figura 68a**). Por otro lado, el difractograma del recubrimiento



CMO permitió identificar a la fase  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-075-1438 (**Figura 68b**).

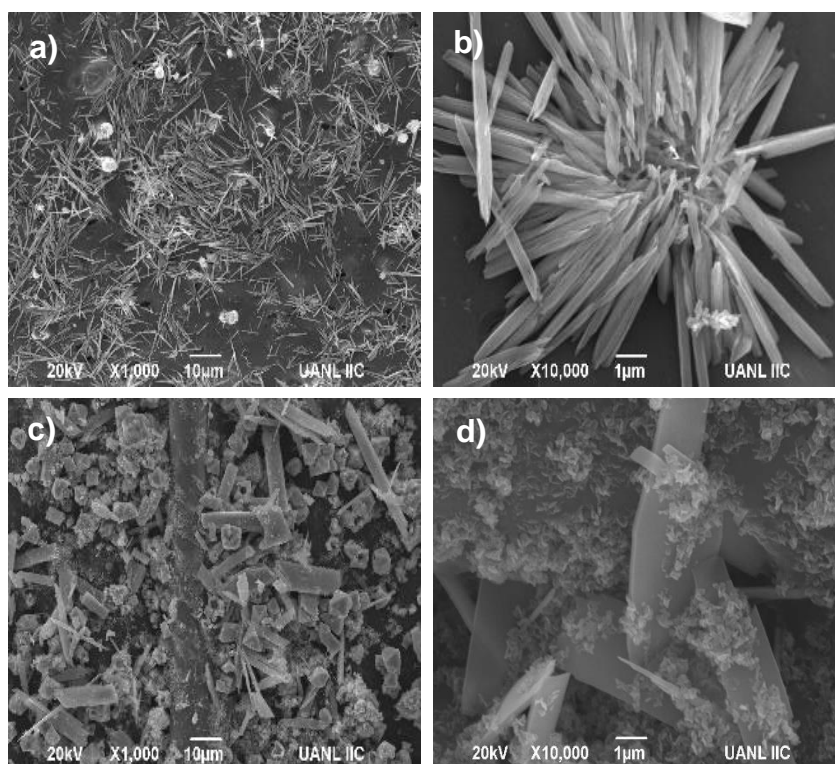
Ambos recubrimientos fueron obtenidos a la menor temperatura en donde no se presentaron impurezas ( $120^\circ\text{C}$ ). En el **Anexo 3** se presentan los resultados de DRX obtenidos al realizar un barrido de temperaturas desde  $80^\circ\text{C}$  hasta  $150^\circ\text{C}$  (**Figura A3.1**). Menores temperaturas de síntesis ( $80^\circ\text{C}$ ) fueron descartadas, ya que se presentaban fases de residuos de amoníaco y poca adherencia a la superficie del sustrato; mientras que, a  $150^\circ\text{C}$  se obtuvieron las mismas fases que a  $120^\circ\text{C}$ . Sin embargo, dado que las muestras obtenidas a  $120^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$  exhibieron desempeños fotocatalíticos similares, se eligió la temperatura de síntesis de  $120^\circ\text{C}$ , con el fin de minimizar el uso de energía durante la preparación de los materiales.



**Figura 68.** Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de NMO y CMO depositados en GF1.

### 6.1.2. Microscopía electrónica de barrido de NMO y CMO

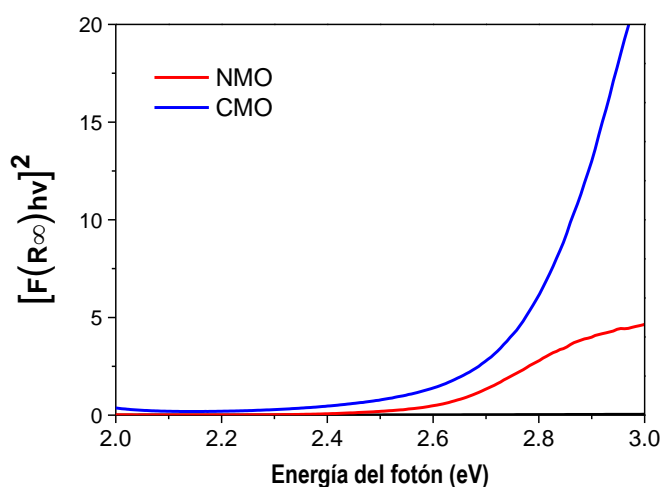
Las imágenes MEB de los recubrimientos NMO y CMO se muestran en la **Figura 69**. La morfología del recubrimiento del material  $\text{NiMoO}_4$  resultó en forma de barras bien definidas de un tamaño aproximado de  $3.5\ \mu\text{m}$  de largo y  $470\ \text{nm}$  de ancho (**Figura 69a-b**). Por otro lado, el  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  exhibió una morfología heterogénea, la cual consistió en barras ( $2.6\ \mu\text{m}$ ) y partículas irregulares aglomeradas de tamaño  $< 500\ \text{nm}$  (**Figura 69c-d**).



**Figura 69.** Imágenes MEB de los molibdatos depositados sobre GF1: a-b)  $\text{NiMoO}_4$  y c-d)  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ .

### 6.1.3. Espectroscopía UV-Visible de NMO y CMO

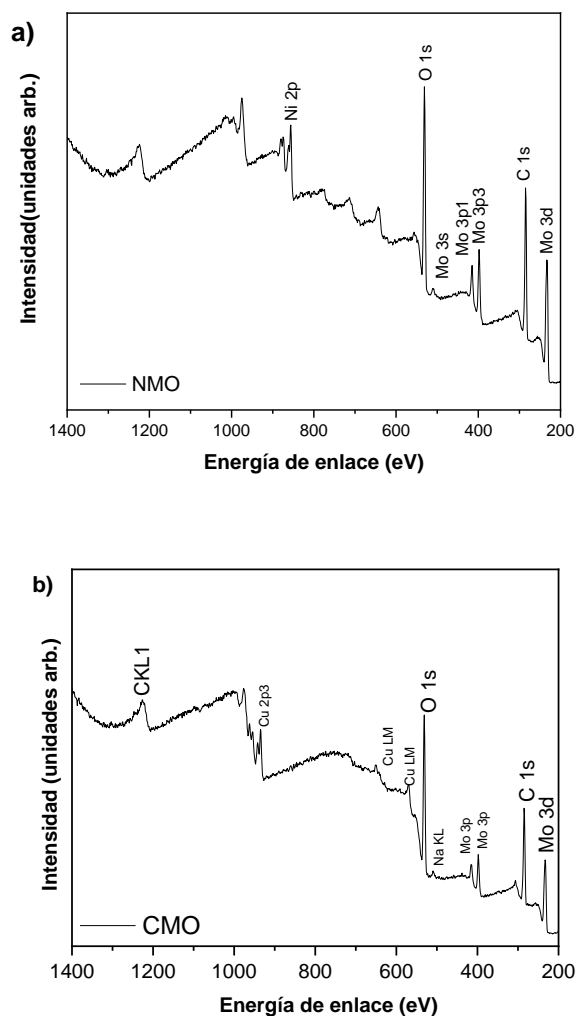
En la **Figura 70** se muestra el espectro de remisión de K-M obtenido de los materiales depositados sobre la fibra de vidrio GF1. El recubrimiento de NMO presentó un valor de 2.6 eV cercano al reportado en la literatura de 2.6 eV<sup>173,185</sup>, mientras que la muestra CMO exhibió un band gap de 2.8 eV. Estos resultados indican que estos materiales son activos en el rango de luz visible.



**Figura 70.** Espectro de K-M para los recubrimientos de los molibdatos depositados en GF1.

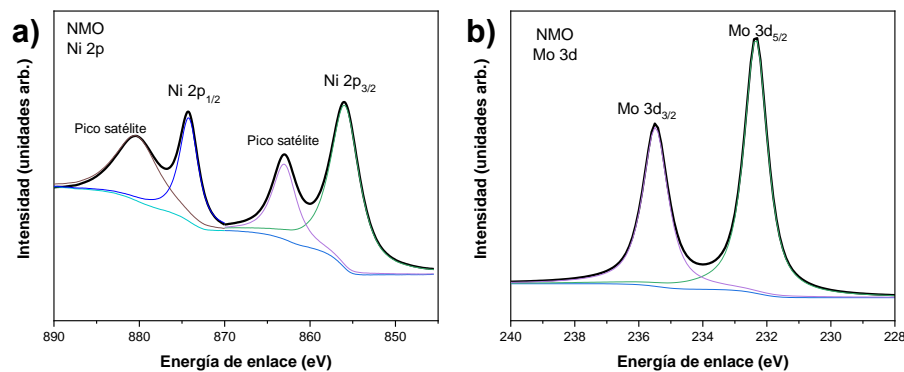
### 6.1.4. Caracterización XPS del recubrimiento NMO y CMO

La composición de la superficie de los recubrimientos NMO y CMO, así como los estados de valencia elemental se investigó mediante la técnica XPS. Los espectros *Survey* de los recubrimientos NMO y CMO se muestran en la **Figura 71**. La información elemental del recubrimiento NMO indicó la presencia de C, O, Mo, Ni y en el recubrimiento CMO los elementos C, O, Mo y Cu.



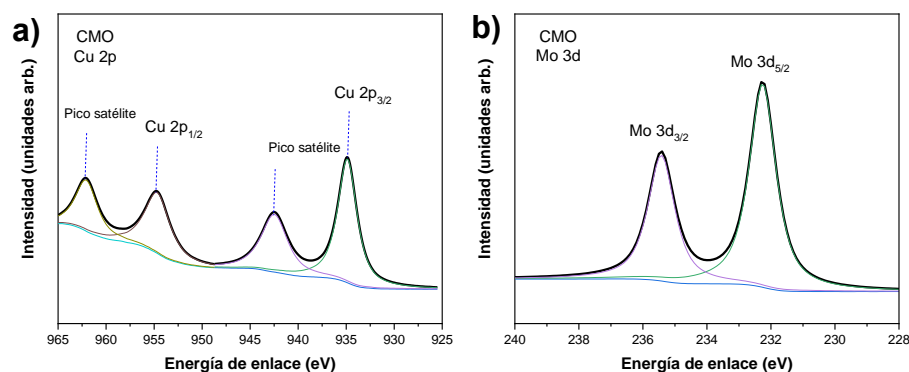
**Figura 71.** Espectro de XPS general (*Survey*) de los recubrimientos: a) NMO y b) CMO.

La **Figura 72** muestra los espectros deconvolucionados Ni 2p y Mo 3d del recubrimiento NMO. En el espectro Ni 2p fue posible la identificación de dos picos principales en 873.4 y 855.9 eV, que corresponden con los niveles Ni 2p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>1/2</sub> del Ni<sup>2+</sup>, respectivamente (**Figura 72a**). Además, en la **Figura 72b** se muestra el espectro deconvolucionado Mo 3d el cual presenta dos picos en 232.4 y 235.5 eV, que podrían asignarse a Mo 3d<sub>5/2</sub> y Mo 3d<sub>3/2</sub> respectivamente, característicos del Mo<sup>6+</sup> presente en el NiMoO<sub>4</sub> <sup>137</sup>.



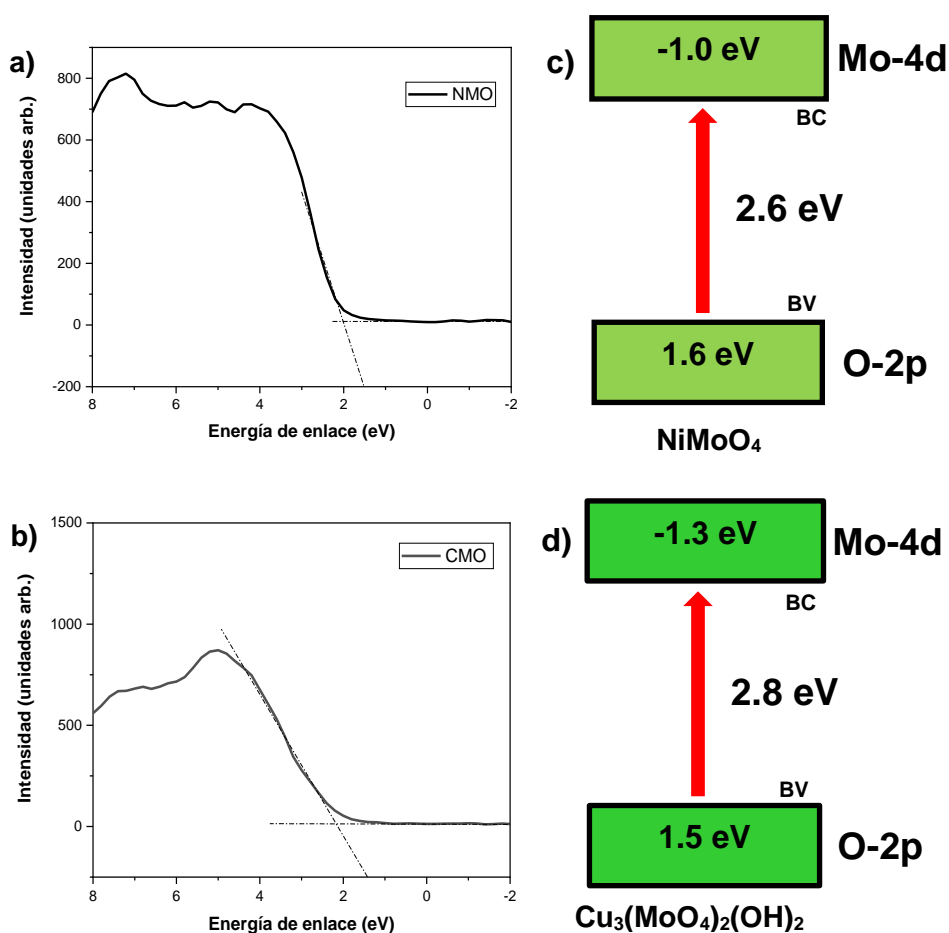
**Figura 72.** Espectros XPS del recubrimiento NMO: a) Ni 2p y b) Mo 3d.

A su vez, los espectros de Cu 2p y Mo 3d en el recubrimiento CMO fueron analizados. En la **Figura 73** se identificaron los dos niveles del Cu<sup>2+</sup> relacionados con Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub> en energías de enlace de 933.0 y 953.0 eV, así como sus respectivos satélites (**Figura 73a**). Estas señales coinciden con reportes previos en la literatura reportados para Cu<sup>2+</sup> <sup>311</sup>. Además, la **Figura 73b** muestra el espectro deconvolucionado Mo 3d, el cual muestra dos picos en 232.1 y 235.1 eV, que podrían asignarse con Mo 3d<sub>5/2</sub> y Mo 3d<sub>3/2</sub>. Ambas energías de enlace corresponden con Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> <sup>311</sup>.



**Figura 73.** Espectros XPS del recubrimiento CMO: a) Cu 2p y b) Mo 3d.

Además, se estimó el valor de la banda de valencia mediante espectroscopía XPS para elucidar el diagrama de bandas de los recubrimientos de referencia NMO y CMO. El potencial de la banda de valencia se obtuvo extrapolando linealmente el borde de baja energía de enlace que se cruza con el eje de la energía de enlace, como se muestra en la **Figura 74a-b**. El recubrimiento NMO presentó una banda de valencia (BV) de 1.6 eV y, por lo tanto, una banda de conducción (BC) de -1.0 eV (**Figura 74c**). Por otro lado, el recubrimiento CMO exhibió un potencial en la banda de valencia de 1.5 eV y una banda de conducción de -1.3 eV (**Figura 74d**). Los potenciales de las bandas de conducción de ambos molibdatos pueden favorecer termodinámicamente la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> en diferentes productos de valor agregado como combustibles solares <sup>312</sup>.

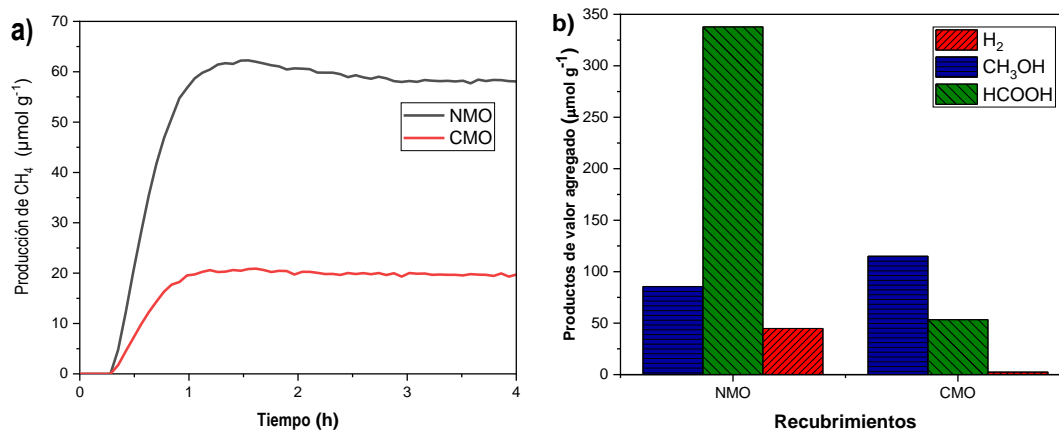


**Figura 74.** Espectro de bandas de valencia XPS: a) NMO, b) CMO y diagrama de bandas del c) NMO y d) CMO.

### 6.1.5. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> de NMO y CMO

Los recubrimientos NMO y CMO fueron evaluados en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase gas y líquida, cuyos resultados obtenidos se muestran en la **Figura 75**. En la **Figura 75a** se muestra la actividad fotocatalítica para la fotoconversión de CO<sub>2</sub> usando NMO y CMO en fase gas. A partir de estos resultados, se identificó al CH<sub>4</sub> como producto principal. La eficiencia obtenida con el recubrimiento NMO fue tres veces más (56  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) que la obtenida con el material CMO (18  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). Cabe mencionar que la evolución de CO y H<sub>2</sub> no fue posible de cuantificar dada la curva de calibración utilizada. Sin embargo, su presencia en el cromatograma fue mayor en comparación con las muestras de CuO estudiadas en capítulos anteriores.

Por otro lado, estos recubrimientos fueron evaluados para la reducción fotocatalítica en fase líquida. Los recubrimientos NMO y CMO presentaron actividad fotocatalítica para producir H<sub>2</sub>, HCOH, HCOOH y CH<sub>3</sub>OH después de 1 h bajo irradiación visible, como se muestra en la **Figura 75b**.



**Figura 75.** Producción de CH<sub>4</sub> a partir de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> utilizando los recubrimientos NMO y CMO bajo irradiación tipo solar en: a) fase gas y b) fase líquida.

Una vez obtenidos los recubrimientos de NiMoO<sub>4</sub> y Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (NMO y CMO) fueron decorados con óxidos simples, cuyos resultados se

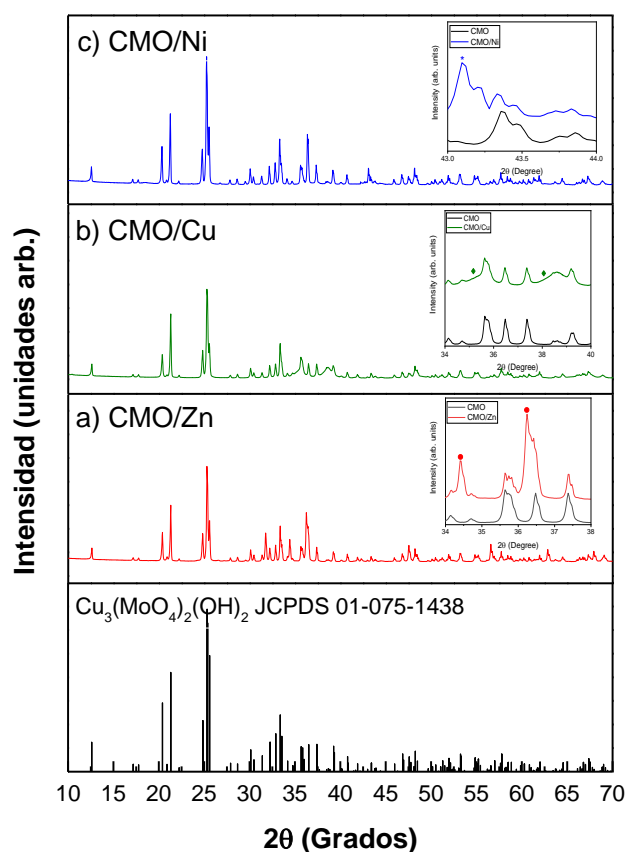
muestran en la siguiente sección. En la primera parte se mostrarán los resultados de la caracterización y evaluación fotocatalítica de los recubrimientos CMO decorados con óxidos simples. Las eficiencias obtenidas en fase gas fueron menores en comparación con los valores obtenidos al utilizar los recubrimientos de CuO y NiO, lo que puede atribuirse a la poca afinidad de estos materiales hacia el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, a diferencia de los óxidos de cobre, estos materiales presentaron una mayor estabilidad. Por otro lado, debido al bajo desempeño de los recubrimientos NMO/M, los resultados de su caracterización y evaluación fotocatalítica se muestran en el **Anexo 3**.

## **6.2. Caracterización de los recubrimientos CMO/M**

### **6.2.1. Difracción de rayos-X de los recubrimientos CMO/M**

Los recubrimientos de lindgrenita decorados con los óxidos simples CMO/M (M = Zn, Cu o Ni) se obtuvieron mediante un método *in-situ* hidrotermal asistido por microondas. La estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos se analizó mediante difracción de rayos X en polvo, como se muestra en la **Figura 76**. Los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de CMO/M permitieron la identificación de la fase monoclinica Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (**Figura 76**). Un análisis más detallado de los difractogramas obtenidos, evidenció la presencia de la fase hexagonal de ZnO en 34.43 y 36.25° (JCPDS 36-1451, **Figura 76a**), la fase monoclinica de CuO en 35.43 y 38.47° (JCPDS 45-0937, **Figura 76b**) y la fase monoclinica de NiO a 43.18° (JCPDS 01-089-7131, **Figura 76c**). Estas reflexiones se muestran en el *zoom* de la **Figura 76 a-c**. Todos los recubrimientos mostraron un tamaño cristalino en un rango de 45-64 nm.

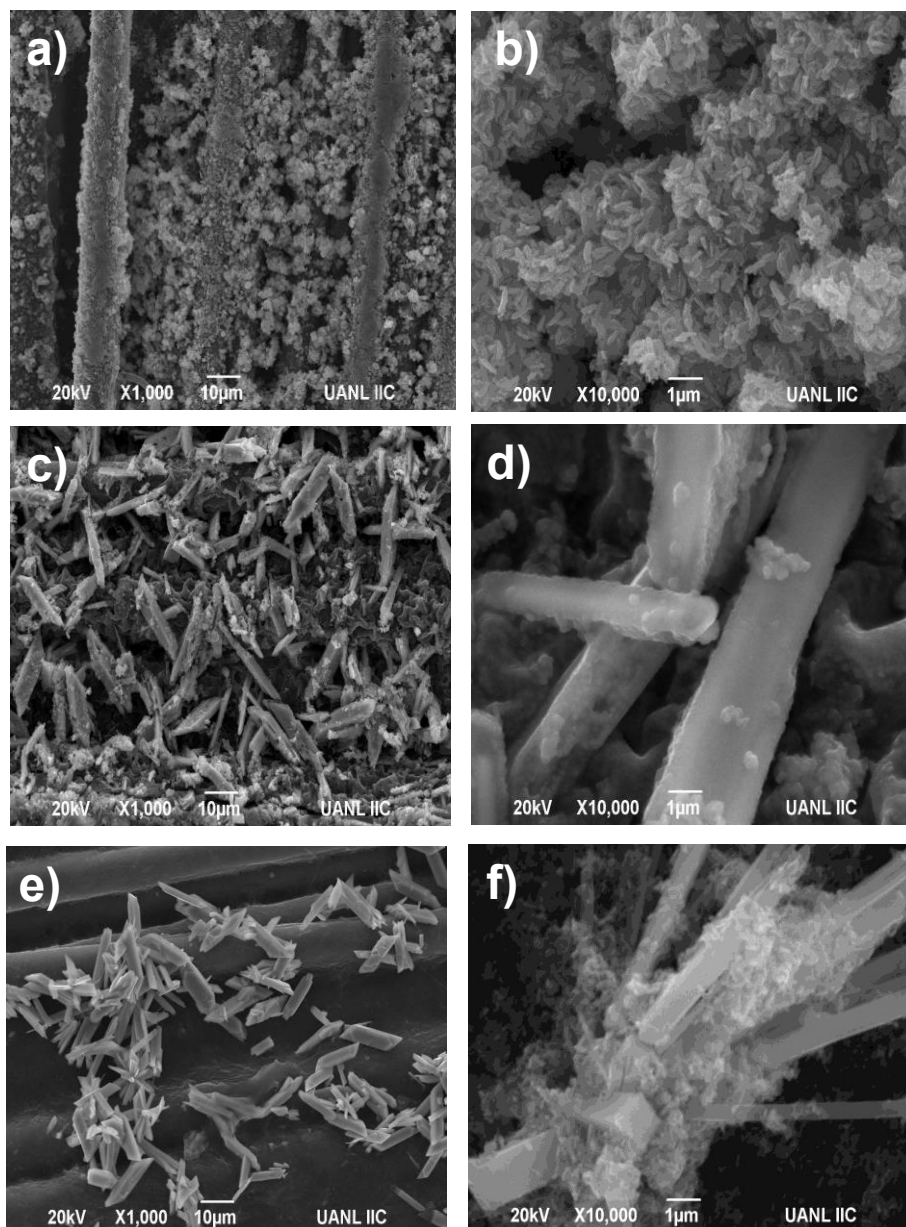




**Figura 76.** Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos a) CMO/Zn, b) CMO/Cu y c) CMO/Ni. *Zoom* comparativo de CMO vs CMO/M.

### 6.2.2. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos CMO/M

Las micrografías de los recubrimientos CMO/M decorados se muestran en la **Figura 77**. Los recubrimientos CMO/M mostraron una distribución homogénea con un tamaño de partícula menor que el recubrimiento CMO de referencia. La muestra CMO/Zn exhibió una morfología compuesta por partículas en forma de escamas de una longitud promedio de 540 nm (**Figura 77a, b**). Por otro lado, los recubrimientos CMO/Cu y CMO/Ni exhibieron una morfología de barras de diferentes longitudes. El tamaño de las barras en estas muestras fue de 810 nm de longitud y 75 nm de ancho para CMO/Cu (**Figura 77c, d**); mientras que, en la muestra CMO/Ni se observaron algunas barras más pequeñas de 500 nm de longitud y 32 nm de ancho (**Figura 77e, f**).

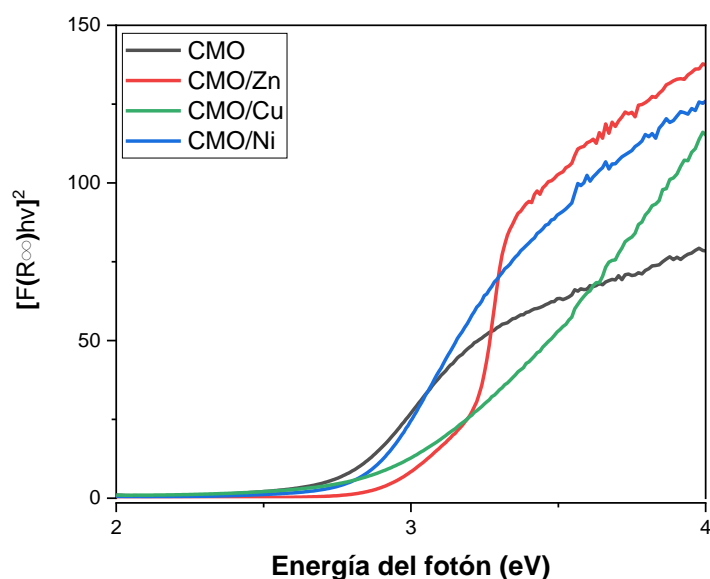


**Figura 77.** Imágenes MEB de los recubrimientos: a-b) CMO/Zn, c-d) CMO/Cu y e-f) CMO/Ni.

### 6.2.3. Espectroscopía UV-Visible de los recubrimientos CMO/M

En la **Figura 78** se muestran los espectros de reflectancia difusa convertidos con la función de remisión de K-M de las muestras CMO/M. Los recubrimientos CMO decorados con ZnO, NiO y CuO presentaron un ligero

desplazamiento del band gap de 2.8 del CMO hasta 2.7, 2.6 y 2.5 eV, respectivamente. Además, en los recubrimientos CMO/Ni y CMO/Cu se observó un segundo band gap alrededor de 2.4 y 1.5 eV, característicos de NiO y CuO, respectivamente. Estos resultados indicaron que los recubrimientos CMO/M obtenidos son adecuados para su activación con luz visible. Además, el recubrimiento CMO/Zn presentó un band gap adicional de 3.1 eV relacionado con la presencia de ZnO.

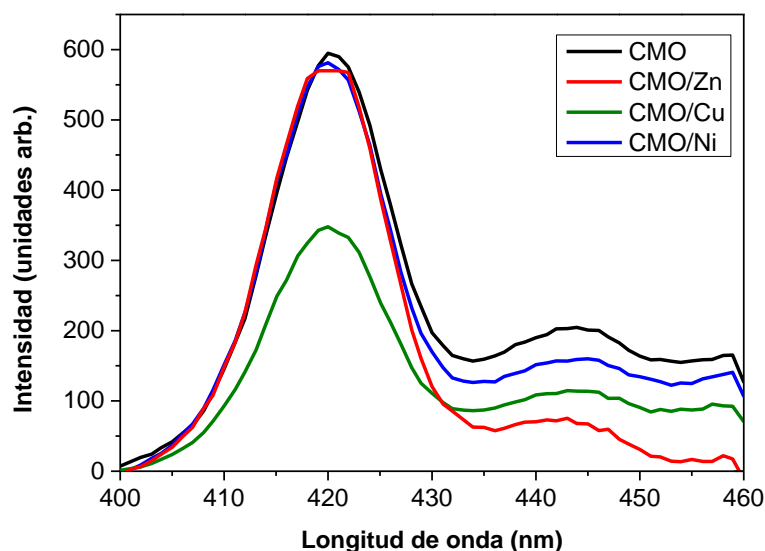


**Figura 78.** Espectro de K-M para los recubrimientos CMO/M.

#### 6.2.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia de recubrimientos CMO/M

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) se utilizó para caracterizar de manera cualitativa la eficiencia en la transferencia de cargas fotogeneradas de los recubrimientos  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  decorados con óxidos simples. Para este propósito, se obtuvieron los espectros PL de las muestras CMO/M a una longitud de onda de excitación de 300 nm (**Figura 79**). Se observó una banda de emisión en ~420 nm en los espectros, que podría estar relacionada con el band gap del

$\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ . El pico adicional observado a 443 nm podría atribuirse al mecanismo de transferencia de electrones que involucra el orbital O-2p y el orbital Mo-4d dentro de los iones complejos del molibdeno como se ha reportado en la literatura <sup>313</sup>. El recubrimiento CMO/Cu mostró una menor intensidad de emisión en el espectro de PL, lo que sugiere una menor tasa de recombinación en esta muestra. Este resultado podría estar asociado con la morfología que presentó en forma de barras, que exhibe una transferencia de carga más eficiente a través de un eje largo, promoviendo un flujo unidireccional de electrones en la estructura <sup>282</sup>.

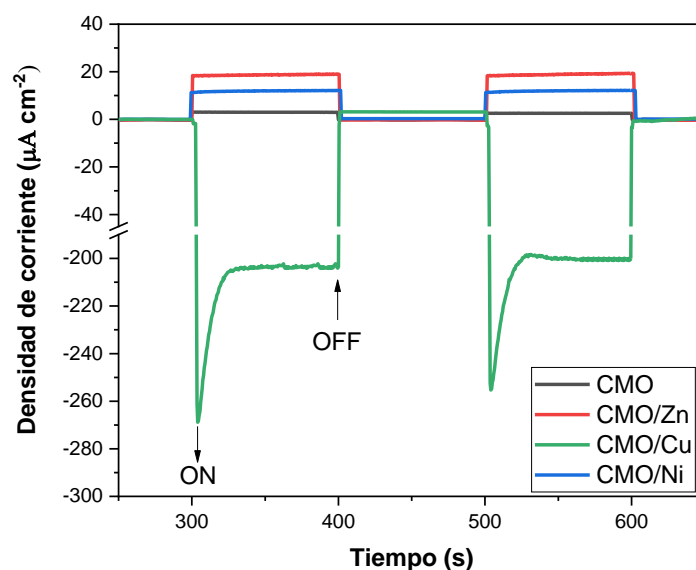


**Figura 79.** Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos CMO/M.

#### 6.2.5. Caracterización electroquímica de los recubrimientos CMO/M

Los recubrimientos CMO decorados con óxidos simples se caracterizaron mediante pruebas de cronoamperometría, cuyos resultados se muestran en la **Figura 80**. Todas las muestras mostraron una fotorespuesta considerable y presentaron estabilidad durante toda la prueba. El CMO presentó una respuesta

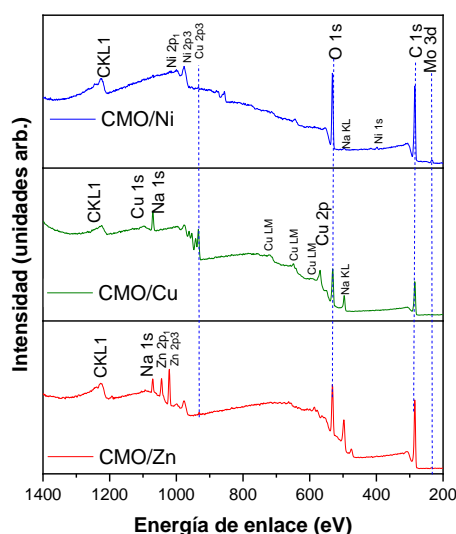
positiva, característica de un material de tipo n. De manera similar, las muestras de CMO/Zn y CMO/Ni exhibieron una respuesta de fotocorriente positiva, correspondiente con un material tipo n. Al mismo tiempo, la muestra CMO/Cu mostró una respuesta de fotocorriente más alta y fue el único material que mostró un comportamiento tipo p con una fotocorriente negativa. El material CMO/Cu mostró una fotocorriente más alta de  $250 \mu\text{A cm}^{-2}$  seguida de CMO/Zn ( $18 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), CMO/Ni ( $11 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) y CMO ( $2.9 \mu\text{A cm}^{-2}$ ). La densidad de corriente de electrones en la muestra de CMO/Cu podría atribuirse a la presencia de heteroestructura p-n que promueve una transferencia más eficiente entre el  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  (tipo n) y el CuO (tipo p), que favorece la transferencia de los electrones fotogenerados de la banda de conducción BC del  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  al BC del CuO, como se discutirá más adelante.



**Figura 80.** Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos CMO/M.

### 6.2.6. Caracterización XPS de los recubrimientos CMO/M

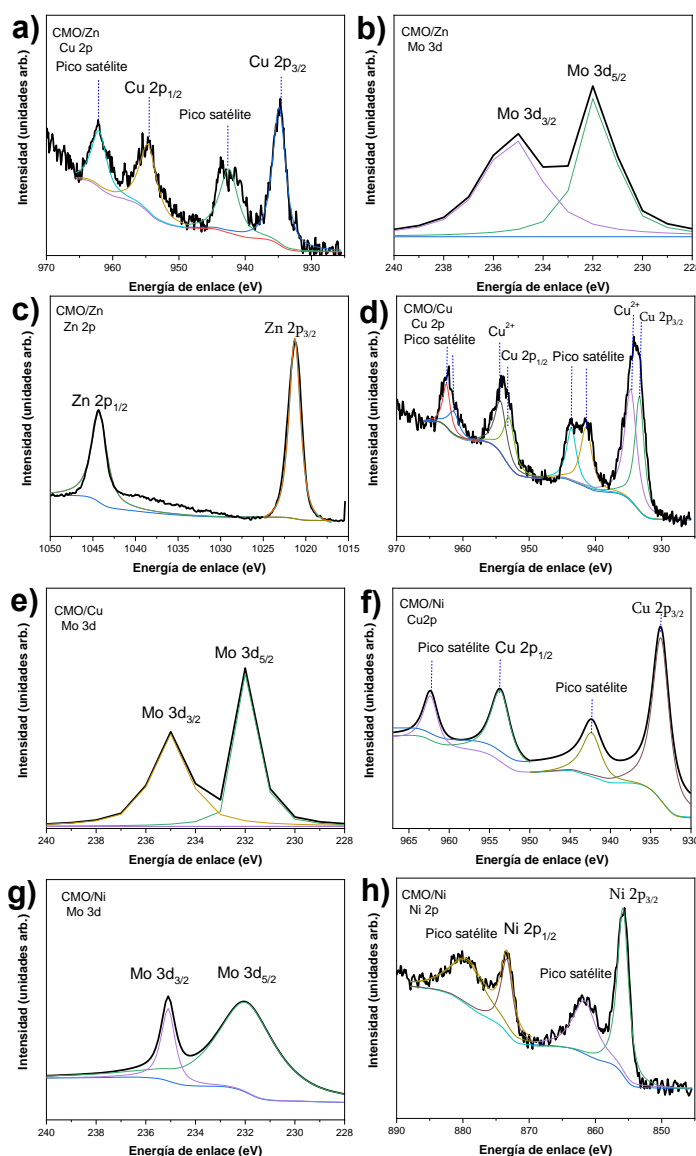
Se investigó la composición de la superficie de los recubrimientos y los estados de valencia elemental de los recubrimientos CMO y CMO/M. Los espectros *Survey* de los recubrimientos CMO y CMO/M se muestran en la **Figura 81**. La información elemental de los recubrimientos CMO/M indicó la presencia de C, O, Si, Na, Mo, Zn, Cu y Ni.



**Figura 81.** Espectro de XPS general (*Survey*) de los recubrimientos CMO y CMO/M.

Los espectros Cu 2p y Mo 3d de los recubrimientos CMO/M confirmaron que los recubrimientos decorados también presentaban la fase  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ . En general, la menor intensidad observada en los espectros de XPS en comparación con la referencia CMO, podría atribuirse a la buena dispersión de los óxidos simples en la superficie del recubrimiento (**Figura 82**). En el recubrimiento CMO/Zn, el espectro Zn 2p muestra dos picos a energías de enlace de 1044.4 y 1021.2 eV, los cuales pueden asignarse a los niveles de Zn 2p<sub>1/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub> de ZnO (**Figura 82c**)<sup>314</sup>. El espectro Cu 2p de CMO/Cu (**Figura 82d**) mostró dos picos característicos de los niveles del Cu<sup>2+</sup> y sus respectivos satélites (Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub>) con una energía de enlace de 934.6, 954.6, 962.0

y 962.5 eV para CMO/Cu <sup>216</sup>. Esta señal está relacionada con la presencia de CuO en la superficie de CMO/Cu. El espectro de Ni 2p en la **Figura 82h** muestra los dos picos principales ubicados en 855.5 y 873.3-861.7 eV con sus respectivos picos satélite. Además, los picos situados en 861.7 y 879.6 eV se atribuyeron a los niveles de órbita de giro Ni 2p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>1/2</sub> de NiO <sup>315</sup>. Estos resultados corroboran la presencia de decoraciones de óxidos simples en los recubrimientos de Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> y confirman que no se presentó un dopaje en el material base.

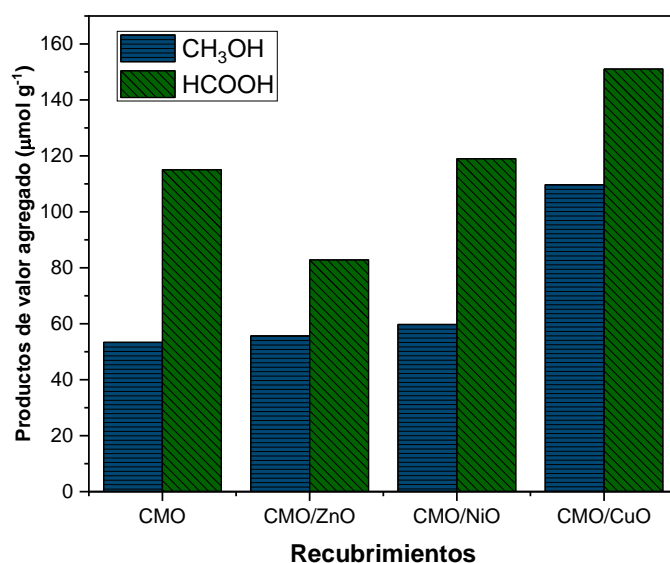


**Figura 82.** Espectros XPS de los recubrimientos CMO/M: a-c) CMO/Zn, d-e) CMO/Cu y f-h) CMO/Ni.

### 6.3. Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase líquida usando los recubrimientos CMO/M

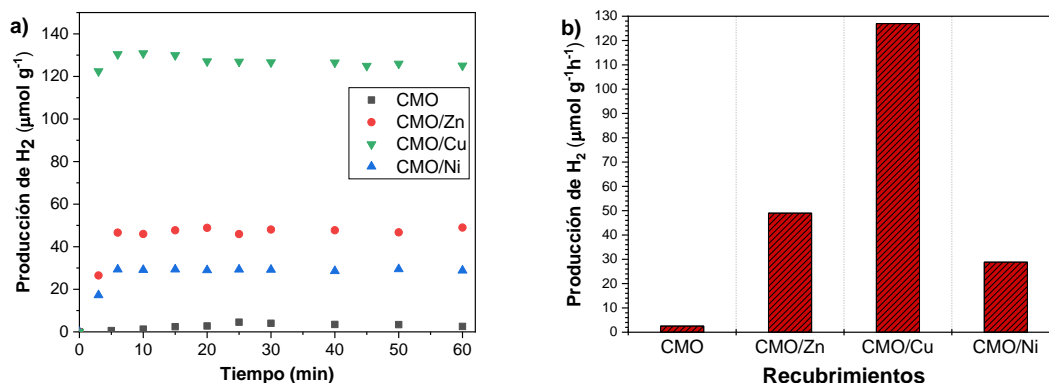
Los productos de valor agregado obtenidos a partir de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> se muestran en la **Figura 83**. Todos los recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica para producir HCOH, HCOOH y CH<sub>3</sub>OH después de 1 h bajo irradiación con luz visible. La mayor producción de HCOOH se obtuvo con el recubrimiento CMO/Cu, cuya producción fue de alrededor de 155  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , seguida de CMO/Ni (118  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) y CMO/Zn (82  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). Además, fue posible cuantificar la producción de CH<sub>3</sub>OH usando los recubrimientos CMO/Cu (109  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), CMO/Ni (60  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), CMO/Zn (55  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) y CMO (53  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). También, se identificaron trazas de HCOH en la fase líquida ( $<0.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ ). El recubrimiento CMO/Cu presentó el mejor desempeño para la generación de productos de valor agregado lo que podría atribuirse a la presencia del CuO, que proporciona suficientes H<sup>+</sup> para la reducción de CO<sub>2</sub> debido a su naturaleza tipo p. Es importante mencionar que el recubrimiento de Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> decorado con CuO mostró una producción tres veces mayor para la producción HCOOH y CH<sub>3</sub>OH en comparación con CMO referencia. Además, la mayor producción de productos de valor agregado obtenidos por CMO/Cu podría estar asociada con la mayor afinidad por el CO<sub>2</sub> del CuO, como se detalló en las secciones anteriores.





**Figura 83.** Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a productos de valor agregado utilizando los recubrimientos CMO/M después de 1 h de irradiación visible.

Adicionalmente estos recubrimientos fueron evaluados para la evolución fotocatalítica de hidrógeno, cuyos resultados se muestran en la **Figura 84**. Estos experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales sin inyectar CO<sub>2</sub>. El CMO exhibió una baja actividad para la producción de H<sub>2</sub> (2.5 μmol g<sup>-1</sup>), como se muestra en la **Figura 84a**. Sin embargo, luego de la decoración con óxidos simples, se observó un aumento considerable en la producción de H<sub>2</sub> en las muestras CMO/M (**Figura 84b**). El mejor resultado para la producción de H<sub>2</sub> se obtuvo con el recubrimiento CMO/Cu, que fue hasta 50 veces mayor (127 μmol g<sup>-1</sup>) que la muestra de referencia CMO. Este resultado podría atribuirse a una transferencia de carga más eficiente en este recubrimiento que presenta una heteroestructura tipo p-n.



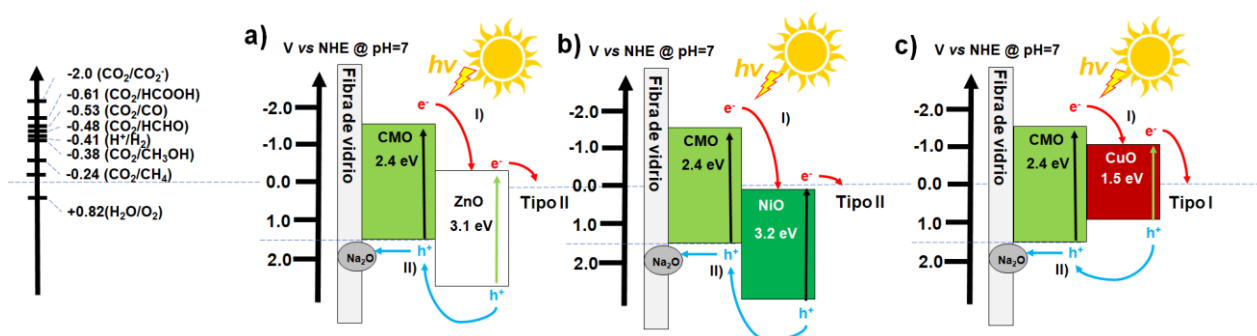
**Figura 84.** a) Evolución de H<sub>2</sub> a diferentes tiempos y b) Producción de H<sub>2</sub> obtenida después de 1 h usando los recubrimientos CMO/M.

#### 6.4. Mecanismo fotocatalítico propuesto para los recubrimientos CMO/M

Para elucidar el mecanismo fotocatalítico en cada heteroestructura, se construyeron diagramas de bandas para cada recubrimiento de CMO/M. De acuerdo con el potencial de banda de conducción de cada material, se identificaron dos tipos de heteroestructuras: i) tipo I en CMO/Cu y ii) tipo II para CMO/Zn y CMO/Ni, como se muestra en la **Figura 85**. En todos los casos, el potencial de la banda de conducción (BC) del CMO fue más negativo que la BC de los óxidos simples. Por lo tanto, después de la activación fotocatalítica, los electrones en el BC de CMO se transfieren al BC de los óxidos simples (ZnO, NiO y CuO), como se muestra en la **Figura 85 I**. Por otro lado, los huecos generados en la banda de valencia (BV) de los óxidos simples se transfieren a la BC del CMO debido a la diferencia en las posiciones de los diagramas de banda. Este efecto inhibe la recombinación del par fotogenerado, potenciando la separación de cargas y, por tanto, la actividad fotocatalítica (**Figura 85**). En las muestras CMO/Zn y CMO/Ni, el comportamiento tipo p de ZnO y NiO puede actuar como secuestradores de huecos fotogenerados (**Figura 85a y b**), retrasando la recombinación de cargas. Por otro lado, en el recubrimiento CMO/Cu ocurre un mecanismo diferente. Dado que el intervalo de bandas del

CMO/Cu (2.5 eV) es más pequeño que el CMO, la disposición de bandas favoreció la formación de una heteroestructura tipo I (p-n). La formación de esta heterounión acelera la transferencia de electrones desde la banda de conducción (BC) de CMO a la BC del CuO, así como la transferencia de huecos desde la banda de valencia (BV) de CuO a la BV de CMO, como se muestra en la **Figura 85c**. La transferencia de carga más eficiente en esta muestra también fue evidenciada por los resultados obtenidos por PL y caracterización cronoamperométrica. Además, su band gap más bajo conlleva a una mayor absorción de luz y, por lo tanto, a una alta actividad fotocatalítica.

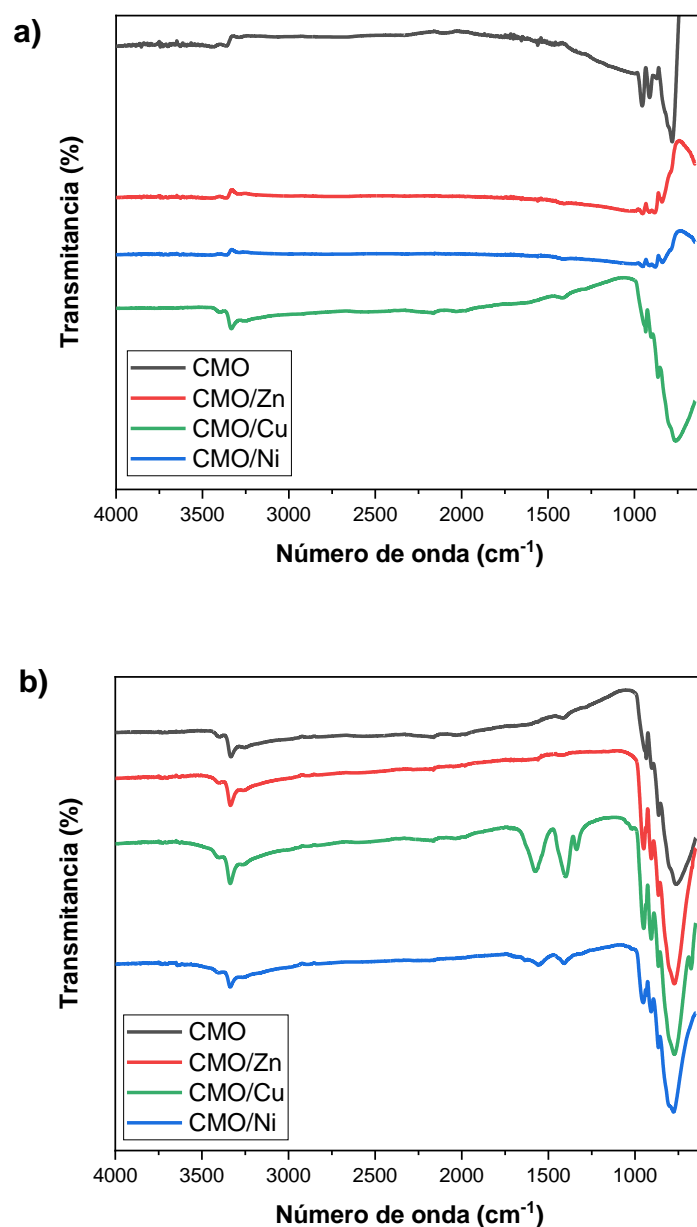
Todas las heteroestructuras fueron depositadas sobre fibra de vidrio, el cual ha demostrado ser una opción eficaz como sustrato como se demostró en el **capítulo 4**. Esto está relacionado con su composición química, la cual presenta, SiO<sub>2</sub>, CaO y Na<sub>2</sub>O, así como sus propiedades físicas que favorecen una mayor eficiencia en la transferencia de masa. Principalmente, la presencia de Na<sub>2</sub>O podría actuar como un secuestrador de huecos evitando la reoxidación de los productos de reacción y contribuyendo a la adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie para promover su posterior reducción fotocatalítica. El efecto del Na<sub>2</sub>O como secuestrador de huecos se ilustra en la **Figura 85 II**.



**Figura 85.** Diagrama esquemático de las bandas de energía de: a) CMO/Zn, b) CMO/Ni y c) CMO/Cu.

## 6.5. Estabilidad y afinidad por el CO<sub>2</sub> de los recubrimientos CMO/M

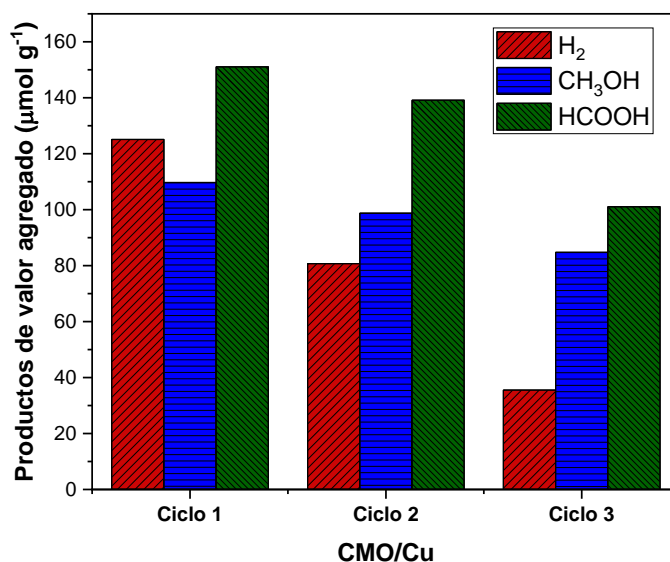
La superficie de los recubrimientos CMO/M se analizó antes y después de los ensayos fotocatalíticos para la reducción de CO<sub>2</sub> mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Los espectros obtenidos para los recubrimientos se muestran en la **Figura 86**. Los espectros FTIR del material referencia (CMO) exhibieron una banda de absorción alrededor de 3340 cm<sup>-1</sup>, la cual puede atribuirse a la vibración del O-H en el Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Las bandas adicionales ubicadas entre 960 y 800 cm<sup>-1</sup> podrían estar relacionadas con la vibración del enlace Mo=O presente en el MoO<sub>4</sub><sup>316,317</sup>. Otras bandas situadas entre 700 y 900 cm<sup>-1</sup>, están asociadas con los modos de flexión del enlace Cu-OH (**Figura 86a**)<sup>165,318</sup>. La **Figura 86b** muestra los espectros FTIR de los recubrimientos CMO/M después de su aplicación fotocatalítica. Fue posible observar un aumento de la intensidad de las bandas de vibración del enlace O-H en 3340 y 1660-1650 cm<sup>-1</sup>, que están relacionadas con los modos vibratorios de flexión y estiramiento simétrico del agua absorbida y los grupos hidroxilo<sup>318,319</sup>. Los recubrimientos CMO/Cu y CMO/Ni presentaron una serie de bandas en 1560 y 1410 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con los modos vibracionales simétricos del O-C-O. Estas especies pueden asignarse con especies carbonatadas monodentadas con coordinación lineal<sup>127,229</sup>. Además, se identificaron los enlaces de carbonatos bidentados en 1340 y 1020 cm<sup>-1</sup>, sin embargo se presentaron con una menor intensidad que los enlaces monodentados<sup>33</sup>. Estas especies mono y bidentadas son características de los precursores intermediarios de los productos de valor agregado. Por lo que, se confirmó la afinidad hacia el CO<sub>2</sub> en los recubrimientos CMO/Cu y CMO/Ni. Para llevar a cabo la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, se requieren materiales con afinidad por la molécula de CO<sub>2</sub>, lo que se refleja directamente en una producción más eficiente de combustibles solares.



**Figura 86.** Espectros FTIR de los recubrimientos CMO/M a) antes y b) después de realizar las pruebas fotocatalíticas de reducción de CO<sub>2</sub>.

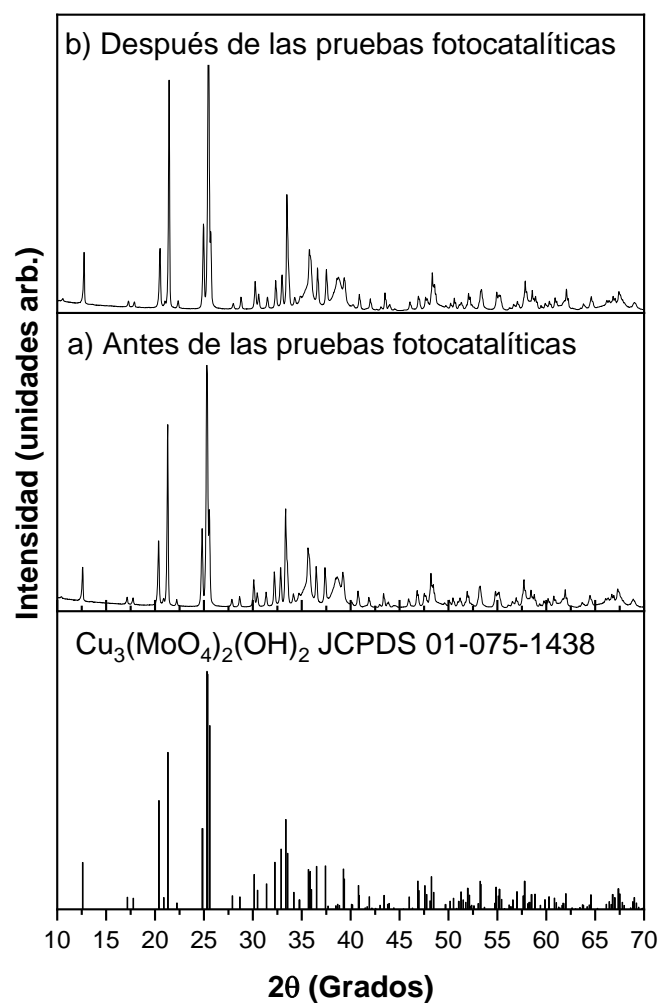
El recubrimiento CMO/Cu con el mejor desempeño para la producción de productos de valor agregado fue seleccionado para estudiar su estabilidad en el rendimiento después de tres ciclos de evaluación fotocatalítica. Después de tres ciclos de evaluación, el recubrimiento CMO/Cu siguió presentando actividad para la producción de productos de valor agregado (**Figura 87**). El ligero decaimiento

podría atribuirse a la carbonatación parcial y la formación de hidróxidos en los decorados del CMO. Esto sugiere que parte del CuO en el decorado, podría convertirse a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{CuCO}_3$ . También, la presencia de grupos O-H y especies de carbonato podría reducir parcialmente la activación del fotocatalizador <sup>71</sup>.



**Figura 87.** Estabilidad del recubrimiento de CMO/Cu después de tres ciclos de evaluación fotocatalítica bajo irradiación visible.

Adicionalmente, la muestra CMO/Cu se caracterizó por DRX para investigar su estabilidad química antes y después de su evaluación fotocatalítica (**Figura 88**). La fase  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  se mantuvo estable durante estas evaluaciones. No se observó la presencia de fases adicionales como  $\text{CuCO}_3$ , al nivel de resolución de esta técnica, lo que confirma la estabilidad de los recubrimientos de  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2/\text{CuO}$ .



**Figura 88.** Patrones de difracción de rayos X del CMO/Cu a) antes y b) después de los 3 ciclos consecutivos de evaluación fotocatalítica.

## 6.6. Conclusiones particulares los recubrimientos CMO/M

- Se logró obtener recubrimientos homogéneos y cristalinos de las fases  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  sobre fibra de vidrio por la síntesis hidrotermal asistida por microondas con morfología de barras.
- Los recubrimientos de molibdatos de níquel y cobre exhibieron actividad fotocatalítica para la producción de  $\text{H}_2$  ( $85 \mu\text{mol g}^{-1}$ ),  $\text{CH}_4$  ( $56 \mu\text{mol g}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $44 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) y  $\text{HCOOH}$  ( $337 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) bajo irradiación visible.
- Los recubrimientos  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  fueron decorados con  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{NiO}$  por el método hidrotermal asistido microondas. Lo que promovió una separación de cargas más eficiente y mejoró la absorción de luz, resultó en un incremento de la producción de productos de valor agregado. La actividad para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  siguió la tendencia:  $\text{CMO/Cu} > \text{CMO/Ni} > \text{CMO/Zn} > \text{CMO}$ .
- El mejor desempeño fotocatalítico fue obtenido utilizando  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  decorado con  $\text{CuO}$ , cuyo resultado fue asociado con la formación de una heteroestructura tipo-I entre los componentes, una separación de cargas más eficiente en las barras 2D y la acumulación de suficientes electrones para la reducción de  $\text{CO}_2$  para la producción de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{HCOOH}$  en fase líquida; mientras que  $\text{H}_2$  fue detectado en la fase gas.
- El uso de  $\text{CuO}$  sobre las barras de  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  incremento el doble la actividad fotocatalítica para la producción de productos de valor agregado y combustibles solares. Esto se atribuyó a la buena afinidad hacia la molécula del  $\text{CO}_2$  y una eficiente transferencia de cargas fotogeneradas.



- El recubrimiento CMO/Cu con el mejor desempeño para la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> siguió presentando actividad después de tres ciclos consecutivos de evaluación.

## Capítulo 7. Conclusiones generales

- En este trabajo de investigación se logró la obtención de polvos y recubrimientos de óxidos simples ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $x=1$  y  $2$ ,  $\text{NiO/Ni}_2\text{O}_3$ ) y binarios ( $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ ) sobre sustratos flexibles por el método *in-situ* hidrotermal asistido con microondas sin tratamientos térmicos posteriores.
- Todos los materiales obtenidos exhibieron actividad para la conversión fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a combustibles solares ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y compuestos de valor agregado ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOH}$  y  $\text{CO}$ ) al ser activados con irradiación visible.
- Se logró identificar la etapa de adsorción de  $\text{CO}_2$  como un paso limitante del proceso CCPC. En particular, los materiales de  $\text{CuO}$  presentaron la mayor afinidad hacia la molécula de  $\text{CO}_2$ , lo cual fue evidenciado mediante la identificación de especies carbonatadas mono y bidentadas adsorbidas en su superficie.
- Los polvos de óxidos de cobre presentaron las características fisicoquímicas necesarias para adsorber y convertir fotocatalíticamente el  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{CH}_4$ . Esto se atribuyó a una morfología en forma de barras con un alto contenido de vacancias de oxígeno, que actuaron como sitios activos para la reacción.
- Los óxidos de cobre fueron inmovilizados en sustratos flexibles de fibra de vidrio y evaluados en la formación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a partir de la reducción de  $\text{CO}_2$ . La eficiencia de los recubrimientos en el proceso CCPC fue correlacionada con una mayor dispersión de  $\text{CuO}$ , la presencia de una

heteroestructura CuO/Cu<sub>2</sub>O con una morfología de barras y la composición química de los sustratos.

- La estrategia de migrar de polvos a recubrimientos de CuO permitió incrementar hasta 50 veces su eficiencia en la captura de CO<sub>2</sub> y en 10 veces la producción de CH<sub>3</sub>OH en comparación con los polvos del mismo material.
- Los recubrimientos homogéneos de NiMoO<sub>4</sub> y Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> exhibieron actividad fotocatalítica para la producción de combustibles solares (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>) y productos de valor agregado (HCOOH y HCOH) en fase líquida y gaseosa bajo irradiación visible. El comportamiento de estos recubrimientos fue más estable que los óxidos simples. Sin embargo, los molibdatos sintetizados no presentaron afinidad por el CO<sub>2</sub>.
- Los recubrimientos de Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> fueron decorados con óxidos simples (ZnO, CuO y NiO) para incrementar la afinidad por el CO<sub>2</sub>. El mejor resultado fue obtenido con el sistema Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>/CuO que incrementó dos veces la actividad fotocatalítica del material base para la producción de CH<sub>3</sub>OH y hasta 50 veces la producción de H<sub>2</sub>. Esto se atribuyó a la formación de una heteroestructura tipo-I, una mayor afinidad hacia la molécula del CO<sub>2</sub> y una eficiente transferencia de las cargas fotogeneradas.
- En resumen, los recubrimientos de CuO/Cu<sub>2</sub>O presentaron los mejores resultados para la captura y conversión fotocatalítica de CO<sub>2</sub>. Las eficiencias obtenidas para la generación de los diferentes productos fueron competitivas y superiores con reportes previos en la literatura. Colocando a los materiales propuestos como buenos candidatos para continuar su estudio, con la finalidad de buscar su aplicación en sistemas continuos y a mayores escalas.

## 8. Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se sugieren los siguientes puntos para continuar su investigación y desarrollo:

- Modificar el sistema de reacción para la producción de hidrógeno y reducción de CO<sub>2</sub> de uno tipo batch a uno de flujo continuo; esto para monitorear correctamente la estabilidad de los catalizadores y su producción a través del tiempo.
- Implementar dos detectores (TCD y FID) en los métodos cromatográficos para cuantificar los productos de reducción de CO<sub>2</sub> en una sola corrida.
- Adaptar el sistema para poder realizar pruebas fotocatalíticas con luz solar.
- Modificar el sistema de reducción de CO<sub>2</sub> con una tercera válvula para poder realizar vacío y purgar el sistema antes de realizar las pruebas fotocatalíticas. Para este propósito, se recomienda acoplar una bomba de vacío.
- En cuanto a los materiales, se recomienda incrementar el área efectiva de contacto para que las producciones sean mayores.

## 9. Productos generados

El trabajo desarrollado generó dos artículos científicos los cuales se encuentran publicados en las revistas *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* y *Journal Materials Science: Materials in electronics*.

1. M.A. Ávila-López, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, *CO<sub>2</sub> adsorption and its visible-light-driven reduction using CuO synthesized by an eco-friendly sonochemical method*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 382 (2019). doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111933.
  2. M.A. Ávila-López, E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, *CuO coatings on glass fibers : a hybrid material for - CO<sub>2</sub> adsorption and photocatalytic reduction to solar fuels*. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2020). doi:10.1007/s10854-020-03955-x
- Se presentó el póster: **“CuO coatings on fiber glass mesh for combined CO<sub>2</sub> capture and its photocatalytic conversion to solar fuels”** en el congreso *Energy storage conversion* el día 12 de marzo del 2020 en el CIIDIT, UANL.
  - Se presentó el póster: **"Synthesis of 1D architectures of copper oxides to produce renewable fuels of zero and low carbon content through the photocatalytic decomposition of H<sub>2</sub>O and the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>"** en el congreso *XIII International Conference on Surfaces Materials and Vacuum* el día 20 de octubre del 2020 en el CIMAV, Monterrey. Folio 159.
  - Se impartió una ponencia oral titulada: **“CuO coatings on fiber glass mesh for combined CO<sub>2</sub> capture and its photocatalytic conversion to solar fuels”** en el congreso *XIII International Conference on Surfaces Materials and Vacuum* el día 21 de octubre del 2020 en el CIMAV, Monterrey. Folio 160.

- Se realizó una estancia de investigación en el *Research Centre for Carbon Solutions* (RCCS) en la Universidad Heriot Watt, en Edimburgo Escocia, Reino Unido del 1 de julio al 1 de noviembre del 2019.
- Se enviaron 3 manuscritos, de los cuales 1 se encuentra en revisión, en la revista *ACS Journal of Energy & Fuels* y 2 más están por enviarse.
- Dos manuscritos más relacionados con los resultados obtenidos de los molibdatos de cobre y níquel, se encuentran en proceso de escritura.

## 10. Bibliografía

1. Bradshaw, J. *et al.* Sources of CO<sub>2</sub>. in *Carbon dioxide capture and storage* (eds. Metz, B., Davidson, O., Heleen, de C., Loos, M. & Meyer, L.) 75–104 (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2009).
2. Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. & Borgna, A. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ. Sci.* **4**, 42–55 (2011).
3. Wang, Y., Zhao, L., Otto, A., Robinius, M. & Stolten, D. A Review of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Technologies from Coal-fired Power Plants. *Energy Procedia* **114**, 650–665 (2017).
4. Keeling, C. D. The Keeling Curve. *UC San Diego* 1 (2018). Available at: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2018/05/02/carbon-dioxide-in-the-atmosphere-hits-record-high-monthly-average/>. (Accessed: 23rd July 2018)
5. Global Carbón Proyect. Global carbon Atlas. *CO<sub>2</sub> Emissions* 1–9 (2018). Available at: <http://www.globalcarbonatlas.org/es/content/welcome-carbon-atlas>. (Accessed: 9th April 2020)
6. IPCC. *Informe especial sobre los impactos de un calentamiento global de 1.5°C y las sendas de emisión relacionadas. español. Intergovernmental Panel on Climate Change* (2019).
7. Stocker, T. F. *et al.* Cambio climático 2013. Bases físicas. ontribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. *Cambio Climático 2013: Bases Físicas. C 27* (2013). doi:10.1256/004316502320517344
8. Balbus, J. *et al.* The impacts of climate change of human health in the United States. *U.S. Global Change Research Program.* 25–42 (2016). doi:<http://dx.doi.org/10.7930/J0VX0DFW>
9. Benavides Ballesteros, H. O. & León Aristizabal, G. E. *Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático.* (2007).
10. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero. *nstituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat)* Available at: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>. (Accessed: 28th November 2018)

11. SEMARNAT. Compromisos de México ante el cambio climático. 20/11/2017 Available at: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/compromisos-de-mexico-ante-el-cambio-climatico>. (Accessed: 25th November 2018)
12. Beltrán, L. *et al.* *Atlas de almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> México*. (Gobierno Federal, SENER, CFE, 2012).
13. Albo, J. *et al.* *Usos del CO<sub>2</sub>: un camino hacia la sostenibilidad*. (2013).
14. Liu, L., Zhao, C., Xu, J. & Li, Y. Integrated CO<sub>2</sub> capture and photocatalytic conversion by a hybrid adsorbent/photocatalyst material. *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 489–499 (2015).
15. Bushuyev, O. S. *et al.* What Should We Make with CO<sub>2</sub> and How Can We Make It? *Joule* **2**, 825–832 (2018).
16. International Energy Agency. *CO<sub>2</sub> Capture and Storage: A key carbon abatement option*. (IEA, 2008).
17. Rezazadeh, F., Gale, W. F. G., Akram, M., Hughes, K. J. & Pourkashanian, M. Performance evaluation and optimisation of post combustion CO<sub>2</sub> capture processes for natural gas applications at pilot scale via a verified rate-based model. *Int. J. Greenh. Gas Control* **53**, 243–253 (2016).
18. Kazi, S. S., Aranda, A., Meyer, J. & Mastin, J. High performance CaO-based sorbents for pre- And postcombustion CO<sub>2</sub> capture at high temperature. *Energy Procedia* **63**, 2207–2215 (2014).
19. Plaza, M. G., García, S., Rubiera, F., Pis, J. J. & Pevida, C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies. *Chem. Eng. J.* **163**, 41–47 (2010).
20. Younas, M., Sohail, M., Leong, L. K., Bashir, M. J. K. & Sumathi, S. Feasibility of CO<sub>2</sub> adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**, 2533–2533 (2016).
21. Bolis, V. Fundamentals in Adsorption at the Solid–Gas Interface. in *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* (ed. Auroux, A.) 3–25 (Springer Series in Materials Science, 2013).
22. Chiang, Y. C. & Juang, R.-S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **71**, 214–234 (2017).
23. Mosqueda, H. A., Vazquez, C., Bosch, P. & Pfeiffer, H. Chemical sorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) on lithium oxide (Li<sub>2</sub>O). *Chem. Mater.* **18**, 2307–2310 (2006).
24. Lee, K. B., Beaver, M. G., Caram, H. S. & Sircar, S. Chemisorption of Carbon



- Dioxide on Sodium Oxide Promoted Alumina. *AIChE Wiley Intersci.* **53**, 2824–2831 (2007).
25. Gutiérrez-Bonilla, E., Granados-Correa, F., Sánchez-Mendieta, V. & Morales-Luckie, R. A. MgO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance. *J. Environ. Sci.* **57**, 418–428 (2017).
  26. Kwon, S., Lee, S. G., Chung, E. & Lee, W. R. CO<sub>2</sub> adsorption on H<sub>2</sub>O- saturated BaO (100) and induced barium surface dissociation. *Bull. Korean Chem. Soc.* **36**, 11–16 (2015).
  27. Dou, B., Song, Y., Liu, Y. & Feng, C. High temperature CO<sub>2</sub> capture using calcium oxide sorbent in a fixed-bed reactor. *J. Hazard. Mater.* **183**, 759–765 (2010).
  28. Skoufa, Z., Antzara, A., Heracleous, E. & Lemonidou, A. A. Evaluating the activity and stability of CaO-based sorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture in fixed-bed reactor experiments. *Energy Procedia* **86**, 171–180 (2016).
  29. Songolzadeh, M., Soleimani, M., Ravanchi, M. T. & Songolzadeh, R. Carbon dioxide separation from flue gases: A technological, review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. *Sci. World J.* **2014**, 1–34 (2014).
  30. Maroño, M. & Torreiro, Y. *Estudios de captura CO<sub>2</sub> a escala de Laboratorio y selección del adsorbente más prometedor. Informes Tecnicos Ciemat* (CIEMAT, 2012).
  31. Isahak, W. N. R. W. *et al.* Adsorption-desorption of CO<sub>2</sub> on different type of copper oxides surfaces: Physical and chemical attractions studies. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2**, 8–15 (2013).
  32. Huang, L. *et al.* Synthesis of LiAl<sub>2</sub>-layered double hydroxides for CO<sub>2</sub> capture over a wide temperature range. *J. Mater. Chem. A* **2**, 18454–18462 (2014).
  33. Hakim, A. *et al.* Studies on CO<sub>2</sub> Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 7888–7897 (2016).
  34. Slostowski, C. *et al.* CeO<sub>2</sub> nanopowders as solid sorbents for efficient CO<sub>2</sub> capture/release processes. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **20**, 52–58 (2017).
  35. Thompson, W. A., Perier, C. & Maroto-valer, M. M. Systematic study of sol-gel parameters on TiO<sub>2</sub> coating for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Appl. Catal. B Environ.* **238**, 136–146 (2018).
  36. Boruban, C. & Esenturk, E. N. Activated carbon-supported CuO nanoparticles: a hybrid material for carbon dioxide adsorption. *J. Nanoparticle Res.* **20**, 59 (1–9) (2018).

37. Marliza, T. S. *et al.* CO<sub>2</sub> capture on NiO supported imidazolium-based ionic liquid. *1st UKM-ISESCO-COMSATS Int. Work. Nanotechnol. Young Sci.* **020008**, 020008 (2017).
38. Li, M., Huang, K., Schott, J. A., Wu, Z. & Dai, S. Effect of metal oxides modification on CO<sub>2</sub> adsorption performance over mesoporous carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* **249**, 34–41 (2017).
39. Hasmizam Razali, M., Ismail, U., Zul Helmi Mohd Rozaini, M. & Yusoff, M. CO<sub>2</sub> Adsorption Study on NiO and Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -NiO Catalyst Synthesis Using Simple Sol-Gel Method. *Orient. J. Chem.* **33**, 1864–1870 (2017).
40. Xie, W., Yu, M. & Wang, R. CO<sub>2</sub> Capture Behaviors of Amine-Modified Resorcinol-Based Carbon Aerogels Adsorbents. *Aerosol Air Qual. Res.* **17**, 2715–2725 (2017).
41. Tahari, M. N. A. & Yarmo, M. A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on silica dioxide catalyst impregnated with various alkylamine. in *AIP Conference Proceedings* **334**, 334–341 (2014).
42. Jadhav, P. D. *et al.* Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Adsorption at Different Temperatures. *Energy & Fuels* **21**, 3555–3559 (2007).
43. Hakim, A. *et al.* Study of CO<sub>2</sub> adsorption and desorption on activated carbon supported iron oxide by temperature programmed desorption. *J. Teknol.* **77**, 75–84 (2015).
44. Chiang, Y.-C., Yeh, C.-Y. & Weng, C.-H. Carbon Dioxide Adsorption on Porous and Functionalized Activated Carbon Fibers. *Appl. Sci.* **9**, 1977 (2019).
45. Li, P. *et al.* CO<sub>2</sub> Capture by Polyethylenimine-Modified Fibrous Adsorbent. *Langmuir* **24**, 6567–6574 (2008).
46. Khadry, N. H., Ghanem, M. A., Merajuddine, M. G. & Bin Manie, F. M. Incorporation of Cu, Fe, Ag, and Au nanoparticles in mercapto-silica (MOS) and their CO<sub>2</sub> adsorption capacities. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **5**, 17–23 (2014).
47. Thompson, W. A., Perier, C. & Maroto-Valer, M. M. Systematic study of sol-gel parameters on TiO<sub>2</sub> coating for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Appl. Catal. B Environ.* **238**, 136–146 (2018).
48. Hudson, M. R. *et al.* Unconventional, Highly Selective CO<sub>2</sub> Adsorption in Zeolite SSZ-13. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1970–1973 (2012).
49. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169–189 (2012).
50. Xie, S., Zhang, Q., Liu, G. & Wang, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures.

- Chem. Commun.* **52**, 35–59 (2016).
51. Freund, H.-J. & Roberts, M. W. Surface chemistry of carbon dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **25**, 225–273 (1996).
  52. Chang, X., Wang, T. & Gong, J. CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **9**, 2177–2196 (2016).
  53. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
  54. Chang, X., Wang, T. & Gong, J. CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **9**, (2016).
  55. Li, W. Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts. in *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization* 56–76 (John Wiley & Sons, Inc., 2010). doi:10.1021/bk-2010-1056
  56. Sun, Z., Wang, H., Wu, Z. & Wang, L. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based composite photocatalysts for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Catal. Today* **300**, 160–172 (2018).
  57. Ola, O. & Maroto-Valer, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24**, 16–42 (2015).
  58. Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Corma, A. & Garcia, H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by TiO<sub>2</sub> and related titanium containing solids. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9217 (2012).
  59. Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L. & Stolarczyk, J. K. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductors. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 7372–7408 (2013).
  60. Izumi, Y. Recent advances (2012-2015) in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels using solar energy: Feasibility for a new energy. in (ed. American Chemical Society) **1194**, 1–46 (ACS Symposium Series, 2015).
  61. Xin, X., Xu, T., Wang, L. & Wang, C. Ti<sup>3+</sup>-self doped brookite TiO<sub>2</sub> single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Sci. Rep.* **6**, 23684 (2016).
  62. Indrakanti, V. P., Schobert, H. H. & Kubicki, J. D. Quantum Mechanical Modeling of CO<sub>2</sub> Interactions with Irradiated Stoichiometric and Oxygen-Deficient Anatase TiO<sub>2</sub> Surfaces: Implications for the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>. *Energy & Fuels* **101**, 5247–5256 (2009).
  63. Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. solid state Chem.* **32**, 33–177 (2004).

64. Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S. & Honda, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature* **277**, 637–638 (1979).
65. Yuan, L. & Xu, Y. J. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into value-added and renewable fuels. *Appl. Surf. Sci.* **342**, 154–167 (2015).
66. Do, J. Y., Kwak, B. S., Park, S.-M. & Kang, M. Effective Carbon Dioxide Photoreduction over Metals (Fe-, Co-, Ni-, and Cu-) Incorporated TiO<sub>2</sub> /Basalt Fiber Films. *Int. J. Photoenergy* **2016**, 1–12 (2016).
67. Tan, J. Z. Y. *et al.* Photoreduction of CO<sub>2</sub> using copper-decorated TiO<sub>2</sub> nanorod films with localized surface plasmon behavior. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 149–154 (2012).
68. Edelmannová, M. *et al.* Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO<sub>2</sub> over CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **454**, 313–318 (2018).
69. Farias, S. A. S., Longo, E., Gargano, R. & Martins, J. B. L. CO<sub>2</sub> adsorption on polar surfaces of ZnO. *Springer J. Mol Model* **19**, 2069–2078 (2013).
70. Mishra, A. K., Roldan, A. & de Leeuw, N. H. CuO Surfaces and CO<sub>2</sub> Activation: A Dispersion-Corrected DFT+U Study. *J. Phys. Chem. C* **120**, 2198–2214 (2016).
71. Nogueira, A. E., Oliveira, J. A., da Silva, G. T. S. T. & Ribeiro, C. Insights into the role of CuO in the CO<sub>2</sub> photoreduction process. *Sci. Rep.* **9**, 1316 (2019).
72. Han, C. *et al.* Chainmail co-catalyst of NiO shell-encapsulated Ni for improving photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Mater. Chem. A* **7**, 9726–9735 (2019).
73. Liu, X., Ye, L., Liu, S., Li, Y. & Ji, X. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> by ZnO Micro/nanomaterials with Different Morphologies and Ratios of {0001} Facets. *Sci. Rep.* **6**, 38474 (2016).
74. Tahir, B., Tahir, M. & Amin, N. A. S. Photocatalytic Carbon Dioxide and Methane Reduction to Fuels over La-Promoted Titanium Dioxide Nanocatalyst. *Chem. Eng. Trans.* **56**, 1123–1128 (2017).
75. Pathak, P., Mezziani, M. J., Castillo, L. & Sun, Y. Metal-coated nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction. *Green Chem.* 667–670 (2005). doi:10.1039/b507103h
76. Chen, L. *et al.* 3D Printing of Artificial Leaf with Tunable Hierarchical Porosity for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Chem. Mater.* **30**, 799–806 (2018).
77. Tahir, M. & Amin, N. S. Indium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors to CH<sub>4</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **162**, 98–109 (2015).
78. Kong, D. *et al.* Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanorods for enhanced

- UV visible light photoreduction CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **277**, 105–110 (2013).
79. Handoko, A. D. & Tang, J. Controllable proton and CO<sub>2</sub> photoreduction over Cu<sub>2</sub>O with various morphologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 13017–13022 (2013).
  80. Mao, J. *et al.* Pt-loading reverses the photocatalytic activity order of anatase TiO<sub>2</sub> {0 0 1} and {0 1 0} facets for photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 855–862 (2014).
  81. Alotaibi, B., Fan, S., Wang, D., Ye, J. & Mi, Z. Wafer-Level Artificial Photosynthesis for CO<sub>2</sub> Reduction into CH<sub>4</sub> and CO Using GaN Nanowires. *ACS Catal.* **5**, 5342–5348 (2015).
  82. Meng, A., Zhang, L., Cheng, B. & Yu, J. TiO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-Pt Hybrid Multiheterojunction Film Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub>-Reduction Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 5581–5589 (2019).
  83. Beigi, A. A., Fatemi, S. & Salehi, Z. Synthesis of nanocomposite CdS/TiO<sub>2</sub> and investigation of its photocatalytic activity for CO<sub>2</sub> reduction to CO and CH<sub>4</sub> under visible light irradiation. *CO<sub>2</sub> Util.* **7**, 23–29 (2014).
  84. Kim, J. *et al.* Photoreduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> using Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layered dense films. *Korean J. Chem. Eng.* **35**, 1089–1098 (2018).
  85. Mao, J., Peng, T., Zhang, X., Li, K. & Zan, L. Selective methanol production from photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Catal. Commun.* **28**, 38–41 (2012).
  86. Zhang, Y. *et al.* Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Nanostrip Networks for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *CHEMPHYSCHEM* 3240–3244 (2017). doi:10.1002/cphc.201700655
  87. Garay-Rodríguez, L. F., Yoshida, H. & Torres-martínez, L. M. Flux synthesis of Ba<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>/3Ti<sub>16</sub>/3O<sub>13</sub> and its photo- catalytic performance. *Dalt. Trans.* **48**, 12105–12115 (2019).
  88. Wang, C., Thompson, R. L., Baltrus, J. & Matrangola, C. Visible Light Photoreduction of CO<sub>2</sub> Using CdSe/Pt/TiO<sub>2</sub> Heterostructured Catalysts. *ACS Phys. Chem. Lett.* **1**, 48–53 (2010).
  89. Liu, X. *et al.* Fabrication of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)NO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites for efficient CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction. *Colloids Surf. A* **580**, 123782 (2019).
  90. Park, N. G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. *Mater. Today* **18**, 65–72 (2015).
  91. Wang, Z., Chou, H., Wu, J. C. S., Ping, D. & Mul, G. CO<sub>2</sub> photoreduction using NiO/InTaO<sub>4</sub> in optical-fiber reactor for renewable energy. *Appl. Catal. A Gen.* **380**,

- 172–177 (2010).
92. Shoji, S. *et al.* Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by Cu<sub>x</sub>O nanocluster loaded SrTiO<sub>3</sub> nanorod thin film. *Chem. Phys. Lett.* **658**, 309–314 (2016).
  93. Huerta, A. M., Luévano, F. E., Leticia, H., Martínez, M. T. & Sánchez, A. T. Photocatalytic - H<sub>2</sub> production and - CO<sub>2</sub> reduction on Cu , Ni - doped ZnO : effect of metal doping and oxygen vacancies. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 1–13 (2019). doi:10.1007/s10854-019-02204-0
  94. FRENSLEY, W. R. Heterostructure and Quantum Well Physics. in *Heterostructures and Quantum Devices* 1–24 (1994). doi:10.1016/B978-0-12-234124-3.50006-9
  95. He, Y., Zhang, L., Teng, B. & Fan, M. New Application of Z- Scheme Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> /g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite in Converting CO<sub>2</sub> to Fuel. *Enviromental Sci. Technol.* **49**, 649–656 (2014).
  96. Park, M., Kwak, B. S., Jo, S. W. & Kang, M. Effective CH<sub>4</sub> production from CO<sub>2</sub> photoreduction using TiO<sub>2</sub>/ x mol % Cu – TiO<sub>2</sub> double-layered films. *Energy Convers. Manag.* **103**, 431–438 (2015).
  97. Yahaya, A. H., Gondal, M. A. & Hameed, A. Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol. *Chem. Phys. Lett.* **400**, 206–212 (2004).
  98. Gao, C. *et al.* Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hexagonal Platelets with Controllable Facets Enabling Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>. *Adv. Mater.* **28**, 6485–6490 (2016).
  99. Garay-rodríguez, L. F., Torres-martínez, L. M. & Moctezuma, E. Photocatalytic performance of K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> whiskers to H<sub>2</sub> evolution and CO<sub>2</sub> photo-reduction. *J. Energy Chem.* **37**, 18–28 (2019).
  100. Takayama, T., Nakanishi, H., Matsui, M., Iwase, A. & Kudo, A. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using water as an electron donor over Ag-loaded metal oxide photocatalysts consisting of several polyhedra of Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, and Ta<sup>5+</sup>. *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* **358**, 416–421 (2018).
  101. Garay-Rodríguez, L. F. & Torres-Martínez, L. M. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over A<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ( A = Na and K ) titanates synthesized by different pH-catalyzed sol – gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, (2019).
  102. Hosna, W. S., Purnama, E., Riyani, K. & Gunlazuardi, J. Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts. *World Appl. Sci. J.* **6**, 112–122 (2009).
  103. Thompson, W. A. *et al.* Systematic study of TiO<sub>2</sub>/ZnO mixed metal oxides for CO<sub>2</sub>



- photoreduction. *R. Soc. Chem. RSC ADV* **9**, 21660–21666 (2019).
104. Garay-Rodríguez, L. F., Torres-Martínez, L. M. & Moctezuma, E. Photocatalytic evaluation of composites of Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>20</sub> -CuO in the reduction of CO<sub>2</sub> to formaldehyde under visible light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **361**, 25–33 (2018).
  105. Wang, T. *et al.* In situ synthesis of ordered mesoporous Co-doped TiO<sub>2</sub> and its enhanced photocatalytic activity and selectivity for the reduction of CO<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem. A* **3**, 9491–9501 (2015). doi:10.1039/c4ta05892e
  106. In, S.-I., Vaughn, D. D. & Schaak, R. E. Hybrid CuO-TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> Hollow Nanocubes for Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Methane under Solar Irradiation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 3915–3918 (2012).
  107. Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M. & Li, Y. Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *Catal. ACS* **2**, 1817–1828 (2012).
  108. Wang, J.-C. *et al.* Enhanced Photoreduction CO<sub>2</sub> Activity over Direct Z-Scheme α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O Heterostructures under Visible Light Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 8631–8639 (2015).
  109. Huang, Q., Yu, J., Cao, S., Cui, C. & Cheng, B. Efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by amine-functionalized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **358**, 350–355 (2015).
  110. Alfaro Cruz, M. R., Ceballos-Sanchez, O., Luévano-Hipólito, E. & Torres-Martínez, L. M. ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 10301–10310 (2018).
  111. Ahumada-Lazo, R., Torres-Martínez, L. M., Ruíz-Gómez, M. A., Vega-Becerra, O. E. & Figueroa-Torres, M. Z. Photocatalytic efficiency of reusable ZnO thin films deposited by sputtering technique. *Appl. Surf. Sci.* **322**, 35–40 (2014).
  112. Sing, S., Zou, L. & Hu, E. Kinetic modelling for photosynthesis of hydrogen and methane through catalytic reduction of carbon dioxide with water vapour. *Catal. Today* **131**, 125–129 (2008).
  113. Lo, C., Hung, C., Yuan, C. & Wu, J. Photoreduction of carbon dioxide with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in a circulated photocatalytic reactor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1765–1774 (2007).
  114. Do, J. Y., Im, Y., Kwak, B. S., Park, S.-M. & Kang, M. Preparation of basalt fiber@perovskite PbTiO<sub>3</sub> core-shell composites and their effects on CH<sub>4</sub> production from CO<sub>2</sub> photoreduction. *Ceram. Int.* **42**, 5942–5951 (2016).
  115. Kwak, B. S., Kim, K. M., Park, S.-M. & Kang, M. Synthesis of basalt fiber@Zn 1-x

- Mg x O core/shell nanostructures for selective photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO. *Appl. Surf. Sci.* **407**, 109–116 (2017).
116. Im, Y., Park, S.-M. & Kang, M. Effect of Ca/Ti Ratio on the Core-Shell Structured CaTiO<sub>3</sub>@basalt Fiber for Effective Photoreduction of Carbon Dioxide. *Bull. Korean Chem. Soc.* **38**, 397–400 (2017).
  117. Mahmodi, G., Sharifnia, S., Rahimpour, F. & Hosseini, S. N. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using ZnO coated mesh: Effect of operational parameters and optimization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **111**, 31–40 (2013).
  118. Luévano-Hipólito, E. & Torres Martínez, L. M. Mg(OH)<sub>2</sub> Films Prepared by Ink-Jet Printing and Their Photocatalytic Activity in CO<sub>2</sub> Reduction and H<sub>2</sub>O Conversion. *Top. Catal.* **61**, 1574–1584 (2018).
  119. Unold, T., Kaufmann, C. A. & Zentrum, H. *Chalcopyrite Thin-Film Materials and Solar Cells. Comprehensive Renewable Energy* **1**, (Elsevier Ltd., 2012).
  120. Jensen, J., Mikkelsen, M. & Krebs, F. C. Flexible substrates as basis for photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2949–2958 (2011).
  121. Shang, M. *et al.* The design and realization of a large-area nanofiber-based mat for pollutant degradation: an application in photocatalysis. *Nanoscale* **5**, 5036 (2013).
  122. Flores-Flores, M., Luévano-Hipólito, E., Martínez, L. M. T., Morales-Mendoza, G. & Gómez, R. Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion by MgAl layered double hydroxides: Effect of Mg<sup>2+</sup> precursor and microwave irradiation time. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **363**, 68–73 (2018).
  123. Luévano-Hipólito, E. & Torres Martínez, L. M. Mg(OH)<sub>2</sub> Films Prepared by Ink-Jet Printing and Their Photocatalytic Activity in CO<sub>2</sub> Reduction and H<sub>2</sub>O Conversion. *Top. Catal.* **61**, 1574–1584 (2018).
  124. Luévano-Hipólito, E. & Torres-Martínez, L. M. Ink-jet printing films of molybdates of alkaline earth metals with scheelite structure applied in the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **368**, 15–22 (2019).
  125. Wang, S. & Wang, X. Imidazolium Ionic Liquids, Imidazolylidene Heterocyclic Carbenes, and Zeolitic Imidazolate Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture and Photochemical Reduction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 2308–2320 (2016).
  126. Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S. & Petit, C. CO<sub>2</sub> capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO<sub>2</sub>/MOF nanocomposites under UV–vis irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **210**, 131–140 (2017).
  127. Liu, Y. *et al.* Chemical Adsorption Enhanced CO<sub>2</sub> Capture and Photoreduction



- over a Copper Porphyrin Based Metal Organic Framework. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 7654–7658 (2013).
128. Paulino, P. N., Salim, V. M. M. & Resende, N. S. Zn-Cu promoted TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O under UV light. *Applied Catal. B, Environ.* **185**, 362–370 (2016).
  129. Cheng, H., Huang, B., Liu, Y., Wang, Z. & Qin, X. An anion exchange approach to Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol. *Chem. Commun.* **48**, 9729–9731 (2012).
  130. Di, T., Zhu, B., Cheng, B., Yu, J. & Xu, J. A direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnS<sub>2</sub> photocatalyst with superior visible-light CO<sub>2</sub> reduction performance. *J. Catal.* **352**, 532–541 (2017).
  131. Dao, X.-Y. *et al.* Solvent-Free Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO Catalyzed by Fe-MOFs with Superior Selectivity. *Inorg. Chem.* **58**, 8517–8524 (2019).
  132. Shariati, A. Fe-N-TiO<sub>2</sub>/CPO-Cu-27 nanocomposite for superior CO<sub>2</sub> photoreduction performance under visible light irradiation. *Sol. Energy* **186**, 166–174 (2019).
  133. Khalid, M., Hassan, A., Honorato, A. M. B., Crespilho, F. N. & Varela, H. Nanoflocks of a bimetallic organic framework for efficient hydrogen evolution electrocatalysis. *Chem. Commun.* **54**, 11048–11051 (2018).
  134. Nishino, F. *et al.* Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photosynthesis of crystallites and their antimicrobial activity. *Sci. Rep.* **7**, 1–11 (2017).
  135. Dai, H. *et al.* Controllable growth of dendritic ZnO nanowire arrays on a stainless steel mesh towards the fabrication of large area, flexible dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **4**, 5454–5460 (2012).
  136. Liu, Z., Bai, H. & Sun, D. D. Hierarchical CuO/ZnO membranes for environmental applications under the irradiation of visible light. *Int. J. Photoenergy* **2012**, (2012).
  137. Xiao, K. *et al.* Honeycomb-like NiMoO<sub>4</sub> ultrathin nanosheet arrays for high-performance electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A* **3**, 6128–6135 (2015).
  138. Leyzerovich, N. N., Bramnik, K. G., Buhrmester, T., Ehrenberg, H. & Fuess, H. Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates MMoO<sub>4</sub> (M: Cu, Zn, Ni and Fe). *J. Power Sources* **127**, 76–84 (2004).
  139. Bakaeva, T. I., Bakaev, V. A. & Pantano, C. G. Adsorption of CO<sub>2</sub> on glass fibers. *Langmuir* **16**, 5712–5718 (2000).
  140. Galli, F. *et al.* CO<sub>2</sub> photoreduction at high pressure to both gas and liquid products over titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* **200**, 386–391 (2017).

141. Lee, K. B., Beaver, M. G., Caram, H. S. & Sircar, S. Performance of Na<sub>2</sub>O promoted alumina as CO<sub>2</sub> chemisorbent in sorption-enhanced reaction process for simultaneous production of fuel-cell grade H<sub>2</sub> and compressed CO<sub>2</sub> from synthesis gas. *J. Power Sources* **176**, 312–319 (2008).
142. Duan, Y. *et al.* ab initio Thermodynamic Study of the CO<sub>2</sub> Capture Properties of M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M = Na, K)- and CaCO<sub>3</sub>-Promoted MgO Sorbents Towards Forming Double Salts. *Aerosol Air Qual. Res.* **14**, 470–479 (2014).
143. Iguchi, S., Teramura, K., Hosokawa, S. & Tanaka, T. Effect of the chloride ion as a hole scavenger on the photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> in an aqueous solution over Ni – Al layered double. *RSC PCCP* **17**, 17995–18003 (2015).
144. Hsieh, Y.-C., Senanayake, S. D., Zhang, Y., Xu, W. & Polyansky, D. E. Effect of Chloride Anions on the Synthesis and Enhanced Catalytic Activity of Silver Nanocoral Electrodes for CO<sub>2</sub> Electroreduction. *ACS Catal.* **5**, 5349–5356 (2015).
145. Xie, S., Zhang, Q., Liu, G. & Wang, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chem. Commun* **53**, 35–59 (2016).
146. Shankar, P., Bosco, J. & Rayappan, B. Gas sensing mechanism of metal oxides : The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review. *Sci. Lett. J.* **4**, 126 (2015).
147. Román Martínez, P. Estudio Termodinámico de Escorias de Cobre en el Sistema SiO<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O-FeO. (2010). doi:10.1109/CCECE.2014.6901098
148. Téllez Juárez, M. del C. Síntesis de Micro/Nanoestructuras de Óxidos de Cobre I y II en Dispersión Coloidal. (2009).
149. Guerrero López, S. Síntesis Y Caracterización De Materiales Base Óxido De Zinc-Óxido De Cobre /Dióxido De Titanio. (2017).
150. Huiteng, L. FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF COPPER OXIDE THIN FILM BY THERMAL CVD FOR ETHANOL SENSOR APPLICATION. *Universiti Tun Hussein Onn Malaysia* **1**, (2017).
151. Wiley-VCH. Coopers Alloys. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–28 (Wiley, 2007).
152. Flores-Flores, M., Luévano-Hipólito, E., Torres-Martínez, L. M. & Do, T.-O. CO<sub>2</sub> adsorption and photocatalytic reduction over Mg(OH)<sub>2</sub>/CuO/Cu<sub>2</sub>O under UV-Visible light to solar fuels. *Mater. Chem. Phys.* **227**, 90–97 (2019).
153. Ávila-López, M. A., Luévano-Hipólito, E. & Torres-Martínez, L. M. CO<sub>2</sub> adsorption and its visible-light-driven reduction using CuO synthesized by an eco-friendly sonochemical method. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **382**, (2019).

154. Luévano-Hipólito, E., Torres-Martínez, L. M., Sánchez-Martínez, D. & Alfaro Cruz, M. R. Cu<sub>2</sub>O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 12997–13010 (2017).
155. Luévano Hipolito, E., Torres Martínez, L. M., Sánchez Martínez, D. & Alfaro Cruz, M. R. Cu<sub>2</sub>O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–14 (2017). doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.192
156. Martinson, C. A. & Reddy, K. J. Adsorption of arsenic ( III ) and arsenic ( V ) by cupric oxide nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **336**, 406–411 (2009).
157. Shaabani, B., Alizadeh-gheshlaghi, E., Azizian-kalandaragh, Y. & Khodayari, A. Preparation of CuO nanopowders and their catalytic activity in photodegradation of Rhodamine-B. *Adv. POWDER Technol.* (2014). doi:10.1016/j.appt.2014.02.005
158. Yang, C., Xiao, F., Wang, J. & Su, X. 3D flower- and 2D sheet-like CuO nanostructures: Microwave-assisted synthesis and application in gas sensors. *Sensors Actuators B. Chem.* **207**, 177–185 (2015).
159. In, S. Il, Vaughn, D. D. & Schaak, R. E. Hybrid CuO-TiO<sub>2</sub>-xNx hollow nanocubes for photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methane under solar irradiation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 3915–3918 (2012).
160. Tan, J. Z. Y. *et al.* Photoreduction of CO<sub>2</sub> using copper-decorated TiO<sub>2</sub> nanorod films with localized surface plasmon behavior. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 149–154 (2012).
161. Ba, X. *et al.* New Way for CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light by a Combination of a Cu Electrode and Semiconductor Thin Film: Cu<sub>2</sub>O Conduction Type and Morphology Effect. *J. Phys. Chem. C* **118**, 24467–24478 (2014).
162. Kim, B. J., Cho, K. S. & Park, S. J. Copper oxide-decorated porous carbons for carbon dioxide adsorption behaviors. *J. Colloid Interface Sci.* **342**, 575–578 (2010).
163. Li, F. *et al.* Photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to methanol by Cu<sub>2</sub>O/graphene/TNA heterostructure catalyst in a visible-light-driven dual-chamber reactor. *Nano Energy* **27**, 320–329 (2016).
164. Zhang, Q. *et al.* CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Prog. Mater. Sci.* **60**, 208–237 (2014).
165. Hakim, A., Abu Tahari, M. N., Marlizaa, T. S. & Wan Nor Roslam Wan Isahakb, Muhammad Rahimi Yusopb, Mohamed Wahab Mohamed Hishamb, M. A. Y.

- Study of CO<sub>2</sub> Adsorption and Desorption on Activated Carbon Supported Iron Oxide By Temperature Programmed Desorption. *J. Teknol.* **77**, 75–84 (2015).
166. Davis, J. R. Nickel and Nickel Alloys. in *Metals Handbook Desk Edition* 609–615 (1998). doi:<https://doi.org/10.31399/asm.hb.mhde2.a0003147>
  167. Lascelles, K., Morgan, L. G., Nicholls, D. & Beyersmann, D. Nickel Compounds. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–53 (2005). doi:[https://doi.org/10.1002/14356007.a17\\_235](https://doi.org/10.1002/14356007.a17_235)
  168. Linnera, J., Sansone, G., Maschio, L. & Karttunen, A. J. Thermoelectric Properties of p-Type Cu<sub>2</sub>O, CuO, and NiO from Hybrid Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **122**, 15180–15189 (2018).
  169. West, A. *Basic Solid State Chemistry*. (Jhon Wiley & sons, 1991).
  170. Hosny, N. M. Synthesis , characterization and optical band gap of NiO nanoparticles derived from anthranilic acid precursors via a thermal decomposition route. *Polyhedron* **30**, 470–476 (2011).
  171. Brito, J. L., Barbosa, A. L., Albornoz, A., Severino, F. & Laine, J. Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: effect of phase composition. *Catal. Letters* **26**, 329–330 (1994).
  172. Manjula, C., Prakash, N., Vendan, S. A. & Renganathan, N. G. Studies on Copper Molybdate as Humidity Sensor. *Int. J. TechnoChem Res.* **04**, 57–64 (2018).
  173. Kim, B. *et al.* Highly Selective Xylene Sensor Based on NiO / NiMoO<sub>4</sub> Nanocomposite Hierarchical Spheres for Indoor Air Monitoring. (2016). doi:10.1021/acsami.6b13930
  174. Raja, P., Kannan, S. & Velayutham, G. Enhanced methanol electro-oxidation over in-situ carbon and graphene supported one dimensional NiMoO<sub>4</sub> nanorods. *J. Power Sources* **277**, 350–359 (2015).
  175. Seevakan, K. *et al.* Structural , morphological and magneto-optical properties of CuMoO<sub>4</sub> electrochemical nanocatalyst as supercapacitor electrode. *Ceram. Int.* **44**, 20075–20083 (2018).
  176. Dury, F., Gaigneaux, E. M. & Ruiz, P. The active role of CO<sub>2</sub> at low temperature in oxidation processes : the case of the oxidative dehydrogenation of propane on NiMoO<sub>4</sub> catalysts. **242**, 187–203 (2003).
  177. Chigrin, P. G., Lebukhova, N. V & Ustinov, A. Y. Structural Transformations of CuMoO<sub>4</sub>. *Kinet. Catal.* **54**, 76–80 (2013).
  178. Soltys, E. V, Urazov, K. K., Kharlamova, T. S. & Vodyankina, O. V. Redox and Catalytic Properties of Copper Molybdates with Various Composition. *Kinet. Catal.* **59**, 58–69 (2018).

179. Makarevich, K. S., Lebukhova, N. V, Chigrin, P. G. & Karpovich, N. F. Catalytic Properties of CuMoO<sub>4</sub> Doped with Co, Ni, and Ag. **46**, 1494–1499 (2010).
180. Sleight, A. W. & Chamberland, B. L. Transition Metal Molybdates of the Type AMoO<sub>4</sub>. *Inorg. Chem.* **7**, 1672–1675 (1968).
181. Wiley-VCH. Molybdate alloys. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–53 (2007).
182. Moreno, B., Chinarro, E., Colomer, M. T. & Jurado, J. R. Combustion synthesis and electrical behavior of nanometric β-NiMoO<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. C* **114**, 4251–4257 (2010).
183. de Moura, A. P. *et al.* Structural, Optical, and Magnetic Properties of NiMoO<sub>4</sub> Nanorods Prepared by Microwave Sintering. *Sci. World J.* **2015**, 1–8 (2015).
184. Fan, X., Liu, D., Zhao, Z., Li, J. & Liu, J. Influence of Ni/Mo ratio on the structure-performance of ordered mesoporous Ni-Mo-O catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. *Catal. Today* **339**, 67–78 (2020).
185. Moura, A. P. De *et al.* Structural, Optical, and Magnetic Properties of NiMoO<sub>4</sub> Nanorods Prepared by Microwave Sintering. *Sci. World J.* **2015**, 1–8 (2015).
186. Benchikhi, M., El Ouati, R., Guillemet-Fritsch, S., Er-Rakho, L. & Durand, B. Characterization and photoluminescence properties of ultrafine copper molybdate (α-CuMoO<sub>4</sub>) powders prepared via a combustion-like process. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **23**, 1340–1345 (2016).
187. Abrahams, S. C., Bernstein, J. L. & Jamieson, P. B. Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. IV. Paramagnetic CuMoO<sub>4</sub>. *J. Chem. Phys.* **48**, 2619–2629 (1968).
188. Reichelt, G. S. R. S. W. Temperature dependence of the optical properties of CuMoO<sub>4</sub>. *Fresenius J Anal Chem* **370**, 731–734 (2001).
189. Sadeghi, M. Investigation of the structural, optical and magnetic properties of CuMoO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized through a sonochemical method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 5796–5801 (2016).
190. Swain, B. *et al.* Synthesis of Cu<sub>3</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> nanostructures by simple aqueous precipitation: understanding the fundamental chemistry and growth mechanism. *CrystEngComm* **19**, 154–165 (2017).
191. Hawthorne, F. C. & Eby, R. K. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie.* (1985).
192. Zhen, L. *et al.* High photocatalytic activity and photoluminescence property of hollow CdMoO<sub>4</sub> microspheres. *Scr. Mater.* **58**, 461–464 (2008).
193. Akgul, F. A., Akgul, G., Yildirim, N., Unalan, H. E. & Turan, R. Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface

- electronic structure of copper oxide thin films. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 987–995 (2014).
194. Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E. & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Física* **53**, 18–22 (2007).
  195. Zhan, Y. A Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium Nitroprusside as Spectroscopic Probe. *J. of the Chinese Chem. Soc.* **57**, 230–235 (2010).
  196. Ku, J. C. & Zimowski, E. F. *Occupational Safety and Health Administration Technical Center: Evaluation of 3M Formaldehyde Monitors (Model 3721)*. (OSHA, 1989).
  197. Soman, A., Qiu, Y. & Chan Li, Q. HPLC-UV Method Development and Validation for the Determination of Low Level Formaldehyde in a Drug Substance. *J. Chromatogr. Sci.* **46**, 461–465 (2008).
  198. Hasan, D., Mahmood, I., Ahmad, I., Aziz, F. & Ahmad, I. Development of an HPLC Method for Formic Acid Analysis through Peak Exclusion Approach. *Sains Malaysiana* **48**, 1011–1018 (2019).
  199. Sips, R. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* **16**, 490–495 (1948).
  200. Singh, V. K. & Anil Kumar, E. Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> on activated carbon. *Appl. Therm. Eng.* **97**, 77–86 (2016).
  201. Ho, Y. S. & McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* **34**, 735–742 (2000).
  202. Gentec-Benelux Inc. Espectro de la fuente de luz OmniCure® S2000. 1 (2019). Available at: <https://gentec-benelux.com/lamp-spectrum-whitout-filter/>. (Accessed: 30th June 2019)
  203. Tran, T. H. & Nguyen, V. T. Phase transition of Cu<sub>2</sub>O to CuO nanocrystals by selective laser heating. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **46**, 6–9 (2016).
  204. Gattinoni, C., Michaelides, A. & Centre, T. Y. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation : the example of copper and its oxides. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 424–447 (2015).
  205. Chakraborty, S. *et al.* Vibrational Properties Of CuO Nanoparticles Synthesized By Hydrothermal Technique. in *AIP Conference Proceedings* **1349**, 841–842 (2011).
  206. Goldstein, H. F. *et al.* Raman study of CuO single crystals. *Phys. Rev. B* **41**, 7193–7194 (1990).



207. Guha, S., Peebles, D. & Terence Wieting, J. Raman and infrared studies of cupric oxide. *Bull. Mater. Sci.* **14**, 539–543 (1991).
208. Rashad, M., Rüsing, M., Berth, G., Lischka, K. & Pawlis, A. CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy. *J. Nanomater.* **2013**, 1–6 (2013).
209. Mai, H., Mengfei, L. & Ping, F. Characterization of CuO Species and Thermal Solid-Solid Interaction in CuO/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by In-Situ XRD, Raman Spectroscopy and TPR. *J. Rare Earths* **24**, 188–192 (2006).
210. Xu, J. F. *et al.* Raman spectra of CuO nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* **30**, 413–415 (1999).
211. Debbichi, L., Marco De Lucas, M. C., Pierson, J. F. & Krüger, P. Vibrational properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **116**, 10232–10237 (2012).
212. Koshy, J. *et al.* Optical Properties of CuO Nanoparticles. in *AIP ADVANCES Conference Proceedings* 576–578 (2011). doi:10.1063/1.3643615
213. Dahrul, M., Alatas, H. & Irzaman. Preparation and Optical Properties Study of CuO thin Film as Applied Solar Cell on LAPAN-IPB Satellite. *Procedia Environ. Sci.* **33**, 661–667 (2016).
214. He, D. *et al.* Design and construction of three-dimensional flower-like CuO hierarchical nanostructures on copper foam for high performance supercapacitor. *Electrochim. Acta* **210**, 639–645 (2016).
215. Zhu, L. *et al.* Synthesis of the 0D/3D CuO/ZnO Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity. *Phys. Chem. C* (2018). doi:10.1021/acs.jpcc.8b01933
216. Park, J., Lim, K., Ramsier, R. D. & Kang, Y.-C. Spectroscopic and Morphological Investigation of Copper Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering at Various Oxygen Ratios. *Bull. Korean Chem. Soc.* **32**, 3395–3399 (2011).
217. Yang, Q., Yan, P. X., Chang, J. B., Feng, J. J. & Yue, G. H. Growth of bicrystal CuO microsheets from aqueous solution. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **361**, 493–496 (2007).
218. Min, Y., Wang, T. & Chen, Y. Microwave-assisted synthesis of ordered CuO micro-structures on Cu substrate. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 132–137 (2010).
219. Li, W., Liang, R., Hu, A., Huang, Z. & Zhou, Y. N. Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *RSC Adv.* **4**, 36959–36966 (2014).
220. Yu, H. *et al.* Three-in-One Oxygen Vacancies: Whole Visible-Spectrum Absorption, Efficient Charge Separation, and Surface Site Activation for Robust

- CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 3880–3884 (2019).
221. Nie, Z. P., Ma, D. K., Fang, G. Y., Chen, W. & Huang, S. M. Concave Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoplates with oxygen vacancies achieving enhanced electrocatalytic oxygen evolution in near-neutral water. *J. Mater. Chem. A* **4**, 2438–2444 (2016).
222. Jaiswar, S. & Mandal, K. D. Evidence of Enhanced Oxygen Vacancy Defects Inducing Ferromagnetism in Multiferroic CaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> Manganite with Sintering Time. *J. Phys. Chem. C* **121**, 19586–19601 (2017).
223. Zhao, Y. *et al.* Outstanding gas sensing performance of CuO-CNTs nanocomposite based on asymmetrical schottky junctions. *Appl. Surf. Sci.* **428**, 415–421 (2018).
224. Desimoni, E. & Brunetti, B. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Chemically Modified Electrodes Used as Chemical Sensors and Biosensors: A Review. *Chemosensors* **3**, 70–117 (2015).
225. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–278 (2009).
226. Zhu, L. *et al.* A Highly Stable and Active CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Base Catalyst in the Form of Calcium Aluminate Phase for Oxidation of Cyclohexanone to  $\epsilon$ -Caprolactone. *Catal. Letters* **144**, 1188–1196 (2014).
227. Zhao, B. *et al.* Adsorption Characteristics of Gas Molecules (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>) on CaO-Based Catalysts during Biomass Thermal Conversion with in Situ CO<sub>2</sub> Capture. *Catalysts* **9**, 757 (2019).
228. Hu, Y. H. & Ruckenstein, E. Temperature-Programmed Desorption of CO Adsorbed on NiO/MgO. *J. Catal.* **163**, 306–311 (1996).
229. Du, H., Williams, C. T., Ebner, A. D. & Ritter, J. A. In Situ FTIR Spectroscopic Analysis of Carbonate Transformations during Adsorption and Desorption of CO<sub>2</sub> in K-Promoted HTlc. *Chem. Mater.* **22**, 3519–3526 (2010).
230. Lee, K. M., Lim, Y. H., Park, C. J. & Jo, Y. M. Adsorption of low-level CO<sub>2</sub> using modified zeolites and activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 1355–1363 (2012).
231. Shao, W., Zhang, L., Li, L. & Lee, R. L. Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on synthesized NaY zeolite at high temperatures. *Adsorption* **15**, 497–505 (2009).
232. Singh, V. K. & Kumar, E. A. Comparative studies on CO<sub>2</sub> adsorption kinetics by solid adsorbents. *Energy Procedia* **90**, 316–325 (2015).
233. Zhu, X., Shi, Y., Li, S., Cai, N. & Antony, E. j. System and Processes of Pre-combustion Carbon Dioxide Capture and Separation. in *Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, 281–330 (2018).



234. Hosseini, S. & Ibrahim, F. *Novel Polymeric Biochips for Enhanced Detection of Infectious Diseases*. (Springer Singapore, 2016).
235. Gieu, J. B., Courrèges, C., El Ouatani, L., Tessier, C. & Martinez, H. Temperature effects on Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study. *J. Power Sources* **318**, 291–301 (2016).
236. Ethiraj, A. S. & Kang, D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Res. Lett.* **7:70**, 1–5 (2012).
237. Datsyuk, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **6**, 833–840 (2008).
238. Ying-quan, W. *et al.* Effect of calcination temperature on performance of K-Cu / Zn / La / ZrO<sub>2</sub> for isobutanol synthesis. *J. Fuel Chem. Technol.* **41**, 868–874 (2013).
239. Najdovski, I. The electrochemical fabrication of porous bimetallic structures and their applications in catalysis and sensing. (RMIT, 2013).
240. Hui, L. S., Whiteway, E., Hilke, M. & Turak, A. Synergistic oxidation of CVD graphene on Cu by oxygen plasma etching. *Carbon N. Y.* **125**, 500–508 (2017).
241. Grabow, L. C. & Mavrikakis, M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation. *ACS Catal.* **1**, 365–384 (2011).
242. Sun, Z. *et al.* Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 7610–7627 (2018).
243. Jones, J. P., Prakash, G. K. S. & Olah, G. A. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Recent Advances and Current Trends. *Isr. J. Chem.* **54**, 1451–1466 (2014).
244. Yu, W.-B. *et al.* Probing the electrochemical behavior of {111} and {110} faceted hollow Cu<sub>2</sub>O microspheres for lithium storage. *RSC Adv.* **6**, 97129–97136 (2016).
245. Timchenko, P. E., Timchenko, E. V., Volova, L. T. & Frolov, O. O. Chemometric analysis of the Raman spectra for determination of the composition of bones with different porosity. *J. Phys. Conf. Ser.* **1135**, 012065 (2018).
246. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons, LTD (Wiley, 2001). doi:10.1002/jrs.1238
247. Kaczor, A., Malek, K. & Baranska, M. Pyridine on Colloidal Silver . Polarization of Surface Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering and Density Functional Theory Methods. *Phys. Chem. C* **114**, 3909–3917 (2010).
248. Cañamares, M. V., Sanchez-Cortes, S. & Martinez-Ramirez, S. Structural characterization of a third-generation commercial cement superplasticizer by

- Raman spectroscopy and DFT calculations. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1623–1629 (2012).
249. Liu, L., An, M., Yang, P. & Zhang, J. Superior cycle performance and high reversible capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene composite as an anode material for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* **5**, 9055 (2015).
  250. Kong, M., Song, H. & Zhou, J. Metal-Organophosphine Framework-Derived N,P-Codoped Carbon-Confined Cu<sub>3</sub>P Nanoparticles for Superb Na-Ion Storage. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801489 (2018).
  251. Li, H. *et al.* CO<sub>2</sub> activation on ultrathin ZrO<sub>2</sub> film by H<sub>2</sub>O co-adsorption: In situ NAP-XPS and IRAS studies. *Surf. Sci.* **679**, 139–146 (2019).
  252. Hong, S. I., Lee, Y. N., Cho, S. Y., Whiteside, W. S. & Park, H. J. The spectroscopic analysis of  $\gamma$ -irradiated glass by colorimetry, ESR and XPS. *Radiat. Meas.* **43**, 1365–1371 (2008).
  253. Zhao, C. *et al.* Revealing an Interconnected Interfacial Layer in Solid-State Polymer Sodium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **213300**, 17026–17032 (2019).
  254. Domazetis, G. *Fuel for the Future: Processed High Quality Coals for Low- And Zero-Emissions Power.* (Cambridge Scholars, 2019).
  255. Golczak, S., Kanciurzevska, A., Fahlman, M., Langer, K. & Langer, J. J. Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. *Solid State Ionics* **179**, 2234–2239 (2008).
  256. Yu, J., Wang, K., Xiao, W. & Cheng, B. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon solar fuels over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pt nanocomposite photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11492–11501 (2014).
  257. Wei, R., Dai, X. & Shi, F. Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption on nitrogen-doped carbon materials by salt and base co-activation method. *Materials (Basel)*. **12**, (2019).
  258. Zhang, Q., Gao, T., Andino, J. M. & Li, Y. Copper and iodine co-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles for improved activity of CO<sub>2</sub> photoreduction with water vapor. *Applied Catal. B, Environ.* **123–124**, 257–264 (2012).
  259. Hussain, M. A., Soujanya, Y. & Sastry, G. N. Computational Design of Functionalized Imidazolate Linkers of Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **119**, 23607–23618 (2015).
  260. Bhawna, Pandey, A. & Pandey, S. Superbase-Added Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents for CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration. *ChemistrySelect* **2**, 11422–11430 (2017).
  261. Kwon, S. *et al.* Enhanced Selectivity for CO<sub>2</sub> Adsorption on Mesoporous Silica with Alkali Metal Halide due to Electrostatic Field: A Molecular Simulation

- Approach. *Appl. Mater. Interfaces* **9**, 31683–31690 (2017).
262. Habermehl-Ćwirzeń, K., Lahtinen, J. & Hautojärvi, P. Methanol on Co(0001): XPS, TDS, WF and LEED results. *Surf. Sci.* **598**, 128–135 (2005).
  263. Montero, J. M., Isaacs, M. A., Lee, A. F., Lynam, J. M. & Wilson, K. The surface chemistry of nanocrystalline MgO catalysts for FAME production: An in situ XPS study of H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>OAc adsorption. *Surf. Sci.* **646**, 170–178 (2016).
  264. Röhe, S. *et al.* CO oxidation on nanoporous gold: A combined TPD and XPS study of active catalysts. *Surf. Sci.* **609**, 106–112 (2013).
  265. Kim, D. H. *et al.* UV-responsive nano-sponge for oil absorption and desorption. *Sci. Rep.* **5**, 1–12 (2015).
  266. Wang, Y., Xiang, H., Yang, C. & Liu, D. Corrosion resistance of copper-bearing duplex stainless steel in culture medium without and with bacteria. *J. Chinese Soc. Corros. Prot.* **34**, 558–565 (2014).
  267. Kao, P. C., Wang, J. Y., Lin, J. H. & Chen, S. H. Enhancement of electron injection in organic light emitting diodes using an ultrathin sodium carbonate buffer layer. *J. Electrochem. Soc.* **157**, 1–5 (2010).
  268. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). in *Handbook of Adhesion* 50–51 (John Wiley & Sons, Ltd, 2005). doi:10.1002/0470014229.ch22
  269. Wang, B. *et al.* Recent progress in the photocatalytic reduction of aqueous carbon dioxide. *Catal. Today* **311**, 23–39 (2017).
  270. Proaño, L. *et al.* In-situ DRIFTS study of two-step CO<sub>2</sub> capture and catalytic methanation over Ru, “Na<sub>2</sub>O”/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dual Functional Material. *Appl. Surf. Sci.* **479**, 25–30 (2019).
  271. Liu, S. *et al.* CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over stabilized mesoporous Ni–CaO–ZrO<sub>2</sub> composites. *Fuel* **87**, 2477–2481 (2008).
  272. Dunne, P. W., Munn, A. S., Starkey, C. L., Huddle, T. A. & Lester, E. H. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **373**, (2015).
  273. Banerjee, S. & Chakravorty, D. Optical absorption by nanoparticles of Cu<sub>2</sub>O. *Europhys. Lett.* **52**, 468–473 (2000).
  274. Hashem, M. *et al.* Results in Physics Fabrication and characterization of semiconductor nickel oxide (NiO) nanoparticles manufactured using a facile thermal treatment. *Results Phys.* **6**, 1024–1030 (2016).
  275. Nail, B. A. *et al.* Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water—Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority

- Carrier Extraction. *ACS Nano* **9**, 5135–5142 (2015).
276. Molla, A., Sahu, M. & Hussain, S. Synthesis of Tunable Band Gap Semiconductor Nickel Sulphide Nanoparticles: Rapid and Round the Clock Degradation of Organic Dyes. *Sci. Rep.* **6**, 26034 (2016).
277. Renaud, A. *et al.* Origin of the Black Color of NiO Used as Photocathode in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **117**, 22478–22483 (2013).
278. Zhao, X., Wang, P., Yan, Z. & Ren, N. Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays. *Opt. Mater. (Amst)*. **42**, 544–547 (2015).
279. Kumari, L., Li, W. Z., Vannoy, C. H., Leblanc, R. M. & Wang, D. Z. Vertically aligned and interconnected nickel oxide nanowalls fabricated by hydrothermal route. *Cryst. Res. Technol.* **44**, 495–499 (2009).
280. Matsumoto, T., Kubota, J., Kondo, J. N., Hirose, C. & Domen, K. Adsorption Structures of Carbon Dioxide on NiO(111) and Hydroxylated NiO(111) Studied by Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy. *Langmuir* **15**, 2158–2161 (1999).
281. Kato, Y. *et al.* Study on carbon dioxide reduction with water over metal oxide photocatalysts. *Surf. Interface Anal.* **51**, 40–45 (2019).
282. Khairy, M. & Zakaria, W. Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egypt. J. Pet.* **23**, 419–426 (2014).
283. Tasbihi, M. *et al.* On the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction towards CH<sub>4</sub> using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts supported on mesoporous silica. *Appl. Catal. B Environ.* **239**, 68–76 (2018).
284. Wang, Z.-Y., Chou, H.-C., Wu, J. C. S., Tsai, D. P. & Mul, G. CO<sub>2</sub> photoreduction using NiO/InTaO<sub>4</sub> in optical-fiber reactor for renewable energy. *Appl. Catal. A Gen.* **380**, 172–177 (2010).
285. Tahir, M., Tahir, B., Amin, N. A. S. & Muhammad, A. Photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation over NiO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted TiO<sub>2</sub> nanocatalysts using H<sub>2</sub>O and/or H<sub>2</sub> reductants. *Energy Convers. Manag.* **119**, 368–378 (2016).
286. Jantarasorn, N., Mekasuwandumrong, O., Kelly, P. & Praserttham, P. Reactive Magnetron Sputter Deposition of Copper on TiO<sub>2</sub> Support for Photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **559**, 012017 (2019).
287. Kim, J. *et al.* Photoreduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> using Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> double-layered dense films. *Korean J. Chem. Eng.* **35**, 1089–1098 (2018).
288. Lv, H. *et al.* Semiconductor quantum dot-sensitized rainbow photocathode for effective photoelectrochemical hydrogen generation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 11297–11302 (2017).

289. Põldme, N. *et al.* Photoelectrocatalytic H<sub>2</sub> evolution from integrated photocatalysts adsorbed on NiO. *Chem. Sci.* **10**, 99–112 (2019).
290. Liu, L. *et al.* Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Phys. Rev. B* **93**, 235305 (2016).
291. Gong, J. *et al.* Synergistic effect of activated carbon and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in promoting the thermal stability and flame retardancy of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **99**, 18–26 (2014).
292. Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z. & Søgaaard, E. G. XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. *Appl. Surf. Sci.* **246**, 239–249 (2005).
293. Wang, Y., Jin, Y. & Jia, M. Ultralong Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires embedded graphene aerogel composite anodes for lithium ion batteries. *Mater. Lett.* **228**, 395–398 (2018).
294. Wang, Y. *et al.* Synthesis of porous Cu<sub>2</sub>O/CuO cages using Cu-based metal–organic frameworks as templates and their gas-sensing properties. *J. Mater. Chem. A* **3**, 12796–12803 (2015).
295. Yang, L., Chu, D., Wang, L., Wu, X. & Luo, J. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like Cu<sub>2</sub>O/Carbon Nanotubes nanocomposites. *Ceram. Int.* **42**, 2502–2509 (2016).
296. Ozawa, K., Oba, Y. & Edamoto, K. Formation and characterization of the Cu<sub>2</sub>O overlayer on Zn-terminated ZnO(0 0 0 1). *Surf. Sci.* **603**, 2163–2170 (2009).
297. Deka, B. K. *et al.* Controlled growth of CuO nanowires on woven carbon fibers and effects on the mechanical properties of woven carbon fiber/polyester composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **69**, 56–63 (2015).
298. Kaichev, V. V. *et al.* In situ XPS study of self-sustained oscillations in catalytic oxidation of propane over nickel. *Surf. Sci.* **609**, 113–118 (2013).
299. Lee, S.-B., Boo, J.-H. & Ahn, W.-S. XPS Studies of Oxygen Adsorption on Polycrystalline Nickel Surface. *Bull. Korean Chem. Soc.* **8**, 358–362 (1987).
300. Liu, Q. *et al.* In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation. *J. Mater. Chem. C* **6**, 646–653 (2018).
301. Lin, H. *et al.* Unique 1D Cd 1– x Zn x S@O-MoS<sub>2</sub>/NiO x Nanohybrids: Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution via Integrated Structural Regulation. *Small* **15**, 1804115 (2019).
302. Weidler, N. *et al.* X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited NiO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>, and CoNiO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>:

- Influence of the Chemical Composition on the Catalytic Activity for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **121**, 6455–6463 (2017).
303. Zhang, D. *et al.* Use of synergistic effects of the co-catalyst, p-n heterojunction, and porous structure for improvement of visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> evolution in porous Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>0.2</sub>Cd<sub>0.8</sub>S/Cu<sub>3</sub>P@Cu<sub>2</sub>S. *J. Alloys Compd.* 155569 (2020). doi:10.1016/j.jallcom.2020.155569
  304. Oswald, S. & Brückner, W. XPS depth profile analysis of non-stoichiometric NiO films. *Surf. Interface Anal.* **36**, 17–22 (2004).
  305. Wu, S. *et al.* Tailoring Sodium Anodes for Stable Sodium-Oxygen Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1706374 (2018).
  306. McNulty, D., Noel Buckley, D. & O'Dwyer, C. NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from Sodium Ion-Exchanged Vanadium Oxide Nanotubes and Its Efficient Reversible Lithiation as a Li-Ion Anode Material. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 822–832 (2019).
  307. Wang, L. *et al.* Surface strategies for catalytic CO<sub>2</sub> reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 5310–5349 (2019).
  308. Malik, A. S. *et al.* Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH and in-depth DRIFT analysis for PdZn/ZrO<sub>2</sub> and CaPdZn/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catal. Today* **357**, 573–582 (2020).
  309. Yang, Y., Xu, D., Wu, Q. & Diao, P. Cu<sub>2</sub>O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Nat. Publ. Gr.* 1–13 (2016). doi:10.1038/srep35158
  310. Wang, L. *et al.* Surface strategies for catalytic CO<sub>2</sub> reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 5310–5349 (2019).
  311. Pal, J., Ganguly, M., Mondal, C., Negishi, Y. & Pal, T. Precursor salt assisted syntheses of high-index faceted concave hexagon and nanorod-like polyoxometalates. *Nanoscale* **7**, 708–719 (2015).
  312. Kumaravel, V., Bartlett, J. & Pillai, S. C. Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) into Fuels and Value-Added Products. *ACS Energy Lett.* **5**, 486–519 (2020).
  313. Saravanakumar, B., Ravi, G., Yuvakkumar, R., Ganesh, V. & Guduru, R. K. Synthesis of polyoxometalates, copper molybdate (Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) nanopowders, for energy storage applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **93**, 164–172 (2019).
  314. Liang, Y.-C. & Wang, C.-C. Surface crystal feature-dependent photoactivity of ZnO–ZnS composite rods via hydrothermal sulfidation. *RSC Adv.* **8**, 5063–5070



- (2018).
315. Huang, W. *et al.* 3D NiO hollow sphere/reduced graphene oxide composite for high-performance glucose biosensor. *Sci. Rep.* **7**, 5220 (2017).
  316. Swain, B. *et al.* Synthesis of Flower-like  $\text{Cu}_3[\text{MoO}_4]_2\text{O}$  from  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  and Its Application for Lithium-Ion Batteries: Structure-Electrochemical Property Relationships. *ChemElectroChem* **4**, 2608–2617 (2017).
  317. Singh, G., Bhargava, V. S. & Sharma, M. Synthesis of graphene oxide–copper molybdate (GO-CuM) nanocomposites for photocatalytic application. in *AIP Conference Proceedings* **1961**, 030004 (2018).
  318. Li, H. *et al.* Study on the Mechanism of the Photoelectrochemical Effect on the Initial NaCl-Induced Atmospheric Corrosion Process of Pure Copper Exposed in Humidified Pure Air. *J. Electrochem. Soc.* **165**, C608–C617 (2018).
  319. Khan, S. B. *et al.* Highly sensitive and stable phenyl hydrazine chemical sensors based on CuO flower shapes and hollow spheres. *New J. Chem.* **37**, 1098–1104 (2013).
  320. Umlong, I. M. & Ismail, K. Micellization behaviour of sodium dodecylsulfate and dioctyl sulfosuccinate in the presence of sodium salicylate. *J. Surf. Sci. Technol.* **22**, 101–117 (2006).
  321. Ethiraj, A. S. & Kang, D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Res. Lett.* **7:70**, 1–5 (2012).
  322. Radica, F., Della Ventura, G., Bellatreccia, F. & Cestelli Guidi, M. HT-FTIR micro-spectroscopy of cordierite: the  $\text{CO}_2$  absorbance from in situ and quench experiments. *Phys. Chem. Miner.* **43**, 69–81 (2016).

# Anexos



## **Anexo 1. Caracterización de óxidos de cobre obtenidos por ultrasonido**

En este trabajo de investigación se inició con el estudio y aplicación de polvos de CuO sintetizados por ultrasonido en el proceso CCPC. Para este propósito, se realizó un diseño experimental central compuesto centrado en las caras (DCCC  $2^3$ ), el cual fue utilizado para la optimización estadística de las condiciones de síntesis del material. En este Anexo se presentan los resultados más relevantes obtenidos.

### **A1.1. Síntesis de materiales de los polvos de CuO por ultrasonido**

La síntesis de CuO por el método de ultrasonido se optimizó estadísticamente utilizando la metodología de superficie de respuesta con un diseño central compuesto centrado en la cara (DCCC)  $2^3$  con cuatro réplicas en el punto central. El diseño de experimentos se realizó utilizando el software Design Expert™ 7.0.0, considerando los factores como: i) tiempo del tratamiento sonoquímico ( $A= 15, 37.5$  y  $60$  min), ii) concentración del precursor ( $B= 0.07, 0.23$  y  $0.40$  M), y iii) relación molar de la sal de cobre con el surfactante ( $C= 0, 0.5$  y  $1$ ). La **Tabla A1** muestra los experimentos sugeridos por el DCCC. Las muestras se identificaron como Cu/A/B/C, donde A es el tiempo del tratamiento sonoquímico (min), B es la concentración de precursor de sal de cobre (M), C es el precursor de relación con el surfactante y el subíndice indica el número de réplica del punto central. La correlación entre las variables independientes y las variables dependientes se expresó en función de los términos de un modelo polinomial de segundo orden, como se muestra en la **ecuación A1**:

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{A1})$$

Donde  $Y_i$  es la variable de respuesta (captura de  $\text{CO}_2$ ),  $x_i$  son los factores (A, B y C),  $\beta_0$  es el coeficiente constante y  $\beta_i, \beta_j, \beta_{ij}$ , son los coeficientes de interacciones que evalúan los efectos entre variables independientes. El análisis estadístico, incluidos los puntos del diseño experimental, la aleatorización para eliminar el error experimental, el análisis de varianza (ANOVA), el ajuste del modelo polinomial de segundo orden y la optimización se realizaron utilizando el software Design Expert™ 7.0.0.

**Tabla A1.** Diseño de experimentos para síntesis de CuO en polvo por ultrasonido.

Muestra ID	Tipo de punto	tiempo (min)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (M)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
1	Central	37.5	0.23	0.5
2	Central	37.5	0.23	0.5
3	Central	37.5	0.23	0.5
4	Central	37.5	0.23	0.5
5	Axial	15.0	0.23	0.5
6	Axial	37.5	0.07	0.5
7	Axial	37.5	0.40	0.5
8	Axial	60.0	0.23	0.5
9	Axial	37.5	0.23	1.0
10	Axial	37.5	0.23	0.0
11	Factorial	60.0	0.40	0.0
12	Factorial	60.0	0.40	1.0
13	Factorial	15.0	0.07	0.0
14	Factorial	60.0	0.07	1.0
15	Factorial	15.0	0.40	1.0
16	Factorial	15.0	0.07	1.0
17	Factorial	60.0	0.07	0.0
18	Factorial	15.0	0.40	0.0

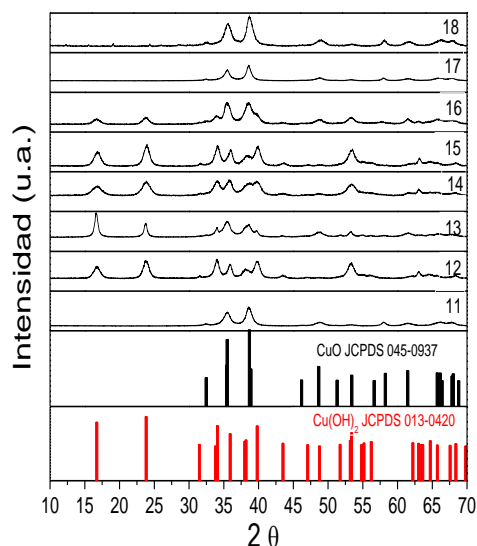
Una vez que se obtuvo la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de todos los materiales, se realizó una optimización estadística para encontrar las mejores condiciones para sintetizar un material con las propiedades fisicoquímicas

adecuadas para encontrar un desempeño óptimo en la aplicación estudiada. Dicho material fue etiquetado como CuO US y se obtuvo utilizando una concentración de 0.38 M de acetato de cobre con un tiempo de tratamiento sonoquímico de 25 min. Finalmente, el polvo se secó a 80 °C durante 12 h.

## A1.2. Caracterización de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido

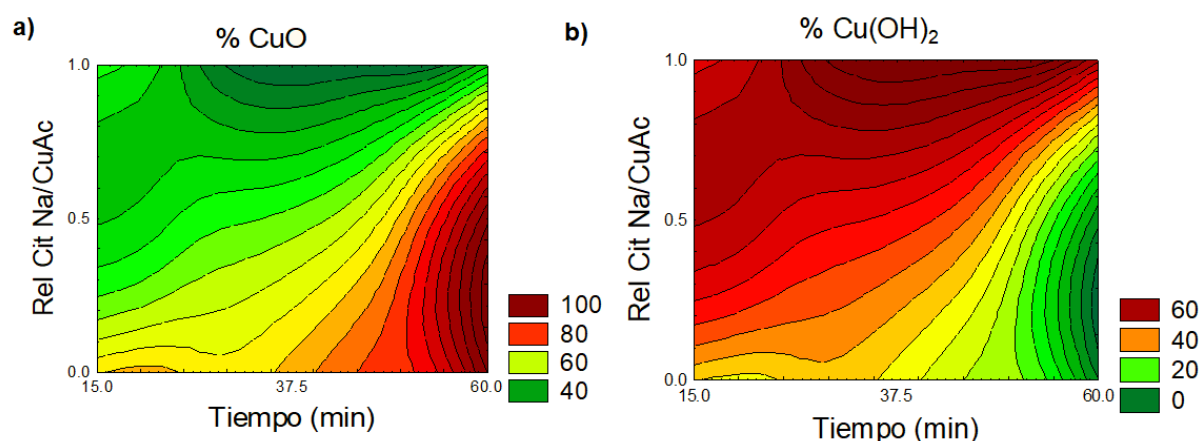
### a) Difracción de rayos-X de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido

La **Figura A1** muestra los patrones de DRX de algunas muestras representativas (puntos factoriales) preparadas de acuerdo con el diseño central compuesto centrado en las caras. La fase identificada en las muestras fue el polimorfo monoclinico de CuO, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 45-0937. Además, se identificó la presencia de la fase Cu(OH)<sub>2</sub> con estructura ortorrómbica en la mayoría de las muestras (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 y 18) de acuerdo con la ficha JCPDS 13-0420. La **Tabla A2** muestra un resumen de las fases detectadas en cada muestra.



**Figura A1.1.** Difractogramas de los materiales obtenidos por el diseño factorial.

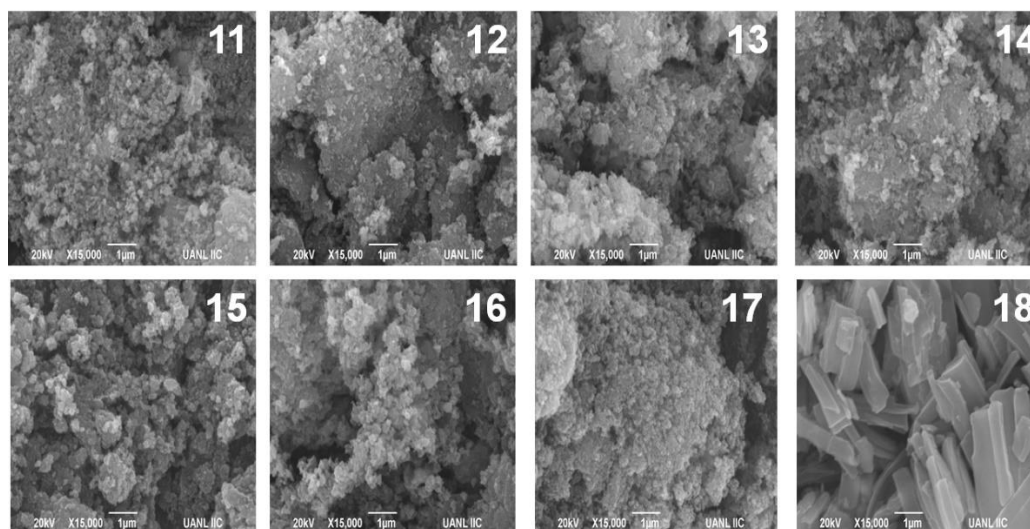
Para un análisis más claro de las fases detectadas por difracción de rayos-X, se realizó un gráfico de contorno, **Figura A2**. A partir de estos datos, se observó que la formación de CuO se favoreció con tiempos elevados de tratamiento sonoquímico (60 min) y menores cantidades de surfactante (0-0.5). Por otro lado, una relación de surfactante más alta (0.5-1) promovió la formación de Cu(OH)<sub>2</sub>, lo que podría estar relacionado con que la concentración de citrato de sodio excede la concentración micelar crítica de citrato de sodio (0.007 mol kg<sup>-1</sup>)<sup>320</sup>. Este hecho tiene un efecto en la estabilización de iones Cu<sup>2+</sup> en la solución, que promueve una precipitación lenta de Cu(OH)<sub>2</sub> mediante la formación de citrato de cobre (Cu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), el cual podría frenar la reacción hasta la formación de Cu(OH)<sub>2</sub>. Por otro lado, la ausencia de Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> permitió la formación de CuO puro en todo el rango del tratamiento sonoquímico analizado. Esto fue más evidente a una mayor concentración de acetato de cobre.



**Figura A1.2.** Gráficos de contorno de la interacción entre el tiempo de tratamiento sonoquímico y Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>:Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> y su efecto en la formación de: a) CuO y b) Cu(OH)<sub>2</sub>.

## b) Microscopía electrónica de barrido de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido

La **Figura A3** muestra imágenes SEM de muestras representativas del diseño factorial CCFCD. En general, la morfología resultante fue de partículas irregulares de diferentes tamaños que variaron entre 104-248 nm. Sin embargo, la morfología de la muestra 18 consistió en barras rectangulares de longitud promedio de 1.8  $\mu\text{m}$  y ancho de 630 nm. Otros materiales que presentaron una morfología similar fueron Cu/60/0.4/1.0 y Cu/15/0.07/0.0. No obstante, estos materiales exhibieron una morfología más heterogénea que consistió en mezclas de barras y partículas irregulares. La aparición de esta morfología se atribuyó a varios factores durante el tratamiento sonoquímico, tales como: i) tiempos cortos de ultrasonido, ii) ausencia de surfactante y iii) una alta concentración de precursor.



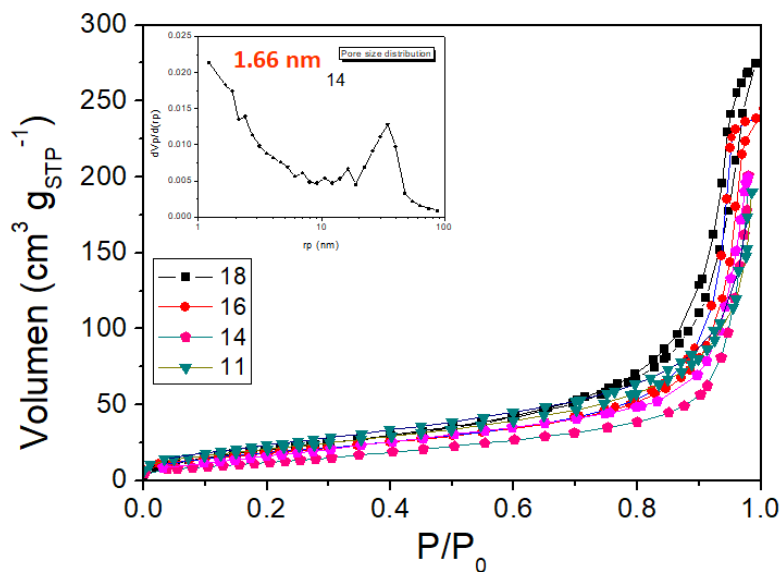
**Figura A1.3.** Imágenes MEB de muestras obtenidas por el diseño factorial.

## c) Fisisorción de N<sub>2</sub> de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido

La **Tabla A1.1** muestra el área superficial específica de los materiales sintetizados. Las muestras con el área de superficie más alta y baja fueron 6/Cu-

37.5-0.07-0.5 ( $351 \text{ m}_2 \text{ g}^{-1}$ ) y 12/Cu-60-0.4-1 ( $34 \text{ m}_2 \text{ g}^{-1}$ ), respectivamente. En general, el área superficial tendió a valores más altos a bajas concentraciones de la sal precursora (0.07 M) y altos tiempos de irradiación sonoquímica ( $> 25$  min). Por otro lado, cuando la concentración de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  fue mayor (0.4 M), las partículas interactuaron rápidamente al chocar entre sí, favoreciendo la rápida precipitación de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , y desarrollando áreas superficiales más bajas.

Con respecto a las isothermas de  $\text{N}_2$ , todos los materiales exhibieron un perfil del tipo III, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (**Figura A4**), característico de materiales no porosos en los cuales la interacción adsorbente-adsorbato es débil. Sin embargo, en algunos materiales (7, 8, 11, 14, 17 y 18), se observó la aparición de una ligera histéresis, lo que indica la presencia de pequeños poros. Para confirmar esto, se realizó un análisis BJH en estas muestras, lo que evidenció la presencia de poros con un diámetro promedio de 2.4-4.8 nm. Dicho análisis se muestra dentro de la **Figura A1.4**.



**Figura A1.4.** Isothermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de algunas muestras representativas de  $\text{CuO}$ . *Input:* Análisis BJH de la muestra 14.

**Tabla A1.1.** Propiedades físicas y químicas del CuO.

Muestra ID	Fases identificadas (%)		$a_{\text{SBET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{mg}_{\text{CO}_2} \text{g}_{\text{adsorbente}}^{-1}$ )
	% CuO	% Cu(OH) <sub>2</sub>		
1	55	45	36	196
2	62	38	35	199
3	66	34	95	227
4	64	36	69	203
5	43	57	70	236
6	100	0	351	264
7	26	74	87	244
8	100	0	58	157
9	28	72	42	238
10	70	30	76	256
11	100	0	64	282
12	20	80	34	288
13	35	65	66	316
14	65	35	44	264
15	83	17	35	225
16	17	83	105	75
17	100	0	140	230
18	100	0	93	326

**d) Pruebas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido**

Los materiales de óxido de cobre sintetizados por US se pusieron en contacto con una mezcla de N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 50-50% durante 30 minutos para evaluar su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla A1.1**. Como se puede observar, la capacidad de adsorción más alta (326 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>) se obtuvo con la muestra 18, la cual presentó CuO como única fase cristalina y una morfología de barras rectangulares, seguida de las muestras Cu/60/0.4/1.0 y Cu/15/0.070.0 (>288 mg<sub>CO<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>). Dichas muestras

también mostraron morfología de barras en su composición, pero en menor proporción en comparación con la muestra 18. Por otro lado, el material que mostró la menor capacidad de captura fue el 16 ( $75 \text{ mgCO}_2 \text{ g}^{-1}$ ), cuya composición fue una mezcla de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (83%) y  $\text{CuO}$  (17%) con una morfología heterogénea.

Para encontrar diferencias entre las muestras con el mejor y el desempeño más bajo, se cuantificó la cantidad de sitios activos mediante valoraciones Boehm, cuyos resultados se muestran en la **Tabla A1.2.** La muestra con el mejor rendimiento (18) mostró un mayor número de sitios básicos ( $4.1 \text{ mmol g}^{-1}$ ) en comparación con la muestra con el menor desempeño ( $2.5 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Por otro lado, el número de sitios ácidos en las muestras 18 y 16 resultó en 3.3 y  $2.3 \text{ mmol g}^{-1}$ , respectivamente.

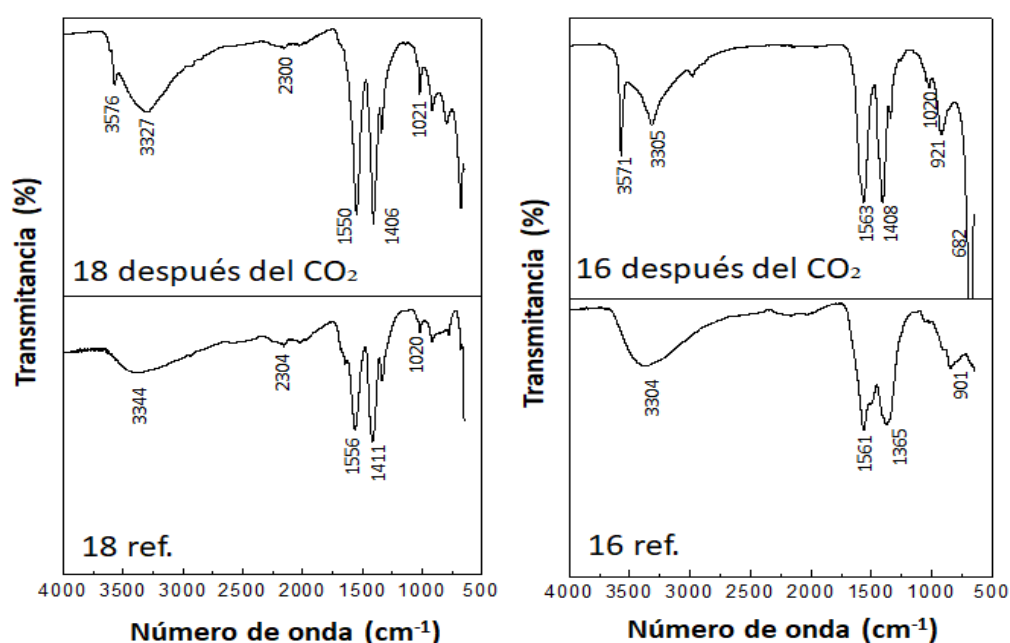
**Tabla A1.2.** Comparativa de los sitios ácidos y básicos en las muestras 18 y 16.

Muestra ID	Sitios básicos $n_{\text{CSF}}$ (mmoles de los grupos funcionales por gramo de adsorbente)	Sitios ácidos $n_{\text{CSF}}$ (mmoles de los grupos funcionales por gramo de adsorbente)
18	4.1	3.3
16	2.5	2.3

Una vez que fueron utilizados como adsorbentes, los materiales con mayor capacidad (18) y menor capacidad (16) de adsorción de  $\text{CO}_2$  se caracterizaron mediante FTIR, y los espectros obtenidos se muestran en la **Figura A1.5.** Ambos materiales presentaron una serie de bandas cercanas a  $3300\text{-}3340$  y  $1660\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con los modos vibracionales de estiramiento y flexión simétricas del agua adsorbida y los grupos hidroxilo <sup>318,319,321</sup>. Otras bandas presentes en el rango de  $3700\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a la interacción entre el  $\text{CO}_2$  con las moléculas de agua y el estiramiento anti-simétrico O-H <sup>322</sup>, que se atribuye a un pequeño porcentaje de agua presente en el gas de alimentación. En  $1570\text{-}1550$  y  $1416 \text{ cm}^{-1}$  se



presentaron bandas que pueden ser asociadas con los modos vibracionales de estiramiento y simétricos O–C–O, asignados para monodentadas <sup>229</sup>. Además, los carbonatos bidentados adsorbidos dan como resultado la vibración de estiramiento C–O y simétrica O–C–O, cuyos modos de vibración se pueden observar en 1340 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  <sup>33</sup>. Por otro lado, en la muestra con la eficiencia más baja (16), apareció una serie de bandas ubicadas entre 700 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden estar asociadas a los modos de flexión de Cu–O–H <sup>165,318</sup>. Estas bandas son características de los hidróxidos y posiblemente de las moléculas de agua fisiosorbidas en la superficie del material que interaccionan con el  $\text{CO}_2$ .



**Figura A1.5.** Espectros FTIR de 18 y 16 antes y después de realizar las pruebas de adsorción.

#### **e) Análisis del diseño de experimentos de los polvos de CuO obtenidos por ultrasonido**

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta con un DCCCC con cuatro repeticiones en el punto central para la optimización de los materiales con la finalidad de maximizar la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ . La **Tabla A3** muestra el análisis de varianza ANOVA del modelo cuadrático. Se puede

observar claramente que los factores C y AC tiene un mayor efecto sobre la variable de respuesta, ya que poseen los valores más grandes del estadístico de la prueba en relación con las demás variables ( $F=2.99$ ). Los datos se ajustaron a un modelo matemático polinomial de tres variables, el cual pueden representador mediante la **ecuación A1**:

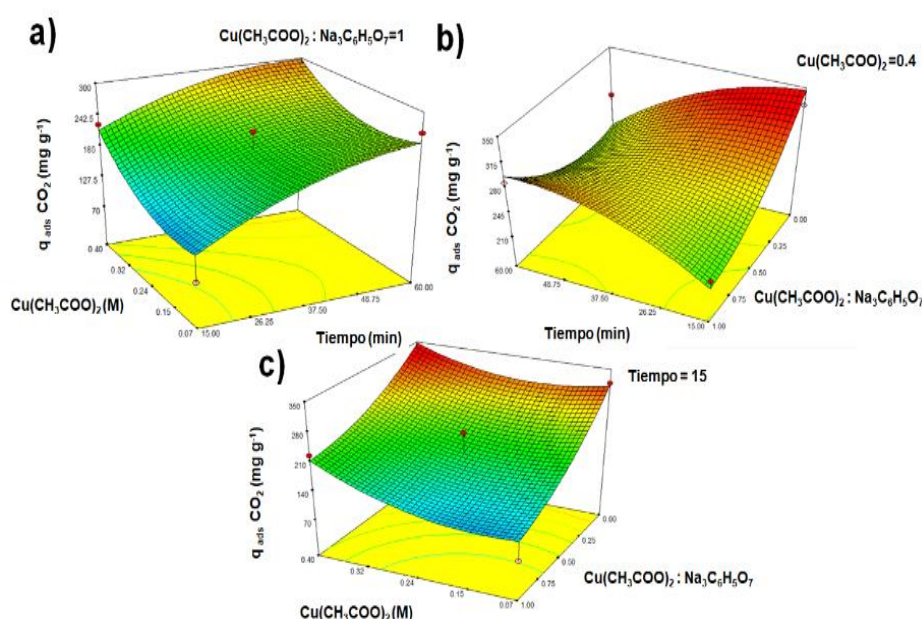
$$q_{ads\ CO_2} = 316.31 + 2.11A - 442.77B - 373.53C - 2.84 AB \quad (A1.1.) \\ + 4.24AC + 166.03BC - 0.04A^2 + 1270.41B^2 \\ + 111.01C^2$$

Donde  $q_{CO_2}$  es la capacidad de adsorción de  $CO_2$  por unidad de masa de adsorbente ( $mg_{CO_2}\ g^{-1}$ ),  $A$  es el tiempo de reacción de ultrasonido en minutos,  $B$  es la concentración del precursor de cobre en molaridad y  $C$  es la relación molar del surfactante y precursor. El signo positivo en la ecuación A1.1. indica un efecto positivo en el aumento de la captura de  $CO_2$ ; mientras que un signo negativo indica un efecto opuesto.

**Tabla A1.3.** Optimización de la síntesis de CuO para la captura de  $CO_2$ .

Factor	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor p, Prob > F
Modelo	44599.11	9	4955.5	2.99	0.07
A	175.23	1	175.2	0.1	0.75
B	4698.53	1	4698.5	2.8	0.13
C	10309.11	1	10309.1	6.2	0.04
AB	888.44	1	888.4	0.5	0.49
AC	18214.34	1	18214.3	11.0	0.01
BC	1518.61	1	1518.6	0.9	0.37
A <sup>2</sup>	1408.43	1	1408.4	0.8	0.38
B <sup>2</sup>	3241.46	1	3241.5	2.0	0.20
C <sup>2</sup>	2087.28	1	2087.3	1.3	0.29
Residual	13264.85	8	1658.1		
Des. Std.	40.71				
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.77				

Para estudiar el efecto entre los factores, se analizó la interacción que hubo entre ellos (**Figura A1.6**). A partir de estos datos, se encontró que la combinación de tiempos altos de irradiación con ultrasonido (60 min) y una alta concentración de precursor (0.4 M) promovió un incremento en la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  (**Figura A1.6a**). Además, la combinación de una alta concentración de precursor y la ausencia de surfactante mostraron un aumento en la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , lo que podría estar relacionado a la presencia de la fase mayoritaria de  $\text{CuO}$  (**Figura A1.6b**). Por otro lado, un aumento en la proporción de precursor-surfactante no favoreció la capacidad de adsorción de los materiales, ya que el surfactante promovió la formación de mezclas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-CuO}$ , las cuales podría presentar un impedimento electrostático para la adsorción de  $\text{CO}_2$  (**Figura A1.6b**). Este hecho puede corroborarse con la gráfica de interacción del tiempo de reacción y la sal precursora de cobre, ya que al presentarse estas condiciones se favorece la formación de mezclas de  $\text{CuO-Cu}(\text{OH})_2$ , como se observa en la **Figura A1.6c**.



**Figura A1.6.** Gráficos de interacción 3D de la interacción de los factores estudiados: a) tiempo de irradiación de ultrasonido y la concentración de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , b) tiempo irradiación de ultrasonido y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , y c)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ .

## f) Optimización del método de síntesis sonoquímico

Se utilizó un diseño central compuesto para la optimización de la síntesis de los materiales adsorbentes con el objetivo de maximizar la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , reduciendo el tiempo y la cantidad de reactivos usados durante la síntesis. Para este propósito, se utilizó el software *Design Expert* para el análisis estadístico, el cual proporcionó un modelo cuadrático que se utilizó para la optimización (**Tabla A1.4.**). Las condiciones seleccionadas por el software fueron un tiempo de irradiación de 24.93 min, una concentración de sal precursora de cobre de 0.38 M y la ausencia de surfactante. El material obtenido a estas condiciones ( $\text{CuO}_{\text{OP}}$ ) presentó una mayor capacidad de adsorción ( $318 \text{ mg}_{\text{CO}_2} \text{ g}^{-1}$ ), en comparación con los otros tratamientos. Además, este material exhibió una composición cristalina del 100% de  $\text{CuO}$ , un área superficial de  $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y una morfología de hojuelas con espesor nanométrico. Se obtuvieron aproximadamente 20 condiciones, pero solo se seleccionaron las que presentaban deseabilidad de 1.

**Tabla A1.4.** Optimización de la síntesis de  $\text{CuO}$  para la captura de  $\text{CO}_2$ .

Tiempo (min)		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (M)		$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$		$q$ ( $\text{mg}_{\text{CO}_2} \text{ g}^{-1}$ )	Deseabilidad
Valor	Criterio	Valor	Criterio	Valor	Criterio		
24.93	rango	0.40	max	0.00	min	253	1
15.90	rango	0.40	rango	0.06	rango	200	1
25.92	rango	0.38	rango	0.00	min	318	1
15.00	min	0.38	rango	0.02	rango	284	1

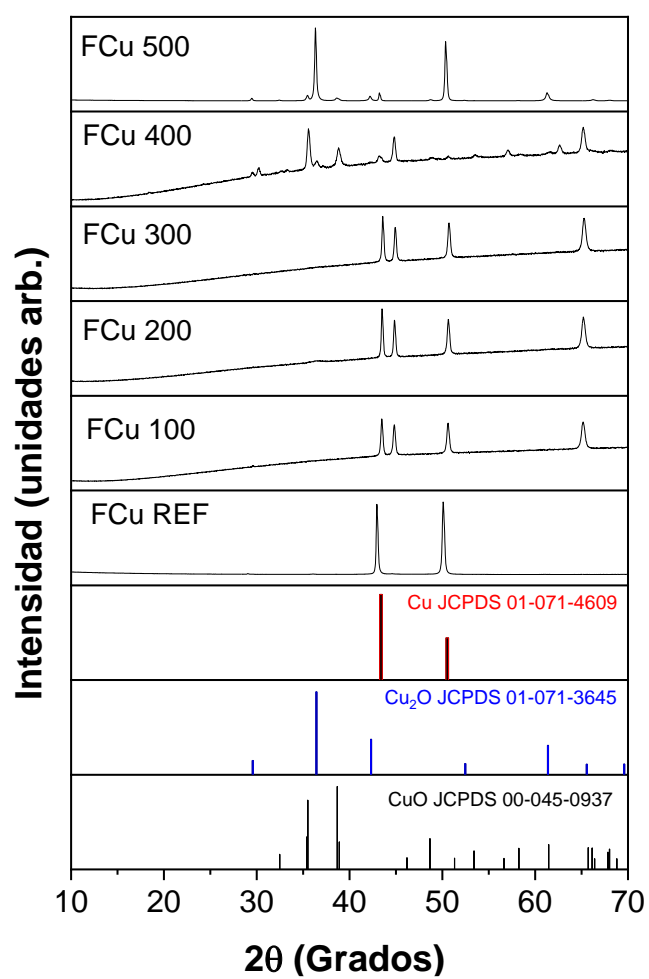
## **Anexo 2. Resultados de la caracterización de arquitecturas 1D de CuO crecidas en una malla metálica**

En este Anexo se presentan los resultados de la preparación y aplicación fotocatalítica de arquitecturas 1D de cobre crecidas sobre una malla metálica. Las mallas de cobre fueron tratadas térmicamente en un intervalo de temperaturas de 100°C hasta 500°C con la finalidad de obtener arquitecturas 1D en un esqueleto 3D. La malla de Cu (FCu) se seleccionó como sustrato debido a la buena difusión de la luz y a su esqueleto metálico 3D que favorece una mayor área efectiva y una fácil aplicación en comparación con las láminas metálicas.

### **A2.1. Caracterización de arquitecturas 1D de CuO crecidas en una malla metálica**

#### **a) Difracción de rayos-X de las mallas FCu**

En la **Figura A2.1** se muestran los patrones de difracción correspondientes con las mallas metálicas de referencia y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas (100-500°C) después de 3 h. En el difractograma del sustrato utilizado, solo se observaron dos reflexiones en  $2\theta = 43.5^\circ$  y  $50.6^\circ$  que corresponden con la fase  $\text{Cu}^0$ , de acuerdo con la ficha JCPDS 01-071-4609. Esta fase estuvo presente en todas las mallas y presentó una disminución a temperaturas mayores de 400°C. A partir de esta temperatura fue posible la identificación de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $2\theta = 36.4^\circ$ ,  $42.2^\circ$ ,  $61.2^\circ$  de acuerdo con la ficha JCPDS 01-071-3645. Por otro lado, la fase CuO solo se presentó en las mallas tratadas a temperaturas mayores de 400°C. En la **Tabla A2.1** se muestra un resumen de las fases cristalinas identificadas por DRX.



**Figura A2.1.** Patrones de difracción de rayos-X de las mallas de cobre después del tratamiento térmico.

**Tabla A2.1.** Fases cristalinas identificadas en las mallas de cobre después de los tratamientos térmicos.

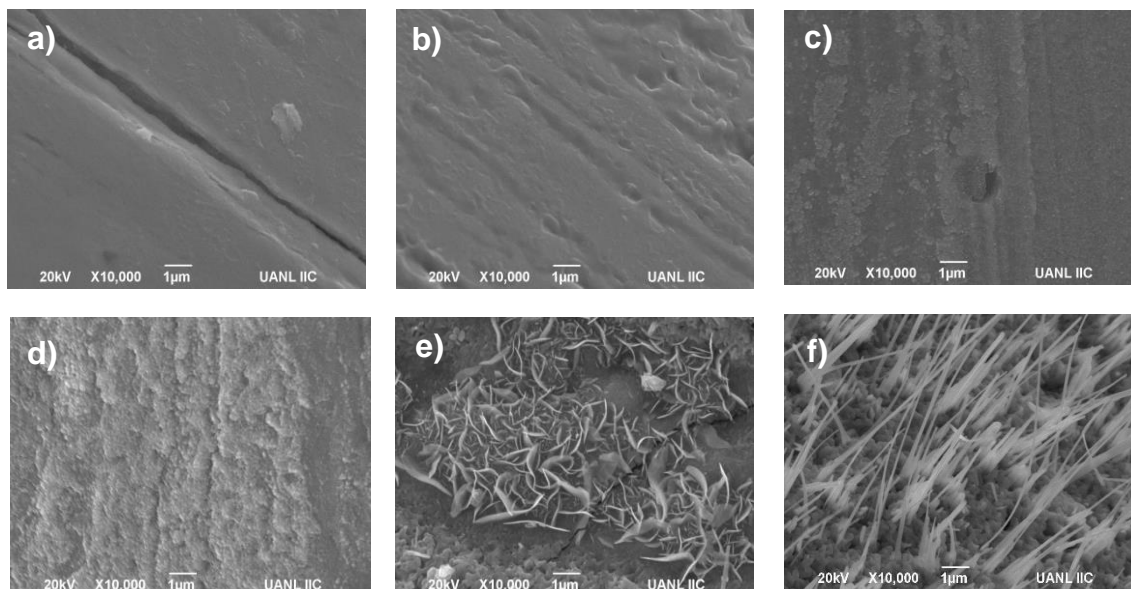
Material	Fases cristalinas identificadas
FCu	Cu
FCu 100	Cu Cu <sub>2</sub> O
FCu 200	Cu Cu <sub>2</sub> O
FCu 300	Cu <sub>2</sub> O Cu
FCu 400	CuO Cu <sub>2</sub> O Cu
FCu 500	CuO Cu <sub>2</sub> O Cu

Cabe mencionar que también se trató el sustrato a temperaturas mayores de 500°C. Sin embargo, no fue posible caracterizar ni aplicar estos materiales ya que, la estabilidad mecánica de la malla se perdía, obteniendo materiales frágiles y no-flexibles.

#### **b) Microscopía electrónica de barrido las mallas FCu**

En la **Figura A2.2a** se muestran las imágenes MEB del sustrato de referencia (FCu) después de los lavados, la cual no presentó una morfología definida. Después de someter la malla a temperaturas en el intervalo de 100-300°C, fue posible observar la formación de pequeñas partículas irregulares en la superficie de la malla metálica (**Figura A2.2b-d**). Por otro lado, al someter la malla metálica a temperaturas de 400 y 500°C la malla presentó el crecimiento

de escamas (**Figura A2.2e**) y arquitecturas 1D bien definidas en forma de agujas (**Figura A2.2f**) en la superficie del esqueleto 3D.



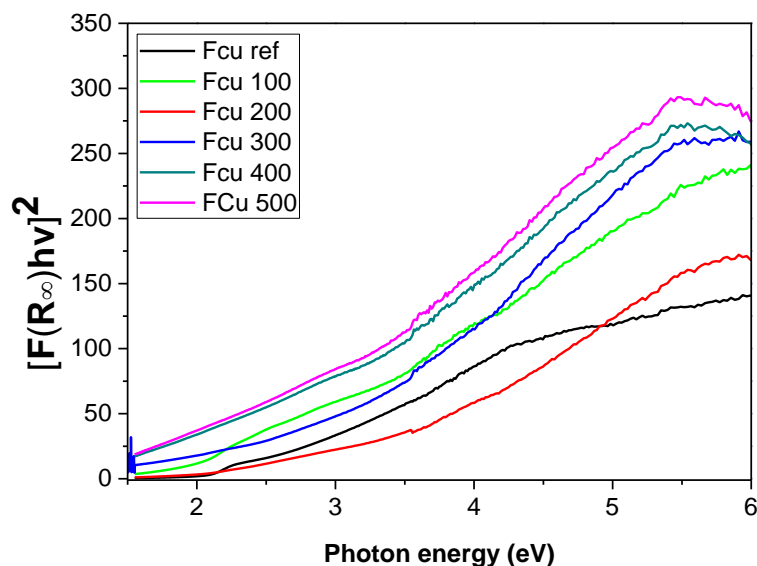
**Figura A2.2.** Imágenes de MEB de la superficie del sustrato de malla de cobre metálica: a) FCu ref, b) FCu 100, c) FCu 200, d) FCu 300, e) FCu 400 y f) FCu 500.

### c) Espectroscopía UV-Visible de las mallas FCu

Las mallas de cobre de referencia y oxidadas térmicamente fueron analizadas mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para obtener su band gap. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura A2.3**. De acuerdo con estos datos, se calculó el valor de band gap de las muestras obtenidas, cuyos valores resultaron en 1.2 eV para la referencia y hasta 1.6 eV para las muestras tratadas en el rango de 100-500°C. Estos valores son similares a los que se han reportado para CuO. Aunque los patrones de rayos X mostraron la presencia de CuO, Cu<sub>2</sub>O y Cu<sup>0</sup>, solo se observó el band gap característico del CuO. Esto podría atribuirse a que durante el proceso de oxidación, primero el sustrato Cu<sup>0</sup> se oxida a Cu<sub>2</sub>O, y posteriormente éste se oxida a CuO. Además,



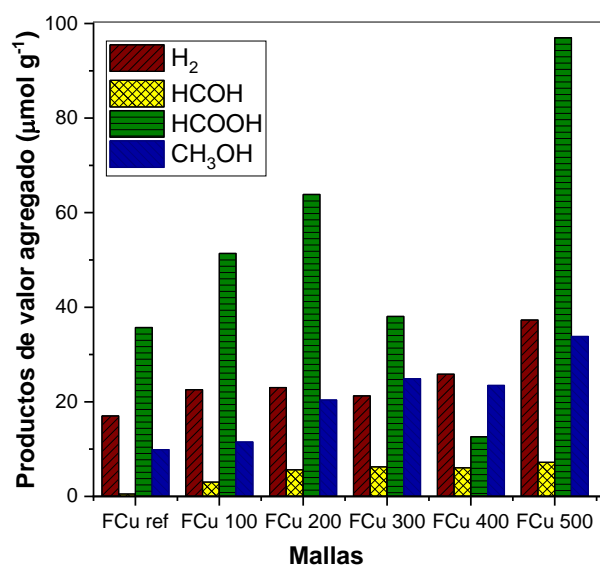
es probable que durante la oxidación térmica del sustrato se haya promovido la oxidación de sus capas superficiales.



**Figura A2.3.** Espectros K-M de las mallas de cobre.

#### d) Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase líquida de FCu

Los materiales fueron evaluados en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura A2.4**. Todas las mallas incluyendo la FCu referencia presentaron actividad fotocatalítica para la producción de H<sub>2</sub>, HCOH, HCOOH y CH<sub>3</sub>OH. La malla tratada a 500°C (FCu 500) presentó la producción más alta de H<sub>2</sub> (37.3 μmol g<sup>-1</sup>), HCOH (7.2 μmol g<sup>-1</sup>), HCOOH (96.9 μmol g<sup>-1</sup>) y CH<sub>3</sub>OH (33.8 μmol g<sup>-1</sup>). Estas producciones resultaron hasta tres veces mayores en comparación con la malla FCu referencia. Lo cual se atribuye a la presencia de la heteroestructura CuO/Cu<sub>2</sub>O y la morfología 1D. Es importante mencionar, que estos materiales no presentaron la misma estabilidad mecánica que los recubrimientos de Cu<sub>2</sub>O/CuO obtenidos en el **capítulo 4** por lo que no se estudiaron más a fondo.



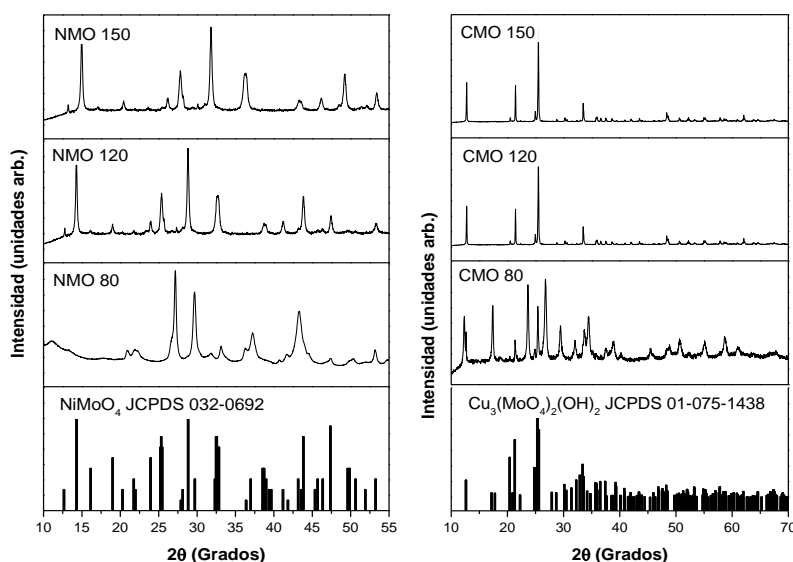
**Figura A2.4.** Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> utilizando las mallas de cobre después de 1 h de irradiación visible.

## Anexo 3. Caracterización adicional de los molibdatos de níquel y cobre

### A3.1. Caracterización de los materiales NMO y CMO

#### a) Difracción de rayos-X en polvo

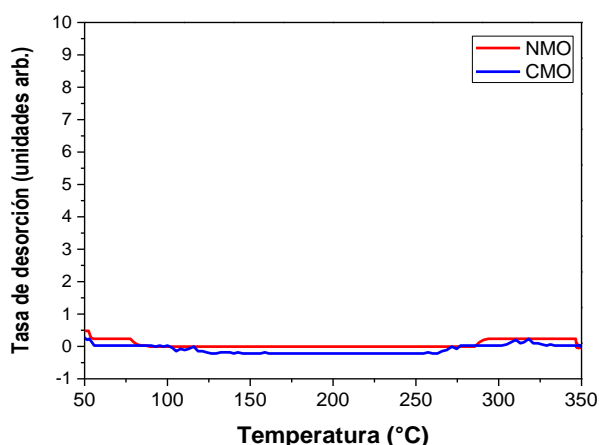
La **Figura A3.1** muestra los difractogramas de los recubrimientos de NMO y CMO obtenidos a 80°C, 120°C y 150°C. Los recubrimientos obtenidos a 80°C presentaron trazas de la fase amoniacal  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, a partir de una temperatura de síntesis de 120°C se logró obtener la fase pura  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$  de acuerdo con las tarjetas JCPDS 032-0692 y JCPDS 021-0293, respectivamente. Cabe mencionar que a temperaturas mayores de 150°C no fue posible realizar la síntesis debido a las presiones generadas dentro del reactor de teflón dentro del microondas.



**Figura A3.1.** Difractogramas de los molibdatos de níquel y cobre obtenidos a 80°C, 120°C y 150°C.

## b) Adsorción de CO<sub>2</sub>

Los recubrimientos de referencia NMO y CMO se caracterizaron mediante la técnica TPD con el objetivo de evaluar su capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos indicaron una captura de CO<sub>2</sub> casi nula, como se muestra en la **Figura A3.2**. La baja afinidad por el CO<sub>2</sub> encontrada en estos materiales se buscó mejorar mediante la incorporación de óxidos simples.



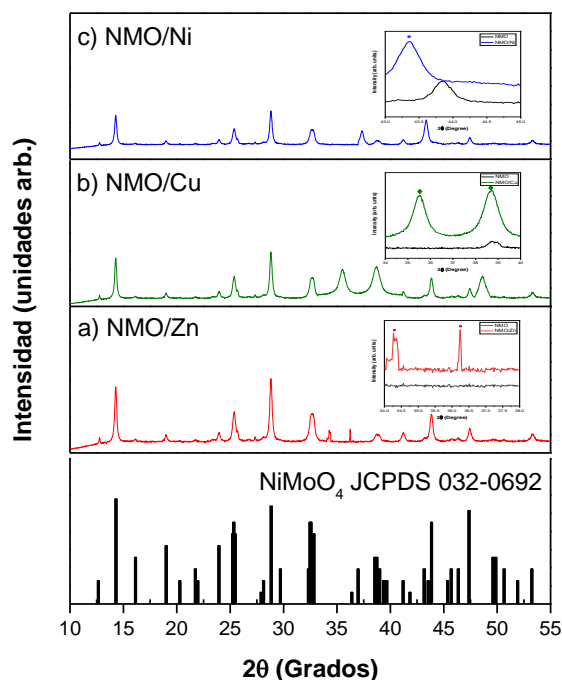
**Figura A3.2.** Perfiles de desorción de los recubrimientos de los molibdatos de níquel (NMO) y cobre (CMO) después de la adsorción de CO<sub>2</sub> a 50°C.

## A3.2. Caracterización de los recubrimientos NMO/M

### a) Difracción de rayos-X de NMO/M

La identificación de las fases cristalinas en los recubrimientos decorados se realizó por difracción de rayos-X en polvo (**Figura A3.3**). Todos los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de NMO/M coincidieron con la tarjeta JCPDS 32-0692 que corresponde con la fase monoclínica  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub>. En cada uno de los recubrimientos decorados, se realizó un análisis más detallado

de los patrones de difracción obtenidos, como se muestra en el *zoom* de la **Figura A3.3**. En el cual se logró identificar la fase hexagonal de ZnO en 34.26 y 36.24° (JCPDS 36-1451), la fase de CuO monoclinica en 35.53 y 38.73° (JCPDS 45-0937), y la fase monoclinica de NiO a 43.35° (JCPDS 01-089-7131), respectivamente. No fue posible identificar fases adicionales diferentes al  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> o a los óxidos simples. Todos los recubrimientos mostraron un tamaño cristalino menor a 60 nm.

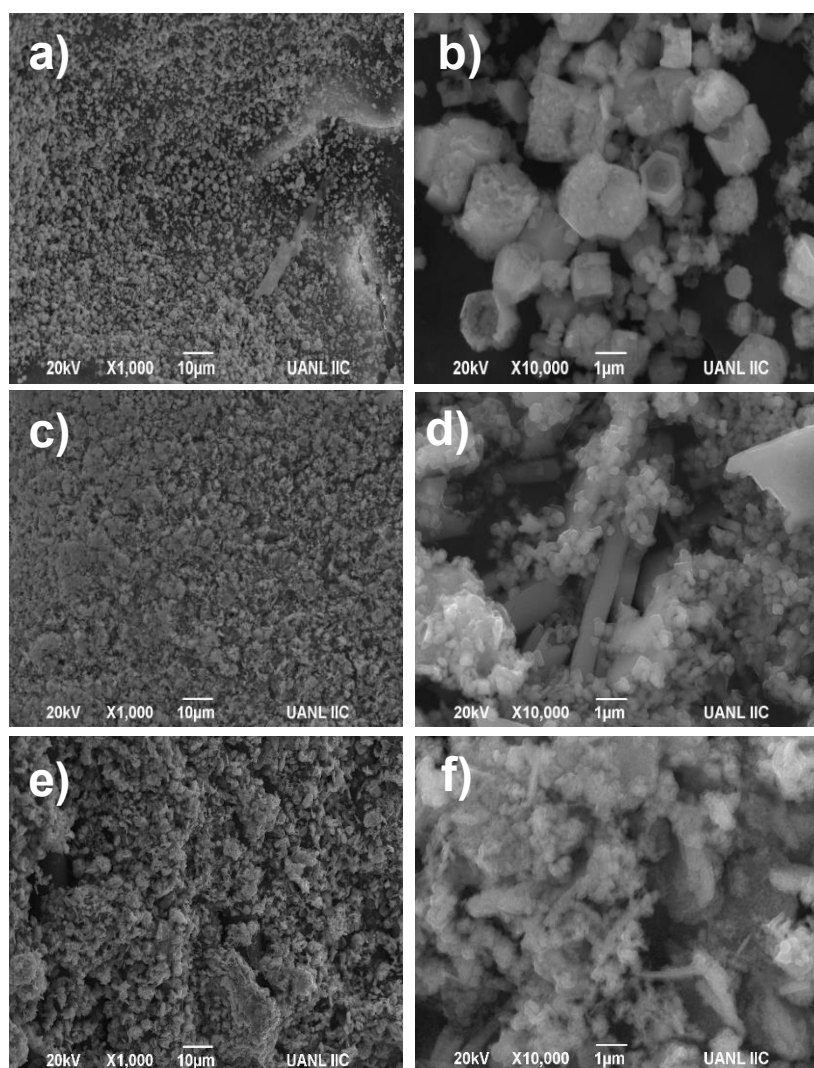


**Figura A3.3.** Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos a) NMO/Zn, b) NMO/Cu y c) NMO/Ni. *Zoom* comparativo de NMO vs NMO/M.

#### b) Microscopía electrónica de barrido de NMO/M

También se caracterizaron los recubrimientos NMO decorados por microscopía electrónica de barrido, las micrografías se muestran en la **Figura A3.4**. Como se mencionó en el **capítulo 6**, se logró obtener recubrimientos homogéneos de NMO con morfología de barras. Una vez obtenidos estas fueron decoradas, las cuales en su mayoría fueron cubiertas de los óxidos simples, y

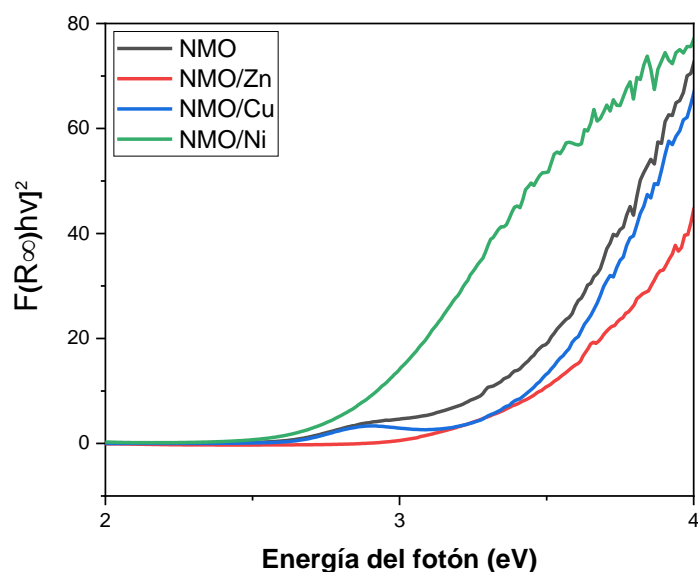
en particular, en las muestras NMO/Zn y NMO/Ni se presentó un desprendimiento de las barras de  $\text{NiMoO}_4$ . La morfología de CMO/Zn dio como resultado partículas hexagonales e irregulares de una longitud promedio de  $1.6\ \mu\text{m}$  (**Figura A3.4a, b**). Por otro lado, los recubrimientos CMO/Cu y CMO/Ni exhibieron una morfología de barras de diferentes longitudes recubiertas por partículas irregulares. El tamaño de las barras en estas muestras fue de  $7.4\ \mu\text{m}$  de longitud y  $2.1\ \mu\text{m}$  de ancho para CMO/Cu y partículas irregulares con un tamaño de  $530\ \text{nm}$  (**Figura A3.4c, d**); mientras que, en la muestra de CMO/Ni se observaron algunas barras de  $1.4\ \mu\text{m}$  de longitud y  $60\ \text{nm}$  de ancho (**Figura A3.4e, f**). En la mayoría de estos recubrimientos, se perdió la morfología en forma de barras, esperada para estos recubrimientos.



**Figura A3.4.** Imágenes MEB de los recubrimientos: a-b) NMO/Zn, c-d) NMO/Cu y e-f) NMO/Ni.

### c) Espectroscopía UV-Visible de NMO/M

La **Figura A3.5.** muestra los espectros de reflectancia difusa convertidos con la función de remisión de K-M de las muestras NMO/M. Los recubrimientos NMO/M presentaron un ligero desplazamiento en el band gap del material base de 2.6 a 2.5, 2.7 y 2.9 eV, correspondientes con las muestras NMO/Ni, NMO/Cu y NMO/Zn, respectivamente.

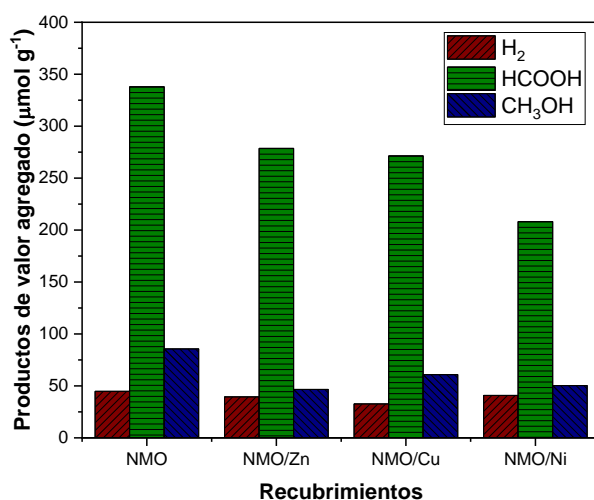


**Figura A3.5.** Espectro de K-M para los recubrimientos de los molibdatos depositados en GF1 NMO y NMO/M.

#### d) Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> en fase líquida de NMO/M

Los productos de valor agregado obtenidos a partir de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> utilizando los recubrimientos NMO/M se muestra en la **Figura A3.6**. Los recubrimientos decorados NMO/M mostraron menores producciones de H<sub>2</sub>, HCOOH y CH<sub>3</sub>OH después de 1 h bajo irradiación visible, que el recubrimiento de referencia. Las producciones obtenidas fueron hasta 1.4 veces menor que la muestra NMO.

A diferencia de los resultados obtenidos con los recubrimientos CMO/M en el **capítulo 6**, las muestras NMO/M exhibieron morfologías irregulares sin la presencia de partículas 2D en forma de barras, lo que pudo contribuir a la disminución considerable de la producción de combustibles solares. Como se mencionó en capítulos anteriores, la morfología de barras puede favorecer a tener un mayor número de sitios activos y a una transferencia de cargas fotogeneradas más eficiente. Además, se encontró que la baja adsorción de CO<sub>2</sub> y la posible recombinación de cargas entre los óxidos simples y el NiMoO<sub>4</sub>, sugiere que la combinación de estos materiales no son buenos candidatos para usarse en procesos CCPC. Por lo que, estos materiales no se estudiaron más a fondo.





**Figura A3.6.** Reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> a productos de valor agregado utilizando los recubrimientos NMO/M después de 1 h de irradiación visible.

