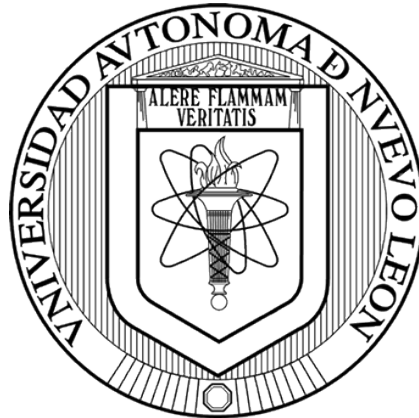


Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil



**Fotorreducción de CO₂ a combustibles renovables y
sustentables mediante el uso de perovskitas**

por:

Oscar Luis Quintero Lizárraga

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Ingeniería Ambiental**

octubre de 2023.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2022/10/06

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Fotoreducción de CO₂ a combustibles renovables y sustentables mediante el uso de perovskitas”**, que presenta el **ING. OSCAR LUIS QUINTERO LIZARRAGA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,


DRA. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA

Evaluador

ii



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria Apdo. Postal 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels. (81) 14424400 ext. 6724 y 4447, 83294000 ext. 7216,7284
www.ingenieriacivil.uanl.mx

2023/10/06

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es “**Fotoreducción de CO₂ a combustibles renovables y sustentables mediante el uso de perovskitas**”, que presenta el **ING. OSCAR LUIS QUINTERO LIZARRAGA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,



Dra. Edith Luévano Hipólito

Evaluadora



Ciudad de México, a 13 de Octubre de 2023

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-**

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es “Fotoreducción de CO₂ a combustibles renovables y sustentables mediante el uso de perovskitas”, que presenta el ING. OSCAR LUIS QUINTERO LIZARRAGA, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS, del programa MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea APROBADO.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dra. Luz Idalia Ibarra Rodriguez



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE PROFESOR

NOMBRE: OSCAR LUIS QUINTERO LIZÁRRAGA

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO TESIS PI OTRO

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:
FOTORREDUCCIÓN DE CO₂ A COMBUSTIBLES
RENOVABLES Y SUSTENTABLES MEDIANTE EL
USO DE PEROVSKITAS.

RECOMENDACIONES ADICIONALES:

REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN
EN LA TESIS IMPRESA.

*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación **SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**
Ciudad Universitaria, 09 de octubre de 2023



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234
correo electrónico: spi.fic@uanl.mx

Fotoreducción de CO₂ a combustibles renovables y sustentables mediante el uso de perovskitas

Aprobación de la tesis

Dra. Leticia Myriam Torres Guerra
Asesora de Tesis

Dra. Edith Luévano Hipólito
Co-asesora de Tesis

Dra. Luz idalia Ibarra Rodríguez
Evaluadora

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Agradecimientos institucionales

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por el financiamiento otorgado a través de la beca de maestría otorgada (CVU: 1149963), así como los siguientes proyectos: Cátedras CONACYT 1060 y Paradigmas y Fronteras de la Ciencia 320379.

A la **Facultad de Ingeniería Civil y al Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León**, por su constante disposición de brindarnos todo lo necesario para llevar a cabo nuestras investigaciones. En mi caso, darme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental en un nivel sólo digno de una de las mejores universidades del país.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil**, por siempre facilitar los recursos y los medios necesarios para cada aspecto de esta investigación, de inicio a fin. Asimismo, impulsar a sus miembros a destacar y mantener en alto el nombre de nuestro departamento e institución.

Al **Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)** por facilitarnos su destacada infraestructura de investigación para la caracterización necesaria para este trabajo. Concretamente, las técnicas de ICP-OES, ALD, AFM y DRX.

Agradecimientos

A mis padres, por haberme dado la vida a la que decidí dar este propósito y por apoyarme y siempre ayudarme a mantener mis valores y autoconfianza.

A mis hermanos Uriel y César, así como a mis primos y familia, cuya convivencia siempre mejoró cualquier situación de reto en la que me encontrara.

A Montserrat, a ti que eres mi fuerza, mi visión y valentía. Cada obstáculo siempre se hace pequeño al platicarlo contigo. No me caben las palabras para expresar lo importante que has sido durante esta etapa de mi vida.

A mis asesoras, la Dra. Leticia y Dra. Edith, que siempre dieron la cara por mí y me apoyaron, me guiaron y me enseñaron una inmensidad. Jamás dejaré de agradecer la formación que me dieron como investigador y profesionista.

A los técnicos y empleados del laboratorio de Ecomateriales y Energía: Javi, Silvia, Dani, David, Victor, Eli, José Ángel, Laura, Ricardo y Ángel. Gracias por su gran apoyo y disposición a trabajar en esta investigación.

A Alex, Mayté, Astrid, Karen, Francisco, y todos los estudiantes que tuvimos la dicha de recibir. Gracias por asistirnos con su dedicación y amistad.

A Leslie, Miguel, Pao, Isra, Alan, Sebas, Luis, Julio, Frank, Liz y todos mis compañeros y amigos que me acompañaron en esta etapa tan especial para mí. Nunca los olvidaré.

A todos mis amigos de NGS y NWO, con los que siempre pude contar para un consejo, o simplemente para platicar a la distancia. Ustedes son mis mejores amigos.

Al Prof. Yoshida, su equipo de trabajo y sus alumnos Lai, Zhong, Haifan, Qiu, Bhoi, Hamada, Hu, Nishino, Ohama, Uga, Guo, Keixin, Wada y muchos más. Gracias por su enorme amistad, tuvieron un gran impacto en mí en muy poco tiempo.

A Kota, Johnson, Marie, Alvin, Shun, Maria, Naomi, Noah, Marina, y absolutamente todos los residentes y amigos míos de HdB. Me sentí en familia en cada momento que estuve con ustedes. Espero que nos volvamos a encontrar.

A toda la gente que me ha apoyado o ha influido en mí, no queda más que decir: ¡muchas gracias!.

Índice de Contenido

Capítulo 1. Introducción	4
1.1 Métodos de mitigación de CO ₂	5
1.2 Reducción fotocatalítica de CO ₂	11
1.3 Generalidades del proceso de reducción fotocatalítica de CO ₂	13
1.4 Fotocatalizadores con rendimientos destacados	20
1.5 Materiales con estructura tipo perovskita	26
1.6 Perovskitas de haluro de plomo (LHP)	34
1.7 Perovskitas de haluro libres de plomo (LFHP)	35
1.8 Materiales con estructura tipo perovskitas con fórmula A ₃ Bi ₂ X ₉ (A = Cs, K; X = I, Br, Cl)	38
1.9 Estabilidad de las perovskitas de haluros metálicos	41
1.10 Justificación del presente estudio	48
1.11 Hipótesis	50
1.12 Objetivos	50
Capítulo 2. Metodología experimental	52
2.1 Síntesis de las perovskitas A ₃ Bi ₂ X ₉ (A=Cs, K; X= I, Br, Cl)	53
2.2 Caracterización de los materiales	64
2.3 Ensayos fotocatalíticos para la reducción de CO ₂	69
Capítulo 3. Resultados de la caracterización y actividad fotocatalítica de las perovskitas K ₃ Bi ₂ X ₉ (X= I, Br y Cl)	72
3.1 Caracterización estructural de las perovskitas K ₃ Bi ₂ X ₉ (X= I, Br y Cl)	72
3.2 Caracterización óptica de las perovskitas K ₃ Bi ₂ X ₉ (X= I, Br y Cl)	75
3.3 Caracterización morfológica de las perovskitas K ₃ Bi ₂ X ₉ (X= I, Br y Cl)	77
3.4 Evaluación preliminar de la actividad fotocatalítica de las perovskitas K ₃ Bi ₂ X ₉ (X= I, Br y Cl)	78
Conclusiones particulares de la caracterización y determinación de la actividad fotocatalítica de las perovskitas K ₃ Bi ₂ X ₉ (X= I, Br y Cl)	84
Capítulo 4. Resultados de la Implementación de estrategias para el aumento de la estabilidad de la perovskita K ₃ Bi ₂ I ₉	86
4.1 Estrategia 1: Ingeniería de solventes (recristalización) de K ₃ Bi ₂ I ₉	87
4.2 Estrategia 2: Cambio de sustrato de las películas recristalizadas de K ₃ Bi ₂ I ₉	93
4.3 Estrategia 3: Diseño de heterouniones K ₃ Bi ₂ I ₉ /BiOI	108
4.4 Estrategia 4: Encapsulamiento de K ₃ Bi ₂ I ₉ en soportes porosos	114
4.5 Aportaciones científicas en la estabilidad de la perovskita K ₃ Bi ₂ I ₉ a partir de las estrategias implementadas en la fotoreducción de CO ₂	123
Conclusiones particulares de las estrategias intrínsecas y extrínsecas de estabilidad en la perovskita K ₃ Bi ₂ I ₉	127

Capítulo 5. Resultados de la Caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de la perovskita Cs ₃ Bi ₂ I ₉	131
5.1 Difracción de rayos-X de Cs ₃ Bi ₂ I ₉	132
5.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Cs ₃ Bi ₂ I ₉	134
5.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Cs ₃ Bi ₂ I ₉	136
5.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia de Cs ₃ Bi ₂ I ₉	137
5.5 Evaluación fotocatalítica de Cs ₃ Bi ₂ I ₉	139
5.6 Análisis de la estabilidad de los materiales Cs ₃ Bi ₂ I ₉	141
Conclusiones particulares del sistema fotocatalítico de la perovskita Cs ₃ Bi ₂ I ₉	147
Conclusiones generales y recomendaciones	149
Productos generados y divulgación del conocimiento	152
Bibliografía consultada	154
Anexos	184

Lista de tablas

Tabla 1. Comparación entre las tecnologías de mitigación de CO ₂ mayormente aplicadas actualmente.....	10
Tabla 2. Reacciones posibles de la fotoreducción de CO ₂ y sus requerimientos energéticos.....	15
Tabla 3. Ejemplos de materiales fotocatalizadores alternativos explorados en la fotoreducción de CO ₂	23
Tabla 4. Uso de perovskitas de CsPbBr ₃ en la reducción fotocatalítica de CO ₂	32
Tabla 5. Soportes porosos para la estrategia de encapsulamiento para el aumento de la estabilidad.....	61
Tabla 6. Energías de bandgap (E _g) de las perovskitas de la familia K ₃ Bi ₂ X ₉ (X = I, Br, Cl).....	77
Tabla 7. Resumen de los mejores resultados para la reducción fotocatalítica de CO ₂ al usar la perovskita K ₃ Bi ₂ I ₉ en este trabajo.....	125

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama del mecanismo de reacción de la fotocatalisis.....	13
Figura 2. Clasificación de las perovskitas en base a su estructura.....	28
Figura 3. Elementos capaces de formar perovskitas en una estructura ABX_3 , $A_3B_2X_9$ o $A_2B^+B^{3+}X_6$	37
Figura 4. Estructura cristalina de la perovskita $Cs_3Bi_2I_9$	38
Figura 5. (a) Plano (001) en la estructura cristalina de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ y (b) arreglo de las capas más densamente empaquetadas en el $K_3Bi_2I_9$ a lo largo de este plano.....	41
Figura 6. Resumen de las estrategias reportadas para incrementar la estabilidad de fotocatalizadores.....	43
Figura 7. (a) Estrategia con enfoque intrínseco mediante el uso de etanol como anti-solvente para la modificación estructural de la superficie de $Cs_2AgBiBr_6$. (b) Aplicación de un enfoque extrínseco basada en el depósito de $Cs_3Bi_2I_9$ sobre nanoláminas de Bi_2WO_6 para la fotoreducción de CO_2	47
Figura 8. Representación esquemática de la metodología empleada en esta investigación, así como las estrategias de estabilidad implementadas.....	53
Figura 9. Película de la heterounión de $K_3Bi_2I_9/BiOI$ sobre sustratos flexibles de mica.....	58
Figura 10. Encapsulamientos de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ en los soportes porosos (a) MOC, (b) GP y (c) CC. Asimismo, el encapsulamiento de (d) $Cs_3Bi_2I_9$ sobre CC.....	59
Figura 11. Representación esquemática del sistema fotocatalítico con el que se evaluó la reducción de CO_2	70
Figura 12. Difractogramas de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ ($X= I, Br, Cl$) sintetizadas.....	74
Figura 13. Espectros de absorción de las películas $K_3Bi_2X_9$ ($X= I, Br, Cl$) depositadas en sustratos de vidrio. Inserto: derivada del espectro del espectro de absorción de la perovskita $K_3Bi_2X_9$	76
Figura 14. Imágenes SEM de las perovskitas (a) $K_3Bi_2I_9$, (b) $K_3Bi_2Br_9$ y (c) $K_3Bi_2Cl_9$ depositadas sobre vidrio.....	78
Figura 15. Producción de $HCOOH$ de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ ($X= I, Br$ y Cl) bajo irradiación visible.....	79

Figura 16. Evaluaciones fotocatalíticas consecutivas realizadas en la perovskita $K_3Bi_2I_9$	82
Figura 17. Representación gráfica del orden de la implementación de las estrategias de estabilidad de esta investigación.....	87
Figura 18. Difractograma de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con DE.....	89
Figura 19. Espectros de absorción de DRS de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada.....	90
Figura 20. Imágenes de SEM de la película de $K_3Bi_2I_9$	91
Figura 21. Efecto de la recristalización con el anti-solvente DE en la actividad fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$	93
Figura 22. Difractogramas de (a) $K_3Bi_2I_9$ recristalizada sobre mica; así como (b) de la película con 3, 5 y 10 capas sobre mica recristalizada con IPA.....	96
Figura 23. Espectros de absorción DRS de las muestras de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada sobre mica.....	98
Figura 24. Espectros de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con IPA sobre mica con la evaluación de diferentes capas de depósito.....	99
Figura 25. Imágenes de SEM de (a) la película de $K_3Bi_2I_9$ sobre vidrio y (b) recristalizada sobre mica con los anti-solventes DE (c) e IPA.....	100
Figura 26. Comparación de la producción de HCOOH de la película $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con DE e IPA sobre sustratos de mica bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 400$ nm).....	102
Figura 27. Producción de HCOOH de la perovskita recristalizada con IPA usando diferentes capas.....	103
Figura 28. Corridas fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con DE sobre mica (a) con y (b) sin un cambio en el líquido de reacción.....	104
Figura 29. (a) Posible mecanismo de reacción de la degradación de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ y (b) concentración de iones de potasio detectada por ICP en el medio acuoso.....	106

Figura 30. Representación esquemática del diseño de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI.....	107
Figura 31. Esquema propuesto del efecto de ión compartido entre $K_3Bi_2I_9$ y BiOI en la heterounión diseñada en este estudio.....	109
Figura 32. Caracterización óptica de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI.....	110
Figura 33. Imágenes de SEM de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI (a, b) antes y (c, d) después de la reacción.....	111
Figura 34. Evaluación de la actividad fotocatalítica de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI.....	113
Figura 35. Difractogramas de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ depositada sobre los materiales de soporte (a) MOC, (b) GP y (c) CC.....	116
Figura 36. Espectros de absorción DRS de $K_3Bi_2I_9$ encapsulada con los soportes (a) GP, (b) MOC y (c) CC.....	118
Figura 37. Imágenes de SEM de los soportes porosos de ref. (a) MOC, (b) MOC- $K_3Bi_2I_9$, (c) CC, (d) CC- $K_3Bi_2I_9$, (e) GP y (f) GP- $K_3Bi_2I_9$	120
Figura 38. (a) Evaluación fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$ encapsulada en los soportes porosos MOC, GP y CC, (b) además de una comparación de sus eficiencias en una hora de reacción.....	122
Figura 39. Difractogramas de la perovskita $Cs_3Bi_2I_9$ depositada sobre (a) mica y (b) CC.....	133
Figura 40. (a) Espectros de UV-Vis de $Cs_3Bi_2I_9$ depositado sobre mica y concreto celular, y (b) análisis diferencial de las bandas de los materiales.....	135
Figura 41. Imágenes SEM de (a) $Cs_3Bi_2I_9$ sobre mica, (b) soporte de CC, y (c) CC- $Cs_3Bi_2I_9$	137
Figura 42. Espectro de fotoluminiscencia de la perovskita $Cs_3Bi_2I_9$ inmovilizado sobre mica y concreto celular.....	138
Figura 43. (a) Producción de HCOOH a partir de la reducción de CO_2 después de 5 h de irradiación continua de luz visible y (b) Eficiencia de conversión de energía de $Cs_3Bi_2I_9$ inmovilizada en diferentes sustratos.....	141
Figura 44. Caracterización de la muestra CC- $Cs_3Bi_2I_9$ después y antes de la reacción: (a-b) micrografías, (c) espectros UV-Vis, y (d) espectros de fotoluminiscencia.....	144

Figura 45. Análisis simultáneo de (a) TGA y (b) DTA de las muestras CC, CC-
Cs₃Bi₂I₉ y Cs₃Bi₂I₉.....146

Lista de abreviaturas

CO ₂	Dióxido de Carbono
Mt	Millones de toneladas
GJ	Gigajoules (1×10 ⁹ J)
Gt	Gigatoneladas métricas (1×10 ⁹ ton)
CO ₂ -eq	CO ₂ equivalente (gases de efecto invernadero equivalentes al impacto ambiental del CO ₂)
NOM	Norma Oficial Mexicana
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
DMC	Carbonato de Dimetilo
PG	Propilenglicol
kJ	Kilojoules (1000 joules)
mmol	Milimoles (1×10 ⁻³ mol)
°C	Grados centígrados
CH ₄	Metano
P	Presión
MEA	Monoetanolamina
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de Conducción
H ⁺	Iones de hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ CO ₃	Ácido carbónico
atm	Atmósfera
HCOOH	Ácido fórmico
CO	Monóxido de Carbono
HCHO	Formaldehído
CH ₃ OH	Metanol
C ₂ H ₅ OH	Etanol
E ⁰ _{redox}	Potenciales de reducción

V	Volts
N	Nitrógeno
CH ₃ ⁻	Metilo
MOF	Soportes metal-orgánicos
Ag	Plata
Au	Oro
Rh	Rodio
g	Gramos
h	Hora
μmol	Micromoles (1×10 ⁻⁶ mol)
μW	Microwatts (1×10 ⁻⁶ watts)
cm ⁻²	Centímetros cuadrados
T	Temperatura
psi	Libras por pulgada cuadrada
nm	Nanómetros (1×10 ⁻⁹ m)
mg	Miligramos (1×10 ⁻³ gramos)
λ	Longitud de onda
t	tiempo
MOP	Perovskitas de óxidos metálicos
MHP	Perovskitas de haluros metálicos
X	Halógeno
2D	Dos dimensiones
AM	Masa de Aire
LHP	Perovskitas de Haluro de Plomo
MA	Metilamonio
GO	Óxido de Grafeno
LFHP	Perovskitas de Haluro Libres de Plomo
EMA	Etilenmetacrilato
EVA	Etilenvinilacetato
PIB	Polisobutileno

UV	Ultravioleta
CVD	Deposición Química de Vapor
ALD	Deposición de Capas Atómicas
cat	Catalizador
DRX	Difracción de rayos-X
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
PL	Fotoluminiscencia
GC-FID	Cromatografía de Gases con Detectores de Llama
GC-TCD	Cromatografía de Gases con Detectores de Conductividad Térmica
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
DMF	N, N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
IPA	Alcohol Isopropílico
DE	Dietiléter
PTFE	Politetrafluoroetileno
MOC	Cemento de Oxiclورو de Magnesio
GP	Geopolímeros
CC	Concreto Celular
MO	Óxidos Metálicos
EDS	Detector de Energía Dispersiva
E_g	Energía de bandgap
eV	Electronvolts
s	Segundos
h	Constante de Planck
c	Velocidad de la luz
LED	Diodos de Emisión de Luz

ω	Velocidad angular
ECE	Rendimiento de Conversión de Energía
ICP-OES	Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente
Å	Ångström
USD	Dólares americanos
rpm	Revoluciones Por Minuto
ICSD	Base de Datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas
BET	Brunauer Emmett Teller
UVA	Radiación UV de longitud de onda larga
JCPDS	Centro Internacional de Datos de Difracción
UV-Vis	Radiación UV y Visible
TGA	Análisis Termogravimétrico
DTA	Análisis Técnico Diferencial

Resumen del documento

Alumno: Oscar Luis Quintero Lizárraga

Fecha de graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: Fotorreducción de CO₂ a combustibles renovables y sustentables mediante el uso de perovskitas

Número de páginas: 209

Candidato para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Resumen

En el presente trabajo se propone el uso de perovskitas de la familia $K_3Bi_2X_9$ ($X = I, Br, Cl$) para la reducción fotocatalítica de CO_2 . Éstas fueron sintetizadas en forma de película mediante la técnica de *spin-coating* y fueron caracterizadas y evaluadas en la fotoreducción de CO_2 bajo irradiación visible. Con ello, se obtuvieron producciones destacadas del combustible solar ácido fórmico (HCOOH). No obstante, la estabilidad de estos materiales es un factor para considerarse debido a que podría limitar el escalamiento de este proceso. Por lo que, se implementaron diferentes estrategias de estabilidad: extrínsecas (correspondientes al sistema) e intrínsecas (inherentes al material) para asegurar la estabilidad de los dispositivos diseñados en la perovskita que presentó la mayor eficiencia ($K_3Bi_2I_9$; $298 \mu\text{mol h}^{-1}$). Los resultados indicaron que fue posible incrementar la eficiencia de producción de HCOOH hasta 7 veces al implementar todas las estrategias propuestas.

Se destaca la producción de HCOOH ($2051 \mu\text{mol h}^{-1}$) utilizando la perovskita $K_3Bi_2I_9$ encapsulada en soportes porosos (geopolímeros, concreto celular y cemento de oxiclورو de magnesio) utilizando materias primas de bajo costo y alta disponibilidad. Estos resultados estuvieron relacionados con la adsorción mejorada de CO_2 y al correcto encapsulamiento de la perovskita en los poros de los soportes propuestos. Adicionalmente, se demostró la producción estable de HCOOH al usar la perovskita $K_3Bi_2I_9$ en una corrida fotocatalítica

continua de 16 h bajo irradiación visible al inmovilizarla como película delgada y encapsulada en soportes porosos. El análisis del medio de reacción evidenció la posible degradación de la estructura de perovskita en BiOI y K⁺, lo que podría haber mejorado su afinidad hacia el CO₂ y, de esta manera, el material resultante podría reaccionar con el CO₂ para generar HCOOH en medio acuoso bajo irradiación visible, evidenciando un comportamiento *pseudocatalítico* poco explorado en la bibliografía. En base a esto, se implementó el desarrollo de una heterounión con el fotocatalizador BiOI como estrategia extrínseca, obteniendo morfologías en forma de nanoflores, es que aumentaron el área superficial del material y, consecuentemente, la producción de HCOOH aumentó en un 35% para películas delgadas.

También, se exploró la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ en sustratos de mica y concreto celular utilizando los métodos rápidos y de bajo costo propuestos en esta investigación. Con este fotocatalizador, fue posible obtener una destacada actividad fotocatalítica para la reducción de CO₂ (hasta 2,570 μmol h⁻¹), conservando la morfología de este material y mejorando su estabilidad térmica.

A partir de los resultados obtenidos con las perovskitas A₃Bi₂I₉ (A= Cs, K), se calcularon sus eficiencias de conversión de energía (ECE), con el objetivo de determinar su viabilidad económica. En K₃Bi₂I₉, se obtuvo un valor de ECE (15.7%) el cual es superior al valor requerido para aplicar este material a escala

industrial (5-10%). En comparación, la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ alcanzó eficiencias de conversión de energía (ECE) de hasta 24.3%. En resumen, los resultados de esta investigación demostraron que es factible el uso de perovskitas de haluro de bismuto para la obtención de combustibles alternos en escala industrial con procesos de bajo costo y que éstos podrían coadyuvar tanto a reducir el CO_2 atmosférico como a cubrir las necesidades energéticas globales mediante el uso de los materiales innovadores aquí presentados.

CAPÍTULO 1.

Introducción

El dióxido de Carbono (CO₂) es un gas de efecto invernadero, generado principalmente en procesos de generación de energía [1] y en la producción de cemento [2]. También puede generarse a partir de la deforestación y la erosión de los suelos, como consecuencia directa de diversas actividades económicas (silvicultura, agricultura y ganadería, entre otras) [3].

El CO₂ es el responsable principal del cambio climático, debido a que es el componente mayoritario de los gases de efecto invernadero [4], que promueven el incremento de la temperatura terrestre [5]. Considerando esto, las emisiones de este gas son un tema de importancia global.

En 2020, los principales emisores de dióxido de Carbono fueron China, Estados Unidos, la Unión Europea, India, Rusia y Japón [6]. A pesar de que México no figura en este grupo, la presencia atmosférica de CO₂ en el país no es esperanzadora, ya que sus emisiones en 2021 fueron 398 Mt, lo que significó un

aumento del 13% con respecto al 2020, la mayor tasa de aumento anual en la emisión de dióxido de Carbono en la historia [7]. Además, las emisiones de CO₂ en el nivel global se ven parcialmente afectadas por la creciente demanda energética, que está estimada en aproximadamente 1.2×10^{11} GJ año⁻¹, considerando únicamente el sector industrial [8]. Particularmente, las emisiones derivadas del cumplimiento de dicha demanda tuvieron un valor de 31.5 Gt, tan sólo en 2020. Por esto, los esfuerzos globales para disminuir la contaminación atmosférica por dióxido de Carbono son cruciales en la preservación de las condiciones idóneas para el medio ambiente.

1.1 Métodos de mitigación de CO₂

Se han implementado diversas acciones para disminuir el efecto nocivo que el CO₂ produce en el ambiente, como consecuencia del incremento de su concentración en la atmósfera. Los enfoques sobre los cuales se han planteado dichas estrategias tienen diversas índoles. Por ejemplo, debido a que el dióxido de Carbono es un producto de la combustión, una estrategia evidente es mejorar la eficiencia energética de los procesos industriales, con el objetivo de disminuir las emisiones no aprovechadas [9]. En su defecto, se pueden implementar distintos combustibles alternativos, como el biogás o el metanol, ya que su uso tiene como resultado una menor cantidad de emisiones de CO₂. El proceso de

generación de energía también puede usar fuentes alternativas de índole nuclear, solar, e hidráulica, entre otras, lo que puede disminuir el impacto ambiental de los procesos industriales a gran escala.

La implementación de estas modificaciones se ve impulsada por las diversas regulaciones ambientales formuladas por entidades gubernamentales y sistemas de calidad internacionales. En la Unión Europea, entidad poseedora de una avanzada reglamentación en materia ambiental, el límite para las emisiones fijas totales del sector industrial es de 1.6 Gt de gases de efecto invernadero, equivalentes al impacto ambiental del CO₂ (abreviado como CO₂-eq) [10]. En el caso de México, sólo se regulan las emisiones de estos gases cuando son provenientes de fuentes móviles (a través de la NOM-041-SEMARNAT-2015) [11]; mientras que, para las fuentes fijas (por ejemplo, las industrias), la Ley General de Cambio Climático únicamente exige el registro de estas emisiones cuando superan las 25,000 toneladas anuales [12], y regula la ejecución de tecnologías de mitigación planificadas.

A pesar de los esfuerzos realizados para resolver el problema ambiental causado por el CO₂, hay preocupaciones relacionadas con el detrimento de la rentabilidad de los procesos involucrados, lo que puede dificultar su implementación en industrias que no sean capaces de solventar los costos

necesarios. Para solucionar dicho problema, se ha estudiado el aprovechamiento del CO₂ como reactante para la obtención de diversos productos de valor comercial, disipando los inconvenientes económicos que conlleva la mitigación de este contaminante. Una aplicación del CO₂ como materia prima, es la fabricación de carbonato de dimetilo (DMC) [13], un compuesto comúnmente utilizado en la síntesis de policarbonato y poliuretano, que son polímeros fáciles de trabajar, moldear y termoformar. También se usa como aditivo para combustibles y otras aplicaciones. Por su parte, a través del uso de propilenglicol (PG) y CO₂ como reactantes, se posibilita la síntesis de carbonato de propileno, el cual es un disolvente orgánico biodegradable utilizado como producto de limpieza [14]. Otra de las aplicaciones del dióxido de Carbono en procesos industriales es la obtención del solvente carbonato cíclico, que se lleva a cabo a partir de la reacción entre el CO₂ y el epóxido [15]. El policarbonato, un plástico utilizado en la industria electrónica y automovilística, también se sintetiza mediante la reacción de dióxido de Carbono y óxido de etileno [16].

Es importante destacar que, para llevar a cabo dichos procesos, es necesaria la separación y almacenamiento de este contaminante en la corriente de salida de los procesos industriales. Para ello, hay tecnologías que pueden habilitar dicha separación mediante el aprovechamiento de las diferencias entre las propiedades fisicoquímicas del CO₂ y los efluentes industriales en los que se encuentran (como sus coeficientes de difusión o sus puntos de ebullición). Dentro

de estas tecnologías, algunas de las más utilizadas son: (i) adsorción física y química, (ii) separación por membranas semipermeables, (iii) destilación criogénica y (iv) fijación biológica [9]. La adsorción es el proceso en el cual un fluido (ya sea gas o líquido) forma una capa sobre la superficie de un material en estado sólido o líquido (denominado como “sustrato”) [17]. Cuando la adsorción es de índole física (fisorción), las fuerzas de Van der Waals rigen la unión superficial de este proceso, el cual es exotérmico y no cuenta con la característica de selectividad, lo que dificulta la separación de los fluidos adsorbidos. En cambio, la adsorción química (quimisorción) sí provee selectividad, ya que se basa en la unión superficial mediante enlaces químicos covalentes o iónicos. No obstante, la quimisorción es irreversible y está limitada por la energía de activación que necesite el sustrato para formar dichos enlaces. Un ejemplo es el material organometálico diamina–M₂ (dobpdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn; dobpdca⁴⁻ = 4,4'-dioxidobifenilo-3,3'-dicarboxilato), que requiere de una energía aplicada de 70 kJ mol⁻¹ para absorber CO₂ en cargas molares de 0–3 mmol g_{gas}⁻¹ [18].

En el caso de las membranas de separación, éstas basan su funcionamiento en la permeabilidad de una membrana que retiene o facilita el paso de los fluidos dependiendo de su concentración, presión parcial o potencial eléctrico, lo que provoca su segregación de la corriente de salida de un proceso industrial [19]. Por su parte, la destilación criogénica es una tecnología que evita las emisiones de CO₂ en los procesos de combustión mediante un sistema de

refrigeración acoplado a un condensador, que opera en un intervalo de temperaturas bajas (comúnmente entre -190 y -170 °C) [20]. De esta forma, las diferencias en los puntos de condensación de los gases posibilitan su separación. En el caso específico del CO_2 , cuyo punto de condensación es de -78.5 °C, es esta diferencia la que permite su separación del metano (CH_4 ; -161.5°C) en la producción del biogás [21]. También, es posible aprovechar los mecanismos fotosintéticos de organismos vegetales para la conversión de dióxido de Carbono a través de éstos, en presencia de luz solar. Este proceso se conoce como fijación biológica, y puede mejorarse mediante la recirculación del Oxígeno y el CO_2 al sistema [22-23]. Las ventajas y desventajas de las tecnologías anteriormente mencionadas se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Comparación entre tecnologías comunes de mitigación de CO₂.

Tecnología de mitigación	Ventajas	Desventajas
Quimisorción y Fisorción [24].	Alta capacidad de sorción y alta eficiencia de eliminación para compuestos específicos; operación en condiciones normales.	Sólo para usos específicos; Baja desorción de compuestos ligeros; Deterioro; Reemplazo necesario de filtros; Postratamiento del adsorbente; Alta caída de presión.
Membranas de separación [25-27]	Alta fuerza de separación; Configuración y operación simple; Compactibilidad, peso ligero y fácil movilidad; Bajo requerimiento energético;	Alto grado de selectividad y a alta presión ($P \geq 4$ bar) necesarias.
Destilación criogénica [28-30]	Adecuado para altas concentraciones de CO ₂ sin necesidad de aditivos.	Requiere de pasos previos; Alto costo capital; Alta energía requerida; Requiere purificación previa.
Fijación biológica [31-34]	Operación sencilla a temperatura y presión ambiente	Altos requerimientos energéticos que no pueden satisfacer la demanda industrial.

En el contexto de las emisiones generadas por plantas de generación de energía (que es la visión de la aplicación en esta investigación), la quimisorción utilizando monoetanolamina (MEA) es la tecnología más utilizada, dado que este solvente presenta una alta afinidad por el CO₂ [31]. La posibilidad de la quimisorción, de ser utilizada en condiciones de operación normales, podría hacerla ideal para ser implementada en una gran cantidad de procesos industriales para la captura de CO₂. Por otro lado, la fijación biológica de CO₂ es la tecnología de mitigación con más áreas de oportunidad, dado que todavía requiere ajustes de diseño que permitan que ésta pueda ser apta para procesos industriales [32]. No obstante, los principios del funcionamiento de ambas tecnologías comparten características con una alternativa prometedora para la mitigación eficiente de CO₂: la fotocatalisis heterogénea.

1.2 Reducción fotocatalítica de CO₂

Similar a la fotosíntesis natural presente en la fijación biológica de CO₂, la fotocatalisis se basa en la conversión de CO₂ hacia productos de valor agregado o combustibles renovables de base solar, por lo que comúnmente es conocida como “fotosíntesis artificial” [35]; sin embargo, sus fundamentos difieren considerablemente. Mientras que la fotosíntesis natural se lleva a cabo a través de mecanismos complejos que dan lugar a la obtención de compuestos orgánicos

de valor energético [36], el mecanismo esencial de la fotocatalisis es la excitación de un material semiconductor para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción que den lugar a la obtención de combustibles alternativos de cadena corta [37]. Para ello, el CO₂ debe adsorberse en la superficie de dicho material (denominado como fotocatalizador) mediante sorción física o química, ya que la afinidad química es un factor de importancia en este proceso.

El mecanismo de reacción de la reducción fotocatalítica del CO₂ comienza de la siguiente manera (**Figura 1**): el fotocatalizador es excitado por una energía externa (idealmente, luz solar) de igual o mayor magnitud que la diferencia entre sus bandas de energía de valencia (BV) y de conducción (BC), lo que se denomina en inglés como *bandgap*. Posteriormente, dicha excitación promueve la transferencia de electrones de la BV hasta la BC, generando simultáneamente huecos cargados positivamente capaces de llevar a cabo reacciones de oxidación con el medio de reacción para producir especies reductoras que interactúen en el proceso. Es común el uso de agua como medio precursor de iones hidrógeno (H⁺) debido a su disponibilidad natural y bajo costo.

Los electrones fotogenerados pueden actuar de dos formas posibles [37]:
(i) pueden interactuar directamente con el CO₂ adsorbido, formando radicales •CO₂⁻, dando lugar a la conversión de esta especie hacia diferentes combustibles

alternativos (dependiendo de la cantidad de electrones y iones H^+ , como se expondrá en la siguiente sección); o (ii) los electrones interactuarían con compuestos formados a partir de la previa reacción de CO_2 con H_2O (comúnmente, H_2CO_3), desencadenando una variedad de mecanismos de reacción que llevarían a diferentes productos.

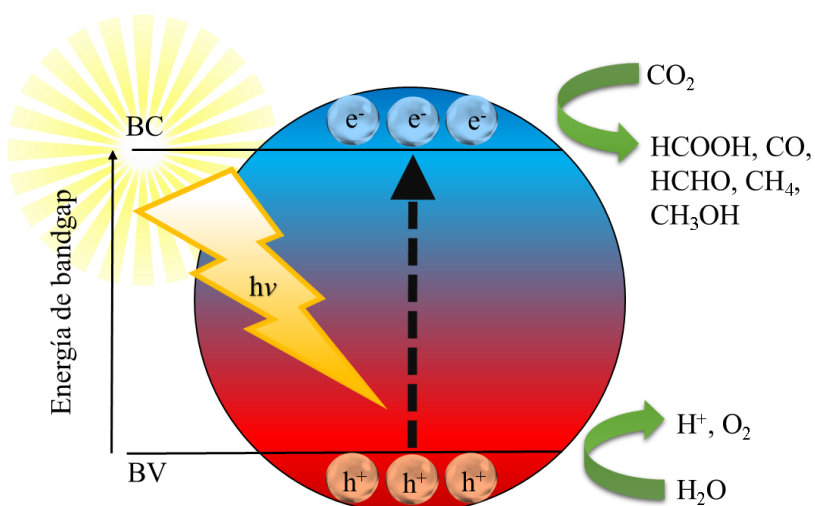


Figura 1. Diagrama del mecanismo de reacción de la fotocatalisis. Adaptado de [38].

1.3 Generalidades del proceso de reducción fotocatalítica de CO_2

Hay diversas características que hacen de la reducción fotocatalítica de CO_2 una opción atractiva. Entre éstas, se encuentran las prometedoras eficiencias obtenidas con esta reacción, la simplicidad de sus procedimientos y

sus bajos costos de producción [39]. Además, este proceso puede tomar lugar en condiciones normales de temperatura (25 °C) y presión (1 atm) [40], lo que lo hace conveniente para su escalamiento industrial al minimizar costos de operación.

Como se mencionó anteriormente, el mayor beneficio del uso de esta tecnología se encuentra en el hecho de que posibilita la obtención de combustibles alternativos de cadena corta que, además, son de origen sustentable y tienen un alto valor en el mercado. Cabe destacar que la infraestructura actual de la industria energética es compatible con la integración de reactores fotocatalíticos que aprovechen sus emisiones, lo que propicia el uso de estos productos de valor agregado. Entre estos combustibles se encuentran el ácido fórmico (HCOOH), el monóxido de Carbono (CO), el formaldehído (HCHO), el metanol (CH₃OH), el metano (CH₄), y el etanol (C₂H₅OH), entre otros [41]. La obtención de cada uno a partir de la reducción del CO₂ dependerá del número de electrones y protones participantes, así como de los potenciales de reducción (E^0_{redox}) necesarios para cada reacción, como se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Reacciones posibles y su potencial requerido en la fotoreducción de CO₂.

Reacción	E⁰_{Redox} [42]	Ec.
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61 V	[1]
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.53 V	[2]
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.48 V	[3]
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38 V	[4]
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24 V	[5]

De estos productos, el que requiere un menor potencial termodinámico para su formación es el CH₄; sin embargo, hay diversos factores que también influyen en la producción de determinado combustible solar, como la cantidad de electrones que se requieren para su producción. Entre estos factores, destacan los siguientes:

- **La energía de fotoexcitación.** La energía y la densidad de los fotones afectan en gran medida la distribución de los electrones fotoexcitados, lo que resulta en diferentes mecanismos y velocidades de reacción. Se ha demostrado que una fuerte interacción luz-materia, una mayor energía de fotones y una intensidad alta de luz favorecen la generación de un mayor número del par electrón-hueco durante la fotocatalisis [43].

- **La estructura de bandas de los catalizadores.** La regulación (ingeniería) de la estructura de bandas de los fotocatalizadores puede generar diferentes potenciales de reducción de electrones, controlando eficientemente la selectividad del producto generado. Para ello, el dopaje es una de las formas más sencillas y eficaces de cambiar la estructura de banda de los fotocatalizadores; así como el uso de heterouniones, con las cuales es posible aprovechar los potenciales de reducción de dos fotocatalizadores interpuestos [44].

- **Los productos intermediarios.** Una interacción débil de los subproductos con el catalizador resultará en una desorción y liberación más fácil de la superficie de los fotocatalizadores. Mediante la no-intervención de los subproductos, la selectividad del producto podría ser modificada. Por ejemplo, una débil adsorción física entre el CO y el Carbono promueve su desorción y mejora la selectividad hacia CO. Por otro lado, una fuerte quimisorción entre los grupos que contienen CO y N en el Carbono puede promover la reducción fotocatalítica de CO₂ a CH₄. Se ha reportado, además, que el grafeno puede estabilizar radicales intermediarios (CH₃[•]) y restringir el acoplamiento de CH₃[•] con protones y electrones para generar CH₄, ya que la selectividad del producto se puede ajustar con una mejor estabilización de los productos intermediarios en las terminaciones catiónicas de la superficie de catalizadores con suficiente movilidad de cargas [45-48].

- **Los sitios activos.** El diseño y la regulación de los sitios activos reactivos también es eficaz para el control de la selectividad del producto, ya que permite la supresión de reacciones inversas y competitivas (como la reducción de H₂O). Por ejemplo, se ha reportado que el uso de capas de compuestos complejos, como Cr₂(OH)_{2m}(CO₃)_(3-m)•xH₂O puede permitir el control de especies que ocupan los sitios activos [49]. Para ello, dichos compuestos deben permitir el paso de las especies deseadas a través de sus poros. Asimismo, la selectividad en la fotoreducción de CO₂ se puede modular a través del diseño de materiales con sitios activos de alta alcalinidad [50], lo que promueve una mayor interacción con el CO₂, que es un compuesto de naturaleza ácida.
- **La separación de cargas fotogeneradas.** La densidad de electrones fotogenerados en la superficie de los fotocatalizadores puede influir dinámicamente en la tasa de reacciones catalíticas superficiales y, por lo tanto, afectar la selectividad del producto de la reacción general. Esta densidad depende de la eficiencia de separación de los electrones y los huecos fotogenerados en los fotocatalizadores. Esto se puede modular con la adición de metales como co-catalizadores, el uso de heterouniones con otros óxidos semiconductores, el ajuste de la movilidad intrínseca del portador de carga y la construcción de un campo eléctrico interno [51-54].

- **La adsorción y activación de reactantes.** Durante las reacciones fotocatalíticas de reducción de CO_2 , el H_2O y el CO_2 son las dos únicas moléculas reactantes. Las propiedades de adsorción y activación de estos en la superficie del fotocatalizador afectan en gran medida a la actividad y a la selectividad del producto. Algunas de las estrategias para modificar esta característica en el fotocatalizador son: la adición de hidróxido alcalino u óxido metálico alcalinotérreo [55], el recubrimiento del fotocatalizador con grafeno [56] y la decoración de las fases superficiales expuestas por co-catalizadores de metales nobles y óxidos simples [57]. En dichos trabajos se ha reportado que la modificación de la propiedad de adsorción de CO_2 en la superficie de los co-catalizadores se lleva cabo por la creación de defectos y vacancias en los fotocatalizadores.
- **Estabilidad de los fotocatalizadores.** Es de gran importancia en la fotocatalisis la estabilidad del fotocatalizador en un amplio intervalo de temperaturas y humedad, a las cuales se encuentran sometidos los efluentes de CO_2 emanantes de las industrias y el transporte. La estabilidad del material disminuiría también la necesidad de realizar un mantenimiento constante en el sistema. Para ello, se ha demostrado que es posible aumentar la estabilidad de un material fotocatalizador al soportarlo en materiales de alta resistencia al envenenamiento y con altas

áreas superficiales, como sílices [58], zeolitas [59], alúmina [60] o soportes metal-orgánicos (MOF) [61].

- **Absorción de luz.** Es deseable que la fuente de luz sea solar, dado que una fuente artificial implicaría una elevación en los costos del proceso y limitaría su uso a sólo algunas aplicaciones. La absorción en luz visible puede modificarse de forma sencilla realizando dopaje [52] y recubrimientos con materiales que absorben en dicho espectro [42].
- **Disponibilidad.** Otro aspecto de importancia es que los reactivos utilizados cuenten con disponibilidad para obtenerse dentro del país, dado que los altos costos podrían evitar que la tecnología sea escalable a nivel industrial. En estas condiciones, se posibilitaría el diseño de sistemas de reacción escalables, para lo cual es importante utilizar fotocatalizadores que destaquen en los parámetros anteriormente mencionados.

1.4 Fotocatalizadores con rendimientos destacados

Los primeros materiales utilizados para la fotoreducción de CO₂ reportados en 1979 por Inoue et al., fueron dióxido de Titanio (TiO₂), trióxido de

Tungsteno (WO_3), óxido de Zinc (ZnO), sulfuro de Cadmio (CdS), fosfuro de Galio (GaP) y carburo de Silicio (SiC), activados con lámparas heterocromáticas de Xenón (Xe) y Mercurio (Hg) [62]. Los resultados reportados por Inoue y colaboradores fueron prometedores para generar alcoholes de cadena corta ($3\text{-}76 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CH_3OH), lo que favoreció que otros grupos de investigación continuaran explorando su uso para la fotoreducción de CO_2 [63]. No obstante, de todos los semiconductores, el TiO_2 ha sido el más usado, debido a su alta actividad fotocatalítica, estabilidad e inercia a la corrosión química [64]. Además, se ha explorado el uso de otros óxidos simples, como el óxido de Cobre (CuO) para la producción de CH_3OH ($175 \mu\text{mol g}^{-1}$) [65] y CH_4 ($56 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) [66], así como el MgO , ZnO , ZrO_2 y CeO_2 para la generación de CO ($<5 \mu\text{mol g}^{-1}$) [67-69].

De manera alternativa, otras familias de materiales han sido estudiadas para la fotoreducción de CO_2 con el objetivo de desarrollar nuevos y mejores materiales con altas eficiencias en este proceso. Por ejemplo: esquelitas (AMoO_4 ; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [70], túneles rectangulares ($\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$) [71-72], hidróxidos dobles laminares ($[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2](\text{A}^{m-})_{xm^{-1}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Co}$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}$; $\text{A}=\text{CO}_3^{2-}$) [73] y perovskitas simples (ABO_3 , $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, $\text{B}=\text{Na}, \text{Ta}, \text{Nb}$) [74], que han permitido la obtención de combustibles alternativos en la reducción de CO_2 , como se muestra en la **Tabla 3**. En estos trabajos, los materiales con estructura tipo perovskita se han destacado (por ejemplo, el SrTiO_3 [74] y NaNbO_3 [75]), ya que han demostrado características altamente prometedoras para ser usadas en

la fotoreducción de CO_2 , entre las cuales se encuentran: (i) fácil síntesis, (ii) la capacidad de modular sus estructuras cristalinas y bandas de energía mediante la incorporación de aniones o cationes de diferentes familias y (iii) sus potenciales de reducción suficientemente negativos para generar combustibles de base solar, así como (iv) una eficiente transferencia de cargas debido a la creación de campos eléctricos internos.

Entre estas perovskitas, el NaTaO_3 logró convertir el CO_2 a CO ($352 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) bajo irradiación visible utilizando plata (Ag) como co-catalizador y NaHCO_3 como agente de sacrificio [76]. Por otro lado, el titanato de Estroncio (SrTiO_3) en heterounión con Oro (Au) y Rodio (Rh) redujo el CO_2 a CO ($369 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), lo que se asoció con la captación de electrones fotogenerados por parte del Rh , además de la sensibilización del fotocatalizador debido a la transición de bandas de Au [77]. Asimismo, el LaCoO_3 dopado con Carbono generó concentraciones destacadas de HCOOH bajo luz visible y ultravioleta ($95 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$), causado por su absorción mejorada de luz visible [78]. También, con el uso de películas NaNbO_3 depositadas sobre sustratos alcalinos y de acero inoxidable se obtuvieron concentraciones de hasta $5400 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de HCOOH , provocado por una mayor absorción de luz, una transferencia de cargas más eficiente y una mayor cantidad de sitios activos [75].

Tabla 3. Ejemplos de materiales fotocatalizadores alternativos explorados en la fotoreducción de CO₂.

Material	Producción ($\mu\text{mol h}^{-1}$)	Producto	Co- catalizador	Irradiación	Observaciones	Ref.
CaMoO ₄	90	CH ₃ OH	Ninguno	Luz UV (254 nm; 4400 $\mu\text{W cm}^{-2}$);	Películas depositadas por <i>ink jet printing</i> ; Reactor tipo batch en condiciones de T = 25°C y P = 2 psi; sin agentes de sacrificio.	[70]
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	11	HCOOH	Ninguno	Luz UV-Vis (254 nm, 4400 mW/cm ²)	Películas depositadas sobre placas de titanio por método hidrotermal; Reactor tipo batch; sin agentes de sacrificio.	[71]
C-LaCoO ₃	19	HCOOH	Ninguno	3 lámparas de 125W	Dopaje con Carbono; reactor enchaquetado con sistema cerrado de	[78]

TABLA 3 (continúa)

				(Hg 365 nm, CO ₂ y una solución de Na ₂ CO ₃ (0.01 M); Ga-I 425 nm, Xe de luz visible y UV)		
Sr-NaTaO ₃	176	CO	Ag (2%)	Lámpara de 400 W Hg Luz UV-Vis	Dopaje con Sr; reacción en solución 0.1 M de NaHCO ₃	[76]
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	2.5	CH ₂ O	Cu _x O (x = 1, 2)	(254 nm, 4400 mW/cm ⁻²).	Reactor tipo batch; 100 mg de material; P = 2 psi.	[72]
[CoAl(OH) ₂] ³⁺ (CO ₃ ²⁻) _n ·nH ₂ O	0.1	CO	20% de TiO ₂ (P-25).	Luz UV-Vis (300 W Xe).	Reactor tipo batch; 50 mg de muestra;	[73]

TABLA 3 (continúa)

Diferentes						
SrTiO ₃	28	CO	porcentajes en peso de Au y Rh (1.0%, 1.5%, 0.25% y 0.5%).	Luz visible ($\lambda > 400$ nm).	Material en polvo (75 mg de muestra); P = 70 kPa; 5 h de reacción	[77]
NaNbO ₃	54	HCOOH	Ninguno	Luz UVA Hg (4400 μ W cm ⁻²).	Reactor tipo batch; Sustratos de vidrio, acero inoxidable y sustratos alcalinos activados.	[75]

1.5 Materiales con estructura tipo perovskita

Los materiales con estructura tipo perovskita son compuestos que comúnmente cristalizan en una estructura ortorrómbica, romboédrica o cúbica similar al mineral natural homónimo [79]. Éstas tienen una fórmula general de ABX_3 . Los cationes del sitio A pueden ser orgánicos o inorgánicos (FA^+ , MA^+ , Sr^{2+} , Na^+ , etc.) y poseen un radio iónico mayor al del catión del sitio B, que usualmente se compone de Pb^{2+} , Ti^{4+} , W^{6+} , etc.; mientras que el sitio X de la estructura puede componerse de haluros (I^- , Br^- , Cl^- o F^-) o el ion óxido (O^{2-}). En la naturaleza, las perovskitas comúnmente se forman en estructuras de óxidos, pero siendo sintetizadas artificialmente pueden dar lugar a una gran cantidad de estructuras con una vasta variedad de elementos, lo que trae como consecuencia la distorsión de la red cúbica original a simetrías disminuidas, como ortorrómbicas, hexagonales, triclinicas, monoclinicas, entre otras [80, 81]. Dichos materiales poseen una amplia variedad de factores de tolerancia de Goldschmidt (denotados como t), que son un indicador de la estabilidad en la estructura cristalina de las perovskitas [82]. En este sentido, diferentes factores de tolerancia posibilitan la síntesis de diferentes estructuras; por ejemplo, un intervalo de $0.81 < t < 1.11$ tiene como resultado la obtención de una estructura cúbica estable. Si este valor es menor, se favorece la formación de otras estructuras, como tetragonal u

ortorrómbica. Asimismo, si $t > 1.0$, la estructura favorecida es hexagonal. Tomando esto en consideración, hay una extensa cantidad de configuraciones que pueden ser obtenidas, y ésta se incrementa si se utiliza más de un catión para cada sitio, como es el caso de las perovskitas dobles de fórmula general $(AA')(BB')X_6$ [83]. En este contexto, resulta de utilidad la clasificación de las perovskitas con base en los cationes y aniones que las conforman, por lo que en la bibliografía se ha propuesto su categorización como perovskitas de: (i) óxidos metálicos (MOP), (ii) haluros metálicos (MHP), (iii) hidruros metálicos, e (iv) hidróxidos metálicos, cuyas estructuras se muestran en la **Figura 2**.

La forma más común en la que se sintetizan las perovskitas de hidruros metálicos es con la presencia de Boro en su estructura para brindarles estabilidad térmica [84], lo que genera una subclasificación conocida como “borohidruros metálicos”. Para el caso de las MOP y las MHP, sus subcategorías serán exploradas en los siguientes subcapítulos.

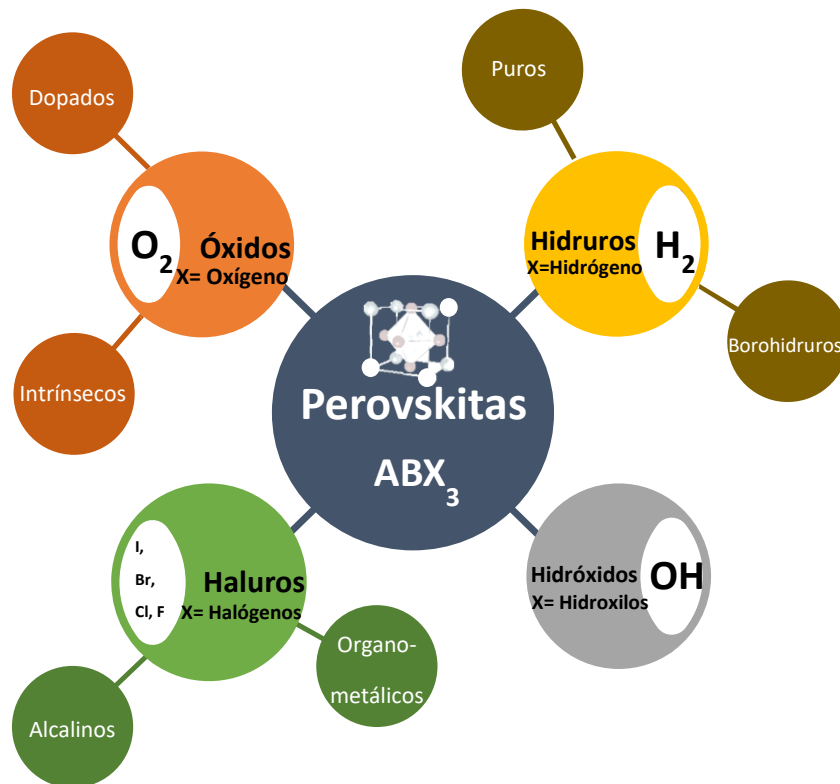


Figura 2. Clasificación de las perovskitas con base en su estructura. Adaptado de [85].

Existe evidencia que sugiere que la amplia variedad de estructuras posibles del tipo perovskita permite la obtención de una serie de propiedades físicas (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.) marcadamente amplia en estos materiales [86], especialmente a través de la modificación del catión del sitio B, cuyos electrones del orbital *d* tienen una marcada influencia sobre estas propiedades [87]. Entre las propiedades que pueden ser modificadas con la alteración de la estructura de las perovskitas, destacan la estructura electrónica

y el momento dipolar, debido a que afectan la generación y transporte de electrones y huecos durante el proceso fotocatalítico [88]. Por ello, recientemente se ha explorado el uso de materiales con estructura de perovskita en la fotoreducción de CO₂ [89], que se ve beneficiada por los potenciales de bandas de energía (BV y BC) de estos materiales, cuyos valores generalmente son adecuados para llevar a cabo reacciones de reducción-oxidación de diversos compuestos [90, 91]. De la clasificación mostrada anteriormente (**Figura 2**), aquellos materiales que han mostrado dichas características aplicables a la fotoreducción de dióxido de Carbono son los MOP y las MHP, cuyas propiedades se discuten a continuación.

1.5.1 Perovskitas de óxidos metálicos (MOP)

En la estructura ABX₃ de las perovskitas, si el sitio X está ocupado por O²⁻, se dará lugar a la obtención de perovskitas de óxidos metálicos mientras que los valores de los estados de oxidación en los cationes sean: A (1+, 2+, 3+) y B (3+, 4+, 5+). Cuando estos materiales cristalizan de manera laminar, las interacciones débiles entre capas promueven la sustitución iónica, lo que puede otorgarles una alta área superficial, un amplio espectro de luz absorbida y buenas propiedades de transporte de carga para la fotocatalisis [92]. No obstante, la mayoría de las perovskitas de óxidos metálicos poseen un bajo potencial de BC [93], por lo que

no son capaces de llevar a cabo algunos de los principales mecanismos para la fotoreducción de CO₂. A pesar de esta desventaja, hay muchas perovskitas de óxidos metálicos con rendimientos favorables para la reducción fotocatalítica de CO₂ tales como SrTiO₃ (369 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO) [77], NaTaO₃ (352 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO) [76], Bi₂WO₆ (75 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CH₃OH) [94], LaCoO₃ (95 μmol g⁻¹ h⁻¹ de HCOOH) [78], NaNbO₃ (5400 μmol g⁻¹ h⁻¹ de HCOOH) [75], entre otros.

1.5.2 Perovskitas de haluros metálicos (MHP).

Para las perovskitas de haluros metálicos, la formación estructural ideal es la red cúbica característica de las perovskitas, con el posicionamiento del catión del sitio B en el centro de un octaedro que resulta de su coordinación con seis aniones X para formar iones [BX₆]⁴⁻, mientras que el catión A ocupa su sitio en los vértices [95]. Hay diversas formas en que los haluros metálicos pueden componer estructuras tipo perovskita. Por ejemplo, en el uso de metales pesados como cationes del sitio B, es común la obtención de estructuras distorsionadas del tipo tetragonal u ortorrómbica, como se mencionó previamente [82]. También, la sustitución del catión B por dos de valencias distintas da lugar a configuraciones tipo A₂BB'X₆ [96] (conocidas como "perovskitas dobles", como se explorará más adelante). Dicha sustitución del catión del sitio B por cationes heterovalentes puede llevarse a cabo con metales trivalentes, dando como

resultado una estequiometría $A_3B_2X_9$, que comúnmente forma estructuras laminares (conocidas como perovskitas 2D) con la presencia de vacancias en el sitio B [97]. También, es posible la remoción del catión del sitio A con el uso de Flúor (F) como anión en la estructura cúbica de perovskita, formando la estequiometría BF_3 con vacancias en dicho sitio [98]. No obstante, la estructura más comúnmente sintetizada en perovskitas de haluros metálicos es la de estequiometría ABX_3 , que puede presentar cierta inclinación adicional (en comparación a las MOP) debido al cambio en el anión X. A pesar de ello, la obtención de perovskitas de haluros metálicos con estructuras cúbicas estables es teóricamente factible cuando el catión Pb^{2+} ocupa el sitio B [99].

En las perovskitas de haluros metálicos que cuentan con características favorables para fotocatalisis se han obtenido altos rendimientos de producción de combustibles de base solar a partir de la fotoreducción de CO_2 , algunos de los cuales se resumen en la **Tabla 4**. Por otro lado, de las perovskitas reportadas hasta ahora en la bibliografía (**Tabla 4**), el bromuro de Plomo y Cesio ($CsPbBr_3$) ha generado el rendimiento más alto reportado para la producción de CO y CH_4 ($431 \mu mol g^{-1} h^{-1}$) de esta familia de materiales [100], demostrando su potencial para esta aplicación, como se expondrá en los siguientes capítulos.

Tabla 4. Uso de perovskitas de CsPbBr₃ en la reducción fotocatalítica de CO₂.

Perovskita	Producto	Eficiencia ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Condiciones de reacción	Ref.
CsPbBr ₃	CO+CH ₄	431	Co-catalizador de Ni(tpy); iluminación a 100 mW cm ⁻² ; $\lambda > 400$ nm; reacción llevada a cabo a 25 °C durante 4 h en solución de etilacetato y agua.	[100]
CsPbBr ₃	CO	149	Co-catalizador de g-C ₃ N ₄ ; condiciones acuosas (mezcla de acetonitrilo y agua o acetato de etilo y agua); $\lambda > 400$ nm	[101]
CsPbBr ₃	CO+CH ₄	50	Co-catalizador de Bi ₂ WO ₆ ; 100 mW cm ⁻² ($\lambda > 400$ nm, 25 °C)	[102]
CsPbBr ₃	CO+CH ₄	99	Co-catalizador de óxido de grafeno (GO); lámpara 100 W Xe con un filtro AM 1.5G; reacción llevada a cabo en etilacetato	[103]

TABLA 4 (Continúa)

CsPbBr ₃	CO+CH ₄	24	Fulereo como co-catalizador; acetonitrilo como medio de reacción (0.3% de agua). Lámpara de Xe (300 W) con filtro de luz (420 nm); intensidad de luz de 150 mW cm ⁻²	[104]
CsPbBr ₃	CO+CH ₄	167	poli(3-hexiltiofeno-2,5-diol) como co-catalizador; acetonitrilo como medio de reacción (0.3% de agua). Lámpara de Xe (300 W) con filtro de luz (420 nm)	[105]

1.6 Perovskitas de haluro de Plomo (LHP)

La configuración más estable y, por ende, más comúnmente utilizada en las perovskitas de haluro metálico es el uso de Plomo en el sitio B en la estructura ABX_3 , teniendo como resultado que la fórmula general de las LHP sea $APbX_3$; donde $A = MA^+, FA^+, NH_4^+, Sr^{3+}, K^+, Ca^{2+}$, etc.; y $X = I, Br, Cl$ o F [80, 106-108]. Es preferible el uso de cationes inorgánicos, ya que son relativamente más estables [109]. Dentro de las LHP, las perovskitas $CsPbBr_3$ cuentan con un desempeño para la fotorreducción de CO_2 , especialmente alto, como se expuso anteriormente (**Tabla 4**). El rendimiento más alto reportado hasta la fecha para una perovskita de haluro metálico fue reportado por Chen et al., quienes lograron generar $431 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO y CH_4 mediante la incorporación de $CsPbBr_3$ con el complejo metálico $Ni(\text{tpy})$ ($\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpiridina}$) en una heterounión, resultado que se asoció con una eficiente transferencia de las cargas fotogeneradas de este sistema. También, es importante destacar que esta perovskita presentó una buena estabilidad, ya que sólo perdió 15% de su producción de CO y CH_4 en 4 ciclos de evaluación [100]. Además de ello, se han logrado rendimientos prometedores ($149 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ disminuyendo 10% en 3 ciclos) para la producción de CO por medio de la incorporación de puntos cuánticos de $CsPbBr_3$ en nitruro de Carbono gráfico ($g\text{-}C_3N_4$) [101] y con Bi_2WO_6 ($50 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO y CH_4 ; con buena estabilidad en 4 ciclos) [102], así como en el crecimiento de nanocristales de $CsPbBr_3$ en carburos, nitruros y

carbonitruros ($27 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CH_4) [108]. También, mediante el uso de óxido de grafeno (GO) como co-catalizador, se ha logrado obtener una producción destacada ($99 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) de CO y CH_4 [103]. Por ello, recientemente, el uso de esta familia de perovskitas ha sido utilizada en el área de la fotocatalisis.

1.7 Perovskitas de haluro libres de Plomo (LFHP)

A pesar de la prometedora actividad en la fotoreducción de CO_2 de las LHP, la presencia de Plomo en su estructura conlleva problemas de toxicidad en el medio ambiente, por lo que se han realizado diversos esfuerzos con el fin de reemplazar este metal sin sacrificar su buen desempeño, desarrollando perovskitas de haluro libres de Plomo (LFHP). Entre estos esfuerzos, se encuentra el de alterar la periodicidad del arreglo cristalino de estos materiales mediante la modificación de sus capas, con el objetivo de optimizar sus propiedades ópticas [110]. Asimismo, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis utilizando diversos reactantes, solventes y ligandos que permitan obtener las propiedades ópticas deseadas en los materiales; además de una alta estabilidad ambiental [111]. Por ello, se ha empleado una amplia variedad de elementos para formar distintas estructuras de perovskitas, como se expone en la **Figura 3**. Entre éstos, destacan los metales de transición (como Pd [112] o Cd [113]) y los calcogenuros (Zr, Hf [114], La [115] y Te [116]). No obstante, existe

un gran potencial en la sustitución del Pb por los metales del grupo 14, como el Estaño (Sn) y Germanio (Ge), debido a la semejanza en sus radios iónicos [89], que provoca que la estructura cristalina casi no se vea perturbada por la sustitución de este metal. Aunada a esta característica, la coordinación y balance de cargas en Sn y Ge hacen posible esta sustitución [117]; pero las perovskitas que contienen el metal Sn^{II} tienen la posibilidad de oxidarse de Sn²⁺ y Ge²⁺ a Sn⁴⁺ y Ge⁴⁺, causando problemas de inestabilidad y toxicidad [118]. Por su parte, como se discutió anteriormente, el reemplazo por cationes mixtos o trivalentes permite formar estructuras de perovskitas libres de Plomo de estequiometría A₂B⁺B³⁺X₆ o A₃B₂X₉. Comúnmente denominadas como “perovskitas dobles”, los materiales de estructura A₂B⁺B³⁺X₆ han sido sintetizados con anterioridad para la fotoreducción de CO₂ [110], generando hasta 8 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO con el compuesto Cs₂AgBiBr₆. En el caso de las perovskitas A₃B₂X₉, sus módulos cristalinos pueden poseer valores de periodicidad de 0 (bloques), 1 (cadenas) y 2 (láminas) [119], lo que les confiere la capacidad de formar diversas estructuras y abre la posibilidad de obtener características distintas a las perovskitas convencionales para la fotoreducción de CO₂, especialmente con el uso de bismuto.

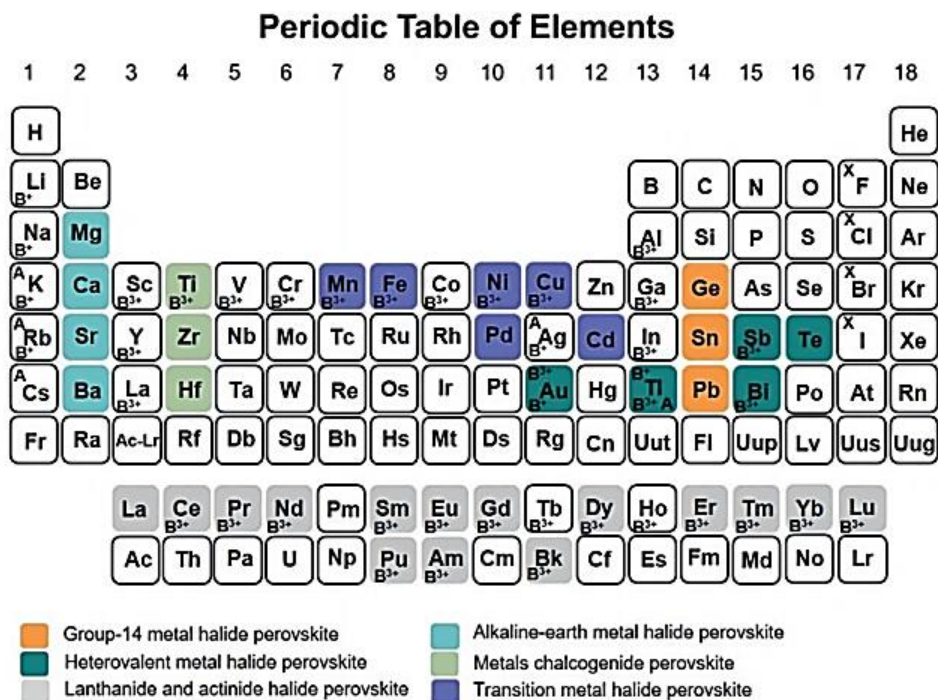
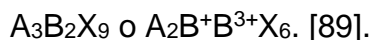


Figura 3. Elementos capaces de formar perovskitas en una estructura ABX_3 ,



1.8 Materiales con estructura tipo perovskitas con fórmula $A_3Bi_2X_9$ (A = Cs, K; X = I, Br, Cl)

Entre los materiales de la familia de perovskitas de haluros metálicos de estructura $A_3Bi_2X_9$, los resultados obtenidos con el uso del catión Cs^+ (particularmente, en el compuesto $Cs_3Bi_2I_9$) han destacado, dado que han

mostrado baja toxicidad, estabilidad en el aire y su fácil síntesis [120]. La estructura cristalina del perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ está compuesta de cúmulos duales de octaedros $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$ rodeados por cationes Cs^+ , lo que lo hace cristalizar en una red hexagonal en el grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [121] (**Figura 4**). Los iones de cesio se posicionan entre los iones $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$ para crear un empaquetamiento hexagonal, en la cual cada capa tiene tres átomos de Yodo por cada átomo de Cesio.

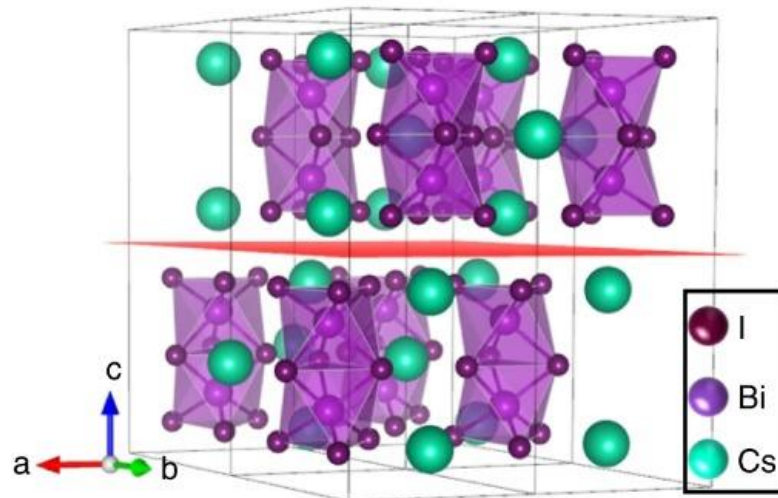


Figura 4. Estructura cristalina de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [122].

Es posible que la estructura poco convencional obtenida con la síntesis de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ le otorgue características únicas que, a su vez, le permitan conservar las cualidades de las perovskitas de estructura cúbica, ya que este material posee

propiedades fotocatalíticas adecuadas para la degradación de compuestos orgánicos y tiene potencial para ser usado como catalizador en la fotoreducción del CO₂; a su vez, debido a los potenciales de sus bandas de valencia (1.6 eV) y conducción (-0.7 eV), así como a su “band gap” estrecho (~2 eV) [123]. Por ello, se ha explorado su uso en heterounión con óxido de Cerio (CeO₂) en medio gaseoso bajo irradiación visible, generando 20 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO y CH₄ [124]. Además, en heterounión con Bi₂WO₆ se logró producir 7 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO bajo las mismas condiciones de reacción [125].

Sin embargo, incluso con el potencial que yace al usar Cs₃Bi₂I₉ en la reacción de fotoreducción de CO₂, el uso de este material podría conllevar un alto impacto ambiental por la presencia de Cesio en su estructura. Por ello, en la sustitución de perovskitas de haluro de Plomo de alta toxicidad, el diseño de materiales de estructura similar a Cs₃Bi₂I₉ podría brindar resultados favorables en ambos sentidos: la obtención de propiedades beneficiosas para fotocatalisis y la conservación de bajos impactos ambientales. En este contexto, la sustitución de cationes de Cesio (Cs⁺) por otros más pequeños, como el Potasio (K⁺) en materiales con estructura tipo perovskita podría aumentar su estabilidad térmica y mejorar propiedades ópticas en LFHP [126]. El Potasio es un elemento abundante, de bajo costo y de baja toxicidad, por lo que el uso de este elemento podría hacer posible la obtención de una LFHP prometedora para fotocatalisis.

Para el caso de la familia de materiales $K_3Bi_2X_9$ ($X= I, Br, Cl$), la perovskita $K_3Bi_2I_9$ es el único de estos materiales cuya información cristalográfica se ha reportado anteriormente en la bibliografía [126], y su estructura se muestra en la **Figura 5**. Ésta posee una red monoclinica con el grupo espacial $P2_{1/n}$, y cristaliza en una forma laminar 2D estratificada [119], la cual se caracteriza por poseer tres capas cristalográficamente diferentes de potasio, dos capas de Bismuto y nueve capas de Yodo. Su estructura se compone de cavidades hexagonales de seis octaedros de Bi_6 corrugados que comparten las esquinas del arreglo cristalino dentro de cada capa (**Figura 5a**), dentro de la cual existen defectos volumétricos ocasionados por vacancias (**Figura 5b**), como se mencionó en capítulos anteriores [121]. La familia $K_3Bi_2X_9$ ha sido muy poco abordada en la bibliografía, ya que sólo pocos estudios han estudiado la estructura y las características optoelectrónicas de $K_3Bi_2I_9$ en forma de película delgada, aplicadas en celdas solares [118, 119, 127]. Por ello, en este trabajo se propuso investigar las correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas de materiales con estructura perovskitas de la familia $K_3Bi_2X_9$ y su actividad en la fotoreducción de CO_2 , teniendo como referencia a la perovskita mayormente estudiada $Cs_3Bi_2I_9$, cuya actividad para la producción de combustibles alternativos en fase líquida fue estudiada por primera vez en este estudio. Esto se realizó con el objetivo de optimizar las propiedades fotocatalíticas de estos materiales poseedores de un gran potencial para esta aplicación.

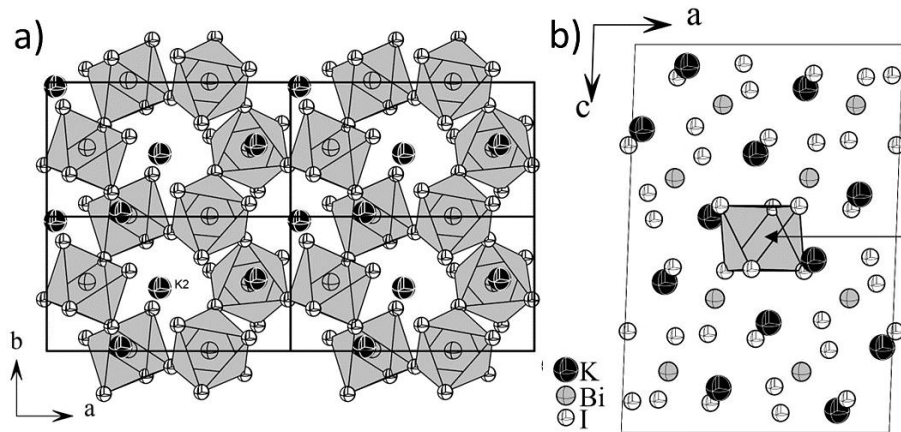


Figura 5. (a) Plano (001) en la estructura cristalina de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ y (b) arreglo de las capas más densamente empaquetadas en el $K_3Bi_2I_9$ a lo largo de este plano. El área sombreada y marcada de (b) resalta la ausencia de un octaedro dentro de la estructura. Tomada de [121].

1.9 Estabilidad de las perovskitas de haluros metálicos

De acuerdo con reportes recientes, las perovskitas de haluros con fórmula ABX_3 (A= cationes orgánicos e inorgánicos) y sus derivados pueden presentar baja estabilidad ante diversos factores ambientales como la humedad, la luz, el Oxígeno, y la temperatura, entre otros [128].

Por lo anterior, es muy importante asegurar la estabilidad de los materiales a largo plazo, para la implementación de sistemas fotocatalíticos de perovskitas en procesos a mayores escalas. Para ello, se han desarrollado múltiples soluciones dirigidas hacia el mejoramiento del diseño estructural del material [129] o la recristalización de dicha estructura [130], la modificación de su superficie mediante pasivación [131], la ingeniería de heterouniones con diversos materiales de mayor estabilidad [132], o el encapsulamiento utilizando recubrimientos poliméricos [133], soportes mesoporosos o sustratos de vidrio [134]. Algunas de las estrategias más prometedoras que han sido propuestas para mejorar la estabilidad de las perovskitas de haluro de Bismuto se distinguen de acuerdo con su enfoque, que puede ser intrínseco (centrado en las propiedades inherentes al material) o extrínseco (centrado en las características superficiales del material). Las estrategias mayormente implementadas se exponen gráficamente en la **Figura 6**. Éstas incluyen: (i) la modificación de la interfase entre los fotocatalizadores y el medio de reacción [135], (ii) la variación parcial de la estequiometría de los materiales hacia estructuras más estables [136], (iii) la obtención de estructuras diferentes con mayor estabilidad modificando el método de síntesis [137], (iv) el aumento de la pureza de las películas depositadas mediante lavado con anti-solventes [130], (v) el encapsulamiento del fotocatalizador para protegerlo del medio [138], (vi) el desarrollo de heterouniones con materiales de mayor estabilidad [139], y (vii) la modificación del medio de reacción para disminuir la degradación del material

[140]. No obstante, los métodos más relevantes para este estudio se abordan a continuación.

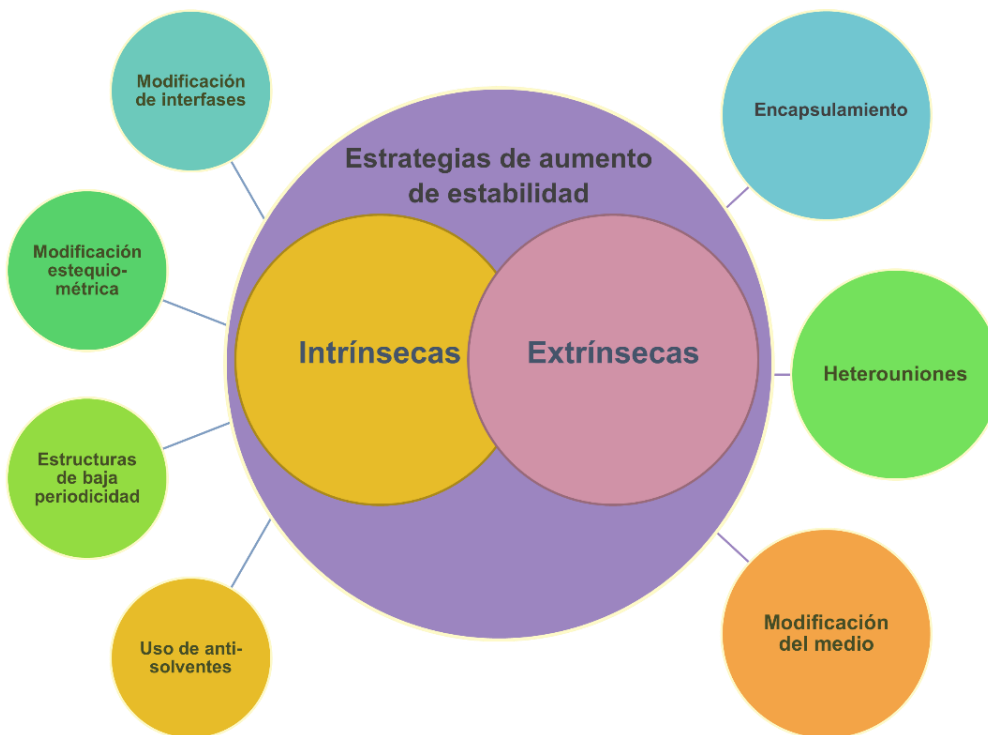


Figura 6. Resumen de las estrategias reportadas para incrementar la estabilidad de fotocatalizadores.

1.9.1 Enfoque intrínseco

Una de las estrategias más utilizadas para mejorar la estabilidad de las perovskitas de haluros metálicos es la modificación estructural, que consiste en

alterar la composición de cationes y aniones inherentes a la estructura de las perovskitas. En comparación con los cationes orgánicos, el uso de cationes inorgánicos puede proveer de una mayor estabilidad causada por su baja volatilidad, mayor energía de formación y menor naturaleza higroscópica (que permite una mayor resistencia a la humedad); además de que carecen de los enlaces débiles inherentes a los compuestos orgánicos [136]. Asimismo, dichas cualidades permiten que las perovskitas inorgánicas permanezcan estables con el uso de solventes polares en el sistema fotocatalítico [141]; mientras que, la estructura de las perovskitas orgánicas puede degradarse espontáneamente si se utilizan estos solventes debido a intercambios moleculares con el catión orgánico [142]. Sin embargo, la combinación entre ambos tipos de cationes en perovskitas ha demostrado ser de utilidad para mejorar su estabilidad [142]. Otra estrategia intrínseca implementada con éxito es la pasivación, que se ha reportado utilizando Ge en la superficie de CsSnI_3 para formar una capa de GeO_2 al ser expuesta a condiciones ambientales. Dicha capa protege el interior de la capa de $\text{CsSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{I}_3$ formado [131]. Asimismo, la recristalización es otra de las estrategias intrínsecas que tiene como propósito la eliminación de impurezas presentes en el material al momento de su síntesis [130]. Para ello, se usan anti-solventes que sean miscibles con dichas impurezas, pero no con el material de interés, para evitar su desintegración. Con esta estrategia, es posible incrementar la estabilidad de fotocatalizadores depositados en forma de películas delgadas.

1.9.2 Enfoque extrínseco

Las estrategias de estabilidad extrínsecas se distinguen por ser capaces de modificar las características externas de un material sin alterar su composición interna. Entre éstas, el encapsulamiento es una de las más utilizadas, y consiste en la cobertura de la perovskita con el objetivo de impedir el paso de la humedad y el Oxígeno presente en el aire, protegiendo la estructura. Esto puede realizarse con el mismo sustrato utilizado para el depósito (conocido en inglés como *glass-glass encapsulation*) o mediante recubrimientos poliméricos. El encapsulamiento *glass-glass* se aplica cubriendo los bordes del sustrato con un adhesivo que permita unir los sustratos, evitando la filtración del agua del medio al material. Ejemplos de estos adhesivos pueden ser: etilenmetacrilato (EMA) [143], etilenvinilacetato (EVA) [144], poliisobutileno (PIB) [145] o resinas epóxicas activadas con luz UV [146]. Por su parte, el encapsulamiento del material con recubrimientos poliméricos conductores se puede realizar mediante técnicas como deposición química de vapor (conocida por sus siglas en inglés como CVD) [146], spin-coating [147] o deposición de capas atómicas (conocida por sus siglas en inglés como ALD) [148], con el propósito de promover reacciones fotocatalíticas en el material, al facilitar el paso de electrones durante la irradiación. Entre los polímeros utilizados se encuentran: el ionómero Surlyn® [149], óxido de polietileno [150], poli (1,3,5-trimetil 1,3,5-trivinil ciclotrisiloxano)

(pV₃D₃) [151], poli(4-vinilpiridina) (P4VP) [152], entre otros. Es importante que los materiales de encapsulamiento cumplan con diversas características, como tener un bajo costo, una baja temperatura de aplicación, una buena adhesión con el sustrato y buenas propiedades ópticas que permitan el paso de irradiación de luz; además de ser químicamente inertes con el catalizador. Para el caso específico de la reducción fotocatalítica de CO₂, los encapsuladores utilizados no deben influir en el transporte de las especies activas (CO₂ y H₂O), sino que deben favorecer el transporte de electrones para la fotocatalisis [153].

También el depósito de materiales fotocatalizadores en soportes estables se ha explorado con anterioridad. Un ejemplo común es el uso de materiales porosos, ya que brinda la posibilidad de proteger al fotocatalizador dentro de sus poros y, para ello, es común el uso de sílica mesoporosa, que permite modificar el tamaño de sus poros mediante la modificación de su método de síntesis [154]. Asimismo, el uso de soportes metalorgánicos otorga una mayor estabilidad, a la vez que asisten los procesos fotocatalíticos mediante los metales presentes en sus sitios activos [155].

Ejemplos de la aplicación de ambos enfoques para incrementar la estabilidad de estos materiales se muestran en la **Figura 7**. En el primer caso, se evaluó la estabilidad de la perovskita Cs₂AgBiBr₆ sintetizada por el método de

hot-injection (**Figura 7a**) [96]. Este método tiene como residuo de reacción compuestos ligantes que pueden causar aislamiento en la superficie de la perovskita, inhibiendo su actividad fotocatalítica. Por este motivo, se realizó una modificación intrínseca del material al emplear etanol como anti solvente para disminuir la cantidad de impurezas presentes en la superficie del fotocatalizador. La estrategia permitió una buena estabilidad que favoreció la producción de $14.1 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{cat}}$ de CO en 6 horas. En la **Figura 7b** se muestra una modificación con enfoque extrínseco realizada sobre la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [156], que involucró el depósito del material sobre nanoláminas de Bi_2WO_6 para brindarle una mayor estabilidad y actividad fotocatalítica. Dicha modificación le permitió mantener una producción de hasta $7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO después de 3 ciclos de reacción de 6 horas. Lo que demuestra la factibilidad de ambos enfoques para asegurar una buena estabilidad del material para la fotoreducción del CO_2 .

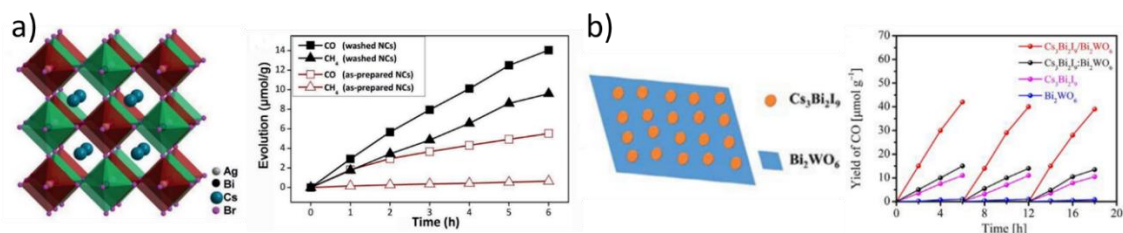


Figura 7. (a) Estrategia con enfoque intrínseco mediante el uso de etanol como anti-solvente para la modificación estructural de la superficie de $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ [96]. (b) Aplicación de un enfoque extrínseco basada en el depósito de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sobre nanoláminas de Bi_2WO_6 para la fotoreducción de CO_2 [156].

1.10 Justificación del presente estudio

El creciente desarrollo poblacional y la demanda energética mundial han provocado altas concentraciones de CO₂ en la atmósfera. Por lo que, en la última década se han realizado numerosos esfuerzos por mitigar la presencia de este gas de efecto invernadero en la atmósfera, como la implementación de diversas políticas ambientales que incentivan la reducción de emisiones dañinas en el sector industrial y de comercio; así como el desarrollo de diferentes biocombustibles y fuentes alternas de energía (eólica, solar, geotérmica, etc.), cuyo uso disminuye en gran medida las emisiones de CO₂. También, se han diseñado procesos industriales que promueven un uso eficiente de los combustibles fósiles para emanar la menor cantidad posible de CO₂ y, utilizar tecnologías para su separación, conversión y almacenamiento (membranas de separación, fisisorción, destilación criogénica, etc.). Una de las tecnologías de mitigación más destacadas es la fotocatalisis heterogénea, dado que posibilita la conversión de CO₂ a combustibles de base solar, principalmente CO, CH₄, CH₃OH y HCOOH usando energía solar y agua. Para esta aplicación, entre los fotocatalizadores más destacados se encuentran el TiO₂, CdS, WO₃ y el g-C₃N₄, que han sido utilizados ampliamente para la reducción fotocatalítica de CO₂. No obstante, recientemente se ha explorado el uso de otras familias cristalográficas de materiales debido a la necesidad de desarrollar materiales funcionales que presenten rendimientos destacados, que sean escalables en el nivel industrial,

además de que presenten una alta selectividad hacia un producto deseado. En dicho aspecto, las perovskitas de haluro de Plomo poseen propiedades fotocatalíticas prometedoras debido a su bajo costo, su “band gap” ajustable, sus altos coeficientes de absorción de luz visible y su alta movilidad de portadores de cargas. A pesar de ello, estos materiales no poseen alta estabilidad; y la presencia de Plomo en la estructura de estas perovskitas hace que su uso suponga un importante impacto ambiental. Por lo que, es necesario reemplazar este elemento por otros de menor toxicidad que brinden estabilidad y conserven las propiedades de las perovskitas de haluro de Plomo. Se ha demostrado que el uso de un catión trivalente como el Bismuto (Bi^{3+}) puede proveer estabilidad a la estructura de la perovskita, además el uso de un catión de bajo radio iónico, como el Potasio (K^+) involucra un menor costo para la obtención del material y también puede mejorar las propiedades ópticas del material. Por ello, las perovskitas de la familia $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) representan una alternativa altamente prometedora y de bajo costo para la reducción fotocatalítica de CO_2 . Cabe resaltar que estos compuestos no han sido evaluados para dicho fin y sus características han sido poco estudiadas. Por lo que, este trabajo propone el uso de películas delgadas mediante una técnica de depósito (*spin-coating*) de bajo costo, rápida, fácilmente escalable y sencilla, dado que su principio de funcionamiento se basa en la fuerza centrífuga que no involucra un alto costo energético. Además, se implementaron estrategias para incrementar la estabilidad de las perovskitas a las condiciones ambientales (como la presencia

de aire, humedad, la luz solar o las altas temperaturas) para el desarrollo de fotocatalizadores funcionales con elevadas eficiencias y alta estabilidad.

1.11 Hipótesis

Las perovskitas de la familia $K_3Bi_2X_9$ ($X=I, Br, Cl$) tienen la capacidad de fotoreducir el CO_2 a los combustibles alternos de base solar con eficiencias destacadas debido a los potenciales de sus bandas de energía, sus propiedades estructurales y a su capacidad de absorción de luz visible.

1.12 Objetivos:

Objetivo General:

Evaluar la actividad fotocatalítica de perovskitas de la familia $K_3Bi_2X_9$ ($X = I, Br, Cl$) en la reducción fotocatalítica de CO_2 , para la generación de combustibles de base solar, mejorando su estabilidad y actividad fotocatalítica, mediante técnicas de encapsulamiento y heterouniones con óxidos simples.

Objetivos Específicos:

- Obtener películas delgadas de perovskitas de la familia $A_3Bi_2X_9$ ($A=Cs, K$; $X=I, Br, Cl$) por el método spin-coating sobre sustratos de vidrio.
- Caracterizar las propiedades de las películas delgadas por las técnicas de Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) y Fotoluminiscencia (PL).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las películas en la reducción de CO_2 a combustibles de base solar, en un reactor tipo *batch* y uno continuo. Además de monitorear sus productos de reacción con cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).
- Investigar la estabilidad de los materiales obtenidos, realizando evaluaciones consecutivas de su actividad fotocatalítica y caracterizar el material obtenido para proponer soluciones que permitan incrementar la estabilidad de los sistemas propuestos.
- Incrementar la estabilidad de las perovskitas mediante la implementación de estrategias con enfoques intrínseco y extrínseco.
- Proponer los mecanismos de reacción involucrados en la interacción de los fotocatalizadores con el medio de reacción.

CAPÍTULO 2.

Método experimental

En este capítulo se presenta el método usado para sintetizar y caracterizar la familia de perovskitas con base en Bismuto, con fórmula $A_3\text{Bi}_2\text{X}_9$, ($A=\text{Cs}$, K ; $\text{X} = \text{I}$, Br , Cl). Además, se presentan los detalles del sistema de reacción que se utilizó para su evaluación fotocatalítica en la reducción de CO_2 para la obtención de combustibles con base solar que pueden ser de utilidad en la industria. También, se presenta un resumen de las estrategias implementadas para el aumento de la estabilidad de los materiales en tiempos largos de reacción. Dicho método se resume esquemáticamente en la **Figura 8**.



Figura 8. Representación esquemática del método empleado en esta investigación y las estrategias de estabilidad implementadas.

2.1 Síntesis de las perovskitas $A_3Bi_2X_9$ (A=Cs, K; X= I, Br, Cl)

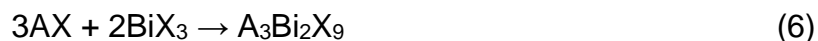
2.1.1 Materiales

Los reactivos CsI (99%), BiI_3 (99%), KBr (99%), $BiBr_3$ (98%), $BiCl_3$ (98%), N, N-Dimetilformamida (DMF, 99.8%), dimetilsulfóxido (DMSO, 99.5%), y dióxido de Titanio (TiO_2 , 99%) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich®, mientras que los reactivos $Bi(NO_3)_3$ (99%), KI (99%) y KCl (99%) se adquirieron en Fermont®. Por su parte, el óxido de Magnesio (MgO, 95%) fue conseguido en FagaLab. Los reactivos alcohol isopropílico (IPA; 99%), metasilicato de Sodio (Na_2SiO_3 , 99%), cloruro de Magnesio ($MgCl_2$, 99%), dietiléter (DE; 99.7%), H_2SO_4 (96%) y H_2O_2

(30%) fueron de la marca DEQ. Todos los compuestos fueron usados como se recibieron, sin ninguna modificación.

2.1.2 Síntesis de la solución precursora de los materiales $A_3Bi_2X_9$ ($A = Cs, K$; $X = I, Br, Cl$)

Los materiales fueron depositados en forma de película delgada mediante el método *spin-coating*. Para el depósito, fue necesaria la síntesis de una tinta, o solución precursora, que contenía los elementos de interés. En primera instancia, se preparó una solución estequiométrica de AX y BiX_3 ($A = Cs, K$; $X = I, Br, Cl$) en una mezcla de los solventes N, N-dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO). La reacción llevada a cabo se muestra en la **ecuación 6**.



Debido a su carácter higroscópico, el BiX_3 se agregó rápidamente posterior a la adición de AX. La solución precursora se agitó con una espátula para la eliminación de grumos y, en seguida, se introdujo a un baño de ultrasonido. Posteriormente, la solución se mantuvo con agitación magnética durante 2 h y se dejó enfriar a temperatura ambiente para después filtrarla utilizando una jeringa

de PTFE (tamaño de poro de 0.2 mm) para obtener una solución de color rojo oscuro ($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$), rojo claro ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$), verde-amarillo ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$) o blanco ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$). Después, la solución se depositó por el método de *spin-coating* y en seguida, las películas se calentaron en una plancha para promover su cristalización y se repitió el procedimiento hasta alcanzar un total de tres capas de depósito. Finalmente, las películas fueron almacenadas en cajas Petri.

2.1.3 Aplicación de estrategias para incrementar la estabilidad de las perovskitas de haluro de bismuto

Para la implementación de la fotoreducción de CO_2 en el sector comercial e industrial, es necesario garantizar la obtención de combustibles de base solar por periodos largos de reacción. Para ello, la estabilidad de los materiales sintetizados es un parámetro muy importante para asegurar altas eficiencias durante largos tiempos de operación. Las perovskitas sintetizadas en esta investigación han mostrado una mayor higroscopicidad con el uso de potasio como catión del sitio A, a diferencia del uso de cesio [120]. Por ello, se implementaron dos estrategias con enfoque extrínseco y una con enfoque intrínseco para incrementar la estabilidad de los materiales $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$, particularmente el que presentó la mayor eficiencia ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$). Las metodologías empleadas se describen a continuación.

2.1.3.1 *Estrategia 1: Ingeniería de solventes (recristalización)*

En la película $K_3Bi_2I_9$ se implementó la ingeniería de solventes (o recristalización) como estrategia de estabilidad con un enfoque intrínseco para el aumento de la cristalinidad y homogeneidad del material. Este proceso involucra una segunda etapa durante el depósito que incluyó su lavado con anti-solventes. Para este propósito, los anti-solventes dietiléter (DE) y alcohol isopropílico (IPA) fueron seleccionados debido a que poseen una baja polaridad (2.8 en DE; 3.9 en IPA), un bajo punto de ebullición (35°C y 82°C, respectivamente) y miscibilidad con el DMF, que es el solvente presente en mayores cantidades en la solución precursora de $K_3Bi_2I_9$. Por este motivo, las películas se lavaron con los anti-solventes IPA y DE (por separado) posterior a su depósito bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente. Por último, las películas se calentaron nuevamente en plancha y se almacenaron en cajas Petri. La recristalización también se aplicó en las siguientes estrategias.

2.1.3.2 *Estrategia 2: Cambio de sustrato*

Paralelamente a la estrategia de recristalización, se implementó una estrategia extrínseca que consistió en el incremento de la adherencia de la

perovskita mediante el uso de sustratos de mica. Este es un material de origen mineral cuya variación más común se denomina *Moscovita* ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$). Entre sus propiedades más destacadas se encuentra su flexibilidad, lo que hace posible su uso en el campo de la optoelectrónica [157]. Asimismo, dado que se ha reportado alta higroscopicidad tanto en la *Moscovita* [158] como en las perovskitas [159], la formación de una capa de humedad sobre su superficie (aunada a la presencia de terminaciones de potasio [160] podrían posibilitar una unión química capaz de aumentar la adherencia de este sustrato a las perovskitas. Además, el uso de los sustratos de mica no requirió de tratamientos previos (a diferencia del vidrio usado inicialmente), lo que facilitó el proceso de depósito por *spin-coating*. Los sustratos se cortaron para obtener la misma área que los sustratos de vidrio (7.6×1.3 cm), y sus marcos se cubrieron con cinta adhesiva para evitar fugas a través de los bordes. Después, se depositó la tinta precursora como se indicó anteriormente.

2.1.3.3 *Estrategia 3: Diseño de heterouniones $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiOI}$*

El oxyoduro de Bismuto (BiOI) es un material fotocatalizador activo en el espectro de luz visible que, además posee una buena actividad fotocatalítica para distintas reacciones. Además, se ha mostrado su estabilidad ante distintos factores ambientales, tales como luz, humedad y altas temperaturas [161]. Por

ello, fue seleccionado para la fabricación de heterouniones con el uso de BiOI y $K_3Bi_2I_9$. Las películas de BiOI fueron crecidas en sustratos de mica mediante el método hidrotermal asistido con microondas. El equipo utilizado fue un microondas modelo Mars 6[®] en el que se introdujo un reactor de teflón que contenía un sustrato de mica, BiI_3 y $Bi(NO_3)_3$ como reactivos, así como una mezcla solvente compuesta de alcohol isopropílico y glicerol. Los solventes y los reactivos se añadieron por separado en una proporción de 2:1, entre sí. Las condiciones de reacción fueron 600 W, 180 °C, 30 min y una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Al término de la síntesis, la perovskita $K_3Bi_2I_9$ se depositó sobre la película BiOI por el método “spin-coating” como se describió anteriormente (Sección 2.1.2). La película obtenida finalmente se muestra en la

Figura 9.

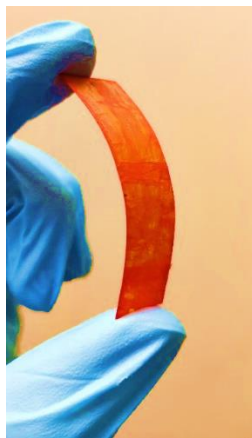


Figura 9. Película de la heterounión de $K_3Bi_2I_9/BiOI$ sobre sustratos flexibles de mica.

2.1.3.4 Estrategia 4: Encapsulamiento de las perovskitas $K_3Bi_2I_9$ y $Cs_3Bi_2I_9$

en materiales porosos

El encapsulamiento en materiales porosos es otra de las estrategias extrínsecas exploradas en esta investigación. Para este propósito, se pueden usar diferentes materiales para encapsular fotocatalizadores debido a su porosidad y resistencia a las altas temperaturas, humedad, presión y oxidación. En este estudio, se exploró el uso de tres soportes cerámicos alternativos, que se muestran en la **Figura 10**: (i) Cemento de Oxiclورو de Magnesio (**Figura 10a**; mejor conocido como *MOC* por sus siglas en inglés), (ii) Geopolímeros (**Figura 10b**; GP) y (iii) Concreto Celular (**Figura 10c y d**; CC).

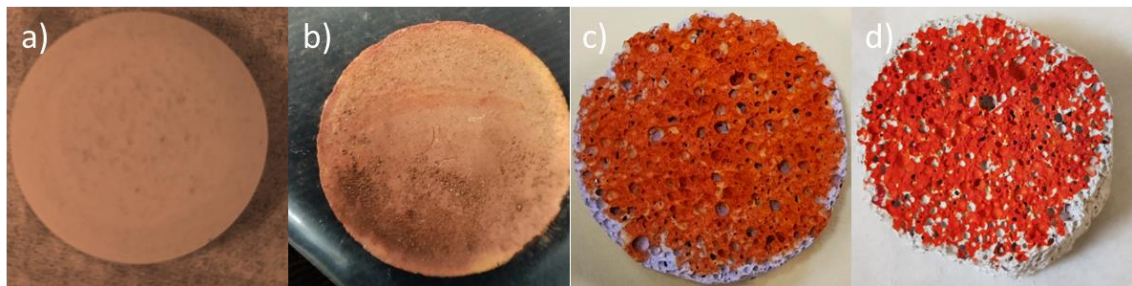


Figura 10. Encapsulamientos de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ en los soportes porosos (a) MOC, (b) GP y (c) CC. Asimismo, el encapsulamiento de (d) $Cs_3Bi_2I_9$ sobre CC.

Las características de los soportes utilizados para esta estrategia permiten no solamente preservar a las perovskitas dentro de sus poros, sino también mejorar la adsorción y desorción de CO₂. Esto es debido a la porosidad de estos materiales y su afinidad por dicho compuesto que, consecuentemente, podrían incrementar la actividad fotocatalítica y estabilidad en tiempos largos de reacción. Las características y métodos seguidos para el encapsulamiento de las perovskitas se describen en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Soportes porosos para la estrategia de encapsulamiento para el aumento de la estabilidad

Soporte	Características	Técnica de depósito
MOC	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo e impacto ambiental. • Obtenido en condiciones ambientales. • Dureza y naturaleza aislante [162]. 	<p>Mezcla de cloruro de magnesio ($MgCl_2$), óxido de magnesio (MgO) y agua, seguido de moldeado (área = 7 cm^2) y secado en condiciones ambientales durante una semana. Posteriormente, se realizó una impregnación con $50\ \mu\text{L}$ solución precursora de $K_3Bi_2I_9$ y secado a 80°C en horno durante una noche, después de lo cual se recristalizó el material con $10\ \mu\text{L}$ de IPA y se sometió a secado en las mismas condiciones.</p>
GP	<ul style="list-style-type: none"> • Alta dureza y estabilidad. • Policondensación de aluminosilicatos con álcalis. 	<p>Impregnación de $50\ \mu\text{L}$ solución precursora de $K_3Bi_2I_9$ en pastillas calcinadas a $600\ ^\circ\text{C}$ (con un área de 7 cm^2) compuestas de escoria de alto horno (conocida como <i>slag</i>), ceniza volante, agua, TiO_2 y metasilicato de</p>

TABLA 5 (Continúa)

CC	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizan residuos industriales como materia prima [163]. 	<p>sodio (Na_2SiO_3), seguido de secado a 80°C en horno durante una noche. Finalmente, se añadió un volumen de $10\ \mu\text{L}$ de IPA sobre la pastilla para recristalización, después de lo cual se realizó un secado en las mismas condiciones.</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • Baja densidad y alta porosidad • Bajo costo. • Flotabilidad durante reacciones fotocatalíticas expuesto a dos medios al mismo tiempo: gaseoso y acuoso [164]. 	<p>Impregnación de $50\ \mu\text{L}$ de solución precursora de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en pastillas circulares de CC ($7\ \text{cm}^2$), seguido de secado a 80°C en horno durante una noche. Se añadieron $10\ \mu\text{L}$ de IPA sobre la pastilla para recristalización, después de lo cual la pastilla se secó en las mismas condiciones</p>

Asimismo, como experimento de control, se realizó el mezclado de los componentes del soporte MOC (MgO, MgCl₂ y H₂O) con la perovskita K₃Bi₂I₉ en el mismo paso, posterior a lo cual se probó su actividad fotocatalítica.

2.1.3.5 Estrategia 5: Diseño de heterouniones K₃Bi₂I₉/MO (M=Cu, Zn y Ti)

Se exploró la formación de heterouniones K₃Bi₂I₉/MO (M=Cu, Zn y Ti) con el objetivo de encapsular el material y favorecer una mayor estabilidad en ambientes acuosos bajo irradiación visible. Para este propósito, se usó la perovskita K₃Bi₂I₉ como capa semilla para depositar los óxidos simples CuO, ZnO y TiO₂ (por separado) por las técnicas de deposición catódica (*sputtering*) y deposición de capa atómica.

Los óxidos CuO y TiO₂ fueron depositados por la técnica de *sputtering*, la cual utiliza un haz de iones para pulverizar material de un objetivo y depositarlo en un sustrato [165]. Para ello, los iones son generados por una fuente que los acelera, dirige o desvía mediante campos magnéticos. El control del comportamiento de los iones permite un control preciso del grosor, la composición y la estructura de la película, así como una alta uniformidad y pureza. Para este fin, se depositaron películas delgadas de Cu y Ti sobre películas de K₃Bi₂I₉ crecidas en mica (30W; presión de trabajo de 1.5 x 10⁻² mTorr). Después,

las películas multicapas fueron calcinadas a 400 °C por 2 h para favorecer la oxidación de los metales en CuO y TiO₂, respectivamente.

La deposición de capa atómica (ALD) es otra técnica de depósito de películas delgadas que cuenta con características parecidas a la técnica de deposición química de vapor, pero difiere en el uso de los precursores gaseosos [166]. En la técnica de deposición de capa atómica, los precursores se introducen en la cámara de reacción uno por uno mediante pulsaciones, de las cuales cada una es seguida por una purga de gas inerte. Esto evita que los precursores interaccionen entre sí en la fase gaseosa y, con ello, se asegura que sólo se produzcan reacciones químicas en la superficie del sustrato para la formación del material deseado. Con base en ello, películas de TiO₂ y ZnO fueron depositadas por separado sobre películas de K₃Bi₂I₉ depositadas en mica.

2.2 Caracterización de los materiales

En este estudio, diversas técnicas fueron utilizadas con el propósito de analizar las propiedades ópticas (fotoluminiscencia y espectroscopía de reflectancia difusa) y morfológicas (microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica) de los materiales sintetizados, así como confirmar la obtención de éstos mediante la comparación de sus fichas técnicas de difracción de rayos-X. Dichas

técnicas y las condiciones en las cuales fueron efectuadas se describirán a continuación.

2.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica se basa en las interferencias ópticas que ocurren cuando una radiación monocromática pasa a través de una rendija cuyo espesor es similar a la longitud de onda de la radiación. Cuando los rayos-X son irradiados sobre el material sintetizado, se difractan en ángulos que dependen de las distancias entre los átomos. Esto permite determinar las fases cristalinas de dichos materiales. En esta investigación, se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación Cu K α (40 kV, 30 mA) con longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ para la caracterización estructural de los materiales sintetizados. Las mediciones se hicieron en un intervalo de 2θ de 5° a 70° , con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de 0.3 segundos por cada paso.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante este método de imágenes de superficie es posible monitorear el tamaño, la distribución, la formación y la morfología de materiales, obteniendo imágenes con diferentes resoluciones en la escala nanométrica a través de un

haz de electrones emitidos desde un filamento. Dicho haz se enfoca en la superficie de la muestra mediante un conjunto de lentes en la columna de electrones, provocando la interacción de los electrones con los átomos en la muestra y produciendo varias señales que contienen información sobre la topografía de la superficie y la composición de la muestra. Para este propósito, en este trabajo se realizó el análisis de la morfología en un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6490LV acoplado con un detector de energía dispersiva (EDS) modelo Oxford. Previo a cada análisis, las muestras fueron recubiertas en condiciones de vacío con una aleación de Oro (Au) y paladio (Pd), con el objetivo de incrementar su conductividad para la detección de los electrones emanados.

2.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El equipo de AFM contiene una sonda que se utiliza para escanear la superficie de una muestra a nivel nanoescala. Las fuerzas aplicadas entre la sonda y la superficie se pueden medir para la detección de fuerza de contacto mecánica, magnética, interacción de Van der Waals, fuerzas electrostáticas, capilares, químicas y estéricas [167]. De esta forma, mediante esta técnica se registró la topografía de la muestra.

En este trabajo se analizó la topografía y rugosidad de las superficies de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ en heterounión con BiOI, generadas en un microscopio de fuerza atómica modelo MFP3D-SA, marca ASYLUM RESEARCH.

2.2.4 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es un fenómeno óptico en el cual los semiconductores emiten luz al absorber una luz incidente cuya energía es igual o mayor a su band gap. En este proceso, el electrón excitado puede regresar a su estado basal y tener como resultado la emisión de un fotón [168]. Lo que permite el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales [169]. Con el objetivo de analizar estas propiedades, el material con mejores propiedades para fotocatalisis fue analizado en un espectrómetro de fotoluminiscencia modelo Agilent Cary Eclipse usando radiación de excitación con una longitud de onda de 350 nm.

2.2.5 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Esta espectroscopía se basa en la medición de la luz dispersada desde la superficie de un material, utilizando una esfera integradora [170]. En este método, una muestra del material se coloca en un recipiente pequeño, con una tapa de cuarzo, donde la radiación dirigida la alcanza y se refleja de forma difusa en

varias direcciones [171]. Es así como, mediante esta técnica, se caracterizaron las propiedades ópticas de los materiales, como la energía de “band gap” (E_g). Para este propósito, el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Agilent Technologies UV-Vis-NIR Cary 5000, el cual fue equipado con una esfera de integración. El material se colocó en un porta-muestras de cuarzo y se empleó un patrón estándar de sulfato de Bario ($BaSO_4$) como referencia. El intervalo de longitud de onda analizado fue 200-800 nm. Para el cálculo del valor de E_g se trazó una recta tangente en la región donde se observó un cambio en la absorbancia. El valor donde la línea interceptó al eje de las abscisas (longitud de onda) se tomó como λ en la **Ecuación 7**:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (7)$$

Donde, E_g se refiere a la energía de “band gap” (eV), h es la constante de Planck ($eV \text{ s}^{-1}$), c es la velocidad de la luz ($nm \text{ s}^{-1}$) y λ es la longitud de onda (nm).

2.3 Ensayos fotocatalíticos para la reducción de CO₂

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales para reducir el CO₂ se realizó a 25 °C y 2 psi, utilizando un reactor de vidrio Pyrex dentro del cual se introdujo el material y se añadieron 50 mL de H₂O. Previo a cada corrida experimental, se circuló CO₂ dentro del reactor durante 5 minutos con el propósito de purgar el volumen de aire presente. La irradiación de luz necesaria para las pruebas fotocatalíticas se realizó mediante el uso de una lámpara LED ($\lambda > 400$ nm) colocada en un costado del reactor. Para analizar el comportamiento de los materiales evaluados, las corridas experimentales tuvieron duraciones variadas (hasta 16 h), posterior a las cuales los productos líquidos se examinaron a través de HPLC (Shimadzu Prominence-i LC-2030C) y GC (Thermo Scientific Trace 1310). Para corridas en flujo continuo, se utilizó un absorbedor de CO₂ conectado a una de las salidas del reactor. Una representación de dicho arreglo se muestra en la **Figura 11**.

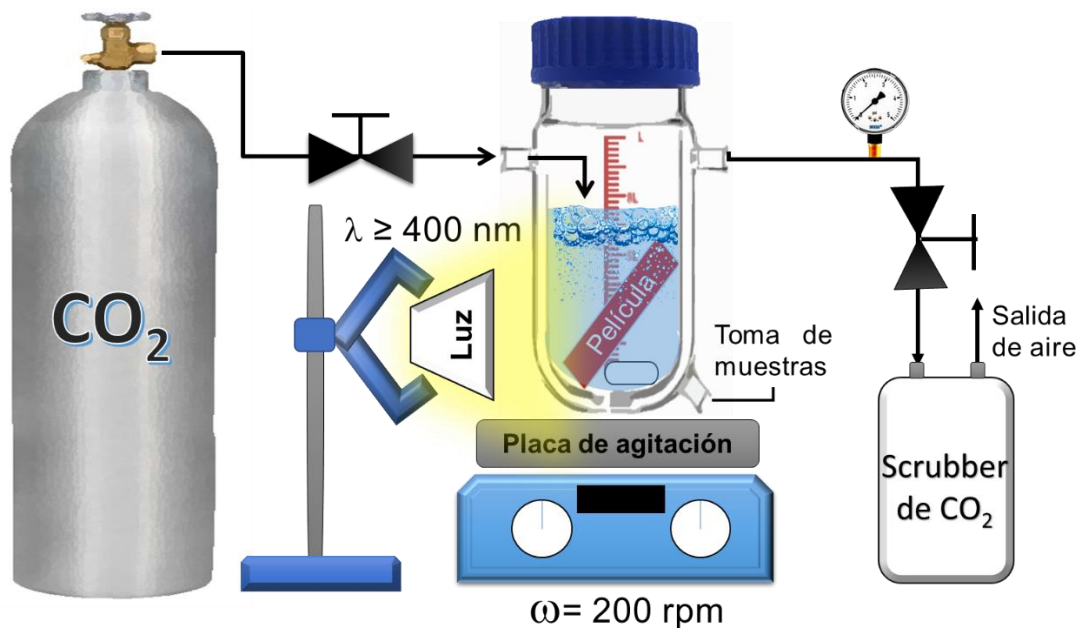


Figura 11. Representación esquemática del sistema fotocatalítico con el que se evaluó la reducción de CO₂

El Rendimiento de Conversión de Energía (ECE, por sus siglas en inglés) se calculó a partir de la **ecuación 8**. Para calcular este valor, el calor de combustión del ácido fórmico generado se consideró como 254 kJ mol⁻¹. Asimismo, con el objetivo de analizar los mecanismos de reacción llevados a cabo en el sistema, el líquido de reacción de los ciclos fotocatalíticos efectuados fue analizado mediante ICP-OES, cuyo fundamento y especificaciones se describen a continuación.

$$ECE (\%) = \frac{\text{Calor de combustión}}{\text{Irradiancia incidente}} \times 100 \quad (8)$$

2.3.1 *Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)*

Esta técnica puede proporcionar información sobre la composición elemental y la concentración de una muestra de la siguiente manera. El ICP-OES implica introducir una muestra líquida o sólida en un plasma de alta temperatura y medir la luz emitida por los átomos y iones excitados. Es así como la longitud de onda y la intensidad de la luz se pueden utilizar para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra [172]. El equipo utilizado fue un Thermo Electron Corporation-ICAP 6500 Duo.

CAPÍTULO 3.

Resultados de la caracterización y actividad fotocatalítica de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl)

Las películas de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X = I, Br y Cl) fueron obtenidas mediante un método de síntesis en un solo paso mediante la técnica de *spin-coating* en sustratos de vidrio. El método de depósito utilizado es altamente reproducible por su sencillez, bajo requerimiento energético y bajo costo de insumos. En este capítulo se exponen los resultados y la discusión de la caracterización y evaluación de las películas de perovskitas $K_3Bi_2X_9$ de haluros metálicos libres de plomo en la fotoreducción de CO_2 para la generación de combustibles de base solar.

3.1 Caracterización estructural de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl)

Las películas depositadas fueron caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX) para determinar sus fases cristalinas. Los difractogramas obtenidos para cada una de las películas depositadas se muestran en la **Figura 12**. En el difractograma de la película

$K_3Bi_2I_9$ fue posible observar que las reflexiones más intensas se encuentran en los ángulos de difracción (2θ): 12° , 26° , 39° y 53° . Éstos mostraron similitudes con su ficha de referencia, calculada teóricamente y obtenida de la base de datos *Materials Project* (ficha: mp-1120792). Por otro lado, las perovskitas $K_3Bi_2Br_9$ y $K_3Bi_2Cl_9$ no cuentan con una ficha de referencia disponible hasta el momento; sin embargo, sus reflexiones presentaron similitudes con la perovskita de $K_3Bi_2I_9$, con ligeros desplazamientos hacia ángulos de difracción mayores. Para el caso de $K_3Bi_2Br_9$, sus reflexiones más prominentes ($2\theta = 15.5^\circ$ y 39.8°) presentaron similitudes con los difractogramas obtenidos por Zhou et al. [173] (calculados a partir de la información cristalográfica presentada en dicho estudio), con ligeros desplazamientos hacia ángulos de difracción menores que las reflexiones más prominentes de dicho difractograma, que se encontraron en valores de 2θ de 18.41° y 42.6° . Se ha reportado en la bibliografía, que dicho fenómeno puede deberse a una proporcionalidad inversa entre el radio iónico del anión (en este caso, el del sitio X en la estructura $A_3B_2X_9$) y los ángulos de difracción del material [174]. Para las perovskitas sintetizadas en este estudio, los radios iónicos de los aniones fueron: 1.81 \AA (Cl), 1.96 \AA (Br), 2.2 \AA (I) [175]. Estos resultados coinciden con los ángulos de los difractogramas obtenidos. En particular, el ángulo de la reflexión más intenso de cada uno de los materiales siguió el orden: 16.4° (Cl) > 15.7° (Br) > 12.9° (I).

Por otra parte, se calculó el tamaño de cristalito de los materiales utilizando la ecuación de Debye-Scherrer. Los tamaños de cristalito (y sus respectivos factores de distorsión t de Goldschmidt) fueron: 83 nm ($K_3Bi_2Cl_9$; $t = 1.34$), 100 nm ($K_3Bi_2Br_9$; $t = 1.37$) y 108 nm ($K_3Bi_2I_9$; $t = 1.41$). A partir del análisis de estos valores, fue posible apreciar una tendencia de proporcionalidad directa con los radios iónicos de sus aniones, la cual probablemente estuvo relacionada con la distorsión de red (dada por los factores t) provocada por el tamaño de los radios atómicos, que afectó la cristalización de estos materiales [176].

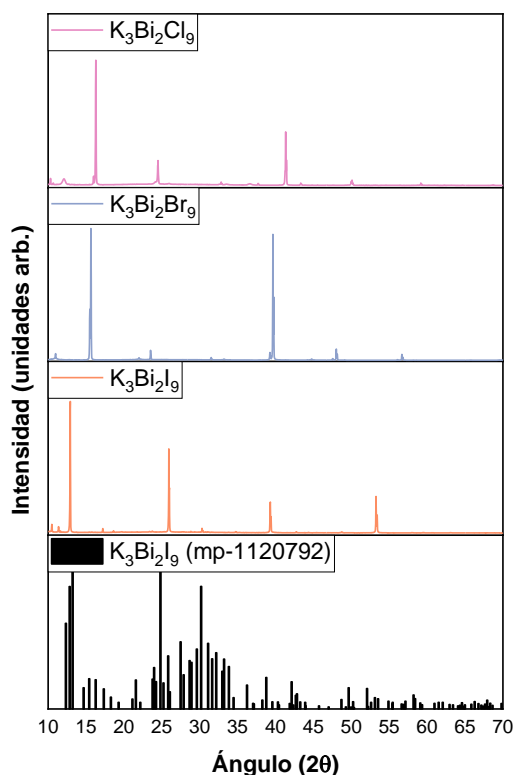


Figura 12. Difractogramas de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br, Cl) sintetizadas.

3.2 Caracterización óptica de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl)

Los espectros de absorción de las perovskitas se determinaron usando la técnica de DRS (**Figura 13**). Los espectros de absorción de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl) obtenidos exhibieron semejanzas entre ellos, con bandas en 200-300 nm, relacionada con la formación de compuestos intermediarios con los solventes de la solución precursora. También, la perovskita $K_3Bi_2I_9$ mostró bandas adicionales entre 500 y 600 nm, atribuidas a las bandas del material relacionadas con su foto-excitación, también conocidas como bandas excitónicas, como se observa en el inserto de la **Figura 13**. Estos resultados coinciden con reportes previos que indican que este compuesto podría tener múltiples estados de excitación dentro de su bandgap [177]. Las energías de bandgap de los materiales fueron: 3.2 eV ($K_3Bi_2Cl_9$), 2.7 eV ($K_3Bi_2Br_9$) y 1.8 eV ($K_3Bi_2I_9$), como se muestra en la **Tabla 6**. Estos valores fueron semejantes a los reportados por Peres et al., quienes realizaron un estudio teórico de los materiales $A_3B_2X_9$ [178]. Lo que indica que la metodología sencilla y reproducible implementada en este estudio es propicia para la obtención de los materiales $K_3Bi_2X_9$.

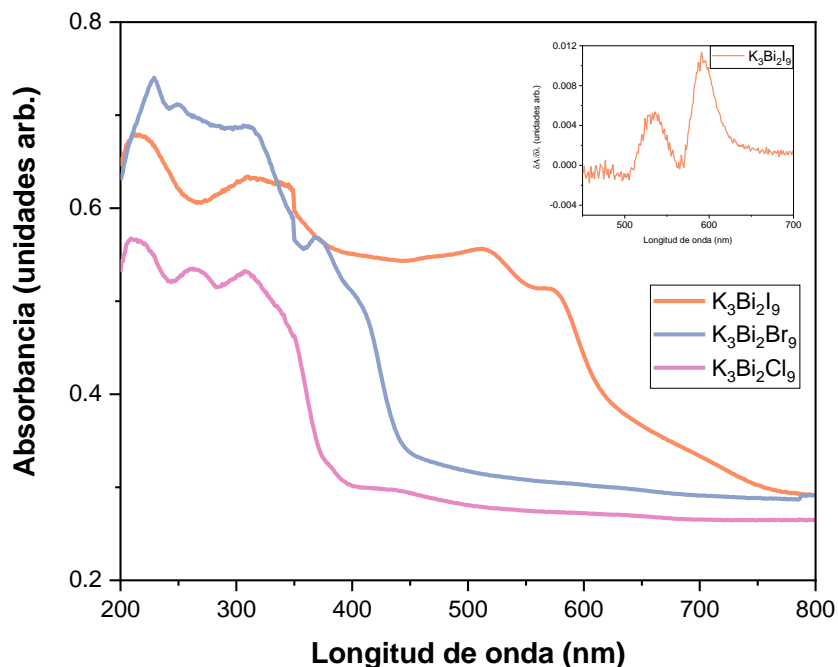


Figura 13. Espectros de absorción de las películas $K_3Bi_2X_9$ ($X= I, Br, Cl$) depositadas en sustratos de vidrio. Inserto: derivada del espectro del espectro de absorción de la perovskita $K_3Bi_2I_9$.

Es posible observar que las energías de “band gap” obtenidas mostraron la misma tendencia a aumentar con la disminución de los radios iónicos (y viceversa) de los aniones. No obstante, en este caso, el mayor factor de influencia pudo haber sido la electronegatividad de los aniones. Esta propiedad de los elementos tiende a incrementar cuando decrece el radio iónico, debido a que las densidades electrónicas aumentan como consecuencia. En otras palabras, un menor radio causaría que hubiera una mayor cantidad de electrones en un menor

espacio. Por ello, la relación inversa entre las energías de “band gap” y los radios iónicos es, a su vez, una proporcionalidad con la electronegatividad [179].

Tabla 6. Energías de “band gap” (E_g) de las perovskitas de la familia $K_3Bi_2X_9$ ($X = I, Br, Cl$)

Perovskita	E_g (eV)	Radio iónico del anión (Å)
$K_3Bi_2I_9$	1.8	2.2
$K_3Bi_2Br_9$	2.7	1.96
$K_3Bi_2Cl_9$	3.2	1.81

3.3 Caracterización morfológica de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ ($X = I, Br$ y Cl)

La morfología de los materiales depositados en sustratos de vidrio se caracterizó mediante SEM. A partir del análisis de las micrografías obtenidas se observaron morfologías distintas en todas las muestras y, particularmente, la muestra $K_3Bi_2I_9$ presentó una morfología heterogénea compuesta de partículas de forma rectangular ($<5 \mu m$; **Figura 14a**) con defectos visibles en su cristalización; mientras que las partículas de $K_3Bi_2Br_9$ ($<3.8 \mu m$; **Figura 14b**) y

$K_3Bi_2Cl_9$ ($<7.5 \mu m$; **Figura 14c**) tuvieron morfologías hexagonales, siendo esta última perovskita la que mostró mayor heterogeneidad, ya que también cristalizó en forma laminar. Esto pudo haber sido causado por ligeras variaciones en la temperatura o humedad a través del área del sustrato [180].

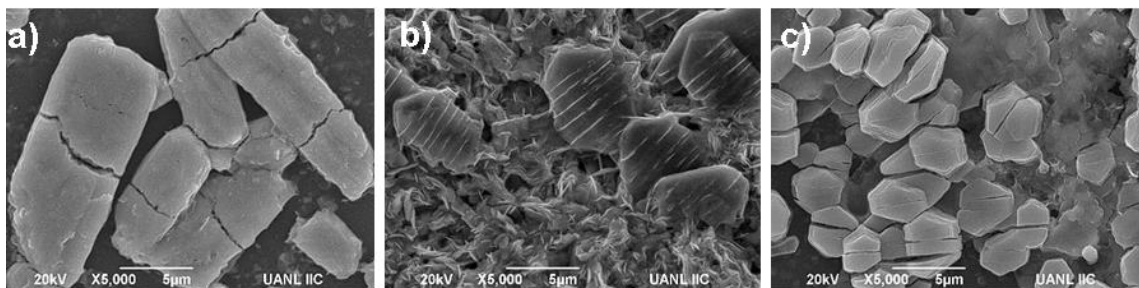


Figura 14. Imágenes SEM de las perovskitas (a) $K_3Bi_2I_9$, (b) $K_3Bi_2Br_9$ y (c) $K_3Bi_2Cl_9$ depositadas sobre vidrio.

3.4 Evaluación preliminar de la actividad fotocatalítica de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl)

La evaluación fotocatalítica de los materiales depositados en sustratos de vidrio en la reducción de CO_2 fue la etapa subsiguiente a su caracterización, y sus resultados se muestran en la **Figura 15**. Se determinó que el principal producto fue el ácido fórmico, uno de los combustibles alternativos con mayor valor en el mercado ($\$1936-3442 \text{ USD ton}^{-1}$). La producción de $HCOOH$ fue

similar entre las perovskitas: $K_3Bi_2I_9$ ($283 \mu\text{mol h}^{-1}$) y $K_3Bi_2Br_9$ ($299 \mu\text{mol h}^{-1}$); mientras que, el $K_3Bi_2Cl_9$ presentó una menor producción ($91 \mu\text{mol h}^{-1}$).

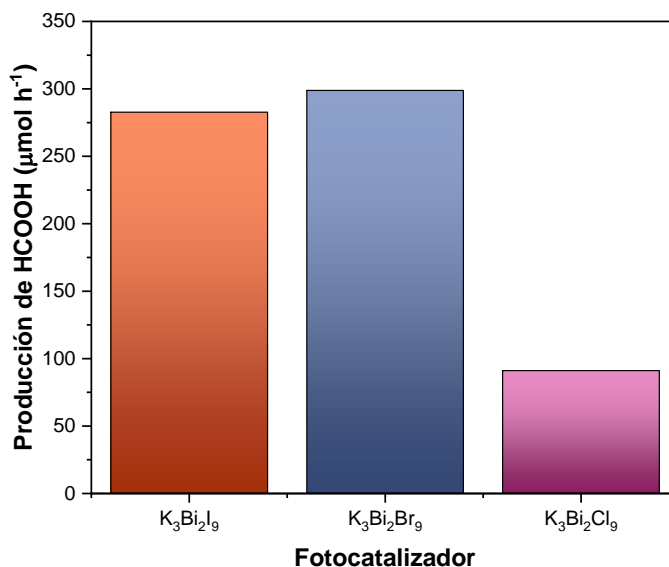


Figura 15. Producción de HCOOH de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl) bajo irradiación visible.

La actividad fotocatalítica de cada una de las perovskitas podrían haber estado influenciadas por sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, el “band gap” de las perovskitas $K_3Bi_2Br_9$ y $K_3Bi_2I_9$ muestra que pueden activarse con longitudes de onda del espectro visible (380-450 nm), lo que podría explicar la alta producción de HCOOH generada. Por otro lado, la baja actividad de la película de $K_3Bi_2Cl_9$ en luz visible podría deberse a su activación en el intervalo del ultravioleta (200-350 nm). También, a partir del estudio de la morfología de

las perovskitas, es posible inferir que la alta actividad de $K_3Bi_2Br_9$ se debe a su morfología homogénea y bien definida, ya que esto se ha relacionado con una mayor cantidad de sitios activos para la fotocatalisis [131], así como con una mayor conductividad eléctrica que, por ende, implica un flujo de electrones con menores impedimentos durante este proceso de reducción-oxidación [181]. También, dicha cristalinidad puede apreciarse en el difractograma de esta película (**Figura 12**). A pesar de que las perovskitas $K_3Bi_2I_9$ y $K_3Bi_2Br_9$ mostraron un rendimiento similar, las siguientes etapas de este estudio se llevaron a cabo utilizando películas $K_3Bi_2I_9$, ya que este material tuvo una mejor absorción en el espectro visible.

Los resultados obtenidos son altamente competitivos (hasta 10 veces mayores) en comparación con reportes previos de otros sistemas fotocatalíticos que generaron ácido fórmico. Las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ tuvieron una producción sobresaliente ($<299 \mu\text{mol h}^{-1}$) sin el uso de aditivos de reacción ni otras modificaciones. La perovskita con mayor actividad en este estudio ($K_3Bi_2Br_9$) tuvo una producción 4.4 veces mayor de HCOOH que un fotocatalizador basado en $BiYO_3$ dopado con Cu ($68 \mu\text{mol h}^{-1}$) [182]. A su vez, $K_3Bi_2Br_9$ también tuvo una mejor producción que ZnV_2O_6 (10 veces mayor; $28.9 \mu\text{mol h}^{-1}$) con NaOH como agente de sacrificio [183]. Por otro lado, comparada con otras perovskitas evaluadas en el mismo sistema de reacción, $K_3Bi_2Br_9$ tuvo una producción 1.5 veces mayor que la MOP $NaTaO_3$ ($199 \mu\text{mol h}^{-1}$), que se evaluó en agua de mar

para investigar el efecto de las sales disueltas (por ejemplo, NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, entre otras) como agentes de sacrificio [184]. También, en particular, la producción de HCOOH obtenida con K₃Bi₂Br₉ (299 μmol h⁻¹) fue hasta 4 veces mayor que la obtenida con CaTaO₂N (0.021 μmol h⁻¹) [185]. En los estudios de los fotocatalizadores anteriormente mencionados se reportan mejoras en la separación y transporte de cargas fotogeneradas, así como altas áreas superficiales y coeficientes de absorción de luz. No obstante, sus producciones de combustibles alternativos pudieron ser superadas por los materiales tipo perovskita estudiados en este trabajo. Estos resultados destacan el potencial de las perovskitas K₃Bi₂X₉ (X= I, Br, Cl) como materiales novedosos de baja toxicidad que no habían sido reportados para su uso en la mitigación del dióxido de Carbono emitido a la atmósfera.

Sin embargo, a pesar de los buenos resultados obtenidos con la perovskita $K_3Bi_2I_9$, las producciones de HCOOH se redujeron en gran medida cuando se realizaron evaluaciones fotocatalíticas consecutivas (**Figura 16**). Particularmente, la producción de HCOOH en el segundo ciclo de reacción resultó 20 veces menor que el primero, lo que sugiere una baja estabilidad del material en ambientes húmedos.

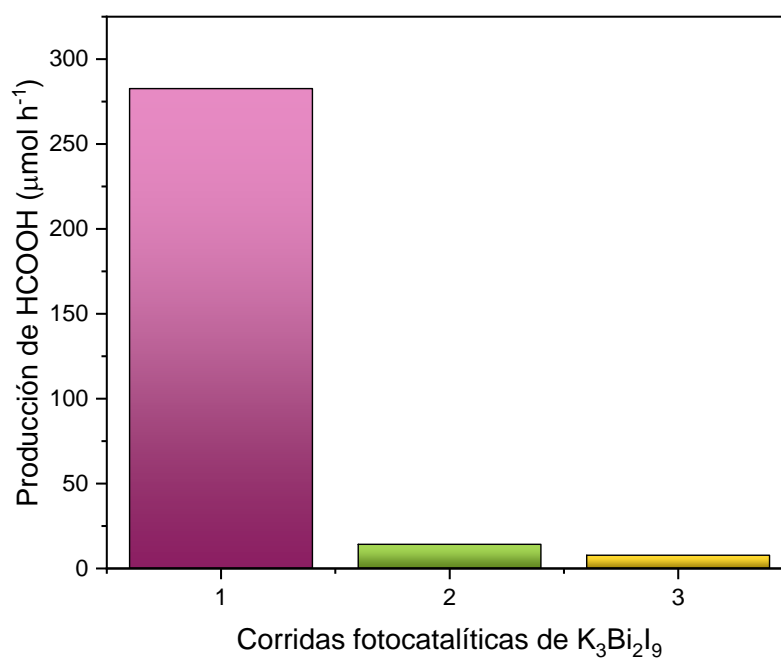


Figura 16. Evaluaciones fotocatalíticas consecutivas realizadas en la perovskita $K_3Bi_2I_9$.

Como se mencionó en la **sección 1.8**, la estabilidad de estos materiales puede verse comprometida por su entalpía de formación (estimada teóricamente en -114 kJ mol^{-1}) [186], cuyo valor es bajo, en comparación con materiales del tipo perovskita más estables, como CaTiO_3 (-337 kJ mol^{-1}) [186]. El bajo requerimiento energético de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ implica que su síntesis puede ocurrir en condiciones normales ($T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $P= 1 \text{ atm}$), sin calentamiento ni presurización; pero esto también promueve la disociación hacia los componentes de la perovskita (es decir, los halogenuros metálicos KX y BiX_3) bajo factores ambientales externos (por ejemplo: luz, humedad, oxígeno, etc.) [187]. Considerando este desafío, se diseñaron e implementaron diversas estrategias con un enfoque intrínseco y extrínseco para proporcionar soluciones a la inestabilidad de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ concretamente: ingeniería de solventes, cambio de sustrato, encapsulamiento y diseño de heterouniones, cuyos resultados se exponen y discuten en el capítulo siguiente.

CONCLUSIONES PARTICULARES

De la caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de las perovskitas $K_3Bi_2X_9$ (X= I, Br y Cl)

1. Se obtuvieron películas delgadas de la familia de perovskitas con fórmula general $K_3Bi_2X_9$ (X = I, Br, Cl) mediante un método *in-situ* de spin-coating reproducible y de bajo costo.
2. Se determinaron las propiedades de las perovskitas sintetizadas mediante las técnicas de DRX, SEM, y DRS, lo que permitió determinar su composición estructural, morfológica y propiedades ópticas.
3. Las propiedades de las perovskitas estuvieron influenciadas por el radio iónico del anión X en la estructura $K_3Bi_2X_9$. Particularmente, se encontró una relación de proporcionalidad directa con el tamaño de cristalito y, a su vez, inversa con las energías de bandgap obtenidas.
4. Las películas depositadas mostraron actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2 al ser activadas con luz visible. El producto de reacción principal detectado fue el HCOOH.
5. Se obtuvieron rendimientos de producción de HCOOH destacados por parte de las perovskitas en la reducción fotocatalítica de CO_2 en fase

líquida: 283 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$), 299 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$) y 91 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ($\text{K}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$).

6. La producción de HCOOH estuvo relacionada con la posición adecuada las bandas de energía de la perovskita $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, así como con su absorción mejorada de luz visible.
7. La mayor producción de HCOOH resultó hasta 1.5 veces mayor a las producciones reportadas con otras perovskitas evaluadas en el mismo sistema fotocatalítico y hasta 10 veces mayor que en reportes previos. No obstante, la estabilidad de la perovskita $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ disminuyó después del segundo ciclo por lo que se recomienda continuar con la implementación de estrategias de estabilidad

CAPÍTULO 4

Resultados de la Implementación de estrategias para el aumento de la estabilidad de la perovskita $K_3Bi_2I_9$

En este capítulo se presentan diversas estrategias (de índole intrínseca y extrínseca) que fueron implementadas con el objetivo de incrementar la estabilidad de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ ante diversos factores ambientales, como se resume en la **Figura 17**. Las estrategias consistieron en el cambio de sustrato utilizando mica (capaz de proveer una mejor adherencia que el vidrio) y diversos soportes porosos de mayor durabilidad capaces de fungir como materiales de encapsulamiento. Estos soportes fueron cemento de oxiclورو de Magnesio (MOC), concreto celular (CC) y geopolímeros (GP). Asimismo, se exploró la recristalización del material empleando anti-solventes como el alcohol isopropílico (IPA) y dietiléter (DE), así como la formación de heterouniones con el material BiOI. A continuación, se muestran los resultados de la caracterización y evaluación fotocatalítica de la perovskita $K_3Bi_2I_9$, después de ser modificada con estas estrategias.

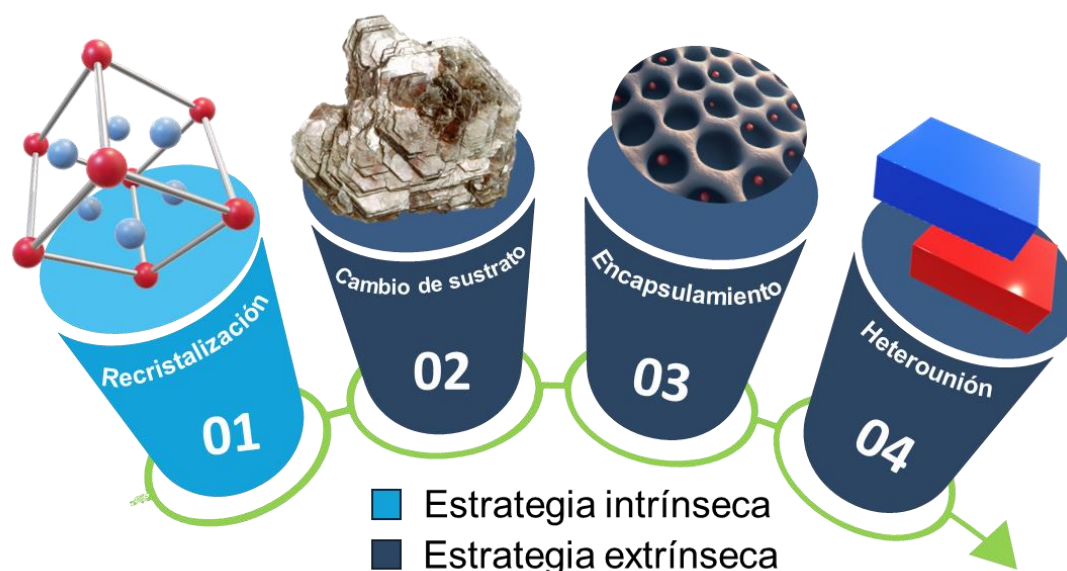


Figura 17. Resumen de las estrategias implementadas en esta investigación para incrementar la estabilidad de la perovskita $K_3Bi_2I_9$.

4.1 Estrategia 1: Ingeniería de solventes (recristalización) de $K_3Bi_2I_9$

La primera estrategia de aumento de estabilidad (de índole intrínseca) implementada en este estudio fue la recristalización de la película de la perovskita $K_3Bi_2I_9$. El objetivo de esta estrategia fue eliminar las impurezas (compuestas principalmente por compuestos intermediarios) de una película de $K_3Bi_2I_9$ mediante su lavado con anti-solventes mediante *spin-coating* bajo las mismas condiciones experimentales (2000 rpm; 30 s). Para ello, se empleó el anti-solvente DE, que es volátil y miscible con las trazas de los solventes DMF y DMSO que quedan como remanentes durante el depósito de la película. De

acuerdo con los resultados, este anti-solvente logró remover las impurezas sin alterar la estructura de las capas de la perovskita $K_3Bi_2I_9$. Las películas resultantes se caracterizaron por DRX, DRS y SEM; y se evaluó su actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2 .

4.1.1 Difracción de rayos-X de las películas de $K_3Bi_2I_9$ recristalizadas

Se analizaron los difractogramas de las películas $K_3Bi_2I_9$ recristalizadas con DE mediante la técnica de DRX para identificar las estructuras cristalinas de las muestras depositadas sobre vidrio. En la **Figura 18** se muestra que las películas de $K_3Bi_2I_9$ obtenidas por síntesis convencional y por recristalización con DE mostraron reflexiones similares; sin embargo, la película recristalizada presentó algunas reflexiones de menor intensidad. Esto podría atribuirse a una reducción del tamaño de cristalito y a una variación en la orientación preferencial de la fase cristalina en las películas recristalizadas, que se manifestaron en $2\theta = 12^\circ$, 26° y 53° con menores intensidades, así como en $2\theta = 17^\circ$ y 30° con mayores intensidades; mostrando, a su vez, la aparición de una reflexión en 35° en la muestra recristalizada [188].

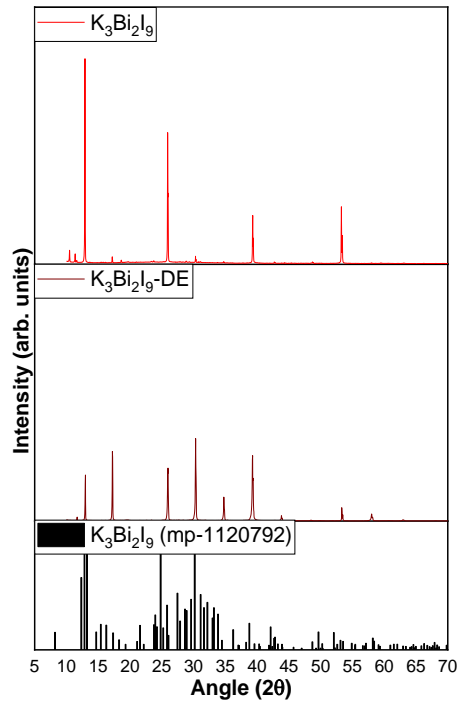


Figura 18. Difractograma de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con DE.

4.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa de las películas de $K_3Bi_2I_9$ recristalizadas

La energía de “band gap” de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con 3 capas de depósito sobre vidrio se investigó mediante la técnica de DRS. De acuerdo con los espectros mostrados en la **Figura 19**, la película recristalizada presentó una menor absorbancia que la perovskita sintetizada convencionalmente. Este efecto podría atribuirse al adelgazamiento de las películas durante la recristalización [130], debido a la disolución y esparcimiento

amplio del material en el sustrato, que consecuentemente disminuyó el grosor de las partículas de gran tamaño observadas anteriormente (es decir, en las muestras sin recristalizar). Además, los espectros DRS indicaron que la energía de bandgap de la muestra $K_3Bi_2I_9$ recristalizada fue 1.7 eV, lo que representa una ligera disminución respecto a la película depositada sin recristalización (1.8 eV), probablemente por la menor cantidad de material depositado. En ambas películas recristalizadas se detectó una atenuación en el intervalo de 200-300 nm, anteriormente asociada con la presencia de impurezas remanentes formadas con el solvente DMF en las muestras sin recristalizar (como se mostró previamente en la **Figura 13**), sugiriendo que el proceso de recristalización redujo la cantidad de estas impurezas.

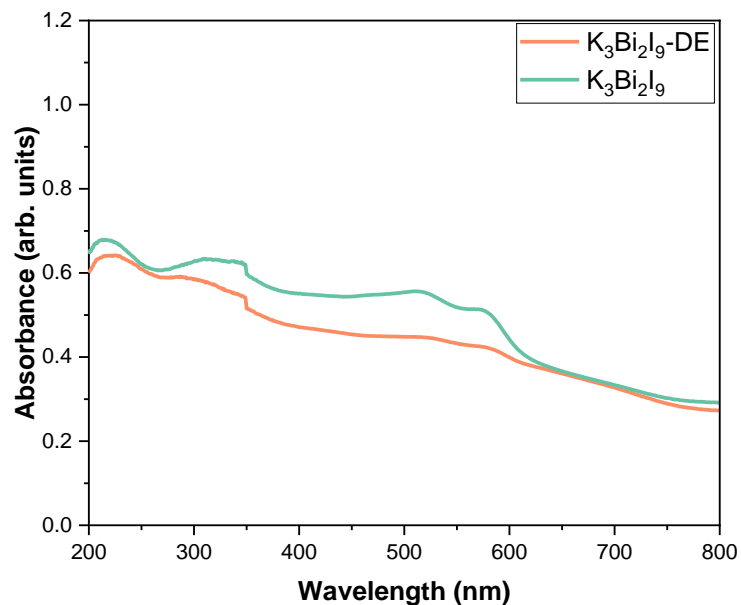


Figura 19. Espectros de absorción de DRS de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido de las películas de $K_3Bi_2I_9$ recristalizadas.

Se realizó un análisis morfológico por SEM de las películas de $K_3Bi_2I_9$ para analizar el efecto de su recristalización con DE (**Figura 20**). Inicialmente, la caracterización de la película de perovskita previa a esta estrategia de estabilidad evidenció la formación de granos grandes ($<10\ \mu\text{m}$), que originaron la formación de una capa heterogénea con zonas expuestas del sustrato. A partir de la recristalización con el anti-solvente DE se obtuvo una mayor cobertura del sustrato, así como una morfología laminar más homogénea con granos alargados.

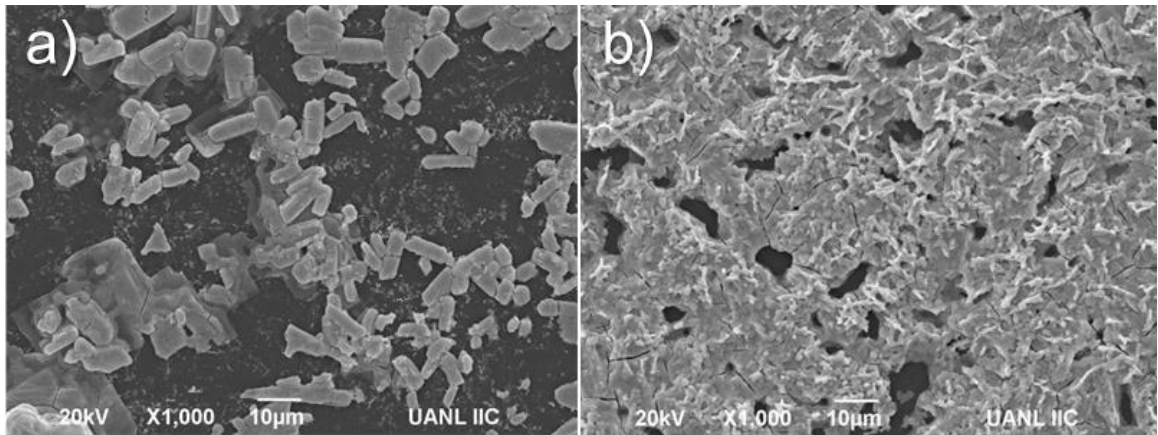


Figura 20. Imágenes de SEM de la película de $K_3Bi_2I_9$.

4.1.4 Evaluación fotocatalítica en la reducción de CO₂ de las películas de K₃Bi₂I₉ recristalizadas con DE

La actividad fotocatalítica de la perovskita K₃Bi₂I₉ recristalizada con DE fue evaluada en las condiciones de reacción inicialmente establecidas (P = 2 psi; T = 25 °C; $\lambda > 400$ nm). La producción de HCOOH de esta película se muestra en la **Figura 21**. Es posible observar que la muestra K₃Bi₂I₉ aumentó su actividad a partir de la recristalización (452.9 $\mu\text{mol h}^{-1}$), lo que pudiera deberse al aumento en la homogeneidad de sus capas, que brindó un mayor número de sitios activos para realizar la fotoreducción de CO₂. Además, como se expuso en la **Figura 19**, en dicho material se observó una menor presencia de compuestos intermediarios formados con los solventes utilizados (por ejemplo, complejos como KI-DMSO-BiI₃), por lo que es posible que se haya favorecido la formación del fotocatalizador deseado.

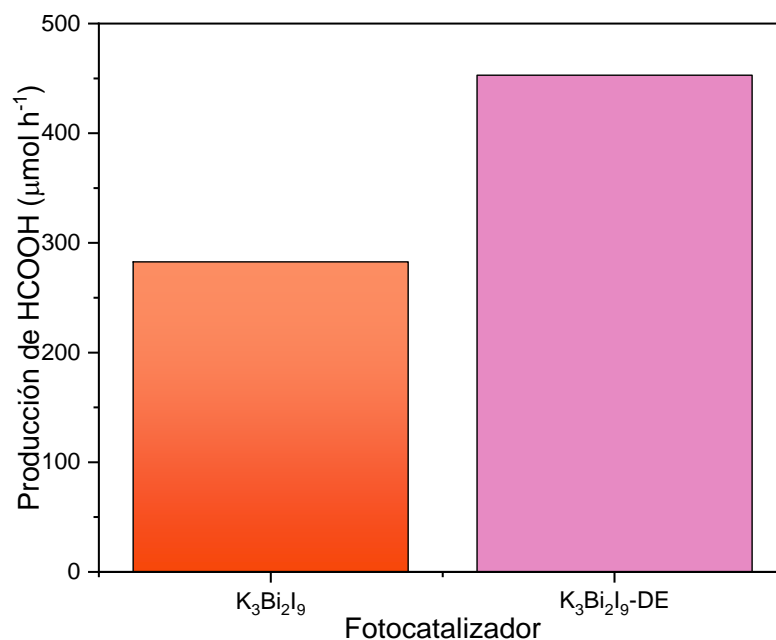


Figura 21. Efecto de la recristalización con el anti-solvente DE en la actividad fotocatalítica de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

4.2 Estrategia 2: Cambio de sustrato de las películas recristalizadas de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Adicionalmente, se implementó una estrategia extrínseca que consistió en cambiar los sustratos de vidrio a sustratos de mica (moscovita de origen natural) con el objetivo de mejorar la adherencia de las películas de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ recristalizadas, ya que este mineral posee terminaciones de potasio en su superficie, lo que habilitaría una unión química con la perovskita depositada. Además, las películas de mica poseen una flexibilidad que le facilitaría ser fijada en las paredes internas de un reactor fotocatalítico; así como simplificar el método de depósito, ya que

estos sustratos no requirieron tratamientos previos. Los resultados de la caracterización y evaluación fotocatalítica de estas muestras se muestran a continuación.

4.2.1 Difracción de rayos-X de las películas recristalizadas sobre mica

A partir del análisis de DRX, se realizó el análisis estructural de la perovskita depositada sobre mica (sustrato que cuenta con una mayor adherencia y flexibilidad mecánica) con diferentes anti-solventes para la recristalización (**Figura 22**). Los resultados mostraron diferencias ligeramente perceptibles debido a las reflexiones del sustrato, que interfirieron con aquellas pertenecientes a la perovskita. Para el caso de ambas recristalizaciones, los difractogramas mostraron dichas reflexiones correspondientes a la mica en $2\theta = 6^\circ, 9^\circ, 18^\circ, 27^\circ$ y 32° (**Figura 22a**). Sin embargo, en comparación con la reflexión dominante de la mica en 6° , las reflexiones restantes relacionadas con la perovskita tuvieron mayor intensidad ($2\theta=8^\circ$ y 12°) en la película recristalizada con IPA, lo que indica que este anti-solvente favorece una mayor cristalinidad que el DE; por lo que, la recristalización en las películas de los experimentos posteriores se realizó utilizando IPA.

Por otro lado, con el objetivo de investigar la influencia de la actividad fotocatalítica de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con IPA y depositada sobre mica, fue preciso determinar el número óptimo de capas de depósito. Para este propósito, se depositaron 3, 5 y 10 capas sobre la mica. En la **Figura 22b** se muestran los difractogramas de las películas de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ con diferente número de capas. La película con 3 capas presentó una reflexión en 8° relacionada con la perovskita $K_3Bi_2I_9$ que se intensificó al aumentar el número de capas a 5, debido a la mayor cantidad de $K_3Bi_2I_9$ depositado. Sin embargo, la intensidad disminuyó al depositar 10 capas, lo que podría deberse a un mayor grosor que provocó una mayor compactación y a una menor cristalinidad.

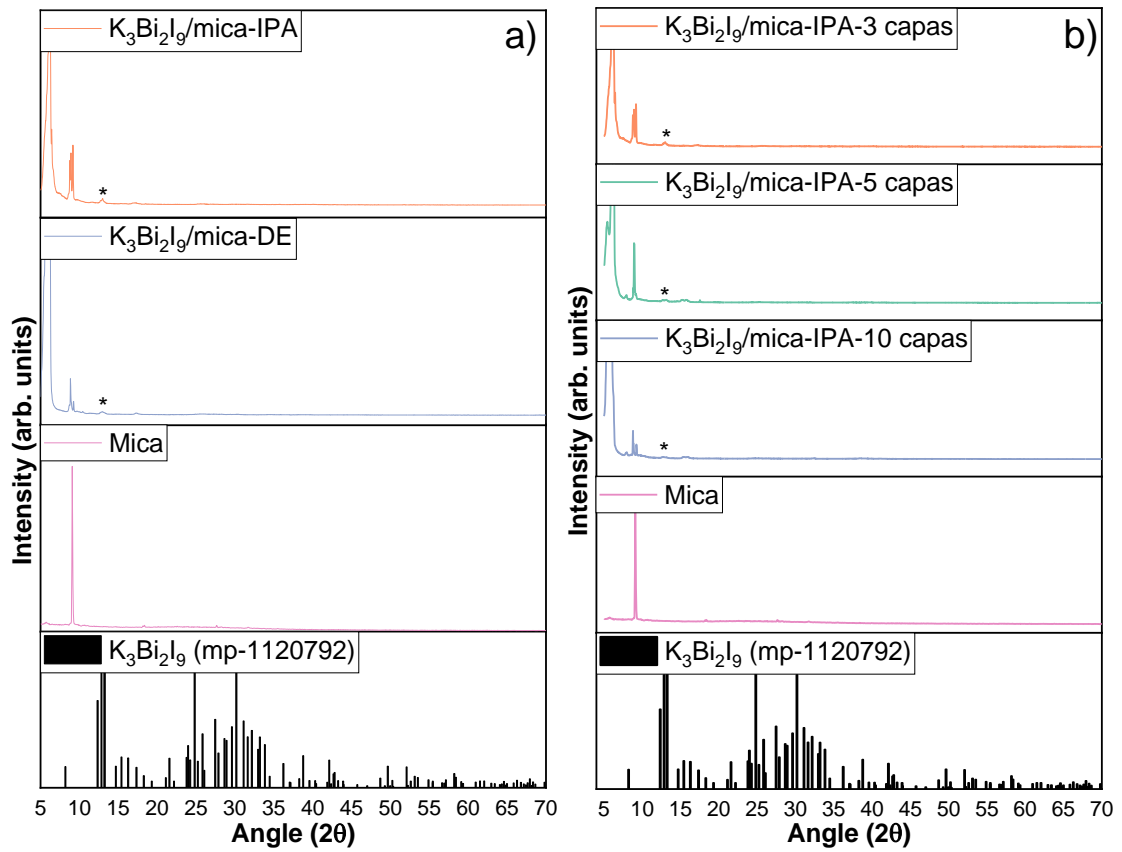


Figura 22. Difractogramas de (a) $K_3Bi_2I_9$ recristalizada sobre mica; así como (b) de la película con 3, 5 y 10 capas sobre mica recristalizada con IPA.

*Reflexiones correspondientes con la fase $K_3Bi_2I_9$.

4.2.2 Espectroscopía de reflectancia difusa de las películas recristalizadas $K_3Bi_2I_9$

El efecto de los anti-solventes DE e IPA sobre las películas depositadas sobre sustratos de mica también fue estudiado por Espectroscopía de Reflectancia Difusa. En la **Figura 23** se muestran los espectros obtenidos, en donde se observó una disminución de la banda en 200-300 nm, lo que también podría relacionarse con una menor cantidad de impurezas en estas muestras, especialmente utilizando el anti-solvente IPA. En este caso, la recristalización con los anti-solventes incrementó la absorbancia del material depositado, probablemente debido a la mejor adherencia de la película sobre el sustrato de mica. Los “band gaps” obtenidos a partir de dichos espectros fueron 1.67 eV para la perovskita sin recristalización y 1.49 eV para ambas recristalizaciones de la perovskita sobre mica.

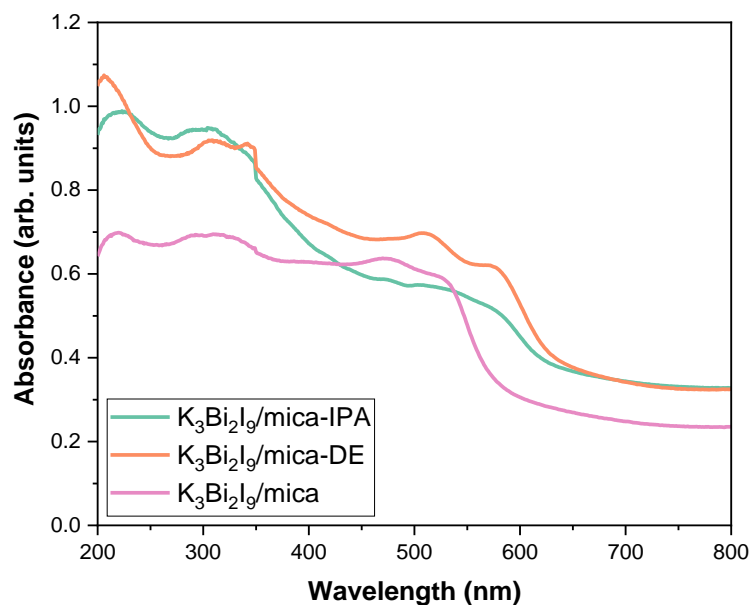


Figura 23. Espectros de absorción DRS de las muestras de $K_3Bi_2I_9$ recristalizada sobre mica.

Finalmente, en la **Figura 24** se muestra que, al variar el número de capas del fotocatalizador, los valores del “band gap” resultaron en 1.49 y 1.56 eV para las muestras con 3 y 5 capas, respectivamente; mientras que, al incrementar el número de capa, el valor de “band gap” no se vio modificado.

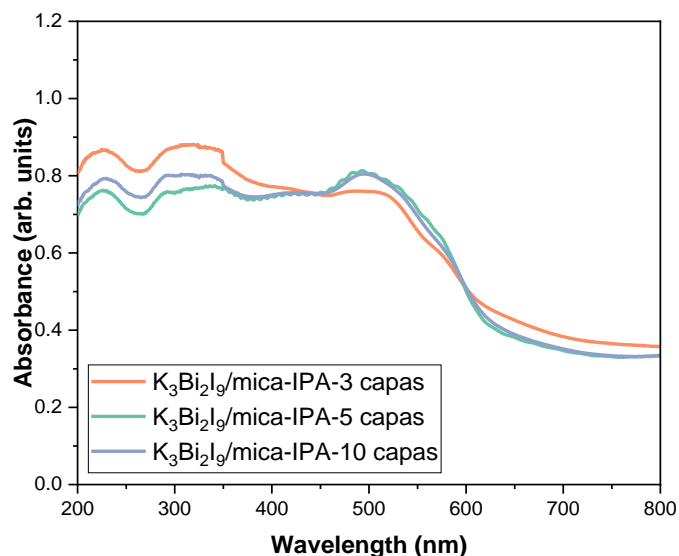


Figura 24. Espectros de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con IPA sobre mica con la evaluación de diferentes capas de depósito.

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido de las películas recristalizadas $K_3Bi_2I_9$

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se empleó para determinar la morfología de la perovskita recristalizada con los disolventes DE e IPA y depositada sobre mica (**Figura 25**). En las micrografías mostradas en las **Figuras 25a, b** se observó heterogeneidad en el depósito, así como zonas descubiertas del sustrato de vidrio. De la misma manera que con el uso de vidrio como sustrato, la recristalización sobre mica con el anti-solvente DE permitió obtener una cobertura incluso mayor, así como la morfología laminar alargada anteriormente descrita, como se observa en las **Figuras 25c, d**. No obstante, este proceso

también indujo la aglomeración de las capas del material sobre el sustrato. Alternativamente, al emplear IPA como anti-solvente (**Figura 25e, f**), se favoreció una mayor cristalinidad de la película, resultando en una morfología rectangular bien definida, la cual ha sido vinculada con el mejoramiento de las propiedades eléctricas de las perovskitas, debido a que podría mejorar el flujo de electrones (en este caso, fotogenerados) inhibiendo su disipación por defectos [189].

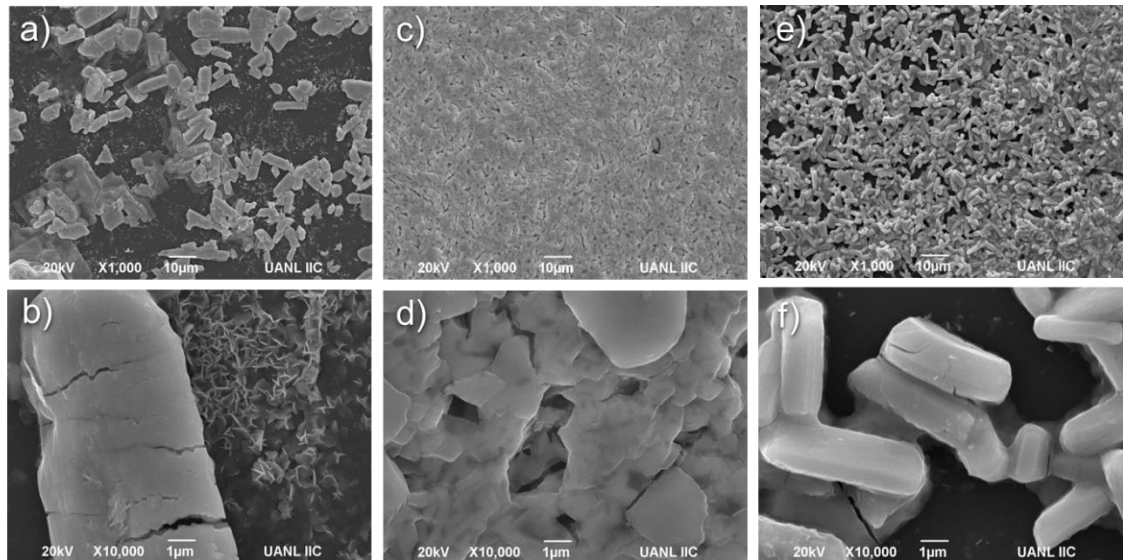


Figura 25. Imágenes de SEM de la película de $K_3Bi_2I_9$ (a, b) sobre vidrio y recristalizada sobre mica con los anti-solventes (c,d) DE e (e, f) IPA.

4.2.4 Evaluación fotocatalítica en la reducción de CO₂ de las películas recristalizadas K₃Bi₂I₉

Se evaluó la actividad fotocatalítica de la perovskita K₃Bi₂I₉ recristalizada con DE e IPA bajo las condiciones de reacción previamente estipuladas (P = 2 psi; T = 25 °C; $\lambda > 400$ nm). La **Figura 26** muestra la producción de HCOOH ~~de~~ en función del tiempo de irradiación al usar las muestras recristalizadas como fotocatalizadores. Como se observa, la muestra K₃Bi₂I₉ incrementó su actividad al recristalizar con DE (49 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) y con IPA (56 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$), en comparación con la película sin recristalizar (32 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) al normalizar la producción por el área depositada. Este aumento en la actividad fotocatalítica se puede atribuir a la mejora en la homogeneidad de las capas, que probablemente proporcionó un mayor número de sitios activos para la fotoreducción de CO₂. Entre los anti-solventes empleados, el IPA favoreció una mayor producción de HCOOH, debido a la mayor cristalinidad y definición de la morfología obtenida con su uso. Además, se observó una menor presencia de compuestos intermediarios formados con los solventes de la solución precursora (por ejemplo, complejos como KI-DMSO-BiI₃), lo que es evidenciado por la atenuación la en la banda 200-300 nm del espectro de absorción de esta muestra (**Figura 24**). Esto indica una mayor pureza del depósito. Por el contrario, el DE generó una morfología más compacta (observada previamente en perovskitas de estructura

similar [190]), que no favoreció la creación de un mayor número de sitios activos para esta reacción fotocatalítica.

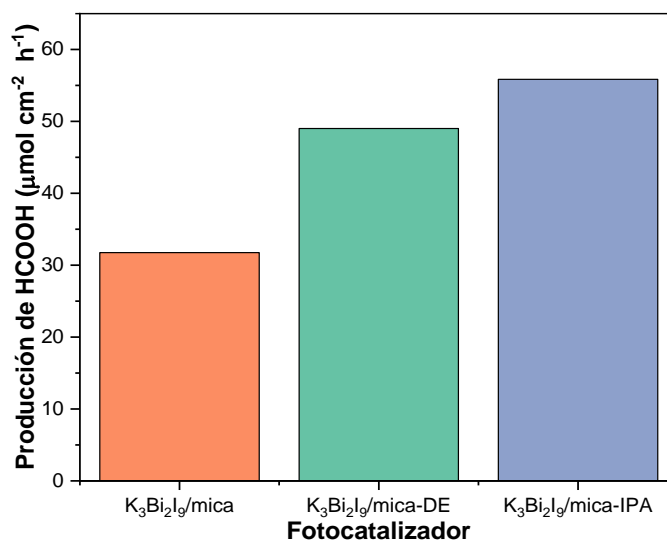


Figura 26. Comparación de la producción de HCOOH de la película $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ recristalizada con DE e IPA sobre sustratos de mica bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$).

Asimismo, se estudió el efecto del número de capas depositadas de la película de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, cuyos resultados se presentan en las **Figuras 27a, b**. De acuerdo con los resultados, una mayor cantidad de capas depositadas de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ favoreció una mayor producción de HCOOH, alcanzando el máximo valor ($270 \mu\text{mol h}^{-1}$) con 10 capas de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Sin embargo, al usar 15 y 20 capas la producción disminuyó, lo que podría deberse a que la luz incidente sobre el

material durante las pruebas fotocatalíticas no penetró en toda la película depositada sobre el sustrato de mica [191], provocando que los portadores de cargas fotogenerados no tuvieran la capacidad de difundirse adecuadamente y llevar a cabo la reacción fotocatalítica deseada. Por ello, en las evaluaciones posteriores en este estudio se utilizaron 10 capas de $K_3Bi_2I_9$ durante el depósito por *spin-coating*.

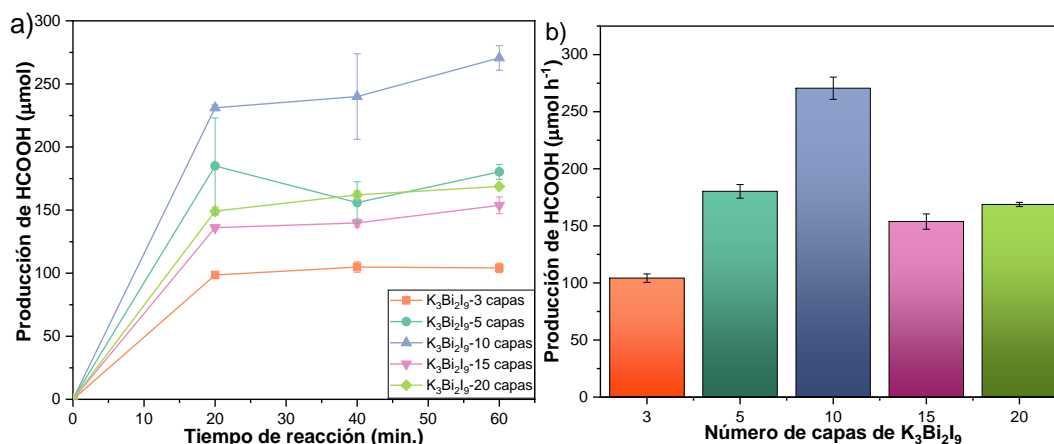


Figura 27. (a) Producción de HCOOH de la perovskita recristalizada con IPA usando diferentes capas de $K_3Bi_2I_9$; y (b) comparación de la producción obtenida.

Por su parte, para evaluar la estabilidad de la película de $K_3Bi_2I_9$ sobre mica modificada con las estrategia de ingeniería de solventes (10 capas recristalizada con IPA), se evaluó su actividad fotocatalítica a través de tres corridas consecutivas bajo dos escenarios distintos: (i) utilizando el mismo líquido de reacción (**Figura 28a**) y (ii) reemplazando el líquido (**Figura 28b**). Esta

evaluación tuvo como objetivo determinar si el fotocatalizador permaneció activo después de la reacción. Como se muestra en la **Figura 28a**, bajo el primer escenario, la generación de HCOOH disminuyó significativamente después de la corrida inicial. Esto podría indicar que la mayor parte del material se encuentra presente en el líquido de reacción, lo que es previsible, ya que no hubo un proceso de calcinación para sinterizar el material al sustrato debido a la inestabilidad de las perovskitas a las altas temperaturas. En contraste, la **Figura 28b** demuestra que al retener el líquido de reacción (el segundo escenario) se produjo una marcada diferencia en el rendimiento del perovskita, ya que mantuvo una alta producción de HCOOH ($< 500 \mu\text{mol}$). Estos resultados sugieren que el medio líquido de reacción retiene el fotocatalizador en un estado diluido dentro del agua, permitiéndole permanecer activado por la luz irradiada dentro del reactor.

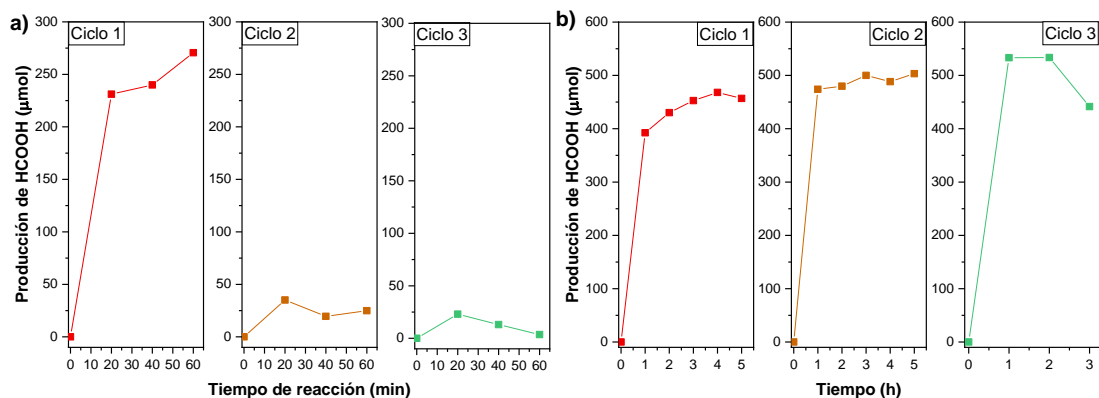


Figura 28. Corridas fotocatalítica de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ recristalizada con DE sobre mica (a) con y (b) sin un cambio en el líquido de reacción.

Basado en la evidencia que sostiene que la producción permaneció alta sin decaimiento aparente, se propuso el mecanismo de reacción ilustrado en la **Figura 29a** siguiendo la numeración mostrada en ésta:

1. Inicialmente, la perovskita podría descomponerse en presencia de agua en sus precursores (KI y BiI_3) en una reacción de hidrólisis común en perovskitas de estructura similar [192].
2. Después, dichos componentes podrían haber reaccionado por separado con el medio acuoso, formando KOH y $BiOI$. También, el ácido yodhídrico se pudo haber generado como subproducto en ambos casos.
3. De estos compuestos, el KOH producido podría haberse dissociado en el medio acuoso, dando lugar a iones K^+ y OH^- que, en conjunto con el $BiOI$ presente en el medio, posiblemente tuvieron influencia en la producción constante de $HCOOH$ en la reacción que no tuvo cambio en el líquido.

Para sostener esta hipótesis, la presencia de iones K^+ en el medio líquido se confirmó mediante cromatografía de intercambio iónico. Como se muestra en la **Figura 29b**, es evidente que la concentración de potasio aumentó después de un ciclo de reacción, lo que sugiere que la perovskita comienza a descomponerse

y sus componentes (es decir, iones metálicos) se disuelven en el medio de reacción.

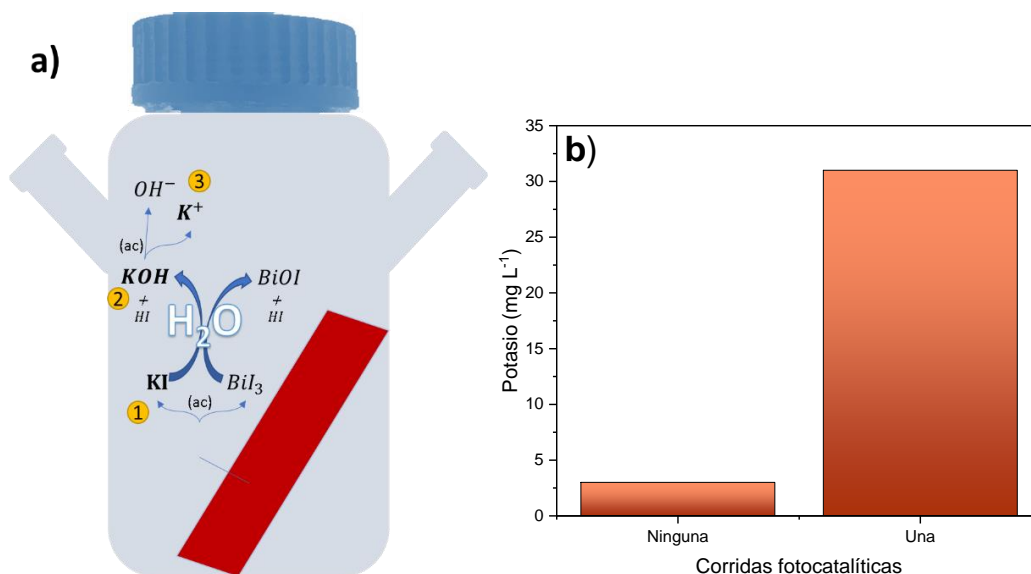


Figura 29. (a) Posible mecanismo de reacción de la degradación de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ y (b) concentración de iones de potasio detectada por ICP en el medio acuoso.

Con relación a la influencia del $BiOI$ sobre el mecanismo de reacción de reducción de CO_2 , es posible que su formación se vea asistida por los electrones fotogenerados durante el proceso fotocatalítico de $K_3Bi_2I_9$ en el medio de reacción, como se ilustra en la **Figura 30**. Esto provocaría una síntesis fotoquímica del oxihaluro sobre el sustrato de mica que, a su vez, podría asistirla proporcionando sitios de nucleación donde la perovskita ya se encuentra depositada. En estos

sitios, la formación de BiOI se favorecería debido al efecto del ion común con $K_3Bi_2I_9$ (en otras palabras, el reparto de iones Bi^{3+} e I^-), provocando la generación cíclica de una capa de oxihaluro que recubre a la perovskita y, dado que posee una mayor estabilidad, la protege. Es así como el proceso pseudocatalítico descrito podría explicar la continua actividad fotocatalítica observada. Cabe destacar que esto también podría dar lugar a compuestos intermedios de estructura similar a $K_3Bi_2I_9$, como $KBiI_4 \cdot H_2O$ [193] o K_3BiI_6 [194].

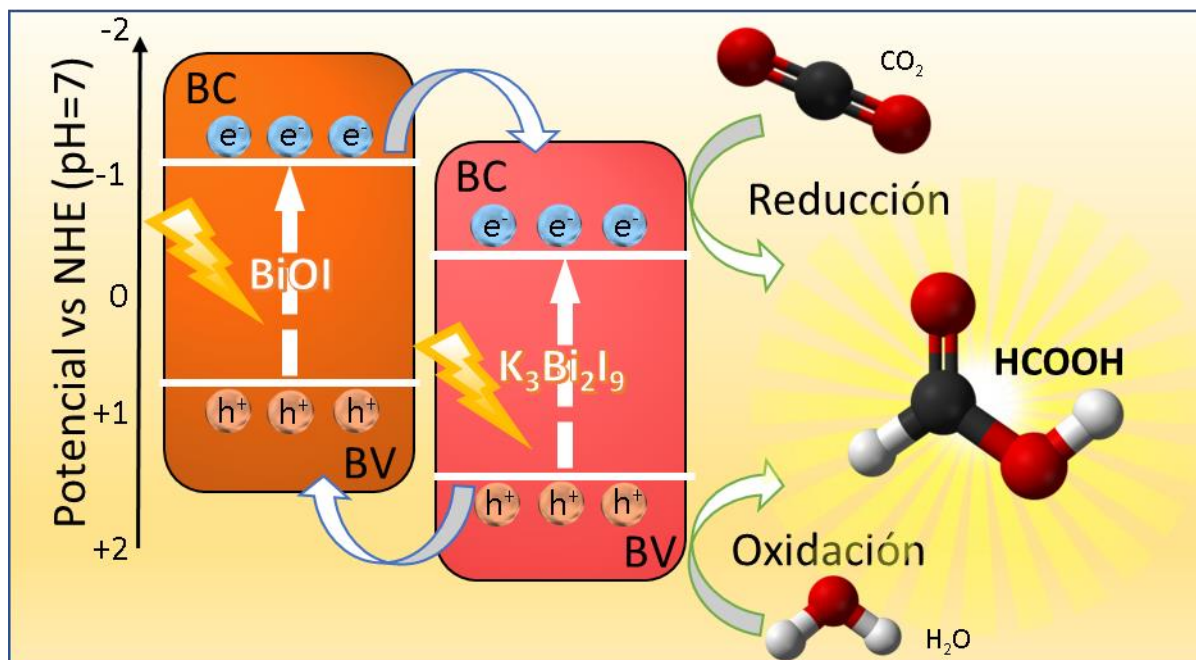


Figura 30. Representación esquemática del diseño de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI.

4.3 Estrategia 3: Diseño de heterouniones $K_3Bi_2I_9/BiOI$

Con el objetivo de obtener una mayor estabilidad y aprovechar la actividad fotocatalítica bajo irradiación visible de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ y el oxihaluro $BiOI$, se realizó una heterounión entre los dos fotocatalizadores bajo la premisa de formar una compartición de iones (como se muestra en la **Figura 31**) y, con ello, lograr la alineación de bandas tentativamente conseguida con la degradación de $K_3Bi_2I_9$ (**Figura 30**). De esta manera, después de realizar una metodología sencilla de microondas y *spin-coating* para la síntesis de la heterounión sobre sustratos flexibles de mica, las propiedades ópticas y morfológicas de ésta fueron caracterizadas, para finalmente evaluar su actividad fotocatalítica. Los resultados de esta estrategia se exponen a continuación.

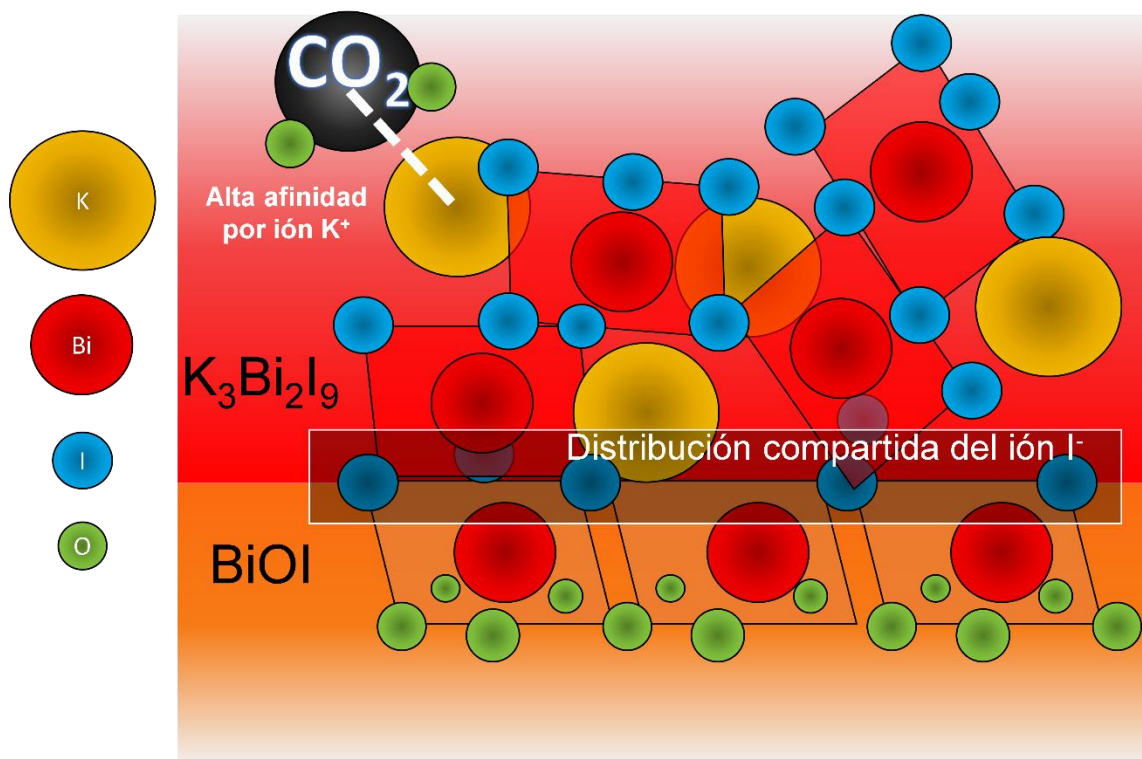


Figura 31. Esquema propuesto del efecto de ión compartido entre $K_3Bi_2I_9$ y $BiOI$ en la heterounión diseñada en este estudio.

4.3.1 Espectroscopía de reflectancia difusa de heterounión $K_3Bi_2I_9/BiOI$

Se realizó la caracterización del espectro de absorción de la heterounión $K_3Bi_2I_9/BiOI$ mediante la técnica de DRS (**Figura 32**). Se presentó un cambio perceptible en comparación con la banda observada en $BiOI$ puro (450-600 nm), ya que se produce en este mismo intervalo del espectro la formación de una banda excitónica (esto es, la banda cuya excitación da origen al par electrón-hueco) y otra adicional atribuidos a la formación de $K_3Bi_2I_9$. Asimismo, es posible

observar otra banda en 250-350 nm que corresponde con esta perovskita. A partir de los espectros obtenidos, se obtuvieron las energías de “band gap” de los materiales que resultaron en 1.6 eV (BiOI) y 1.8 eV ($K_3Bi_2I_9$ /BiOI), siendo este último igual al de la perovskita depositada sobre vidrio.

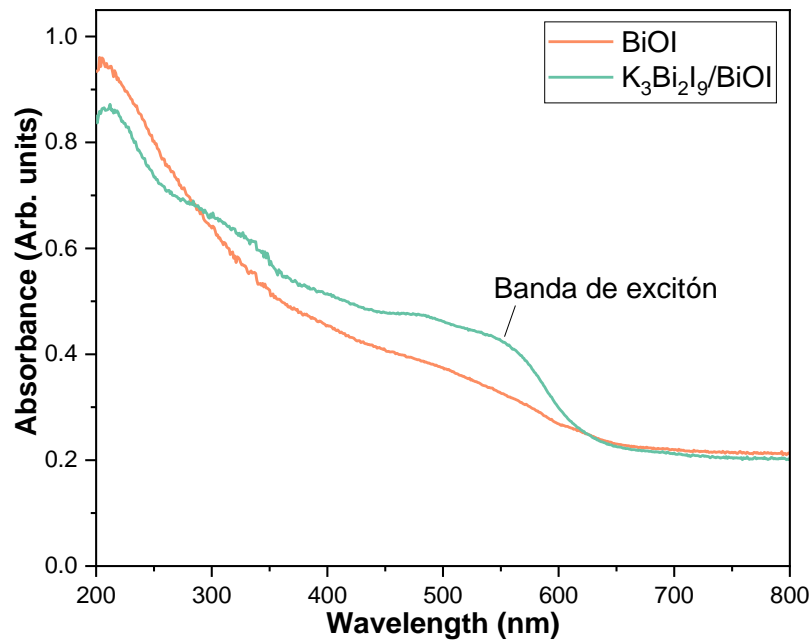


Figura 32. Caracterización óptica de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI.

4.3.2 Caracterización morfológica de la heterounión $K_3Bi_2I_9$ /BiOI

La morfología de la heterounión $K_3Bi_2I_9$ /BiOI fue analizada por SEM. La formación de una morfología laminar fue evidente en estas películas, como se observa en la **Figura 33a**. En la heterounión, la presencia de BiOI es evidente

debido a que su morfología característica de nanoláminas puede ser observada en los huecos de la capa de perovskita (**Figura 33b**). Dicha morfología también está presente en la heterounión después de un ciclo fotocatalítico (**Figuras 33c, d**), junto con nanoflores que cubren el sustrato en forma de capa delgada. Como se explicó en la **sección 4.2.4**, la formación de dichas nanoflores posiblemente estuvo relacionada con la interacción del material con el medio de reacción acuoso, lo que llevó a una síntesis fotoquímica de una mayor cantidad de BiOI sobre los puntos de nucleación del sustrato.

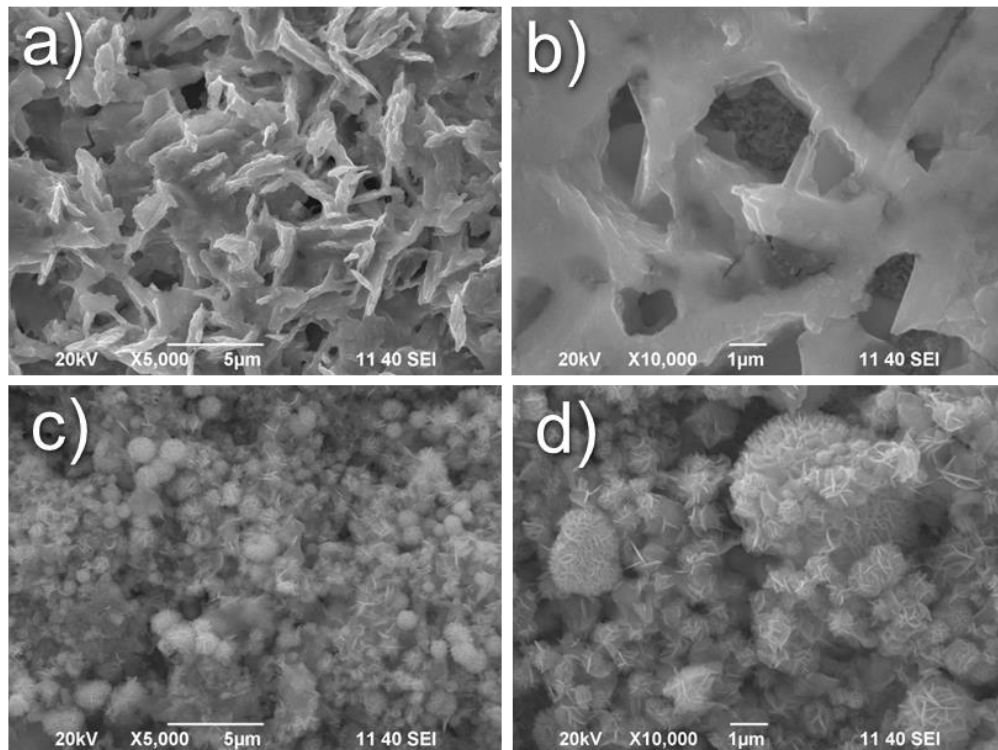


Figura 33. Imágenes de SEM de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI (a, b) antes y (c, d) después de la reacción.

4.3.3 Evaluación fotocatalítica de la heterounión $K_3Bi_2I_9/BiOI$

En comparación con la producción mostrada por la película $K_3Bi_2I_9$ en las mismas condiciones (**Figura 34**), la heterounión mostró un aumento importante en su actividad fotocatalítica (38%; $738 \mu\text{mol h}^{-1} \text{HCOOH}$). Este aumento podría haber sido causado por una mejora en la transferencia de cargas fotogenerada, así como una mejor retención de la película en el sustrato de mica durante la reacción. Además, es posible que se haya obtenido una mayor afinidad del fotocatalizador por el CO_2 debido a la afinidad que se produce entre los iones K^+ y el CO_2 [195]. La fuerza de esta interacción es tal que ha llevado previamente al desarrollo de diversos materiales a base de Potasio para la adsorción de CO_2 [196]. Cabe resaltar que el ion K^+ también se encuentra presente en la estructura de la mica [197] y, podría haber mejorado asimismo la adherencia de $K_3Bi_2I_9$ en este sustrato. Por su parte, hay reportes que indican que se han observado contactos interfaciales adecuados entre el CO_2 y los iones Bi^{3+} [198], que se encuentran en la superficie de BiOI y podrían haber sido determinantes en la actividad fotocatalítica obtenida.

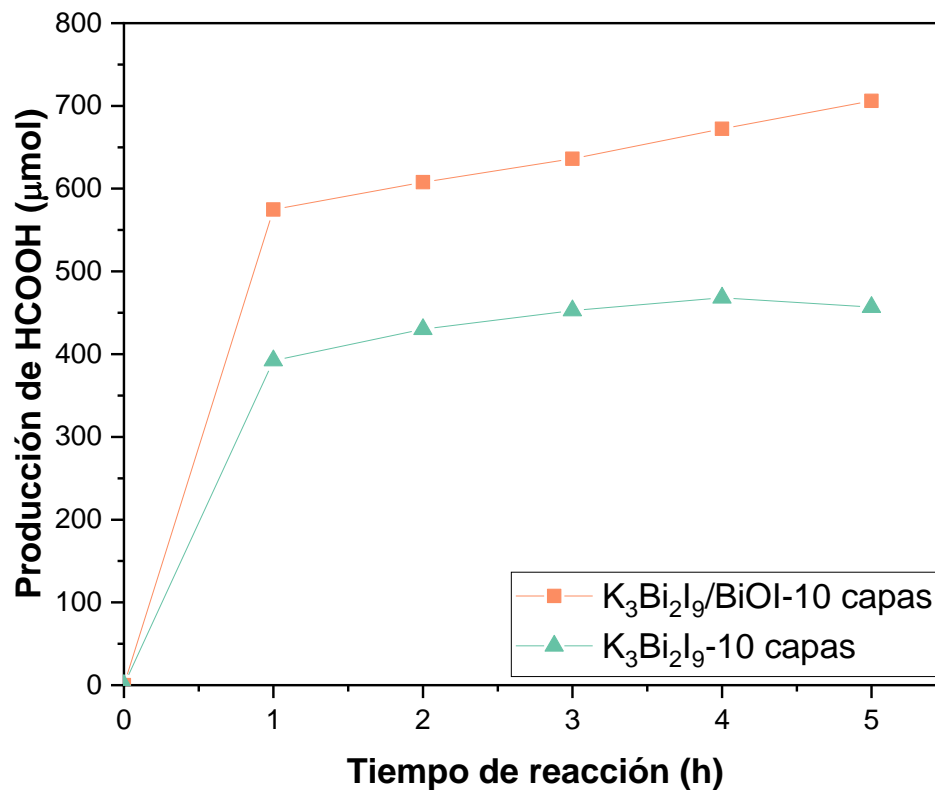


Figura 34. Evaluación de la actividad fotocatalítica de la heterounión de $K_3Bi_2I_9$ con BiOI.

Con los resultados obtenidos, se evidenció la contribución del BiOI en el mecanismo fotocatalítico del sistema. Al favorecer su formación, se beneficia a su vez la producción de HCOOH. No obstante, se requieren más estudios *in-situ* del líquido de reacción, los cuales serán necesarios para la determinación precisa de los agentes presentes en el sistema que son responsables de la destacada actividad fotocatalítica obtenida.

4.4 Estrategia 4: Encapsulamiento de $K_3Bi_2I_9$ en soportes porosos

La siguiente fase de las estrategias de estabilidad implementadas sobre $K_3Bi_2I_9$ involucró el encapsulamiento de la perovskita empleando soportes de cemento de oxiclورو de Magnesio (MOC; **Figura 10a**), concreto celular (CC; **Figura 10b**) y geopolímeros (GP; **Figura 10c**). Para este propósito, se elaboraron pastillas circulares en las que se realizó una impregnación y recristalización de la perovskita de yoduro de Bismuto. Entre estos soportes, la muestra MOC mostró una menor absorción de la solución precursora de la perovskita; no obstante, se observó una dureza relativamente mayor en este soporte (en otras palabras, no sufrió roturas durante su manejo). Por su parte, el depósito sobre CC otorgó una coloración anaranjada a la perovskita depositada, diferente a los demás sustratos. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización y la evaluación fotocatalítica de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ encapsulada.

4.4.1 Caracterización estructural de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ encapsulada en diferentes soportes

Se examinaron los difractogramas de las perovskitas soportadas sobre GP, MOC y CC (**Figura 35**). En el caso del MOC (**Figura 35a**), se identificaron las reflexiones de la perovskita (*) en 12° , 25° , 28° y 30° , mientras que las reflexiones

más intensas ($2\theta = 11^\circ, 23^\circ, 37^\circ, 43^\circ$ y 62.3°) correspondieron a la superficie del MOC en su fase 3 ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [199]. Por otro lado, en el soporte GP se detectaron reflexiones provenientes del geopolímero $\text{Al}_{3.84}\text{Ca}_{0.04}\text{Mg}_{0.16}\text{Na}_{3.96}\text{O}_{24}\text{Si}_8$ (ICSD-251227) en los ángulos $29^\circ, 31.3^\circ, 37.8^\circ, 52.1^\circ$ y 63° (**Figura 35b**). También se encontraron reflexiones correspondientes en los ángulos $2\theta = 25^\circ$ y 48° que fueron asignadas con la fase anatasa del TiO_2 , así como otras reflexiones en $2\theta = 21^\circ, 35^\circ$ y 42° que corresponden con la perovskita. Para el caso del soporte CC (**Figura 35c**), se observó una sola reflexión en $2\theta = 5.9^\circ$, que indica la presencia de la fase del material conocida como Tobermorita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; donde n indica la fase hidratada del compuesto), un componente cementante que consiste en una estructura de silicato de Calcio de doble cadena [200]. Tras el depósito de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, las reflexiones más prominentes en valores de $2\theta = 21^\circ, 27^\circ, 30^\circ, 32^\circ$ y 40° fueron fácilmente perceptibles debido a la ausencia de reflexiones interferentes por parte del soporte CC. Cabe destacar que, las reflexiones pertenecientes a la perovskita tuvieron un ligero desplazamiento con respecto a la tarjeta de referencia (mp-1120792), posiblemente debido al grosor del soporte, que puede influir en la difracción de la muestra analizada en esta técnica.

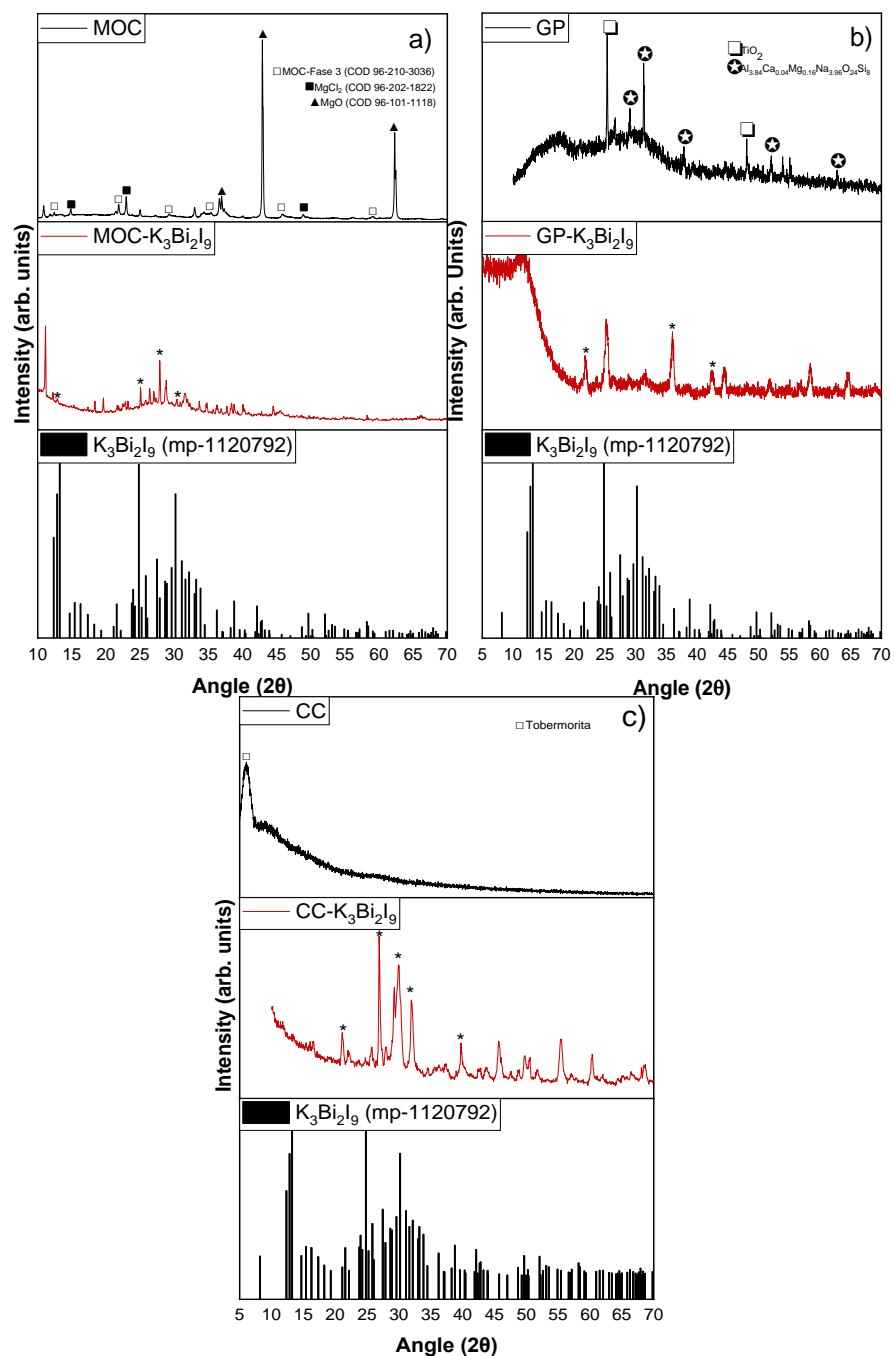


Figura 35. Difractogramas de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ depositada sobre los materiales de soporte (a) MOC, (b) GP y (c) CC. *Reflexiones pertenecientes a $K_3Bi_2I_9$.

4.4.2 Espectroscopía de reflectancia difusa de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ encapsulada en soportes porosos

Se estudiaron las propiedades ópticas de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ encapsulada en los soportes GP, CC y MOC mediante DRS. En el espectro de GP (**Figura 36a**), es posible ver la presencia de bandas en 200-450 nm, que corresponden con el TiO_2 presente en el soporte para conferirle cohesión (ver **sección 2.1.3.4**). A partir del depósito de $K_3Bi_2I_9$ se observaron bandas en el espectro de GP- $K_3Bi_2I_9$ ubicadas en 400-600 nm, que podrían indicar la formación adecuada de la perovskita en GP. Los “band gaps” calculados a partir de estos espectros fueron 2.54 eV para GP y 1.04 eV para GP- $K_3Bi_2I_9$. Un resultado similar se observa en el espectro de la pastilla de MOC (**Figura 36b**), en la cual se apreció inicialmente una baja absorbancia, con bandas menores en 220, 300 y 380 nm, pertenecientes al intervalo UV. El depósito de $K_3Bi_2I_9$ en el soporte MOC provocó una alta absorbancia en el intervalo visible de la luz (con bandas en 350, 480 y 590 nm) y una energía de “band gap” de 1.9 eV, que también podría evidenciar la formación de la perovskita. En la **Figura 36c** se presenta la caracterización óptica de la perovskita encapsulada en CC. De la misma manera que los demás soportes, éste no mostró inicialmente una alta absorbancia de luz visible. Con el depósito de la perovskita se observaron bandas entre 350 y 600 nm atribuidas a $K_3Bi_2I_9$. El “band gap” obtenido para este

encapsulamiento fue 1.55 eV, que se mantuvo cercano al valor obtenido al depositar la perovskita en forma de película delgada sobre mica (1.49 eV).

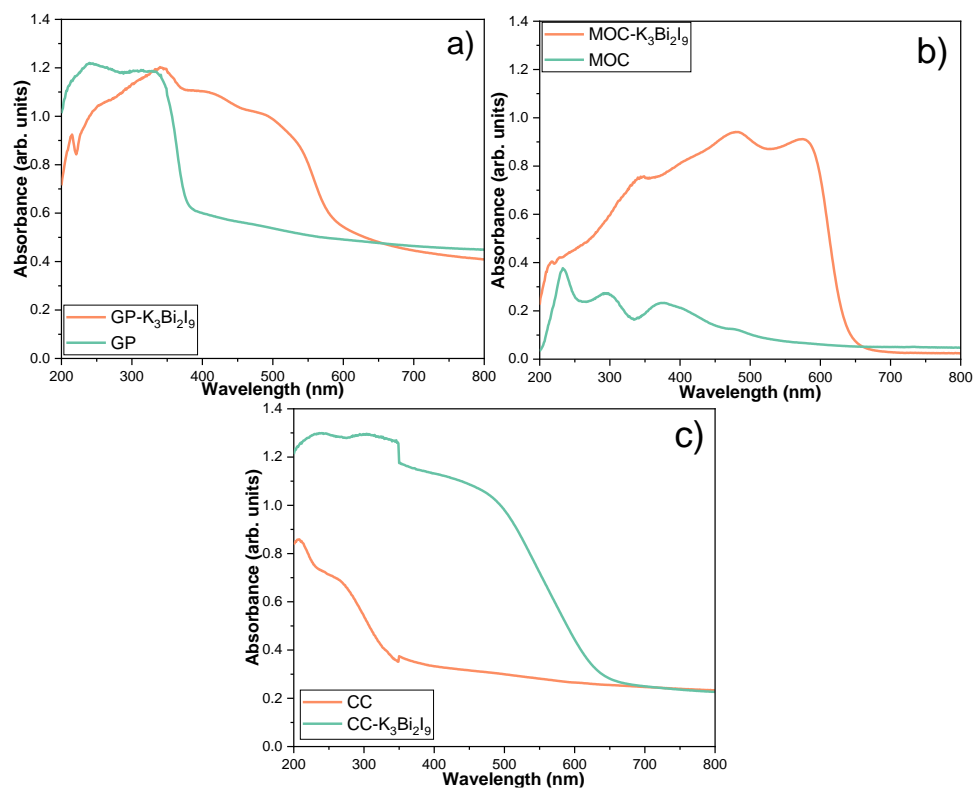


Figura 36. Espectros de absorción DRS de $K_3Bi_2I_9$ encapsulada con los soportes (a) GP, (b) MOC y (c) CC.

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ encapsulada en soportes porosos

Se examinó la morfología de $K_3Bi_2I_9$ encapsulada con los soportes MOC, GP y CC mediante microscopía electrónica de barrido (SEM; **Figura 37**). En el

soporte MOC se identificaron morfologías alargadas corresponden con la fase 3 del material $(3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ (**Figura 37a**) [199]; mientras que, después de depositar $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ se apreciaron gránulos de morfología laminar sobre el soporte, que podrían confirmar la presencia de la perovskita (**Figura 37b**). Esta morfología también fue visible a partir del depósito de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en el soporte CC (**Figura 37c**), mientras que en el GP no fue fácilmente distinguible debido a que dicha morfología es similar a la de este sustrato (**Figura 37f**). No obstante, la presencia de la perovskita en este encapsulamiento se puede sustentar a partir de los análisis DRX anteriormente mostrados (**Figura 35b**), así como los análisis EDS mostrados en el encuadre de la **Figura 37f**, que muestran la presencia de Potasio, Bismuto y Yodo en dicha muestra.

La correcta formación de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sobre estos soportes podría deberse a sus morfologías favorables para el depósito. Por ejemplo, en la muestra de CC (**Figura 37d**), se observó la morfología laminar de la espuma polimérica que le confiere su porosidad; mientras que en el GP (**Figura 37e**) se detectó una variedad de morfologías pertenecientes a los aluminosilicatos que la constituyen.

También, se evaluó el área superficial de los sustratos usados mediante la técnica de fisisorción de Nitrógeno con el método BET. Los resultados indicaron que las áreas superficiales de estos soportes siguieron la siguiente

tendencia: CC ($15.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > MOC ($3.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > GP ($1.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Estos resultados tienen concordancia con las porosidades aparentes en cada uno de éstos (**Figura 10**), así como las morfologías observadas a partir de las imágenes de SEM obtenidas, ya que se observaron formas de menor tamaño y mayor ordenamiento en CC, a diferencia de los demás sustratos (**Figura 37**).

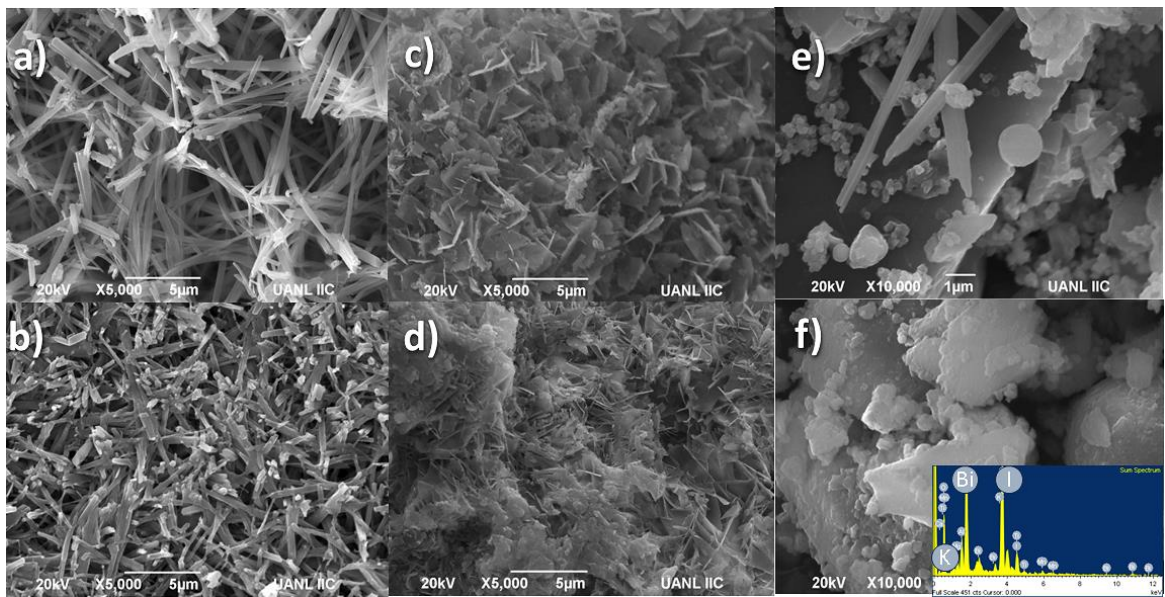


Figura 37. Imágenes de SEM de los soportes porosos de ref. (a) MOC, (b) MOC- $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, (c) CC, (d) CC- $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, (e) GP y (f) GP- $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Inserto: análisis EDS de GP- $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$).

4.4.4 Pruebas fotocatalíticas de $K_3Bi_2I_9$ encapsulado en soportes porosos

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las perovskitas $K_3Bi_2I_9$ encapsuladas en los soportes: MOC, GP y CC en flujo continuo con las condiciones de reacción: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda > 400\text{ nm}$ (**Figura 38a, b**). Las producciones obtenidas con esta estrategia siguieron el orden: $2051\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$ (GP) $>$ $1678\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$ (CC) $>$ $1586\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}$ (MOC). En general, se logró una mayor producción de HCOOH al usar la perovskita encapsulada en el soporte GP, a pesar de que los demás soportes contenían aproximadamente la misma cantidad del fotocatalizador ($50\text{ }\mu\text{L}$ equivalente a la solución precursora) y una mayor área superficial. Esto podría deberse a una mejor adherencia del material al soporte, debido a la variedad de morfologías que presentan los aluminosilicatos en GP, que podrían conferirle una mayor porosidad. Asimismo, se ha demostrado que los iones de Aluminio presentes en el material son capaces de actuar como repositorios de los electrones fotogenerados durante el proceso fotocatalítico [201], lo que podría favorecer una mejor transferencia de cargas y disminuir su recombinación.

Como se mencionó anteriormente, se llevó a cabo un experimento de control para analizar el efecto de la impregnación como método de

encapsulamiento en MOC. Se apreció una notable disminución en la actividad fotocatalítica de este soporte (hasta $206 \mu\text{mol h}^{-1}$) mediante el mezclado de sus componentes, a diferencia de la impregnación del sustrato con $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Este resultado resaltó la importancia de la presencia de la perovskita en la superficie de los soportes (lograda mediante la impregnación) para obtener altas producciones de combustibles solares en la fotoreducción de CO_2 , ya que esto permite la adecuada irradiación del material activo. Cabe mencionar que las producciones de HCOOH por los soportes sin depósito de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ fueron bajas ($< 15 \mu\text{mol h}^{-1}$), por lo que no se incluyeron en este estudio.

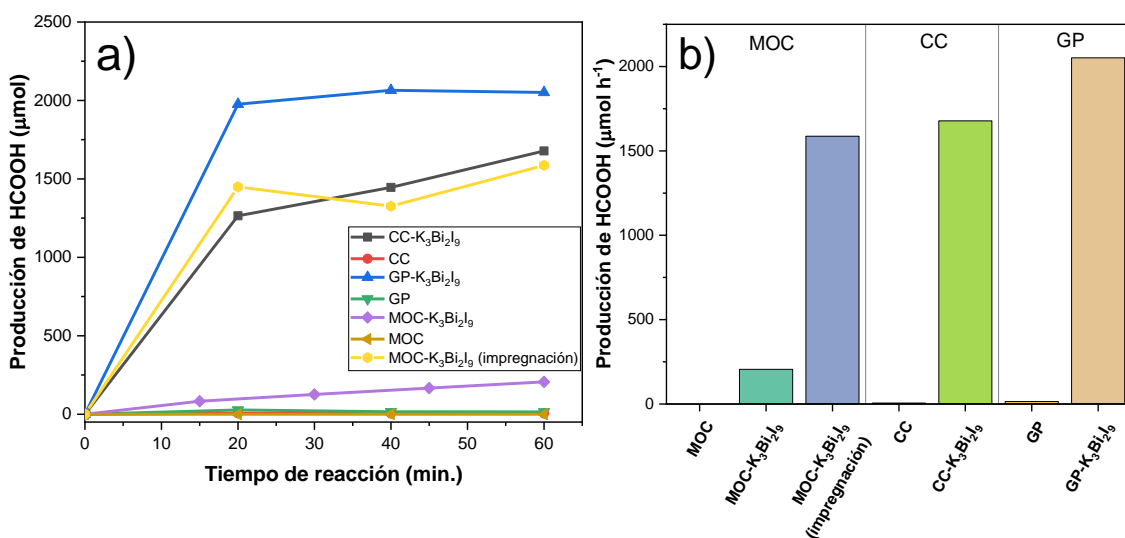


Figura 38. (a) Evaluación fotocatalítica de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ encapsulada en los soportes porosos MOC, GP y CC, (b) además de una comparación de sus eficiencias en una hora de reacción.

4.5 Aportaciones científicas en la estabilidad de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ a partir de las estrategias implementadas en la fotoreducción de CO_2

La implementación de las diversas estrategias de estabilidad en este estudio promovió un incremento en la actividad fotocatalítica, como se muestra en la **Tabla 7**. Inicialmente, la producción de HCOOH obtenida con $K_3Bi_2I_9$ depositada sobre vidrio fue $283 \mu\text{mol h}^{-1}$. En unidades de producción de HCOOH por área ($24 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$), es evidente el progreso en la actividad fotocatalítica obtenida con el uso de películas, ya que se logró la generación de hasta $56 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ de HCOOH con la muestra $K_3Bi_2I_9$ /mica-IPA. Por su parte, a partir de la puesta en marcha de la estrategia de encapsulamiento sobre soportes porosos, la producción más alta obtenida tuvo un valor de $2051 \mu\text{mol h}^{-1}$ (GP- $K_3Bi_2I_9$). Este favorable resultado se vio reflejado en sus Rendimientos de Conversión de Energía (ECE) ya que, mientras las muestras de películas tuvieron valores de entre 1.2% ($K_3Bi_2I_9$ -DE) y 3.0% ($K_3Bi_2I_9$ /mica-IPA), las muestras de encapsulamiento alcanzaron hasta un 15.7% (GP- $K_3Bi_2I_9$). Se ha reportado que eficiencias superiores al 5-10% permiten la viabilidad económica de los procesos fotocatalíticos [202], lo que significa que estas muestras pueden ser adecuadas económicamente para el escalamiento industrial. La actividad fotocatalítica obtenida con las muestras de $K_3Bi_2I_9$ encapsulada con soportes porosos también significó un resultado ampliamente mayor que la obtenida con los sistemas fotocatalíticos que se compararon en el capítulo pasado para la producción de

HCOOH. En esta ocasión, la producción obtenida por GP-K₃Bi₂I₉ en este trabajo resultó 30 veces mayor que la obtenida con BiYO₃ dopado con Cu (68 μmol h⁻¹) [198] y 71 veces mayor al usar ZnV₂O₆ (28.9 μmol h⁻¹) en presencia de NaOH como agente de sacrificio para optimizar su fotoreducción de CO₂ [183]. Además, en comparación con los rendimientos de producción de HCOOH de otras perovskitas evaluadas en el mismo sistema, la muestra recristalizada K₃Bi₂I₉ tuvo una producción 10 veces mayor que la obtenida con NaTaO₃ (199 μmol h⁻¹), que fue evaluada en el mismo sistema de reacción, usando agua de mar, bajo irradiación UVA [184]. Asimismo, la producción obtenida con K₃Bi₂I₉ recristalizada fue superior a la obtenida con la perovskita CaTaO₂N (0.021 μmol h⁻¹) [185]. En cuanto a los fotocatalizadores empleados para la producción de HCOOH mostrados en la **Tabla 3** de este estudio, K₃Bi₂I₉ encapsulada sobre GP tuvo una producción ampliamente superior a K₂Ti₆O₁₃ (11 μmol h⁻¹) [71], así como las perovskitas C-LaCoO₃ (19 μmol h⁻¹) [78] y NaNbO₃ (54 μmol h⁻¹) [75]. Asimismo, de los reportes en la bibliografía de perovskitas de haluro de Plomo (materiales a los que este estudio propone una alternativa de menor impacto ambiental), el único estudio que reportó la producción de HCOOH utilizó puntos cuánticos de CsPbBr₃ generando < 1 μmol h⁻¹ [203], lo cual fue un resultado marcadamente inferior a lo obtenido en este estudio.

Tabla 7. Resumen de los mejores resultados obtenidos en esta investigación en la fotoreducción de CO₂ al usar la perovskita K₃Bi₂I₉.

Material	Producción de HCOOH (μmol h⁻¹)	Producción de HCOOH (μmol cm⁻² h⁻¹)	ECE (%)
K ₃ Bi ₂ I ₉	283	24	1.3
K ₃ Bi ₂ I ₉ -DE	452	22.9	1.2
K ₃ Bi ₂ I ₉ /mica	307	31.7	1.7
K ₃ Bi ₂ I ₉ /mica-DE	343.4	49	2.6
K ₃ Bi ₂ I ₉ /mica-IPA	98.8	55.8	3.0
K ₃ Bi ₂ I ₉ /mica-IPA (10 capas)	270	N.D.	N.D.
K ₃ Bi ₂ I ₉ /BiOI-IPA	738	N.D.	N.D.
MOC-K ₃ Bi ₂ I ₉	206	29	1.6
MOC-K ₃ Bi ₂ I ₉ -impregnación	1586	224	12.1
CC-K ₃ Bi ₂ I ₉	1678	237	12.9
GP-K ₃ Bi ₂ I ₉	2051	290	15.7

En resumen, los resultados obtenidos en este estudio resaltan el amplio potencial de las perovskitas de haluro de Bismuto para fotocátalisis. Sin embargo, como se ha mencionado en este estudio, las estructuras de haluro de Bismuto pueden presentar problemas de estabilidad ante diferentes factores ambientales. Por lo que, para lograr el escalamiento de estos sistemas al siguiente nivel de ingeniería es importante entender los factores que lo provocan, proponer estrategias enfocadas y analizar los resultados obtenidos de éstas para la futura implementación de estos fotocatalizadores. Idealmente, el diseño de un reactor fotocatalítico en el nivel industrial (tipo *CSTR*; de flujo y agitación continuas) involucraría fijar estas películas de fotocatalizadores (con la cara hacia afuera) en las paredes internas de éste, lo que se vería facilitado con el uso de mica flexible como sustrato. La irradiación de la luz solar alcanzaría a las películas atravesando las paredes del reactor que, para permitir su paso, deberá estar hecho de cuarzo. Finalmente, se debería añadir agua al material y hacer correr un flujo controlado de CO_2 , que se verá convertido a HCOOH al iniciar la reacción.

CONCLUSIONES PARTICULARES

De las estrategias intrínsecas y extrínsecas de estabilidad en la perovskita

$K_3Bi_2I_9$

1. Se implementaron cuatro métodos para incrementar la estabilidad y actividad fotocatalítica en la reducción de CO_2 de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ con enfoques intrínseco (con el uso de anti-solventes) y extrínsecos (diseño de una heterounión, cambio de sustrato y encapsulamiento), que permitieron contar con materiales con una incrementada actividad fotocatalítica (hasta $2051 \mu\text{mol h}^{-1}$), un método de síntesis simplificado de mayor reproducibilidad, y una alta estabilidad después de 12 h de reacción fotocatalítica.
2. La implementación del enfoque intrínseco favoreció la obtención de una morfología más homogénea y una mayor cristalinidad de la muestra $K_3Bi_2I_9$ al realizar su recristalización con dos solventes (IPA y DE) sobre sustratos de mica. La baja polaridad y alta volatilidad de dichos solventes permitió la recristalización de las películas sin afectar las capas de perovskita depositadas.
3. En la evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas recristalizadas sobre mica, se determinó que $K_3Bi_2I_9$ recristalizada con IPA

generó HCOOH con eficiencias hasta 2 veces mayores ($56 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) que la muestra depositada en vidrio sin recristalizar y hasta 3 veces mayores que otros sistemas fotocatalíticos para la producción de HCOOH (utilizando ZnV_2O_6).

4. Con el objetivo de mejorar la estabilidad de la perovskita $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ante factores ambientales, se implementó una estrategia extrínseca de encapsulamiento utilizando soportes de oxiclорuro de Magnesio (MOC), geopolímeros (GP) y concreto celular (CC) utilizando materias primas resistentes, de bajo costo, alta disponibilidad y baja toxicidad.
5. El encapsulamiento de la perovskita $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en los soportes propuestos, no modificó su estructura cristalina; sin embargo, se presentó una ligera disminución en su banda de energía prohibida, siguiendo el orden: 1.55 eV (CC) > 1.36 eV (MOC) > 1.04 eV (GP). Esta disminución podría haber sido provocada por los compuestos que conforman los materiales de soporte.
6. Las producciones de HCOOH usando la perovskita encapsulada fueron altamente destacadas, resultando hasta 11 veces mayores a las obtenidas utilizando las películas delgadas del mismo material y hasta 10 veces mayores que la perovskita NaTaO_3 en el mismo sistema fotocatalítico, siguiendo el orden de: $2051 \mu\text{mol h}^{-1}$ (GP), $1678 \mu\text{mol h}^{-1}$ (CC), $1586 \mu\text{mol}$

h^{-1} (MOC impregnado) y $206 \mu\text{mol h}^{-1}$ (MOC); y mostrando los mejores resultados de esta investigación.

7. Con el objetivo de obtener una mayor estabilidad y actividad fotocatalítica en $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, se llevó a cabo una heterounión entre la perovskita y el oxihaluro BiOI , un fotocatalizador activo bajo irradiación visible, que además posee una mayor estabilidad y, teóricamente, podría formar un autoensamblaje con la repartición compartida de iones I^- en la estructura de la heterounión.
8. La heterounión $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9/\text{BiOI}$ favoreció la obtención de mayores producciones de HCOOH (38%; $738 \mu\text{mol h}^{-1}$) en comparación con la perovskita en las mismas condiciones, y hasta 4 veces mayores que las obtenidas por NaTaO_3 en el mismo sistema fotocatalítico. Esto pudo haber sido causado por una mayor adherencia del material en el sustrato a partir de la unión química mediante los iones I^- y K^+ , además de que la presencia de un mayor contenido de $\text{K}(\text{OH})_2$ podría haber favorecido la fijación de CO_2 en la superficie de los materiales.
9. Se demostró la estabilidad de la perovskita en dos evaluaciones fotocatalíticas llevadas a cabo por separado en varios ciclos durante tiempos largos de reacción. Los resultados obtenidos demostraron un posible comportamiento *pseudo-catalítico*, por lo que se propuso un mecanismo de reacción de reducción de CO_2 en el material, que se

sustentó mediante un análisis ICP. Estos resultados destacaron el potencial de $K_3Bi_2I_9$ como un fotocatalizador confiable, asequible, de baja toxicidad e inexplorado para la mitigación del CO_2 atmosférico.

CAPÍTULO 5.

Resultados de la Caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de la perovskita Cs₃Bi₂I₉

De manera paralela con los experimentos realizados con las perovskitas K₃Bi₂I₉, se sintetizó la perovskita de composición similar Cs₃Bi₂I₉, la cual ha presentado eficiencias destacadas para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos [120] y recientemente, en la fotoreducción de CO₂ para producir CO y CH₄ [124]. No obstante, la producción de combustibles alternativos no ha sido explorada en la fase líquida utilizando esta perovskita a pesar de que representa un potencial fotocatalizador alternativo a las LHP y similar a la perovskita K₃Bi₂I₉, con una mayor simetría en su arreglo cristalino [121]. En este capítulo se exponen los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de la perovskita Cs₃Bi₂I₉. En primera instancia, se realizó su depósito en forma de película sobre sustratos de mica recristalizada con IPA; después, mediante la estrategia de encapsulamiento se realizó su depósito en el soporte poroso de concreto celular (CC) que, de las estrategias extrínsecas de aumento de estabilidad exploradas, requirió una metodología más simple y

reproducibile. Finalmente, se presentan los resultados de ácido fórmico obtenido al usar esta perovskita como fotocatalizador en la reducción de CO₂.

5.1 Difracción de rayos-X de Cs₃Bi₂I₉

La **Figura 39** muestra los difractogramas de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ inmovilizada en sustratos de mica y en el soporte poroso concreto celular. Para el caso de las películas de Cs₃Bi₂I₉ depositadas sobre mica mediante recubrimiento por *spin-coating* (**Figura 39a**), la mica exhibe reflexiones asociadas con la fase de moscovita hexagonal [(K, Na) (Al, Mg, Fe)₂(Si_{3.1}Al_{0.9}) O₁₀(OH)₂], de acuerdo con la ficha de referencia JCPDS 07-0042 [204]. Una vez que la perovskita se depositó en el sustrato de mica, aparecieron varias reflexiones pertenecientes a ésta en valores de $2\theta = 8.4^\circ$, 17.6° y 24.8° , indicando que se formó de la manera indicada sobre el sustrato. En comparación con la perovskita K₃Bi₂I₉ (**Figura 22**), dichas reflexiones contaron con una intensidad superior, lo que podría indicar que Cs₃Bi₂I₉ posee una mayor cristalinidad probablemente debido a que cristaliza en un arreglo hexagonal de menor distorsión [121].

También, en la **Figura 39b** se muestra el difractograma de la perovskita encapsulada en concreto celular. En el difractograma se muestra una sola reflexión alrededor de 5.9° asociada con la fase Tobermorita (CaO·SiO₂·nH₂O;

donde n indica la fase hidratada del compuesto) observada previamente en las muestras de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ encapsuladas con dicho soporte (**Figura 35c**). Después del depósito de la perovskita, el difractograma exhibió las principales reflexiones de la estructura hexagonal característica de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, lo que se confirma a partir de la comparación con la tarjeta de referencia de este material (JCPDS 73-0707).

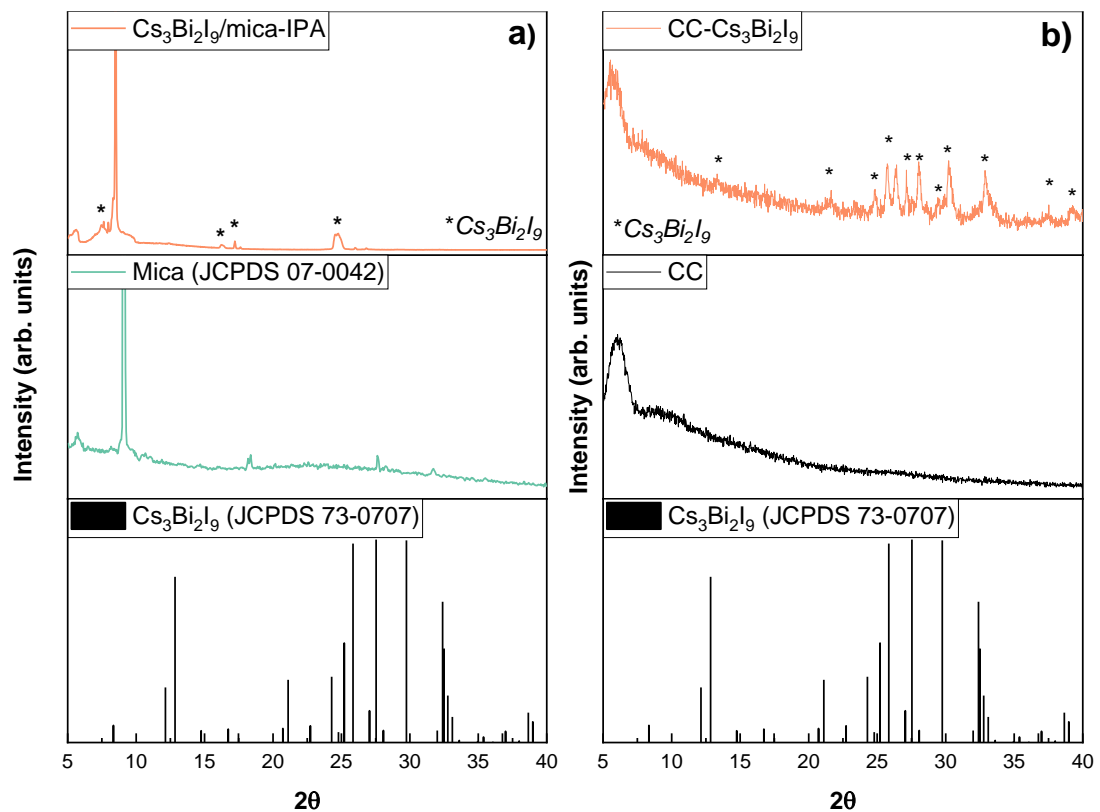


Figura 39. Difractogramas de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre (a) mica y (b) CC.

5.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Cs₃Bi₂I₉

Los espectros de absorción UV-Vis de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ depositada sobre mica y CC se muestran en la **Figura 40a**. El sustrato de mica mostró una absorción a partir de 450 nm, mientras que el concreto celular no mostró una absorción significativa dentro del intervalo estudiado (200-800 nm). Las muestras de Cs₃Bi₂I₉ mostraron amplias bandas de absorción en el espectro de luz visible, las cuales fueron particularmente más intensas en la muestra CC-Cs₃Bi₂I₉, probablemente debido a la estructura porosa del sustrato, que permitió una disminución en la intensidad de la luz reflejada y, por ende, una mayor cantidad de luz absorbida. Cabe destacar que la intensidad de absorbancia en K₃Bi₂I₉ depositada sobre mica también fue mayor a la muestra de Cs₃Bi₂I₉ depositada en dicho sustrato (véase **Figura 23**). Es posible que esto esté relacionado con el depósito de las capas que, debido a las terminaciones K⁺ en la superficie de la mica, se favoreció en la perovskita K₃Bi₂I₉, así como un mayor grosor con esta muestra, brindando una mayor absorbancia. Por otro lado, en la muestra Cs₃Bi₂I₉ depositada sobre mica se observaron tres bandas de absorción distintas, que se analizaron más a fondo mediante el análisis diferencial de la señal con respecto a la longitud de onda, como se muestra en la **Figura 40b**. Se observó una banda característica del material alrededor de 600 nm para ambas muestras, correspondiente a la energía de “band gap” de Cs₃Bi₂I₉ (2.1 eV) [205]. Además, se observaron dos bandas adicionales centradas en 400 y 665 nm en la muestra

$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre mica. Reportes previos han asociado que estas bandas de excitación adicionales en materiales $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ se generan como resultado de la excitación inducida por la luz, desde estados $|p$ ocupados (con una contribución menor de estados $\text{Bi } s$) a estados vacíos $\text{Bi } p + |p$ [206-207]. De estas bandas, la que se encuentra alrededor de 665 nm (1.8 eV) se ha asociado con la presencia de una estructura $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en capas similar a BiI_3 [208], lo que sugiere una menor pureza en la estructura hexagonal de la perovskita.

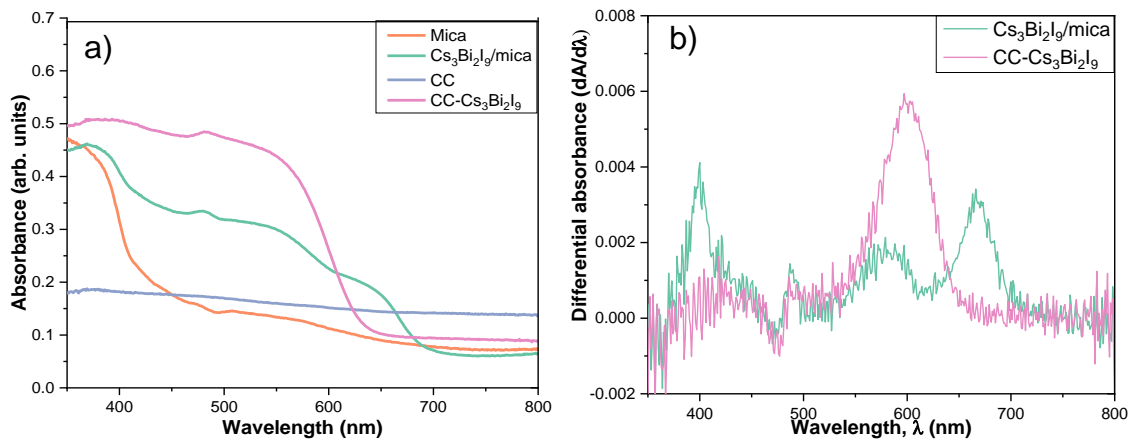


Figura 40. (a) Espectros de UV-Vis de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositado sobre mica y concreto celular, y (b) análisis diferencial de las bandas de los materiales.

5.3 Microscopía Electrónica de Barrido de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

La morfología de las partículas de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ inmovilizadas en diferentes sustratos fue investigada por microscopía electrónica de barrido. Es posible observar que el depósito de partículas de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ generó partículas hexagonales distribuidas de manera homogénea en el sustrato de mica (**Figura 41a**), aunque con una menor cobertura que $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (**Figura 25**) cuya adhesión probablemente se favoreció por las terminaciones K^+ de la mica, como se expuso en la sección anterior. En contraste, el sustrato CC exhibió una morfología diferente compuesta por partículas similares a barras delgadas y estratificadas formadas con uniformidad (**Figura 41b**). Esta morfología se ha relacionado previamente con la fase Tobermorita [199]. Las partículas de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ encapsuladas pudieron haber adoptado formas alargadas similares al CC (como se ha reportado anteriormente [130]), lo que podría sustentar que no se identificaran fácilmente en este sustrato (**Figura 41c**). Sin embargo, un análisis de espectroscopía de rayos-X dispersivos en energía (EDS; recuadro de la **Figura 41c**) confirmó la presencia de Cs, Bi e I en la muestra CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. También se identificaron otros elementos, como Ca y Si, que conforman la estructura del sustrato CC.

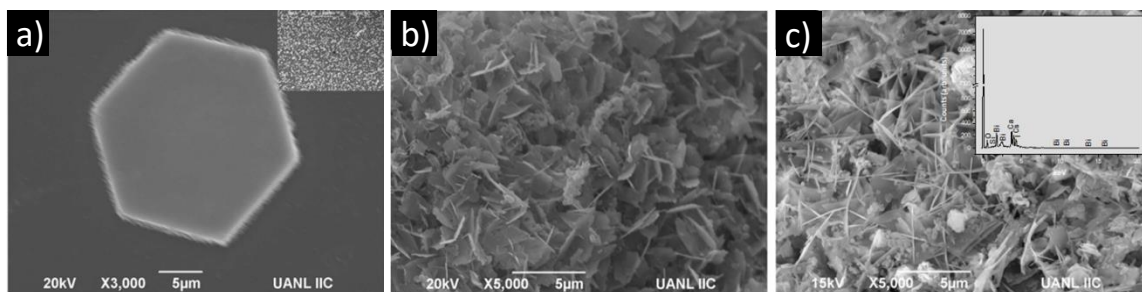


Figura 41. Imágenes SEM de (a) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sobre mica (inserto: Imagen de la muestra a menor escala), (b) soporte de CC, y (c) CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (inserto: análisis EDS de dicha muestra).

5.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

En la **Figura 42** se muestran los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los materiales estudiados. Trabajos previos han reportado que la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ posee una emisión alrededor de los 631-700 nm [209-211]. En comparación, en este estudio se observó en la muestra CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ una banda de emisión ancha centrada alrededor de los 650 nm; mientras que, la muestra $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ depositada sobre mica mostró un desplazamiento hacia el rojo y un conjunto de excitaciones en serie a longitudes de onda más altas. Este comportamiento se ha relacionado con la posibilidad de la reabsorción y reemisión de fotones en las partículas a escala micrométrica, debido a la mayor proporción de excitones localizados acoplados con excitones deslocalizados provenientes de la transferencia de energía entre bloques del material [208].

Además, estas bandas están relacionadas con la presencia de defectos en la red cristalina (por ejemplo, la descomposición de la perovskita en sus precursores CsI y BiI₃). Por lo tanto, la caracterización de fotoluminiscencia efectuada es capaz de proporcionar evidencia de que la estabilidad de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ es mejor en el concreto celular (CC-Cs₃Bi₂I₉), ya que la muestra de Cs₃Bi₂I₉ depositada sobre mica posee una superficie muy reactiva que tiende a degradarse a sus precursores.

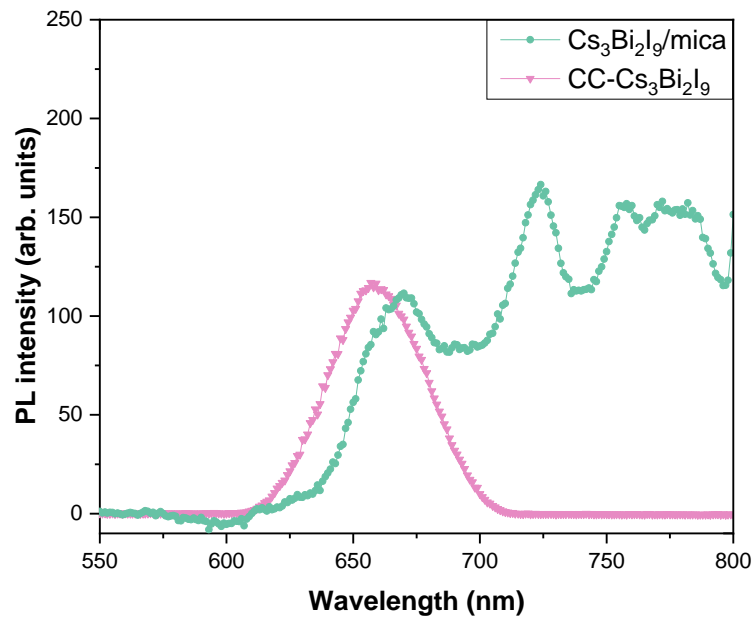


Figura 42. Espectro de fotoluminiscencia de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ inmovilizado sobre mica y concreto celular.

5.5 Evaluación fotocatalítica de Cs₃Bi₂I₉

Los experimentos de fotoreducción de CO₂ se realizaron en un reactor tipo batch de flujo semicontinuo a temperatura ambiente (25 °C). La **Figura 43a** muestra la producción de HCOOH a partir de la reducción de CO₂ de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ inmovilizada en diferentes sustratos (depositada sobre mica y encapsulada en CC) bajo irradiación visible. La muestra CC-Cs₃Bi₂I₉ mostró una producción significativamente mayor de ácido fórmico, alcanzando eficiencias de hasta 2,570 μmol h⁻¹ en estado estacionario. Por el contrario, cuando la muestra de Cs₃Bi₂I₉ se depositó como película sobre sustratos de mica mediante *spin-coating*, se alcanzó una actividad fotocatalítica menor (330 μmol h⁻¹). Este resultado podría estar relacionado con la presencia de una superficie de mayor energía en la película delgada, que degrada la perovskita hacia sus precursores para disminuir la energía superficial y estabilizarse [212]. La presencia de algunos defectos en la estructura de Cs₃Bi₂I₉ también podría haber influido en la transferencia de cargas fotogeneradas, disminuyendo el número de electrones disponibles para reducir el CO₂ en HCOOH. Otro factor que podría haber tenido influencia en la eficiencia obtenida, es el área superficial de los materiales. Para este propósito, esta propiedad fue evaluada en ambos sustratos. El sustrato CC tuvo una área superficial de 15.5 m² g⁻¹, que resultó mayor que la del sustrato de mica (< 1 m² g⁻¹). Es posible que esta propiedad favoreciera la creación de más sitios activos para la fijación del CO₂ y su posterior reducción a HCOOH. Cabe

destacar que, en comparación con $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ encapsulada en CC ($1,678 \mu\text{mol h}^{-1}$), la producción obtenida fue 35% mayor. A pesar de esto, es importante considerar que la perovskita $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ involucra un menor impacto ambiental, en comparación con la que contiene Cs, debido a que sus componentes (como el Potasio) poseen una baja toxicidad hacia el medio ambiente.

De manera adicional, el rendimiento de conversión de energía (ECE) de cada muestra fue calculado (**Figura 43b**). Este parámetro describe la relación entre la energía absorbida por el sistema y la energía generada para evaluar el rendimiento real de un fotocatalizador. En este sentido, se ha reportado que eficiencias superiores al 5-10% permiten la viabilidad económica de los procesos fotocatalíticos [213]. En este estudio, la muestra CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ alcanzó un %ECE de 24.3%, que es 3.5 veces mayor al valor requerido para la estabilidad del proceso, y superior a un reporte anterior que exploró el uso de perovskitas ANbO_3 (A=Li, Na y K) en el mismo sistema de reacción [75], además de otros sistemas fotocatalíticos, como LiNbO_3 [214], TiO_2 [215], Fe_2O_3 [216] o $\text{CuFeO}_2/\text{CuO}$ [217].

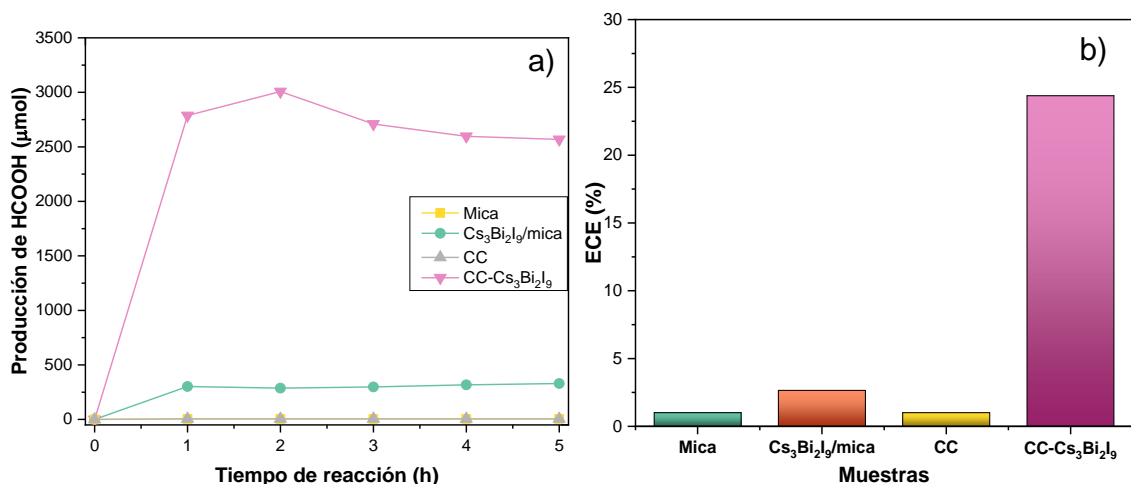


Figura 43. (a) Producción de HCOOH a partir de la reducción de CO_2 después de 5 h de irradiación continua de luz visible y (b) Eficiencia de conversión de energía de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ inmovilizada en diferentes sustratos.

5.6 Análisis de la estabilidad de los materiales $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Como se ha mencionado con anterioridad en este estudio, un aspecto importante por considerar en el uso de haluros metálicos con estructura tipo perovskita es su estabilidad ante los diferentes factores ambientales. Por este motivo, se realizó una evaluación de la estabilidad de esta perovskita ante las condiciones de reacción de una evaluación fotocatalítica, así como ante las altas temperaturas. Los resultados de ambas evaluaciones se muestran a continuación.

5.6.1. Estabilidad de reacción de $Cs_3Bi_2I_9$

Se evaluó la estabilidad de la perovskita $Cs_3Bi_2I_9$ después de su evaluación fotocatalítica. Para este propósito, se eligió la muestra CC- $Cs_3Bi_2I_9$ para investigar sus propiedades después de la exposición a la reacción (medio acuoso bajo irradiación continua de luz visible durante 5 horas). La **Figura 44a-b** muestra la morfología de la muestra CC- $Cs_3Bi_2I_9$ antes y después de la reacción fotocatalítica. Es posible observar que una morfología hexagonal permanece en la muestra; sin embargo, partículas de menor tamaño tienden a crecer en su superficie, como se muestra en un mayor aumento en la **Figura 44b**. Dichas partículas poseen una morfología similar a las nanoflores observadas en las muestras de BiOI (**Figura 33**), por lo que la degradación de $Cs_3Bi_2I_9$ podría estar siguiendo un mecanismo de reacción similar al propuesto en la **sección 4.2.4**. Lo que podría sugerir que esta perovskita podría presentar el mismo comportamiento *pseudocatalítico* que fue propuesto para las muestras de $K_3Bi_2I_9$, lo que explicaría la destacada producción de HCOOH observada.

Por su parte, se puede observar que la absorción de luz de la perovskita $\text{CC-Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ aumenta después de la prueba, especialmente en longitudes de onda más largas, como se muestra en la **Figura 44c**. Sin embargo, un análisis diferencial de la banda principal del excitón (recuadro de la **Figura 44c**) indicó que la energía de “band gap” de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ sigue siendo la misma (2.1 eV). Además, los espectros PL de la muestra $\text{CC-Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (antes y después de la reacción) no mostraron ningún cambio o aparición de nuevas señales, como se muestra en la **Figura 44d**. Sin embargo, se observó una disminución en la intensidad PL ($1/2x$) del pico central.

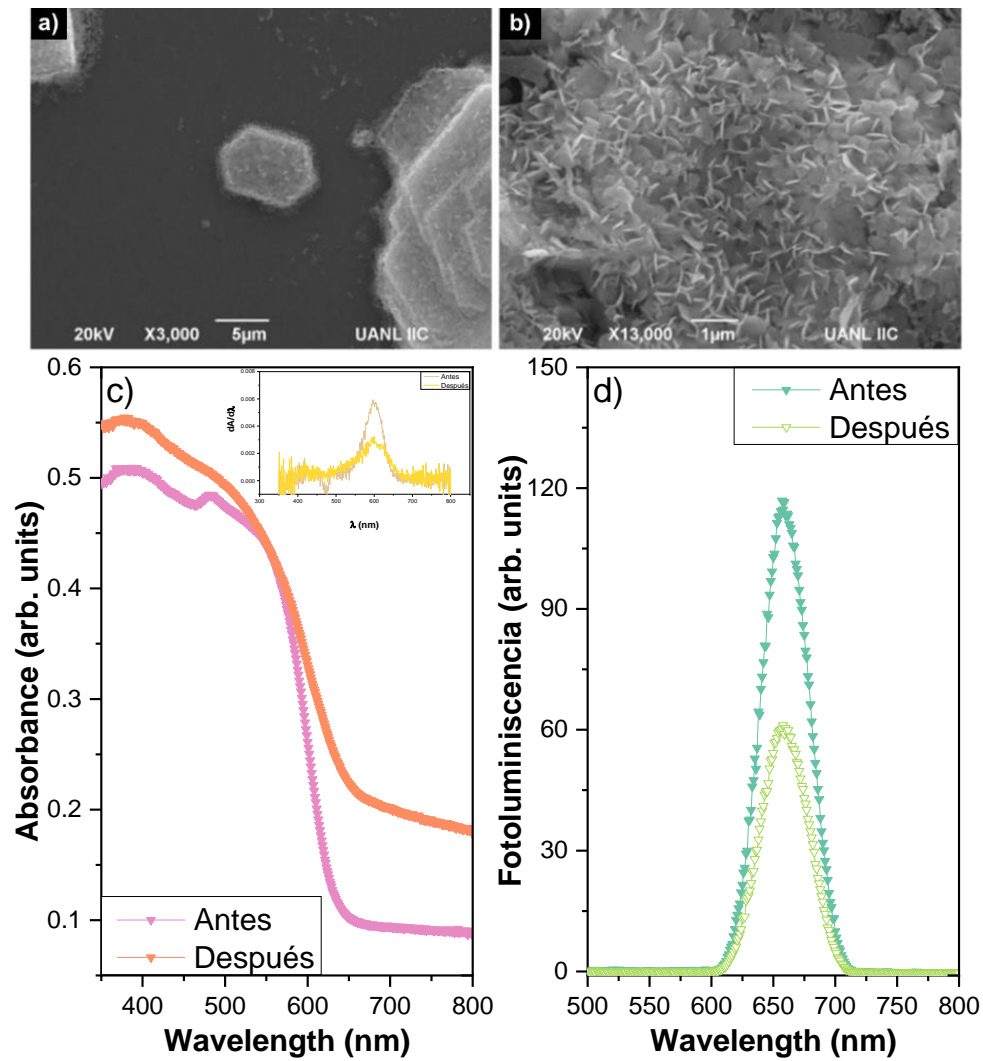


Figura 44. Caracterización de la muestra CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ después y antes de la reacción: (a-b) micrografías, (c) espectros UV-Vis (inserto: análisis diferencial de la absorbancia), y (d) espectros de fotoluminiscencia.

5.6.2. Estabilidad térmica

Finalmente, se investigó la estabilidad térmica de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en polvo e inmovilizada en concreto celular mediante un análisis termogravimétrico (TGA). El intervalo de temperatura analizado fue de 20 a 800 °C en una atmósfera de aire. Los datos de TGA muestran que la descomposición térmica de los polvos de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ comienza en 400 °C (**Figura 45a**). Por el contrario, la estrategia de encapsulamiento en CC implementada en este estudio permite su retención, evitando su descomposición a temperaturas más altas (**Figura 45b**). Los polvos de $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ se descomponen alrededor de los 625°C, lo que no se observa en la muestra CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. La muestra CC y CC- $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ mostraron una señal alrededor de los 730°C relacionado con la descomposición de la calcita [216].

En resumen, la estrategia de estabilidad extrínseca implementada en esta perovskita (encapsulamiento en el soporte CC) es capaz de mejorar significativamente la producción de HCOOH en la reducción de CO_2 , mejorando al mismo tiempo la estabilidad térmica de esta perovskita.

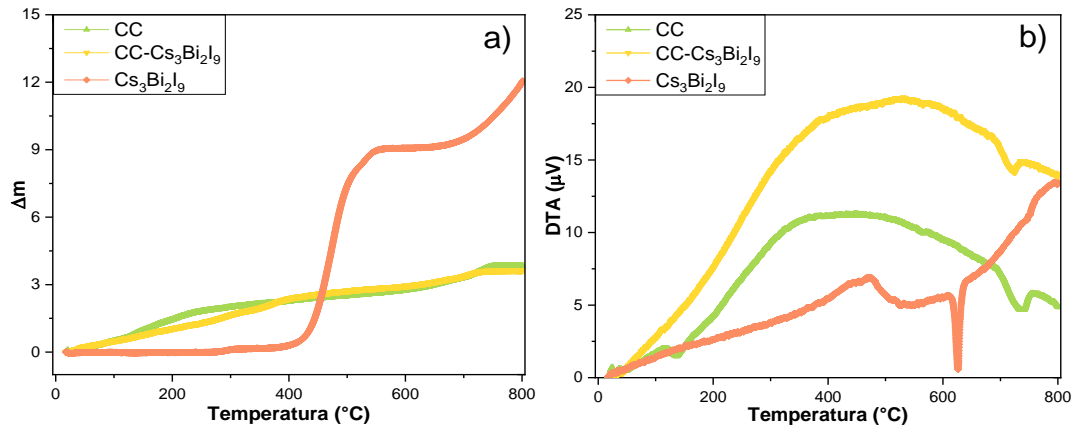


Figura 45. Análisis simultáneo de (a) TGA y (b) DTA de las muestras CC, CC-Cs₃Bi₂I₉ y Cs₃Bi₂I₉.

CONCLUSIONES PARTICULARES

Del sistema fotocatalítico de la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

1. Se depositó la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en sustratos de mica y concreto celular utilizando métodos rápidos y de bajo costo. Con estas estrategias, fue posible incrementar notoriamente la actividad fotocatalítica para la reducción de CO_2 , conservando simultáneamente la morfología hexagonal inicialmente observada y mejorando la estabilidad térmica de esta perovskita.
2. La perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ mostró diferentes propiedades al ser depositada en los diferentes sustratos. Por ejemplo, al depositarse sobre mica, se obtuvieron morfologías homogéneas hexagonales, así como una amplia absorción de luz visible (2.1 eV); mientras que, al encapsularse en concreto celular, se observaron partículas en forma de barras y una banda de emisión ancha centrada alrededor de los 650 nm.
3. A partir de los análisis de PL se observó una alta energía de superficie, y por lo tanto, reactividad de la perovskita depositada sobre mica que propició la degradación de la perovskita a sus precursores CsI y BiI_3 . Por el contrario, cuando la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ fue depositada sobre concreto celular presentó una alta estabilidad durante largos tiempos de reacción.

4. La producción de HCOOH de Cs₃Bi₂I₉ resultó 9 veces mayor al ser encapsulada en concreto celular ya que ofreció una estructura porosa con una mayor área superficial que el sustrato de mica.
5. La eficiencia de conversión de energía (ECE) de la perovskita encapsulada en concreto celular fue evaluada con el objetivo de determinar su viabilidad económica. Se obtuvo un valor de **ECE (24.3%)** el cual es superior al valor requerido para aplicar este material a gran escala.
6. Se evaluó la estabilidad de la perovskita Cs₃Bi₂I₉ ante las condiciones de reacción de fotoreducción de CO₂. La caracterización del material mostró que, después de un ciclo de reacción, algunas partículas laminares crecieron en la superficie de las partículas hexagonales de la muestra, eventualmente participando en la reacción y favoreciendo la alta producciones de HCOOH observada.
7. Se evidenció la estabilidad térmica de Cs₃Bi₂I₉ al ser depositada en forma de película sobre mica y encapsulada en concreto celular. Debido a la buena protección de este último, la perovskita mostró una mayor resistencia ante las altas temperaturas (hasta 730 °C).

CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

1. Se obtuvieron películas delgadas de la familia de perovskitas con fórmula general $A_3Bi_2X_9$ ($A = K, Cs$; $X = I, Br, Cl$) mediante un método *in-situ* de spin-coating reproducible y de bajo costo.
2. Los rendimientos de producción de HCOOH al usar las perovskitas en la reducción fotocatalítica de CO_2 en fase líquida fueron destacados ($299 \mu\text{mol h}^{-1}$). La mayor producción de HCOOH resultó hasta 1.5 veces mayor a las producciones reportadas con otras perovskitas evaluadas en el mismo sistema fotocatalítico y hasta 10 veces mayor que en reportes previos.
3. Se implementaron cuatro métodos para incrementar la estabilidad de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ con enfoques intrínseco (con el uso de anti-solventes) y extrínsecos (diseño de una heterounión, cambio de sustrato y encapsulamiento), que permitieron contar con materiales con una mejorada actividad fotocatalítica para la producción de HCOOH ($2051 \mu\text{mol h}^{-1}$) y una alta estabilidad después de 12 h de reacción fotocatalítica. Dichas producciones fueron hasta 7 veces mayores que la muestra original ($283 \mu\text{mol h}^{-1}$) depositada en vidrio sin recristalizar, así como hasta 10 veces mayores que otros materiales en el mismo sistema fotocatalítico para la producción de dicho combustible ($199 \mu\text{mol h}^{-1}$ utilizando $NaTaO_3$).

4. Se realizó una heterounión de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ con el fotocatalizador activo en luz visible BiOI. La heterounión favoreció la obtención de mayores producciones de HCOOH (38%; $738 \mu\text{mol h}^{-1}$) en comparación con la perovskita en las mismas condiciones, y hasta 4 veces mayores a las obtenidas por NaTaO_3 en el mismo sistema fotocatalítico. Esto pudo haber sido causado por una mayor área superficial, así como una mejor adherencia del material en el sustrato a partir de la unión química mediante los iones I^- y K^+ , además de que la presencia de un mayor contenido de $\text{K}(\text{OH})_2^-$ podría haber favorecido la fijación de CO_2 en la superficie de los materiales.
5. Se demostró la estabilidad de la perovskita en dos evaluaciones fotocatalíticas llevadas a cabo por separado, en varios ciclos, durante tiempos largos de reacción. Los resultados obtenidos demostraron un posible comportamiento *pseudo*-catalítico. Estos resultados destacaron el potencial de $K_3Bi_2I_9$ como un fotocatalizador confiable, asequible, de baja toxicidad e inexplorado para la mitigación del CO_2 atmosférico.
6. La eficiencia de conversión de energía (ECE) de las perovskitas $A_3Bi_2X_9$ ($A = \text{K}, \text{Cs}$; $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) encapsuladas fue evaluada con el objetivo de determinar su viabilidad económica. Se obtuvo un valor ECE de 24.3 y 15.7% para las perovskitas $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ encapsuladas sobre CC y GP, respectivamente. Estos valores resultaron superiores que el valor requerido para aplicar este material a escala industrial (5-10%).

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se recomienda realizar las siguientes actividades para continuar con el desarrollo de este proyecto:

1. Estudiar en forma *in-situ* del mecanismo de reacción que se lleva a cabo en el sistema fotocatalítico, mediante técnicas innovadoras de caracterización, tales como: Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X con Iluminación Sincrónica (SI-XPS), Difracción de rayos-X de Energía Dispersiva *in-situ* (EDXRD) o Microscopía de Foto-voltaje Superficial (SPVM).
2. Explorar las diferentes configuraciones de perovskitas de haluros de bismuto con la estructura $A_3Bi_2X_9$. Por ejemplo, con el uso de Astatato como anión. Así como estudiar exhaustivamente las propiedades fisicoquímicas de estos materiales.
3. Diseñar y simular sistemas de mayor escala para la realización de la reacción de reducción de CO_2 en un contexto cercano a la aplicación industrial.
4. Explorar el uso de la perovskita depositada sobre concreto celular como fotocatalizador “flotante”, capaz de actuar en un medio acuoso y gaseoso al mismo tiempo.

PRODUCTOS GENERADOS Y DIVULGACIÓN DEL CONOCIMIENTO

El trabajo desarrollado favoreció la generación de conocimiento frontera que fue posible difundirlo en diversos medios. En particular, se publicaron 2 artículos científicos actualmente ya publicados en la revista *Catalysts*, con un factor de impacto de 3.9 y *Journal of Physics D: Applied Physics* con factor de impacto 3.4. Cabe destacar que la primera revista es de acceso abierto, lo que ha facilitado la difusión de los resultados que fueron obtenidos en esta investigación. Las referencias completas de estos dos artículos son :

1. *Luévano-Hipólito, Edith, Oscar L. Quintero-Lizárraga, and Leticia M. Torres-Martínez. "A Critical Review of the Use of Bismuth Halide Perovskites for CO₂ Photoreduction: Stability Challenges and Strategies Implemented." Catalysts 12.11 (2022): 1410.*
2. *Quintero-Lizárraga, Oscar L., Edith Luévano-Hipólito, and Leticia M. Torres-Martínez. "A versatile approach for the immobilization of lead-free Cs₃Bi₂I₉ perovskites for photocatalytic CO₂ reduction." Journal of Physics D: Applied Physics 56.42 (2023): 425103.*

Asimismo, se cuenta en proceso de publicación un artículo titulado "*Layered-defect perovskites K₃Bi₂X₉ (X=I, Br, and Cl) thin films for CO₂ photoreduction: analysis of their pseudocatalytic behaviour*" en la editorial Elsevier. También, nos encontramos trabajando en la escritura de una patente para su registro ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual (IMPI).

Con respecto a divulgación del conocimiento, se impartió una conferencia en el Instituto Tecnológico de Los Mochis el 25 de noviembre del 2022. También, se presentó un póster titulado “*Synthesis of bismuth halide perovskites to produce renewable fuels from CO₂ photoreduction*”, en el II Día de los Procesos Sustentables y el III Congreso Internacional de Nanobioingeniería, ambos organizados por la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL. Este póster tuvo, además, una participación especial en el congreso internacional Spring Meeting 2023 de la *Materials Research Society* (MRS), después de haber sido premiado con el 1° lugar del concurso de póster científico del *XXX Materials Research Congress* en Cancún, en agosto de 2022, así como el 2° lugar en presentación de póster en el Congreso Estatal de Ciencia en Materiales de la Sociedad Mexicana de Materiales. Otro galardón obtenido con el desarrollo de esta investigación fue el 2° lugar en presentación oral del III Encuentro de Estudiantes de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL.

Finalmente, también se realizó una estancia de investigación científica en la Universidad de Kyoto, en Japón con el Prof. Hisao Yoshida. El objetivo fue estudiar la actividad fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$ y $Cs_3Bi_2I_9$ en sistemas de diferentes características para la obtención de combustibles de base solar en medio gaseoso, cuyos resultados preliminares se muestran en el Anexo 5. También se planea redactar al menos un artículo un de estos resultados .

Bibliografía consultada

- [1] Valdovinos-García, Esveidi Montserrat, et al. (2020), "Techno-economic study of CO₂ capture of a thermoelectric plant using microalgae (*Chlorella vulgaris*) for production of feedstock for bioenergy." *Energies* 13.2: 413.
- [2] Benhelal, E., Shamsaei, E., & Rashid, M. I. (2021), Challenges against CO₂ abatement strategies in cement industry: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 104, 84-101.
- [3] Lal, Rattan. (2020), "Soil erosion and gaseous emissions." *Applied Sciences* 10.8: 2784.
- [4] Kavanagh, I., et al. (2019), "Mitigation of ammonia and greenhouse gas emissions from stored cattle slurry using acidifiers and chemical amendments." *Journal of Cleaner Production* 237: 117822.
- [5] Krishna, IV Murali, et al. 2017, *Environmental management: science and engineering for industry*. Butterworth-Heinemann.
- [6] IEA, (2020), <https://www.iea.org/articles/global-energy-review-co2-emissions-in-2020> (consultado en jul. 29, 2021).
- [7] IEA. Total energy supply, 2020. <https://www.iea.org/regions/north-america>. (consultado en Feb. 16, 2023).

- [8] IEA. Global Energy Review, (2021), <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021> (consultado el 9 de marzo de 2023).
- [9] Hoyos Barreto, Andrés Emilio, et al. (2008), "Tecnologías para la reducción de emisiones de gases contaminantes en plantas cementeras." *Ingeniería e Investigación* 28.3: 41-46.
- [10] European Commission. Cap on greenhouse gas emissions, 2021, https://ec.europa.eu/clima/policies/ets/cap_en (consultado el 9 de julio, 2021).
- [11] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, (2015), NORMA Oficial Mexicana NOM-041-SEMARNAT-2015. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5396063&fecha=10/06/2015. Consultado el 9 de marzo de 2023,
- [12] Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, (2014), Reglamento de la Ley General de Cambio Climático en Materia del Registro Nacional de Emisiones. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/regley/Reg_LGCC_MRNE_281014.pdf. Consultado el 9 de marzo de 2023.
- [13] J.-C. Choi, L.-N. He, H. Yasuda, y T. Sakakura, (2002), *Green Chem.*, vol. 4, núm. 3, pp. 230–234.
- [14] K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, y K. Kunimori, (2004), *Catal. Letters*, vol. 95, núm. 1, pp. 45–49.
- [15] S. Yue, P. Wang, y X. Hao, 2019, *Fuel*, vol. 251, pp. 233–241.

- [16] S. Fukuoka et al., 2003, *Green Chem.*, vol. 5, núm. 5, pp. 497–507.
- [17] Crawford, Christopher Blair, and Brian Quinn, (2017), "The interactions of microplastics and chemical pollutants." *Microplastic pollutants*: 131-157.
- [18] A. C. Forse et al., (2018), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, núm. 51, pp. 18016–18031, doi: 10.1021/jacs.8b10203.
- [19] K. Hori y H. Unno, (2011), *M. B. T.-C. B. (Second E. Moo-Young, Ed. Burlington: Academic Press*, pp. 579–590. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00116-1>.
- [20] J. R. Alcántara-Avila, F. I. Gómez-Castro, J. Gabriel Segovia-Hernández, K.-I. Sotowa, y T. Horikawa, (2014), en *24 European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, vol. 33, J. J. Klemeš, P. S. Varbanov, y P. Y. B. T.-C. A. C. E. Liew, Eds. Elsevier, pp. 1501–1506. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63455-9.50085-4>.
- [21] M. Mintz, J. Han, y A. Burnham, (2014), *R. B. T.-A. F. and A. V. T. for I. E. P. Folkson*, Ed. Woodhead Publishing, pp. 90–116. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857097422.1.90>.
- [22] S. A. Razzak, S. A. M. Ali, M. M. Hossain, y H. deLasa, (2017), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, pp. 379–390, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.038>.
- [23] E. Croiset, K. Thambimuthu, y A. Palmer, (2000), *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 78, núm. 2, pp. 402–407.

- [24] L. Zhong y F. Haghghat, (2015), *Build. Environ.*, vol. 91, pp. 191–203, doi: 10.1016/j.buildenv.2015.01.033.
- [25] M. M. F. Hasan, R. C. Baliban, J. A. Elia, y C. A. Floudas, 2012, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, núm. 48, pp. 15642–15664, doi: 10.1021/ie301571d.
- [26] L. Dragos, O. Nada, C. Flueraru, y N. Scarlat, 1996, *Energy Convers. Manag.*, vol. 37, núm. 6–8, pp. 923–928.
- [27] M. T. Ho, G. W. Allinson, y D. E. Wiley, 2008, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, núm. 14, pp. 4883–4890, doi: 10.1021/ie070831e.
- [28] L. Xie, J. Xu, Y. Zhang, y Y. He, 2020, en *Advances in Bioenergy*, vol. 5, Elsevier, pp. 309–344.
- [29] N. Ghasem, 2020, *Adv. Carbon Capture*, pp. 479–501, doi: 10.1016/B978-0-12-819657-1.00021-9.
- [30] M. Gupta, I. Coyle, y K. Thambimuthu, 2003, en *1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop*, vol. 18, p. 19.
- [31] T. Zhao, Y. Li, y Y. Zhang, (2021) *Green Chem.*
- [32] F. Gong, H. Zhu, Y. Zhang, y Y. Li, J. 2018, *CO2 Util.*, vol. 28, núm. September, pp. 221–227, doi: 10.1016/j.jcou.2018.09.014.
- [33] J. Jung, Y. S. Jeong, Y. Lim, C. S. Lee, y C. Han, *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1778–1784, 2013.
- [34] J. I. Huertas, M. D. Gomez, N. Giraldo, y J. Garzón, 2015, *J. Chem.*, vol. 2015.

- [35] Qiu, Bocheng, et al. (2021), "Integration of redox cocatalysts for artificial photosynthesis." *Energy & Environmental Science* 14.10: 5260-5288.
- [36] Muhammad, Izhar, et al. (2021), "Mechanisms regulating the dynamics of photosynthesis under abiotic stresses." *Frontiers in plant science* 11: 615942.
- [37] V. N. Lad y Z. V. P. Murthy, C. Mustansar Hussain y A. K. B. T. (2020) -H. of S. P. M. Mishra, Eds. Elsevier, , pp. 3–8. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819051-7.00001-4>.
- [38] D. Escobar, (2020), YVKE Mundial. <http://radiomundial.com.ve/article/el-reciclaje-de-dióxido-de-Carbono-través-de-la-fotocatálisis> (consultado el sep. 19, 2021).
- [39] V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki, y H. H. Schobert, (2009), *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, núm. 7, pp. 745–758.
- [40] M. Liu, G. Chen, B. Min, J. Shi, Y. Chen, y Q. Liu, (2021), *Solar - to - Chemical Convers.*, pp. 243–267, doi: 10.1002/9783527825073.ch9.
- [41] M. Khalil, J. Gunlazard, T. A. Ivandini, y A. Umar, (2019), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, núm. July, p. 109246, doi: 10.1016/j.rser.2019.109246.
- [42] Y. X. Pan et al., (2017), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, núm. 11, pp. 4123–4129, doi: 10.1021/jacs.7b00266.

- [43] S. Yu, A. J. Wilson, J. Heo, y P. K. Jain, (2018), *Nano Lett.*, vol. 18, núm. 4, pp. 2189–2194.
- [44] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, y M. Liu, (2020) *Mater. Today*, vol. 32, pp. 222–243.
- [45] W. Tu et al., (2017), *Nanoscale*, vol. 9, núm. 26, pp. 9065–9070.
- [46] Z. Liu et al., (2018), *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, pp. 86–92.
- [47] W. Tu et al., (2013), *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, núm. 14, pp. 1743–1749.
- [48] H. Zhang et al., (2016), *Adv. Mater.*, vol. 28, núm. 19, pp. 3703–3710.
- [49] R. Pang, K. Teramura, H. Tatsumi, H. Asakura, S. Hosokawa, y T. Tanaka, (2018), *Chem. Commun.*, vol. 54, núm. 9, pp. 1053–1056.
- [50] Lu, Lei, et al. (2017), "La₂O₃ - Modified LaTiO₂N Photocatalyst with Spatially Separated Active Sites Achieving Enhanced CO₂ Reduction." *Advanced Functional Materials* 27.36: 1702447.
- [51] J. Low, J. Yu, y W. Ho, (2015), *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, núm. 21, pp. 4244–4251.
- [52] W.-N. Wang et al., (2012), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, núm. 27, pp. 11276–11281.
- [53] K. Wang et al., (2017), *Chem. Commun.*, vol. 53, núm. 70, pp. 9765–9768.
- [54] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, y J. Yu, (2014), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, núm. 38, pp. 20382–20386.

- [55] Yang, Zhong-zhu, et al. (2019), "A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂." *Coordination Chemistry Reviews* 386: 154-182.
- [56] Zhao, Yilong, et al. (2018), "Graphene-wrapped Pt/TiO₂ photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and reactant adsorption for high selective photoreduction of CO₂ to CH₄." *Applied Catalysis B: Environmental* 226: 360-372.
- [57] Y. Wang, J. Zhao, Y. Li, y C. Wang, (2018), *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, pp. 544–553.
- [58] D. N. Dirin et al., (2016), *Nano Lett.*, vol. 16, núm. 9, pp. 5866–5874.
- [59] J. Sun et al., (2017), *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, núm. 45, p. 1704371.
- [60] A. Kojima, M. Ikegami, K. Teshima, y T. Miyasaka, (2012), *Chem. Lett.*, vol. 41, núm. 4, pp. 397–399.
- [61] D. Zhang, Y. Xu, Q. Liu, y Z. Xia, (2018), *Inorg. Chem.*, vol. 57, núm. 8, pp. 4613–4619.
- [62] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, y K. Honda, (1979), *Nature*, vol. 277, núm. 5698, pp. 637–638.
- [63] Z. Ma, Y. Wang, Y. Lu, H. Ning, y J. Zhang, 2021, *Energy Technol.*, vol. 2001019, pp. 1–17, doi: 10.1002/ente.202001019.
- [64] E. Luévano-Hipólito y A. Martínez-De La Cruz, (2016), *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, núm. 44, pp. 11512–11519, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03302.

- [65] R. Gusain, P. Kumar, O. P. Sharma, S. L. Jain, y O. P. Khatri, (2016), *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 352–362, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.012>.
- [66] M. A. Ávila-López et al., (2021), *J. CO2 Util.*, vol. 50, núm. March, pp. 1–9, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101588.
- [67] Y. Kohno, H. Ishikawa, T. Tanaka, T. Funabiki, y S. Yoshida, (2001), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, núm. 6, pp. 1108–1113.
- [68] Y. Kohno, T. Tanaka, T. Funabiki, y S. Yoshida, (2000), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, núm. 11, pp. 2635–2639.
- [69] M. Li et al., (2016), *Nano Energy*, vol. 19, pp. 145–155.
- [70] E. Luévano-Hipólito & L. M. Torres-Martínez, (2019), *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 368, pp. 15–22.
- [71] L. I. Ibarra-Rodríguez, L. F. Garay-Rodríguez, and L. M. Torres-Martínez, (2021), *Mater Chem Phys*, vol. 270, p. 124836.
- [72] L. I. Ibarra-Rodríguez, A. M. Huerta-Flores, and L. M. Torres-Martínez, (2020), *Mater Res Bull*, vol. 122, p. 110679.
- [73] S. Kumar et al., (2017), *Appl Catal B*, vol. 209, pp. 394–404.
- [74] S. Zeng, P. Kar, U. K. Thakur, and K. Shankar, (2018), *Nanotechnology*, vol. 29, no. 5, p. 52001.

- [75] Luévano-Hipólito, E., and Leticia M. Torres-Martínez. (2022), "CO₂ photoreduction with H₂O to C₁ and C₂ products over perovskite films of alkaline niobates ANbO₃ (A= Li, Na, K)." *Fuel* 320: 123934.
- [76] Nakanishi, Haruka, et al. (2017), "Highly active NaTaO₃ - based photocatalysts for CO₂ reduction to form CO using water as the electron donor." *ChemSusChem* 10.1: 112-118.
- [77] Li, Dewang, et al. (2016), "Synergistic effect of Au and Rh on SrTiO₃ in significantly promoting visible-light-driven syngas production from CO₂ and H₂O." *Chemical Communications* 52.35: 5989-5992.
- [78] Jia, Lishan, et al. (2009), "Visible-light-induced photocatalyst based on C-doped LaCoO₃ synthesized by novel microorganism chelate method." *Catalysis Communications* 10.8: 1230-1234.
- [79] S. P. Sukhatme and J. K. Nayak, (2017), *Solar energy*. McGraw-Hill Education.
- [80] Akkerman, Quinten A., and Liberato Manna. (2020), "What defines a halide perovskite?" *ACS energy letters* 5.2: 604-610.
- [81] S. Jinwen, et al., (2012), *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6, 1 Dec. pp.592-615
- [82] Li, Chonghe, Kitty Chi Kwan Soh, and Ping Wu. (2004), "Formability of ABO₃ perovskites." *Journal of alloys and compounds* 372.1-2: 40-48.

- [83] Gauvin-Ndiaye, Chloé. (2019), Étude des propriétés électroniques, magnétiques et magnétocaloriques des matériaux La_2MnBO_6 (B= Ni, Ru, Co, Fe) et LaAMnFeO_6 (A= Ba, Sr, Ca) et de leur potentiel pour la réfrigération magnétique. Diss. Université de Sherbrooke.
- [84] Schouwink, Pascal, et al. (2014), "Structure and properties of complex hydride perovskite materials." *Nature communications* 5.1: 5706.
- [85] "Classification of Perovskites.", 2023, https://ebrary.net/191951/engineering/classification_perovskites, Consultado el 9 de marzo de 2023.
- [86] Tilley, Richard JD. (2016), *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons,.
- [87] Kilner, J. A. 1991, "Perovskites." *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Pergamon, 349-351.
- [88] Li, Peng, et al. (2012), "The effects of crystal structure and electronic structure on photocatalytic H_2 evolution and CO_2 reduction over two phases of perovskite-structured NaNbO_3 ." *The Journal of Physical Chemistry C* 116.14: 7621-7628.
- [89] Han, Chuang, et al. (2020), "Recent Progress in Engineering Metal Halide Perovskites for Efficient Visible - Light - Driven Photocatalysis." *ChemSusChem* 13.16: 4005-4025.

- [90] Kanhere, Pushkar, and Zhong Chen. (2014), "A review on visible light active perovskite-based photocatalysts." *Molecules* 19.12: 19995-20022.
- [91] Schanze, Kirk S., et al. (2020), "Progress in perovskite photocatalysis.", 2602-2604.
- [92] Zhang, Guan, et al. (2016), "Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization." *Chemical Society Reviews* 45.21: 5951-5984.
- [93] Wei, Yi, Ziyong Cheng, and Jun Lin. (2019), "An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs." *Chemical Society Reviews* 48.1: 310-350.
- [94] Liang, Liang, et al. (2015), "Single unit cell bismuth tungstate layers realizing robust solar CO₂ reduction to methanol." *Angewandte Chemie International Edition* 54.47: 13971-13974.
- [95] A. Kumar, A.Kumar, and V. Krishnan. (2020), *Acs Catalysis* 10.17: 10253-10315.
- [96] Zhou, Lei, et al. (2018), "Synthesis and photocatalytic application of stable lead - free Cs₂AgBiBr₆ perovskite nanocrystals." *Small* 14.11: 1703762.
- [97] Jin, Zhixin, et al. (2020), "A critical review on bismuth and antimony halide based perovskites and their derivatives for photovoltaic applications: recent advances and challenges." *Journal of Materials Chemistry A* 8.32: 16166-16188.

- [98] Mitchell, Roger H., Mark D. Welch, and Anton R. Chakhmouradian. (2017), "Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition." *Mineralogical Magazine* 81.3: 411-461.
- [99] Connor, Bridget A., et al. (2018), "Layered halide double perovskites: dimensional reduction of Cs₂AgBiBr₆." *Journal of the American Chemical Society* 140.15: 5235-5240.
- [100] Chen, Zhoujie, et al. (2020), "Boosting photocatalytic CO₂ reduction on CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by immobilizing metal complexes." *Chemistry of Materials* 32.4: 1517-1525.
- [101] Ou, Man, et al. (2018), "Amino - assisted anchoring of CsPbBr₃ perovskite quantum dots on porous g - C₃N₄ for enhanced photocatalytic CO₂ reduction." *Angewandte Chemie* 130.41: 13758-13762.
- [102] Gao, Zhibin, and Jian-Sheng Wang. (2020), "Thermoelectric penta-silicene with a high room-temperature figure of merit." *ACS applied materials & interfaces* 12.12: 14298-14307.
- [103] Xu, Yang-Fan, et al. (2017), "A CsPbBr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO₂ reduction." *Journal of the American Chemical Society* 139.16: 5660-5663.

- [104] Zhang, Zhijie, et al. (2021), "Fullerene modified CsPbBr₃ perovskite nanocrystals for efficient charge separation and photocatalytic CO₂ reduction." *Chemical Engineering Journal* 414: 128889.
- [105] Li, Liang, et al. (2021), "Boosting charge separation and photocatalytic CO₂ reduction of CsPbBr₃ perovskite quantum dots by hybridizing with P3HT." *Chemical Engineering Journal* 419: 129543.
- [106] Khan, Imran, et al., 2020, eds. *Hybrid Perovskite Composite Materials: Design to Applications*. Woodhead Publishing.
- [107] Lu, Xiaoxiao, et al. (2020), "Fabrication of a novel BiOI/KTaO₃ p-n heterostructure with enhanced photocatalytic performance under visible-light irradiation." *RSC advances* 10.18: 10921-10931.
- [108] Pan, Aizhao, et al. (2019), "CsPbBr₃ perovskite nanocrystal grown on MXene nanosheets for enhanced photoelectric detection and photocatalytic CO₂ reduction." *The journal of physical chemistry letters* 10.21: 6590-6597.
- [109] Fan, Qunping, et al. (2020), "A non - conjugated polymer acceptor for efficient and thermally stable all - polymer solar cells." *Angewandte Chemie International Edition* 59.45: 19835-19840.

- [110] Connor, Bridget A., et al. (2018), "Layered halide double perovskites: dimensional reduction of Cs₂AgBiBr₆." *Journal of the American Chemical Society* 140.15: 5235-5240.
- [111] Rahimzade, Elahe, et al. (2021), "Simple preparation of chitosan-coated thallium lead iodide nanostructures as a new visible-light photocatalyst in decolorization of organic contamination." *Journal of Molecular Liquids* 341: 117299.
- [112] Huang, Sheng, et al. (2022), "High-Performance Humidity Sensor Based on CsPdBr₃ Nanocrystals for Noncontact Sensing of Hydromechanical Characteristics of Unsaturated Soil." <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.202200017>
- [113] Guo, Jie, et al. (2022), "Pb²⁺ doped CsCdBr₃ perovskite nanorods for pure-blue light-emitting diodes." *Chemical Engineering Journal* 427: 131010.
- [114] Kaewmeechai, Chaiyawat, Yongyut Laosiritaworn, and Atchara Punya Jaroenjittichai. (2021), "First-principles study on structural stability and reaction with H₂O and O₂ of vacancy-ordered double perovskite halides: Cs₂(Ti, Zr, Hf)X₆." *Results in Physics* 25: 104225.
- [115] Gundiah, G., et al. (2014), "Structure and scintillation properties of Ce³⁺-activated Cs₂NaLaCl₆, Cs₃LaCl₆, Cs₂NaLaBr₆, Cs₃LaBr₆, Cs₂NaLaI₆ and Cs₃LaI₆." *Journal of luminescence* 149: 374-384.

- [116] Переш, Євген Юлійович, et al. (2020), "Закономірності зміни та прогноз деяких властивостей сполук A_2TeC_6 ($A=Li, Na, K, Rb, Cs$; $C=F, Cl, Br, I$).".
- [117] Ke, Weijun, et al. (2017), "Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite $\{en\} FASnI_3$." *Science advances* 3.8: e1701293.
- [118] Nair, Shruthi, et al. (2021), "Synthesis and characterization of inorganic $K_3Bi_2I_9$ perovskite thin films for lead-free solution processed solar cells." *Materials Today: Proceedings* 34: 684-689.
- [119] Lehner, Anna J., et al. (2015), "Crystal and electronic structures of complex bismuth iodides $A_3Bi_2I_9$ ($A= K, Rb, Cs$) related to perovskite: aiding the rational design of photovoltaics." *Chemistry of Materials* 27.20: 7137-7148.
- [120] Bresolin, Bianca-Maria, et al. (2020), "Pb-free $Cs_3Bi_2I_9$ perovskite as a visible-light-active photocatalyst for organic pollutant degradation." *Nanomaterials* 10.4: 763.
- [121] Preitschaft, Christian. (2004), Ternäre und quaternäre Materialien mit komplexen Thio-, Selenido-und Halogenid-Anionen. Diss. Dissertation, Regensburg.
- [122] Zhang, Yunxia, et al. (2020), "Nucleation-controlled growth of superior lead-free perovskite $Cs_3Bi_2I_9$ single-crystals for high-performance X-ray detection." *Nature communications* 11.1: 2304.

- [123] Bresolin, Bianca-Maria, et al. (2020), "Cs₃Bi₂I₉/g-C₃N₄ as a new binary photocatalyst for efficient visible-light photocatalytic processes." *Separation and Purification Technology* 251: 117320.
- [124] Feng, You-Xiang, et al. (2022), "Self-template-oriented synthesis of lead-free perovskite Cs₃Bi₂I₉ nanosheets for boosting photocatalysis of CO₂ reduction over Z-scheme heterojunction Cs₃Bi₂I₉/CeO₂." *Journal of Energy Chemistry* 69: 348-355.
- [125] Murcia-López, S., et al. (2015), "Photocatalytic reduction of CO₂ over platinised Bi₂WO₆-based materials." *Photochemical & Photobiological Sciences* 14: 678-685.
- [126] Bhosale, Sumit S., et al. (2019), "Mechanism of photocatalytic CO₂ reduction by bismuth-based perovskite nanocrystals at the gas–solid interface." *Journal of the American Chemical Society* 141.51: 20434-20442.
- [127] Ünlü, F., Kulkarni, A., Lê, K., Bohr, C., Bliesener, A., Öz, S. D., ... & Mathur, S. (2021). Single-or double A-site cations in A₃Bi₂I₉ bismuth perovskites: What is the suitable choice?. *Journal of materials research*, 36, 1794-1804.
- [128] Rao, Maithili K., et al. (2021), "Review on persistent challenges of perovskite solar cells' stability." *Solar Energy* 218: 469-491.

- [129] Zhou, Yuanyuan, and Yixin Zhao. (2019), "Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites." *Energy & environmental science* 12.5: 1495-1511.
- [130] Bai, Fan, et al. (2018), "Lead-free, air-stable ultrathin Cs₃Bi₂I₉ perovskite nanosheets for solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 184: 15-21.
- [131] Chen, Min, et al. (2019), "Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation." *Nature communications* 10.1: 16.
- [132] Poli, Isabella, et al. (2019), "Graphite-protected CsPbBr₃ perovskite photoanodes functionalised with water oxidation catalyst for oxygen evolution in water." *Nature communications* 10.1: 2097.
- [133] Matteocci, Fabio, et al. (2016), "Encapsulation for long-term stability enhancement of perovskite solar cells." *Nano Energy* 30: 162-172.
- [134] Rono, Nicholas, et al. (2021), "A theoretical investigation of the effect of the hole and electron transport materials on the performance of a lead-free perovskite solar cell based on CH₃NH₃SnI₃." *Journal of computational electronics* 20: 993-1005.
- [135] Kim, Min, et al. (2018), "Enhanced solar cell stability by hygroscopic polymer passivation of metal halide perovskite thin film." *Energy & Environmental Science* 11.9: 2609-2619.

- [136] Zhou, Yuanyuan, and Yixin Zhao. (2019), "Chemical stability and instability of inorganic halide perovskites." *Energy & environmental science* 12.5: 1495-1511.
- [137] Yin, J., Maity, P., De Bastiani, M., Dursun, I., Bakr, O. M., Brédas, J. L., & Mohammed, O. F. (2017). Molecular behavior of zero-dimensional perovskites. *Science advances*, 3(12), e1701793.
- [138] Birdja, Yuvraj Y., et al. (2018), "Effects of substrate and polymer encapsulation on CO₂ electroreduction by immobilized indium (III) protoporphyrin." *ACS catalysis* 8.5: 4420-4428.
- [139] Xu, Feiyan, et al. (2020), "Unique S-scheme heterojunctions in self-assembled TiO₂/CsPbBr₃ hybrids for CO₂ photoreduction." *Nature communications* 11.1: 4613.
- [140] Xu, Yang-Fan, et al. (2017), "A CsPbBr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO₂ reduction." *Journal of the American Chemical Society* 139.16: 5660-5663.
- [141] Sakai, Nobuya, et al. (2017), "Solution-processed cesium hexabromopalladate (IV), Cs₂PdBr₆, for optoelectronic applications." *Journal of the American Chemical Society* 139.17: 6030-6033.
- [142] Shi, Zejiao, et al. (2017), "Lead - free organic–inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: recent advances and perspectives." *Advanced Materials* 29.16: 1605005.

- [143] Cuddihy, E., et al. (1986), "Electricity from photovoltaic solar cells: flat-plate solar array project final report. Volume VII: Module encapsulation."
- [144] Bag, Monojit, et al. (2016), "Self-healing polymer sealant for encapsulating flexible solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 145: 418-422.
- [145] Prudnikau, Anatol, et al. (2021), "Design of cross-linked polyisobutylene matrix for efficient encapsulation of quantum dots." *Nanoscale Advances* 3.5: 1443-1454.
- [146] Kim, Bong Jun, et al. (2017), "Initiated Chemical Vapor Deposition of Polymer Films at High Process Temperature for the Fabrication of Organic/Inorganic Multilayer Thin Film Encapsulation." *Advanced Engineering Materials* 19.7: 1600870.
- [147] Li, Zhiwei, et al. (2020), "Efficient strain modulation of 2D materials via polymer encapsulation." *Nature communications* 11.1: 1151.
- [148] Park, Sang-Hee Ko, et al. (2005), "Ultrathin film encapsulation of an OLED by ALD." *Electrochemical and solid-state letters* 8.2: H21.
- [149] Tracy, Jared, et al. (2020), "Durability of ionomer encapsulants in photovoltaic modules." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 208: 110397.
- [150] Park, Younggeun, et al. (2006), "Encapsulation method for the dispersion of NiO onto ordered mesoporous silica, SBA-15, using polyethylene oxide (PEO)." *Journal of colloid and interface science* 295.2: 464-471.

- [151] Moon, Hanul, et al. (2015), "Synthesis of ultrathin polymer insulating layers by initiated chemical vapour deposition for low-power soft electronics." *Nature materials* 14.6: 628-635.
- [152] Hong, Sanghyun, et al. (2008), "Encapsulation of multi-walled carbon nanotubes by poly (4-vinylpyridine) and its dispersion stability in various solvent media." *Synthetic Metals* 158.21-24: 900-907.
- [153] Birdja, Yuvraj Y., et al. (2018), "Effects of substrate and polymer encapsulation on CO₂ electroreduction by immobilized indium (III) protoporphyrin." *ACS catalysis* 8.5: 4420-4428.
- [154] Qian, Xufang, et al. (2014), "Design and functionalization of photocatalytic systems within mesoporous silica." *ChemSusChem* 7.6: 1528-1536.
- [155] Gautam, Sanjeev, et al. (2020), "Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8.3: 103726.
- [156] Liu, Zhao-Lei, et al. (2021), "In Situ Construction of Lead - Free Perovskite Direct Z - Scheme Heterojunction Cs₃Bi₂I₉/Bi₂WO₆ for Efficient Photocatalysis of CO₂ Reduction." *Solar RRL* 5.3: 2000691.
- [157] Xiao, W., et al. (2019), "Thermally Stable and Radiation Hard Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films on Muscovite Mica for Flexible Nonvolatile

Memory Applications.” ACS Applied Electronic Materials, vol. 1, no. 6, pp. 919-927.

[158] Cantrell, Will and George E. Ewing. (2001), “Thin Film Water on Muscovite Mica.” The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 23, pp.5434-5439.

[159] Ahmad,W., et al. (2017), “Inorganic CsPbI₃ Perovskite Based Solar Cells: A Choice for a Tandem Device.” Solar Rrl , vol.1,no.7, p1700048.

[160] Bell, M. J., Ransom, M. D., Thompson, M. L., Hinsinger, P., Florence, A. M., Moody, P. W., & Guppy, C. N. (2021). Considering soil potassium pools with dissimilar plant availability. Improving potassium recommendations for agricultural crops, 163-190.

[161] Hoye,R.L.Z.et al. (2017), “Strongly Enhanced Photovoltaic Performance and Defect Physics of Air-Stable Bismuth Oxyiodide (BiOI).”Advanced Materials ,vol29,no36 , p1702176.

[162] Li,K.,et al. (2020), “Recent Progress of Magnesium Oxychloride Cement: Manufacture,Curing Structure and Performance.” Construction and Building Materials ,vol255, p119381.

[163] Almutairi,A.L.,et al. 2021, “Case Studies in Construction Materials.” Case Studies in Construction Materials, vol15, p.e00733.

[164] Chica,L.and Albert Alzate. (2019), “Cellular Concrete Review: New Trends for Application in Construction.”Construction and Building Materials ,vol200, p637-647.

- [165] Kafle,B.P. (2020), "Introduction to Nanomaterials and Application of UV–Visible Spectroscopy for Their Characterization." Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry ,vol6.
- [166] Säynätjoki,A. (2012), "Atomic-Layer-Deposited Thin Films for Silicon Nanophotonics." SPIE Newsroom ,vol10.2.120104, p004218.
- [167] Asmatulu,R.and Waseem S.Khan. (2019), "Chapter 13-Characterization of Electrospun Nanofibers." Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers , p257-281.
- [168] Munson,C.A.,et al. (2007), "Laser-Based Detection Methods of Explosives." Counterterrorist Detection Techniques of Explosives, p279-321.
- [169] Feng,Y.X.,et al. (2022), "Self-Template-Oriented Synthesis of Lead-Free Perovskite Cs₃Bi₂I₉ Nanosheets for Boosting Photocatalysis of CO₂ Reduction over Z-Scheme Heterojunction Cs₃Bi₂I₉/CeO₂." Journal of Energy Chemistry ,vol69, p348-355.
- [170] Westland,S.,V.Cheung,and J.H.Xin. (2006), "Colour Perception." Total Colour Management in Textiles, p7-21.
- [171] Suslick,K.S. (2001), "Sonoluminescence and Sonochemistry." Encyclopedia of Physical Science and Technology 3rd edn.Elsevier Science Ltd,Massachusetts, p1-20.
- [172] Di Donato,F.,et al. (2021), "ICP-OES Analysis Coupled with Chemometrics for the Characterization and the Discrimination of High Added Value Italian

Emmer Samples." Journal of Food Composition and Analysis vol98, p103842.

[173] Zhou, Yuqiao, et al. (2021), "Lost horses on the frontier: K_2BiCl_5 and $K_3Bi_2Br_9$." Journal of Solid State Chemistry 304: 122621.

[174] Akkerman, Quinten A., et al. (2015), "Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions." Journal of the American Chemical Society 137.32: 10276-10281.

[175] Shannon, Robert D. (1976), "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography 32.5: 751-767.

[176] Rest, J. (2006), "Derivation of analytical expressions for the network dislocation density, change in lattice parameter, and for the recrystallized grain size in nuclear fuels." Journal of nuclear materials 349.1-2: 150-159.

[177] Ünlü, F., Kulkarni, A., Lê, K., Bohr, C., Bliesener, A., Öz, S. D., ... & Mathur, S. (2021). Single-or double A-site cations in $A_3Bi_2I_9$ bismuth perovskites: What is the suitable choice?. Journal of materials research, 36, 1794-1804.

[178] Переш, Євген Юлійович, et al. (2019) "Сполуки $A_3B_2C_9$ (A–K, Rb, Cs; B–As, Sb, Bi; C–Cl, Br, I): закономірності зміни та прогноз властивостей."

- [179] Shafir, Or, Alexey Shopin, and Ilya Grinberg. (2020), "Band-Gap Engineering of Mo-and W-Containing Perovskite Oxides Derived from Barium Titanate." *Physical Review Applied* 13.3: 034066.
- [180] Chen, Qian. (2021), "Beyond snowflakes: Heterogeneity in nanomaterials." *Nano letters* 22.1: 3-5.
- [181] Bae, Hong Youl, and Gyeong Man Choi. (1999), "Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO–CuO thin films fabricated by spin coating method." *Sensors and Actuators B: Chemical* 55.1: 47-54.
- [182] Su, Tongming, et al. (2017), "Preparation and characterization of Cu modified BiYO₃ for carbon dioxide reduction to formic acid." *Applied Catalysis B: Environmental* 202: 364-373.
- [183] Bafaqeer, Abdullah, Muhammad Tahir, and Nor Aishah Saidina Amin. (2018), "Synergistic effects of 2D/2D ZnV₂O₆/RGO nanosheets heterojunction for stable and high performance photo-induced CO₂ reduction to solar fuels." *Chemical Engineering Journal* 334: 2142-2153.
- [184] Aguirre-Astrain, A., E. Luévano-Hipólito, and Leticia M. Torres-Martínez. (2021), "Integration of 2D printing technologies for AV₂O₆ (A= Ca, Sr, Ba)-MO (M= Cu, Ni, Zn) photocatalyst manufacturing to solar fuels production using seawater." *International Journal of Hydrogen Energy* 46.75: 37294-37310.
- [185] Yoshitomi, Fumiaki, et al. (2015), "Selective formic acid production via CO₂ reduction with visible light using a hybrid of a perovskite tantalum oxynitride

and a binuclear ruthenium (II) complex." ACS applied materials & interfaces 7.23: 13092-13097.

[186] Jain, Anubhav, et al. (2013), "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation." APL materials 1.1: 011002.

[187] Huang, Haowei, et al. (2020), "Solar-driven metal halide perovskite photocatalysis: design, stability, and performance." ACS Energy Letters 5.4: 1107-1123.

[188] Hoyer, Robert LZ, et al. (2017), "Strongly enhanced photovoltaic performance and defect physics of air-stable bismuth oxyiodide (BiOI)." Advanced Materials 29.36: 1702176

[189] Remya, K. P., et al. (2020), "Tailoring the morphology and size of perovskite BiFeO₃ nanostructures for enhanced magnetic and electrical properties." Materials & Design 192: 108694.

[190] Jana, A., & Kim, K. S. (2019). Effect of Organic–Cation Exchange Reaction of Perovskites in Water: H-Bond Assisted Self-Assembly, Black Phase Stabilization, and Single-Particle Imaging. ACS Applied Energy Materials, 2(6), 4496-4503.

[191] Wu, Chung-Yi, et al. (2013), "Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel spin coating." Applied Surface Science 280: 737-744.

- [192] Yang, Kun, et al. (2022), "Cs₃Bi₂I₉-hydroxyapatite composite waste forms for cesium and iodine immobilization." *Journal of Advanced Ceramics* 11.5: 712-728.
- [193] Yelovik, Natalie A., et al. (2016), "Iodobismuthates containing one-dimensional BiI₄-anions as prospective light-harvesting materials: synthesis, crystal and electronic structure, and optical properties." *Inorganic Chemistry* 55.9: 4132-4140.
- [194] The Materials Project, (2020), *Materials Data on K₃BiI₆* by Materials Project. United States: N. p., Web. doi:10.17188/1664829.
- [195] Eguchi, Ryo, Sayaka Uchida, and Noritaka Mizuno. (2012), "Inverse and high CO₂/C₂H₂ sorption selectivity in flexible organic-inorganic ionic crystals." *Angewandte Chemie International Edition* 51.7: 1635-1639.
- [196] Yang, Hong, et al. (1996), "Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica." *Nature* 379.6567: 703-705.
- [197] Liu, Peng, et al. (2021), "A general strategy for obtaining BiOX nanoplates derived Bi nanosheets as efficient CO₂ reduction catalysts by enhancing CO₂-adsorption and electron transfer." *Journal of Colloid and Interface Science* 602: 740-747.
- [198] Su, Tongming, et al. (2017), "Preparation and characterization of Cu modified BiYO₃ for carbon dioxide reduction to formic acid." *Applied Catalysis B: Environmental* 202: 364-373.

- [199] Luo, Xueru, et al. (2020), "Effect of hydroxyacetic acid on the water resistance of magnesium oxychloride cement." *Construction and Building Materials* 246: 118428.
- [200] Walczak, Paweł, et al. (2015), "Utilization of waste glass in autoclaved aerated concrete." *Procedia Engineering* 122: 302-309.
- [201] Vega-Mendoza, M. S., E. Luévano-Hipólito, and Leticia M. Torres-Martínez. (2021), "Design and fabrication of photocatalytic coatings with α/β -Bi₂O₃ and recycled-fly ash for environmental remediation and solar fuel generation." *Ceramics International* 47.19: 26907-26918.
- [202] Shaner, Matthew R., et al. (2016), "A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy." *Energy & Environmental Science* 9.7: 2354-2371
- [203] Wang, Peng, et al. (2023), "Direct Z-scheme heterojunction of PCN-222/CsPbBr₃ for boosting photocatalytic CO₂ reduction to HCOOH." *Chemical Engineering Journal* 457: 141248.
- [204] Luévano-Hipólito, E., Daniel Alejandro Torres-Alvarez, and Leticia M. Torres-Martínez. (2023), "Flexible BiOI thin films photocatalysts toward renewable solar fuels production." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11.2: 109557.
- [205] Dong, Kailian, et al. (2022), "Semi-transparent, high-performance lead-free Cs₃Bi₂I₉ single crystal self-driven photodetector." *Applied Physics Letters* 120.19: 191102.

- [206] Masawa, Salma Maneno, et al. (2022), "0D/2D mixed dimensional lead-free caesium bismuth iodide perovskite for solar cell application." *Materials* 15.6: 2180.
- [207] Johansson, Malin B., Huimin Zhu, and Erik MJ Johansson. (2016), "Extended photo-conversion spectrum in low-toxic bismuth halide perovskite solar cells." *The journal of physical chemistry letters* 7.17: 3467-3471.
- [208] Khadka, Dhruva B., et al. (2019), "Tailoring the film morphology and interface band offset of caesium bismuth iodide-based Pb-free perovskite solar cells." *Journal of Materials Chemistry C* 7.27: 8335-8343.
- [209] Tailor, Naveen Kumar, and Soumitra Satapathi. (2020), "Structural disorder and spin dynamics study in millimeter-sized all-inorganic lead-free cesium bismuth halide perovskite single crystals." *ACS Applied Energy Materials* 3.12: 11732-11740.
- [210] Ghosh, Biplab, et al. (2018), "Limitations of Cs₃Bi₂I₉ as lead-free photovoltaic absorber materials." *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.41: 35000-35007.
- [211] Gu, Jinyu, et al. (2018), "Bandgap engineering of a lead-free defect perovskite Cs₃Bi₂I₉ through trivalent doping of Ru³⁺." *RSC advances* 8.45: 25802-25807.
- [212] Luévano-Hipólito, Edith, Oscar L. Quintero-Lizárraga, and Leticia M. Torres-Martínez. (2022) "A Critical Review of the Use of Bismuth Halide

Perovskites for CO₂ Photoreduction: Stability Challenges and Strategies Implemented." *Catalysts* 12.11: 1410.

[213] Shaner, Matthew R., et al. (2016), "A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy." *Energy & Environmental Science* 9.7: 2354-2371.

[214] Stock, M., and S. Dunn. (2011), "LiNbO₃—a polar material for solid-gas artificial photosynthesis." *Ferroelectrics* 419.1: 9-13.

[215] Fang, Xiaoxiang, et al. (2019), "Boosting CO₂ photoreduction activity by large Fresnel lens concentrated solar light." *Catalysis Communications* 125: 48-51.

[216] Zhang, Zekai, et al. (2019), "High photothermally active Fe₂O₃ film for CO₂ photoreduction with H₂O driven by solar light." *ACS Applied Energy Materials* 2.12: 8376-8380.

[217] Kang, Unseock, et al. (2015), "Photosynthesis of formate from CO₂ and water at 1% energy efficiency via copper iron oxide catalysis." *Energy & Environmental Science* 8.9: 2638-2643.

[218] Kumar, Vinod, et al. (2014), "Effect of annealing on the structural, morphological and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spin coating." *Journal of colloid and interface science* 428: 8-15.

[219] Al Armouzi, N., El Hallani, G., Liba, A., Zekraoui, M., Hilal, H. S., Kouider, N., & Mabrouki, M. (2019). Effect of annealing temperature on physical

characteristics of CuO films deposited by sol-gel spin coating. *Materials Research Express*, 6(11), 116405.

[220] Sahu, Niranjana, B. Parija, and S. Panigrahi. (2009), "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review." *Indian Journal of Physics* 83.4: 493-502.

[221] Wu, C. Y., Lee, Y. L., Lo, Y. S., Lin, C. J., & Wu, C. H. (2013). Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel spin coating. *Applied Surface Science*, 280, 737-744.

[222] Mahdi Tavakoli, M. et al., 2016, *Advanced Materials Interfaces*, 3(11), 1500790. <https://doi.org/10.1002/admi.201500790>.

ANEXOS

De manera complementaria a este trabajo, se realizó una serie de experimentos y técnicas de caracterización con el propósito de analizar los factores que dieron lugar al rendimiento alcanzado, así como explorar distintas alternativas (entre éstas, un nuevo sistema fotocatalítico) para incrementar la producción y estabilidad de las perovskitas estudiadas. A continuación, se muestran los resultados de dichas evaluaciones.

A1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la heterounión $K_3Bi_2I_9/BiOI$

Para analizar los factores que influyeron en la actividad fotocatalítica obtenida con la heterounión $K_3Bi_2I_9/BiOI$, se calculó la rugosidad y área superficial de esta muestra mediante AFM, como se muestra en la **Figura A1.1**. En los resultados de los cálculos generados a partir de dichas micrografías, se obtuvieron valores de 149 nm ($K_3Bi_2I_9$) y 295 nm ($K_3Bi_2I_9/BiOI$) de rugosidad, así como $108 \mu m^2$ ($K_3Bi_2I_9$) y $136 \mu m^2$ ($K_3Bi_2I_9/BiOI$) de área superficial. Estos resultados podrían sustentar la actividad fotocatalítica superior obtenida con la heterounión, que contó con una mayor área superficial para llevar a cabo el proceso fotocatalítico de reducción de CO_2 .

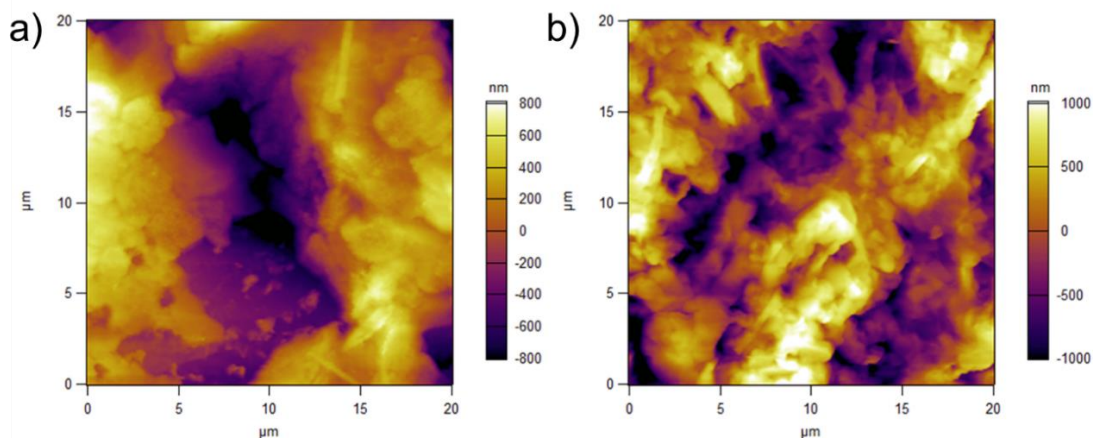


Figura A1.1. Micrografías AFM de a) la perovskita $K_3Bi_2I_9$ y b) la heterounión $K_3Bi_2I_9/BiOI$ depositadas sobre mica.

A2. Recristalización de la perovskita $K_3Bi_2Br_9$

La perovskita $K_3Bi_2Br_9$ fue el material que presentó la mayor actividad fotocatalítica y una morfología relativamente homogénea sin alguna modificación. No obstante, bajo el conocimiento de que la actividad fotocatalítica de $K_3Bi_2Br_9$ podía ser aumentada en mayor medida mediante la implementación de un proceso de recristalización (esto es, una segunda etapa en el proceso de síntesis que incluye el lavado con solventes), se realizó dicho proceso en esta perovskita en las condiciones anteriormente descritas (2000 rpm, 30 s). Cabe destacar que esta estrategia había demostrado ser capaz de mejorar exitosamente la morfología de $K_3Bi_2I_9$ hacia formas con mayor definición. En este Anexo se presentan los resultados obtenidos (caracterización y evaluación fotocatalítica) de la recristalización de la perovskita $K_3Bi_2Br_9$ con DE sobre sustratos de vidrio.

a) Difracción de rayos-X de $K_3Bi_2Br_9$ recristalizada

La estructura cristalina de la perovskita $K_3Bi_2Br_9$ fue caracterizada mediante la técnica de Difracción de rayos-X (DRX), como se muestra en la **Figura A2.1**. Similar a la perovskita $K_3Bi_2I_9$ (**Figura 17**), las reflexiones de las películas recristalizadas de $K_3Bi_2Br_9$ presentaron intensidades menores a las de las muestras sintetizadas convencionalmente, probablemente debido al adelgazamiento de la película a partir de la recristalización.

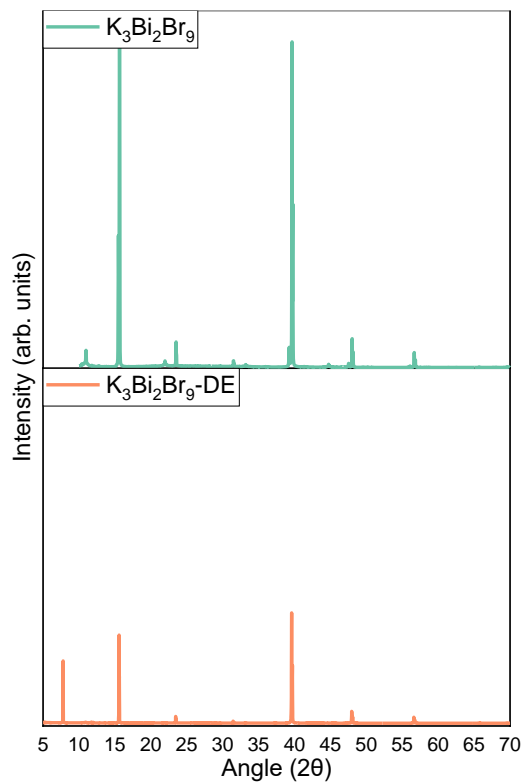


Figura A2.1 Difractograma de la perovskita $K_3Bi_2Br_9$ con recristalización utilizando DE.

b) Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS) de $K_3Bi_2Br_9$ recristalizada

Las propiedades ópticas de $K_3Bi_2Br_9$ recristalizadas se analizaron mediante DRS (**Figura A2.2**). La perovskita parece conservar los elementos que conforman las señales de su espectro de absorción, con un aumento en la absorbancia de las bandas presentes entre 350 y 450 nm, que provocó un cambio en su energía de bandgap, aumentando ligeramente a 2.75 eV. También, se observó también en la película recristalizada una atenuación de la banda en 200-300 nm asociada con la presencia de impurezas derivadas de la DMF, por lo que es posible que una menor cantidad de estas estos compuestos intermediarios haya disminuido con la estrategia de recristalización.

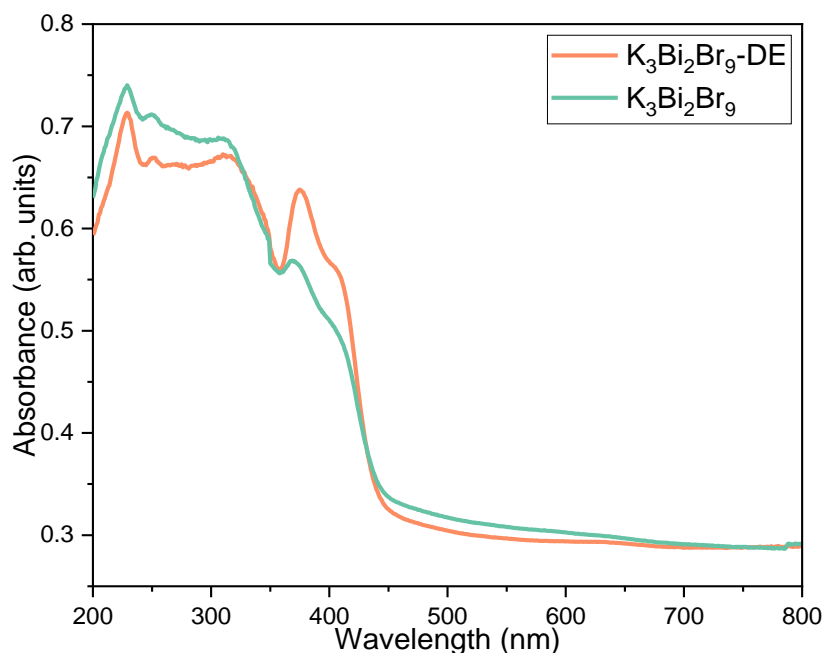


Figura A2.2 Espectro de absorción de la perovskita $K_3Bi_2Br_9$ recristalizada con DE.

c) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de $K_3Bi_2Br_9$ recristalizada

La caracterización morfológica de las películas de $K_3Bi_2Br_9$ recristalizadas fue realizada mediante SEM (**Figura A2.3**). Es posible observar que la morfología del material difiere con su forma hexagonal inicial, mostrando un tamaño de grano superior (hasta $20\ \mu m$) y un mayor recubrimiento del sustrato. No obstante, la recristalización del material dio lugar a formas indefinidas en el sustrato, lo que podría afectar a la cantidad de sitios activos generados.

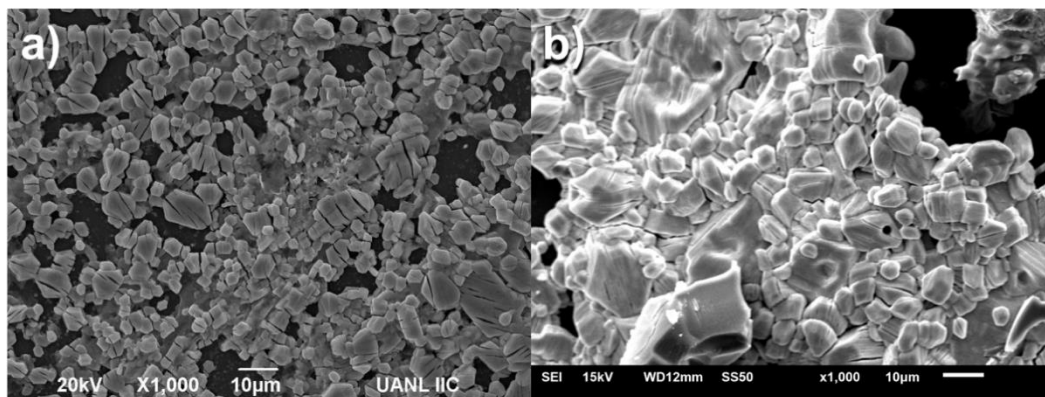


Figura A2.3 Micrografías SEM de $K_3Bi_2Br_9$ a) sin recristalización y b) recristalizada.

d) Evaluación fotocatalítica de $K_3Bi_2Br_9$ recristalizada

La actividad fotocatalítica de la perovskita $K_3Bi_2Br_9$ recristalizada fue evaluada en las condiciones de reacción inicialmente establecidas ($P = 2$ psi; $T = 25$ °C; $\lambda > 400$ nm), como se muestra en la **Figura A2.4**. En comparación con el material sin recristalizar ($299 \mu\text{mol h}^{-1}$), $K_3Bi_2Br_9$ recristalizado presentó un decremento del 20% en su producción de HCOOH ($238.6 \mu\text{mol h}^{-1}$), probablemente provocado por la formación irregular de granos indefinidos observados en su morfología. Este resultado fue contrastante con el obtenido con la perovskita $K_3Bi_2I_9$, que incrementó su actividad fotocatalítica a partir del mejoramiento de su morfología con la recristalización. En resumen, la recristalización no favoreció una morfología más homogénea ni mayor actividad fotocatalítica en la perovskita $K_3Bi_2Br_9$.

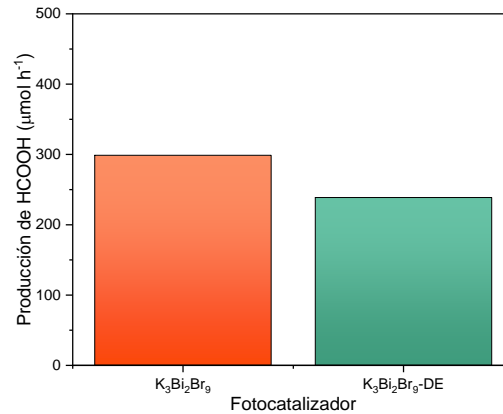


Figura A2.4 Efecto de la recristalización en la actividad fotocatalítica de las perovskitas K₃Bi₂I₉ y K₃Bi₂Br₉

A3. Diseño de experimentos para la determinación de los parámetros significativos en la síntesis de la perovskita K₃Bi₂I₉

Una vez que se implementaron en K₃Bi₂I₉ las estrategias de recristalización y cambio de sustrato a mica, se diseñó adicionalmente un arreglo *ortogonal* L₁₂ de Taguchi (**Tabla A3.1**), con el objetivo de mejorar las condiciones de síntesis de este material. Se tomaron en consideración los factores de mayor impacto según la bibliografía, los cuales fueron: de tiempo de calentamiento en plancha [218], temperatura de calentamiento [219], velocidad de spin coating [220], y número de capas del fotocatalizador en el sustrato [221], con el objetivo de estudiar su influencia en la adherencia de K₃Bi₂I₉ depositada sobre mica, así como su actividad fotocatalítica. Los niveles en los que se aprobaron los factores

fueron elegidos en función de los utilizados en la bibliografía, que se encuentran relacionados con un mejor rendimiento fotocatalítico.

Se llevó a cabo un ANOVA con el objetivo de estudiar la relación entre la producción de HCOOH y los valores de los parámetros seleccionados. De acuerdo con los resultados, no se observaron diferencias significativas a partir del ANOVA realizado, probablemente debido a que los niveles de los factores de estudio elegidos no hayan sido los adecuados, o no se encontraban en los valores necesarios para tener una influencia sobre la respuesta obtenida.

Tabla A3.1. Arreglo ortogonal de Taguchi L₁₂ realizado para el diseño de experimentos de esta investigación.

Tiempo de calentamiento	Temperatura	Velocidad	Capas	Producción de HCOOH
4	100	2000	3	17.5
4	100	2000	3	15.6
4	100	5000	5	8.2
4	130	2000	5	22.41
4	130	5000	3	15.1
4	130	5000	5	16.5
10	100	5000	5	13.2
10	100	5000	3	20.8
10	100	2000	5	19.1
10	130	5000	3	16.9
10	130	2000	5	19.4
10	130	2000	3	20.9

También se analizaron las gráficas de medias para observar tendencias en los resultados obtenidos, con lo que se podrán establecer los valores de futuros experimentos. Cabe destacar que la delimitación del intervalo de valores

de los factores fue realizada en base a la experiencia empírica. Por ejemplo, el número de capas no debería ser menor a 3, dado que el sustrato no sería cubierto por completo por las capas de fotocatalizador depositadas. Los mayores efectos sobre la respuesta se observaron en el factor de velocidad, el tiempo de calentamiento y la interacción entre ambos. Los resultados se muestran gráficamente en la **Figura A3.1**. Las mejores producciones de HCOOH se obtuvieron utilizando la mayor parte de los factores en sus niveles bajos: temperatura (100 °C), velocidad (2000 rpm) y número de capas (3), mientras que el factor de tiempo de calentamiento mostró una mejor respuesta en su nivel más alto. Esto puede explicarse a partir del hecho de que estas perovskitas tienden a disociarse al someterse a altas temperaturas, por lo que una menor temperatura de calentamiento a un tiempo prolongado (suficiente para permitir la adecuada formación de cristales) podría mejorar la cristalinidad de la película. En cuanto a la velocidad de *spin-coating*, se ha reportado que cuando ésta alcanza valores altos puede provocar una fuerza centrífuga capaz de adelgazar la película en el sustrato, disminuyendo la cantidad de fotocatalizador depositado. Por su parte, un alto número de capas puede provocar que la luz solar no irradie sobre la totalidad de la película. A partir de estos resultados, fue posible analizar la implementación de modificaciones al método de síntesis y deposición en película delgada, con el objetivo de obtener una producción optimizada. Cabe destacar que 10 capas de depósito del material demostraron en la práctica brindar un mejor resultado, por lo que esta etapa fue desestimada de esta investigación.

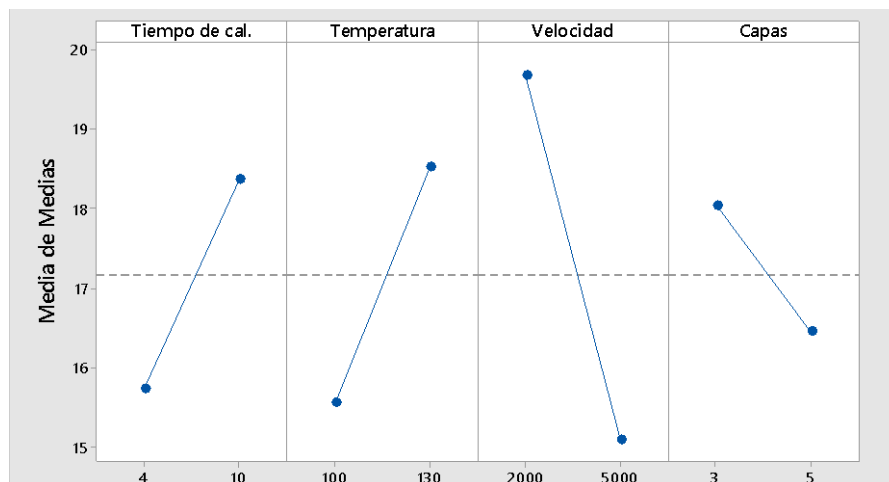


Figura A3.1 Gráfica de medias de datos obtención de HCOOH con la modificación de diferentes parámetros de la síntesis de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ depositada sobre mica.

A4. Resultados del recubrimiento de la perovskita $K_3Bi_2I_9$ con CuO, ZnO y TiO_2

Entre las demás estrategias implementadas para incrementar la estabilidad de los materiales, se encuentra el uso de los óxidos simples CuO, ZnO y TiO_2 como co-catalizadores (y agentes encapsulantes), ya que cuentan con una mayor estabilidad a la humedad y las altas temperaturas, como se representa en la **Figura A4.1**. Por ello, la perovskita $K_3Bi_2I_9$ fue recubierta con CuO por el método *sputtering* (seguido de calcinación a $400^\circ C$), así como con

ZnO y TiO₂ depositados por la técnica ALD (por separado), con el objetivo de formar heterouniones con estos materiales, así como encapsular la perovskita y protegerla de agentes ambientales. La caracterización y evaluación fotocatalítica de dichas muestras se presentan a continuación.

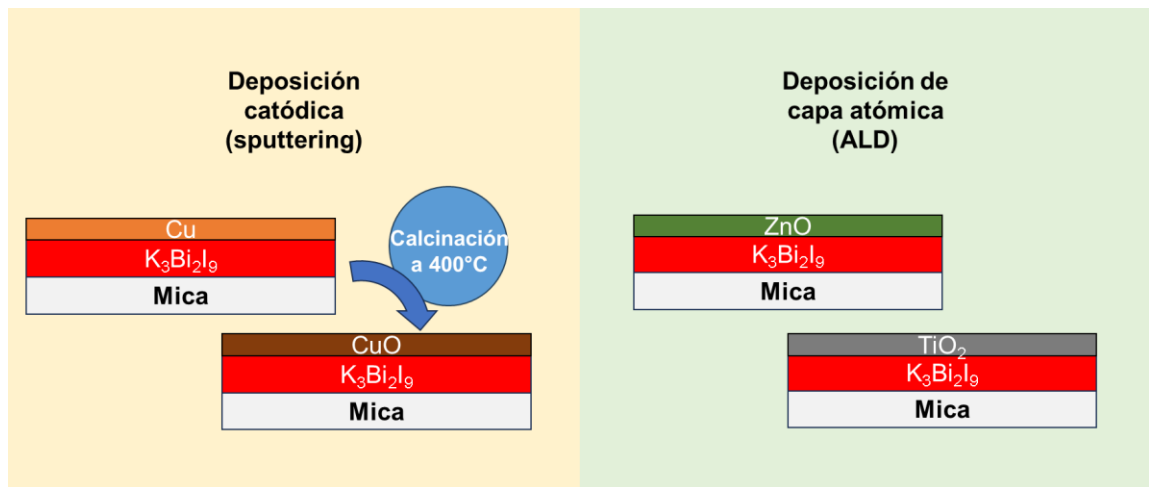


Figura A4.1. Esquema de los acomodos multicapas realizados en la perovskita K₃Bi₂I₉ depositada sobre mica.

a) *Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS) de K₃Bi₂I₉ en heterounión con CuO, ZnO y TiO₂*

La caracterización óptica de estas películas se realizó por medio de espectroscopía DRS, como se muestra en la **Figura A4.2**. Es posible observar

que los recubrimientos alteraron los espectros de absorción de la perovskita, que mostró la manifestación de bandas adicionales en 300-350 nm y 350-400 nm, correspondientes a los espectros característicos de ZnO y TiO₂, respectivamente. Adicionalmente, se identificó que la absorbancia de luz de la película se atenuó con el uso de los recubrimientos, especialmente en el caso del recubrimiento con TiO₂, provocado por un posible cambio en la excitación de los electrones de la perovskita ante la irradiación de luz. Las energías de bandgap de dichas muestras fueron calculadas, y ambas mostraron valores de ~1.8 eV, que se encuentran cercanos al valor observado inicialmente en K₃Bi₂I₉ sin recubrimientos. En el caso de la heterounión CuO/K₃Bi₂I₉, se calculó una energía de bandgap menor a las de las demás muestras (~1.5 eV).

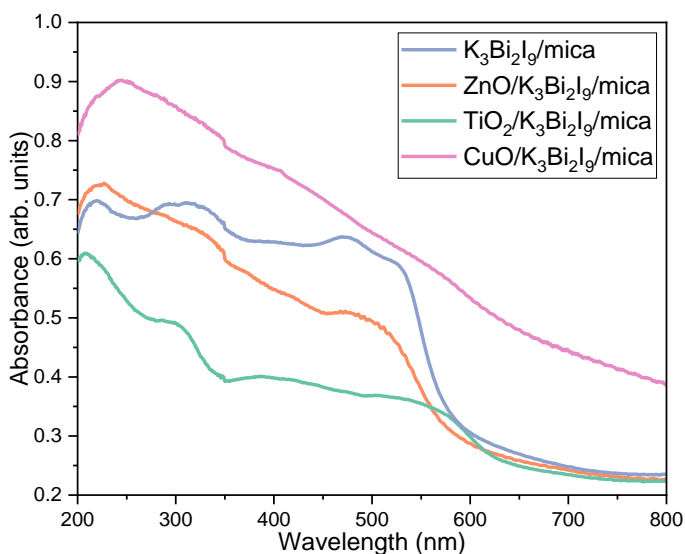


Figura A4.2. Espectro de absorción de DRS de la perovskita K₃Bi₂I₉ sobre mica con recubrimientos de CuO, ZnO y TiO₂.

b) Evaluación fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$ en heterounión con ZnO y TiO_2

Se evaluó la actividad fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$ en heterounión con los óxidos metálicos ZnO y TiO_2 , como se presenta en la **Figura A4.3**. Las producciones de $HCOOH$ obtenidas fueron de $61 \mu\text{mol h}^{-1}$ ($ZnO/K_3Bi_2I_9$), $196 \mu\text{mol h}^{-1}$ ($CuO/K_3Bi_2I_9$) y $76 \mu\text{mol h}^{-1}$ ($TiO_2/K_3Bi_2I_9$), lo que puede indicar un cambio en la selectividad del fotocatalizador hacia un producto diferente, ya que ninguna logró alcanzar la producción obtenida originalmente ($343 \mu\text{mol h}^{-1}$). En el caso de las muestras de recubrimientos con CuO y TiO_2 , sus actividades fotocatalíticas se encuentran muy cercana a las obtenidas con dichos óxidos simples por sí mismos: $206 \mu\text{mol h}^{-1}$ (CuO) y $47 \mu\text{mol h}^{-1}$ (TiO_2). Por su parte, la muestra con ZnO puro no generó una producción perceptible, posiblemente debido a que no hubo una buena adherencia con el sustrato de mica.

En resumen, el uso de heterouniones de $K_3Bi_2I_9$ con los óxidos simples: CuO , ZnO y TiO_2 no favoreció la actividad fotocatalítica o estabilidad de la perovskita.

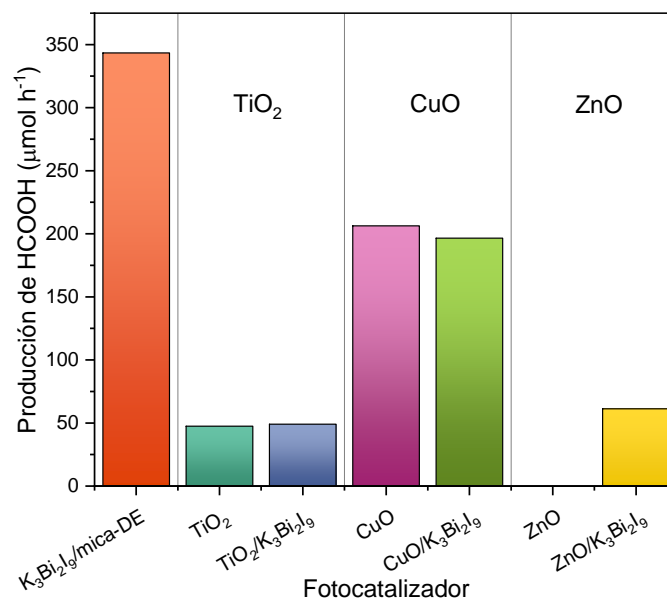


Figura A4.3. Ensayos fotocatalíticos de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ con recubrimientos

c) *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ en heterounión con ZnO y TiO_2 después de reacción

Con el objetivo de analizar la preservación del fotocatalizador $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a partir de la adición de los óxidos metálicos, estas películas se evaluaron en la reducción de CO_2 , posterior a lo cual fueron analizadas mediante SEM. Mediante la adición de ZnO por ALD (**Figura A4.4a**), no fue posible conservar la película sobre el sustrato, probablemente debido a la degradación de la perovskita con los grupos hidroxilos provenientes del recubrimiento de ZnO [222]. Por otra parte, con el uso de TiO_2 depositado por ALD (**Figura A4.4b**), es posible observar la morfología de nanoflores característica del compuesto BiOI generado en la

reacción de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. No obstante, esto no mejoró la actividad fotocatalítica de dicha muestra, como se expuso anteriormente (**Figura A4.3**). Por su parte, el depósito de CuO a través de la técnica de sputtering generó una morfología laminar diferente a la de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ o BiOI , probablemente debido a la pérdida de la perovskita después de la reacción (**Figura A4.4c**). Por los resultados obtenidos, no se continuó con el desarrollo de las heterouniones mostradas.

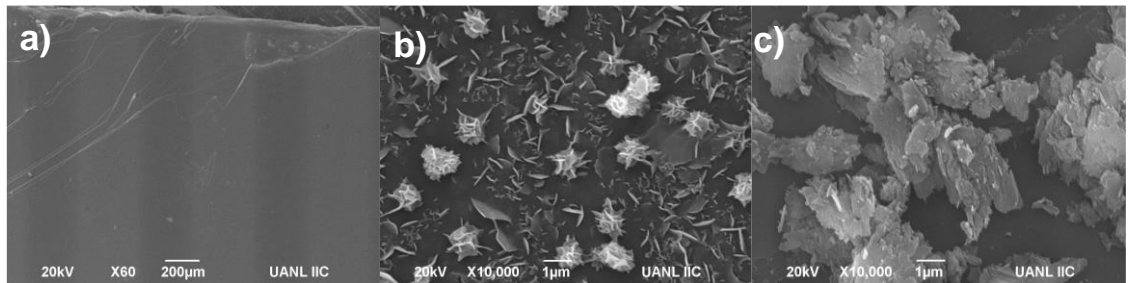


Figura A4.4. Micrográficas SEM (post-reacción) de $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ con recubrimiento de a) ZnO y b) TiO_2 .

A5. Resultados de la evaluación fotocatalítica de $K_3Bi_2I_9$ en la Universidad de Kyoto, Japón

Durante el último semestre de la maestría tuve la oportunidad de realizar una estancia de investigación en las instalaciones de la Escuela de Estudios de Posgrado en Ciencias Humanas y Ambientales de la Universidad de Kyoto, Japón, a cargo del Profesor Hisao Yoshida. El objetivo de la estancia fue evaluar la productos en fase gas generados a partir de la fotoreducción de CO_2 al usar las perovskitas $A_3Bi_2I_9$ (A= K, Cs) .

Para esta evaluación, fue necesario que las muestras se encontraran en forma de polvo, con el propósito de formar una suspensión en el reactor fotocatalítico. Por ello, fue imperativo depositar las perovskitas sobre esferas de sílice (y posteriormente molerlas en un mortero) para otorgarles un sustrato sobre el cual cristalizar. El procedimiento seguido se muestra en la **Figura A5.1**.

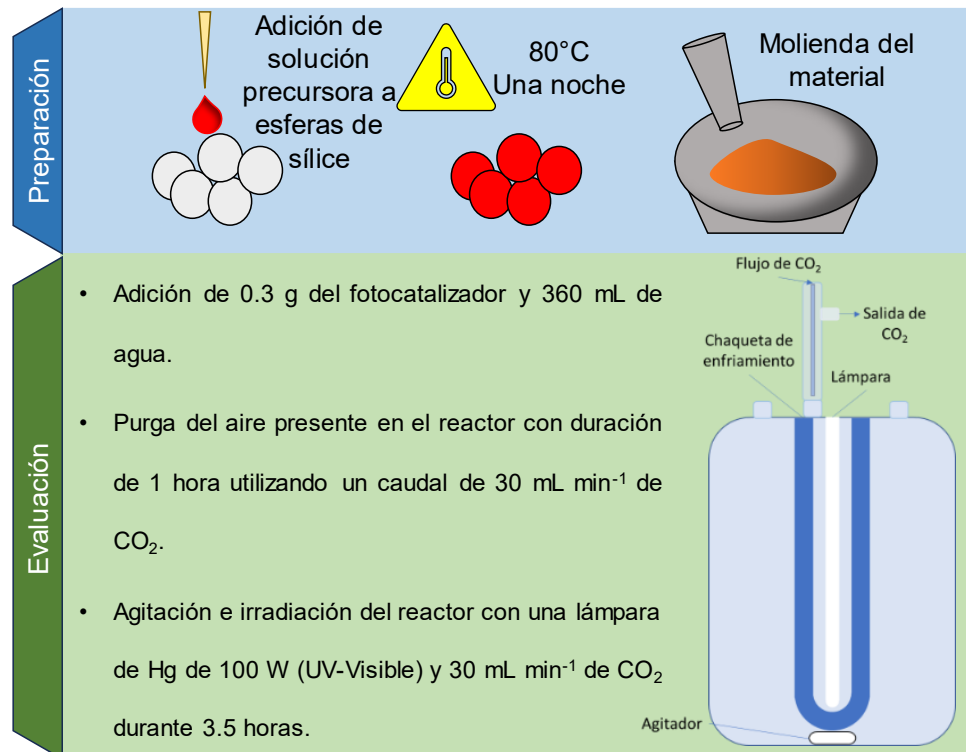


Figura A5.1. Diagrama de la preparación y evaluación de las muestras A₃Bi₂I₉ (A= Cs, K) en el sistema fotocatalítico de la Universidad de Kyoto.

La actividad fotocatalítica de estos materiales para la generación de productos gaseosos se muestra en la **Figura A5.2**. La perovskita K₃Bi₂I₉, logró una producción constante de hasta 19 μmol h⁻¹ de CO durante el ciclo fotocatalítico de 3.5 h, consiguiendo hasta 99% de selectividad sobre la reacción competitiva de producción de hidrógeno (H₂; <0.3 μmol h⁻¹). Por su parte, Cs₃Bi₂I₉ tuvo una producción 77% mayor (34 μmol h⁻¹ de CO), con una selectividad de hasta 93% (<1.3 μmol h⁻¹ de H₂).

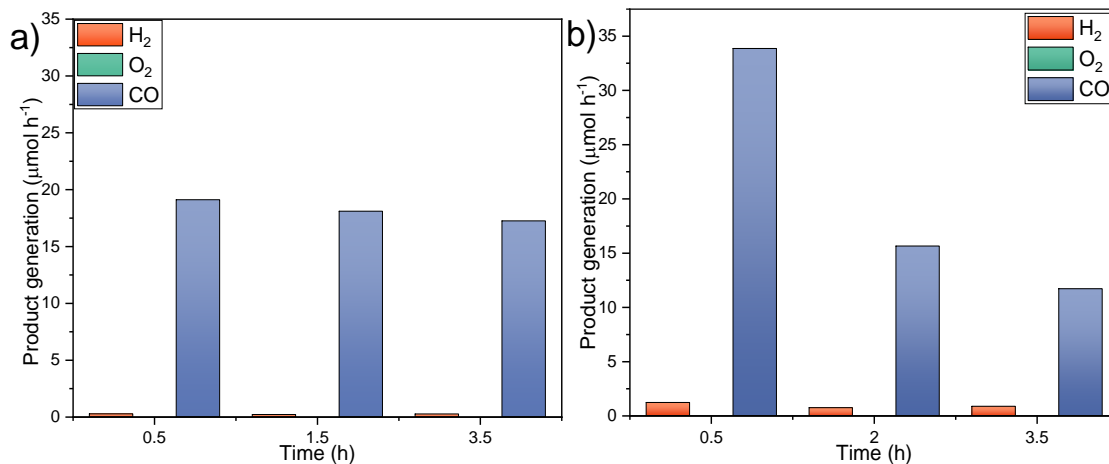


Figura A5.2. Evaluación fotocatalítica de las perovskitas (a) K₃Bi₂I₉ y (b) Cs₃Bi₂I₉ en forma de polvo depositadas en perlas de sílice para la generación de productos gaseosos.

Basado en las investigaciones preliminares realizadas hasta el momento, es posible que los resultados obtenidos con el uso de estas perovskitas muestren indicios de una alta actividad derivada de las propiedades benéficas de estos materiales, como se explora en este trabajo de investigación. Una indagación profunda de los procesos fotocatalíticos causantes de los resultados obtenidos se realizará y se explicará a detalle en un artículo de investigación derivado de estos experimentos.