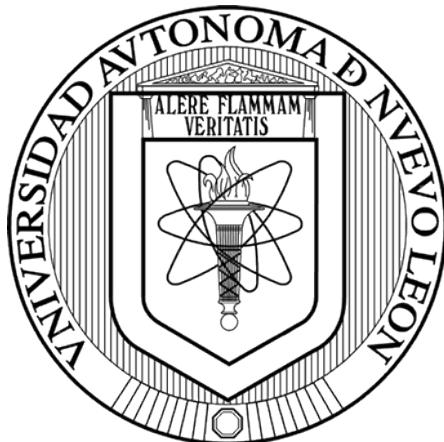


Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil



Tesis:

“Captura y reducción fotocatalítica de CO₂ empleando recubrimientos de óxidos simples (MO, M= Cu y Ni) y binarios MMoO₄ (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 ₂	9
1.2. Reducción fotocatalítica de CO ₂	13
1.3. Proceso combinado de captura y conversión fotocatalítica del CO ₂	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 _x O (x=1,2) y NiO sobre GF1	41
2.4. Síntesis de los recubrimientos de NiMoO ₄ y Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂	42
2.5. Decoración de los recubrimientos de NiMoO ₄ y Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂ 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 ₂	52
2.8.1. Pruebas de adsorción de CO ₂	54
2.8.2. Desorción térmica programada de CO ₂	56
2.8.3. Pruebas de fotoreducción de CO ₂ en fase continua	57
2.8.4. Pruebas de producción de H ₂	58
Capítulo 3. Resultados de la síntesis, caracterización y evaluación en la fotoconversión del CO ₂ 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 ₂ 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 ₂ de los polvos de CuO	69
3.2.1. Adsorción de CO ₂ 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 ₂ de los polvos de CuO	71
3.2.4. Mecanismo de adsorción de CO ₂ propuesto de los polvos de CuO	73
3.2.5. Reducción fotocatalítica de CO ₂ 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 ₂ propuesto en fase líquida de los polvos de CuO	78
3.2.8. Reducción fotocatalítica de CO ₂ 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 ₂ 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 ₂ 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 ₂ de los recubrimientos de CuO	99
4.12. Reducción fotocatalítica de CO ₂ 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 ₂ sobre Cu/GF1 en fase líquida	105
4.15. Evaluación para la reducción fotocatalítica de CO ₂ 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 CO₂ de recubrimientos de Cu_xO (x=1,2) y NiO	112
5.1. Caracterización de los recubrimientos de Cu _x O (x=1,2) sobre GF1	112
5.1.1. Difracción de rayos-X de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	112
5.1.2. Microscopía electrónica de barrido de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	114
5.1.3. Espectroscopía UV-Visible de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	116
5.1.4. Espectroscopía de fotoluminiscencia de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	119
5.2. Evaluación de los recubrimientos en CCPC de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	121
5.2.1. Adsorción de CO ₂ de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	121
5.2.2. Reducción fotocatalítica de CO ₂ de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	126
5.2.3. Caracterización de los recubrimientos de mejor desempeño en la reducción fotocatalítica de CO ₂	129
5.2.4. Caracterización de los recubrimientos después de la evaluación fotocatalítica	132
5.2.5. Reducción fotocatalítica de CO ₂ en fase líquida	136
5.2.6. Mecanismo fotocatalítico propuesto de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	139
5.3. Conclusiones particulares de los recubrimientos de Cu _x O (x=1,2) y NiO/Ni ₂ O ₃	142
Capítulo 6. Resultados de la síntesis y caracterización de molibdatos de cobre y níquel, así como su evaluación en la fotoconversión del CO₂	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 ₂ 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 photocatalítica de CO ₂ en fase líquida usando los recubrimientos CMO/M	160
6.4. Mecanismo photocatalítico propuesto de los recubrimientos CMO/M	162
6.5. Estabilidad y afinidad por el CO ₂ de los recubrimientos CMO/M	164
6.6. Conclusiones particulares de los recubrimientos CMO/M	168
Capítulo 7. Conclusiones generales	170
8. Recomendaciones	173
9. Productos generados	175
10. Bibliografía	200
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

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

Lista de Figuras

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

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

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

Figura 68. Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de NMO y CMO depositados en GF1.	145
Figura 69. Imágenes MEB de los molibdatos depositados sobre GF1: a-b) NiMoO ₄ y c-d) Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂ .	146
Figura 70. Espectro de K-M para los recubrimientos de los molibdatos depositados en GF1.	147
Figura 71. Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos: a) NMO y b) CMO.	148
Figura 72. Espectros XPS del recubrimiento NMO: a) Ni 2p y b) Mo 3d.	149
Figura 73. Espectros XPS del recubrimiento CMO: a) Cu 2p y b) Mo 3d.	149
Figura 74. Espectro de bandas de valencia XPS: a) NMO, b) CMO y diagrama de bandas del c) NMO y d) CMO.	150
Figura 75. Producción de CH ₄ a partir de la reducción fotocatalítica de CO ₂ utilizando los recubrimientos NMO y CMO bajo irradiación tipo solar en: a) fase gas y b) fase líquida.	151
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.	153
Figura 77. Imágenes MEB de los recubrimientos: a-b) CMO/Zn, c-d) CMO/Cu y e-f) CMO/Ni.	154
Figura 78. Espectro de K-M para los recubrimientos CMO/M.	155
Figura 79. Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos CMO/M.	156
Figura 80. Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos CMO/M.	157
Figura 81. Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos CMO y CMO/M.	158
Figura 82. Espectros XPS de los recubrimientos CMO/M: a-c) CMO/Zn, d-e) CMO/Cu y f-h) CMO/Ni.	159
Figura 83. Reducción fotocatalítica de CO ₂ a productos de valor agregado utilizando los recubrimientos CMO/M después de 1 h de irradiación visible.	161
Figura 84. a) Evolución de H ₂ a diferentes tiempos y b) Producción de H ₂ obtenida después de 1 h usando los recubrimientos CMO/M.	162
Figura 85. Diagrama esquemático de las bandas de energía de: a) CMO/Zn, b) CMO/Ni y c) CMO/Cu.	163
Figura 86. Espectros FTIR de los recubrimientos CMO/M a) antes y b) después de realizar las pruebas fotocatalíticas de reducción de CO ₂ .	165
Figura 87. Estabilidad del recubrimiento de CMO/Cu después de tres ciclos de evaluación fotocatalítica bajo irradiación visible.	166
Figura 88. 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 ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
cm ²	Centímetros cuadrados
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
DRX	Difracción de rayos X
e ⁻	Electrones
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
Eg	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 ⁺	Huecos
H ⁺	Protones
H ₂	Hidrógeno
HCHO	Formaldehído
HCOOH	Ácido fórmico
H ₂ O	Aqua
ITO	Óxido de indio y estaño
JCPDS	Joint Committee on Power Diffraction Standards
M	Concentración molar
mA	Miliamperes
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mWcm ⁻²	Miliwat por centímetro cuadrado
m ² g ⁻¹	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
λ	Longitud de onda
λ_{max}	Longitud de onda máxima
μmol	Micromoles
$\mu\text{mol g}^{-1}$	Micromoles por gramo
$\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$	Micromoles por gramo por hora
μL	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 CO₂ en la atmósfera es su captura y conversión photocatalítica (CCPC) en productos de valor agregado y combustibles solares tales como CH₃OH, HCOH, HCOOH, CO, CH₄, entre otros. Sin embargo, en estas reacciones la fijación de CO₂ sigue siendo un desafío importante debido a la naturaleza inerte del gas de efecto invernadero. Por lo que, el diseño de materiales photocatalizadores debe realizarse considerando la doble función que deben presentar para adsorber y convertir photocatalíticamente el CO₂ a combustibles solares. Para este propósito, en este trabajo de investigación se propuso el uso de óxidos simples (Cu_xO, x=1,2 y NiO) y binarios (NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂) ya que presentan la capacidad de adsorber y convertir photocatalíticamente el CO₂ 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 photocatalítica de CO₂ (CCPC) a nivel laboratorio que incluyó: i) una columna de adsorción, ii) un reactor photocatalítico 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 CO₂ a combustibles solares de los materiales de 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 CO₂ a productos de valor agregado (CH₃OH y CH₄).

La capacidad de los polvos de CuO obtenidos por microondas y ultrasonido para capturar CO₂ de corrientes gaseosas diluidas fue evidenciada

por cromatografía de gases, cuya mayor eficiencia fue $316 \text{ mg CO}_2 \text{ g}^{-1}$ a 25°C . El proceso de adsorción de CO_2 fue seguido mediante espectroscopía FTIR, con la que se detectaron especies mono y bidentadas entre el 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 CO_2 a CH_3OH ($3.7 \mu\text{mol g}^{-1}$) en fase líquida y CH_4 ($3.2 \mu\text{mol g}^{-1}$) 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 CO_2 de hasta $3080 \text{ mg CO}_2 \text{ g}^{-1}$, 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 Na_2O , CaO y SiO_2 del sustrato que promovieron una mayor afinidad por el CO_2 . Adicionalmente, se evaluó la capacidad de los recubrimientos obtenidos para actuar como photocatalizadores en la reacción de reducción de CO_2 bajo radiación visible. El mejor resultado obtenido para la producción de CH_3OH fue $187 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en fase líquida, mientras que en fase gaseosa se logró obtener una producción continua y selectiva hacia CH_4 de $100 \mu\text{mol g}^{-1}$. 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 Ni^{3+} , las cuales promovieron la formación de heteroestructuras $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$. Los recubrimientos presentaron una baja afinidad hacia la molécula de CO_2 y una baja fotocorriente, lo que solo favoreció la producción de CO de $63 \mu\text{mol g}^{-1}$.

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_4 y $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ con una morfología de barras y una energía de banda prohibida adecuada para su activación con energía solar. Los recubrimientos lograron convertir photocatalíticamente el CO_2 hacia CH_4 en un sistema continuo con producciones de $56 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $18 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Además, estos recubrimientos presentaron actividad photocatalítica para producir H_2 , HCOOH , CH_3OH y trazas de HCOH en un sistema Batch en fase líquida. Posteriormente, los recubrimientos de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ fueron decorados con óxidos simples (ZnO , CuO y NiO) para incrementar su actividad photocatalítica. 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 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ y CuO ; y heteroestructuras tipo-II con NiO y ZnO . La mejor actividad photocatalítica de estos sistemas se obtuvo con la heteroestructura $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2/\text{CuO}$, lo que fue directamente relacionado con una mayor afinidad por el CO_2 , 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_2 .

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 photocatalizadores. 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_4 y $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ soportados sobre sustratos flexibles presentaron resultados prometedores para la adsorción y fotoconversión de CO_2 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 (CO_2) es un gas de efecto invernadero (GEI) considerado como el responsable principal del cambio climático ¹. La mayor cantidad de emisiones de 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 ^{2,3}. Hoy en día, la concentración promedio de 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 ⁴.

Las emisiones de 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 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 CO_2 en la atmósfera ⁵. Por lo que, es de gran importancia focalizar soluciones para mitigar el incremento de las emisiones de CO_2 .

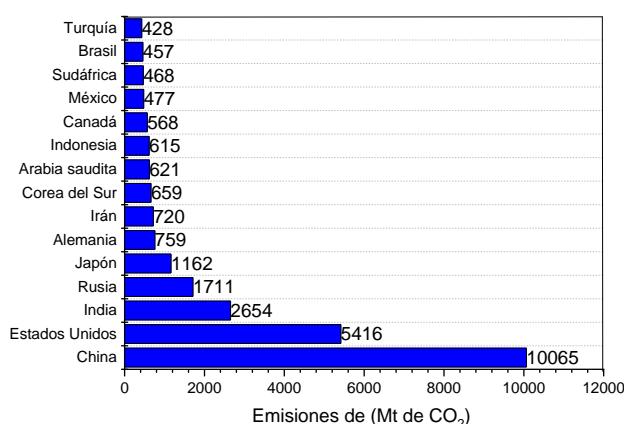


Figura 1. Emisiones de CO_2 a nivel mundial en el 2018 ⁵.

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 ⁶.

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 ⁷. 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 ⁸.

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 ⁹. En el 2015, México emitió alrededor de 310 MtCO₂, que corresponden con el consumo de los combustibles fósiles para la producción de energía eléctrica ¹⁰. 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 CO₂ 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 ¹¹. 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 CO₂, mientras que el 10%, deberá provenir de la generación de energía eléctrica. Por lo que, el sector eléctrico tendrá que reducir 20 Mt de CO₂ anualmente, lo que representa un área de oportunidad para el desarrollo de nuevas tecnologías de captura de gases de efecto invernadero ¹². Además, en los últimos años se ha buscado no solo la captura del CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂. Entre ellas, una opción viable para controlar las emisiones de CO₂ hacia la atmósfera es su captura y almacenamiento (*CO₂ capture and storage*, CCS). Este proceso se basa en tres etapas: i) captura de CO₂ de plantas de energía u otras grandes fuentes de emisión, ii) transporte del CO₂ capturado por tubería o en camiones cisterna y iii) la inyección de CO₂ bajo tierra para mejorar la recuperación de petróleo o en acuíferos salinos profundos ¹. 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 CO₂ (*CO₂ 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 CO₂ en combustibles, el reformado con metano para la obtención de gas de síntesis (CO/H₂), la hidrogenación de CO₂, entre otros, son otras tecnologías que han sido implementadas en diferentes niveles para el aprovechamiento de las emisiones de CO₂. 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 CO₂ con H₂O conocido por sus siglas en inglés

CCPC (*CO₂ capture and photocatalytic conversion*) ha surgido recientemente como una opción prometedora ya que ofrece una ruta verde para reciclar el CO₂ 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) ^{13,14}.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las tecnologías para la reducción de CO₂ en la atmósfera ^{13,15}.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Captura de CO₂ (CCS)	- Reducción de las emisiones de CO ₂ a la atmósfera.	- Operación costosa. - Requiere un alto contenido de energía para llevar acabo los procesos de desorción.
Captura y uso del CO₂ (CCU)	- Polimerización de CO ₂ para la obtención de hidrocarburos de cadena larga.	- Dependencia de elevadas temperaturas y presiones de operación para la obtención de los hidrocarburos.
Electrocatalisis	- 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.
Catálisis enzimática	- Alta selectividad de reducción de CO ₂ .	- Aún no se ha demostrado su aplicación, no hay evidencia de "How to do". - Baja eficiencia en la conversión de CO ₂ .
Biohíbridos	- Acoplamiento de enzimas y microorganismos a la división inorgánica de agua.	- Las aplicaciones microbianas son complicadas. - Baja estabilidad de los microorganismos.
Fotocatalisis	- Conversión directa de CO ₂ a combustibles solares a condiciones cercanas a la atmosférica (CH ₃ OH, CH ₄ , etc.).	- Las eficiencias fotocatalíticas son bajas.
Captura y reducción fotocatalítica de CO₂ (CCPC)	- Produce productos de alto valor agregado como el CH ₄ , CH ₃ OH y CO/H ₂ que puede compensar el costo de energía y la inversión de capital a largo plazo. - Reducción de las emisiones de CO ₂ 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 ₂ de los materiales fotocatalizadores propuestos hasta la fecha.

1.1. Captura de CO₂

Hoy en día, existen tres procesos para la captura de CO₂ 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 CO₂, presión, temperatura, tipo de combustible utilizado, entre otros ¹⁶. La captura de CO₂ posterior a la combustión reúne todas aquellas tecnologías que tratan directamente a los gases de combustión con la finalidad de separar el CO₂ del resto de los componentes de dicha corriente. Este grupo de tecnologías abarcan los procesos de absorción y adsorción, separación por membranas y criogenia ³. En el proceso de post-combustión la captura de CO₂ 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 ^{16,17}. En la actualidad, la baja concentración de CO₂ (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 ¹⁷⁻¹⁹. Por lo que, los métodos implementados hasta ahora no han presentado altas eficiencias a largo plazo ²⁰. Alternativamente, el proceso de adsorción presenta algunas ventajas para la captura de CO₂ 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⁻¹, mientras que en la adsorción química las moléculas se quimisorben formando principalmente enlaces covalentes con mayores energías de enlace (100-500 kJ mol⁻¹) que en la fisisorción ²¹. La ventaja principal que ofrecen los materiales sólidos que fisisorben CO₂ es que estos pueden ser regenerados por un simple método de desgasificación. Para que los materiales sólidos puedan ser adsorbentes de CO₂ 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 adecuados²². Los óxidos simples de metales alcalinos, alcalinotérreos y algunos hidróxidos de estos elementos han demostrado ser buenos materiales adsorbentes de CO₂^{23–26}, los cuales exhiben una adsorción de CO₂ 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 CO₂ de su superficie^{2,27–29}. Como alternativa a estos compuestos, el uso de óxidos de metales de transición representa una buena opción para usarse como adsorbentes de CO₂, 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 reactivación². Además, al desorber el CO₂ más fácilmente de su superficie se favorece su uso como materia prima en diversos procesos como el CCPC.

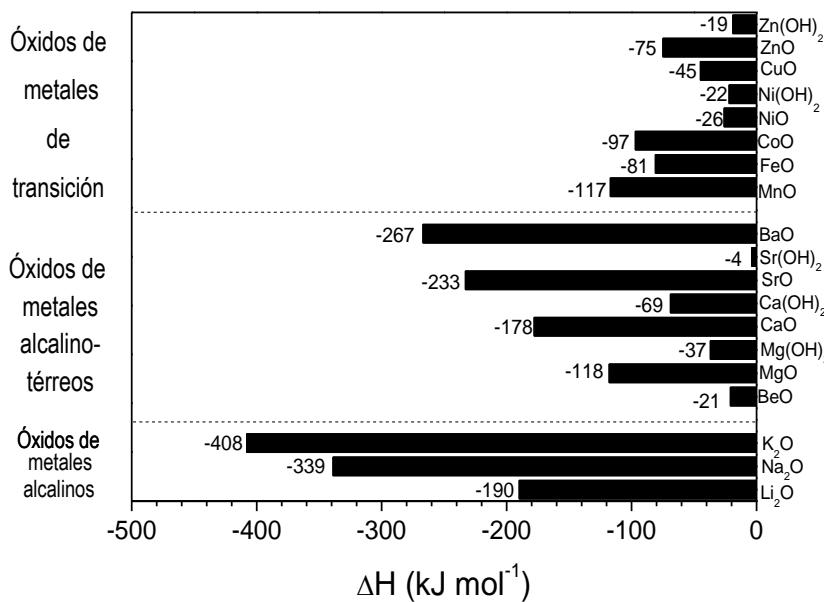


Figura 2. Comparación de la entalpía de adsorción de CO₂ de óxidos e hidróxidos simples a condiciones STP.

1.1.1. Materiales adsorbentes de CO₂

El éxito de la captura de CO₂ 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 ²². Para este propósito, los materiales adsorbentes sólidos deben contar con las siguientes características fisicoquímicas como: i) alta área superficial, ii) baja entalpia de adsorción, iii) alta afinidad por el CO₂, entre otros ³⁰⁻³².

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 CO₂, cumpliendo con las propiedades fisicoquímicas mencionadas anteriormente. Algunos de estos materiales se resumen en la **Tabla 2**. Algunos materiales como el CuO, Fe₂O₃, CeO₂ y NiO han resultado en buenas eficiencias para la adsorción de CO₂ ^{31,33-35}.

El CuO es uno de los materiales más prometedores para la captura de CO₂, como se observa en la **Tabla 2**. Isahak et al. demostraron la capacidad del CuO para adsorber CO₂ de forma eficiente a 300°C y 1 bar. En este trabajo, se utilizó CuO comercial con una área superficial baja (4 m² g⁻¹) y fueron evaluadas en corrientes diluidas (N₂ 95% - CO₂ 5%) con una masa relativamente alta de material (4 g) y un flujo continuo de mezcla de gases (30 mL min⁻¹) durante 24 h ³¹. La máxima eficiencia obtenida con los polvos de CuO fue 418 mg_{CO₂} g⁻¹, la cual fue hasta 8 veces mayor que lo reportado con otros óxidos simples (Fe₂O₃, CeO₂, NiO y TiO₂) y materiales adsorbentes tradicionales como carbonos 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 CO₂ a menores temperaturas y tiempos. Boruban et al. investigaron la capacidad de captura

de CO₂ 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 m² g⁻¹), que permitió capturar hasta 269 mgCO₂ g⁻¹ a 25 °C y 1.01 bar ³⁶. 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 CO₂ es el NiO, ya que presenta una entalpía de desorción espontánea (-26 kJ mol⁻¹). La eficiencia del NiO para adsorber CO₂ a 25°C fue reportada por Marliza et al.³⁷. Ellos reportaron una eficiencia para capturar el CO₂ de 7 mg CO₂ g⁻¹. Otros autores han buscado incrementar la capacidad de adsorción de los materiales de a base de óxidos de níquel, mezclándolo con carbón activado ³⁸ y óxido de praseodimio ³⁹, lo que ha resultado en un incremento de hasta 10 veces la eficiencia para la captura de CO₂.

Otros de los materiales que han presentado buenas eficiencias para la captura de CO₂ han sido aminas como polietilenimina y monoetanolamina ^{40–42}, zeolitas ^{22,30} y carbonos 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 ². 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) ^{22,30}. Los carbonos 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 CO₂, además que requieren ser empleados en lechos empacados para su aplicación ^{36,37,40,41,43–46}.

Tabla 2. Resumen de reportes sobre materiales adsorbentes usados para la captura de CO₂.

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

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

1.2. Reducción fotocatalítica de CO₂

En los últimos años, la aplicación de los procesos de fotocatálisis heterogénea ha despertado un gran interés científico a nivel mundial. La fotocatálisis 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 CO₂ en la superficie en estos procesos, la fuerza impulsora suele ser el desplazamiento de carga (par hueco-electrón) en la superficie de los fotocatalizadores ^{49,50}.

El CO₂ es una molécula de configuración electrónica lineal de carcasa cerrada (*closed shell linear*), , geometría lineal y simetría lineal con centro de inversión (D[∞]h). El CO₂ es una molécula estable y químicamente inerte por lo que, su reducción no es favorecida termodinámicamente ⁵¹.

El proceso de reducción fotocatalítica de CO₂ en presencia de H₂O 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⁺-e⁻) 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⁺-e⁻ 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 CO₂ que se adsorbe en las superficies del photocatalizador diferentes productos, mientras que los huecos oxidan a la molécula de H₂O dando lugar a la formación de O₂. 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 photocatalítica de CO₂ por los electrones fotogenerados ⁵²⁻⁵⁴

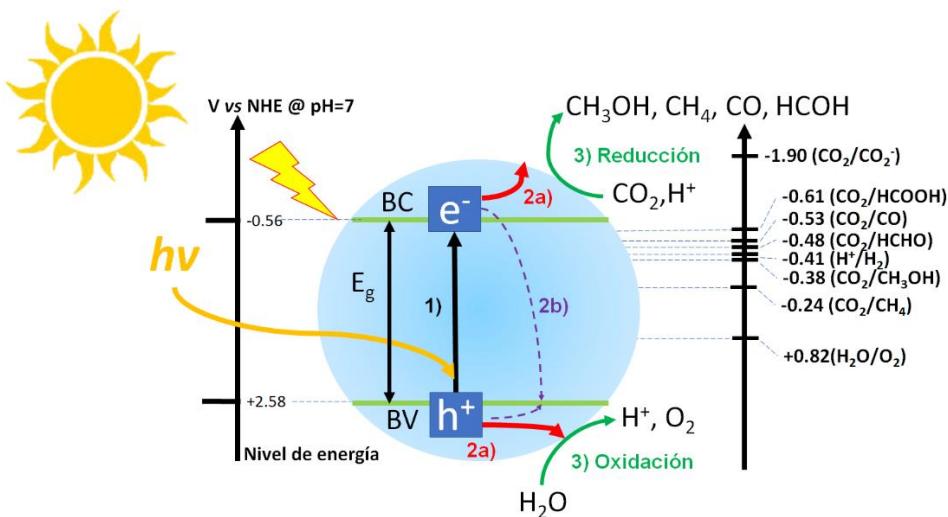


Figura 3. Ilustración esquemática del mecanismo de la reducción photocatalítica de CO₂ con H₂O.

Las reacciones y posibles productos relacionados con la reducción de CO₂ en presencia de agua se muestran en la **Tabla 3 (ecuación 1-10)**. La **ecuación 1** describe la reacción para activar la molécula del CO₂. Esta reacción se considera como el paso limitante de la reducción photocatalítica del CO₂ debido a que se requiere una gran energía de re-organización entre la molécula lineal de CO₂ y el anión radical doblado de CO₂^{•-}⁵⁵. En la literatura se ha reportado que la adsorción de CO₂ sobre la superficie de materiales semiconductores conduce a la formación de la especie CO₂^{•-}, parcialmente cargada a través de interacciones con átomos de superficie. Este adsorbato

ya no tiene la simetría lineal de la molécula de CO₂ libre y, por lo tanto, tiene una barrera de energía más baja para aceptar un electrón ya que el nivel LUMO de CO₂ disminuye a medida que la molécula se dobla ⁵¹.

Tabla 3. Principales productos de la reducción de CO₂ con H₂O a pH 7 a 25 °C y 1.01 bar ⁵⁵⁻⁵⁷.

Paso/Producto	Reacción	E° (V)	Ec.
Adsorción de CO ₂	CO ₂ + e ⁻ ⇌ CO ₂ ^{*-}	-1.90	(1)
Activación de CO ₂	CO ₂ ^{*-} + H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HCO ₂ [*]	-0.49	(2)
Hidrógeno (H ₂)	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻ + H ₂	-0.41	(3)
Protones (H ⁺)	H ₂ O ⇌ 1/2 O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	0.82	(4)
Monóxido de carbono (CO)	CO ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ ⇌ CO + H ₂ O	-0.53	(5)
Ácido fórmico (HCOOH)	CO ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ ⇌ HCOOH	-0.61	(6)
Formaldehído (HCOH)	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ HCHO + H ₂ O	-0.48	(7)
Metanol (CH ₃ OH)	CO ₂ + 6e ⁻ + 6H ⁺ ⇌ CH ₃ OH + H ₂	-0.38	(8)
Metano (CH ₄)	CO ₂ + 8e ⁻ + 8H ⁺ ⇌ CH ₄ + 2H ₂ O	-0.24	(9)
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	2CO ₂ + 12e ⁻ + 12H ⁺ ⇌ C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O	-0.33	(10)

El dióxido de titanio (TiO₂) en su forma cristalina de anatasa ha sido ampliamente usado como photocatalizador para la reducción photocatalítica de CO₂. 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 (Eg=3.2 eV). Además, el TiO₂ presenta una baja adsorción de CO₂ (en presencia de vapor de H₂O) y una desorción limitada de productos o intermediarios de su superficie cuando la reacción se lleva acabo a temperatura ambiente ⁵⁸⁻⁶¹. En estudios de adsorción de CO₂ en el polimorfo de anatasa del TiO₂ se encontró que, las interacciones del material con la especie CO₂^{*-} no son lo suficientemente fuertes en superficies estequiométricas libres de defectos ⁵⁹. 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 TiO₂ con CO₂^{*-} 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 CO₂ tras la transferencia de electrones y la posterior liberación de monóxido de carbono. En este proceso, un átomo de oxígeno de la molécula de CO₂ toma el lugar de la vacante de oxígeno ⁵⁹. En otro modo posible de interacción, la especie de CO₂ 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 ⁶². Por todo eso, se ha sugerido que el proceso de adsorción de CO₂ es el paso limitante para su conversión photocatalítica. Por lo que, una estrategia para la obtención de photocatalizadores más eficientes que el TiO₂ 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 CO₂ en su superficie ⁵⁹. 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 photocatalítica de CO₂ el interés se encuentra principalmente en el lado de la reducción. Esto refleja el hecho de que la reducción de CO₂ 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 photocatalítica de CO₂

Para que un material semiconductor pueda ser considerado un candidato potencial para llevar a cabo la reducción photocatalítica de CO₂ debe de reunir ciertas características, dentro de ellas se encuentran las siguientes ⁶³:

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 CO₂ en suspensión acuosa usando semiconductores como TiO₂, ZnO, CdS, GaP y 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 ⁶⁴. La característica principal que presentaron estos materiales fue una banda de conducción con un potencial lo suficientemente negativo para la reducción fotocatalítica de CO₂. Además, una banda de valencia más positiva que el potencial necesario para la oxidación de agua ⁶⁵.

En la literatura se han propuesto diversos materiales para la reducción fotocatalítica de CO₂ 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 CO₂ de algunos óxidos de metales de transición como el TiO₂, Co₃O₄, ZnO, NiO y 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 CO₂ en su superficie y favoreciendo su posterior reducción fotocatalítica ⁶⁶⁻⁷³. Además, la incorporación de estos materiales como co-catalizadores o combinados para obtener heteroestructuras puede favorecer la eficiencia en la trasferencia de cargas fotogeneradas, sumado a que podría incrementar la afinidad de los materiales hacia la molécula del CO₂ ⁶⁶⁻⁷⁰. Otras ventajas que ofrecen estos óxidos de metales transición es su bajo costo en comparación con los metales nobles ⁷⁴⁻⁸² 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 dificulta⁸³⁻⁸⁹.

Por otro lado, el uso de algunos óxidos binarios como molibdatos (Bi_2MoO_6), vanadatos (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 CO_2 ^{85,86,90}. Sin embargo, dado que la afinidad de su superficie para fijar el CO_2 es baja, en ocasiones se ha buscado la incorporación de co-catalizadores de bajo costo y abundantes en la naturaleza como CuO, NiO y ZnO para incrementar su afinidad hacia el CO_2 ^{39,91,92}.

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 CO_2 a combustibles solares (CH_4 , CH_3OH , H_2) y productos de valor agregado (HCOOH , HCOH , CO)^{59,62,93}. 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^{76,78,79,81}.

Otra de las estrategias que se ha propuesto para incrementar la eficiencia en la conversión fotocatalítica del 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 baratos⁹⁴.

El estudio actual de los fotocatalizadores para la reducción fotocatalítica de CO_2 se ha enfocado en gran parte en la mejora de la

selectividad de la reacción para la producción de combustibles solares como CH₄ y CH₃OH. 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 TiO₂ para incrementar la selectividad hacia CO/H₂⁹⁵. Por otro lado, el crecimiento de CuO en sustratos de cobre favoreció la producción selectiva de CH₄ y CH₃OH⁹⁶.

Tabla 4. Resumen de la eficiencia para la reducción de CO₂ de algunos óxidos simples empleados como fotocatalizadores en polvo.

Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO ₂ ($\mu\text{mol g}_{\text{catalizador}}^{-1}$)	Condiciones operativas	Ref.
CuO	CH ₃ 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 ⁻² -Presión: 1.01 bar -Temperatura: 25 °C -Agente de sacrificio: N.R.	71
ZnO	CH ₃ OH: 325		
NiO	CH ₃ OH: 277		97
TiO ₂	CH ₃ OH: 201		
Co ₃ O ₄	CO: 2003	-Masa usada: 0.01 g -Reactor: Batch. -Fuente de luz: Lámparas Xe 300 W ($\lambda > 420$ nm) -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	98

Tabla 5. Resumen de la eficiencia para la reducción de CO₂ de algunos óxidos binarios y ternarios usados como photocatalizadores en polvo.

Material photocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO ₂ ($\mu\text{mol g}_{\text{catalizador}}^{-1}$)	Condiciones operativas	Ref.
BiVO ₄	CH ₃ OH: 5.52	-Masa usada: 0.2 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lampara 300 W Xe -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 20 °C. -Agente de sacrificio: NaOH.	85
Bi ₂ MoO ₆	CH ₄ :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 ₂ Ti ₆ O ₁₃	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 ₇ O ₁₉	CO:50	-Masa usada: 0.5 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lampara 400 W Hg -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: KHCO ₃ .	100
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	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 ₂ Ti ₆ O ₁₃	CH ₃ OH:16		

Tabla 6. Resumen de la eficiencia para la reducción de CO₂ de algunas heteroestructuras, decorados y mezclas de óxidos usados como fotocatalizadores en polvo.

Material fotocatalizador	Producto(s) de la reducción de CO ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Condiciones operativas	Ref.
ZnO/Ni	CH ₃ OH: 29	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch -Fuente de luz: Lampara de UV 254 nm y 4400 $\mu\text{W cm}^{-2}$ -Presión: 0.1 bar -Temperatura: 20 °C -Agente de sacrificio: N.R.	93
Ag/TiO ₂	CH ₄ : 3	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Batch. -Fuente de luz: Lámparas UVA de 8W, intensidad media: 3.25 mW cm^{-2} -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	78
In/TiO ₂	CH ₄ : 241 CO: 81	-Masa usada: 0.25 g -Reactor: Continuo -Lampara: UV 500 W Hg 40mW/cm ² -Presión: 1.01 bar -Temperatura: N.R	77
Cu/TiO ₂	CH ₃ OH: 710	-Masa usada: 0.3 g -Reactor: Batch -Lampara: UV 10 W -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: KHCO ₃	102
TiO ₂ /ZnO	CO: 9.5 CH ₄ : 1.5	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: OmniCure S2000 295.71mW cm^{-2} Rango 365 nm. -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 25°C. -Agente de sacrificio: N.R.	103
Ba ₃ Li ₂ Ti ₈ O ₂₀ /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 CO₂ (μmol g_{catalizador} ⁻¹)	Condiciones operativas	Ref.
Co-TiO ₂	CH ₄ : 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 ₂ SO ₄	105
Cu ₂ O/RuO _x	CO: 1.8	-Masa usada: 0.5 g -Reactor: Batch -Lampara: 150 W Xe -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: Na ₂ SO ₃	79
CuO/TiO ₂	CH ₄ : 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 ₂	CH ₄ : 0.1 CO: 1.3	-Masa usada: 0.06 g 30 cm ² -Reactor: Continuo. -Fuente de luz: luz visible (λ> 400 nm) -Presión: 1.01 bar. -Temperatura: 26 °C -Agente de sacrificio: N.R.	83
Ag ₃ PO ₄ /Ag/g-C ₃ N ₄	CO: ~45 CH ₃ OH: ~9 CH ₄ : ~2 C ₂ H ₅ 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 ₂ /Cu-TiO ₂	CH ₄ : ~160	-Masa usada: 0.2 g 200mm ² . -Reactor: Batch. -Fuente de luz 1200 W cm ⁻² -Presión: 1.01 bar -Temperatura:30 °C. -Agente de sacrificio: N.R.	96
CuO-TiO ₂ -xNx	CH ₄ : 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 CO₂ (μmol g_{catalizador} ⁻¹)	Condiciones operativas	Ref.
TiO ₂ Brookita/TiO ₂ Anatasa	CH ₄ : 4 CO: 16	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: ~90 mW/cm ² rango de 200–1000 nm -Presión: N.R. -Temperatura: N.R. -Agente de sacrificio: N.R.	107
α-Fe ₂ O ₃ /Cu ₂ O	CO:1.6	-Masa usada: 0.1 g -Reactor: Continuo -Fuente de luz: Lampara 300 W Xe ($\lambda > 400$ nm) -Presión: 3.0 bar. -Temperatura: 40°C. -Agente de sacrificio: N.R.	108
Amina/g-C ₃ N ₄	CH ₄ :0.3 CH ₃ 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 ₃ y H ₂ SO ₄	109

N.R. = no reportado.

Hasta el momento, en la mayoría de los estudios sobre la reducción de CO₂ 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 CO₂ 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 ^{110,111}. 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 CO₂, como se resume en la **Figura 4**. La mayoría de los trabajos de conversión de CO₂ usando materiales inmovilizados se han realizado usando sustratos rígidos como el vidrio ^{80,112,113}, FTO (óxido de estaño dopado con flúor) ^{66,82,114–116}, fibras de basalto (FB) ^{66,114}, acero inoxidable ¹¹⁷, fibra óptica (FO) ⁹¹, sustratos metálicos como aluminio ¹¹⁸ y membranas de Nafion (MN) ⁷⁵ 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. ^{119–121}.

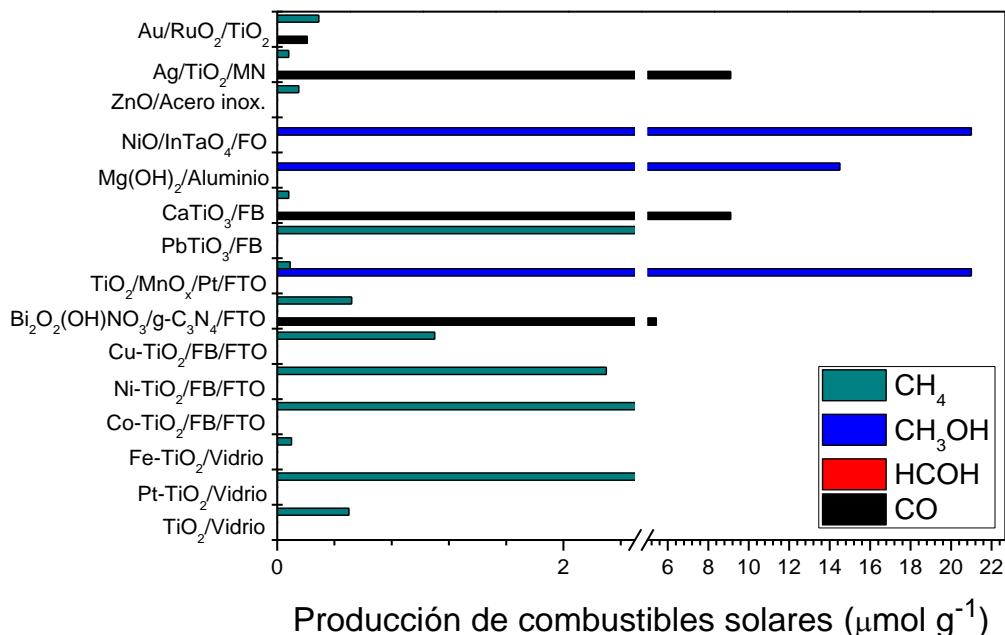


Figura 4. Resumen de la eficiencia reportada en trabajos previos sobre películas y recubrimientos de fotocatalizadores usados para la reducción de CO₂.

1.3. Proceso combinado de captura y conversión fotocatalítica del CO₂

La captura y conversión fotocatalítica de CO₂ 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 CO₂ y convertirlo fotocatalíticamente en combustibles solares^{47,122,123}.

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 CO₂ 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 (MMoO₄, M= Ca, Sr, Ba), estructuras metal-orgánicas (MOF), grafeno, sulfuros, nitruros e hidróxidos dobles laminares (HDL) combinados con ZnO, CuO y TiO₂^{14,122,124-132}. 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, TiO₂. 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 CO₂.

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

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

¹ BDC: 1,4-bencenedicarboxilato, ²NH₂-MIL: Estructura organometálica de titanio funcionalizada con amina, ³CPO: MOF Ácido 2,5-dihidroxitereftálico y ⁴ capacidad de adsorción de CO₂ reportada en mg.

En estos trabajos se encontró una relación directa en la que, una mayor eficiencia para la captura de CO₂ favoreció una mayor producción de combustibles solares^{125,127,128}. Además, los materiales presentaron diversas propiedades fisicoquímicas como un bajo tamaño de cristalito (< 50 nm)¹²⁴, alta área superficial (< 40 m²g⁻¹)^{126,129} y una alta densidad de corriente fotogenerada^{122,126,130-132}.

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 AMoO_4 ($\text{A}=\text{Ca, Sr y Ba}$) depositados en vidrio, los cuales promovieron altas conversiones de CO_2 a metanol $9050 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y cierta afinidad hacia la molécula de 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 hidrógeno¹³³, superficies antibacteriales¹³⁴, celdas solares¹³⁵, degradación de colorantes¹³⁶ y almacenamiento de energía^{137,138}. Sin embargo, se han encontrado pocos reportes para la aplicación de estos sistemas en la captura de CO_2 ¹³¹. 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 Si, Al, Mg, Ca, Na, Zn, K, Cl y O, cuyos elementos pueden interactuar con el 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 CO_2 o bien como co-catalizadores^{139–144}. La capacidad de adsorción de las fibras de vidrio puede mejorarse aumentando la afinidad de la superficie hacia el 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 CO_2 favoreciendo su posterior conversión fotocatalítica^{20,54,59,145}. 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 CO₂ 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 Cu₂O 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 Cu²⁺ coordinados por cuatro iones de O²⁻ 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 (Cu₂O) 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**) ^{146–150}. Al mostrar diferente estructura cristalina, el tamaño de la energía de banda prohibida (band gap) es distinto en cada caso, por ejemplo, el Cu₂O 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 ¹⁵¹. 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 ^{152–154}.

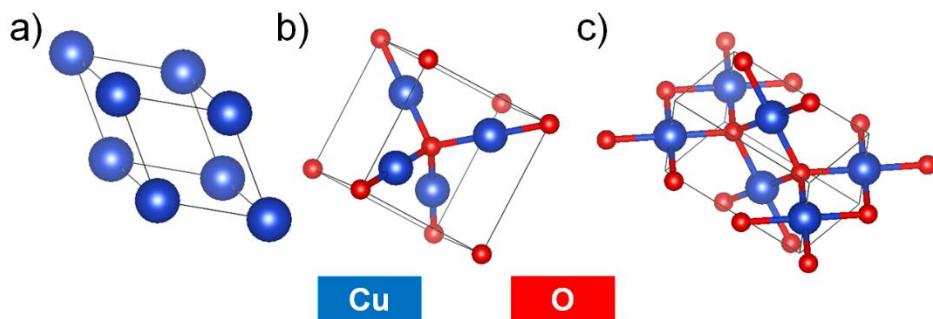


Figura 5. Estructura de la celda unitaria de a) Cu, b) Cu₂O y c) CuO.

Ambos óxidos (CuO y Cu₂O) se han utilizado en diversas aplicaciones photocatalíticas, como la producción de hidrógeno ¹⁵⁵, degradación de compuestos recalcitrantes en fase líquida ^{156,157}, sensores de gases ¹⁵⁸ y en catálisis heterogénea ⁶⁶. Además, se ha demostrado su eficiencia en procesos de captura ^{31,36,46} y en la reducción photocatalítica de CO₂ ^{68,79,92,96,159–161}. Como se discutió en la sección 1.2, los óxidos de cobre presentan la ventaja de exhibir una baja entalpía de adsorción de CO₂ que favorece una adsorción selectiva del CO₂ de corrientes puras y diluidas ³¹. El CuO presenta una mayor electronegatividad en comparación con Cu₂O, lo que promueve que el material tenga una naturaleza más básica y por lo tanto, sea más afín hacia la molécula ácida del CO₂ ^{31,37,162}. Este hecho, sumado a la baja entalpía de adsorción, indica que es un buen material adsorbente para la captura de CO₂ a condiciones de presión y temperatura normales (**Tabla 8**) ^{31,37}. Además, el 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 CO₂ ^{163,164}.

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

165.

Reacción	$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	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 CO₂ (-26 kJ mol⁻¹) ³⁷. 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 ¹⁶⁶.

El óxido de níquel presenta una relación estequiométrica empírica, Ni_{1-x}O, cuando x ≈ 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 ^{167–170}. Este compuesto tiene la misma estructura del NaCl, pero los sitios catiónicos corresponden a una mezcla de iones Ni²⁺ y Ni³⁺ y vacancias catiónicas (V): Ni²⁺_{1-3x} Ni³⁺_{2x} V_xO. La conductividad electrónica crece debido a que los electrones pueden transferirse de los iones Ni²⁺ a los Ni³⁺. Aunque los iones níquel no se mueven, el resultado de esta transferencia electrónica es similar al que se esperaría si los iones Ni³⁺ se estuvieran moviendo, pero en dirección opuesta a la transferencia de electrones. Los iones Ni³⁺ 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 ^{167–170}. 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 CO₂. Ambos materiales se han aplicado en la obtención de combustibles de base solar como CH₄ y CH₃OH^{37,58,97}. Los Ni_{1-x}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^{91,93}. Por lo que, estos materiales resultan buenos candidatos para el proceso de CCPC.

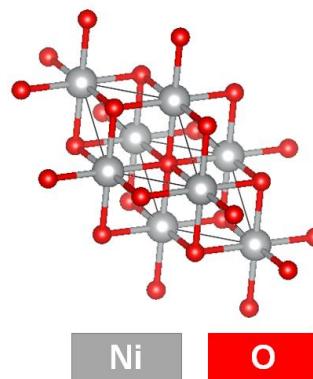


Figura 6. Estructura de la celda unitaria del NiO.

1.3.3. Molibdatos de metales de transición NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂

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 CO₂, como CH₄ y CO y son altamente usados en proceso petroquímicos¹⁷¹⁻¹⁷⁹.

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 de molibdeno tiene un número de coordinación de 4, formando con una estructura tetraédrica con fórmula general 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)¹⁸⁰. 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)^{180,181}.

El 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 monoclínica 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 β utilizándose para procesos catalíticos como la reacción de deshidrogenación del propano¹⁸². 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 $\beta\text{-NiMoO}_4$ ¹⁸³. 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 α ¹⁸⁴. 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^{173,185}. Sin embargo, la fase α se mantiene estable a temperatura ambiente, mientras que la fase β requiere altas temperaturas.

Por otro lado, el molibdato de cobre (II) (CuMoO_4) exhibe dos polimorfos a presión atmosférica: la fase α , en la que Mo se encuentra una configuración tetraédrica, y la forma γ , en la que Mo se encuentra una configuración octaédrica¹⁸⁶. 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 ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. Esta fase se logra obtener a temperaturas mayores a 460°C ¹⁷⁸, mientras que a menores temperaturas se obtiene la fase lindgrenita con fórmula Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ que cristaliza en el sistema monoclinico ¹⁹⁰. La estructura consiste en Cu₆O octaedros (\emptyset = O u OH) que comparten bordes con el tetraedro MoO₄, representado por color verde (molibdeno) y rojo (oxígeno) como se muestra en la **Figura 7c**. Esta fase presenta el grupo espacial P2₁/n con Z=2 y parámetros de red: a = 5.608(1), b = 14.023(3), c = 5.394(1), β = 98.50(1)¹⁹¹. Se ha reportado que este material tiene potencial para ser aplicado como photocatalizador debido a las propiedades magnéticas y ópticas que presentan ¹⁹⁰. Cabe resaltar que, hasta el momento no hay reportes sobre el uso de molibdatos de Ni y Cu para la reducción photocatalítica de CO₂. Los molibdatos de níquel y cobre podrían presentar una excelente actividad photocatalítica y propiedades de fotoluminiscencia debido a su versatilidad electrónica, reactividad y estabilidad ^{175,185,192}. 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 CO₂, sumado a que presentan propiedades químicas que los coloca como materiales con potencial para la reducción photocatalítica del CO₂^{70,170}.

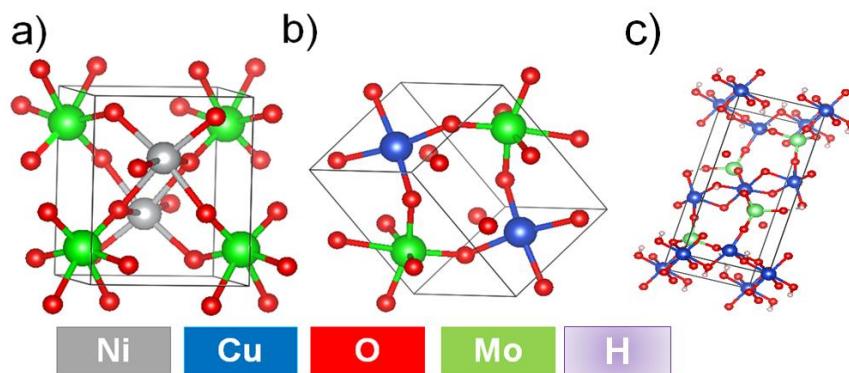


Figura 7. Estructura de la celda unitaria de a) α -NiMoO₄, b) α -CuMoO₄ y c) Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂.

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 CO₂ 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 CO₂ en combustibles de base solar (CH₄, CH₃OH y H₂), así como productos de valor agregado (HCOOH, HCOH y CO) usando materiales fotocatalizadores basados en óxidos simples (MO, M=Cu y Ni) y molibdatos de metales de transición (NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(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 (MO, M=Cu y Ni) y molibdatos de metales de transición (NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂) soportados en sustratos flexibles permitirá adsorber y convertir fotocatalíticamente el CO₂ con altas eficiencias a combustibles de base solar en fase líquida (CH₃OH), productos de valor agregado (HCOH y HCOOH) y gaseosa (CH₄, CO y H₂). 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 CO₂ a combustibles solares líquidos (CH₃OH), gaseosos: (CH₄, CO y H₂) y productos de valor agregado: HCOH, HCOOH y utilizando recubrimientos basados en óxidos simples (MO, M=Cu y Ni) y molibdatos de metales de transición (NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂) con diferentes morfologías depositadas sobre sustratos flexibles.

1.6.1. Objetivos específicos

- Diseñar un sistema de captura de CO₂ 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 CO₂.
- Realizar curvas de calibración de CO₂ 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 NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(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

N₂, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y desorción por temperatura programada (TPD).

- Evaluar la capacidad de adsorción y fotoreducción de CO₂ 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 photocatalítica 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 (NH_4OH , 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 (H_2MoO_4 , Fermont 99%) e hidróxido de sodio (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 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°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 CO₂, 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(CH₃COO)₂ 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 cm² 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 ²) ¹	Fotografía del sustrato
GF1	2.7	2.8	
GF2	1.0	2.6	
GF3	-	25.0	

¹ Considerando una muestra de 5x5 cm².

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 2² 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.

Muestra	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
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_xO (x=1,2) y NiO sobre GF1

La síntesis de los recubrimientos de Cu_xO (x=1,2) y NiO sobre las fibras de vidrio se realizó utilizando un diseño factorial 2² 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 Cu(CH₃COO)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 Cu_xO (x=1,2) y NiO sobre GF1.

Muestra	[NaOH] (M)	[C ₆ H ₁₂ 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 NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂

Los recubrimientos de NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(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 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O o Cu(CH₃COO)₂·H₂O. Posteriormente, cantidades estequiométricas de H₂MoO₄ fueron añadidas al contenedor. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa por 30 minutos. Luego, se añadieron 40 µL de NH₄OH 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 Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ y NiMoO₄, respectivamente. Despues 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 NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(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 Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O o Zn(CH₃COO)₂·H₂O. 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 limpian 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 limpian 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 α de 40 kV y 30 mA. Los análisis se realizaron en un intervalo de 2 θ 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 α ($\lambda_{RX} = 1.5418 \text{ \AA}$). 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), λ es la longitud de Cua (1.5405), θ es el ángulo de la reflexión más intensa y β 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 microfibra 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 N₂). 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 N₂ a -196°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°C durante 3 h. Cuando las muestras presentaron la isoterma de histéresis tipo IV características de materiales mesoporososas, 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 CO₂. 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⁻¹.

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_xO ($x=1,2$) 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_2O , CuO y

CuCO_3) se estimó en el capítulo 4, en los recubrimientos se calculó mediante la **ecuación 12**, en la cual A_x ($x = 1, 2$ y 3) es el área de los picos para las especies (A_1 , A_2 , A_3), mientras que S representa el área de los picos de fotoemisión de sacudida (S_1 y S_2) ¹⁹³.

$$\% \text{Especie de cobre} = \frac{A_x + (S_1 + S_2)}{(A_1 + A_2 + A_3) + (S_1 + S_2)} ; x = 1, 2, y 3 \quad (12)$$

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 $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ y NiMoO_4 .

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** ¹⁹⁴.

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

Donde R^∞ 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**.

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

Donde $F(R_\infty)$ es la llamada función remisión de Kubelka-Munk, R_∞ es la reflectancia de una capa infinitamente gruesa, A es una constante de proporcionalidad, $h\nu$ es la energía del fotón y Eg es la energía de banda prohibida o band gap. En función de esta ecuación se graficó $F(R_\infty)$ versus la energía del fotón ($h\nu$). El valor de Eg 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 Na_2CO_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°C durante 1 h para favorecer la adherencia del material.

Las mediciones de photocorriente 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 cm². 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 radiación (simulador solar Newport, xenon 450 W) se encendió durante 60 segundos, se apagó durante otros 60 segundos y se repitió en un ciclo de encendido y apagado. La photocorriente producida se registró durante 6 minutos.

2.8. Pruebas de adsorción y fotoreducción de CO₂

Los experimentos de adsorción y reducción fotocatalítica de CO₂ (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 CO₂ y N₂, 2. Controladores de presión, 3. Válvulas de control, 4. Columna de adsorción de CO₂, 5. Reactores fotocatalíticos, 6. Cromatógrafo de gases con detector TCD/FID y 7. Espectrofotómetro UV-Visible.

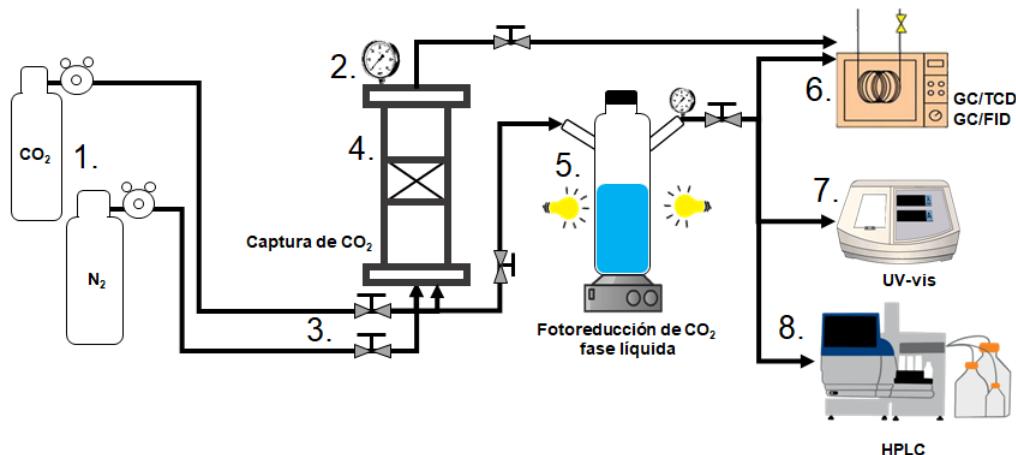


Figura 11. Representación esquemática del sistema de captura y reducción de CO₂ en fase líquida utilizado.

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 CO₂ de 250 mL. Para los experimentos con polvos se utilizó 0.1 g de material, mientras

que para la evaluación photocatalítica de los recubrimientos se utilizó un área de $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Las pruebas consistieron en saturar el sistema con CO₂ 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 photocatalíticas de CO₂ y la producción de H₂.

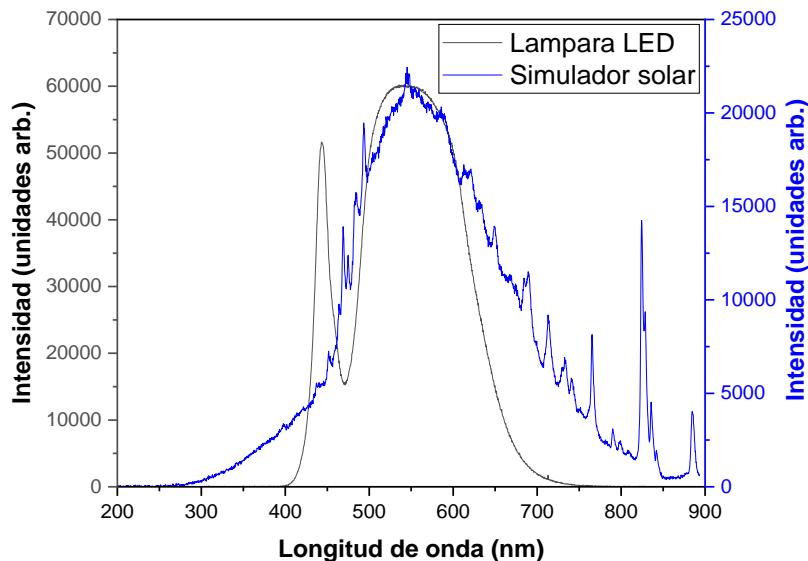


Figura 12. Espectro de emisión de las lámparas LED y de un simulador solar.

Los productos de reacción líquidos (CH₃OH y HCOH) se analizaron después de 1 h de la reacción photocatalítica en fase líquida utilizando la complejación de metanol con nitroprusiato de sodio y formaldehído con ácido cromotrópico ^{195,196}. Además, se complementó la caracterización de los productos de reacción (HCOH y 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 µL 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 µL de muestra previamente filtrada ^{197,198}. Además, el CH₃OH se determinó mediante cromatografía de gases FID.

El recubrimiento Cu₂O/CuO (Cu-2) con mejor desempeño para la producción de combustibles solares se monitoreo mediante ¹H RMN obtenido. Para la obtención de los espectros de RMN, previa homogenización de la muestra se tomó una alícuota de 630 µL con una micropipeta (Eppendorf Research Plus 1000 Q13537E, Alemania), se vertió en un tubo de vidrio y le añadió 70 µL de agua deuterada (D₂O, 99.9% D) al 0.75 % de 3-trimetilsililpropionionato de sodio-d4 (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 ¹H 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 ¹H 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 CO₂

Las pruebas de adsorción de CO₂ 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 cm². Estos materiales fueron colocados en un lecho empacado. En un experimento típico, primero se pasó una corriente pura de N₂ 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 N₂-CO₂ con el material adsorbente por 30 minutos a temperatura ambiente. La concentración de CO₂ 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 CO₂ se reportó en mg_{CO₂} g⁻¹.

La isoterma de adsorción de CO₂ se llevó a cabo colocando el material en contacto con siete mezclas diferentes de N₂-CO₂ 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**¹⁹⁹.

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

Donde q_{ads} denota la masa de CO₂ por unidad de masa de adsorbente (mg_{CO₂} g⁻¹), q_{ms} es la capacidad de adsorción máxima en el modelo Sips (mg g⁻¹), K_s es la constante de Sips al equilibrio (L mg⁻¹) y ms un exponente adimensional.

Por otro lado, la cinética de adsorción de CO₂ para el material optimizado estadísticamente se realizó utilizando una mezcla N₂-CO₂ (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**^{200,201}.

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

Donde q_{ads} denota la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg_{CO₂} g⁻¹), q_t es la masa de soluto adsorbida por unidad de masa

de adsorbente a tiempo t (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 CO₂

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 CO₂ 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 (N₂, 99.9995%) hasta 150°C para eliminar los compuestos adsorbidos para luego enfriarse hasta 50°C. Luego, se hace pasar un flujo de 0.35 mL/min de CO₂ 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°C, a una velocidad constante de 10°C min⁻¹, registrando los valores de temperatura y la señal TCD. Debido a su acidez, la molécula de CO₂ 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 CO₂, permitiendo su desorción a más alta temperatura.

2.8.3. Pruebas de fotoreducción de CO₂ en fase continua

Las pruebas de fotoreducción de CO₂ 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 CO₂, 2. Medidor de flujo, 3. Burbujeador, 4. Reactor photocatalítico, 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⁻¹ CO₂ a través de un burbujeador. Las reacciones photocatalíticas se realizaron a 40 ± 0.1°C, utilizando una lámpara de Hg con una irradiancia promedio de 150 mW cm⁻², la cual emite en un intervalo de longitud de onda de 250-600 nm ²⁰². Los productos generados de la reducción photocatalítica 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 photocatalítica de CO₂ se utilizó un metanizador y un detector de ionización de llama para analizar las muestras cada cuatro minutos.

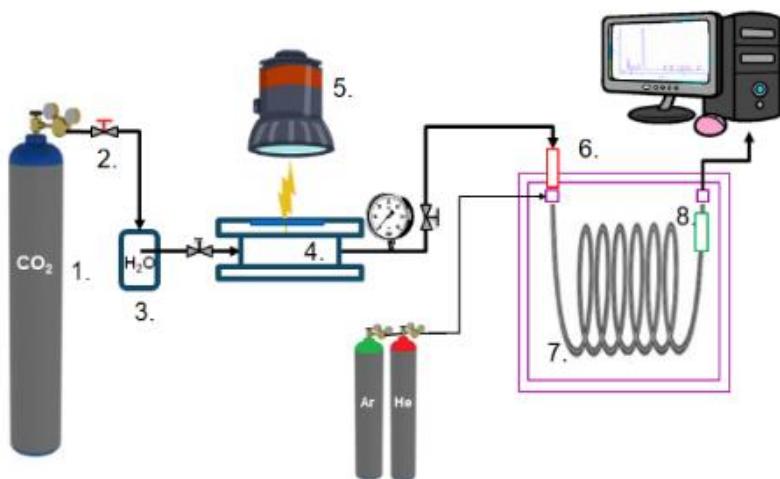


Figura 13. Representación esquemática del sistema utilizado para las pruebas fotoreducción de CO₂ en fase gas.

2.8.4. Pruebas de producción de H₂

Las pruebas de producción de H₂ 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 N₂ durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en el H₂O. 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 CO₂ 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 CO₂. 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° , 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)^{203,204}.

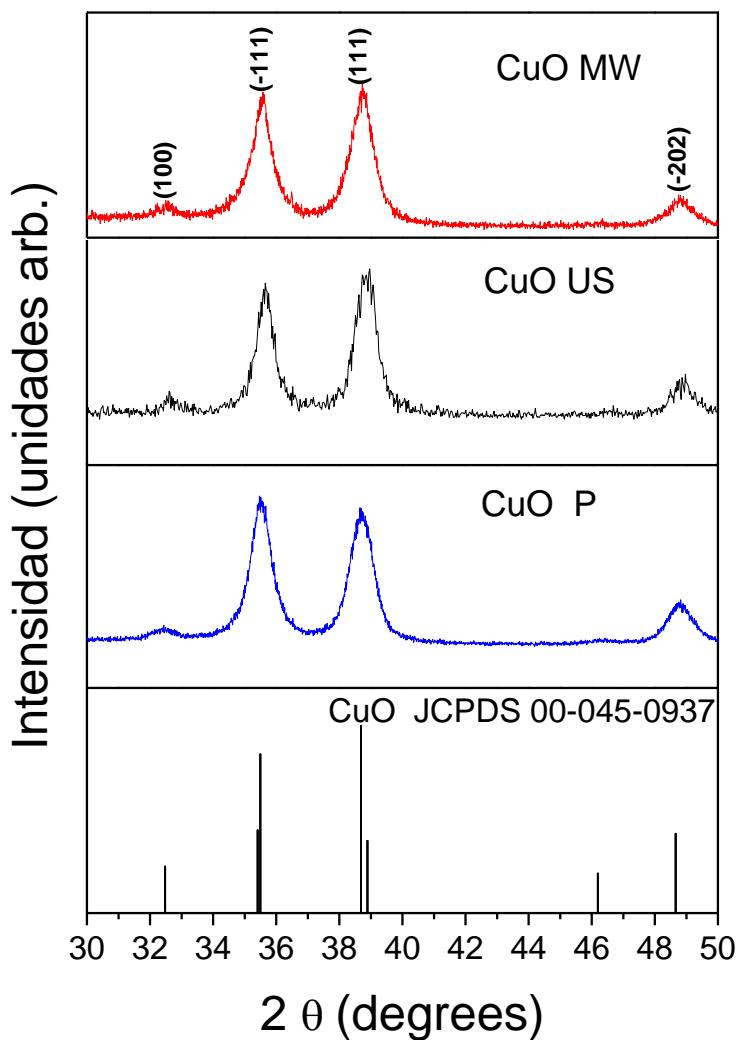


Figura 14. Difractogramas de polvos de CuO.

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.

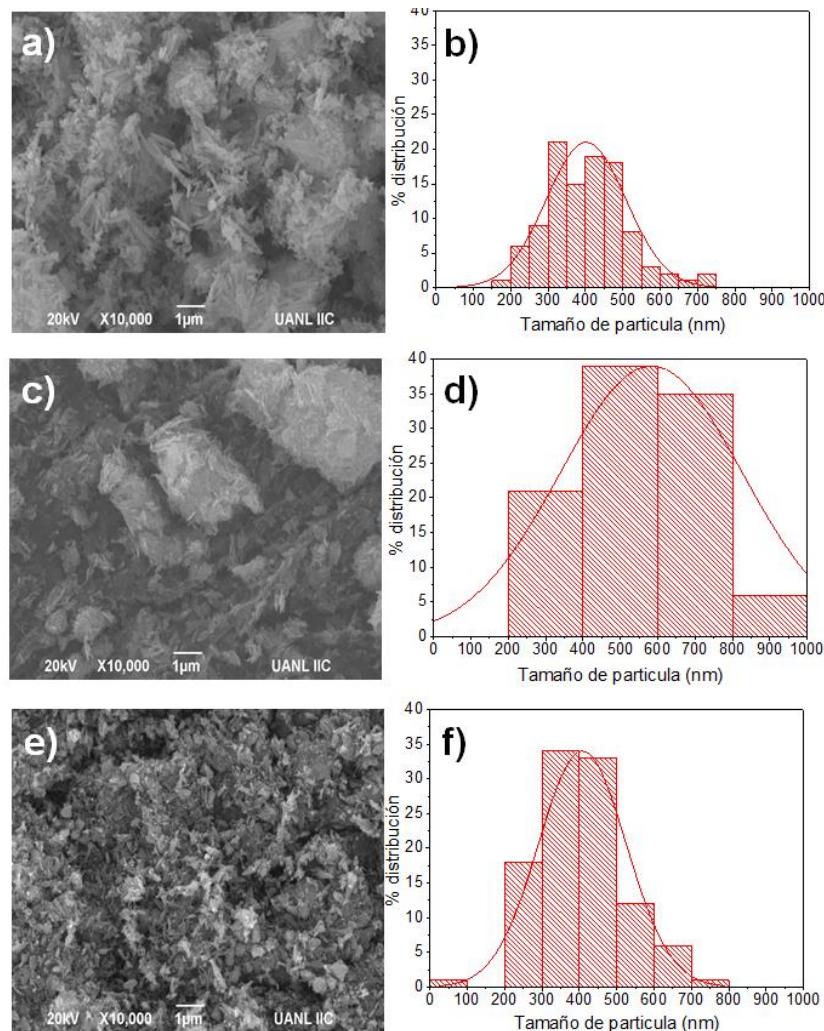


Figura 15. Imágenes MEB de las muestras, con su respectivo histograma de distribución de partícula: a-b) CuO P, c-d) CuO US y e-f) CuO MW.

3.1.3. Fisisorción de N₂ de los polvos de CuO

Las propiedades texturales de los polvos de CuO se determinaron por la técnica de fisisorción de N₂. Las isotermas de adsorción de N₂ 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 ($68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) seguido del CuO MW ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y el CuO P ($32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). 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.

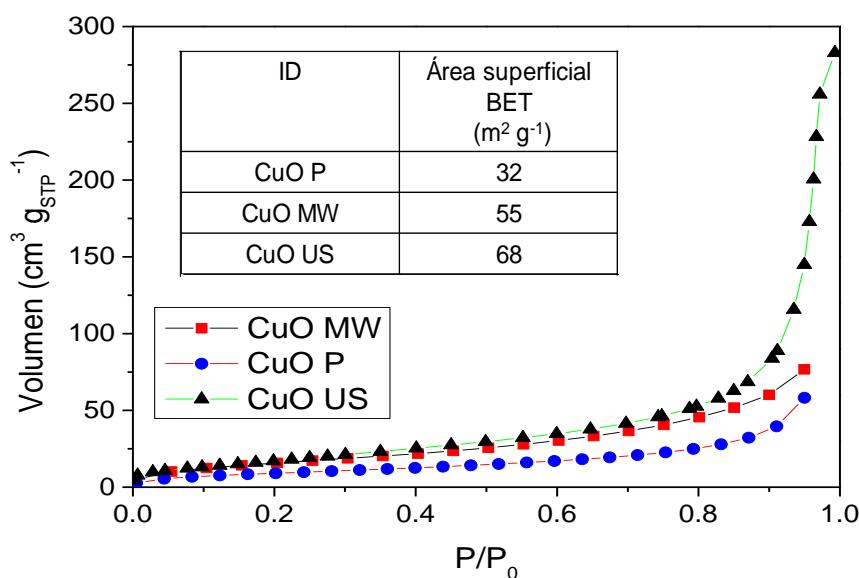


Figura 16. Isotermas de adsorción de N₂ a 77.35 K de los polvos de CuO.

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 C⁶_{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⁻¹)^{205,206}, B_{g(1)} (330-346 cm⁻¹)^{207,208} y B_{g(2)} (616-620 cm⁻¹)^{208,209} 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^{210,211}. 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⁻¹. Estas señales fueron identificadas en las tres muestras analizadas²¹¹. 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.

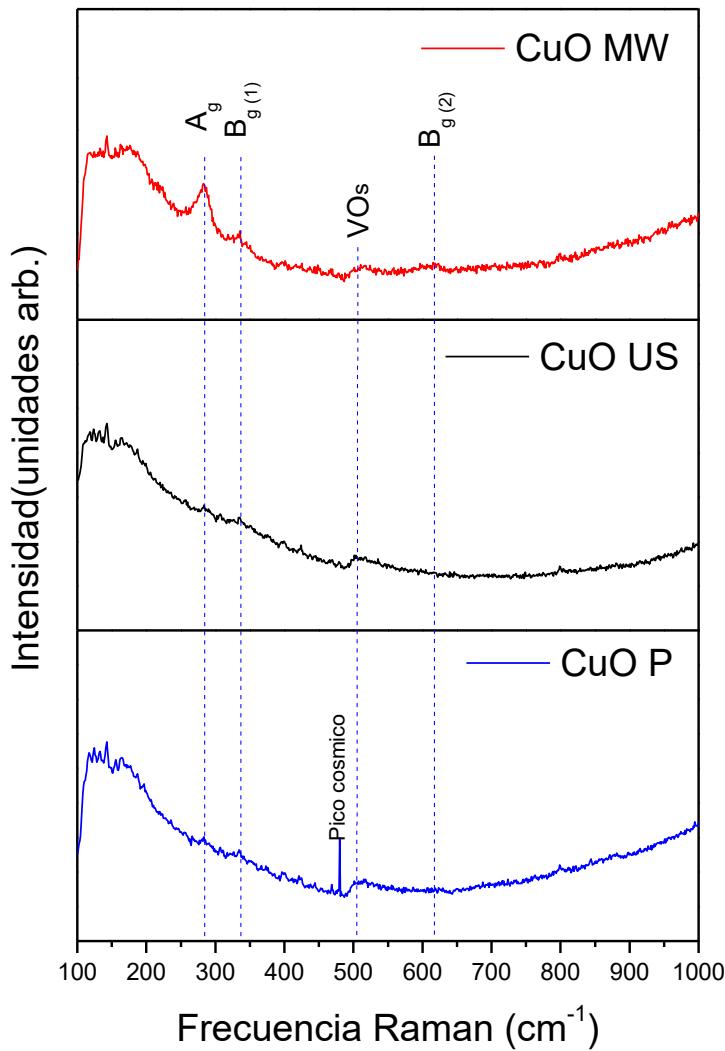


Figura 17. Espectro Raman de los polvos de CuO.

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^{151,212,213}. Lo que indica su activación con luz visible del espectro solar (**Figura 18**).

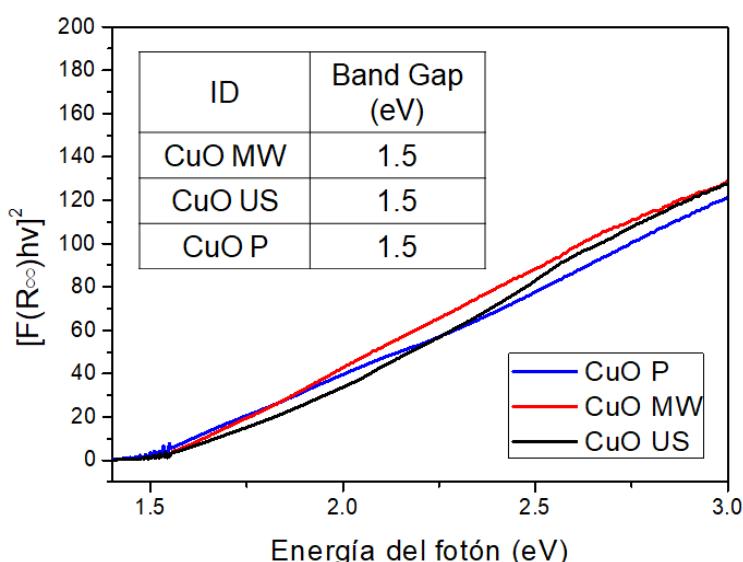


Figura 18. Espectro de K-M para los polvos de CuO.

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.

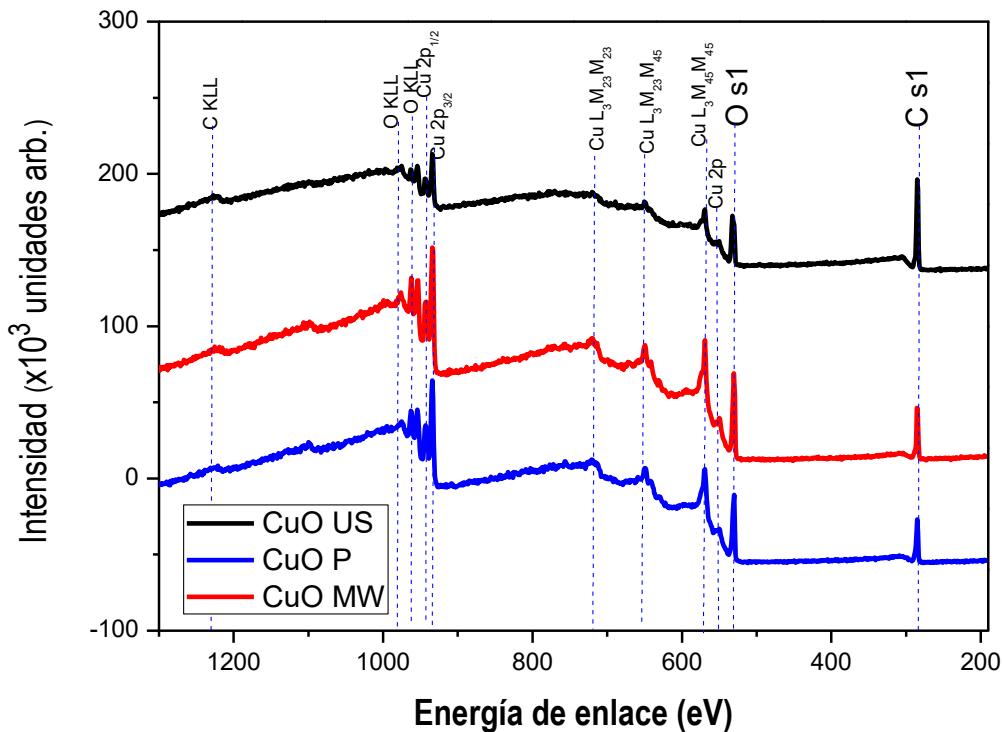


Figura 19. Espectros de XPS generales (Survey) de los polvos de CuO.

El espectro Cu 2p fue deconvolucionado en dos señales que fueron asignadas a las especies Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}. Estas señales estuvieron acompañadas de sus respectivos satélites, los cuales confirmaron el estado de oxidación de Cu²⁺ en los materiales. Los picos Cu²⁺ 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^{214,215}. Asimismo, fue posible identificar la presencia de Cu⁺ 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**²¹⁶.

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^{217,218}. Los picos en 530.0-530.2 eV se atribuyeron a defectos como las

vacancias (VOs) ^{219–221}, 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 ^{222,223}. Además, se detectó un pico en 533.3 eV atribuido a la adsorción de agua en la superficie del material ^{222–224}.

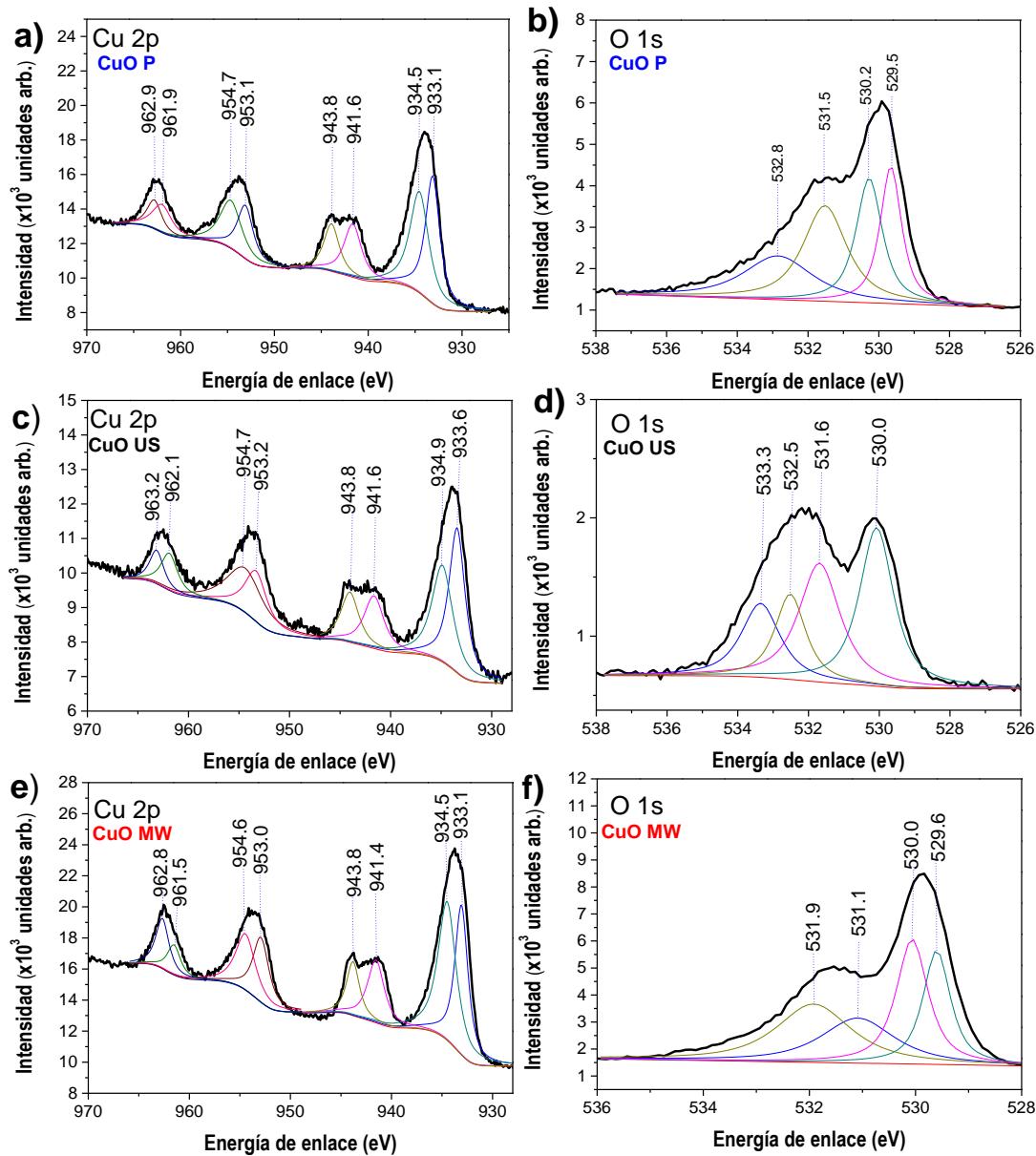


Figura 20. Espectros XPS de Cu2p y O1s de las muestras: a-b) CuO P, c-d) CuO US y e-f) CuO MW.

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 photocorriente 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 photocorriente 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.

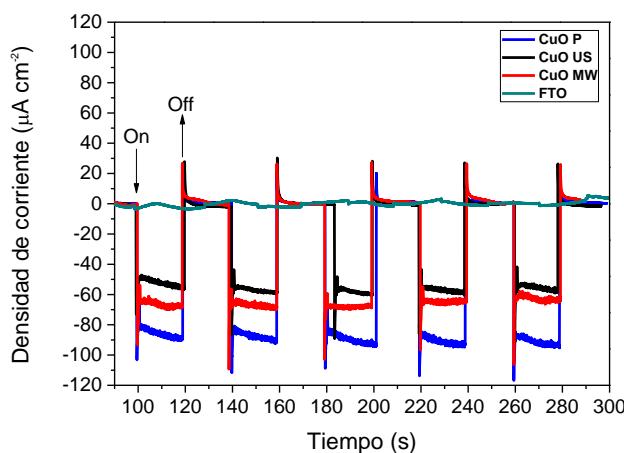


Figura 21. Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada (150 mW cm^{-2}) de polvos de CuO.

3.2. Adsorción y reducción fotocatalítica de CO₂ de los polvos de CuO

3.2.1. Adsorción de CO₂ 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 CO₂ 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 ²²⁵. 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 CO₂ (-77 kJ mol⁻¹) más exotérmica en relación con el plano de CuO más estable (111) (-71 kJ mol⁻¹) ⁷⁰, 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/Al₂O₃ (672°C) ²²⁶ < CaO (700°C) ²²⁷ < NiO/MgO (790°C) ²²⁸. 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 CO₂.

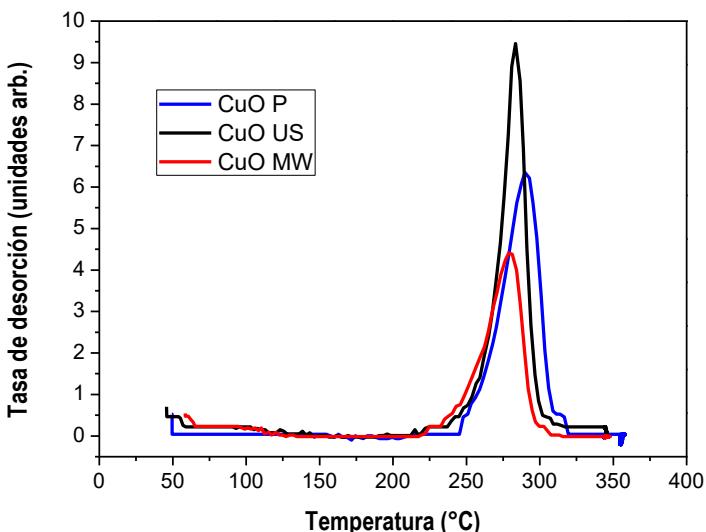


Figura 22. Perfiles de desorción de polvos de CuO después de la adsorción de CO₂ a 50°C.

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

Con la finalidad de estudiar el posible mecanismo de adsorción de CO₂ 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⁻¹, 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)^{127,229}. Por otro lado, los carbonatos bidentados fueron identificados en 1340 y 1020 cm⁻¹³³. La baja intensidad de la adsorción de CO₂ 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 CO₂ y poder proporcionar rutas alternas

para la obtención de productos en la fase gas, como CO, CH₄ o H₂. Cabe destacar que, la intensidad de la señal TPD en esta muestra resultó baja.

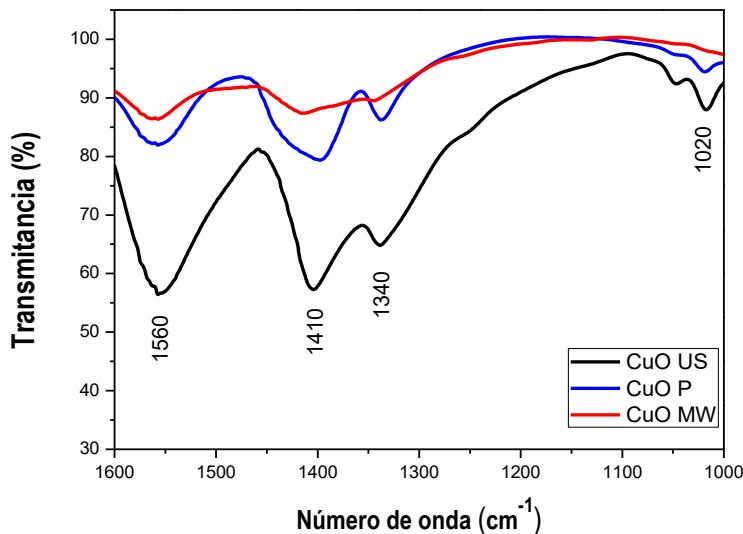


Figura 23. Espectros FTIR de polvos de CuO después de realizar las pruebas de adsorción de CO₂.

3.2.3. Isoterma y cinética de adsorción de CO₂ de los polvos de CuO

La isoterma y cinética de adsorción de CO₂ 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 (D²) de cada término. Los resultados indicaron que la adsorción de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ se lleva a cabo por las energías electrostáticas de la superficie del CuO. Al estar en contacto la molécula de CO₂ 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 CO₂ que se adsorben en la superficie del adsorbente con una cobertura heterogénea presentando una capacidad máxima de adsorción de 316 mg CO₂ g⁻¹^{230,231}.

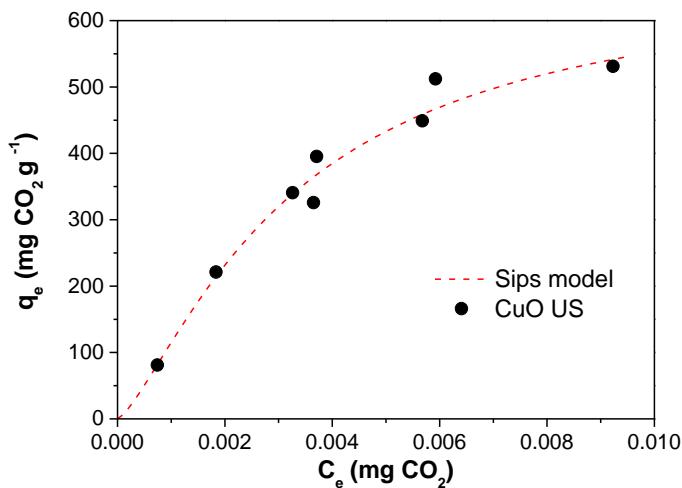


Figura 24. Isoterma de adsorción de CO₂ del CuO US a 25°C, mezcla N₂-CO₂.

Tabla 12. Parámetros ajustados de los modelos de isoterma de adsorción de CO₂ para CuO US.

Parámetros de la isoterma de Sips	Valor
q _{ms} (mg g ⁻¹)	673.17
K _s (L mg ⁻¹) ^{ms}	309.70
m _s	0.74
R	0.97
D ²	6.92

Para investigar en la cinética del proceso de sorción de CO₂, 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 CO₂ ocurrió solo en los sitios activos del CuO. Este comportamiento también se ha observado en materiales adsorbentes tradicionales como zeolitas y carbones activados ²³².

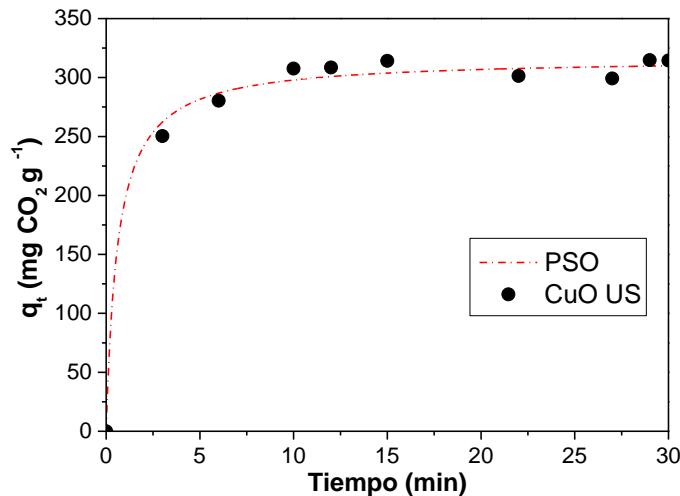


Figura 25. Cinética de adsorción de CO₂ del CuO US 6 psi 50-50% N₂-CO₂ a 25°C.

Tabla 13. Parámetros ajustados de los modelos de isoterma y cinética de adsorción de CO₂ para CuO US.

Parámetros cinéticos de pseudo-segundo-orden (PSO)	Valor
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	5.11x10 ⁻³
q _t (mg g ⁻¹)	316.32
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	511.85
R	0.99
D ²	8.1x10 ⁻⁴

3.2.4. Mecanismo de adsorción de CO₂ 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 ($O \cdots C=O$), 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 CO₂, 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 CO₂ ($Cu \cdots O - C = O$). 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

$Cu \cdots O$
O y C de la molécula de CO₂ | | , respectivamente^{71,153}. Vale la pena
 0 ... C = O

mentionar que, la desorción de las especies bidentadas no se vió favorecida debido a la alta energía que se requiere para romper sus enlaces²³³.

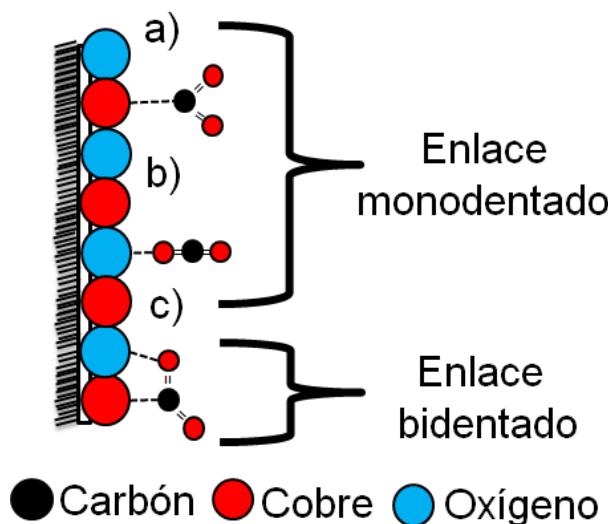


Figura 26. Esquema del mecanismo propuesto para la adsorción de CO₂ mediante el anclaje de las especies: a) carbón coordinado, b) coordinación lineal y c) coordinación mixta.

3.2.5. Reducción fotocatalítica de CO₂ en fase líquida de los polvos de CuO

Se evaluó el CuO US para la producción de CH₃OH a partir de la reducción fotocatalítica de CO₂ 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 CO₂ 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 photocatalizador (**Figura 27**), la actividad del material permaneció con una disminución parcial del 38%, lo que podría atribuirse a la carbonatación parcial del CuO.

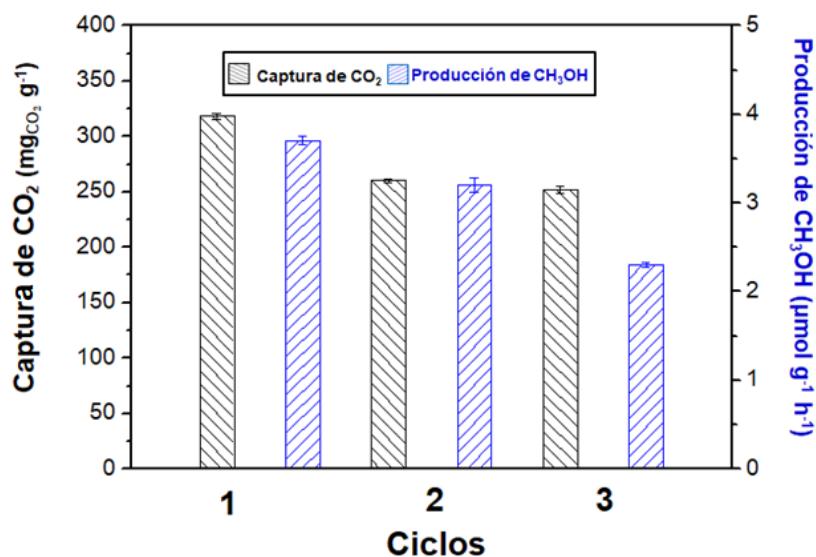


Figura 27. Estabilidad de del CuO US después de 3 ciclos de adsorción y reducción fotocatalítica de CO₂ bajo irradiación visible después de 1 h de reacción. Las barras de error indican la desviación estándar muestral.

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 CO₂ (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.

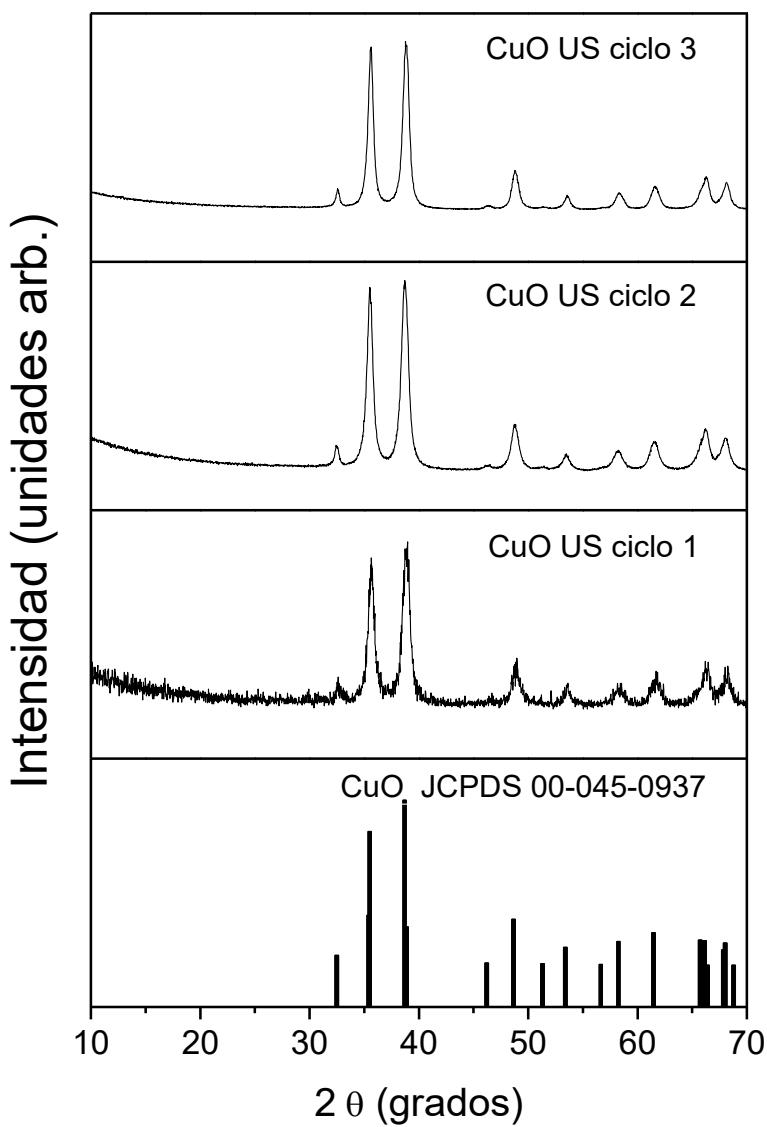


Figura 28. Patrones de DRX de CuO US después de realizar la evaluación en el proceso CCPC.

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**)²³⁴⁻²³⁶. Después de realizar la adsorción de CO₂, 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 CuCO₃ a 529.0 eV y 530.6 eV, respectivamente (**Figura 29c-d**)^{236,237}. Después de las pruebas de adsorción de CO₂, se detectó un aumento en las especies de carbonato, que se atribuyó al CO₂ 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)₂ (933.5 eV) y CuCO₃ (934.9 eV) (**Figura 29e**)²³⁸⁻²⁴⁰. Además, se observaron dos bandas correspondientes a los satélites de Cu²⁺ 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)₂ se convirtió completamente a CuCO₃ después de los ciclos de adsorción de CO₂ (**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.

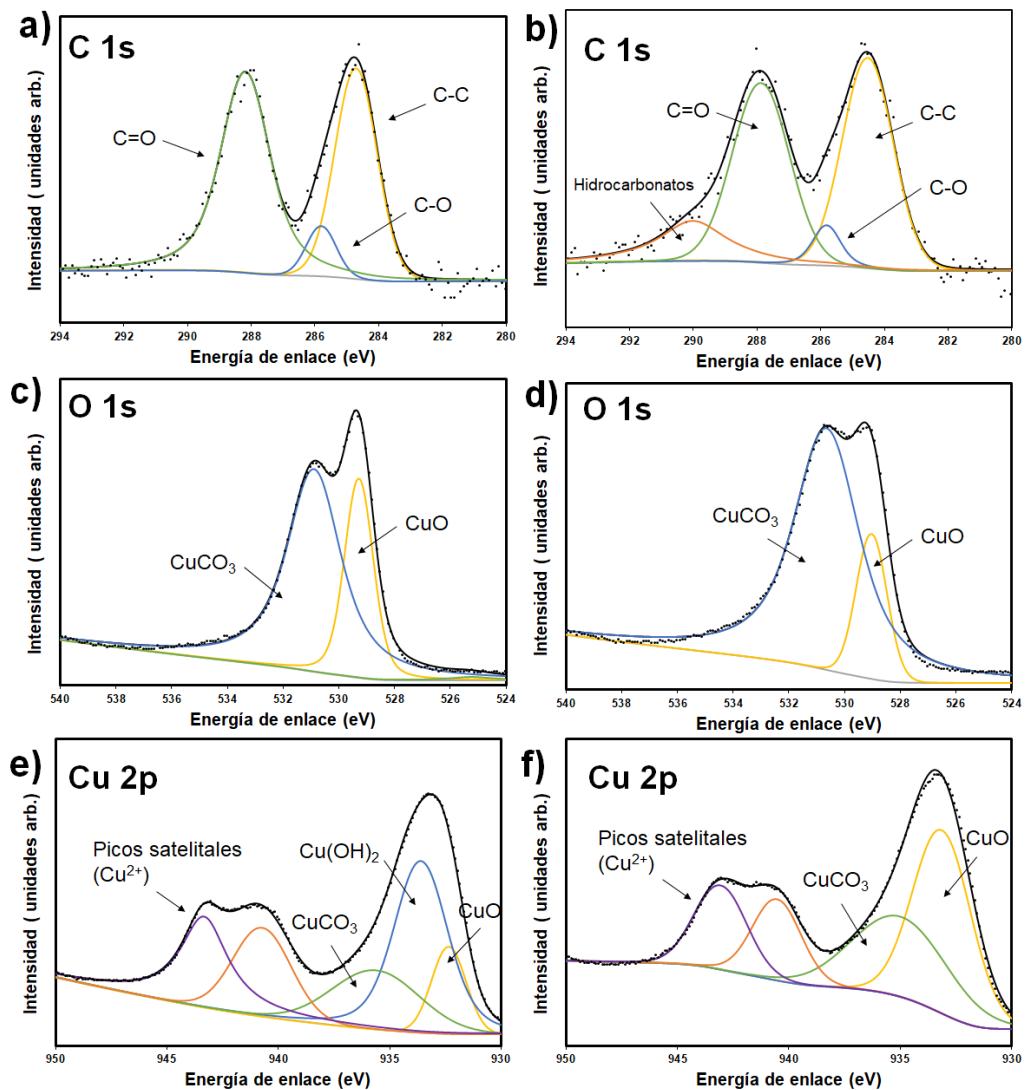


Figura 29. Espectro de XPS de a-b. C 1s, c-d. O 1s y e-f. Cu 2p de CuO US antes y después las pruebas de captura y fotoreducción de CO₂.

3.2.7. Mecanismo de adsorción y conversión de CO₂ propuesto en fase líquida de los polvos de CuO

La fotoreducción de CO₂ es un proceso de varios pasos que involucra principalmente tres pasos: i) la adsorción de CO₂, ii) su activación a través de la transferencia de electrones fotogenerados de la superficie del photocatalizador a CO₂, y iii) la disociación del enlace C-O. Como la adsorción

es el primer paso de una reacción heterogénea, una fijación adecuada de CO₂ 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 CO₂. Estos tipos de enlaces pueden favorecer la conversión de CO₂ a CH₃OH, ya que sus enlaces de energía permitieron su mayor desorción en el medio de reacción a la temperatura de la reacción. El CO₂ adsorbido puede reaccionar con protones (H⁺) promoviendo su reducción fotocatalítica a combustibles solares ²⁴¹⁻²⁴³. El mecanismo propuesto se muestra en la **Figura 30**. En este mecanismo, la adsorción de CO₂ fue favorecida por su fijación en los sitios básicos de CuO que produce especies de CO₂ monodentadas y bidentadas, como se mostró en la **Figura 23**. Una vez que el CO₂ se fijó en la superficie (**Figura 30a**), el CuO se irradió con luz visible para promover la transferencia de electrones (e⁻) desde su banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando huecos (h⁺) en la primera banda. Luego, los huecos interactúan con la molécula de agua, promoviendo su oxidación a H⁺ y O₂. Las especies mono y bidentadas reaccionan con dos electrones y huecos para producir CO por medio de la ruptura del enlace C=O (**Figura 30b**), cuya adición constante de electrones y huecos permitió la protonación de esta molécula hasta la formación del formaldehído (HCOH) (**Figura 30c**). La posterior adición de protones promovió la formación del intermediario metoxi (CH₃O), que puede ser desorbido de la superficie del CuO para transformarse en CH₃OH (**Figura 30d-e**).

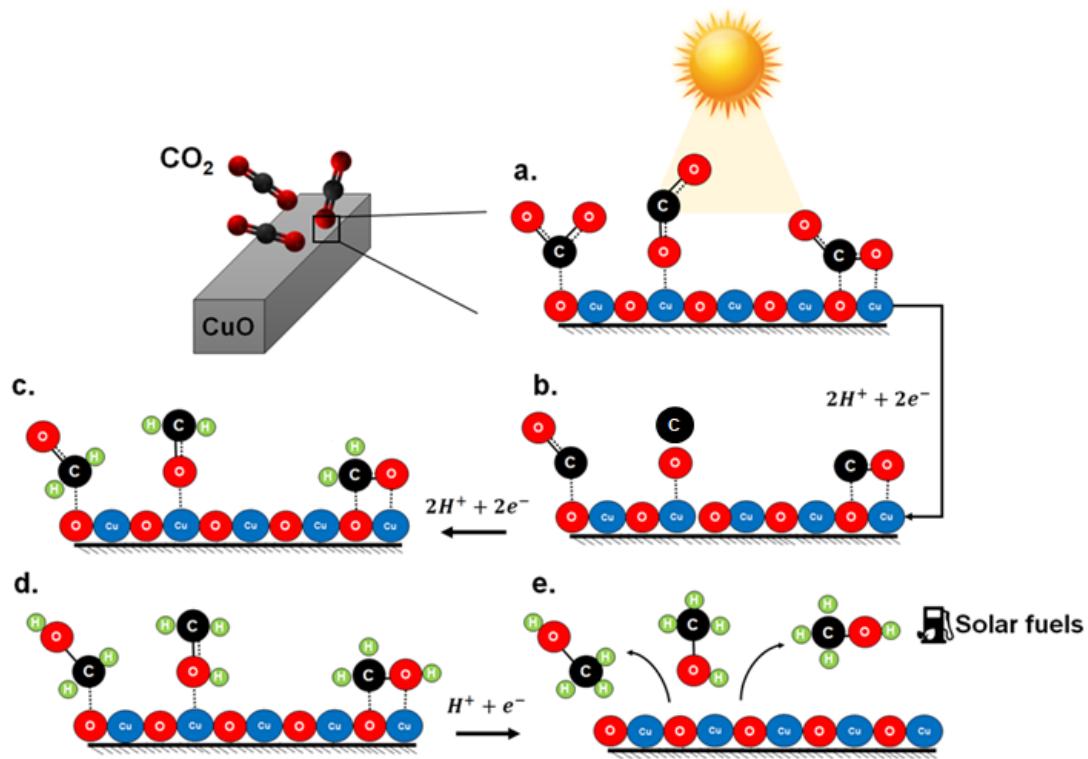


Figura 30. Mecanismo esquemático propuesto para la adsorción de CO_2 y su fotoconversión a CH_3OH en partículas de CuO .

3.2.8. Reducción fotocatalítica de CO_2 en fase gas de los polvos de CuO

Las muestras de CuO en polvo fueron evaluadas para la reducción fotocatalítica de CO_2 bajo la irradiación de luz (300-600 nm) y se monitoreó la producción de productos gaseosos (H_2 , CO y CH_4) por 1h (**Figura 31**). En general, el CH_4 fue el principal producto generado por todas las muestras de CuO , mientras que el H_2 y CO se generaron en cantidades menores a las detectadas por el método de medición (< 10 ppm).

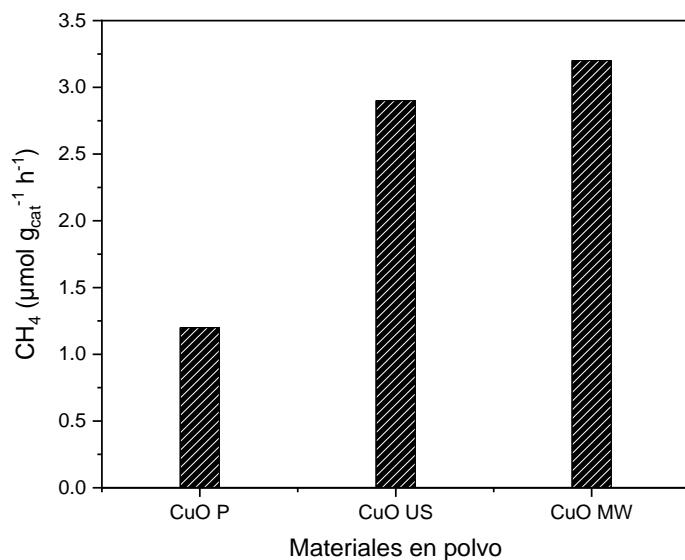


Figura 31. Productos obtenidos de la reducción fotocatalítica de CO_2 utilizando los óxidos de cobre en polvo.

La producción de CH_4 de las muestras de polvo siguió la tendencia: CuO MW ($3.2 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) $>$ CuO US ($2.9 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$) $>$ CuO P ($1.2 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$). 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_2 , 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_4 en continuo en comparación con los materiales compósitos mencionados en la sección 1.3.2¹⁰³.

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 photocatalítica CO₂ 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 CO₂ (326 mgCO₂ g⁻¹) y la producción de CH₃OH (3.7 μmol g⁻¹) y CH₄ (3.2 μmol g⁻¹), 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 CO₂ favoreció la conversión a CH₃OH mediante la formación de especies monodentadas y bidentadas con el CuO, las cuales pueden reaccionar con las cargas fotogeneradas para la conversión de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ de recubrimientos de CuO

El uso de recubrimientos de materiales con la doble función de adsorber y convertir el CO₂, podría facilitar el escalamiento de los sistemas photocatalíticos, 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 photocatalítica de CO₂. Para este propósito, se seleccionó la síntesis hidrotermal 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 SiO₂ 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, Na₂O y Al₂O₃, 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 ₂	71	12	66
CaO	8	21	28
Na ₂ O	20	4	-
Al ₂ O ₃	-	-	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.

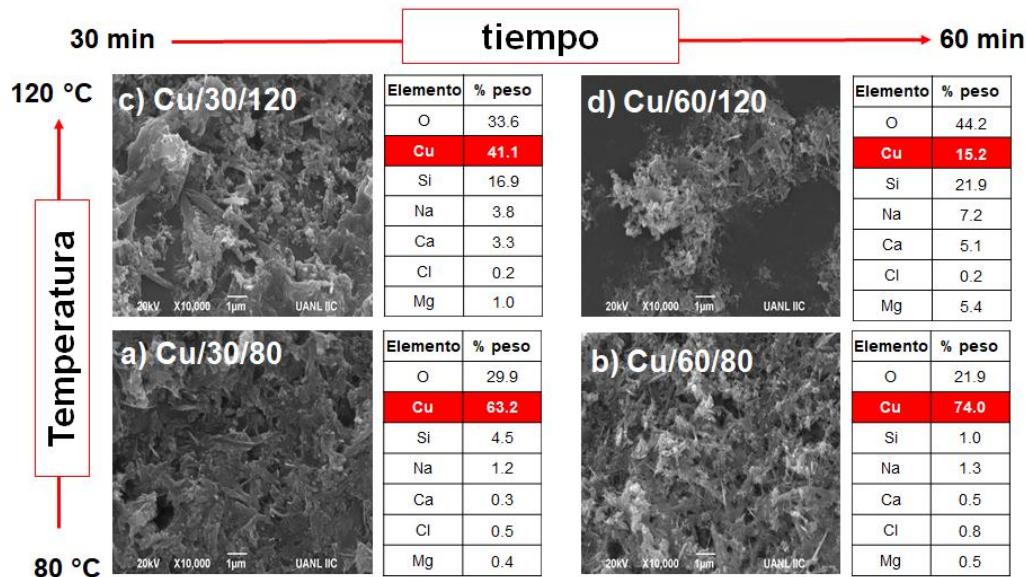


Figura 32. Composición obtenida por mapeos EDS y micrografías MEB de los recubrimientos de CuO depositadas en el sustrato GF1.

4.2.1. Captura y conversión fotocatalítica de CO₂ 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 CO₂, así como para la producción de CH₃OH 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.

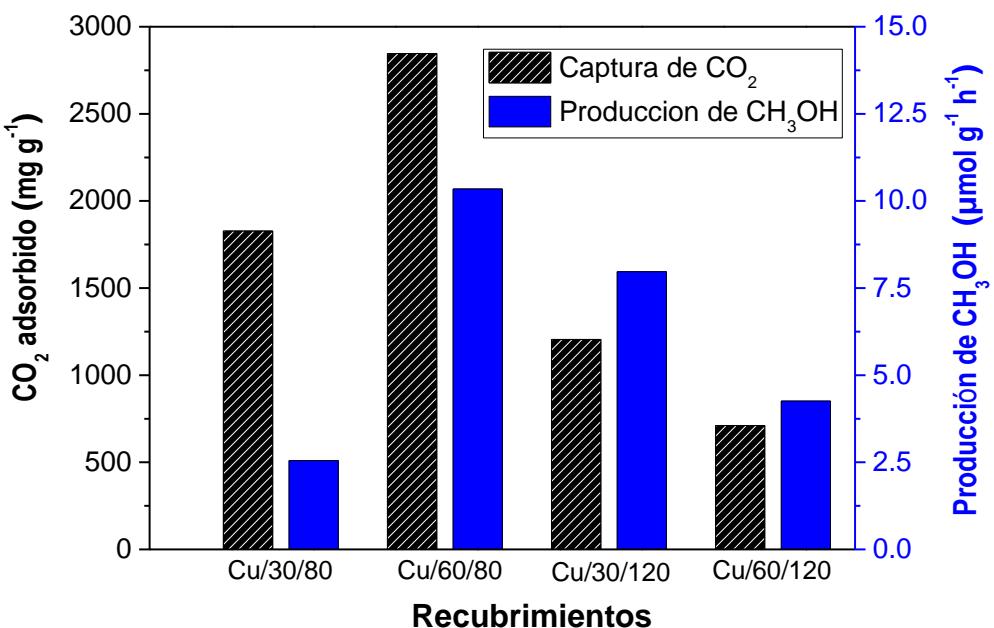
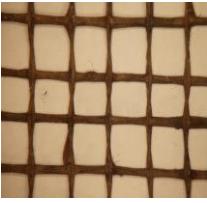
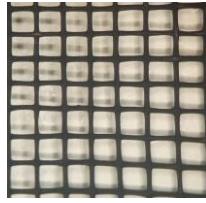


Figura 33. Adsorción y reducción fotocatalítica de CO_2 a CH_3OH utilizando CuO depositado en GF1 a 25°C .

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.

Sustrato (referencia)			
Recubrimiento de CuO			

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 monoclínica 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 ($< 10 \text{ nm}$). Sin embargo, este resultado podría atribuirse al bajo espesor de los recubrimientos depositados sobre las fibras de vidrio.

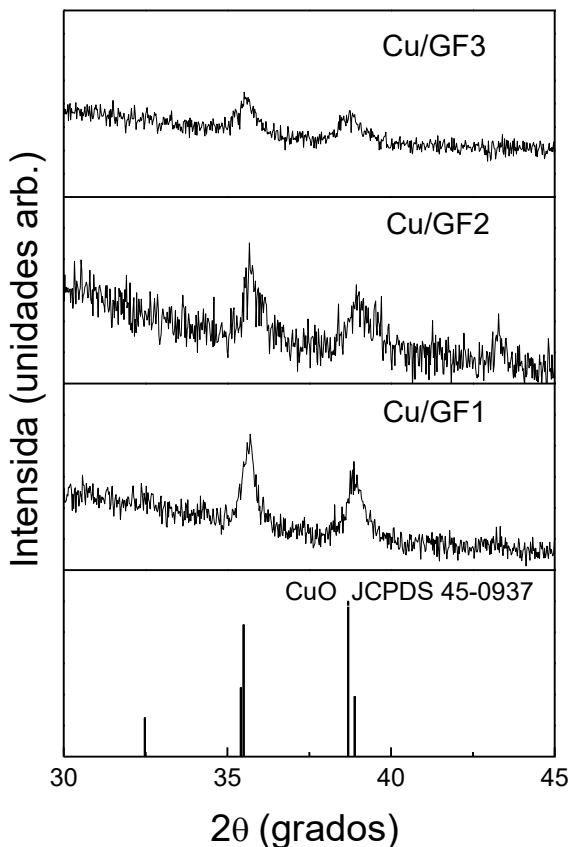


Figura 34. Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de CuO depositados sobre las fibras de vidrio.

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 Na₂O, MgO y CaO en este sustrato pueden actuar como centros de nucleación, para el crecimiento del 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.

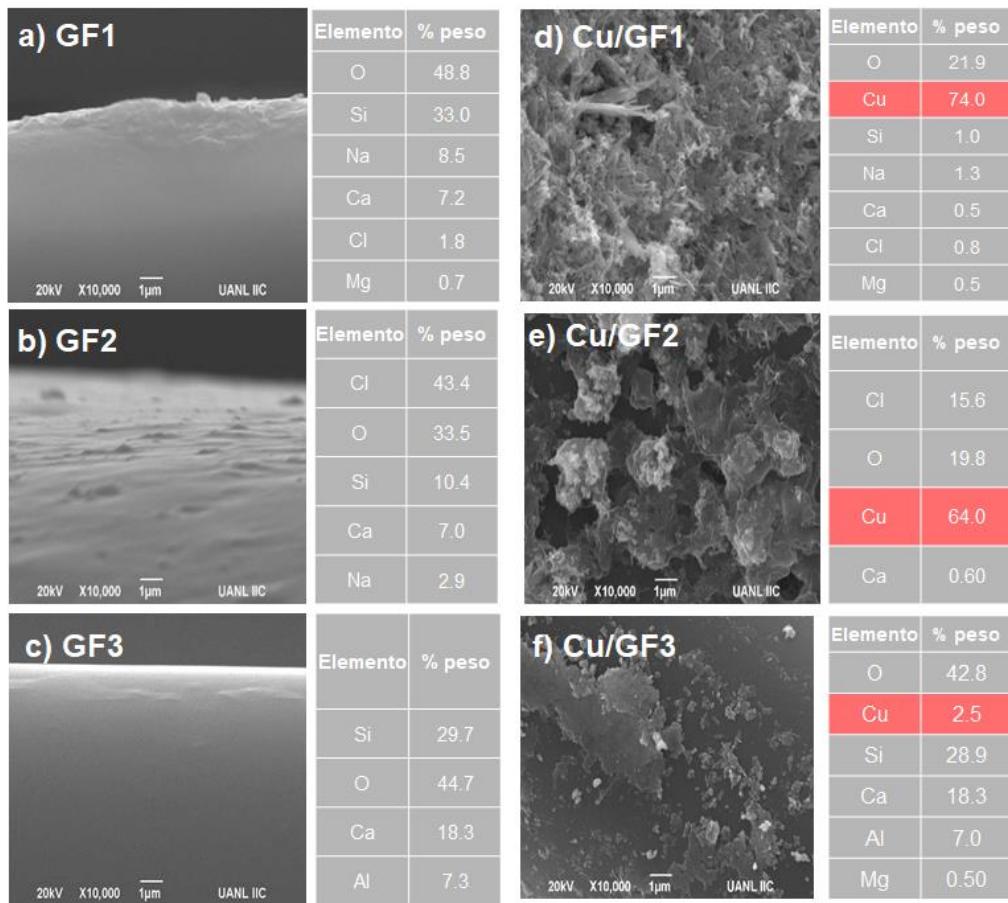


Figura 35. Imágenes MEB de: a-c. los sustratos de referencia y d-f. de los recubrimientos de CuO.

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 CuO²⁴⁴. El Cu₂O no se detectó mediante análisis HRTEM, debido posiblemente a la baja cristalinidad y al bajo porcentaje de esta fase en el recubrimiento Cu/GF1.

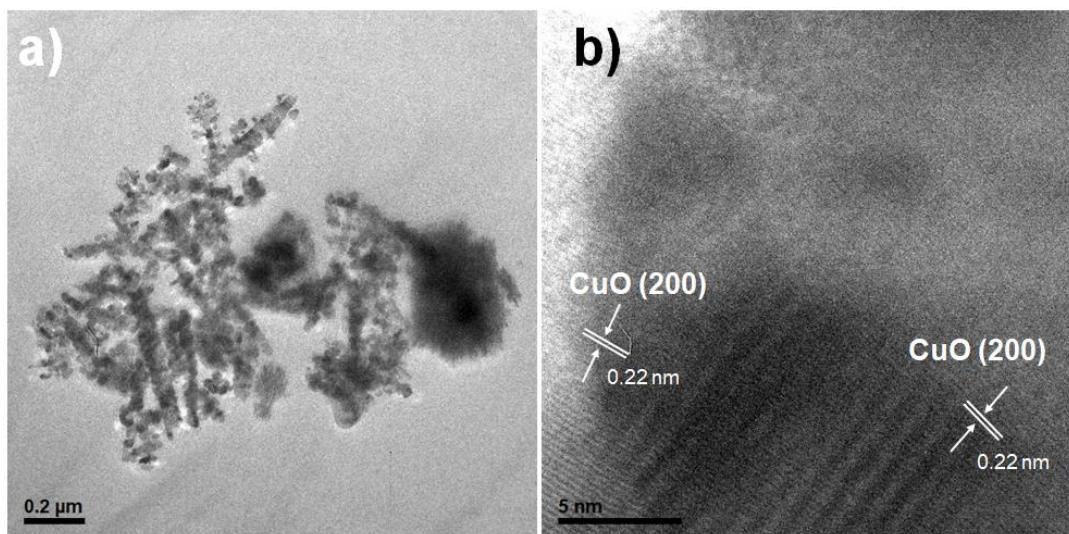


Figura 36. Imágenes a. TEM y b. HRTEM de CuO en Cu/GF1.

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 (280-290 cm⁻¹) ^{205,206}, B_{g(1)} (330-346 cm⁻¹) ^{207,208} y B_{g(2)} (616-620 cm⁻¹) ^{208,209}, 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 516-517 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: PO₄³⁻ (v1) (960 cm⁻¹) ²⁴⁵, Si-N-Si (870 cm⁻¹) ²⁴⁶, vibración fuera del plano C-H (760 cm⁻¹) ²⁴⁶, deformación fuera del anillo C-H (690 cm⁻¹) ²⁴⁶, P-O-P (620 cm⁻¹), doblete K-Cl (390-384cm⁻¹) ²⁴⁷, además de las bandas de 915, 840 y 700 cm⁻¹ relacionadas con el vidrio ²⁴⁸. 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.

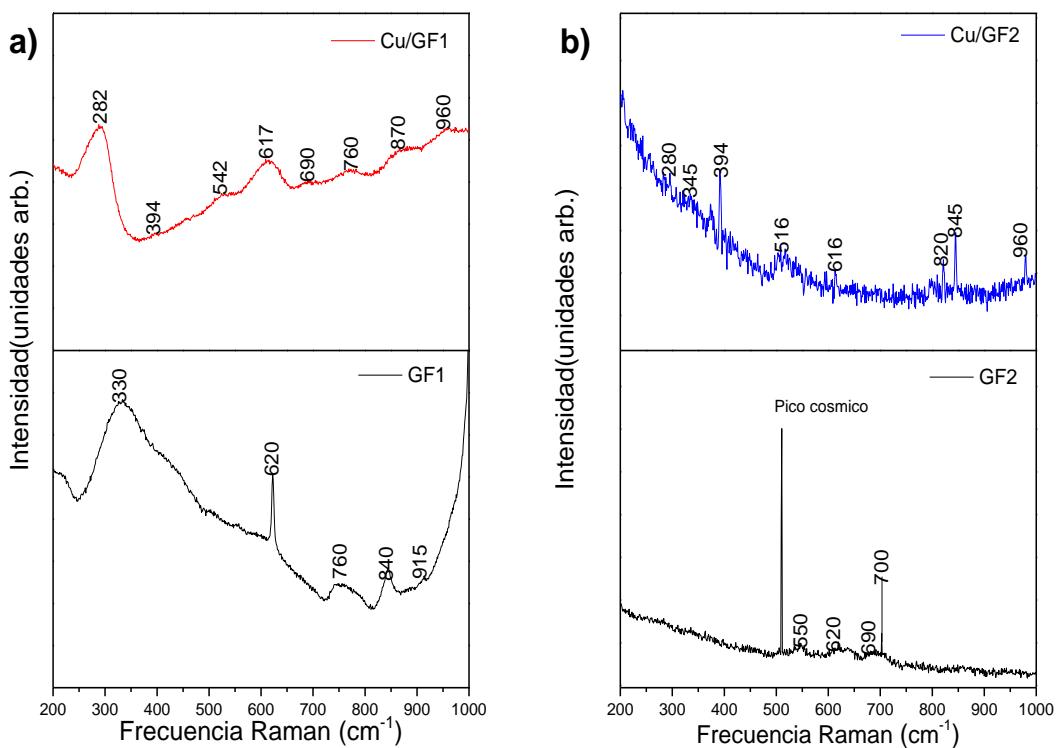


Figura 37. Espectro Raman de los recubrimientos Cu/GF1, Cu/GF2 y los sustratos de referencia.

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 (SiO_2 , CaO , MgO y Al_2O_3). Es importante destacar que, no se observó una modificación al band gap del CuO al depositarlo sobre el sustrato.

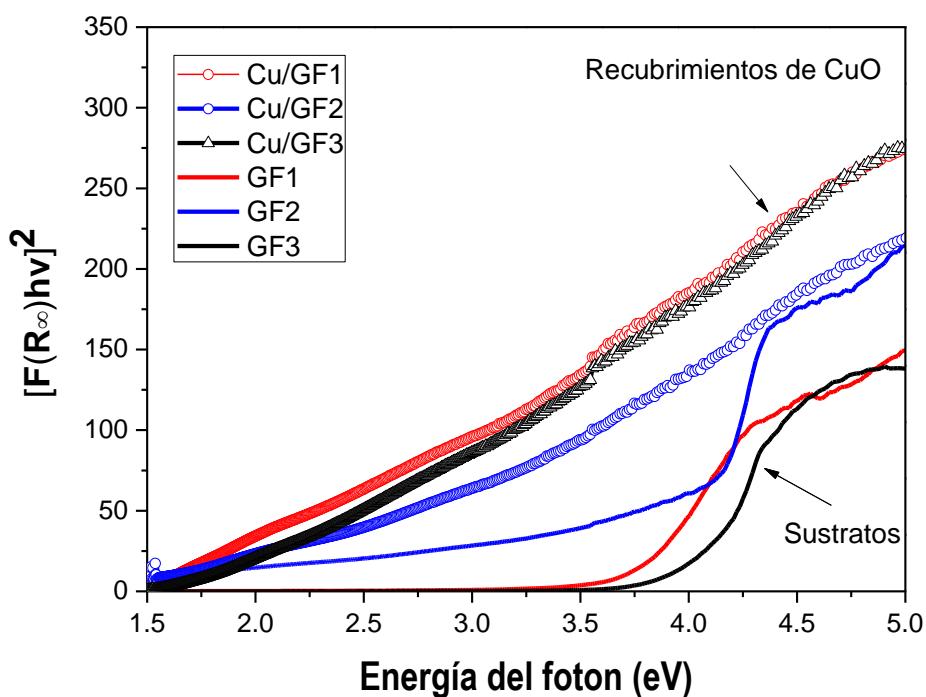


Figura 38. Espectro de K-M para los recubrimientos de CuO y los sustratos de referencia.

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.

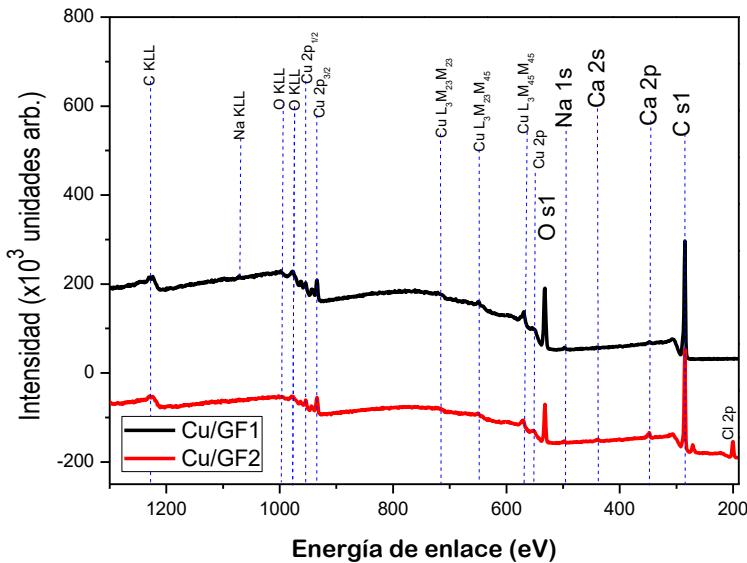


Figura 39. Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos de óxidos de cobre.

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, respectivamente²⁴⁹⁻²⁵¹. Estos enlaces pueden ser atribuidos a una ligera contaminación atribuida al CO₂ 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 O²⁻ 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, respectivamente²²²⁻²²⁴. El espectro de Cu 2p indicó la presencia de Cu⁺ 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**)²¹⁶. Los picos de Cu⁺² 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^{214,215}. La cantidad

relativa de Cu⁺ y Cu⁺² se cuantificó utilizando la **ecuación 12**, cuyos resultados indicaron un porcentaje similar de CuO (46-48%) y Cu₂O (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	Cu ₂ O	933.1	1.7	1.9	52
	CuO	934.5	1.5	2.9	48
Cu/GF2	Cu ₂ O	933.1	3.6	1.9	54
	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 Na₂O^{252,253} (**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_{3/2} y Cl 2p_{1/2}, correspondientes a 198.4 y 201.2 eV, respectivamente²⁵⁴. La banda de 199.7 eV puede atribuirse a la posible presencia de KCl²⁵⁵.

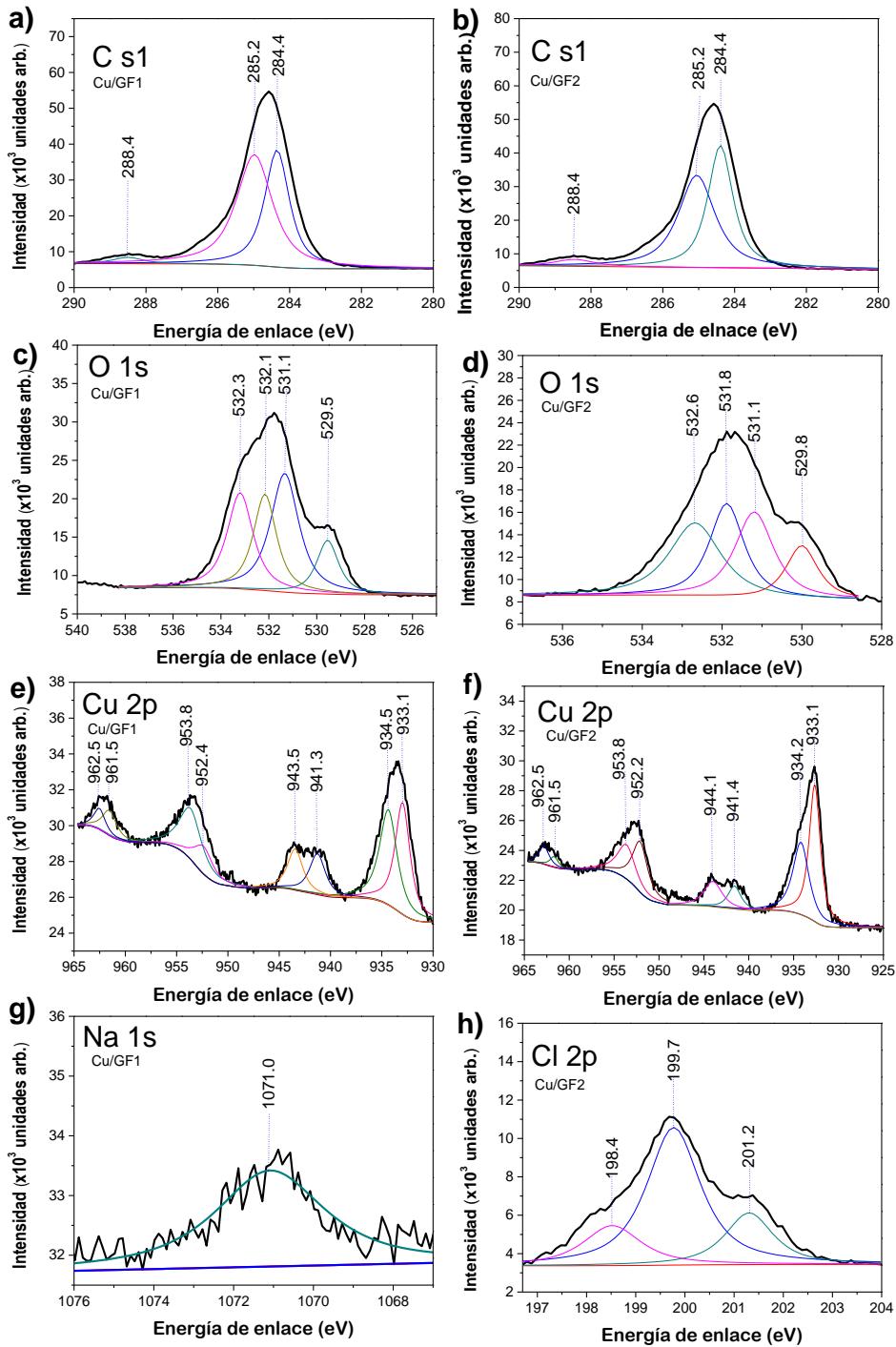


Figura 40. Espectros XPS de: a-b) C 1s, c-d) O1s, e-f) Cu2p, g) Na 1s y h) Cl 2p del lado izquierdo corresponden a Cu/GF1 y del lado derecho corresponden a Cu/GF2.

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 photocorriente y mostraron un comportamiento tipo-p. La densidad de photocorriente de los photoelectrodos obtenidos de CuO fue estable durante toda la medición de cronoamperometría. La muestra Cu/GF1 mostró la photocorriente 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 H^+ durante la reducción de CO_2 . El aumento repentino en el valor de la photocorriente observado al momento de iluminar la muestra se atribuyó a la rápida recombinación del par fotogenerado en el momento inicial de la radiación en el CuO^{130,256}. 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 photocorriente más alta, ya que al haber una mayor cantidad de e^- disponibles, el proceso de reducción fotocatalítica de CO_2 se ve favorecido.

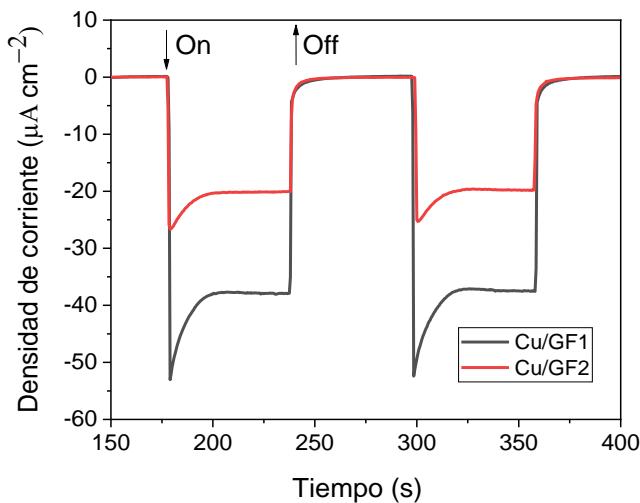


Figura 41. Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada (150 mW cm^{-2}) de las muestras Cu/GF1 y Cu/GF2.

4.11. Captura de CO₂ 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 CO₂ (4.2 mg CO₂ g⁻¹), lo que podría estar asociado a una interacción entre el KCl y el CO₂^{57,257,258}. Por otro lado, todos los recubrimientos de CuO exhibieron altas eficiencias para la captura de CO₂ en comparación con los sustratos de referencia. La tendencia en la capacidad de adsorción de los recubrimientos fue: Cu/GF2 (13.9 mgCO₂ cm⁻²) > Cu/GF1 (10.4 mgCO₂ cm⁻²) > Cu/GF3 (1.1 mgCO₂ cm⁻²). La baja eficiencia alcanzada con la muestra Cu/GF3 puede atribuirse a la presencia minoritaria de Cu en 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 CO₂.

El recubrimiento Cu/GF2 mostró la mayor adsorción de CO₂, 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 aceptador de electrones del carbono presente en la molécula de CO₂, favoreciendo la formación de enlaces del tipo C-coordinados^{127,259-261}. Otro factor que pudo contribuir a una mayor adsorción de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ y CuO.

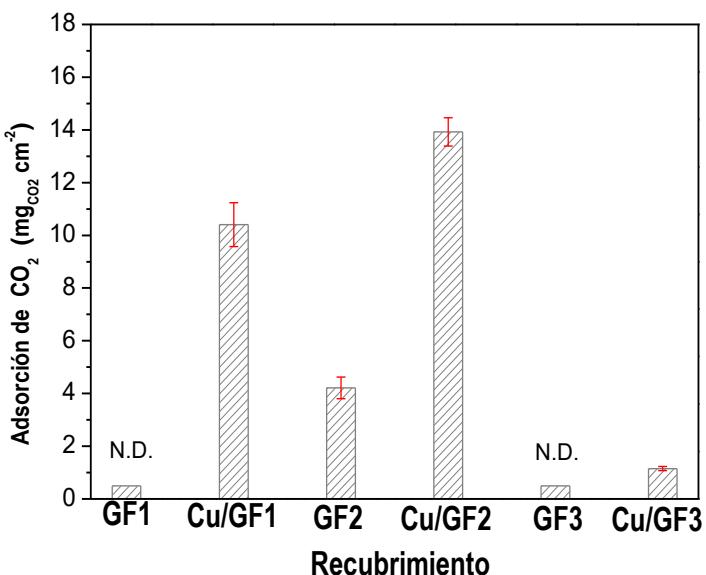


Figura 42. Capacidad de adsorción de CO₂ de los recubrimientos de Cu/GFx (x=1, 2 y 3) s a 25°C. Las barras de error fueron obtenidas a partir de la desviación estándar muestral.

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 CO₂, 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 CO₂, 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 CO₂ 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 CO₂



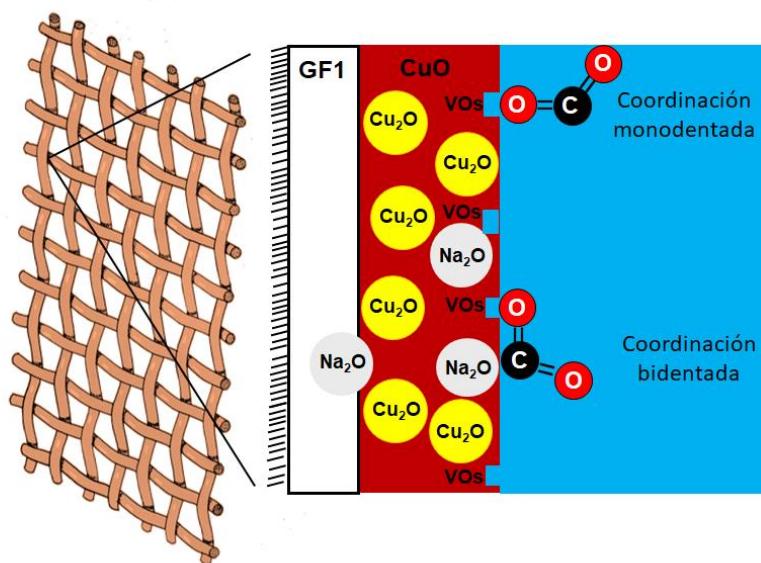


Figura 43. El mecanismo esquemático propuso la adsorción de CO_2 en presencia de los VOs en el CuO .

4.12. Reducción fotocatalítica de CO_2 de los recubrimientos de CuO

Se evaluó la reducción fotocatalítica de CO_2 de los recubrimientos Cu/GF1, Cu/GF2 y Cu/GF3 para la producción de combustibles solares líquidos: CH_3OH y 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 Cu/GF1 mostró la mayor actividad fotocatalítica ($37.6 \text{ nmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) para la producción de CH_3OH . Con respecto a la generación de HCOH , la muestra de Cu/GF2 resultó en la actividad fotocatalítica más alta para la generación de HCOH de $4.66 \text{ nmol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ seguida de Cu/GF1 ($2.7 \text{ nmol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$) y Cu/GF3 ($1.5 \text{ nmol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$). La selectividad del producto estimada para la producción de CH_3OH fue mayor para Cu/GF1 (93.7%).

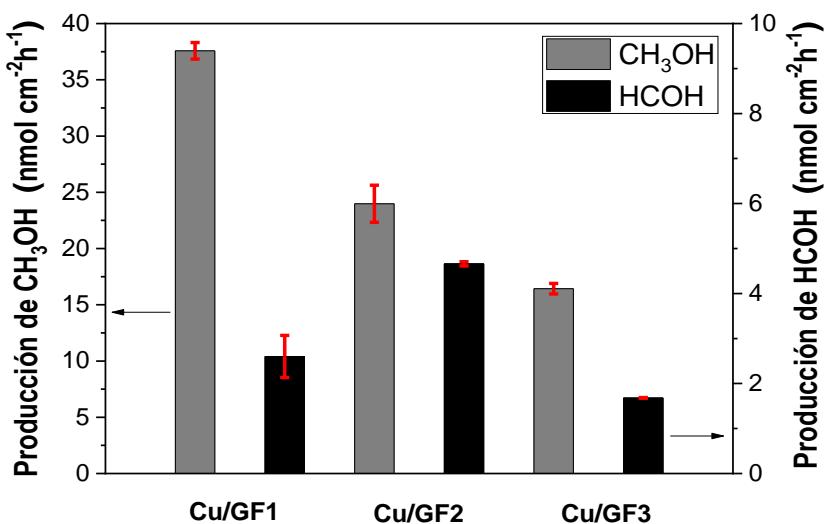


Figura 44. Reducción fotocatalítica de CO₂ a CH₃OH y HCHO usando los recubrimientos Cu/GFx (x=1, 2 y 3) a 25°C.

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

- Una mayor capacidad de adsorción de CO₂ favoreció su conversión fotocatalítica en combustibles líquidos.
- La presencia de Na₂O en la superficie de GF1 favoreció la producción de CH₃OH 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 CO₂. Sin embargo, este compuesto no favoreció la obtención de CH₃OH.
- Una mayor presencia de VOs en la superficie de CuO en el recubrimiento pudo favorecer una mayor captura de CO₂.
- 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 CO₂.
- La selectividad del producto estimada para la producción de CH₃OH fue mayor para Cu/GF1 (93.7%).
- Los sustratos utilizados no mostraron actividad fotocatalítica para la producción de CH₃OH o HCOH.

Cabe destacar que, al utilizar la fibra de vidrio GF2 en el proceso de reducción fotocatalítica de CO₂ se podrían generar compuestos de alta toxicidad como el clorometano (CH₃Cl) debido a que contiene KCl. El CH₃Cl se forma por la reacción del radical metilo (CH₃^{*}), intermediario de la formación de CH₃OH y CH₄, con el radical cloro (Cl^{*}) ²⁵⁸. 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 CO₂ se normaliza en unidades de mgCO₂ g⁻¹ y μmol g⁻¹, las mejores eficiencias obtenidas para la captura (2846 mgCO₂ g⁻¹) y producción de combustibles solares (187 μmolCH₃OH g⁻¹ y 537 μmolHCOH g⁻¹) resultaron hasta 50 veces más para la captura de CO₂ 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 ¹³². 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 (CH_3Cl) durante el proceso. El CH_3Cl podría formarse mediante la reacción del radical metilo (CH_3^*) con los radicales cloro (Cl^*)²⁵⁸. 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 residual²⁶², adsorbido en la superficie del cobre, posiblemente en los sitios activos de los bordes del CuO que forman $\text{CH}_3\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ ²⁶³. 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^{264,265}. La banda a 934.8 eV en el espectro Cu 2p podría estar relacionada con el carbonato de cobre CuCO_3 (**Figura 45c**)^{31,266}. 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 Cu_2O 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	Cu_2O	CuO (%)	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 Na₂O 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 Na₂CO₃.^{267,268}

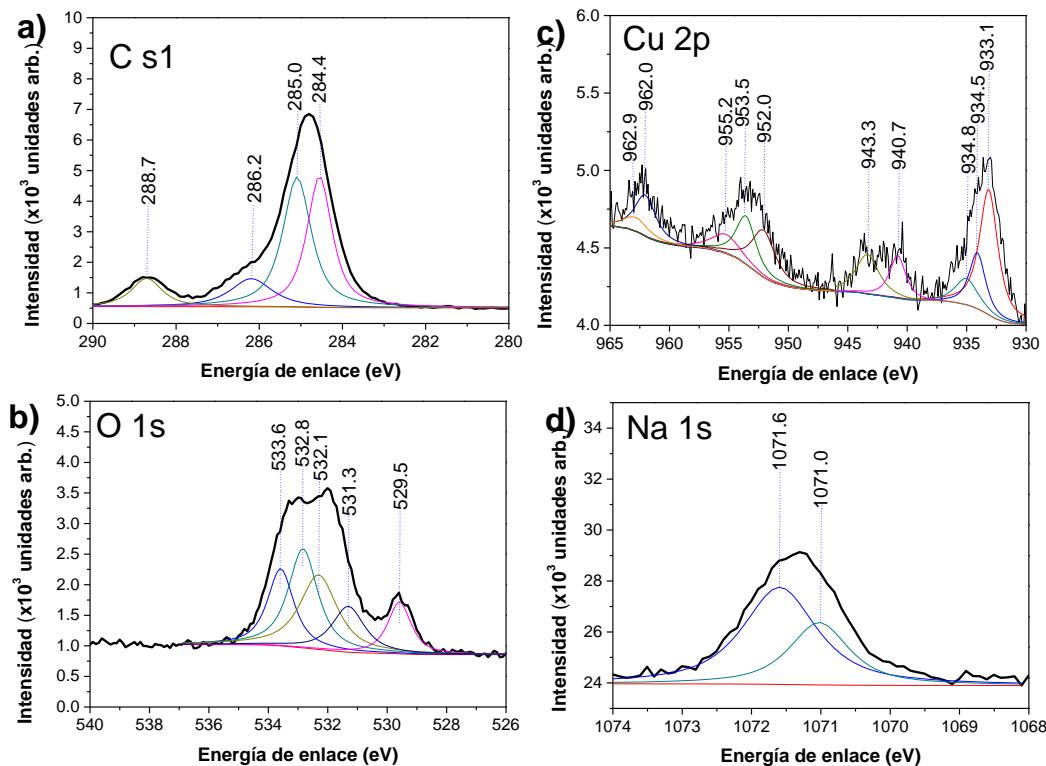


Figura 45. Espectros de XPS del Cu/GF1 después de la evaluación CCPC: a) C s1, b) O 1s, c) Cu 2p y d) Na 1s.

4.14. Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO₂ sobre Cu/GF1 en fase líquida

La reducción fotocatalítica de CO₂ es un proceso de varios pasos. En un primer paso, se favorece la adsorción de CO₂ en la superficie de CuO, promoviendo la activación posterior de la molécula. La adsorción de CO₂ transforma la molécula lineal en una estructura doblada, disminuyendo su nivel orbital molecular desocupado más bajo, ofreciendo una barrera más baja para

aceptar electrones⁵¹. El CO₂ adsorbido en los recubrimientos se reduce por medio de los electrones generados en la heterounión de CuO/Cu₂O bajo irradiación de luz visible. La reducción de CO₂ comienza a través de reacciones que implican la transferencia de radicales e⁻, h⁺, 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 CO₂ en la superficie del recubrimiento de Cu/GF1 se describe en la **Figura 46**. Una vez que el CO₂ se adsorbe en la superficie de CuO, probablemente en las VOs, el proceso de reducción fotocatalítica comienza cuando el e⁻ producido por Cu₂O se transfiere al CO₂ 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 Na₂O 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 CH₃OH. La producción adicional de HCOH en la vía de producción de CH₃OH 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 metanol²⁶⁹, como se detalló en las ecuaciones presentes en la **Tabla 3**.

Debe enfatizarse que si la captura fotocatalítica y la reducción de CO₂ se normalizan por unidad de masa del material (mgCO₂ g⁻¹), la muestra de Cu/GF1 exhibió eficiencias 50 veces más altas que otros reportes^{14,122,125–132}. Además, la actividad fotocatalítica para la generación de combustible solar fue CH₃OH y HCOH hasta 11 veces mayor en comparación con otros recubrimientos¹³².

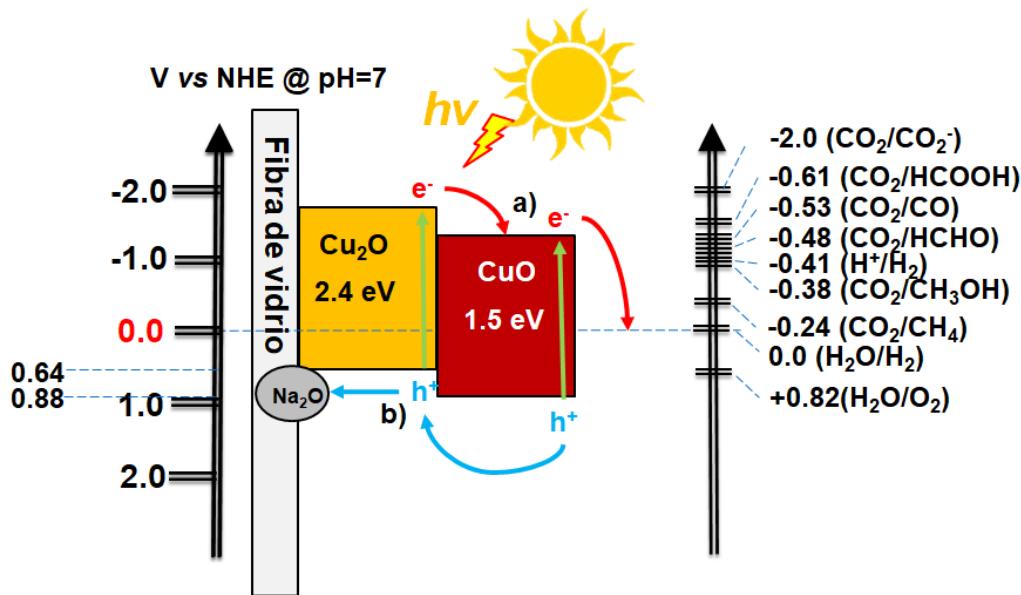


Figura 46. Mecanismo del proceso de fotocatálisis en la reducción de CO_2 sobre el recubrimiento de Cu/GF1.

4.15. Evaluación para la reducción fotocatalítica de CO_2 sobre Cu/GF1 y Cu/GF2 en fase gas

Los recubrimientos de Cu/GFx ($x=1$ y 2) se evaluaron para la reducción fotocatalítica de CO_2 usando un simulador solar y los productos generados (CO y CH_4) fueron monitoreados a diferentes tiempos y la cinética de producción se muestra en la **Figura 47**. El recubrimiento Cu/GF1 mostró la mayor producción promedio de CH_4 ($56.3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 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 capítulo 3.

La mejor producción del recubrimiento Cu/GF1 se puede atribuir a la presencia de Na_2O en la superficie del sustrato, lo cual favoreció la adsorción de CO_2 y promoviendo una mayor producción de CH_4 .^{270,271} Además, la apertura de la fibra de vidrio podría favorecer la transferencia de masa y la difusión de la luz en comparación con Cu/GF2, promoviendo la interacción del CO_2 con el fotocatalizador. Similar a lo obtenido en los materiales en polvo, el CH_4 fue el

principal producto generado por los recubrimientos, mientras que el H₂ y CO se generaron por debajo del límite de detección (< 10 ppm) del método cromatográfico utilizado.

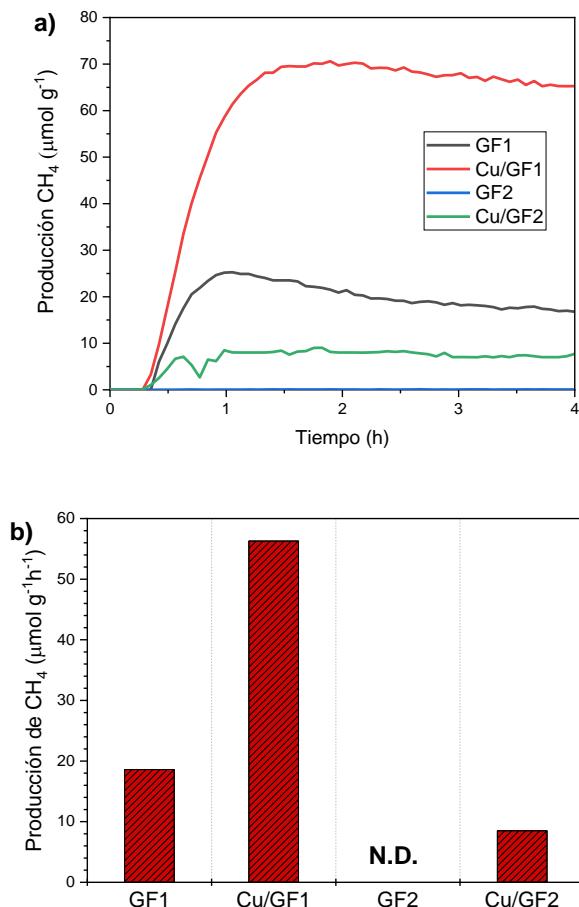


Figura 47. a) Producción de CH₄ vs tiempo y b. Producción global de CH₄ utilizando los recubrimientos de: Cu/GF1, Cu/GF2 y los sustratos de referencia. N.D. se refiere a no detectado.

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 photocatalítica de CO₂ hacia diferentes productos. La muestra FCu 500 presentó los mejores resultados para producir H₂ (37.3 µmol g⁻¹) en fase gas y HCOH (7.2 µmol g⁻¹), HCOOH (96.9 µmol g⁻¹) y CH₃OH (33.8 µmol g⁻¹) en fase líquida. En general, si bien estas eficiencias fueron hasta 1.5 veces mayores que cuando se usan otros materiales como photocatalizadores en fase líquida^{93,95,122,129}, 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 CO₂ y la conversión photocatalítica a combustibles solares (CH₃OH, HCOH y CH₄) a 25°C por primera vez bajo radiación 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 CO₂ 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 Na₂O en las muestras favoreció una mayor formación de CH₃OH en fase líquida y CH₄ en fase gas.
- La presencia de VO_x, KCl, Na₂O y CaO en las muestras favoreció un mayor anclaje de CO₂ en la superficie de los photocatalizadores.
- La presencia de óxidos como el Na₂O en el sustrato favoreció la reacción de reducción de CO₂, 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 CO₂ (13.9 mgCO₂ cm⁻²). Sin embargo, el cloruro puede favorecer la formación de radicales Cl⁻ que al interaccionar con los productos de la reducción photocatalítica de CO₂ podrían favorecer la formación de intermediarios de alta toxicidad como el CH₃Cl. Por lo que, se sugiere

evitar el uso de sustratos que contienen 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 CH₃OH en fase líquida y hasta 18 veces mayores para la producción de CH₄ en fase gas en comparación con polvos de 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 CO₂, 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 CO₂ de recubrimientos de Cu_xO (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 CO₂. 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 CO₂. 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 (Cu⁰, Cu⁺¹ y Cu⁺²) y de níquel (Ni⁺² y Ni⁺³) 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 CO₂ de los recubrimientos de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃ sobre sustratos flexibles.

5.1. Caracterización de los recubrimientos de Cu_xO (x=1,2) sobre GF1

5.1.1. Difracción de rayos-X de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃

Se obtuvieron recubrimientos homogéneos sobre fibra de vidrio de Cu_xO (x = 1,2) y NiO mediante un método *in-situ* hidrotermal 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 Cu_xO (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 2θ de 32.5°, 35.8° y 38.6°, que corresponden con los planos cristalinos (110), (-111) y (111), respectivamente (**Figura 48a**). Además, se identificaron trazas de la fase Cu₂O en estos recubrimientos en 2θ de 36.4° y 42.3° que corresponden con los planos cristalinos (111) y (200), respectivamente. El resto de los recubrimientos obtenidos en condiciones reductoras exhibieron una mezcla de fases Cu₂O y Cu en diferentes proporciones. El recubrimiento Cu-3 presentó una mezcla de Cu₂O/Cu, mientras que la muestra de Cu-4 mostró cobre elemental con pequeñas trazas de Cu₂O, 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 Cu²⁺ a Cu⁰ 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 CO₂ y H₂O ²⁷².

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 2θ de 37.4°, 43.4° y 62.9°, correspondientes con los planos (110), (200) y (111), respectivamente. La **Tabla 18** muestra un resumen de las fases cristalinas obtenidas en los recubrimientos.

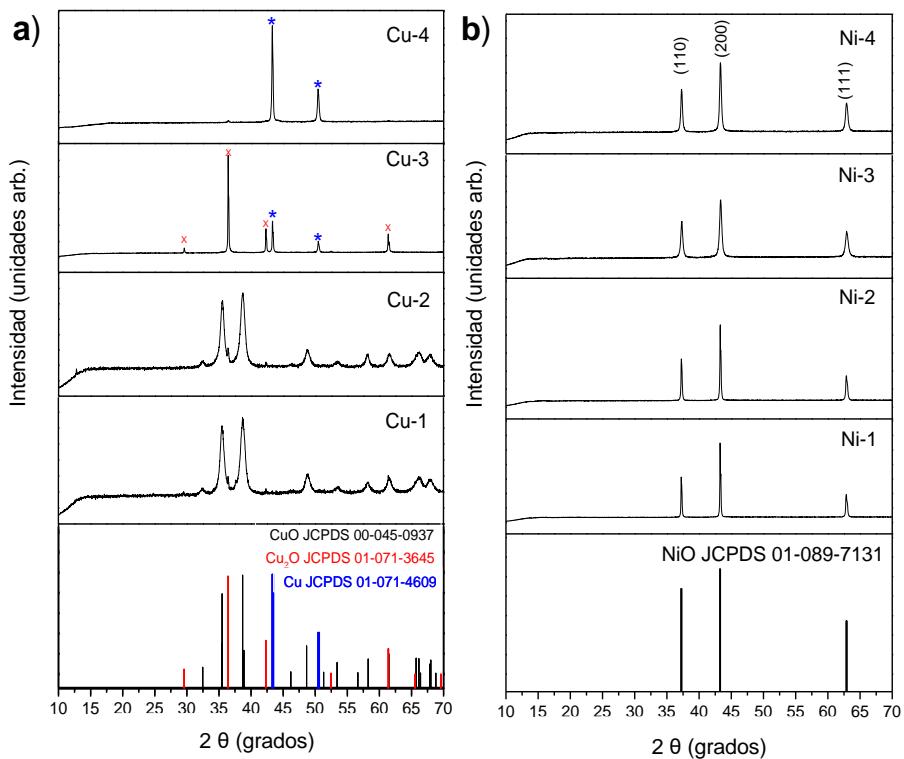


Figura 48. Diffractogramas de los recubrimientos de a) Cu_xO ($x=1,2$) y b) NiO depositadas sobre GF1. Nota: \times corresponde a la fase Cu₂O y * con la fase Cu⁰.

5.1.2. Microscopía electrónica de barrido de Cu_xO ($x=1,2$) y NiO

La morfología de los recubrimientos de Cu_xO ($x = 1, 2$) y NiO depositadas en las fibras de vidrio se muestra en las **Figuras 49 y 50**. Los recubrimientos de CuO/Cu₂O 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 ~330 nm y largo ~5.2 μm (**Figura 49b**). Los recubrimientos que exhibieron una mezcla de fases Cu⁺/Cu⁰ mostraron morfologías octaédricas con diferentes tamaños y aglomeraciones (**Figura 49c y d**). A partir de estos resultados, se encontró que, la adición de NaOH promovió un tamaño de partícula mayor (**Figura 49b y d**), lo que podría estar relacionado

con la rápida precipitación del intermediario Cu(OH)₂, formando estructuras más definidas y de mayor tamaño.

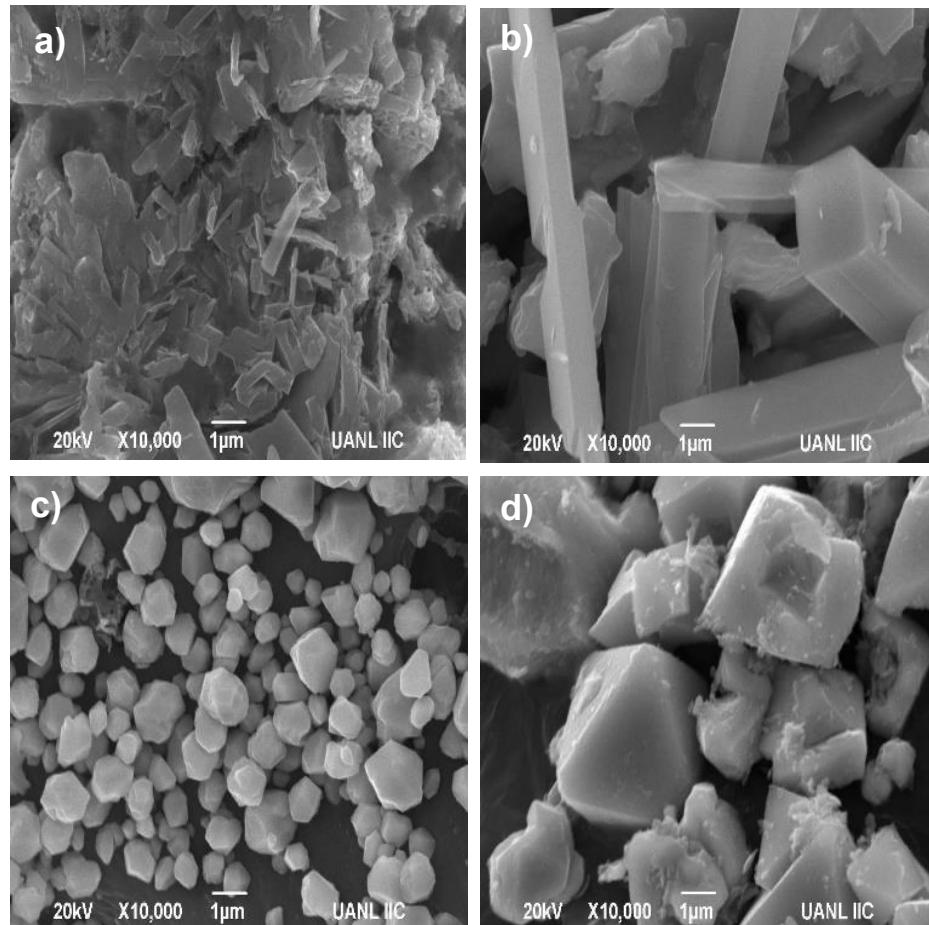


Figura 49. Imágenes SEM de los recubrimientos: a) Cu-1, b) Cu-2, c) Cu-3 y d) Cu-4.

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.

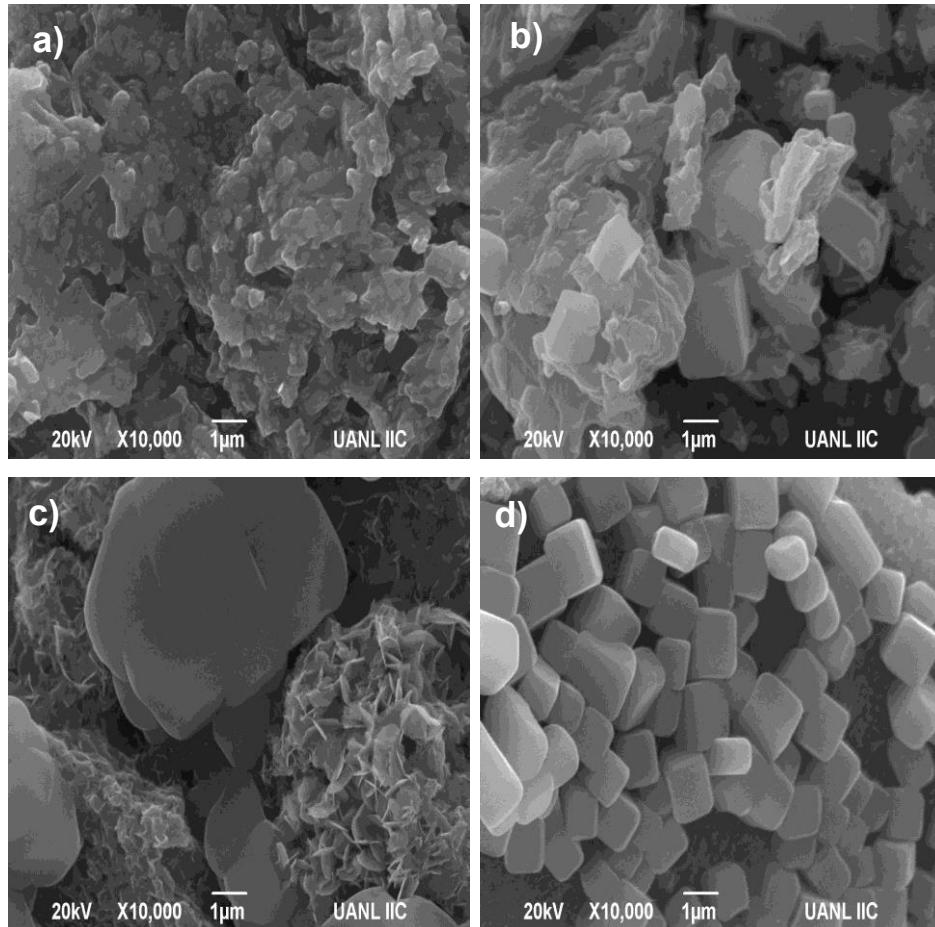


Figura 50. Imágenes SEM de los recubrimientos: a) Ni-1, b) Ni-2, c) Ni-3 y d) Ni-4.

5.1.3. Espectroscopía UV-Visible de Cu_xO (x=1,2) y NiO

La energía de banda prohibida de los recubrimientos se estimó a partir del gráfico de $[F(R^\infty)hv]^2$ vs energía del fotón, que se muestra en la **Figura 51**. Los recubrimientos de CuO/Cu₂O con un mayor contenido de CuO (Cu-1 y Cu-

2) presentaron una energía de banda prohibida similar a reportes previos (1.5-1.6 eV)^{71,151}. En el resto de los recubrimientos (Cu-3 y Cu-4) se presentaron dos bandas de absorción relacionadas con el Cu₂O, alrededor de 2.1-2.3 eV²⁷³. 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^{274,275}. 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 Ni²⁺/Ni³⁺ en la superficie de NiO^{276,277}. Por lo que, se sugiere la presencia de la heteroestructura NiO/Ni₂O₃ en la superficie de los recubrimientos. La presencia de Ni³⁺ pudo ser favorecida por los residuos del acetato de níquel utilizado como precursor y la adición del agente reductor en el medio de reacción²⁷⁷.

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

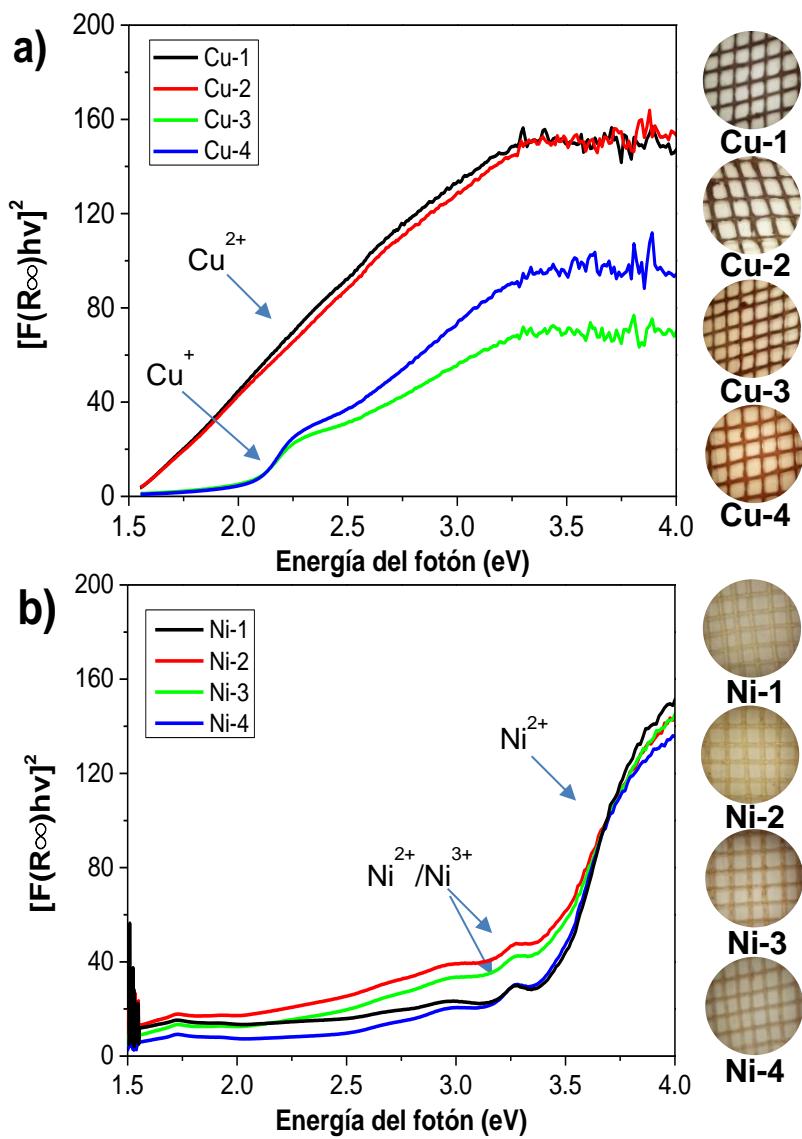


Figura 51. Espectro K-M para los recubrimientos de: a) Cu_xO ($x=1,2$) y
b) NiO sobre GF1.

Tabla 18. Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃ sobre GF1.

Recubrimiento ID	Fases cristalinas identificadas	Tamaño de partícula (nm)	Band gap (eV)
Cu-1	CuO Cu ₂ O	300	1.5
Cu-2	CuO Cu ₂ O	1327	1.6
Cu-3	Cu ₂ O Cu	498	1.5
Cu-4	Cu Cu ₂ 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 Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃

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 ²⁷⁸. Los recubrimientos que presentaron la heteroestructura CuO/Cu₂O 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/Ni₂O₃ 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 NiO²⁷⁹. 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 Ni₂O₃.

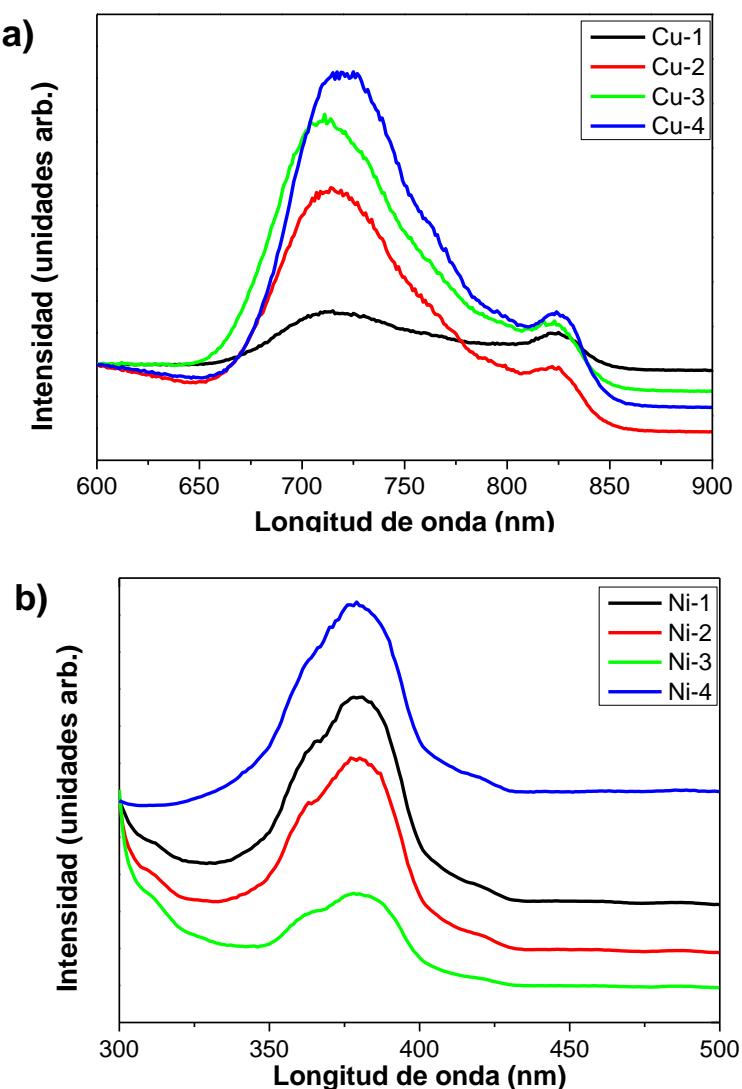


Figura 52. Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos de a) Cu_xO y b) NiO/Ni₂O₃.

5.2. Evaluación de los recubrimientos en CCPC de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃

5.2.1. Adsorción de CO₂ de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se usó para estudiar la adsorción de CO₂ en los recubrimientos Cu_xO y NiO. Los espectros obtenidos para los recubrimientos se muestran en la **Figura 53**. En general, se observó una mayor afinidad por el CO₂ 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 Cu_xO se identificaron dos tipos de bandas de absorción, relacionadas con las especies de carbonatadas monodentadas y bidentadas en 1560 y 1410 cm⁻¹ y 1340 y 1020 cm⁻¹ (**Figura 53a**) ^{33,127,229}. Cabe mencionar que las muestras Cu-3 y Cu-4 no mostraron afinidad para la adsorción de CO₂ bajo las mismas condiciones, lo que podría atribuirse a la baja basicidad de Cu₂O y Cu. Por otro lado, las señales de estas especies carbonatadas en los recubrimientos de NiO/Ni₂O₃ fueron bajas, lo que sugiere una afinidad notablemente menor por el CO₂ 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 cm⁻¹.

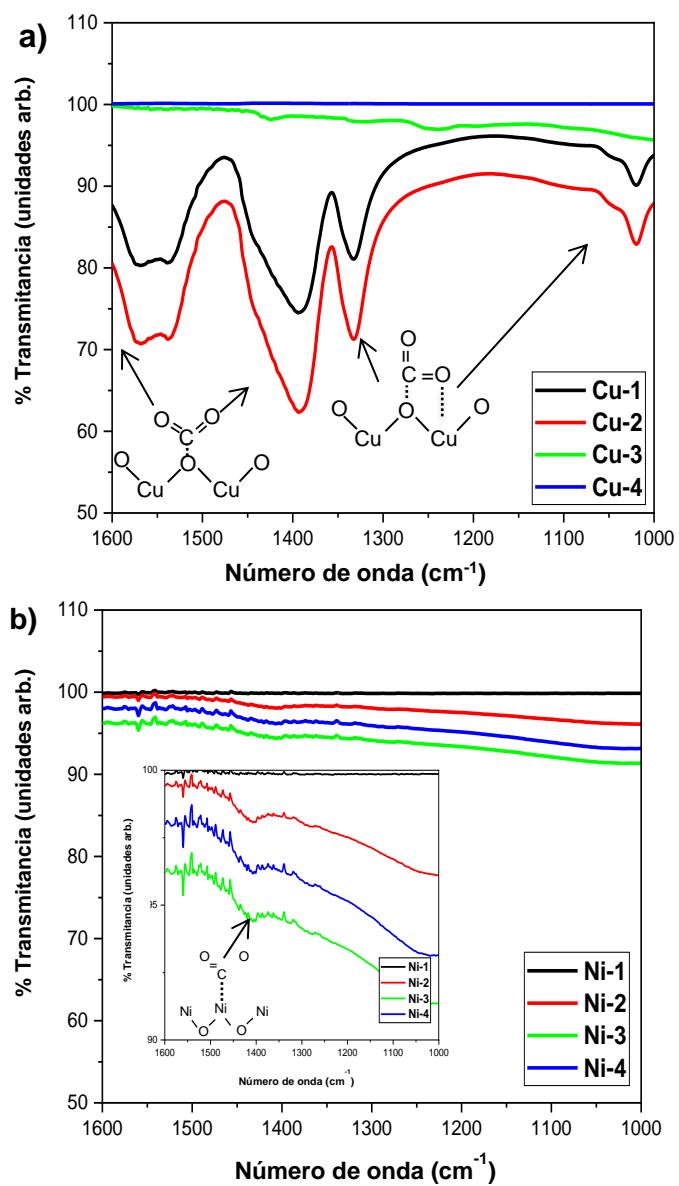
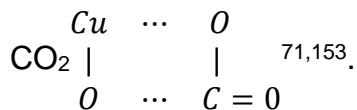


Figura 53. Espectros FTIR de los recubrimientos a) Cu_xO y b) $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$ después de realizar las pruebas de adsorción de CO_2 .

En la **Figura 54** se muestra el mecanismo propuesto para describir la adsorción de 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 CO_2 en los recubrimientos de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$. Por lo que, el oxígeno de la superficie presente en el CuO podría

actuar como un sitio activo (base de Lewis) que done un electrón al carbono del CO₂. Este fenómeno podría promover la formación de enlaces monodentados (enlaces de coordinación de carbono) en la superficie de 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 CO₂ produciendo especies de Cu...O-C=O. Por otro lado, el enlace de coordinación bidentado ocurre en la interacción de Cu y O presentes en el CuO con el O y C de la molécula de



Los espectros FTIR de las muestras de NiO/Ni₂O₃ no mostraron cambios significativos antes y después de la adsorción de CO₂. Las señales de las especies carbonatadas (monodentadas) en los recubrimientos de NiO/Ni₂O₃ presentaron una baja intensidad, lo que sugiere una afinidad notablemente menor por el CO₂. Estas especies monodentadas en la superficie de NiO corresponden con Ni...O-C=O y O-Ni...C=O, como se ilustra en la

Figura 54b.

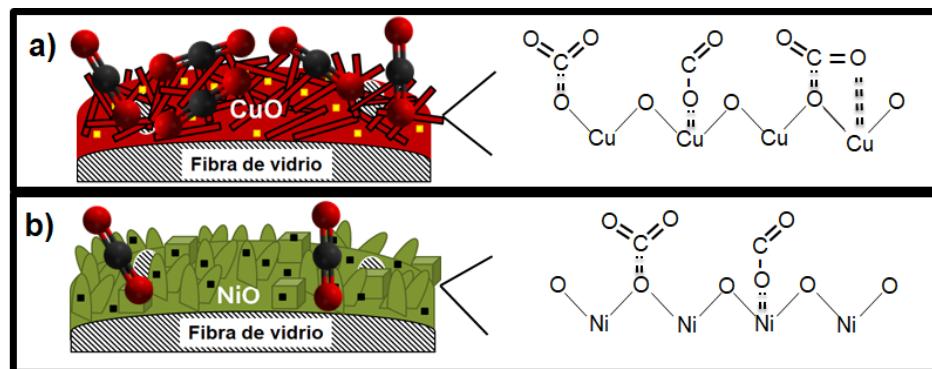


Figura 54. Mecanismo propuesto para la adsorción de CO₂ en la superficie de los recubrimientos: a) CuO/Cu₂O y b) NiO/Ni₂O₃.

Debido a que los recubrimientos de CuO/Cu₂O exhibieron una mayor afinidad por el CO₂, estas muestras se evaluaron en un sistema de desorción de

temperatura programada (TPD). La **Figura 55** muestra la tasa de desorción de CO₂ a 350°C de los materiales de CuO/Cu₂O. De acuerdo con los datos obtenidos, un mayor contenido de CuO en las muestras favoreció la adsorción de CO₂. La temperatura de la tasa de desorción física de CO₂ de las muestras fue de 283.9°C y 281.3°C para Cu-1 y Cu- 2, respectivamente. Esto podría estar asociado con la entalpía exotérmica del CuO para la adsorción de CO₂ ($\Delta H_{ads}=-45.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ³¹. En las muestras de Cu-1 y Cu-2 la desorción química de CO₂ se observó a una temperatura más alta (~320°C), lo que puede estar relacionado con la temperatura de descomposición de CuCO₃ alrededor de 300°C ³¹. Cabe destacar que, el resto de los materiales no mostraron una respuesta para la captura de CO₂ en estas condiciones. Esto puede atribuirse a que la presencia de Cu y Cu₂O en los recubrimientos no favorece la adsorción de CO₂, ya que estas fases exhiben entalpías endotérmicas para este proceso ($\Delta H_{ads,Cu_2O}=+142 \text{ kJ mol}^{-1}$) ³¹. A partir de los resultados obtenidos, se sugiere que los recubrimientos de CuO/Cu₂O podrían ser una buena alternativa para ser utilizados en la captura y reducción fotocatalítica de CO₂, ya que este material tiene una temperatura de desorción más baja, lo que podría favorecer la conversión posterior de este gas.

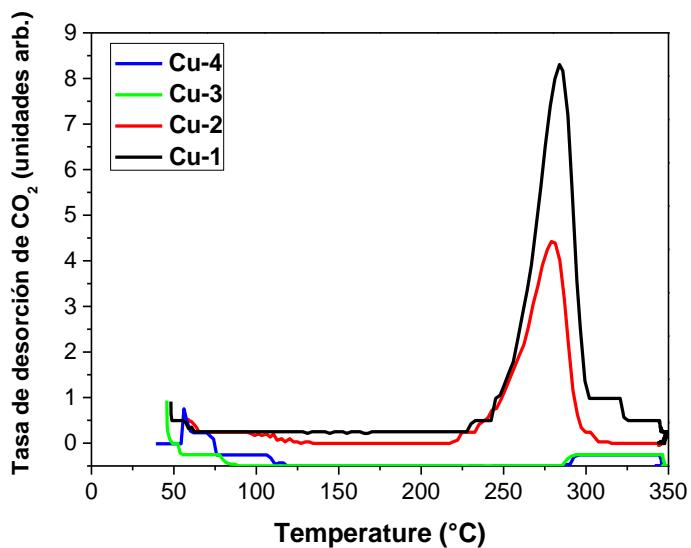


Figura 55. Perfiles de desorción de los materiales Cu_xO (x=1,2) después de la adsorción de CO₂ a 50°C.

La muestra con mejor desempeño para la adsorción de CO₂ (Cu-2) fue estudiada utilizando la técnica de *Operando DRIFT*. La adsorción de CO₂ en Cu-2 se analizó bajo condiciones de luz (24°C) y oscuridad (40°C) para simular las condiciones dentro del reactor photocatalítico (**Figura 56**). Después de la exposición al CO₂, el recubrimiento de Cu-2 mostró la formación de especies bidentadas (*b*-CO₃²⁻) a 1620 y 1312 cm⁻¹ y monodentadas (*m*-CO₃²⁻) a 1540 y 1384 cm⁻¹^{14,281}.

El bicarbonato o carbonato en la superficie del recubrimiento puede atribuirse al reaccionar el CO₂ adsorbido con OH⁻ 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) bicarbonatos⁵⁹. 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.

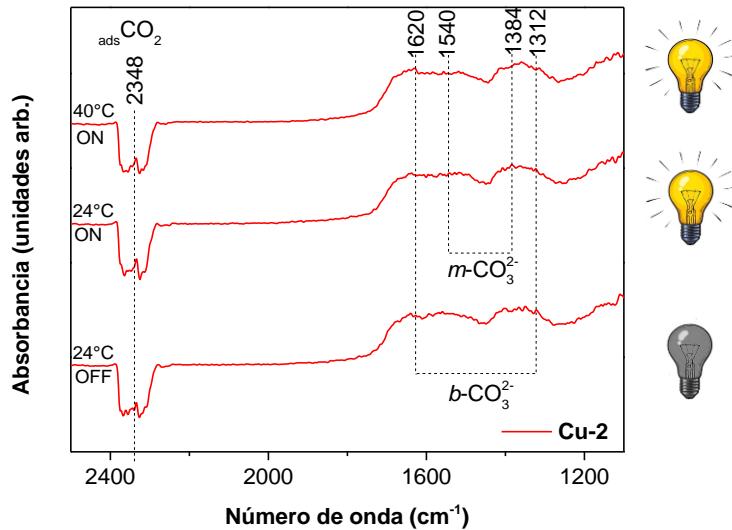


Figura 56. Espectros *Operando DRIFTS* de la adsorción de CO₂-H₂O en la muestra Cu-2 (condiciones en oscuridad a 24°C y bajo irradiación a 40°C).

5.2.2. Reducción fotocatalítica de CO₂ de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃

Los recubrimientos óxido de cobre y níquel se evaluaron para la reducción fotocatalítica de CO₂ en fase gaseosa y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 57**. Los productos gaseosos (H₂, CO y CH₄) se monitorearon en línea por cromatografía de gases. El CH₄ fue el producto principal de la reducción fotocatalítica del CO₂ cuando se usaron recubrimientos de CuO/Cu₂O como fotocatalizador, mientras que el H₂ y el CO se generaron en pequeñas cantidades (<10 ppm). El recubrimiento de Cu-1 mostró la producción más alta de CH₄ (94.7 $\mu\text{mol g}^{-1}$) seguida por Cu-2 (67.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$). 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 CO₂, ya que las muestras con la mayor afinidad por esta molécula exhibieron las producciones más altas de CH₄. 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 CO₂ a través de la formación de especies monodentadas y bidentadas.
- Una morfología de barra que presenta bordes, proporcionando sitios activos para la adsorción de CO₂. Además, se ha demostrado que esta promueve un flujo unidireccional de electrones permitiendo una separación más eficiente de las cargas fotogeneradas ²⁸².
- Además, la coexistencia de CuO/Cu₂O en el recubrimiento favorece la formación de heteroestructura tipo-II que promueve una transferencia

de carga más eficiente, que proporciona suficientes protones (8 H^+) y electrones (8 e^-) para la conversión de especies de carbonato monodentado hacia 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 CuO , como se observa en la **Figura 57**. La eficiencia para la generación de 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^{83,103,107,108,114–116,160,283–287}.

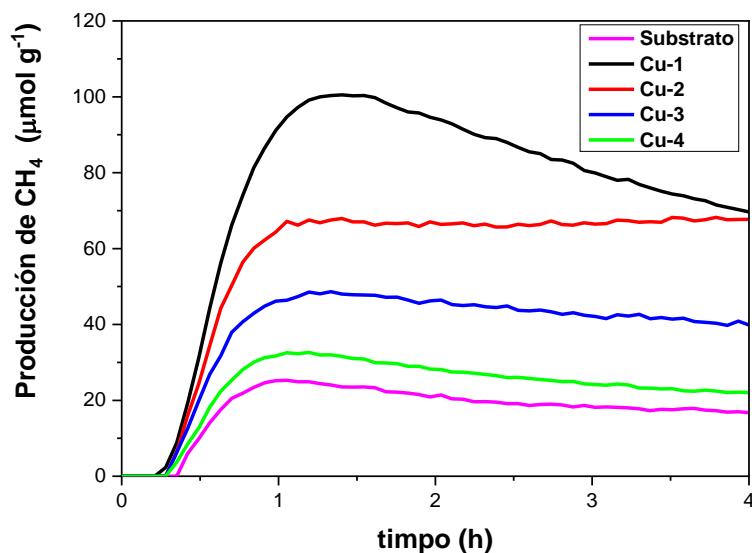


Figura 57. Evolución de CH_4 utilizando los recubrimientos de Cu_xO ($x=1,2$) como fotocatalizador bajo radiación tipo solar.

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

utilizar el photocatalizador comercial TiO_2 en sistemas continuos^{116,125}. El rendimiento photocatalítico 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 CH_4 , lo que podría estar relacionado con una baja adsorción de 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 Cu_xO .

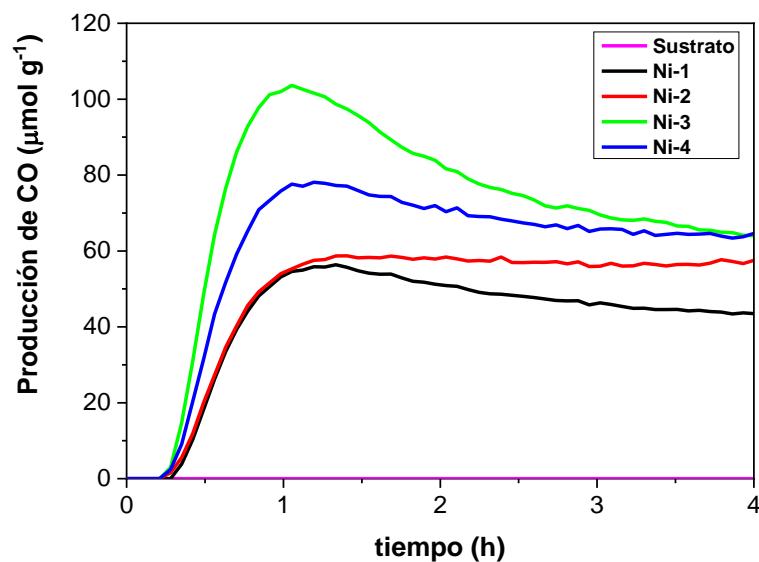


Figura 58. Evolución de CO utilizando los recubrimientos de $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$ como photocatalizador bajo irradiación tipo solar.

Las muestras que presentaron un mejor desempeño para la producción de 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 photocatalítica.

5.2.3. Caracterización de los recubrimientos de mejor desempeño en la reducción fotocatalítica de CO₂

Las muestras con el mejor rendimiento para la evolución de CH₄ (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 photocorriente y un comportamiento de tipo p. La densidad de photocorriente 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^{288,289}. El comportamiento tipo n de la heteroestructura NiO/Ni₂O₃ podría atribuirse a la presencia de algunos defectos en la estructura cristalina, como las VO_s^{290,291}.

El recubrimiento Cu-2 mostró una photocorriente 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 CH₄ 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 ('OH) y liberar protones (H⁺) los cuales interaccionan con el CO₂ durante la reducción de dióxido de carbono. El aumento brusco del valor de la photocorriente 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 radiación^{130,256}.

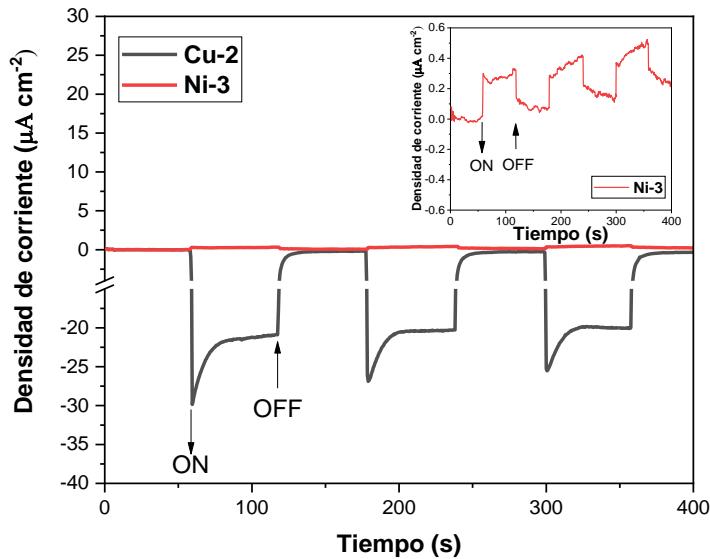


Figura 59. Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3.

Con la finalidad de evidenciar las heteroestructuras CuO/Cu₂O y NiO/Ni₂O₃, que presentaron el mejor rendimiento para la producción de CH₄ 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/Cu₂O 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 ~0.23 nm. Asimismo, la fase Cu₂O se detectó de acuerdo con la distancia interplanar de ~0.17 nm y ~0.21 nm que corresponden con los planos cristalinos (211) y (200), respectivamente. Por otro

lado, en la **Figura 60d** se muestran las distancias interplanares de ~0.20 nm y 0.17 nm correspondientes con los planos cristalinos (200) y (112) de NiO y Ni₂O₃, respectivamente. Estos resultados evidencian la presencia de Ni⁺³ en los recubrimientos de óxidos de níquel.

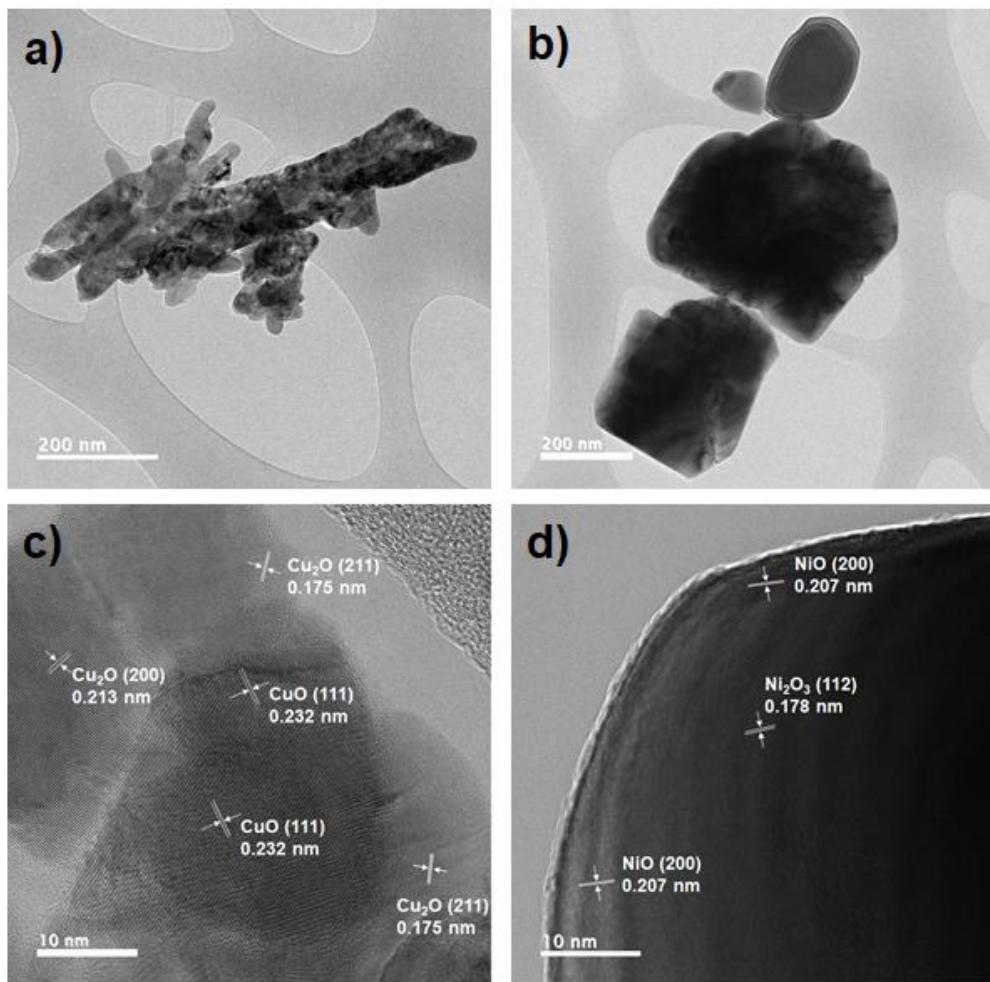


Figura 60. Imágenes a-b) TEM y c-d) HRTEM de Cu-2 and Ni-3, respectivamente.

5.2.4. Caracterización de los recubrimientos después de la evaluación photocatalítica

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 photocatalíticos. 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**).

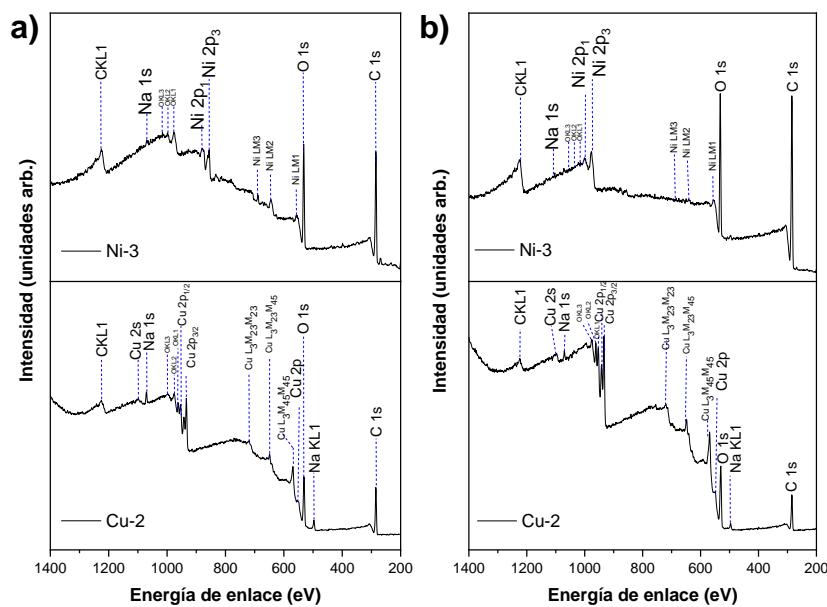


Figura 61. Espectros Survey XPS de los recubrimientos Cu-2 y Ni-3: a) antes y b) después de la reducción photocatalítica de CO_2 .

El análisis de la superficie los recubrimientos de Cu-2 antes y después de la reacción photocatalítica 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_2 adsorbido del medio ambiente ^{153,292,293}. 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 O_L-CuO and O_L-Cu₂O^{218,294}, vacancias de oxígeno (VOs)^{220,221} y oxígeno adsorbido en la superficie con baja coordinación relacionada con CO (O_a)^{222,223}, respectivamente. El espectro de Cu 2p se deconvolucionó en dos picos, los cuales se atribuyeron a Cu⁺ y Cu²⁺ en 933.1 y 953.1 eV, respectivamente (**Figura 62c**)^{216,295,296}. Los picos de Cu²⁺ y sus respectivos satélites (Cu 2p_{3/2} y 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 photocatalítica de CO₂, 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 intermediario de la reacción photocatalítica, que podría adsorberse en los sitios de borde de las barras de la muestra Cu-2 formando CH₃O-Cu²⁺^{262,263}. Además, la aparición de la señal 532.1 eV creció después de la reacción, lo que sugiere la presencia de hidróxidos (O-H), carbonatos (CO₃²⁻)²⁶⁴, o hidrocarburos que contienen oxígeno (CH₃O-Cu²⁺)²⁹⁷, 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 CO₂. También, fue posible observar una banda adicional alrededor de 934.8 eV relacionada con la carbonatación parcial del CuO^{31,266}, lo cual sugiere la formación de especies intermedias de carbonatos monodentados y bidentados.

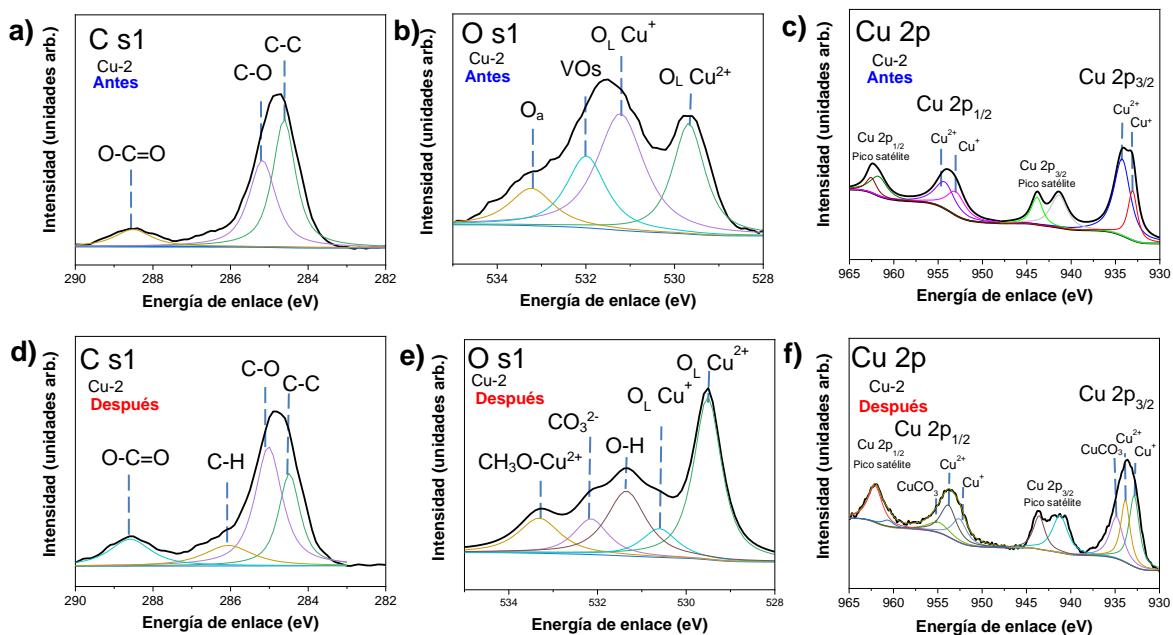


Figura 62. Espectros XPS del recubrimiento de Cu-2 antes de a) C 1s, b) O 1s, c) Cu 2p y después de la reacción fotocatalítica: d) C 1s, e) O 1s, f) Cu 2p.

Por otro lado, los espectros obtenidos del recubrimiento Ni-3 por XPS antes y después de la reducción de 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 sp^2 C–C, C–O y O–C=O, respectivamente^{153,292,293} (**Figura 63a**). Estas señales pueden atribuirse al 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 Ni^{2+} (OL Ni^{2+}) del NiO ²⁹⁸, al oxígeno adsorbido en la superficie con baja coordinación (O_a)^{222,299}, y Ni^{3+} (OL Ni^{3+}) del Ni_2O_3 ^{300,301}, respectivamente (**Figura 63b**). El espectro Ni 2p de la **Figura 63c** mostró dos señales: i) Ni 2p_{3/2} a 854.7 relacionado con NiO ³⁰² y ii) Ni 2p_{3/2} en 855.7 eV y su satélite a 860.2 eV, evidenciando la existencia de Ni_2O_3 en la superficie^{301,303}. Después de la reducción de 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^{264,265} (**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 856.7 y 866.1 eV sugieren la conversión de NiO a Ni(OH)₂³⁰⁴. De acuerdo con estos resultados, la formación de especies de Ni(OH)₂ durante la reacción promueve la hidroxilación de la fase de NiO y la oxidación del Ni₂O₃ promoviendo la disolución de la heteroestructura de NiO/Ni₂O₃, que eventualmente disminuye la transferencia de carga en el recubrimiento Ni-3. Lo que se puede atribuir a una menor densidad de photocorriente en la muestra Ni-3 y a la generación de únicamente CO.

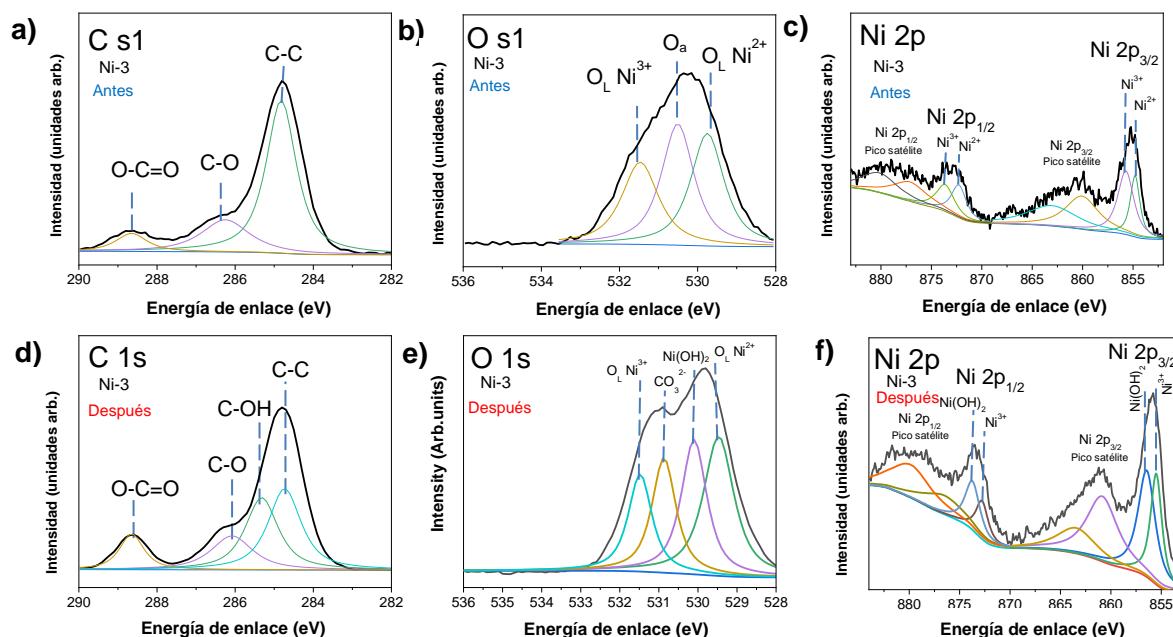


Figura 63. Espectros XPS del recubrimiento Ni-3 antes a) C 1s, b) O 1s, c) Ni 2p y después de la reducción fotocatalítica de CO₂: d) C 1s, e) O 1s, f) Ni 2p.

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 Na₂O, como se muestra en las **Figura 64a,b**^{305,306}. Después de la reacción de reducción de CO₂ 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 Na₂O (**Figura 64c y d**)^{267,268}. La carbonatación

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

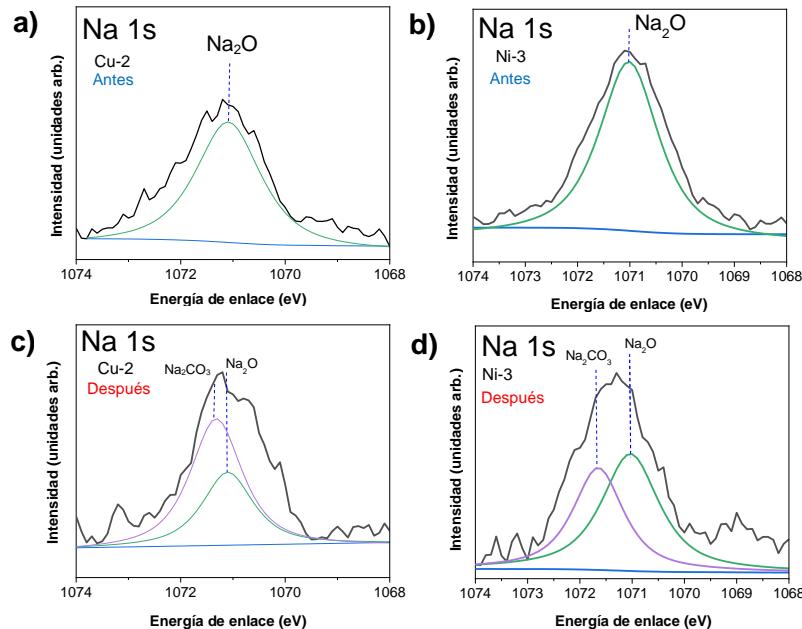


Figura 64. Espectros XPS Na 1s de los recubrimientos de Cu-2 y Ni-3 antes: a) y b), y después de la reducción fotocatalítica de CO₂: c) y d), respectivamente.

5.2.5. Reducción fotocatalítica de CO₂ en fase líquida

La actividad fotocatalítica los recubrimientos con mejor desempeño para la generación de CH₄ y CO en fase gas se evaluaron también en fase líquida para la generación de combustibles solares (HCOH, HCOOH y CH₃OH). En la **Figura 65** se muestra que ambos recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica para producir HCOOH y CH₃OH, así como trazas de HCOH.

El recubrimiento de Cu-2 exhibió una mayor producción para la obtención de CH₃OH (177 µmol 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/Cu₂O, una mayor afinidad por la adsorción de CO₂ y debido al tipo de especies mono y bidentadas adsorvidas.

Por otro lado, la mayor producción de HCOOH se obtuvo con el recubrimiento que presentó la heteroestructura de NiO/Ni₂O₃, cuya producción fue alrededor de 4245 μmol g⁻¹, seguida de CuO/Cu₂O 1400 μmol g⁻¹. Además, ambos recubrimientos presentan una producción de HCOH <2 μmol g⁻¹. La formación selectiva de HCOO⁻ o HCOOH podría ser promovida por la sorción de CO₂ en el enlace metal-hidrógeno o directamente, donde el intermedio tal como se forma se une a la superficie del photocatalizador a través de los átomos de oxígeno en un monodentado³⁰⁷. El recubrimiento de Ni-3 presentó la formación de Ni(OH)₂ 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 CO₂. Esto podría explicar con más detalle el motivo de la selectividad NiO/Ni₂O₃ para producir CO en fase gaseosa y HCOOH en fase líquida. Por otro lado, productos como HCHO, CH₃OH y CH₄ podrían generarse mediante la formación inicial de *CO a través de enlaces bidentados y la posterior hidrogenación a *CHO, *CH₂O (HCHO) y *CH₃O (metoxi). Además, el intermedio *CH₃O puede convertirse en CH₄, dejando *O en la superficie del recubrimiento, el cual evolucionaría en H₂O, en el caso de la superficie de heteroestructura CuO/Cu₂O^{108,308}. El recubrimiento de CuO/Cu₂O presentó especies mono y bidentadas, así como el potencial suficiente para que se produzca la reducción de CO₂ de acuerdo con la ruta del carbeno.

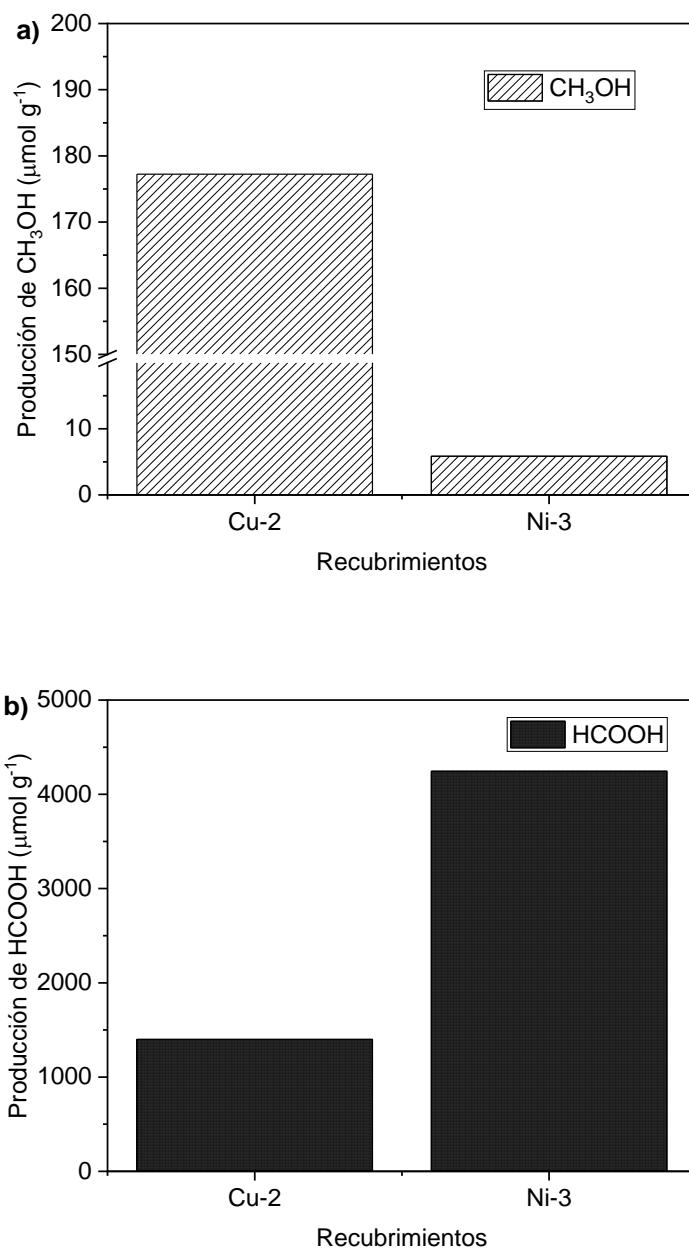


Figura 65. Reducción fotocatalítica de CO_2 en fase líquida para la producción de a) CH_3OH y b) HCOOH usando los recubrimientos Cu-2 y Ni-3.

La evaluación fotocatalítica del recubrimiento de mejor desempeño para la producción de combustibles solares Cu-2 fue monitoreada mediante ^1H RMN como se muestra en la **Figura 66**. La formación de combustibles solares (HCOH , HCOOH y CH_3OH) se verificó mediante espectroscopía de ^1H 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.

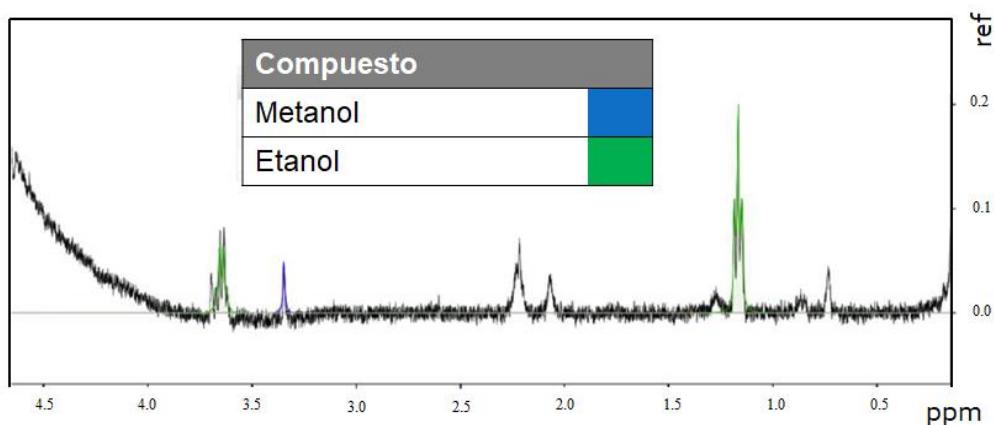


Figura 66. Análisis espectroscópico de ^1H RMN de los combustibles solares obtenidos en la reducción fotocatalítica de CO_2 con la muestra Cu-2.

5.2.6. Mecanismo fotocatalítico propuesto de Cu_xO ($x=1,2$) y $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$

El mecanismo fotocatalítico propuesto para la reducción de CO_2 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_2O es más negativo (-1.8 eV) que la del CuO (-0.7 eV)³⁰⁹. Por lo que, después de la excitación con la fuente de radiación, los electrones (e^-) de la banda de valencia de Cu_2O se transfieren a la banda de conducción generando un hueco (h^+) en la primera banda. Los electrones en el Cu_2O (Cu_2O se representa por pequeñas partículas amarillas) se transfieren a la banda de conducción del CuO , que reacciona con el CO_2 adsorbido en la superficie del CuO (barras), (**Figura 67a I**). El par hueco-electrón interactúa con las moléculas de CO_2 y H_2O en un conjunto de reacciones de oxidación-reducción. En el mecanismo propuesto, la presencia de Na_2O 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 CO₂ en estos materiales favorecen la obtención de productos de alto valor agregado como CH₄ y CH₃OH mediante la ruta del carbeno ⁵⁹. En un proceso inicial la molécula de CO₂ se adsorbe en la superficie de la heteroestructura formando especies mono y bidentadas, al iniciarse la reacción se transfieren los electrones del Cu₂O al 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 CO₂, para lograr de manera selectiva la producción de CH₄ en fase gas y CH₃OH en fase liquida. 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 (CH₃O-Cu²⁺) 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 CO₂ se adsorbe en la superficie de NiO. Los electrones se transfieren de la banda de conducción del NiO hacia el Ni₂O₃. El Ni₂O₃ en la superficie actúa como un material donador de electrones en el que los electrones fotoexcitados podrían transferirse al CO₂ adsorbido en la superficie de NiO, produciendo CO siguiendo la ruta productos de C₁ o en inglés *Pathway for C₁ products* ³¹⁰. Debido a la relativamente baja cantidad de electrones fotogenerados en la banda de conducción de NiO, la poca cantidad de estos se transfiere a la banda de conducción de Ni₂O₃. Luego, los electrones fotogenerados en el Ni₂O₃ (pequeñas partículas negras) se transfieren a la especie Ni-O=C=O (en la superficie de NiO) (**Figura 67a I**).

La principal diferencia entre los recubrimientos Ni-3 y Cu-2 es la afinidad por el CO₂ 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 CuO/Cu₂O. De acuerdo con los resultados que se muestran en la **Figura 53**, la menor afinidad por el CO₂ 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/Ni₂O₃ no proporcionó suficientes electrones para la reducción de CO₂ hasta la obtención de metano o metanol. Adicionalmente se ha reportado que el Ni₂O₃ podría actuar como un secuestrador de huecos. Tanto el Ni₂O₃ junto con el Na₂O 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 CO₂. Por otro lado, al interaccionar la superficie del NiO con el agua podría formar Ni(OH)₂ en la superficie. Lo que reduciría la actividad fotocatalítica de la heteroestructura.

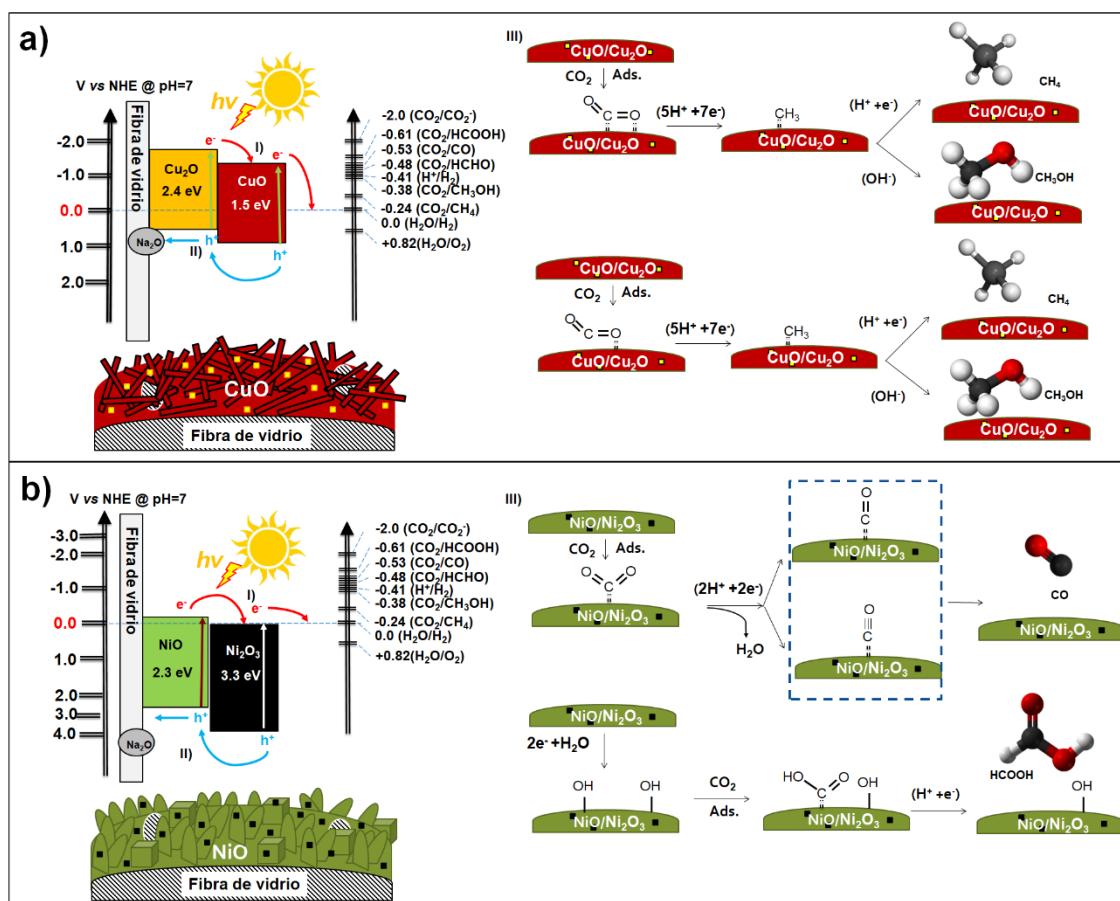


Figura 67. Mecanismo propuesto para la reducción fotocatalítica de CO₂ en a) recubrimientos de Cu-2 y b) Ni-3.

5.3. Conclusiones particulares de los recubrimientos de Cu_xO (x=1,2) y NiO/Ni₂O₃

- Se obtuvieron recubrimientos homogéneos Cu_xO (x = 1 and 2) y NiO/Ni₂O₃ 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 CO₂ en productos de valor agregado como CH₄ y CO en un sistema continuo; mientras que fue posible la obtención de CH₃OH, C₂H₅OH y HCOOH en un sistema batch.
- La mejor eficiencia para la adsorción de CO₂ y la producción de CH₄ obtenida con los recubrimientos Cu_xO se obtuvo con las muestras que exhibieron la mezcla de fases CuO/Cu₂O, una morfología de barras y una mayor presencia de sitios activos (VOs) que favorecieron la formación de especies monodentadas y bidentadas.
- Los recubrimientos de Cu_xO que exhibieron una mezcla de fases de Cu⁺/Cu⁰ mostraron morfologías octaédricas con diferentes grados de aglomeración. Sin embargo, estas fases no favorecieron la adsorción de CO₂ en su superficie, lo cual es un requisito crítico para llevar a cabo una conversión eficiente del gas a combustibles solares.
- Los recubrimientos de NiO/Ni₂O₃ mostraron una menor afinidad para la adsorción de CO₂ y una transferencia de carga menos eficiente, lo que promovió solo la formación de CO.
- La estabilidad de las muestras NiO/Ni₂O₃ resultó menor que los recubrimientos de Cu_xO, ya que presentó una conversión de la

heteroestructura NiO/Ni₂O₃ a NiO/Ni(OH)₂, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica.

- Las producciones obtenidas de los diferentes productos de reducción fotocatalítica de CO₂ fueron hasta 32 veces mayores que en reportes previos en los que se emplean óxidos simples como TiO₂ 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 CO₂

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 MoO₄²⁻, el cual ha presentado resultados prometedores para aplicaciones fotocatalíticas debido a la transferencia electrónica que presenta en el tetraedro MoO₄²⁻. Lo que los convierte en excelentes candidatos como fotocatalizadores para la fotoreducción de CO₂. En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización y evaluación fotocatalítica en la conversión del CO₂ 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 α-NiMoO₄ 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°C). En el **Anexo 3** se presentan los resultados de DRX obtenidos al realizar un barrido de temperaturas desde 80°C hasta 150°C (**Figura A3.1**). Menores temperaturas de síntesis (80°C) fueron descartadas, ya que se presentaban fases de residuos de amoníaco y poca adherencia a la superficie del sustrato; mientras que, a 150°C se obtuvieron las mismas fases que a 120°C. Sin embargo, dado que las muestras obtenidas a 120°C y 150°C exhibieron desempeños photocatalíticos similares, se eligió la temperatura de síntesis de 120°C, con el fin de minimizar el uso de energía durante la preparación de los materiales.

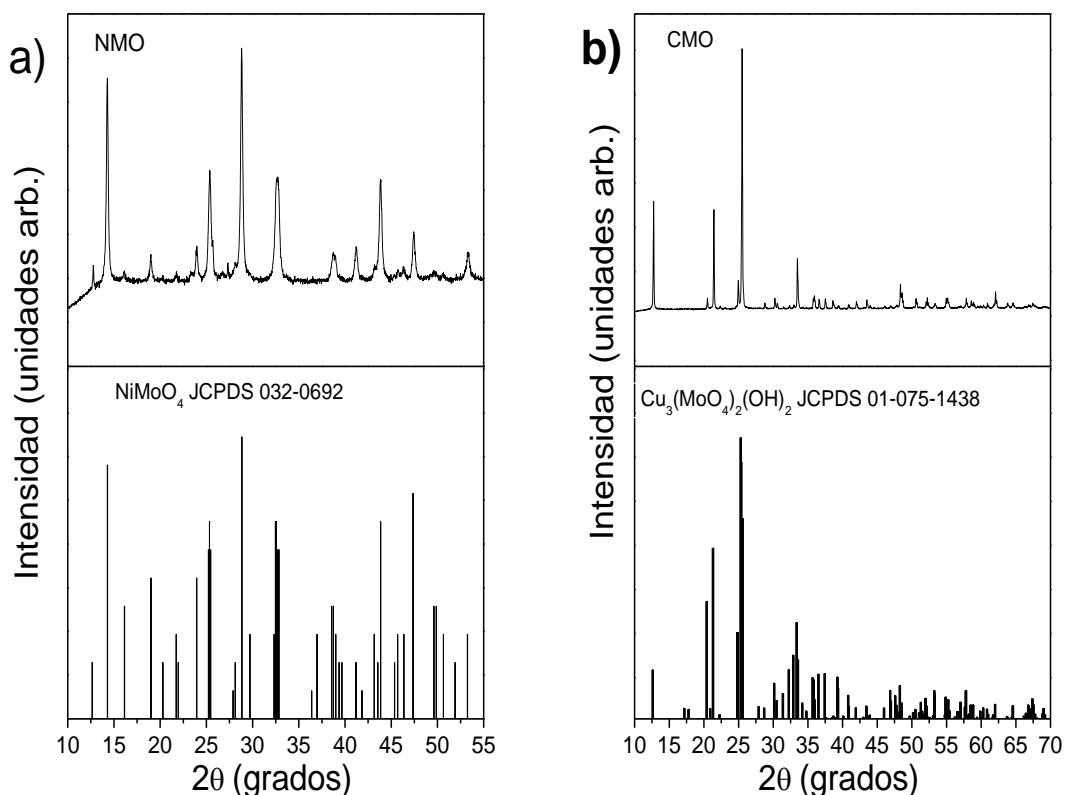


Figura 68. Patrones de difracción de rayos-X de los recubrimientos de NMO y CMO depositados en GF1.

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 NiMoO_4 resultó en forma de barras bien definidas de un tamaño aproximado de 3.5 μm de largo y 470 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 μm) y partículas irregulares aglomeradas de tamaño < 500 nm (**Figura 69c-d**).

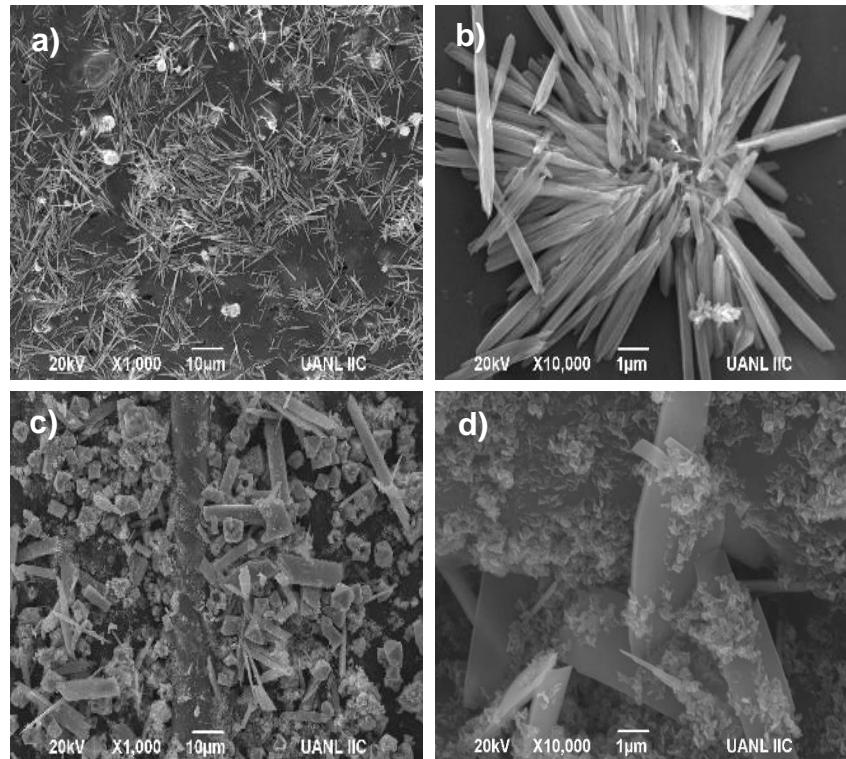


Figura 69. Imágenes MEB de los molibdatos depositados sobre GF1: a-b) NiMoO_4 y c-d) $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$.

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^{173,185}, 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.

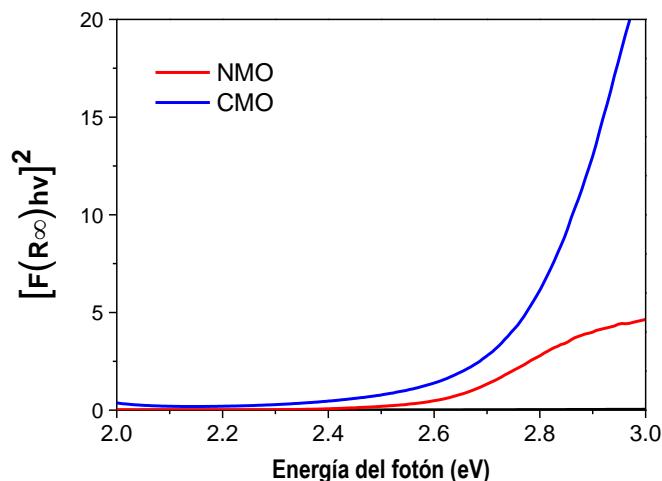


Figura 70. Espectro de K-M para los recubrimientos de los molibdatos depositados en GF1.

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.

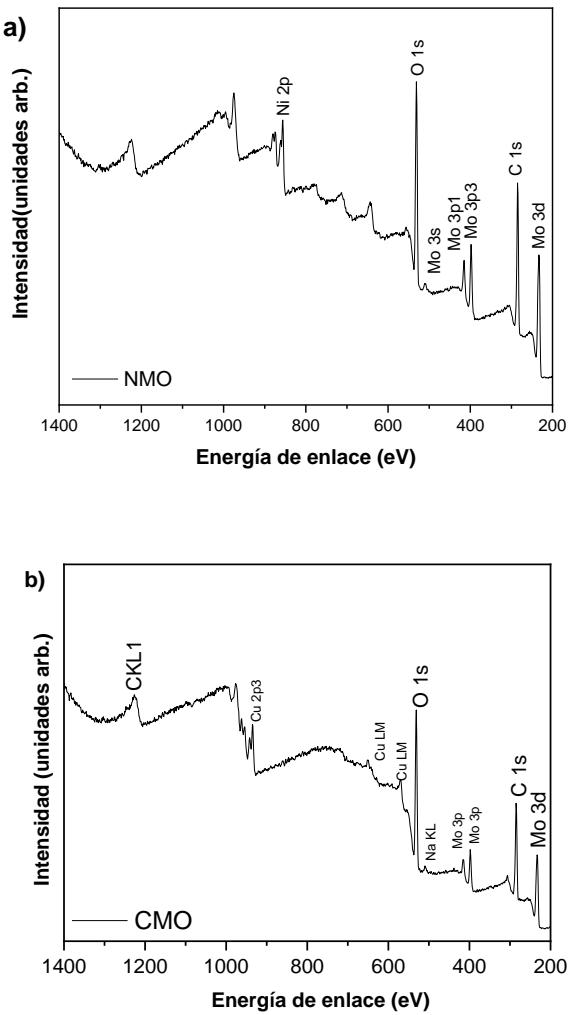


Figura 71. Espectro de XPS general (*Survey*) de los recubrimientos: a) NMO y b) CMO.

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_{3/2} y Ni 2p_{1/2} del Ni²⁺, 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_{5/2} y Mo 3d_{3/2} respectivamente, característicos del Mo⁶⁺ presente en el NiMoO₄¹³⁷.

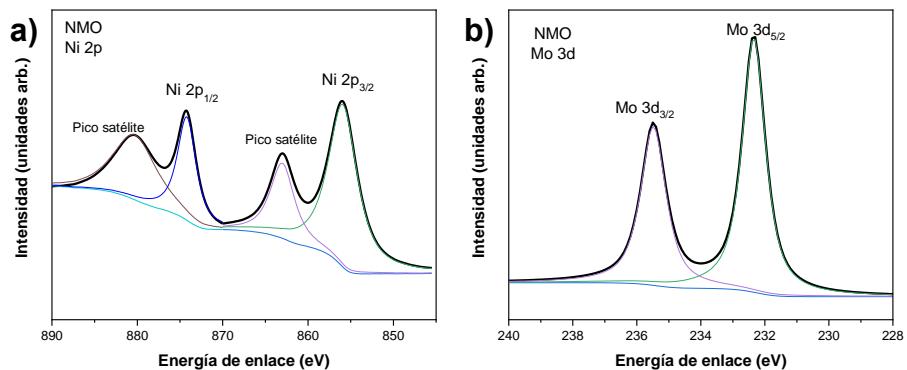


Figura 72. Espectros XPS del recubrimiento NMO: a) Ni 2p y b) Mo 3d.

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 Cu²⁺ relacionados con Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} 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 Cu²⁺.³¹¹ 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_{5/2} y Mo 3d_{3/2}. Ambas energías de enlace corresponden con Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂.³¹¹

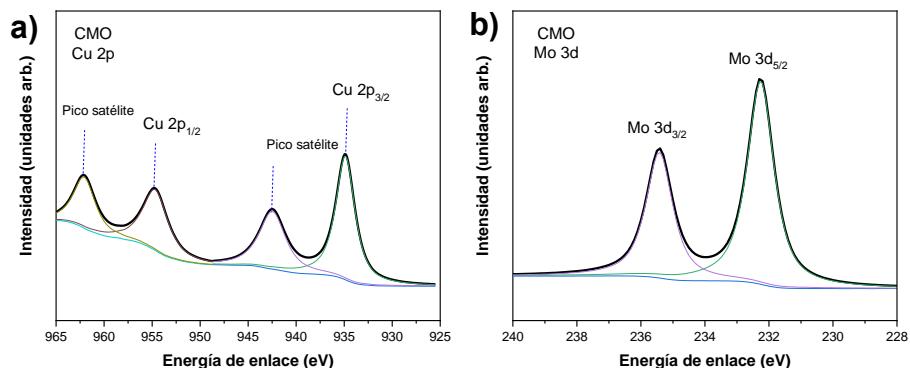


Figura 73. Espectros XPS del recubrimiento CMO: a) Cu 2p y b) Mo 3d.

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 photocatalítica del CO₂ en diferentes productos de valor agregado como combustibles solares ³¹².

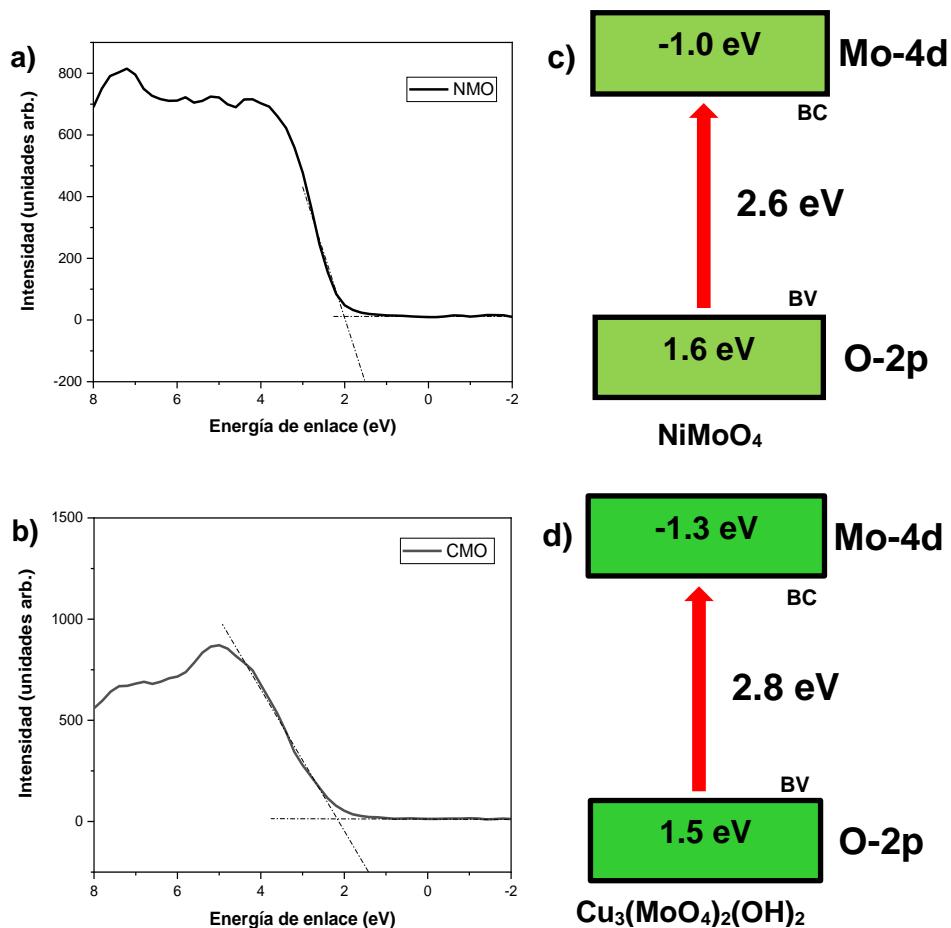


Figura 74. Espectro de bandas de valencia XPS: a) NMO, b) CMO y diagrama de bandas del c) NMO y d) CMO.

6.1.5. Reducción fotocatalítica de CO₂ de NMO y CMO

Los recubrimientos NMO y CMO fueron evaluados en la reducción fotocatalítica de CO₂ 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 CO₂ usando NMO y CMO en fase gas. A partir de estos resultados, se identificó al CH₄ 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 H₂ 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 H₂, HCOH, HCOOH y CH₃OH después de 1 h bajo irradiación visible, como se muestra en la **Figura 75b**.

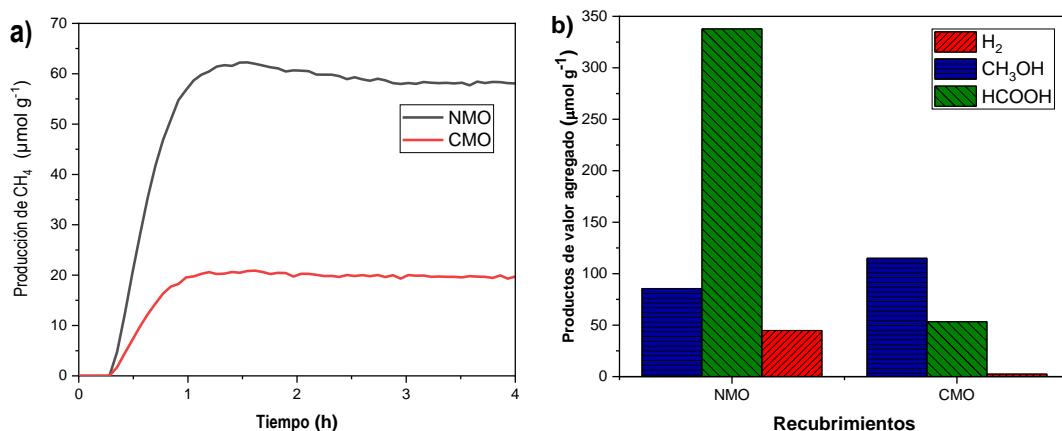


Figura 75. Producción de CH₄ a partir de la reducción fotocatalítica de CO₂ utilizando los recubrimientos NMO y CMO bajo irradiación tipo solar en: a) fase gas y b) fase líquida.

Una vez obtenidos los recubrimientos de NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ (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 CO₂. 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 Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ (**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.

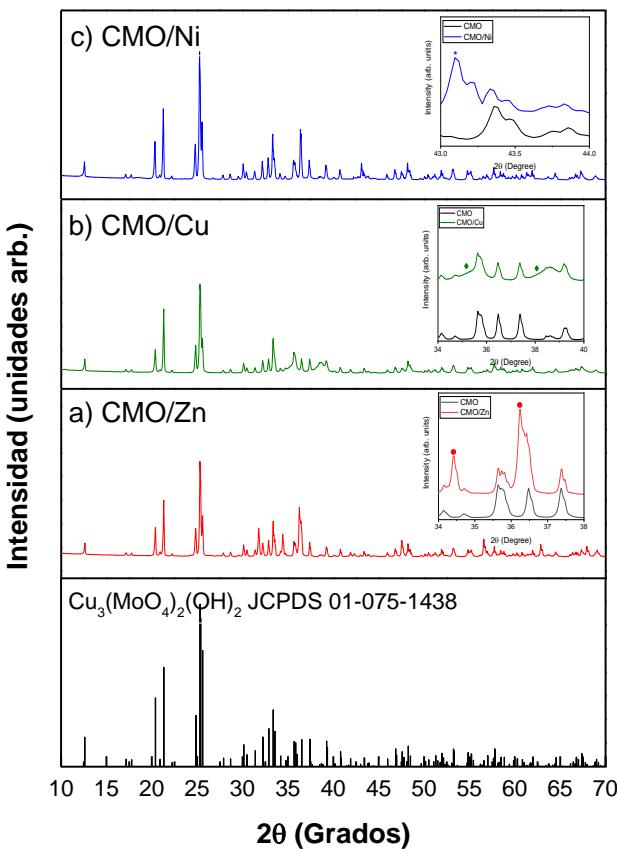


Figura 76. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos a) CMO/Zn, b) CMO/Cu y c) CMO/Ni. *Zoom* comparativo de CMO vs CMO/M.

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**).

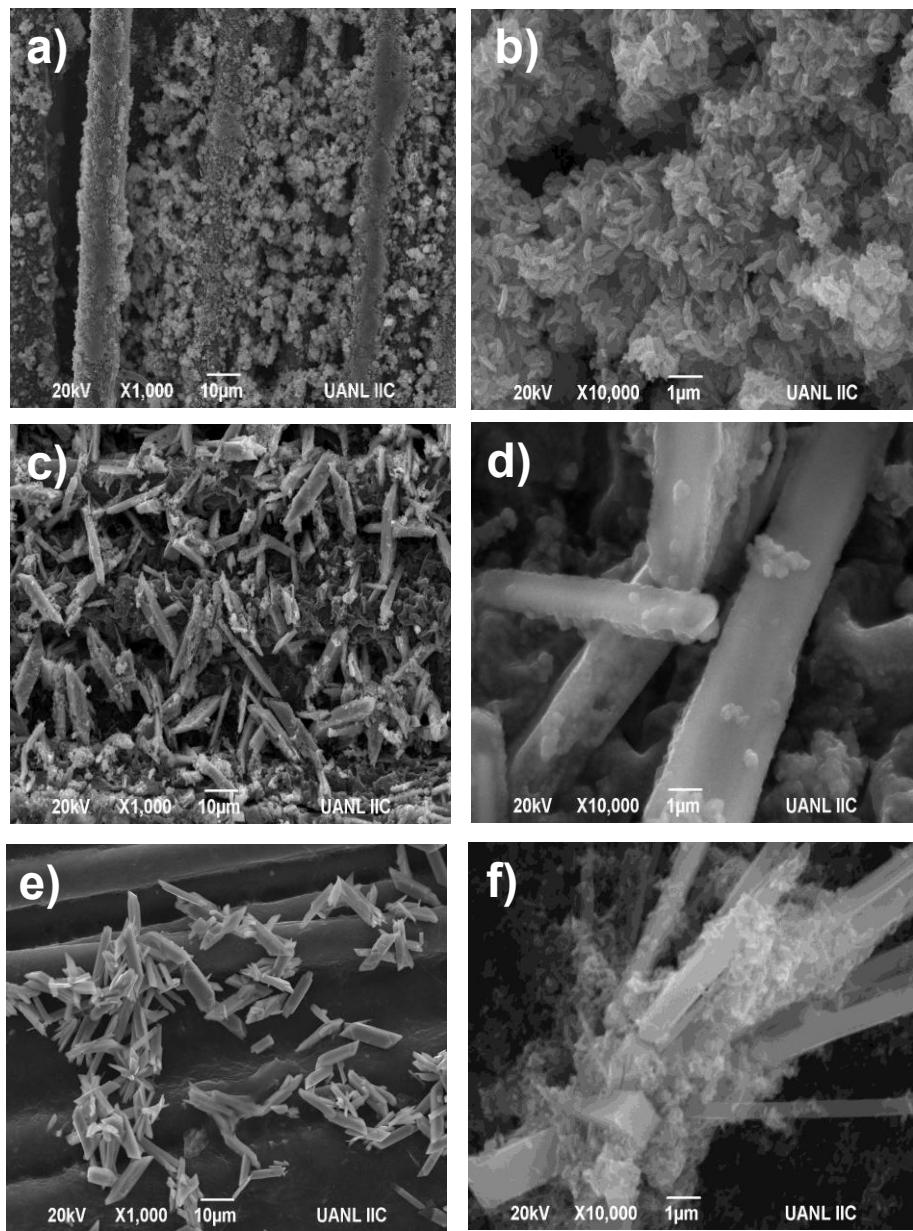


Figura 77. Imágenes MEB de los recubrimientos: a-b) CMO/Zn, c-d) CMO/Cu y e-f) CMO/Ni.

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.

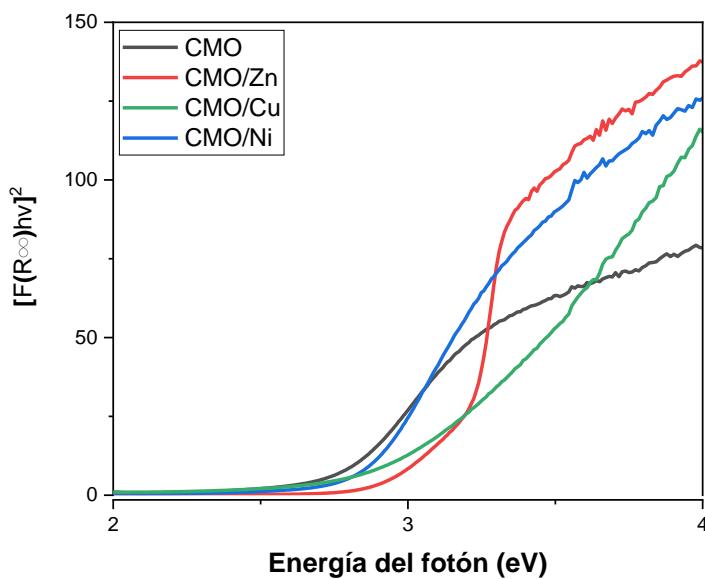


Figura 78. Espectro de K-M para los recubrimientos CMO/M.

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 literatura³¹³. 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 estructura²⁸².

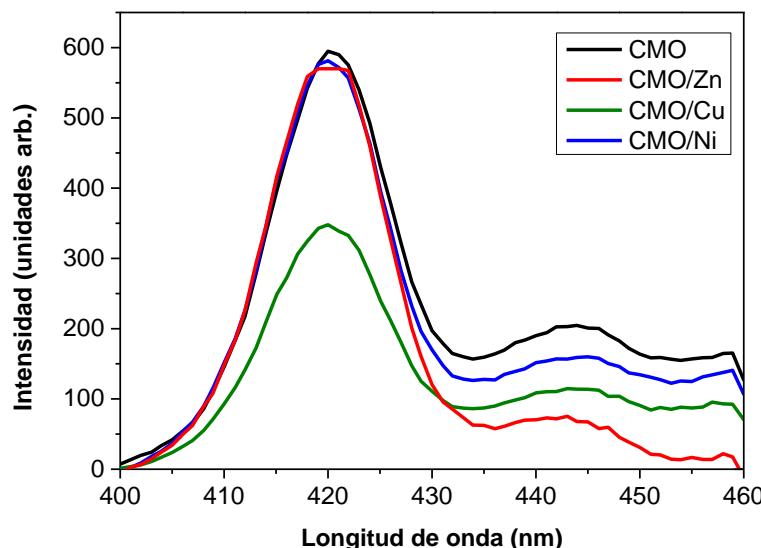


Figura 79. Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) de los recubrimientos CMO/M.

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 photocorriente positiva, correspondiente con un material tipo n. Al mismo tiempo, la muestra CMO/Cu mostró una respuesta de photocorriente más alta y fue el único material que mostró un comportamiento tipo p con una photocorriente negativa. El material CMO/Cu mostró una photocorriente 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.

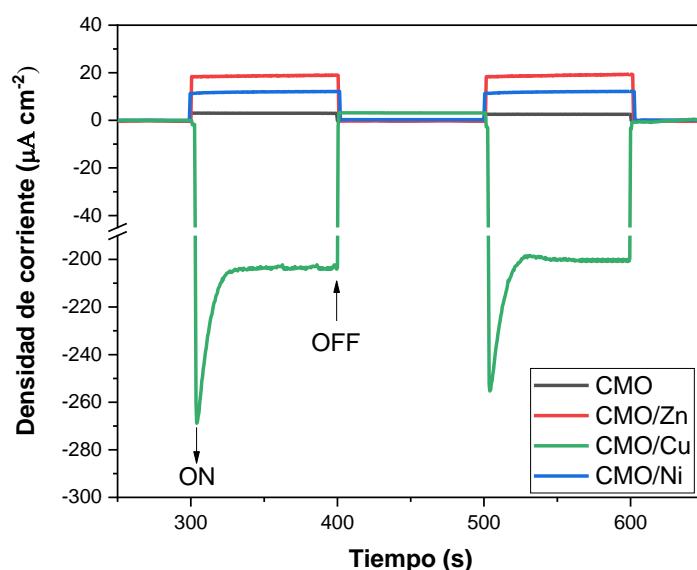


Figura 80. Análisis cronoamperométrico bajo iluminación solar simulada de polvos de los recubrimientos CMO/M.

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.

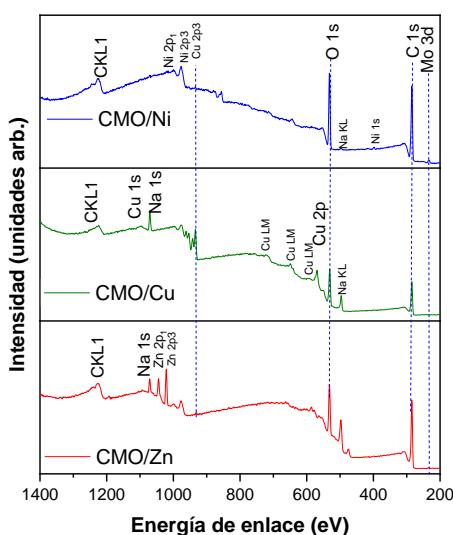


Figura 81. Espectro de XPS general (Survey) de los recubrimientos CMO y CMO/M.

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_{1/2} y Zn 2p_{3/2} de ZnO (**Figura 82c**) ³¹⁴. El espectro Cu 2p de CMO/Cu (**Figura 82d**) mostró dos picos característicos de los niveles del Cu²⁺ y sus respectivos satélites (Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}) con una energía de enlace de 934.6, 954.6, 962.0

y 962.5 eV para CMO/Cu²¹⁶. 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_{3/2} y Ni 2p_{1/2} de NiO³¹⁵. Estos resultados corroboran la presencia de decoraciones de óxidos simples en los recubrimientos de Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ y confirman que no se presentó un dopaje en el material base.

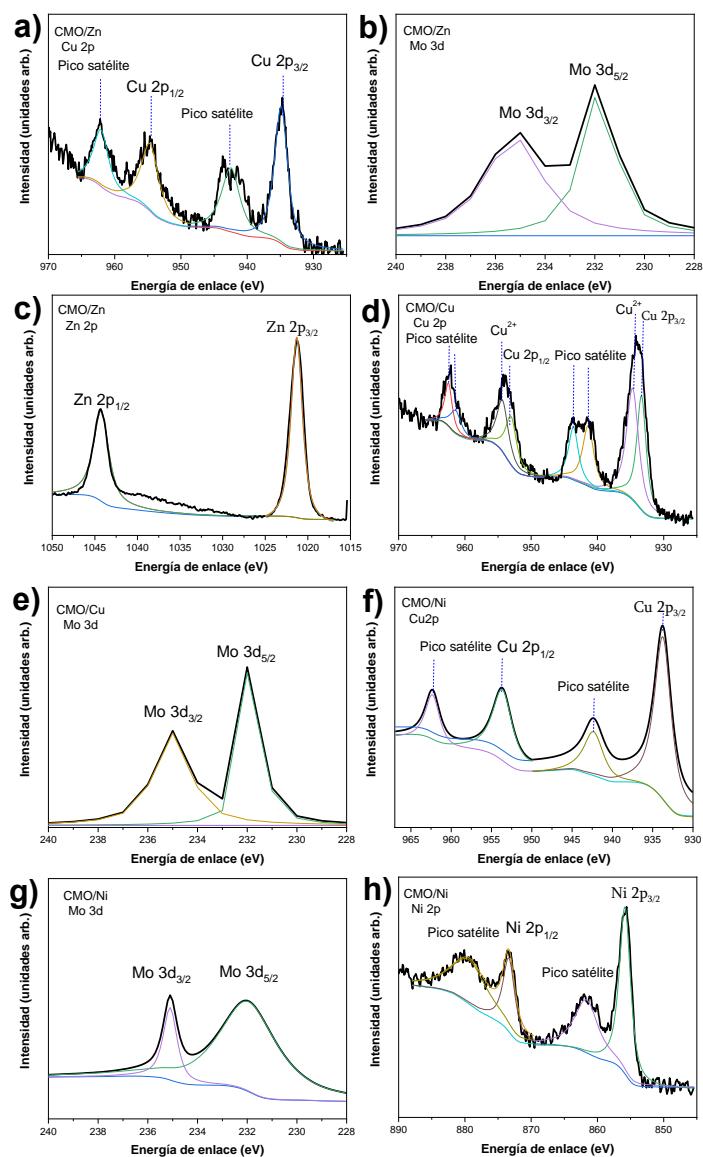


Figura 82. Espectros XPS de los recubrimientos CMO/M: a-c) CMO/Zn, d-e) CMO/Cu y f-h) CMO/Ni.

6.3. Reducción fotocatalítica de CO₂ en fase líquida usando los recubrimientos CMO/M

Los productos de valor agregado obtenidos a partir de la reducción fotocatalítica de CO₂ se muestran en la **Figura 83**. Todos los recubrimientos presentaron actividad fotocatalítica para producir HCOH, HCOOH y CH₃OH 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 µmol g⁻¹, seguida de CMO/Ni (118 µmol g⁻¹) y CMO/Zn (82 µmol g⁻¹). Además, fue posible cuantificar la producción de CH₃OH usando los recubrimientos CMO/Cu (109 µmol g⁻¹), CMO/Ni (60 µmol g⁻¹), CMO/Zn (55 µmol g⁻¹) y CMO (53 µmol g⁻¹). También, se identificaron trazas de HCOH en la fase líquida (<0.5 µmol 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⁺ para la reducción de CO₂ debido a su naturaleza tipo p. Es importante mencionar que el recubrimiento de Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ decorado con CuO mostró una producción tres veces mayor para la producción HCOOH y CH₃OH 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 CO₂ del CuO, como se detalló en las secciones anteriores.

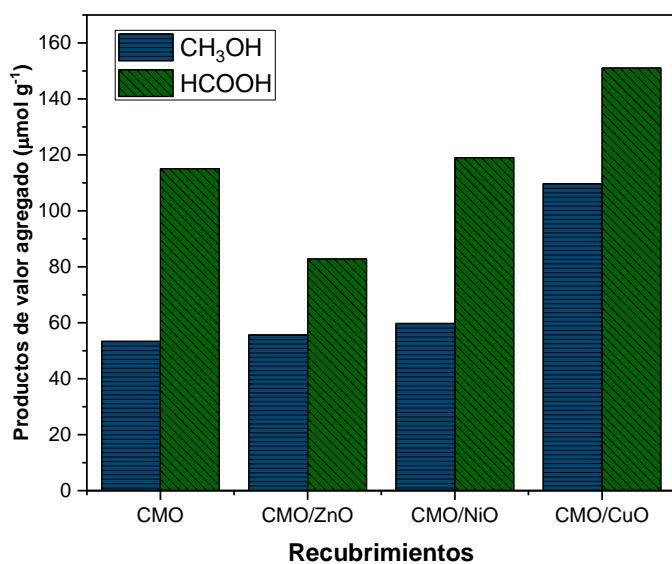


Figura 83. Reducción photocatalítica de CO_2 a productos de valor agregado utilizando los recubrimientos CMO/M después de 1 h de irradiación visible.

Adicionalmente estos recubrimientos fueron evaluados para la evolución photocatalítica de hidrógeno, cuyos resultados se muestran en la **Figura 84**. Estos experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales sin inyectar CO_2 . El CMO exhibió una baja actividad para la producción de H_2 ($2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$), 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_2 en las muestras CMO/M (**Figura 84b**). El mejor resultado para la producción de H_2 se obtuvo con el recubrimiento CMO/Cu, que fue hasta 50 veces mayor ($127 \mu\text{mol g}^{-1}$) 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.

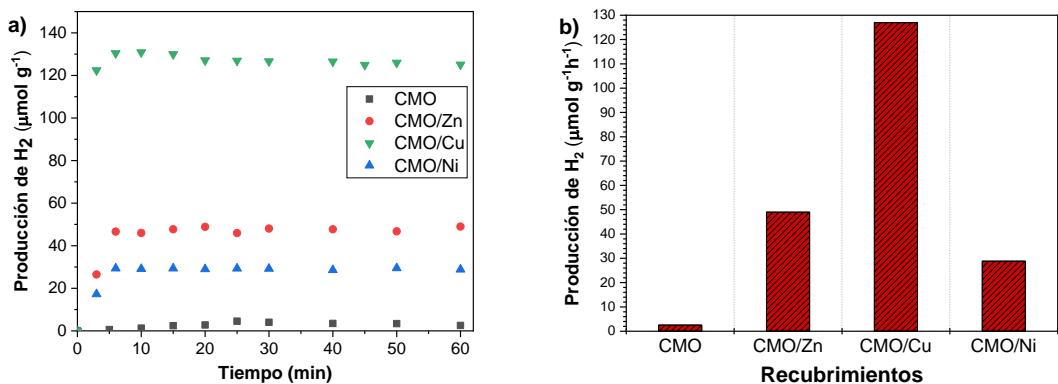


Figura 84. a) Evolución de H₂ a diferentes tiempos y b) Producción de H₂ obtenida después de 1 h usando los recubrimientos CMO/M.

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_2 , CaO y Na_2O , así como sus propiedades físicas que favorecen una mayor eficiencia en la transferencia de masa. Principalmente, la presencia de Na_2O podría actuar como un secuestrador de huecos evitando la reoxidación de los productos de reacción y contribuyendo a la adsorción de CO_2 en la superficie para promover su posterior reducción fotocatalítica. El efecto del Na_2O como secuestrador de huecos se ilustra en la **Figura 85 II**.

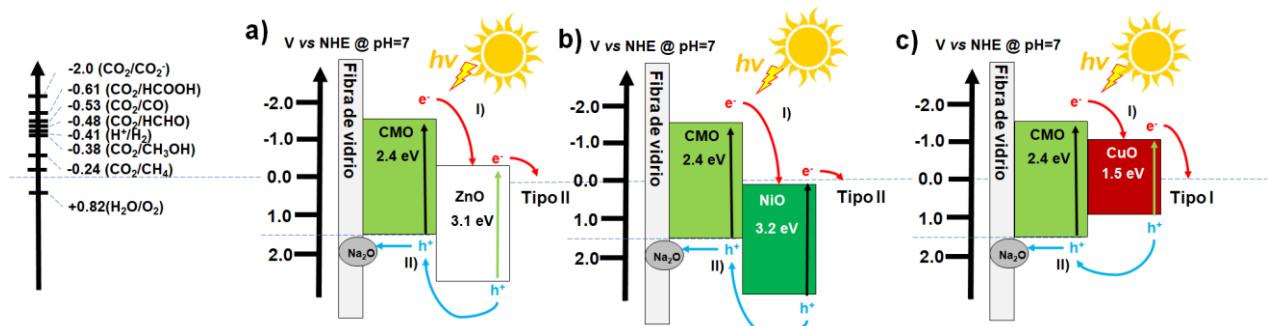


Figura 85. Diagrama esquemático de las bandas de energía de: a) CMO/Zn, b) CMO/Ni y c) CMO/Cu.

6.5. Estabilidad y afinidad por el CO₂ 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 CO₂ 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⁻¹, la cual puede atribuirse a la vibración del O-H en el Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂. Las bandas adicionales ubicadas entre 960 y 800 cm⁻¹ podrían estar relacionadas con la vibración del enlace Mo=O presente en el MoO₄^{316,317}. Otras bandas situadas entre 700 y 900 cm⁻¹, están asociadas con los modos de flexión del enlace Cu-OH (**Figura 86a**)^{165,318}. 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⁻¹, que están relacionadas con los modos vibratorios de flexión y estiramiento simétrico del agua absorbida y los grupos hidroxilo^{318,319}. Los recubrimientos CMO/Cu y CMO/Ni presentaron una serie de bandas en 1560 y 1410 cm⁻¹, relacionadas con los modos vibracionales simétricos del O-C-O. Estas especies pueden asignarse con especies carbonatadas monodentadas con coordinación lineal^{127,229}. Además, se identificaron los enlaces de carbonatos bidentados en 1340 y 1020 cm⁻¹, sin embargo se presentaron con una menor intensidad que los enlaces monodentados³³. 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 CO₂ en los recubrimientos CMO/Cu y CMO/Ni. Para llevar a cabo la reducción fotocatalítica de CO₂, se requieren materiales con afinidad por la molécula de CO₂, lo que se refleja directamente en una producción más eficiente de combustibles solares.

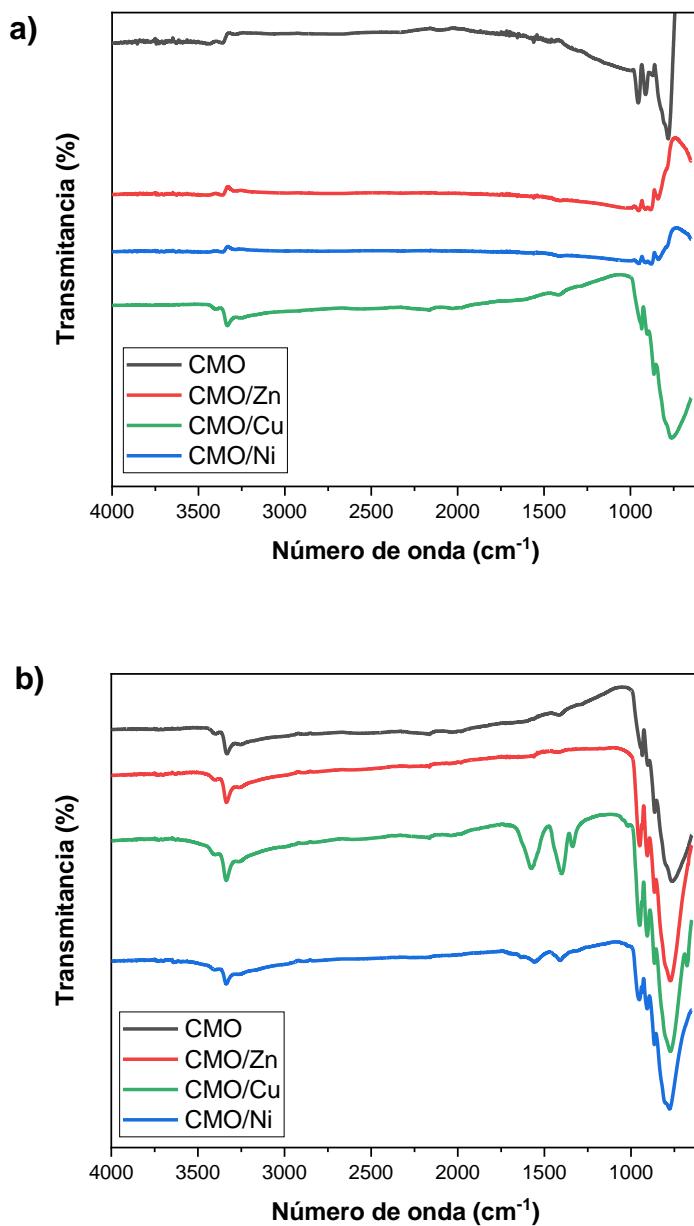


Figura 86. Espectros FTIR de los recubrimientos CMO/M a) antes y b) después de realizar las pruebas fotocatalíticas de reducción de CO₂.

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 CuCO_3 . También, la presencia de grupos O-H y especies de carbonato podría reducir parcialmente la activación del photocatalizador⁷¹.

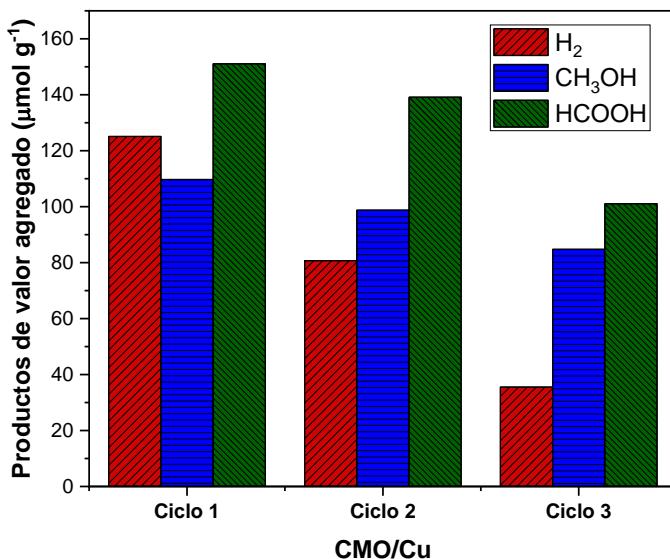


Figura 87. Estabilidad del recubrimiento de CMO/Cu después de tres ciclos de evaluación fotocatalítica bajo radiación visible.

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 CuCO_3 , al nivel de resolución de esta técnica, lo que confirma la estabilidad de los recubrimientos de $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2/\text{CuO}$.

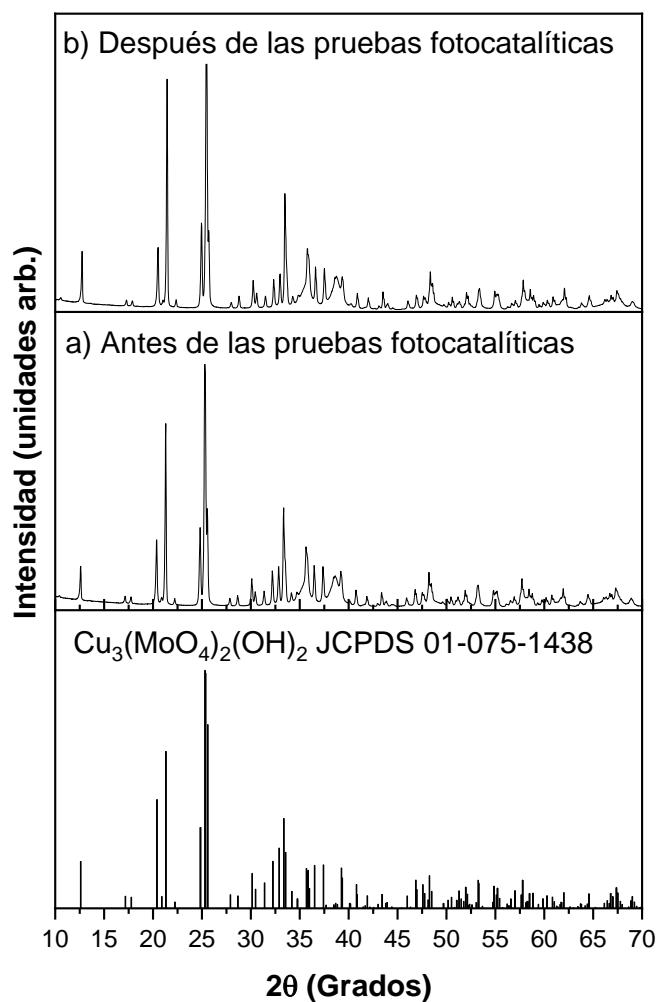


Figura 88. Patrones de difracción de rayos X del CMO/Cu a) antes y b) después de los 3 ciclos consecutivos de evaluación fotocatalítica.

6.6. Conclusiones particulares los recubrimientos CMO/M

- Se logró obtener recubrimientos homogéneos y cristalinos de las fases NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(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 H₂ (85 µmol g⁻¹), CH₄ (56 µmol g⁻¹), CH₃OH (44 µmol g⁻¹) y HCOOH (337 µmol g⁻¹) bajo irradiación visible.
- Los recubrimientos Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ fueron decorados con ZnO, CuO y 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 CO₂ siguió la tendencia: CMO/Cu > CMO/Ni > CMO/Zn > CMO.
- El mejor desempeño fotocatalítico fue obtenido utilizando Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ decorado con 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 CO₂ para la producción de CH₃OH y HCOOH en fase líquida; mientras que H₂ fue detectado en la fase gas.
- El uso de CuO sobre las barras de Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ incrementó 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 CO₂ y una eficiente transferencia de cargas fotogeneradas.

- El recubrimiento CMO/Cu con el mejor desempeño para la reducción fotocatalítica de CO₂ 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 (Cu_xO , $x=1$ y 2 , $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$) y binarios (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 CO_2 a combustibles solares (H_2 , CH_4 y CH_3OH) y compuestos de valor agregado (HCOOH , HCOH y CO) al ser activados con radiación visible.
- Se logró identificar la etapa de adsorción de CO_2 como un paso limitante del proceso CCPC. En particular, los materiales de CuO presentaron la mayor afinidad hacia la molécula de 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 CO_2 a CH_3OH y 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 CH_3OH a partir de la reducción de CO_2 . La eficiencia de los recubrimientos en el proceso CCPC fue correlacionada con una mayor dispersión de CuO , la presencia de una

heteroestructura CuO/Cu₂O 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 CO₂ y en 10 veces la producción de CH₃OH en comparación con los polvos del mismo material.
- Los recubrimientos homogéneos de NiMoO₄ y Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ exhibieron actividad fotocatalítica para la producción de combustibles solares (CH₃OH, CH₄ y H₂) 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 CO₂.
- Los recubrimientos de Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ fueron decorados con óxidos simples (ZnO, CuO y NiO) para incrementar la afinidad por el CO₂. El mejor resultado fue obtenido con el sistema Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂/CuO que incrementó dos veces la actividad fotocatalítica del material base para la producción de CH₃OH y hasta 50 veces la producción de H₂. Esto se atribuyó a la formación de una heteroestructura tipo-I, una mayor afinidad hacia la molécula del CO₂ y una eficiente trasferencia de las cargas fotogeneradas.
- En resumen, los recubrimientos de CuO/Cu₂O presentaron los mejores resultados para la captura y conversión fotocatalítica de CO₂. 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 CO₂ 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 CO₂ en una sola corrida.
- Adaptar el sistema para poder realizar pruebas fotocatalíticas con luz solar.
- Modificar el sistema de reducción de CO₂ 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, CO₂ 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 - CO₂ 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 CO₂ 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 H₂O and the photocatalytic reduction of CO₂**" 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 CO₂ 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 CO₂. 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. CO₂ 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 CO₂ 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. CO₂ 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. contribución 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. *Instituto 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 CO₂* México. (Gobierno Federal, SENER, CFE, 2012).
13. Albo, J. *et al.* *Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad.* (2013).
14. Liu, L., Zhao, C., Xu, J. & Li, Y. Integrated CO₂ 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 CO₂ and How Can We Make It? *Joule* **2**, 825–832 (2018).
16. International Energy Agency. *CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂capture 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 CO₂ 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 (CO₂) on lithium oxide (Li₂O). *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 CO₂ adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO₂ adsorption performance. *J. Environ. Sci.* **57**, 418–428 (2017).
 - 26. Kwon, S., Lee, S. G., Chung, E. & Lee, W. R. CO₂ adsorption on H₂O-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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ a escala de Laboratorio y selección del adsorbente más prometedor. Informes Técnicos Ciemat* (CIEMAT, 2012).
 - 31. Isahak, W. N. R. W. *et al.* Adsorption-desorption of CO₂ on different type of copper oxides surfaces: Physical and chemical attractions studies. *J. CO₂ Util.* **2**, 8–15 (2013).
 - 32. Huang, L. *et al.* Synthesis of LiAl₂-layered double hydroxides for CO₂ capture over a wide temperature range. *J. Mater. Chem. A* **2**, 18454–18462 (2014).
 - 33. Hakim, A. *et al.* Studies on CO₂ Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO, Fe₂O₃, and Fe₃O₄). *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 7888–7897 (2016).
 - 34. Słostowski, C. *et al.* CeO₂ nanopowders as solid sorbents for efficient CO₂ capture/release processes. *J. CO₂ Util.* **20**, 52–58 (2017).
 - 35. Thompson, W. A., Perier, C. & Maroto-valer, M. M. Systematic study of sol-gel parameters on TiO₂ coating for CO₂ 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.* CO₂ 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 CO₂ 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. CO₂ Adsorption Study on NiO and Pr₂O₃-NiO Catalyst Synthesis Using Simple Sol-Gel Method. *Orient. J. Chem.* **33**, 1864–1870 (2017).
40. Xie, W., Yu, M. & Wang, R. CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ Adsorption at Different Temperatures. *Energy & Fuels* **21**, 3555–3559 (2007).
43. Hakim, A. *et al.* Study of CO₂ 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.* CO₂ Capture by Polyethylenimine-Modified Fibrous Adsorbent. *Langmuir* **24**, 6567–6574 (2008).
46. Khidary, 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 CO₂ adsorption capacities. *J. CO₂ Util.* **5**, 17–23 (2014).
47. Thompson, W. A., Perier, C. & Maroto-Valer, M. M. Systematic study of sol-gel parameters on TiO₂ coating for CO₂ photoreduction. *Appl. Catal. B Environ.* **238**, 136–146 (2018).
48. Hudson, M. R. *et al.* Unconventional, Highly Selective CO₂ Adsorption in Zeolite SSZ-13. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1970–1973 (2012).
49. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO₂ 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 CO₂ 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. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ 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. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environ. Sci. Sci.* **9**, (2016).
 55. Li, W. Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts. in *Advances in CO₂ 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-C₃N₄ based composite photocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction. *Catal. Today* **300**, 160–172 (2018).
 57. Ola, O. & Maroto-Valer, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24**, 16–42 (2015).
 58. Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Corma, A. & Garcia, H. Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9217 (2012).
 59. Haberreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L. & Stolarczyk, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ 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. Ti³⁺-self doped brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with high solar absorption and excellent photocatalytic CO₂ reduction. *Sci. Rep.* **6**, 23684 (2016).
 62. Indrakanti, V. P., Schobert, H. H. & Kubicki, J. D. Quantum Mechanical Modeling of CO₂ Interactions with Irradiated Stoichiometric and Oxygen-Deficient Anatase TiO₂ Surfaces : Implications for the Photocatalytic Reduction of CO₂. *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 CO₂ 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 TiO₂ /Basalt Fiber Films. *Int. J. Photoenergy* **2016**, 1–12 (2016).
67. Tan, J. Z. Y. et al. Photoreduction of CO₂ using copper-decorated TiO₂ nanorod films with localized surface plasmon behavior. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 149–154 (2012).
68. Edelmannová, M. et al. Photocatalytic hydrogenation and reduction of CO₂ over CuO/TiO₂ photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **454**, 313–318 (2018).
69. Farias, S. A. S., Longo, E., Gargano, R. & Martins, J. B. L. CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ photoreduction process. *Sci. Rep.* **9**, 1316 (2019).
72. Han, C. et al. Chainmail co-catalyst of NiO shell-encapsulated Ni for improving photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄. *J. Mater. Chem. A* **7**, 9726–9735 (2019).
73. Liu, X., Ye, L., Liu, S., Li, Y. & Ji, X. Photocatalytic Reduction of CO₂ 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., Meziani, M. J., Castillo, L. & Sun, Y. Metal-coated nanoscale TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ 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 CO₂ Photoreduction. *Chem. Mater.* **30**, 799–806 (2018).
77. Tahir, M. & Amin, N. S. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **162**, 98–109 (2015).
78. Kong, D. et al. Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO₂ nanorods for enhanced

- UV visible light photoreduction CO₂ to CH₄. *Appl. Surf. Sci.* **277**, 105–110 (2013).
79. Handoko, A. D. & Tang, J. Controllable proton and CO₂ photoreduction over Cu₂O 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 TiO₂ {0 0 1} and {0 1 0} facets for photoreduction of CO₂ to CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 855–862 (2014).
81. Alotaibi, B., Fan, S., Wang, D., Ye, J. & Mi, Z. Wafer-Level Artificial Photosynthesis for CO₂ Reduction into CH₄ and CO Using GaN Nanowires. *ACS Catal.* **5**, 5342–5348 (2015).
82. Meng, A., Zhang, L., Cheng, B. & Yu, J. TiO₂–MnO_x–Pt Hybrid Multiheterojunction Film Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 5581–5589 (2019).
83. Beigi, A. A., Fatemi, S. & Salehi, Z. Synthesis of nanocomposite CdS/TiO₂ and investigation of its photocatalytic activity for CO₂ reduction to CO and CH₄ under visible light irradiation. *CO₂ Util.* **7**, 23–29 (2014).
84. Kim, J. *et al.* Photoreduction of CO₂ into CH₄ using Bi₂S₃–TiO₂ 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 CO₂ on BiVO₄ under visible light irradiation. *Catal. Commun.* **28**, 38–41 (2012).
86. Zhang, Y. *et al.* Bi₂MoO₆ Nanostrip Networks for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄. *CHEMPHYSCHM* 3240–3244 (2017). doi:10.1002/cphc.201700655
87. Garay-Rodríguez, L. F., Yoshida, H. & Torres-martínez, L. M. Flux synthesis of Ba₂Li₂/3Ti₁₆/3O₁₃ and its photo- catalytic performance. *Dalt. Trans.* **48**, 12105–12115 (2019).
88. Wang, C., Thompson, R. L., Baltrus, J. & Matranga, C. Visible Light Photoreduction of CO₂ Using CdSe/Pt/TiO₂ Heterostructured Catalysts. *ACS Phys. Chem. Lett.* **1**, 48–53 (2010).
89. Liu, X. *et al.* Fabrication of Bi₂O₂(OH)NO₃/g-C₃N₄ nanocomposites for efficient CO₂ 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. CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Appl. Catal. A Gen.* **380**,

- 172–177 (2010).
92. Shoji, S. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ by Cu_xO nanocluster loaded SrTiO₃ 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 - H₂ production and - CO₂ 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 Ag₃PO₄ /g-C₃N₄ Composite in Converting CO₂ to Fuel. *Enviromental Sci. Technol.* **49**, 649–656 (2014).
 96. Park, M., Kwak, B. S., Jo, S. W. & Kang, M. Effective CH₄ production from CO₂ photoreduction using TiO₂/ x mol % Cu – TiO₂ 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 CO₂ into methanol. *Chem. Phys. Lett.* **400**, 206–212 (2004).
 98. Gao, C. *et al.* Co₃O₄ Hexagonal Platelets with Controllable Facets Enabling Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO₂. *Adv. Mater.* **28**, 6485–6490 (2016).
 99. Garay-rodríguez, L. F., Torres-martínez, L. M. & Moctezuma, E. Photocatalytic performance of K₂Ti₆O₁₃ whiskers to H₂ evolution and CO₂ photo-reduction. *J. Energy Chem.* **37**, 18–28 (2019).
 100. Takayama, T., Nakanishi, H., Matsui, M., Iwase, A. & Kudo, A. Photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor over Ag-loaded metal oxide photocatalysts consisting of several polyhedra of Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, and Ta⁵⁺. "Journal Photochem. Photobiol. A Chem." **358**, 416–421 (2018).
 101. Garay-Rodríguez, L. F. & Torres-Martínez, L. M. Photocatalytic CO₂ reduction over A₂Ti₆O₁₃ (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 TiO₂/ZnO mixed metal oxides for CO₂

- 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 Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ -CuO in the reduction of CO₂ 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 TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity and selectivity for the reduction of CO₂. *J. Mater. Chem. A* 9491–9501 (2015). doi:10.1039/c4ta05892e
 - 106. In, S.-I., Vaughn, D. D. & Schaak, R. E. Hybrid CuO-TiO₂-xNx Hollow Nanocubes for Photocatalytic Conversion of CO₂ into Methane under Solar Irradiation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 3915–3918 (2012).
 - 107. Liu, L., Zhao, H., Andino, J. M. & Li, Y. Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ 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 CO₂ Activity over Direct Z-Scheme α-Fe₂O₃/Cu₂O 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 CO₂ by amine-functionalized g-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **358**, 350–355 (2015).
 - 110. Alfaro Cruz, M. R., Ceballos-Sánchez, 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 H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ 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 PbTiO₃ core–shell composites and their effects on CH₄ production from CO₂ 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 CO₂ 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 CaTiO₃@basalt Fiber for Effective Photoreduction of Carbon Dioxide. *Bull. Korean Chem. Soc.* **38**, 397–400 (2017).
 - 117. Mahmudi, G., Sharifnia, S., Rahimpour, F. & Hosseini, S. N. Photocatalytic conversion of CO₂ and CH₄ 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)₂ Films Prepared by Ink-Jet Printing and Their Photocatalytic Activity in CO₂ Reduction and H₂O 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 flexible 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 CO₂ conversion by MgAl layered double hydroxides: Effect of Mg²⁺ precursor and microwave irradiation time. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **363**, 68–73 (2018).
 - 123. Luévano-Hipólito, E. & Torres Martínez, L. M. Mg(OH)₂ Films Prepared by Ink-Jet Printing and Their Photocatalytic Activity in CO₂ Reduction and H₂O 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 CO₂ 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 CO₂ Capture and Photochemical Reduction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 2308–2320 (2016).
 - 126. Crake, A., Christoforidis, K. C., Kafizas, A., Zafeiratos, S. & Petit, C. CO₂ capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO₂/MOF nanocomposites under UV-vis irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **210**, 131–140 (2017).
 - 127. Liu, Y. *et al.* Chemical Adsorption Enhanced CO₂ 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 TiO₂ photocatalyst for CO₂ reduction with H₂O 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 Bi₂WO₆ hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. *Chem. Commun.* **48**, 9729–9731 (2012).
 - 130. Di, T., Zhu, B., Cheng, B., Yu, J. & Xu, J. A direct Z-scheme g-C₃N₄/SnS₂ photocatalyst with superior visible-light CO₂ reduction performance. *J. Catal.* **352**, 532–541 (2017).
 - 131. Dao, X.-Y. *et al.* Solvent-Free Photoreduction of CO₂ to CO Catalyzed by Fe-MOFs with Superior Selectivity. *Inorg. Chem.* **58**, 8517–8524 (2019).
 - 132. Shariati, A. Fe-N-TiO₂/CPO-Cu-27 nanocomposite for superior CO₂ photoreduction performance under visible light irradiation. *Sol. Energy* **186**, 166–174 (2019).
 - 133. Khalid, M., Hassan, A., Honorato, A. M. B., Crespiho, F. N. & Varela, H. Nano-flocks 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 photo-synthesis 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 NiMoO₄ ultrathin nanosheet arrays for high-performance electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A* **3**, 6128–6135 (2015).
 - 138. Leyzerovich, N. N., Bramnik, K. G., Buhrmeister, T., Ehrenberg, H. & Fuess, H. Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates MMoO₄ (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 CO₂ on glass fibers. *Langmuir* **16**, 5712–5718 (2000).
 - 140. Galli, F. *et al.* CO₂ 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 Na₂O promoted alumina as CO₂ chemisorbent in sorption-enhanced reaction process for simultaneous production of fuel-cell grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas. *J. Power Sources* **176**, 312–319 (2008).
142. Duan, Y. et al. ab initio Thermodynamic Study of the CO₂ Capture Properties of M₂CO₃ (M = Na, K)- and CaCO₃-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 CO₂ 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 CO₂ Electroreduction. *ACS Catal.* **5**, 5349–5356 (2015).
145. Xie, S., Zhang, Q., Liu, G. & Wang, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ 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 SiO₂-Cu₂O-FeO. (2010). doi:10.1109/CCECE.2014.6901098
148. Téllez Juárez, M. del C. Síntesis de Micro/Nanoestructuras de Oxidos de Cobre I y II en Dispersion 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. CO₂ adsorption and photocatalytic reduction over Mg(OH)₂/CuO/Cu₂O 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. CO₂ 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. Cu₂O 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. Cu₂O 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.apt.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. II, Vaughn, D. D. & Schaak, R. E. Hybrid CuO-TiO₂-xNx hollow nanocubes for photocatalytic conversion of CO₂ into methane under solar irradiation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 3915–3918 (2012).
160. Tan, J. Z. Y. et al. Photoreduction of CO₂ using copper-decorated TiO₂ nanorod films with localized surface plasmon behavior. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 149–154 (2012).
161. Ba, X. et al. New Way for CO₂ Reduction under Visible Light by a Combination of a Cu Electrode and Semiconductor Thin Film: Cu₂O 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 CO₂ conversion to methanol by Cu₂O/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., Marliza, T. S. & Wan Nor Roslam Wan Isahakk, Muhammad Rahimi Yusop, Mohamed Wahab Mohamed Hishamb, M. A. Y.

- Study of CO₂ 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
168. Linnera, J., Sansone, G., Maschio, L. & Karttunen, A. J. Thermoelectric Properties of p-Type Cu₂O, 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 / NiMoO₄ 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 NiMoO₄ nanorods. *J. Power Sources* **277**, 350–359 (2015).
175. Seevakan, K. et al. Structural , morphological and magneto-optical properties of CuMoO₄ electrochemical nanocatalyst as supercapacitor electrode. *Ceram. Int.* **44**, 20075–20083 (2018).
176. Dury, F., Gaigneaux, E. M. & Ruiz, P. The active role of CO₂ at low temperature in oxidation processes : the case of the oxidative dehydrogenation of propane on NiMoO₄ catalysts. *Kinet. Catal.* **242**, 187–203 (2003).
177. Chigrin, P. G., Lebukhova, N. V & Ustinov, A. Y. Structural Transformations of CuMoO₄. *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 CuMoO₄ Doped with Co, Ni, and Ag. **46**, 1494–1499 (2010).
180. Sleight, A. W. & Chamberland, B. L. Transition Metal Molybdates of the Type AMoO₄. *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-NiMoO₄. *J. Phys. Chem. C* **114**, 4251–4257 (2010).
183. de Moura, A. P. et al. Structural, Optical, and Magnetic Properties of NiMoO₄ 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 NiMoO₄ Nanorods Prepared by Microwave Sintering. *Sci. World J.* **2015**, 1–8 (2015).
186. Benchikhi, M., El Ouatib, R., Guillemet-Fritsch, S., Er-Rakho, L. & Durand, B. Characterization and photoluminescence properties of ultrafine copper molybdate (α-CuMoO₄) 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 CuMoO₄. *J. Chem. Phys.* **48**, 2619–2629 (1968).
188. Reichelt, G. S. R. S. W. Temperature dependence of the optical properties of CuMoO₄. *Fresenius J Anal Chem* **370**, 731–734 (2001).
189. Sadeghi, M. Investigation of the structural, optical and magnetic properties of CuMoO₄ nanoparticles synthesized through a sonochemical method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27**, 5796–5801 (2016).
190. Swain, B. et al. Synthesis of Cu₃(MoO₄)₂(OH)₂ 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 CdMoO₄ 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 CO₂on 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 Cu₂O 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 Co₃O₄ 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/Ce_{0.2}-Al₂O₃ 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 Cu₄O₃ 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-assistant 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 TiO₂ 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

- CO₂ 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 Bi₂WO₆ 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 CaMn₇O₁₂ 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/Al₂O₃ Base Catalyst in the Form of Calcium Aluminate Phase for Oxidation of Cyclohexanone to ε-Caprolactone. *Catal. Letters* **144**, 1188–1196 (2014).
 - 227. Zhao, B. *et al.* Adsorption Characteristics of Gas Molecules (H₂O, CO₂, CO, CH₄, and H₂) on CaO-Based Catalysts during Biomass Thermal Conversion with In Situ CO₂ 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 CO₂ in K-Promoted HTIc. *Chem. Mater.* **22**, 3519–3526 (2010).
 - 230. Lee, K. M., Lim, Y. H., Park, C. J. & Jo, Y. M. Adsorption of low-level CO₂ 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 CO₂and N₂on synthesized NaY zeolite at high temperatures. *Adsorption* **15**, 497–505 (2009).
 - 232. Singh, V. K. & Kumar, E. A. Comparative studies on CO₂ 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 Li₄Ti₅O₁₂ 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 / ZrO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 Cu₂O 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 SnO₂/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-Confining Cu₃P Nanoparticles for Superb Na-Ion Storage. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801489 (2018).
 - 251. Li, H. et al. CO₂ activation on ultrathin ZrO₂ film by H₂O 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 γ -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., Kanciurzewska, 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 CO₂ into hydrocarbon solar fuels over g-C₃N₄-Pt nanocomposite photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11492–11501 (2014).
 - 257. Wei, R., Dai, X. & Shi, F. Enhanced CO₂ 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 TiO₂ nanoparticles for improved activity of CO₂ 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 CO₂ Adsorption. *J. Phys. Chem. C* **119**, 23607–23618 (2015).
 - 260. Bhawna, Pandey, A. & Pandey, S. Superbase-Added Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents for CO₂ Capture and Sequestration. *ChemistrySelect* **2**, 11422–11430 (2017).
 - 261. Kwon, S. et al. Enhanced Selectivity for CO₂ 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 H₂O, CH₃OH and CH₃OAc 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 CO₂ capture and catalytic methanation over Ru,“Na₂O”/Al₂O₃ Dual Functional Material. *Appl. Surf. Sci.* **479**, 25–30 (2019).
 - 271. Liu, S. *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni–CaO–ZrO₂ 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 Cu₂O. *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 TiO₂ 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 CO₂ photoreduction towards CH₄ using Pt/TiO₂ 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. CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ 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 CO₂ methanation over NiO/In₂O₃ promoted TiO₂ nanocatalysts using H₂O and/or H₂ reductants. *Energy Convers. Manag.* **119**, 368–378 (2016).
 - 286. Jantarasorn, N., Mekasuwanandumrong, O., Kelly, P. & Praserthdam, P. Reactive Magnetron Sputter Deposition of Copper on TiO₂ Support for Photoreduction of CO₂ to CH₄. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **559**, 012017 (2019).
 - 287. Kim, J. *et al.* Photoreduction of CO₂ into CH₄ using Bi₂S₃-TiO₂ 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 H₂ 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 Ni₂O₃ in promoting the thermal stability and flame retardancy of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **99**, 18–26 (2014).
292. Jensen, H., Soloviev, A., Li, Z. & Søgaard, 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 Fe₃O₄ nanowires embedded graphene aerogel composite anodes for lithium ion batteries. *Mater. Lett.* **228**, 395–398 (2018).
294. Wang, Y. *et al.* Synthesis of porous Cu₂O/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 Cu₂O/Carbon Nanotubes nanocomposites. *Ceram. Int.* **42**, 2502–2509 (2016).
296. Ozawa, K., Oba, Y. & Edamoto, K. Formation and characterization of the Cu₂O 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-MoS₂/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_x, NiO_x(OH)_y, and CoNiO_x(OH)_y:

- 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 H₂ evolution in porous Ni₂O₃/Mn0.2Cd0.8S/Cu₃P@Cu₂S. *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. NaV₂O₅ 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 CO₂ 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 CO₂ to CH₃OH and in-depth DRIFT analysis for PdZn/ZrO₂ and CaPdZn/ZrO₂ catalysts. *Catal. Today* **357**, 573–582 (2020).
 - 309. Yang, Y., Xu, D., Wu, Q. & Diao, P. Cu₂O/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 CO₂ 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 (CO₂) 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 (Cu₃Mo₂O₉) 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 Cu₃[MoO₄]₂O from Cu₃(MoO₄)₂(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 CO₂ 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 2³), 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) 2³ 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 CO₂), x_i son los factores (A, B y C), β_0 es el coeficiente constante y β_i , β_j , β_{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)	Cu(CH ₃ COO) ₂ (M)	Cu(CH ₃ COO) ₂ : Na ₃ C ₆ H ₅ 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 CO₂ 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)₂ con estructura ortorrómica 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.

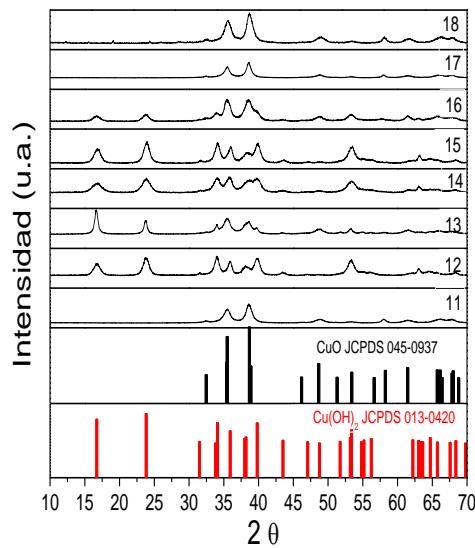


Figura A1.1. Difractogramas de los materiales obtenidos por el diseño factorial.

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)₂, 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⁻¹)³²⁰. Este hecho tiene un efecto en la estabilización de iones Cu²⁺ en la solución, que promueve una precipitación lenta de Cu(OH)₂ mediante la formación de citrato de cobre (Cu₃C₆H₅O₇), el cual podría frenar la reacción hasta la formación de Cu(OH)₂. Por otro lado, la ausencia de Na₃C₆H₅O₇ 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.

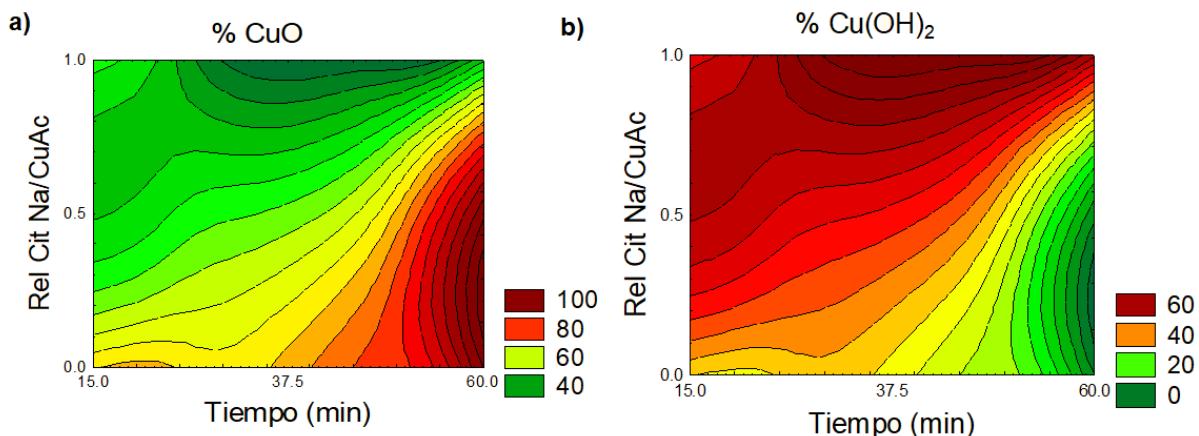


Figura A1.2. Gráficos de contorno de la interacción entre el tiempo de tratamiento sonoquímico y Cu(CH₃COO)₂:Na₃C₆H₅O₇ y su efecto en la formación de: a) CuO y b) Cu(OH)₂.

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 μm 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.

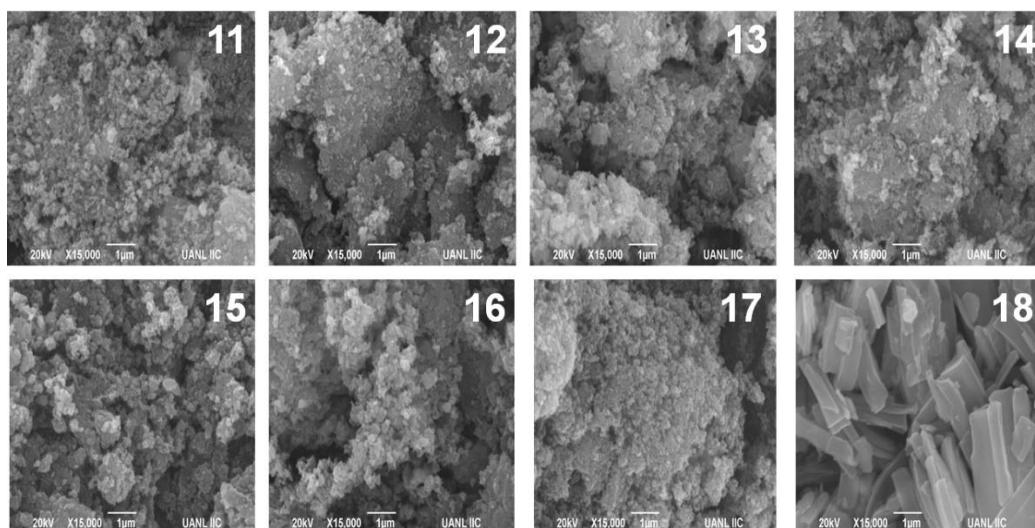


Figura A1.3. Imágenes MEB de muestras obtenidas por el diseño factorial.

c) Fisisorción de N₂ 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 m₂ g⁻¹) y 12/Cu-60-0.4-1 (34 m₂ 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 Cu(CH₃COO)₂ fue mayor (0.4 M), las partículas interactuaron rápidamente al chocar entre sí, favoreciendo la rápida precipitación de CuO y Cu(OH)₂, y desarrollando áreas superficiales más bajas.

Con respecto a las isotermas de N₂, 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**.

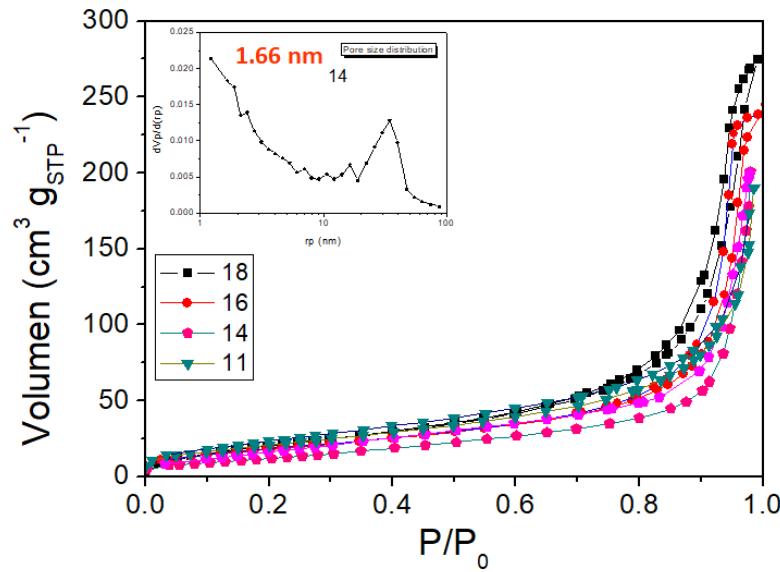


Figura A1.4. Isoterma de adsorción/desorción de N₂ de algunas muestras representativas de CuO. *Input:* Análisis BJH de la muestra 14.

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

Muestra ID	Fases identificadas (%)		$a_{s\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$q (\text{mg CO}_2 \text{ g adsorbente}^{-1})$
	% CuO	% Cu(OH) ₂		
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 CO₂ 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 N₂-CO₂ 50-50% durante 30 minutos para evaluar su capacidad de adsorción de CO₂, y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla A1.1**. Como se puede observar, la capacidad de adsorción más alta (326 mgCO₂ g⁻¹) 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 mgCO₂ g⁻¹). 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 Cu(OH)_2 (83%) y 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 mmol g^{-1}) en comparación con la muestra con el menor desempeño (2.5 mmol g^{-1}). Por otro lado, el número de sitios ácidos en las muestras 18 y 16 muestras resultó en 3.3 y 2.3 mmol g^{-1} , respectivamente.

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

Muestra ID	Sitios básicos nCSF (mmoles de los grupos funcionales por gramo de adsorbente)	Sitios ácidos nCSF (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 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 3300-3340 y $1660-1650 \text{ cm}^{-1}$, relacionadas con los modos vibracionales de estiramiento y flexión simétricas del agua adsorbida y los grupos hidroxilo^{318,319,321}. Otras bandas presentes en el rango de 3700-3500 cm^{-1} pueden atribuirse a la interacción entre el CO_2 con las moléculas de agua y el estiramiento anti-simétrico O-H³²², que se atribuye a un pequeño porcentaje de agua presente en el gas de alimentación. En 1570-1550 y 1416 cm^{-1} se

presentaron bandas que pueden ser asociadas con los modos vibracionales de estiramiento y simétricos O–C–O, asignados para monodentadas²²⁹. 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 cm⁻¹³³. Por otro lado, en la muestra con la eficiencia más baja (16), apareció una serie de bandas ubicadas entre 700 y 900 cm⁻¹, que pueden estar asociadas a los modos de flexión de Cu–O–H^{165,318}. Estas bandas son características de los hidróxidos y posiblemente de las moléculas de agua fisirosorbidas en la superficie del material que interaccionan con el CO₂.

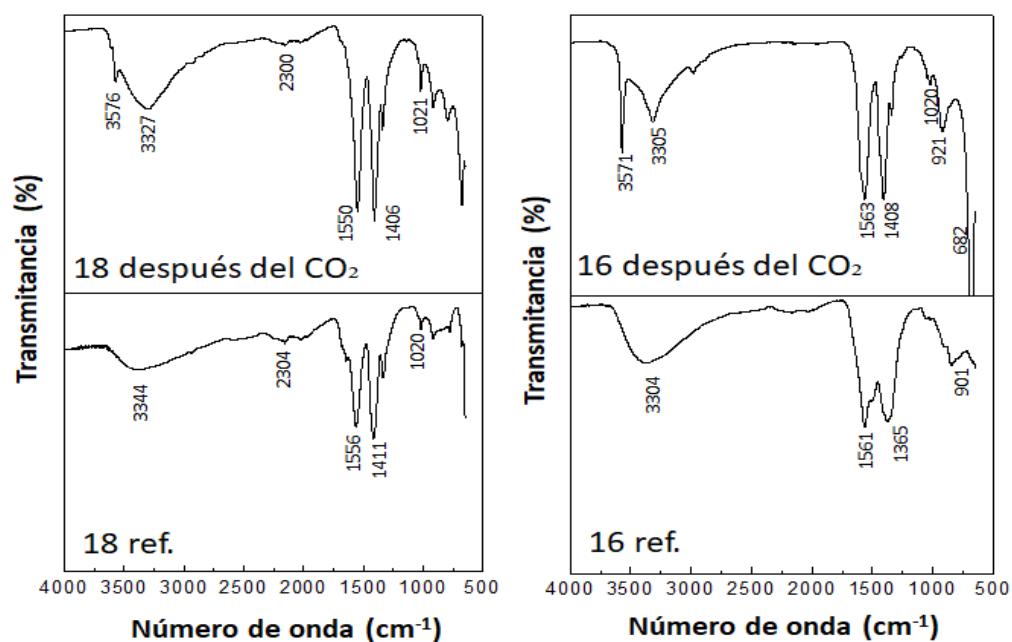


Figura A1.5. Espectros FTIR de 18 y 16 antes y después de realizar las pruebas de adsorción.

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 CO₂. 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**:

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

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^2	1408.43	1	1408.4	0.8	0.38
B^2	3241.46	1	3241.5	2.0	0.20
C^2	2087.28	1	2087.3	1.3	0.29
Residual	13264.85	8	1658.1		
Des. Std.	40.71				
R^2_{adj}	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 CO₂ (**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 CO₂, lo que podría estar relacionado a la presencia de la fase mayoritaria de 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 Cu(OH)₂-CuO, las cuales podría presentar un impedimento electrostático para la adsorción de CO₂ (**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 CuO-Cu(OH)₂, como se observa en la **Figura A1.6c**.

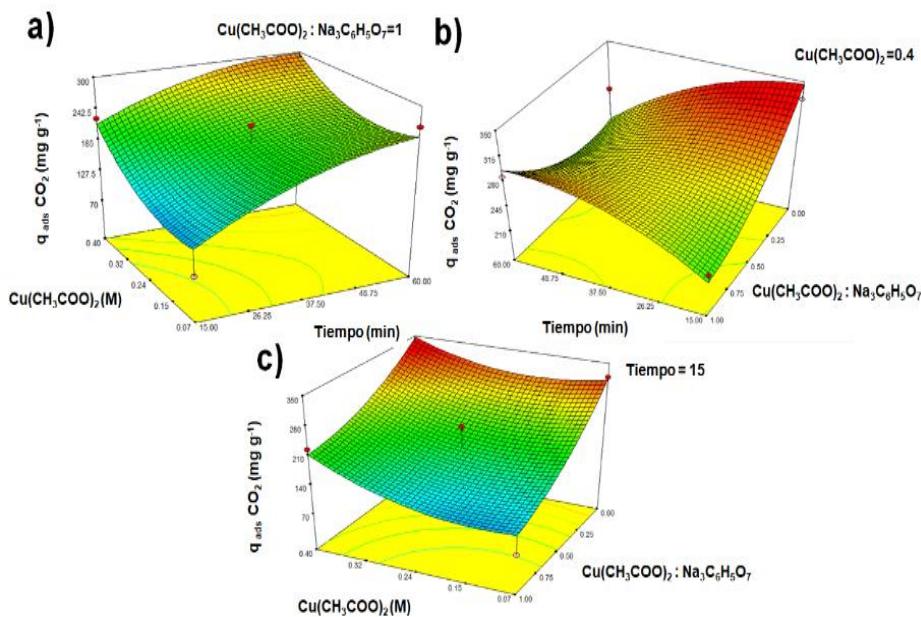


Figura A1.6. Gráficos de interacción 3D de la interacción de los factores estudiados: a) tiempo de irradiación de ultrasonido y la concentración de Cu(CH₃COO)₂, b) tiempo irradiación de ultrasonido y Cu(CH₃COO)₂: Na₃C₆H₅O₇, y c) Cu(CH₃COO)₂ y Cu(CH₃COO)₂:Na₃C₆H₅O₇.

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 CO₂, 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 (CuOOP) presentó una mayor capacidad de adsorción (318 mgCO₂ g⁻¹), en comparación con los otros tratamientos. Además, este material exhibió una composición cristalina del 100% de CuO, un área superficial de 68 m² 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 CuO para la captura de CO₂.

Tiempo (min)		Cu(CH ₃ COO) ₂ (M)		Cu(CH ₃ COO) ₂ : Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇		q (mgCO ₂ 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 photocatalítica 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° que corresponden con la fase 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 Cu_2O en $2\theta=36.4^\circ$, 42.2° , 61.2° 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.

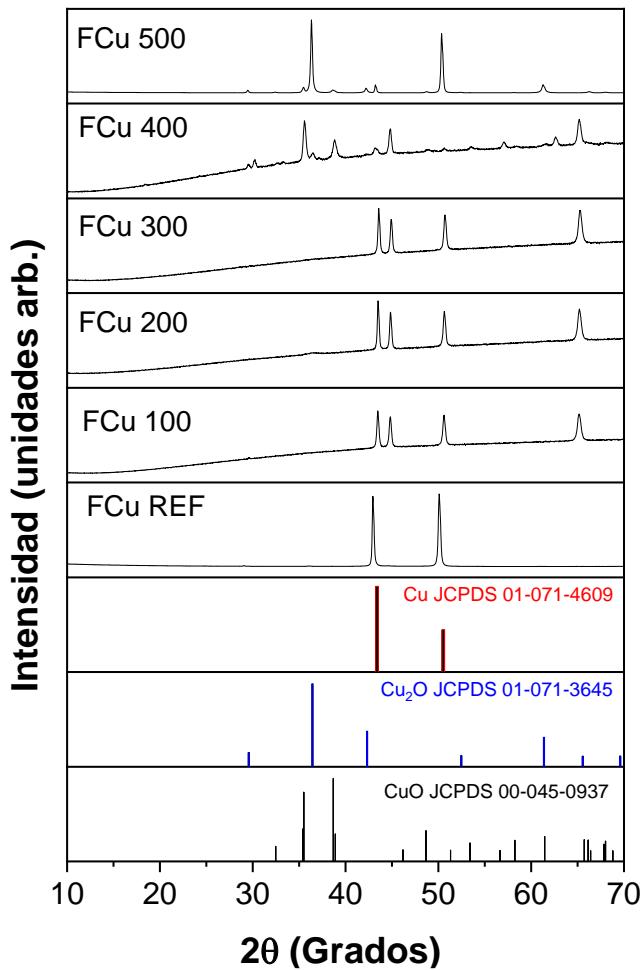


Figura A2.1. Patrones de difracción de rayos-X de las mallas de cobre después del tratamiento térmico.

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 ₂ O
FCu 200	Cu Cu ₂ O
FCu 300	Cu ₂ O Cu
FCu 400	CuO Cu ₂ O Cu
FCu 500	CuO Cu ₂ 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.

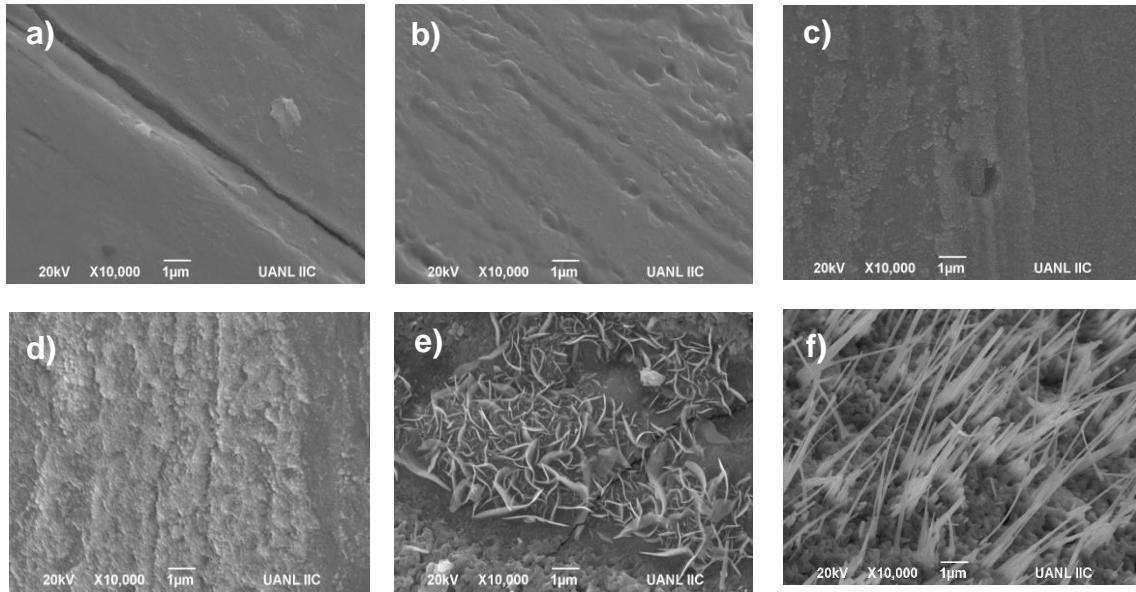


Figura A2.2. Imágenes de MEB de la superficie del sustrato de malla de cobre metálica: a) FCu ref, b) FCu 100, c) FCu 200, d) FCu 300, e) FCu 400 y f) FCu 500.

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, Cu₂O y Cu⁰, solo se observó el band gap característico del CuO. Esto podría atribuirse a que durante el proceso de oxidación, primero el sustrato Cu⁰ se oxida a Cu₂O, 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.

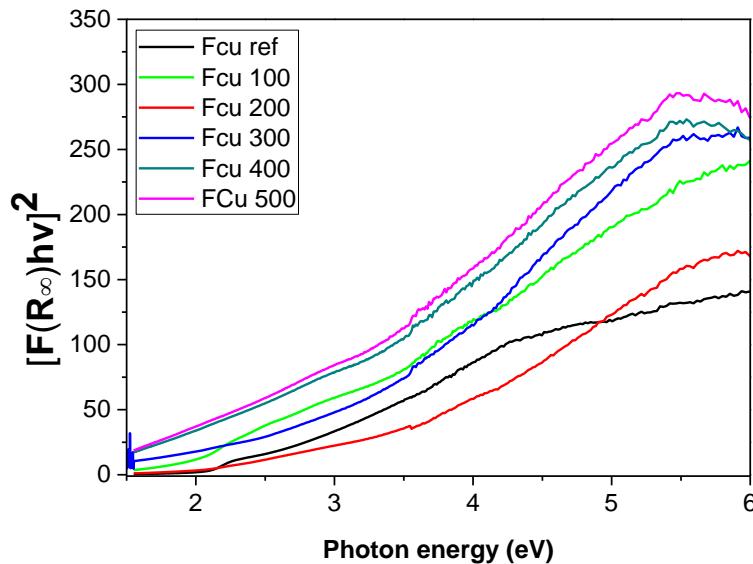


Figura A2.3. Espectros K-M de las mallas de cobre.

d) Reducción fotocatalítica de CO₂ en fase líquida de FCu

Los materiales fueron evaluados en la reducción fotocatalítica de CO₂ 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 H₂, HCOH, HCOOH y CH₃OH. La malla tratada a 500°C (FCu 500) presento la producción más alta de H₂ (37.3 μmol g⁻¹), HCOH (7.2 μmol g⁻¹), HCOOH (96.9 μmol g⁻¹) y CH₃OH (33.8 μmol g⁻¹). 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/Cu₂O y la morfología 1D. Es importante mencionar, que estos materiales no presentaron la misma estabilidad mecánica que los recubrimientos de Cu₂O/CuO obtenidos en el **capítulo 4** por lo que no se estudiaron más a fondo.

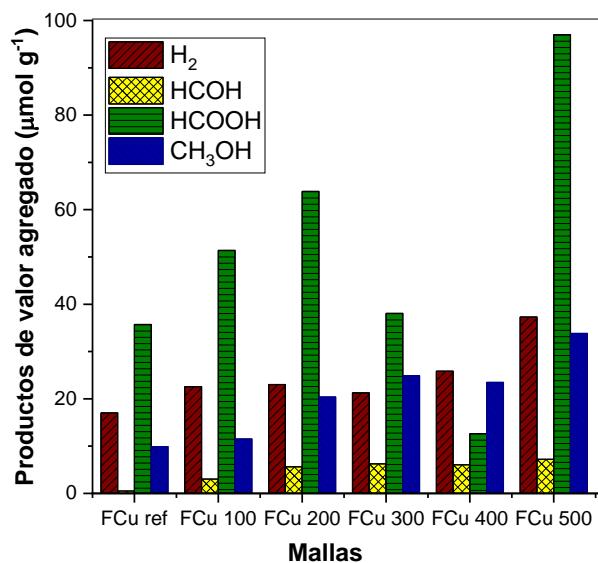


Figura A2.4. Reducción fotocatalítica de CO₂ utilizando las mallas de cobre después de 1 h de irradiación visible.

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.

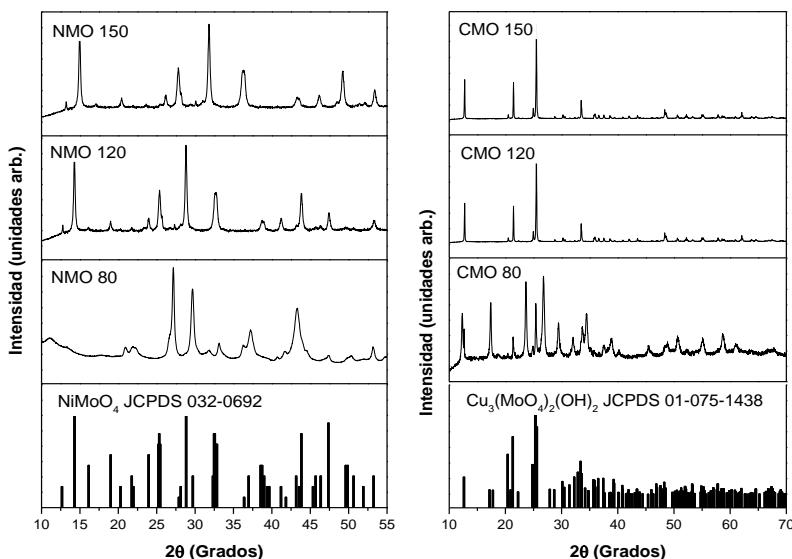


Figura A3.1. Difractogramas de los molibdatos de níquel y cobre obtenidos a 80°C, 120°C y 150°C.

b) Adsorción de CO₂

Los recubrimientos de referencia NMO y CMO se caracterizaron mediante la técnica TPD con el objetivo de evaluar su capacidad de captura de CO₂. Los resultados obtenidos indicaron una captura de CO₂ casi nula, como se muestra en la **Figura A3.2**. La baja afinidad por el CO₂ encontrada en estos materiales se buscó mejorar mediante la incorporación de óxidos simples.

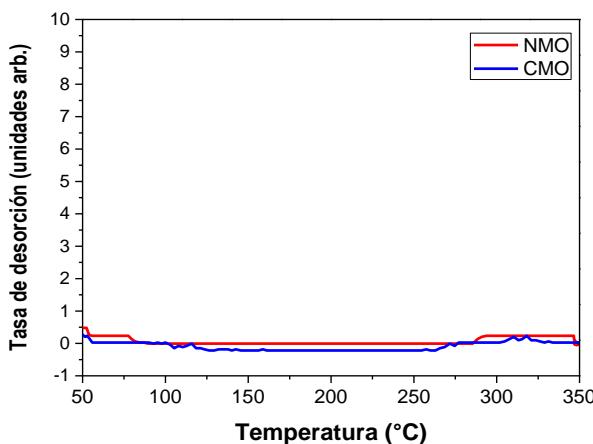


Figura A3.2. Perfiles de desorción de los recubrimientos de los molibdatos de níquel (NMO) y cobre (CMO) después de la adsorción de CO₂ a 50°C.

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 monoclinica $\alpha\text{-NiMoO}_4$. 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 α-NiMoO₄ o a los óxidos simples. Todos los recubrimientos mostraron un tamaño cristalino menor a 60 nm.

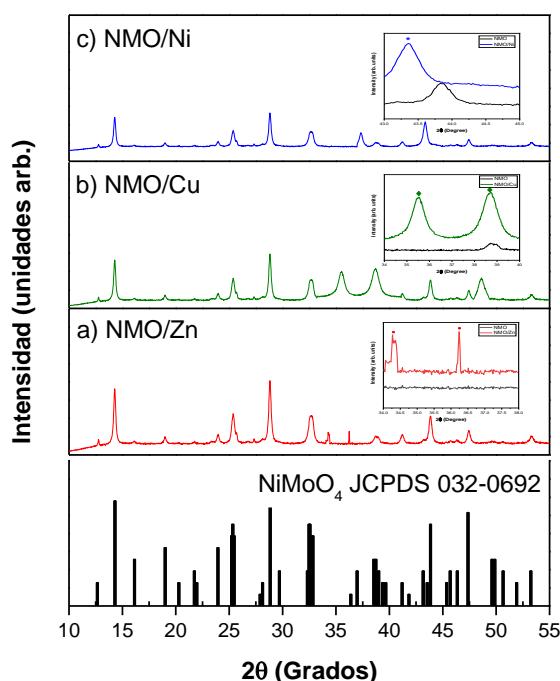


Figura A3.3. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos a) NMO/Zn, b) NMO/Cu y c) NMO/Ni. *Zoom* comparativo de NMO vs NMO/M.

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 NiMoO₄. La morfología de CMO/Zn dio como resultado partículas hexagonales e irregulares de una longitud promedio de 1.6 μm (**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 μm de longitud y 2.1 μm de ancho para CMO/Cu y partículas irregulares con un tamaño de 530 nm (**Figura A3.4c, d**); mientras que, en la muestra de CMO/Ni se observaron algunas barras de 1.4 μm de longitud y 60 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.

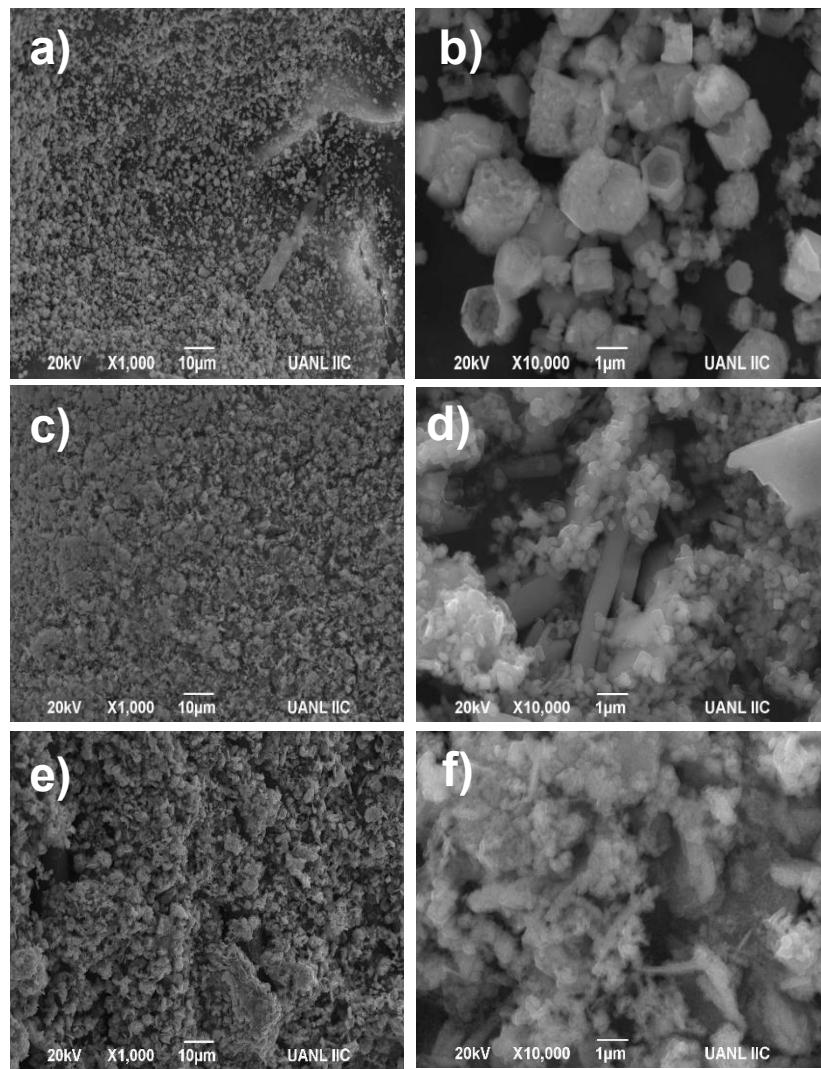


Figura A3.4. Imágenes MEB de los recubrimientos: a-b) NMO/Zn, c-d) NMO/Cu y e-f) NMO/Ni.

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.

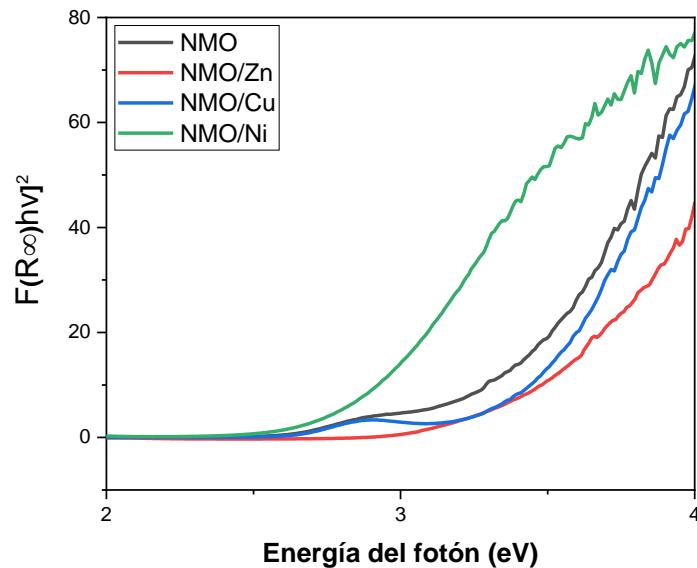


Figura A3.5. Espectro de K-M para los recubrimientos de los molibdatos depositados en GF1 NMO y NMO/M.

d) Reducción photocatalítica de CO₂ en fase líquida de NMO/M

Los productos de valor agregado obtenidos a partir de la reducción photocatalítica de CO₂ utilizando los recubrimientos NMO/M se muestra en la

Figura A3.6. Los recubrimientos decorados NMO/M mostraron menores producciones de H₂, HCOOH y CH₃OH 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 CO₂ y la posible recombinación de cargas entre los óxidos simples y el NiMoO₄, 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.

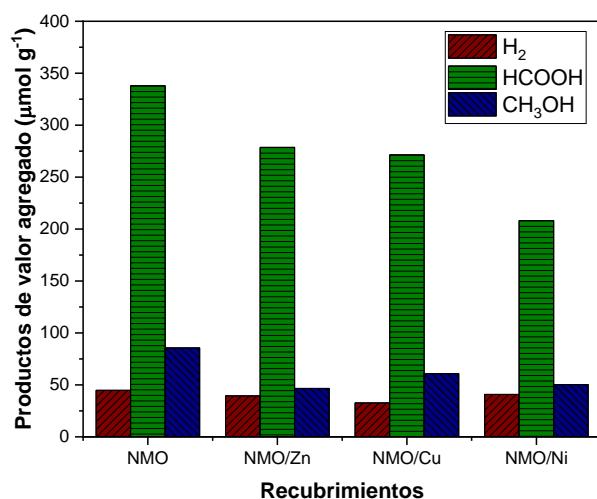


Figura A3.6. Reducción fotocatalítica de CO₂ a productos de valor agregado utilizando los recubrimientos NMO/M después de 1 h de irradiación visible.

